Schwefelinduzierte Strukturen auf der Palladium (111)–Oberfläche nach Segregation bzw. Adsorption von Schwefel

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

von
Thomas Rauch

Fachbereich Physik
der Universität Osnabrück

Osnabrück, 1. März 1999

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Wenn ich mich mit Bekannten über meine Forschungsarbeit unterhalte, werde ich häufig gefragt:

„Was für ein Ziel haben die Untersuchungen?"
„Was soll dabei herauskommen?"
„Wofür kann man das nutzen?"

Für mich besteht die Antwort auf diese Fragen aus zwei Teilen:

- Die Forschung stellt meiner Meinung nach ein kulturelles Gut dar, das, wie auch die Kunst, keine explizite Existenzgrundlage benötigt. Aus diesem Grund muß Forschung nicht ergebnisorientiert sein. Vielmehr ist die Forschung selbst und damit die Vermehrung des Wissens und das Verständnis von Zusammenhängen Ziel einer wissenschaftlichen Arbeit. Daß die freie Forschung auch ihre finanzielle Berechtigung hat, soll am Beispiel der *Kupfertechnologie in der Mikroprozessorentwicklung* verdeutlicht werden.

  Die Kupfertechnologie in der Mikroprozessorentwicklung
  Diese Entwicklung basiert auf Ergebnissen unterschiedlicher Projekte der Grundlagenforschung wie den Diffusionsuntersuchungen oder Ionenzerstäubungsuntersuchungen von Kupfer auf Silizium. Während der Laufzeit dieser Projekte existierte das Ziel der Entwicklung einer Kupfertechnologie in der Mikroprozessorentwicklung nicht. Dennoch wurden die Projekte gefördert und die Ergebnisse führten zu einer neuen Technologie, die ohne diese Forschung nicht hätte entwickelt werden können.

- Ich beschäftige mich mit den Strukturen von Schwefel auf einer Palladiumoberfläche. Die Ergebnisse dieser Arbeit könnten zur Entwicklung unterschiedlichster Technologien beitragen. Hier seien zwei Beispiele genannt:

  Entwicklung von Speichermedien
  Die unterschiedlichen Strukturen könnten zur Speicherung von Informationen genutzt

werden. Bei einer Informationsdichte von 1Bit/(5nm $\times$ 5nm) können auf einer Fläche von (5mm$\times$5mm) 10^{12}Bits (das entspricht ca. 100GB) gespeichert werden.

Verbesserung der Eigenschaften von Katalysatoren
Durch Verbesserungen der Katalysatoren von Autos oder in der Industrie könnten Emissionen von Schadstoffen verringert werden.

Es existiert jedoch keine direkte Anwendung für die Ergebnisse dieser Forschung.

1.2 Allgemeine Informationen zu Palladium

Palladium ist ein 4d–Übergangsmetall und befindet sich in der VIII. Nebengruppe der 5. Periode zwischen Rhodium und Ruthenium in der Periodentafel. Darüber, in der 4. Periode der gleichen Gruppe, befinden sich Eisen, Kupfer und Nickel, darunter befinden sich Osmium, Iridium und Platin in der 6. Periode (siehe Abbildung 1.2). Die Jahresweltproduktion von Palladium beträgt 100t. 90% des gesamten Palladiums in der Erdkruste befinden sich in Rußland und Südafrika.
Das produzierte Palladium (ca. 100t jährlich) wird

Gruppe

VII	VIII	IX	Periode
26 Fe	27 Cu	28 Ni	4.
45 Rh	46 Pd	47 Ru	5.
77 Ir	78 Pt	79 Au	6.

Abbildung 1.1: Die Periodentafel um Palladium.

zu 40% für Katalysatoren in der chemischen Industrie,
zu 30% für Kontakte in der Elektroindustrie,
zu 10% für die Herstellung medizinischer Instrumente,
zu 10% in der Zahnmedizin zur Herstellung von Zahnersatz und
zu 10% in der Schmuckindustrie zur Veredelung von Schmuck

verwendet.
Der Preis für Palladium steigt stetig an, da durch die Wirtschaftskrise in Rußland der Abbau sehr stark zurückgegangen ist. Anfang 1998 überstieg der Preis für eine Unze Palladium (350$) erstmals den Preis für eine Unze Gold.

1.2.1 Die Elektronenkonfiguration vom Palladiumatom

Die Elektronenkonfiguration eines Atoms ist für seine chemischen Eigenschaften verantwortlich und beeinflußt viele physikalischen Größen, unter anderem die Adsorptions- oder Emissionsspektren von elektromagnetischen Wellen. Die Ordnungszahl zeigt an, daß Palladium 46 Elektronen hat. Diese nehmen im atomaren Grundzustand folgende Konfiguration ein: $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^6$ $4d^8$ $5s^2$. Die Energien der einzelnen Elektronen im Grundzustand sind in Tabelle 1.1 dargestellt.

Tabelle 1.1: Elektronenkonfigurationen und Energien von atomarem Palladium im Grundzustand. Die Energien und Besetzungsdichten sind in der **Dichtefunktionaltheorie** (Abschnitt 3.3) mit der **lokalen Dichtenäherung** berechnet worden.

Zustand	Besetzungs-dichte	Bindungsenergie		Zustand	Besetzungs-dichte	Bindungsenergie	
		[Ryd]	[eV]			[Ryd]	[eV]
1s	2,000	-1775	-24146	4s	2,000	-6,5	-88,0
2s	2,000	-260	-3527	4p*	2,000	-4,2	-57,0
2p*	2,000	-240	-3272	4p	4,000	-3,9	-57,0
2p	4,000	-228	-3113	4d*	4,000	-0,53	-7,2
3s	2,000	-47	-639	4d	3,000	-0,50	-6,8
3p*	2,000	-49,6	-538	4d	2,000	-0,47	-6,4
3p	4,000	-37,5	-510	5s	1,000	-0,3	-4,7
3d*	4,000	-24,4	332				
3d	6,000	-24,0	326				

1.2.2 Der Palladium Einkristall

Als Einkristall formt Palladium eine fcc–Struktur (Englisch: **f**ace **c**enter **c**ubic, kurz **fcc**). Bei dieser Struktur befinden sich Atomen auf den Ecken und zentriert auf den Flächen des Einheitswürfels (siehe 1.2.2). Vollständig beschrieben wird die fcc–Struktur mit der Gitterkonstante a_0, die die Seitenlänge der Einheitszelle angibt. Palladium hat bei 300K eine Gitterkonstante von $3,89$Å. Mit diesem Wert und der Atommasse $\mathrm{m_{Pd}} = 106.42$ kann die Dichte eines Palladium Einkristalls mit $\rho = \frac{4\mathrm{m_{Pd}}}{(3{,}89\text{Å})^3} = 12023\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^2}$ berechnet werden. Jedes Atom hat zwölf nächste Nachbarn mit einem Abstand von $a_{\mathrm{nN}} = \frac{a_0}{\sqrt{2}} = 2,75$Å. Es hat weiterhin sechs übernächste Nachbarn mit einem Abstand von $a_{\mathrm{unN}} = a_0 = 3,89$Å. Diese Abstände sind in Abbildung 1.2.2 dargestellt.

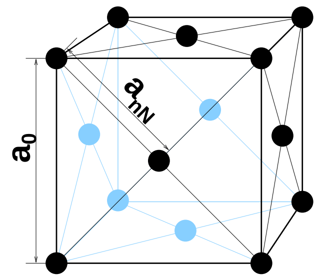


Abbildung 1.2: Darstellung eines fcc–Einheitswürfel.

Problematisch bei der Herstellung von Palladium Einkristallen ist, wie bei vielen anderen Metall Einkristallen auch, die produktionsbedingte Verunreinigung mit Schwefel. Diese Verunreinigungen sind so gering, daß sie mit den Standardmethoden AES oder XPS an gut präparierten Oberflächen nicht nachgewiesen werden können. Wird der Kristall jedoch bei Temperaturen oberhalb der Volumendiffusionstemperatur ausgeheilt, so segregieren die Schwefelverunreinigungen an die Kristalloberfläche. Bei der Volumendiffusionstemperatur (auch Tamann–Temperatur genannt) ist die Energie der Atome im Kristall für einen Massentransport groß genug. Dieser Massentransport setzt im allgemeinen bei ca. der halben Schmelztemperatur eines Kristalls ein. Das ergibt für Palladium eine Tamanntemperatur von 900K.

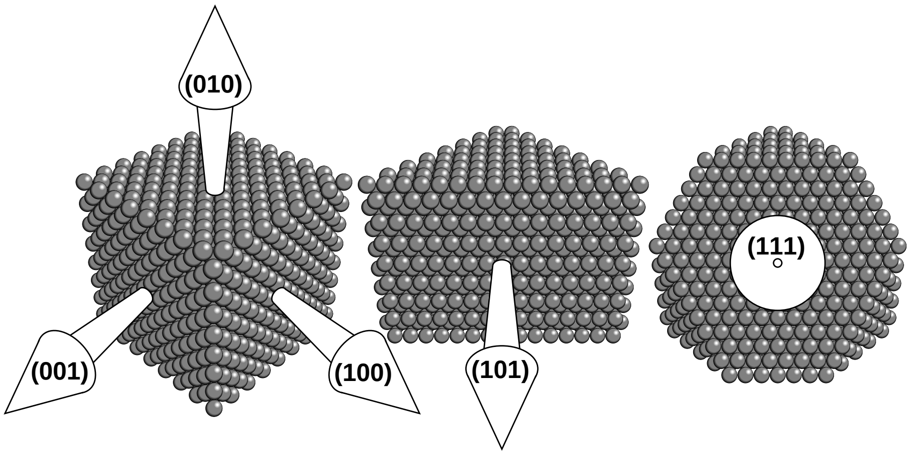


Abbildung 1.3: Darstellung eines fcc–Kristalls (Kugelmodelle), mit den Hauptrichtungen (kartesische Koordinaten). Die linke Abbildung zeigt einen würfelförmigen Kristall, dessen Kanten entlang der Einheitsvektoren von der Einheitszelle verlaufen. Die Würfeloberflächen haben alle die gleiche Struktur, es handelt sich um (100)–Flächen. In der mittleren Abbildung wurde der Würfel entlang der (101)–Fläche zerteilt. Diese Fläche entspricht der (110)–Fläche. Die rechte Abbildung zeigt den Würfel, nachdem er entlang der (111)–Fläche geteilt wurde.

1.2.3 Elektronische Struktur vom Palladium Einkristall

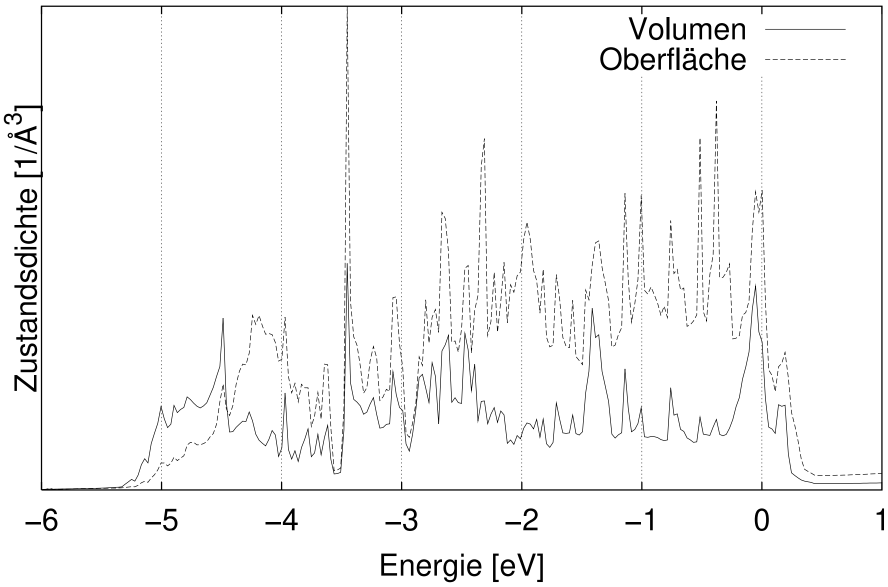


Abbildung 1.4: Berechnete Elektronenzustandsdichte einer dünnen Palladiumschicht. Diese Rechnungen wurden von A. POSTNIKOV [77] mit dem Programmpaket WIEN [13] durchgeführt.

Die elektronische Struktur eines Kristalls unterscheidet sich grundsätzlich von der elektronischen Struktur einzelner Atome. Bei Metallen unterscheidet man zwischen den kernnahen Elektronen, die um einen einzelnen Atomkern lokalisiert sind und Valenzelektronen, die im Kristall ein freies Elektronengas bilden. Die Valenzelektronen sind für die metallische Bindung verantwortlich. Das Metall wird durch das Elektronengas elektrisch leitend, da sich die Valenzelektronen frei bewegen können. Durch die periodische Anordnung der Atome im Kristall entsteht eine Bandstruktur (Zustandsdichte für Elektronen in Abhängigkeit von Richtung und Impuls) [48, 45, 59, 54, 31].

1.2.4 Palladium als Katalysator

Palladium hat katalytische Eigenschaften, was nicht verwundert, wenn man seine Position in der Periodentabelle betrachtet. In seiner Umgebung befinden sich andere Metalle wie Ni, Rh, Ag oder Pt die in vielen Bereichen als Katalysator Verwendung finden. Im Speziellen bei der Synthese von Tiophen (C_4H_4S) aus Acetylen (C_2H_2) wird Palladium als Katalysator eingesetzt. Bei dieser Umwandlung spielt Schwefel eine besondere Rolle [55, 38]. Es wird beschrieben, daß bei einer Bedeckung von $\frac{1}{4}$ Monolage Schwefel die Reaktion beschleunigt wird. Des weiteren wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch einen vorangegangen Ausheilzyklus der Oberfläche bei 400K erhöht. Der Schwefel wurde durch Begasung mit H_2S auf die Palladiumoberfläche aufgebracht. Bei dieser Methode dissoziiert das H_2S–Gas und der Wasserstoff desorbiert bei Temperaturen unter 350K [55, 39].

1.3 Zielsetzung

Auf der Oberfläche von Kristallen können sich adsorbierte Teilchen nicht frei bewegen. Sie sind dem Einfluß des Substratkristalls unterworfen. Bei höheren Bedeckungen wechselwirken die Adsorbatteilchen zusätzlich untereinander. Um die Gesamtenergie des Systems zu minimieren, bilden sich Strukturen. Bei dem Adsorbatsystem Schwefel auf der Palladium (111)–Oberfläche bilden sich unterschiedliche Strukturen. Sowohl der Bildungsprozeß als auch die Strukturen selbst sollen in dieser Arbeit untersucht werden.

Dabei sollen folgende Aspekte im Vordergrund stehen:

- Zur eindeutigen Bestimmung des Adsorbatsystem ist eine möglichst gute Kenntnis des Substratkristalls erforderlich. Aus diesem Grund soll die reine Palladium (111)–Oberfläche untersucht werden. Besonders wichtig für die Auswertung der Experimente mit Schwefel auf der Oberfläche ist die Charakterisierung der Adsorptionsplätze. Dafür muß die Stapelfolge des Substratkristalls bestimmt werden.
- Schwefel bildet auf der Palladium (111)–Fläche verschiedene geometrische Strukturen. Es sollen unterschiedliche Strukturen durch die Präparation einer Schwefelschicht auf der Palladium (111)–Fläche erzeugt werden. Die Präparation der Schwefelschicht erfolgt durch Segregation von Schwefel aus dem Volumen des Substratkristalls und durch Adsorption von H_2S–Gas.
- Insbesondere soll die Abhängigkeit der Präparationsmethoden und der Präparationsbedingungen auf die Bildung der unterschiedlichen Strukturen herausgearbeitet werden.

- Diffusionsprozesse auf der Oberfläche können Aufschluß über die Stabilität der unterschiedlichen Strukturen geben. Diese zeigen sich in einer lokalen Änderung der Struktur. Aus diesem Grund müssen die einzelnen Strukturen über einen Zeitraum von mehreren Stunden beobachtet werden.

Kapitel 2

Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel wird auf die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Arbeit eingegangen. Die ersten Abschnitte befassen sich mit den Grundlagen der Experimente, zu denen die grundlegenden Theorien kurz beschrieben werden. Eine vollständige Beschreibung der aktuellen Theorien zu den Experimenten würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Deshalb wird der interessierte Leser im Verlauf jeden Abschnitts auf weiterführende Literatur hingewiesen.

Es werden Modelle vorgestellt, die zur Auswertung und Interpretation der Experimente beigetragen haben.

2.1 Rastersondenmethoden

Die ***Abbildung*** der Oberfläche in atomaren Dimensionen wurde erst mit der Entwicklung der Rastersondenmethoden möglich. Dabei ist der Begriff „***Abbildung***" hier nicht in seiner üblichen Bedeutung, der optischen Abbildung eines Gegenstands, gemeint. Vielmehr ist von der ortsaufgelösten Messung und Darstellung der Topographie, magnetischer, elektronischer oder anderer Eigenschaften der Kristalloberfläche die Rede. Gemessen wird mit einer Spitze, die über die zu untersuchende Oberfläche in einem zweidimensionalen Raster bewegt wird. Damit wird ein zweidimensionales Feld von Meßdaten generiert. Die Rastermethode ist vergleichbar mit der einer Videokamera, bei der das gesamte Bild in ein rechteckiges Raster einzelner Bildpunkte zerlegt wird, deren Helligkeit und Farbe in einer zeitlichen Abfolge gemessen werden. Mit dieser Art der Datenaufnahme wird jeder einzelne Bildpunkt des gesamten Bildes zu unterschiedlichen Zeiten aufgenommen. Das kann zu Problemen bei der Interpretation der Gesamtmessung führen. Ändert sich die zu untersuchende Oberfläche während des Rastervorgangs, so werden räumliche und zeitliche Information vermischt.

Der Wunsch nach Kenntnis der räumlichen Verteilung unterschiedlicher Eigenschaften der Oberfläche hat zur Entwicklung einer Vielzahl unterschiedlicher Rastersondenmethoden geführt. Es folgt ein kurzer Überblick der wichtigsten Verfahren.

- **Das Raster–Tunnel–Mikroskop**
  Am Anfang der Entwicklung stand das **R**aster–**T**unnel–**M**ikroskop (Englisch:**S**canning **T**unneling **M**icroscop kurz **STM**). Bei dieser Methode wird eine Spannung zwischen Spitze und Probe angelegt und der resultierende Strom gemessen. Dafür muß sowohl die

Spitze als auch die Probe den Strom leiten.

- **Das Raster–Kraft–Mikroskop**
  Das Raster–Kraft–Mikroskop (Englisch: ***A****tomic* ***F****orce* ***M****icroscop* kurz **AFM**) wurde entwickelt, um auch Isolatoren zu untersuchen. Bei diesem Verfahren befindet sich die Spitze auf einer Blattfeder, deren Auslenkung gemessen wird. Es wurden unterschiedliche Modi des AFM entwickelt.

  – **Kontakt–Modus** (Englisch: *contact mode*)
    In diesem Modus wird die Auslenkung der Blattfeder gemessen, während die Spitze mit Druck über die Oberfläche gerastert wird. Die Andruckkraft der Spitze beträgt ca. 10^{-7}N. [73]

  – **Nicht–Kontakt–Modus** (Englisch: *non contact mode*)
    Im Nicht–Kontakt–Modus wird die Spitze mit größerem Abstand über die Oberfläche bewegt. Dabei wird die Blattfeder mit einer Frequenz zum Schwingen angeregt. Während des Rasterns ändert sich die Schwingungsfrequenz durch die Änderung des Kraftgradienten zwischen Spitze und Probe. Diese Schwingungsänderung wird gemessen. [73]

- **Das magnetische Kraft–Mikroskop**
  Beim magnetischen Kraft–Mikroskop besteht die Spitze aus einen magnetischen Material. Die Meßmethode ist vergleichbar mit dem Schwingungsmodus der Raster–Kraft–Mikroskope. Räumlich aufgelöste Informationen über die magnetischen Eigenschaften sind mit dieser Methode meßbar.

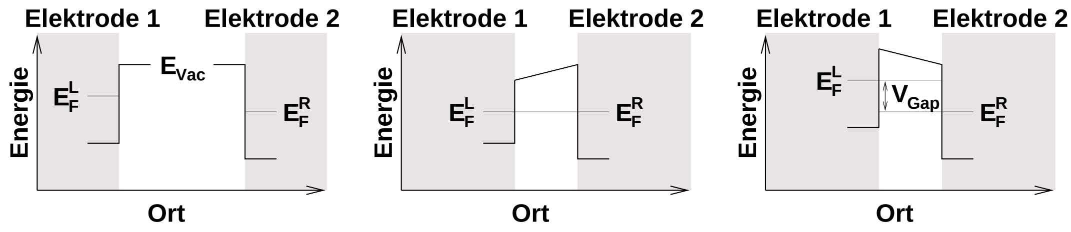
Die Entwicklung der Verfahren wird mit großem Aufwand vorangetrieben. So wurden in den vergangenen Jahren Raster–Tunnel–Mikroskope entwickelt, die bei variabler Temperatur von 4K bis zu 1000K betrieben werden können. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, dynamische Prozesse, Diffusion, Phasenübergänge oder chemische Reaktionen auf atomarer Ebene zu untersuchen.

2.2 Theorie des RTM

Grundlage des **RTM** ist der Tunneleffekt, bei dem ein Teilchen eine Potentialbarriere überwindet, obwohl dieses nach klassischer Betrachtungsweise unmöglich ist. Da dieser Effekt ausführlich in der Theoretischen Physik (Quantenphysik) beschrieben ist, und diesbezüglich sehr gute Literatur existiert [68], möchte ich darauf nicht weiter eingehen und mich gleich mit den besonderen Bedingungen beim Tunneln von Elektronen zwischen zwei Elektroden beschäftigen.

2.2.1 Das Tunneln zwischen zwei Metallelektroden

Um ein Gefühl für die Größenordnungen der beteiligten Parameter zu bekommen, wird zunächst der eindimensionale Fall betrachtet. Die Verallgemeinerung auf drei Dimensionen wird in Abschnitten 2.2.1 (Modellierung der Spitze) dargestellt.



(a) Die Elektroden sind so weit voneinander entfernt, daß sie nicht miteinander wechselwirken. Die Ferminiveaus E_F^L und E_F^R unterscheiden sich. Der Energieunterschied ist genau so groß wie der Unterschied der Austrittsarbeiten.

(b) Die Elektroden wurden so nah zusammengebracht, daß sie sich elektronisch im Gleichgewichtszustand befinden. Das bedeutet, daß sich die Ferminiveaus angeglichen haben. Die unterschiedlichen Austrittsarbeiten bewirken somit ein elektrisches Feld im Vakuumbereich $V_{Vac} = \Phi_2 - \Phi_1$.

(c) Eine Spannung V_{Gap} wird zwischen den Elektroden aus Abbildung 2.1(b) angelegt. Damit verschieben sich die Fermienergien gegeneinander um eV_{Gap} und damit auch das Feld zwischen den Elektroden um den Betrag V_{Gap}, so daß ein effektives Feld von $V_{Vac} = V_{Gap} + (\Phi_2 - \Phi_1)$ existiert.

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Fermienergien und des Vakuumniveaus von zwei Metallelektroden. E_F^L und E_F^R beschreiben das Ferminiveau der linken bzw. rechten Elektrode.

Die Lösung der Schrödingergleichung für ein Teilchen innerhalb einer rechteckigen Barriere in einer Dimension ist gegeben durch

$$\varphi = e^{\pm\kappa z} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{2m\,(V_B - E)}{h^2}. \tag{2.1}$$

φ	Wellenfunktion
m	Masse des Teilchens
V_B	Potential
E	Energie des Teilchens
h	Plancksches Wirkungsquatum

Im Allgemeinen ist der Potentialverlauf ortsabhängig $V_B = V_B(r)$. Bei einem sehr vereinfachten Ansatz wird der Verlauf der Barriere mit dem des Vakuumniveaus gleichgesetzt. Des weiteren kann der Potentialverlauf in erster Näherung durch seinen Mittelwert beschrieben werden. Damit ergibt sich ein Rechteckpotential und so für Elektronen am Fermilevel $V_B - E = \Phi$. Der Strom, der von einer Elektrode zur anderen durch den Vakuumspalt fließt, ist proportional zur Transmissionswahrscheinlichkeit $T \propto e^{-2\kappa d}$. Zur Größenabschätzung setzen wir als Austrittsarbeit einen Wert von $4 - 5$eV, was für die meisten Metalle ein passender Wert ist, wobei eine Verringerung des Tunnelstroms um eine Größenordnung bei Vergrößerung des Spalts zwischen den Elektroden um 1Åberechnet wird.

In Abbildung 2.1 ist der energetische Zustand zwischen zwei Elektroden dargestellt, die in 2.1(a) noch weit voneinander getrennt sind, in 2.1(b) wurden sie so dicht zusammen gebracht, daß sie elektronisch im Gleichgewicht sind. In Abbildung 2.1(c) liegt zwischen den Elektroden eine Spannung U_{Gap} an. Bei dieser Anordnung kann ein Strom zwischen den Elektroden fließen. Dabei können Elektronen nur im Energiebereich von V_{Gap} zum Tunnelstrom beitragen. Bei höheren Energien sind in Elektrode 1 keine Elektronen zum Tunneln vorhanden, während bei geringeren Energien keine unbesetzten Zustände in Elektrode 2 vorhanden sind.

In der Störungstheorie läßt sich der Strom durch

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} \left\{ f(E_\mu) \left[1 - f(E_\nu) \right] - f(E_\nu) \left[1 - f(E_\mu) \right] \right\} \left| M_{\mu,\nu} \right|^2 \delta(E_\mu + V_{Gap} - E_\nu) \tag{2.2}$$

$f(E)$	ist die Fermifunktion
V_{Gap}	ist die angelegte Spannung
$\left\|M_{\mu,\nu}\right\|^2$	ist das Tunnelmatrixelement zwischen den Zuständen ϕ_μ und ϕ_ν
E_μ	ist die Energie des Zustands ϕ_μ
E_ν	ist die Energie des Zustands ϕ_ν
h	Plancksches Wirkungsquatum

berechnen. Hat das betrachtete System eine geringe Temperatur (t $\lesssim$ 400K), so können die Fermifunktionen durch eine Stufenfunktion — die Fermifunktion für 0K — genähert werden, wodurch einer der beiden Therme in den geschweiften Klammern Null wird. Des weiteren vereinfacht sich der Ausdruck für kleine V_{Gap} zu

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V_{Gap} \sum \left| M_{\mu,\nu} \right|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F). \tag{2.3}$$

BARDEEN [10] zeigte, daß unter bestimmten Umständen die Tunnelmatrixelemente durch

$$M_{\mu,\nu} = \frac{\hbar}{2m} \int \left(\phi_\mu^* \nabla \phi_\nu - \phi_\nu^* \nabla \phi_\mu \right) dS \tag{2.4}$$

ausgedrückt werden können [10]. Dabei muß über eine beliebige Fläche in der Barrierenregion zwischen den beiden Elektroden integriert werden. Wählt man eine Ebene als Integrationsfläche und vernachlässigt die Potentialänderung auf dieser Ebene, so kann die Oberflächenwellenfunktion an diesem Ort mit

$$\phi = \int a_q e^{-\kappa_q z} e^{iqx} dq \quad \text{mit} \quad \kappa_q^2 = \kappa^2 + |q|^2 \tag{2.5}$$

z Abstand der Ebene von der Kristalloberfläche

in einer Basis von ebenen Wellen dargestellt werden. Für die andere Elektrode ist die Berechnung äquivalent, ersetzt man a_q durch b_q, z durch $z_t - z$ und x durch $x - x_t$, wobei x_t und z_t die laterale bzw. vertikale Komponente der Position der zweiten Elektrode beschreibt. Das Einsetzen dieser Wellenfunktionen in Gleichung 2.4 ergibt:

$$M_{\mu,\nu} = -\frac{4\pi^2 \hbar^2}{m} \int a_q b_q^* \kappa_q e^{-\kappa_q z_t} e^{iqx_t} dq \tag{2.6}$$

Damit lassen sich die Übergangsmatrixelemente aus den voneinander unabhängigen Wellenfunktionen der beiden Elektroden bestimmen.

Modellierung der Spitze

Sind die Wellenfunktionen von Spitze und Probe explizit bekannt, so kann der Tunnelstrom mit Gleichung 2.6 ausgerechnet werden. Leider ist in den meisten Fällen die atomare Struktur der Spitze — und damit ihre Wellenfunktion — nicht bekannt. Ein weiteres Problem ist die geringe Symmetrie der Spitze, was auch bei bekannter atomarer Struktur die genaue Berechnung der Spitzenwellenfunktion erschwert. Aus diesem Grund werden idealisierte Modelle einer Spitze entwickelt.

- **Punktförmige Spitze**
  Betrachten wir die Spitze mathematisch als punktförmige Stromquelle, so haben wir eine ideale Spitze für das **RTM**. Durch die unendlich kleine Ausdehnung erreicht eine solche Spitze die bestmögliche Ortsauflösung. Gleichung 2.3 liefert mit diesem Ansatz für kleine Ströme

$$I \propto \sum_{\nu} |\phi_\nu(r_t)|^2 \delta(E_\nu - E_F) = \rho(r_t, E_F). \tag{2.7}$$

  r_t Ort der Spitze

  Also mißt die ideale **RTM**–Spitze die Zustandsdichte der Fermikante von der Probe an der Position der Spitze $\rho(r_t, E_F)$.

- **Kugelförmige Spitze**
  TERSOFF und HAMANN [89] und TERSOFF [87] zeigten, daß Gleichung 2.3 auch für kugelförmige Spitzen gilt. Dabei muß r_t als der Mittelpunkt des Krümmungsradius angesehen werden.

- **Spitzenwellenfunktionen mit höheren Winkelquantenzahlen**
  CHUNG [23] und CHEN [21] griffen die Ideen von TERSOFF und HAMANN auf und erweiterten sie bezüglich der Wellenfunktionen. Sie setzten anstatt der s–Wellenfunktion zusätzlich Wellenfunktionen höherer Winkelquantenzahlen an. Die Betrachtung ergab, daß der Tunnelstrom bei Berücksichtigung der p– bzw. d–Orbitale der Spitze die erste bzw. zweite Ableitung der Oberflächenwellenfunktion beinhaltet. Dabei zeigte sich in den Simulationen, daß bei diesem Spitzentyp die Korrugation von Al(111) im Vergleich zu reinen s–Orbital Spitzen drastisch erhöht wird.

- **Planare Spitze mit Defekt**
  SACKS [80] gingen von einer planaren Spitze aus, auf der ein einzelnes Atom die effektive Spitze darstellt. Der planare Teil der Spitze hat somit eine hohe Symmetrie, wodurch die Berechnung der elektronischen Struktur vereinfacht wird. Die Auswirkung des effektiven Spitzenatoms wird daraufhin mit der Störungstheorie berücksichtigt.

- **Realistische Spitzen**
  Zur Modellierung und Berechnung von realistischen Spitzen müssen aufwendige numerische Berechnungen durchgeführt werden [60, 61, 92, 53]. Dies ist zwar mit der heutigen Rechenleistung für einzelne Spitzen und Probenkonfigurationen möglich, um eine reale Messung zu simulieren, muß jedoch eine große Menge von Konfigurationen berechnet

und mit den Messungen verglichen werden. Der Rechenaufwand zur Auswertung ganzer Meßreihen mit diesem Verfahren ist heutzutage noch nicht zu bewältigen. Alle diese Modelle stützen jedoch die einfache LDOS Interpretation von Gleichung 2.7, so daß diese in erster Näherung zum Vergleich von Messung und Simulation ausreicht.

2.2.2 Spektroskopie

Bei dem Tunnelprozeß spielt der Potentialunterschied zwischen Probe und Spitze ein Rolle. Verändert man den Potentialunterschied, so tragen unterschiedliche Eigenzustände von Sonde und Probe zum Tunnelstrom bei [88, 89, 92, 85]. Dieser Effekt wird bei der Tunnelspektroskopie ausgenutzt. Seit Entwicklung des RTM kann diese Methode auch ortsaufgelöst durchgeführt werden. Sie wird **R**aster–**T**unnel–**S**pektroskopie (kurz **RTS** oder Englisch: **S**canning **T**unneling **S**prectroscopy kurz **STS** genannt. Damit eröffnet sich dem Experimentator die Möglichkeit, den Einfluß einzelner Adatome auf die elektronischen Zustände der Oberfläche zu untersuchen. So ist die Identifizierung unterschiedlicher Adsorbate auf der Oberfläche vorstellbar. Ein Problem bei der Tunnelspektroskopie ist jedoch, daß Form und chemische Zusammensetzung der Mikrospitze und damit ihre elektronischen Zustände nicht bekannt sind. Da diese jedoch großen Einfluß auf die Spektroskopieergebnisse haben [96] (die Spektroskopiedaten sind Ergebnis einer Faltung zwischen einem Oberflächenstrukturterm und den elektronischen Zuständen von Sonde und Probe), kann nicht aus einer Spektroskopiemessung direkt auf Zustände der Oberfläche geschlossen werden [85]. Ist jedoch die Zustandsdichte der Sonde bekannt (z.B. durch Referenzmessungen an einer gut definierten Probe), so kann unter Umständen durch Entfaltung der Meßdaten mit den Zuständen der Sonde auf die Zustände der Oberfläche geschlossen werden. Dies ist jedoch nur begrenzt möglich, da die Relation

$$I(r,V) \propto \int_{E_F}^{E_F+V_{Gap}} T(r,E,V)dE \tag{2.8}$$

nur für kleine Spannungen, eine kugelförmige Spitze und eine sehr ebene Oberfläche um den Ort der Spektroskopie herum gilt.

Im allgemeinen kann die Potentialbarriere an einem Punkt der Oberfläche durch drei verschiedene Parameter (Strom (I), Spannung (U), Abstand (z)) verändert werden [84]. Aus der Kombination dieser Parameter ergeben sich die drei Möglichkeiten der Spektroskopie

$$I(U)_{z=\text{konst.}}, \quad I(z)_{U=\text{konst.}} \quad \text{und} \quad U(z)_{I=\text{konst.}}. \tag{2.9}$$

Dabei wird jeweils der dritte Parameter konstant gehalten.

Um eine quantitative Aussage über Spektroskopiemessungen geben zu können, muß eine Theorie die Wellenfunktion von Spitze und Probe bei einer angelegten Spannung $V_{Gap} \neq 0$V berechnen. Dieses Problem kann bis heute nur in sehr stark vereinfachten Modellen behandelt werden. Als erste Näherung gelten die Wellenfunktionen bei für $V_{Gap} = 0$V, wobei alle Energien der Oberflächenwellenfunktion relativ zu denen der Spitze um eine Größe entsprechend von V_{Gap} verschoben werden [60]. Bei diesem Ansatz hängt nun aber das Ergebnis von der Position der Integrationsfläche in Gleichung 2.4 ab. Befindet sich die Integrationsfläche mittig zwischen Probe und Spitze, so bleibt der resultierende Fehler gering, solange die Tunnelspannung im Vergleich zur Austrittsarbeit klein ist. Berechnungen auf Basis dieses Ansatzes zeigen bei einigen Systemen eine gute Übereinstimmung zur LDOS. Methoden zur Berechnung von RTM-Spektren mit spannungsabhängigen Wellenfunktionen wurden von TERSOFF und LANG [87] vorgestellt.

I(z) und U(z) Spektroskopie

Die Spektroskopieart, bei der der Abstand als Parameter variiert wird, liefert die mittlere Austrittsarbeit $\bar{\Phi}$ von Probe und Sonde. Ist die Austrittsarbeit der Sonde Φ_{Sonde} bekannt, so kann die Austrittsarbeit der Probe bestimmt werden mit $\Phi_{Probe} = 2\bar{\Phi} - \Phi_{Sonde}$. Die mittlere Austrittsarbeit kann aus Formel 2.1 für $eU \ll \bar{\Phi}$ hergeleitet werden:

$$\bar{\Phi} = \frac{\hbar^2}{8m_e}\left(\frac{\Delta \ln\left(\frac{I}{I_0}\right)}{\Delta z}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{8m_e}\left(\frac{\Delta \ln\left(\frac{U}{U_0}\right)}{\Delta z}\right)^2 \qquad (2.10)$$

$\bar{\Phi}$	mittlere Austrittsarbeit
Δz	relativer Abstand
I, U	Strom, Spannung bei Δz
I, U_0	Strom, Spannung bei $\Delta z = 0$

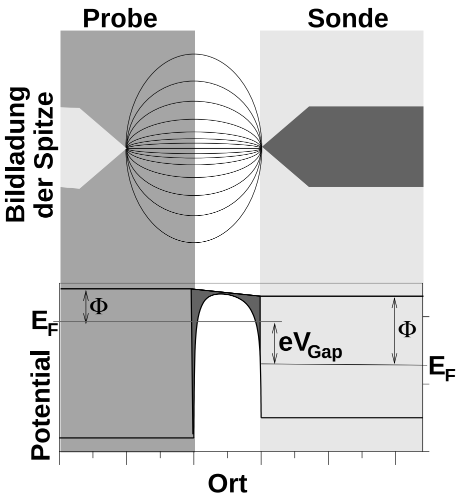


Abbildung 2.2: Die Bildladung der Spitze ist im oberen Bereich schematisch dargestellt. Unten ist der Potentialverlauf zwischen Spitze und Probe abgebildet. Der Unterschied zwischen dem Potential ohne Bildladung (trapezförmiges Potential) und dem mit Bildladung (abgerundeter Potentialverlauf) ist schwarz schraffiert.

In dieser Betrachtung wurden Bildladungseffekte vernachlässigt. Sie bewirken eine effektive Verringerung der Barrierenhöhe und damit der gemessenen Austrittsarbeit. Die Stärke der Bildladung, und damit deren Einfluß auf die Austrittsarbeit hängt vom absoluten Abstand zwischen Sonde und Probe ab. Da dieser jedoch nicht genau bekannt ist, kann auch der Einfluß der Bildladung auf die Messung nicht genau bestimmt werden. Relative Messungen liefern jedoch sehr gute Ergebnisse. So kann auf einer Oberfläche der Einfluß einzelner Adsorbatatome auf die Austrittsarbeit gemessen werden. Es bleibt festzuhalten, daß der gemessene Wert für $\bar{\Phi}$ kleiner ist als die Austrittsarbeit.

I(U) Spektroskopie

Es ist möglich, Informationen über die Besetzungsdichte der elektronischen Zustände mit Hilfe der $I(U)$ Spektroskopie zu bekommen. Auch bei dieser Form der Spektroskopie ist die Interpretation der Messungen wegen der nicht genau bestimmbaren Form der Sonde und deren elektronischen Zustände problematisch. Viele Modelle zur Interpretation wurden entwickelt [32, 98, 97, 85], von denen eines im folgenden vorgestellt wird. Dieses Modell beschreibt die Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen Metallprobe und Metallspitze für kleine Tunnelspannungen $eU_{Gap} \ll E_F$. Elektronische Zustände von Spitze und Probe werden durch das Modell eines Elektronengases beschrieben. In den Potentialverlauf fließt die Form der Spitze ein. Aus dem Ansatz einer planaren Sonde folgt ein trapezförmiges Potential.

$$j = \frac{2e}{h}\int f(E,\vec{X})\ -\ f(E+eU_{Gap},\vec{X})dE\int\frac{1}{4\pi^2}D(E,k_{\|})d^2h_{\|} \tag{2.11}$$

j	Stromdichte
$f(E,\vec{X})$	Fermi–Dirac Verteilungsfunktion
$k_{\|}$	Komponente des Wellenvektors parallel zur Tunnelrichtung

Angenommen, Spitze und Probe sind metallisch, so können die Elektronen in erster Näherung mit einem Elektronengas beschrieben werden. D ist so nur noch abhängig von der Normalkomponente der Energie E_z. Damit vereinfacht sich Formel 2.11 zu

$$j = \int_0^\infty D(E_z)N(E_z)dE_z \quad \text{mit} \tag{2.12}$$

$$N(E_z) = 4\frac{\pi m_e e}{h^3}\int_0^\infty f(E)-f(E+eU_{Gap})dE_{\|} \tag{2.13}$$

$$= \frac{4\pi m_e e k_B T}{h^3}ln\left(\frac{1+e^{\frac{E_F-E_z}{k_BT}}}{1+e^{\frac{E_F-E_z-eU_{Gap}}{k_BT}}}\right). \tag{2.14}$$

E_F Fermienergie

Mit einer vorgegebenen Potentialform kann aus Gleichung 2.13 die Stromdichte berechnet werden. Bei einem trapezförmigen Potential gilt für die Transmission:

$$D(E_z) \approx e^{-l\sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(\bar{\Phi}+E_F-\left|\frac{eU_{Gap}}{2}\right|-E_z\right)}}. \tag{2.15}$$

$\bar{\Phi}$	mittlere Austrittsarbeit von Probe und Sonde
l	Abstand von Probe und Sonde

Bei Tunnelspannungen $eU_{Gap} \ll \bar{\Phi}$ und Energien um E_F vereinfacht sich Formel 2.15 zu

$$D \approx e^{-2\kappa l} \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m_e\bar{\Phi}}{\hbar^2}}. \tag{2.16}$$

Für eine Wolframspitze $\Phi_W = 4.4$eV und eine Palladiumprobe $\Phi_{Pd} = 5.9$eV ist $\kappa = 1.16263 \times 10^{10}\text{m}^{-1} = 1.16263\text{Å}^{-1}$. In Verbindung mit Gleichung 2.12 und 2.13 wird der Tunnelstrom j beschrieben durch

$$j = \frac{4\pi m_e e k_B T}{h^3}\int_0^\infty e^{-2\kappa s}ln\left(\frac{1+e^{\frac{E_F-E_z}{k_BT}}}{1+e^{\frac{E_F-E_z-eU_{Gap}}{k_BT}}}\right)dE_z. \tag{2.17}$$

Gleichung 2.17 zeigt die Abhängigkeit zwischen Tunnelspannung U_{Gap} bzw. Barrierenbreite l und Tunnelstrom $D(E_z)$. Der Tunnelstrom j ist exponentiell abhängig von U_{Gap} und dem Abstand zwischen Sonde und Probe l. Für kleine Spannungen beschreibt das Verhältnis zwischen Tunnelspannung und Tunnelstrom einen Ohmschen Widerstand $R = \frac{U}{I}$.

2.3 Beugung langsamer Elektronen

Eine der am meisten verbreiteten Methoden zur Charakterisierung der langreichweitigen Ordnung periodischer Strukturen auf Kristalloberflächen ist die Beugung langsamer Elektronen (Englisch: ***l**ow **e**nergy **e**lectron **d**iffraction* kurz **LEED**). Grundlage dieser Methode ist die Wellennatur von Elektronen, die von DE BROGLIE [29] 1924 postuliert wurde. Dabei ist die Wellenlänge gegeben durch

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}. \tag{2.18}$$

λ	Wellenlänge
h	Plancksches Wirkungsquantum
m	Masse des Teilchens
v	Geschwindigkeit des Teilchens
p	Impuls des Teilchens

1927 wiesen DAVISSON und GERMER [26] in einem Beugungsexperiment an Nickel die Wellennatur von Elektronen nach.

2.3.1 Beugung an perfekt periodischen Strukturen

Eine perfekt periodische Struktur kann mit Hilfe einer Einheitszelle und Gittervektoren beschrieben werden. Dabei stellt die Einheitszelle einen Bereich der gesamten periodischen Struktur dar. Eine Translation dieser Zelle um ganzzahlige Vielfache der Gittervektoren beschreibt wiederum einen Teil der periodischen Struktur.

$$\vec{R} = n_1\vec{e}_1 + n_2\vec{e}_2 + n_3\vec{e}_3 \tag{2.19}$$

$\vec{R}$	Gittervektor
$\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$	Einheitsvektoren
n_1, n_2, n_3	$\in \mathbb{N}$

Wird dieses Gitter aus dem Realraum in den reziproken Raum (Impulsraum) transformiert, so erhält man ein reziprokes Gitter

$$\vec{R}^* = n_1\vec{e}_1{}^* + n_2\vec{e}_2{}^* + n_3\vec{e}_3{}^*. \tag{2.20}$$

$\vec{R}^{*}$	reziproker Gittervektor
$\vec{e_1}^{\,*}, \vec{e_2}^{\,*}, \vec{e_3}^{\,*}$	reziproke Einheitsvektoren
n_1, n_2, n_3	$\in \mathbb{N}$

Dabei genügen die Einheitsvektoren $\vec{e_i}$ und $\vec{e_k}^{\,*}$ den Bedingungen

$$\vec{e_m}\vec{e_n}^{\,*} = 2\pi\delta_{mn}. \tag{2.21}$$

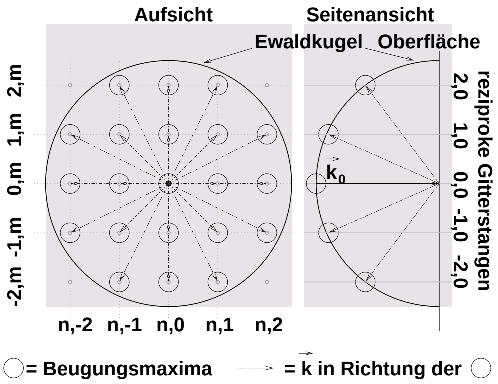


Abbildung 2.3: Darstellung des reziproken Gitters einer zweidimensionalen periodischen Struktur. Eingezeichnet ist die Ewaldkugel für $|\vec{k}| = 2,5\vec{e_0} = 2,5\vec{e_1}$.

Die Lauebedingung

$$\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k_0} = \vec{R}^{*} \tag{2.22}$$

$\vec{k}$	Wellenvektor der gestreuten Welle
$\vec{k_0}$	Wellenvektor der einfallenden Welle

beschreibt die Richtungen der Intensitätsmaxima (konstruktive Interferenz) bei der Beugung von Wellen an einer periodischen Struktur. Unter Berücksichtigung der Gleichung 2.21 lassen sich die Positionen der Intensitätsmaxima beschreiben mit

$$\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k_0} = \vec{R}^{*}. \tag{2.23}$$

$\vec{k}$	Wellenvektor der gestreuten Welle
$\vec{k_0}$	Wellenvektor der einfallenden Welle

Die Ewaldkonstruktion hilft, sich ein Modellbild des Beugungsbilds zu schaffen. Dabei werden alle möglichen $\vec{k}$ durch eine Kugeloberfläche um einen reziproken Gitterpunkt dargestellt. Alle Schnittstellen zwischen reziproken Gitterpunkten und Kugeloberfläche geben die Richtung eines Intensitätsmaximums an.

Da bei **LEED**–Experimenten die Eindringtiefe der Elektronen in den Kristall nur wenige Å beträgt,wird in erster Näherung nur die geometrische Anordnung der Oberflächenatome im reziproken Raum abgebildet. Daraus ergibt sich eine zweidimensionale periodische Struktur. Abbildung 2.3.1 zeigt diese Struktur im reziproken Raum. Die Periodizität senkrecht zur Oberfläche ist aufgehoben, so daß die Gitterpunkte in der entsprechenden Richtung des reziproken Raums unendlich lang sind.

Diese Näherung ist hilfreich, um eine Vorstellung von der zu erwartenden Struktur einer **LEED**–

Messung zu geben und Gitterabstände der Oberfläche aus den Meßdaten zu berechnen.

$$\frac{1}{\vec{e}_n} = l \frac{2\pi\sqrt{2 m_e E}}{h r_s} * \sin(\varphi) \tag{2.24}$$

$\vec{e}_n$	n–ter Einheitsvektor
l	gemessene Länge auf dem **LEED**–Schirm
E	Energie des Primärstrahls
r_s	Radius des **LEED**–Schirms
φ	Winkel zwischen den Einheitsvektoren (e_m, e_n)

Die Spotts einer **LEED**–Messung zeigen jedoch häufig Intensitätsschwankungen bei Variation der Primärenergie. Diese sind darauf zurückzuführen, daß Elektronen aus tieferen Lagen auch zum Beugungsbild beitragen, was bei gewissen Energien zu destruktiver Interferenz führt. Bei komplexen Einheitszellen, die z.B. bei Überstrukturen oder Rekonstruktionen einer Oberfläche auftreten, beinhalten **LEED**–Bilder zusätzliche Intensitätsmaxima. Regelmäßige Stufenkanten oder Inseln tragen zu einer Aufspaltung oder Verbreiterung der **LEED**–Spotts bei und produzieren dadurch komplexe **LEED**–Strukturen.

Es existieren unterschiedliche Verfahren zur Auswertung von **LEED**–Experimenten. Zur detaillierten Bestimmung einer Struktur mit **LEED** werden sogenannte $I(V)$–Kurven aufgenommen. Diese Kurven beschreiben die Intensität I eines bestimmten Reflexes bei Variation der Einfallsenergie V. Vergleiche von Meßergebnissen und Simulationsrechnungen eines Modells, bei dem die Atompositionen so lange variiert werden, bis sich eine gute Übereinstimmung von Messung und Rechnung zeigt, geben detailliert Auskunft über Position und Spezies von Atomen der ersten Lagen. Dieses Verfahren stößt an seine Grenzen, wenn die Oberfläche unterschiedliche Strukturen aufweist oder zu rauh ist. Ein weiteres Problem besteht darin, daß komplexe Strukturen viele **LEED**–Reflexe erzeugen, wobei die Intensitätsmessung der einzelnen Reflexe erschwert wird (Überlagerung einzelner Reflexe).

2.4 Chemische Analyse der Oberfläche

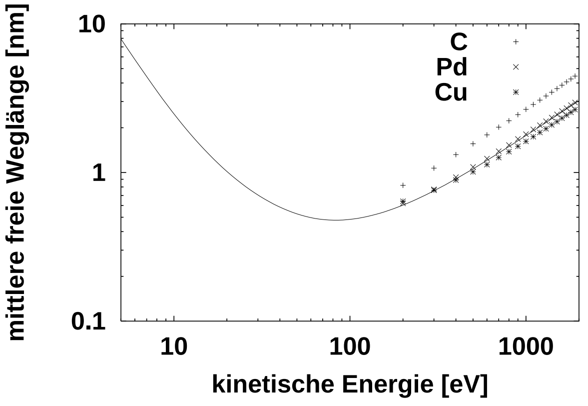


Abbildung 2.4: Darstellung der mittleren freien Weglänge von Elektronen im Festkörper aufgetragen gegen die kinetische Energie. Im Bereich unter 200eV wurden die Kurve an Daten von PENN [75] angepaßt. Ab 200eV sind die von TANUMA [86] berechneten mittleren freien Weglängen für C, Pd und Cu dargestellt.

Mit den Methoden **RTM/RTS** und **LEED** sind keine direkten Informationen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche erhältlich. Es ist aber von außerordentlicher Bedeutung in der Oberflächenphysik, die chemische Zusammensetzung der Oberfläche möglichst genau zu kennen, da häufig schon geringe Mengen an Verunreinigungen eine große Auswirkung auf den Zustand der Oberfläche haben. So verursachen z.B. kleinste Mengen von Metallverunreinigungen auf der Silizium (111) Fläche unterschiedliche Rekonstruktionen. Des weiteren ist zu beachten, daß die Oberfläche eines Kristalls sowohl von der umgebenden Atmosphäre, als auch aus dem Volumen verunreinigt werden kann. Um die Verunreinigungen aus der Atmosphäre möglichst gering zu halten, werden Präparation und Messungen unter **U**ltra **H**och **V**akuum (Englisch: **U**ltra **H**igh **V**accuum, kurz **UHV**) Bedingungen durchgeführt. Folgendes Beispiel soll den Einfluß zwischen Druck und Kontaminationsrate verdeutlichen. Bei einem Sauerstoff–Partialdruck von 10^{-8}mbar treffen rund 5×10^{15} Sauerstoff pro Sekunde auf eine Fläche von 1cm^2. Eine Oberfläche dieser Größe besteht aus ungefähr 10^{15} Atomen. Bei einer Haftwahrscheinlichkeit von 1 ist die Oberfläche schon nach 200 Sekunden $\approx$ 3 Minuten mit einer Monolage Sauerstoff belegt. Bei einem Druck von 10^{-10}mbar dauert es etwa 5 Stunden, bis eine Monolage adsorbiert ist.

Bei der chemischen Analyse der Oberfläche muß berücksichtigt werden, daß eine übliche Probe (1cm^2 Oberfläche und 0,2cm Dicke) um die 10^{22} Volumenatome und nur 10^{15} Oberflächenatome hat. Zur chemischen Analyse von Oberflächen scheiden deshalb alle üblichen Methoden, die keine besondere Oberflächenempfindlichkeit aufweisen, aus. Aus zwei Gründen ist die Elektronenspektroskopie gut für die chemische Oberflächenanalyse geeignet. Einerseits ist die mittlere freie Weglänge von Elektronen im Energiebereich von 15-2000eV kleiner als 10Å. Damit ist sichergestellt, daß die zu detektierenden Elektronen aus den obersten Atomlagen stammen. Andererseits ist die Bindungsenergie eines kernnahen Elektrons charakteristisch für die Kernladungszahl des zugehörigen Atoms. So ist eine chemische Analyse der Oberfläche mit Hilfe von Elektronenspektren möglich.

Grundsätzlich muß zwischen zwei Mechanismen bei der Emission von Elektronen eines Festkörperatoms unterschieden werden:

- **Direkte Elektronen**
  Die bei der Anregung des Atoms emittierten Elektronen können detektiert werden. Ich bezeichne sie als *direkte Elektronen*, da sie direkt mit dem Anregungsprozeß in Verbindung stehen. Die Energie dieser Elektronen $E_{Kinetisch}$ hängt von der Anregungsenergie E_0 und der Bindungsenergie des Elektrons $E_{Bindung}$ ab ($E_{Kinetisch} = E_0 - E_{Bindung}$). Sie verschiebt

sich mit der Anregungsenergie.

- **Auger–Elektronen**
  Die direkte Anregung hinterläßt ein Loch in einer kernnahen Schale des angeregten Atoms. Die Abregung des Atoms kann durch Emission eines Lichtquants geschehen. Dabei wird kein weiteres Elektron emittiert. Es kann jedoch auch ein Elektron aus einer höheren Schale das Loch auffüllen und seine Energie dabei an ein weiteres Elektron übertagen, das daraufhin emittiert wird. Die Energie dieses Elektrons hängt nicht von der Primärenergie ab.

2.4.1 Auger–Elektronen–Spektroskopie

Bei der **A**uger **E**lektronen **S**pektroskopie (kurz **AES**) werden die Probenatome üblicherweise durch einen Elektronenstrahl mit einer Energie von 3,5 oder 10keV angeregt. Gemessen wird die Anzahl der Elektronen N(E), die pro Energiebereich E±ΔE von der Probe zurückgestreut werden. Ein typisches Spektrum dieser Art ist in Abbildung 2.5 zu sehen. Es enthält Strukturen, die durch Elektronen aus einem Auger–Prozeß hervorgerufen werden. Die Energie dieser Strukturen ist elementspezifisch und hängt nicht von der Anregungsenergie ab. Durch Mehrfachstreuung von Elektronen, die dabei viel Energie verlieren, entsteht im Spektrum das charakteristische Maximum bei geringer Energie. Bei der Anregungsenergie zeigt das Spektrum ein durch elastisch gestreute Elektronen hervorgerufenes Maximum. Diese beiden Maxima enthalten keine Information über die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche. Sie werden als Untergrund angesehen und bei der Auswertung durch folgende Funktionen vom Signal abgezogen [15]:

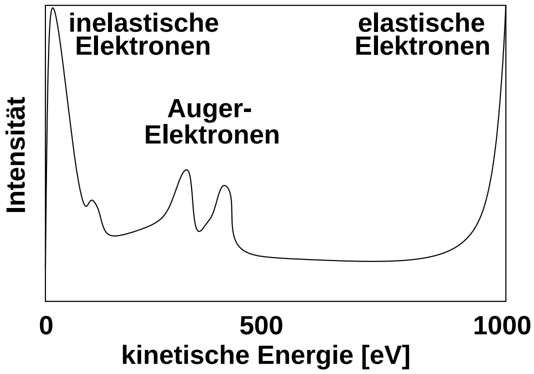


Abbildung 2.5: Darstellung eines typischen AE-Spektrums.

$$N_{elastisch}(E) = ae^{\alpha E} \quad \text{bzw.} \quad N_{inelastisch}(E) = bE^{-\beta} \tag{2.25}$$

$N_{elastisch}(E)$	Anzahl der elastisch gestreuten Elektronen
$N_{inelastisch}(E)$	Anzahl der inelastisch gesteuten Elektronen
a, α, b, β	freie Parameter zur Anpassung an das Spektrum

Der Augerprozeß

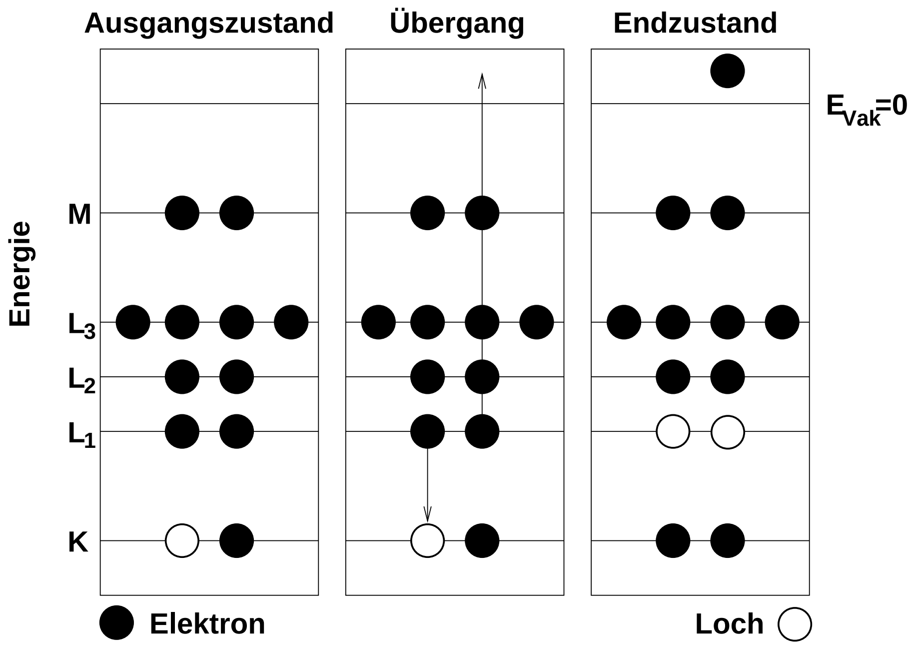


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des AE–Übergangs. Links ist der elektronische Zustand des angeregten Atoms dargestellt. Rechts ist die elektronische Konfiguration des Atoms nach Aussendung eines Auger–Elektrons abgebildet.

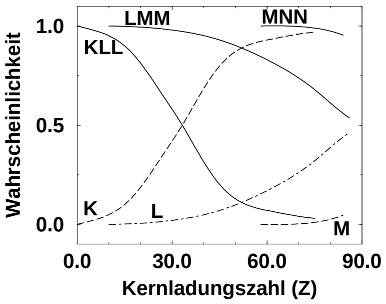


Abbildung 2.7: Wahrscheinlichkeiten für **AE**–Abregung bzw. Abregung durch Röntgenfluoreszenz in Abhängigkeit von der Ordnungszahl [20, 18].

Ausgangssituation beim Augerprozeß ist ein Atom, das in der K oder L–Schale ionisiert wurde (siehe Abbildung 2.6). Die Ionisation selbst spielt bei dem Augerprozeß keine Rolle, da die Lebensdauer des primären Loches mit ca. 10^{-14}—10^{-12}s wesentlich größer ist, als der zur Ionisation erforderliche Zeitraum von 10^{-16}s. Die Abregung des Atoms geschieht in einem Zwei–Elektronen–Prozeß, wobei ein Elektron aus einer höheren Schale das Loch in der kernnahen Schale füllt. Die dabei entstehende Energie wird auf ein weiteres Elektron übertragen, das das Atom verläßt. Dabei ist der Energieübertrag auf das Auger–Elektron ein strahlungsloser Prozeß. Dieser Mechanismus konkurriert mit der Abregung durch Emission eines Photons. Abbildung 2.7 zeigt die Wahrscheinlichkeiten der Abregung durch den Augerprozeß beziehungsweise durch Aussenden eines Photons. Die Übergänge werden nach der Röntgennotation bezeichnet. Dabei beschreiben die Buchstaben **K**, **L**, **M**, ... die atomaren Niveaus mit den Hauptquantenzahlen $n = 1, 2, 3,...$. Die Unterschalen erhalten die Indizes $1, 2, 3,...$. So wird ein Übergang, wie in Abbildung 2.6 dargestellt, als KL_1L_1–Übergang bezeichnet. Spezialfälle sind die Coster–Kronig-Übergänge, bei denen das Loch und das anregende Elektron die gleiche Hauptquantenzahl haben. Diese Übergänge erfolgen sehr schnell. Nach BURHOP [34] läßt sich die Energie des ausgesandten Elektrons wie folgt berechnen:

$$E_{VXY}^{Z} = E_{V}^{Z} - E_{X}^{Z} - E_{Y}^{Z} \tag{2.26}$$

Z	Kernladungszahl
E_{VXY}^{Z}	Energie des ausgesandten Elektrons
E_{V}^{Z}	Energie des Lochzustands
E_{X}^{Z}	Energie des Elektrons, das das kernnahe Loch füllt
E_{Y}^{Z}	Energie des ausgsandten Elektrons in einem angeregten Atom, bevor es das Atom verläßt

Dabei können die Energien E_{V}^{Z} und E_{X}^{Z} durch die atomaren Bindungsenergien der Elektronen im Zustand V und X genähert werden. Die Energie E_{Y}^{Z} liegt nach BERGSTÖM und HILL [12] zwischen E_{Y}^{Z} und E_{Y}^{Z+1}.

2.4.2 Röntgen–Photoelektronen–Spektroskopie

Bei der Röntgen–Photoelektronen–Spektroskopie (Englisch: **X**ray–**P**hotoelectron–**S**pectroscopy, kurz **XPS**) werden die Atome des Kristalls mit Röntgenlicht angeregt. Dabei werden Photoelektronen bei der Anregung der Probenatome ausgesendet. Die Energieverteilung dieser Elektronen ist gegeben durch:

$$E_{Kin} = h\nu - E_{Bind} - \Phi_{Spek} \tag{2.27}$$

E_{Kin}	kinetische Energie des ausgesendeten Elektrons
$h\nu$	Energie des anregenden Photons
E_{Bind}	Bindungsenergie des atomaren Zustandes vom angeregten Elektron
Φ_{Spek}	Austrittsarbeit des Spektrometers

Die Form eines **XPS**–Spektrums beinhaltet somit nicht nur die energetische Verteilung der angeregten Zustände in der Probe und die Analysatorauflösung, sondern auch die Energieverteilung der anregenden Photonen. Aus diesem Grund muß die anregende elektromagnetischen Strahlung möglichst monoenergetisch sein.

2.4.3 Quantitative Elektronenspektroskopieanalyse

Um eine quantitative Auswertung von Elektronenspektren durchzuführen, muß die Peakintensität mit den jeweiligen Sensitivitätsfaktoren der einzelnen Peaks gewichtet werden. Die Verhältnisse der Ergebnisse spiegeln die Mischverhältnisse der einzelnen Stoffe wieder (hier wird eine homogene Verteilung der Stoffe im Volumen angenommen). Eine erste Abschätzung der Konzentration eines Elements im Kristall liefert die sogenannte Peak–To–Peak–Analyse [24, 25].

Dabei gibt die Differenz von Maximum und Minimum eines Peaks im differentiellen Spektrum die Intensität des Peaks. Diese Art der Bestimmung von Peakintensitäten ist ungenau, da die Intensität hierbei durch den Untergrund der mehrfach gestreuten Elektronen beeinflußt wird. Der Untergrund verändert jedoch hauptsächlich den niederenergetischen Teil des Maximums. Eine bessere Abschätzung der Konzentration eines Elements kann durch die Peak–To–Background–Analyse bestimmt werden [24, 25]. Dabei wird nur die hochenergetische Flanke der Maxima (der negative Teil im differentiellen Spektrum) als Maß für die Intensität genommen.

$$C_X = \frac{\frac{I_{X,E_1}}{S_X}}{\frac{I_{X,E_1}}{S_X} + \frac{I_{X,E_2}}{S_Y}} \tag{2.28}$$

I_{X,E_1}	Intensität des Elements X bei Energie E_1
I_{Y,E_2}	Intensität des Elements Y bei Energie E_2
S_X, S_Y	Sensitivitätsfaktoren der entsprechenden Übergänge

Die Sensitivitätsfaktoren sowie die Energien der Übergänge sind in [24, 25] tabellarisch aufgeführt. Diese Methode eignet sich für die quantitative Analyse von Elementkonzentrationen nur bedingt. Zur genauen Auswertung ist es nötig, eine Flächenbestimmung der vom Untergrund befreiten Maxima durchzuführen [62, 91].

2.4.4 Spektrale Intensitätsanalyse

In den Elektronenspektren hat jedes Maximum einen Anstieg der Hintergrundintensität auf der niederenergetischen Seite. Dieser Anstieg erstreckt sich über mehrere 100eV. Er stammt von den Elektronen, die in unterschiedlichen Abständen zur Oberfläche erzeugt wurden und auf dem Weg zur Oberfläche einen Energieverlust erlitten haben. Eines der wesentlichen Probleme bei der Auswertung von Elektronenspektren ist die Abspaltung inelastisch gestreuter Elektronen von den gemessenen Spektren. Insbesondere bei der Flächenbestimmung unter den Maxima und der Trennung dicht beieinanderliegender Maxima ist es außerordentlich wichtig, den Untergrund sehr genau zu bestimmen. TOUGAARD faßte 1988 [91] in einem Übersichtsartikel zur quantitativen Analyse des inelastischen Hintergrundes von Elektronenspektren mehrere Möglichkeiten zusammen. Er favorisiert darin den physikalischen Ansatz, bei dem mit Hilfe des differentiellen inelastischen Streuquerschnitts $K(E,T)$ die Wahrscheinlichkeit für einen gewissen Energieverlust T eines Elektrons mit der Energie E beschrieben wird. Da bei den folgenden Betrachtungen die Energie E im Vergleich zum Energieverlust groß sein soll, ist $K(E,T) \approx K(T)$. Das primäre Anregungsspektrum wird aus den gemessenen Spektren berechnet. Dabei hat die Verteilung der zu untersuchenden Spezies im Kristall einen großen Einfluß auf die Form des Spektrums. Aus diesem Grund wird zwischen drei unterschiedlichen Ausgangssituationen unterschieden:

- **Konzentration ist homogen verteilt**
  Ist die Konzentration im Kristall homogen verteilt, so berechnet sich das primäre Anre-

gungsspektrum mit

$$F(E) = j(E) - \lambda \int_E^\infty K(E' - E) j(E') dE'. \tag{2.29}$$

$F(E)$	primäres Anregungsspektrum
$j(E)$	gemessene Intensität
λ	mittlere freie Weglänge der Elektronen in der Probe $\approx 21,6$Å für $E_0 = 1200$eV
$K(E)$	differentieller inelastischer Streuquerschnitt

- **exponentieller Abfall der Konzentration**
  Fällt die Konzentration $f(x)$ der zu untersuchenden Spezies exponentiell in das Volumen $f(x) \propto e^{\frac{-x}{L_a}}$ ab, so berechnet sich das primäre Anregungsspektrum mit

$$F(E) = j(E) - \frac{\lambda L_a}{\lambda \cos\theta + L_a} \int_E^\infty K(E' - E) j(E') dE'. \tag{2.30}$$

L_a	Abklinglänge
θ	Emissionswinkel zur Oberflächennormalen

- **Spezies befindet sich im Abstand x_0 von der Oberfläche**
  Befindet sich die Spezies nur im Abstand x_0 von der Oberfläche, so berechnet sich das primäre Anregungsspektrum mit

$$F(E) = \int_0^\infty j(E') \int_0^{x_0} e^{ix'(E'-E)} e^{-\frac{x_0}{\cos\theta} \int_{E'}^\infty K(T) e^{-ix'T} dT} dx' dE'. \tag{2.31}$$

x_0	Abstand der zu untersuchenden Schicht von der Oberfläche
x	Strecke des Elektrons durch den Kristall

Zur Berechnung des primären Anregungsspektrums aus einem gemessenen Spektrum wird der differentielle inelastische Streuquerschnitt $K(T)$ benötigt. Dieser ist im allgemeinen nicht bekannt. Deshalb wird in [91] eine Näherung für Metalle eingeführt, die auf einem Vergleich der bekannten Streuquerschnitte von Cu, Ag und Au basiert.

$$K(E,T) \approx \frac{1}{\lambda(E)} \frac{BT}{(C + T^2)^2} \tag{2.32}$$

$$\lambda(E) = \lambda_0 \sqrt{\frac{E}{E_0}} \quad \text{mit} \quad \lambda_0 = \lambda(E_0) \quad \text{für } E > 100\text{eV} \tag{2.33}$$

$B \approx 2866\mathrm{eV}^2 und C \approx 1643\mathrm{eV}^2$	Konstanten, die durch Anpassung an gemessene Daten von Cu, Ag und Au bestimmt wurden

2.4.5 Elektronenspektren an dünnen Adsorbatschichten

Häufig werden in der Oberflächenphysik sehr dünne Adsorbatschichten auf der Oberfläche untersucht. Dabei wird üblicherweise die Quantifizierung der Oberflächenadsorbatschicht mit Elektronenspektroskopie durchgeführt. Die Standardanalysemethode, wie wir sie in den letzten Kapiteln betrachtet haben, müssen für ein solches System modifiziert werden, da keine gleichmäßige Verteilung der einzelnen Elemente im Kristall vorliegt [18].

Unter Vernachlässigung der elastischen Streuung ergibt sich die Signalintensität I_B von dem Substrat B unter einer Adsorbatschicht A durch:

$$I_B = \begin{cases} S_B \left(1 - \Phi_A + \Phi_A e^{\frac{-a_A}{\lambda_A(E_B)}\cos(\theta)}\right) & \Phi_A < \text{eine Monolage} \\ S_B e^{\frac{-d_A}{\lambda_A(E_B)}\cos(\theta)} & d_A > \text{eine Monolage} \end{cases} \tag{2.34}$$

I_B	Intensität des Substratsignals B
S_B	Sensitivitätsfaktor des Substratsignals B
Φ_A	Bedeckung mit Adsorbat A in Anteilen einer Monolage
a_A	Interlagenabstand des Adsorbats
$\lambda_A(E_B)$	Mittlere freie Weglänge der Elektronen in Adsorbat A und Energie E_B
θ	Detektionswinkel
d_A	Dicke der Adsorbatschicht

Die Signalintensität I_A der Adsorbatschicht B berechnet sich mit:

$$I_A = \begin{cases} \Phi_A\, S_A \left(\frac{1+r_B(E_A)}{1+r_A(E_A)}\right) \left(1 - e^{\frac{-a_A}{\lambda_A(E_A)}\cos(\theta)}\right) & \Phi_A < \text{eine Monolage} \\ \left(\frac{1+r_B(E_A)}{1+r_A(E_A)}\right) \left(1 - e^{\frac{-d_A}{\lambda_A(E_A)}\cos(\theta)}\right) & d_A > \text{eine Monolage} \end{cases} \tag{2.35}$$

I_A	Intensität des Adsorbatsignals A
S_A	Sensitivitätsfaktor des Adsorbatmaterials A
$r_B(E_A)$	Rückstreuterm für Elektronen der Energie E_A an einem Substratatom
$r_A(E_A)$	Rückstreuterm für Elektronen der Energie E_A an einem Adsorbatatom

Damit läßt sich über die Verhältnisse der Intensitäten die Bedeckung berechnen. Für Adsorbatschichten unter eine Monolage berechnet sich die Schichtdicke aus:

$$\Phi_A = Q_{AB} \frac{I_A/S_A}{I_B/S_B} \tag{2.36}$$

$$Q_{AB} = \begin{cases} \left(\frac{\lambda_A(E_A)\cos(\theta)}{a_A}\right)\left(\frac{1+r_B(E_A)}{1+r_A(E_A)}\right) & \text{Korrekturfaktor für das Adsorbatsignal } I_A \text{ bei } \textbf{AES} \\ \left(\frac{\lambda_A(E_A)\cos(\theta)}{a_A}\right) & \text{Korrekturfaktor für das Adsorbatsignal } I_A \text{ bei } \textbf{XPS} \end{cases}$$

Kapitel 3

Methoden der Meßdatenauswertung

Um Informationen aus den Meßdaten zu extrahieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit Software zur Auswertung und Darstellung entwickelt. Dieses Kapitel beschreibt die grundlegenden Modelle und die Funktionsweise der Software. Damit soll ein kurzer Einblick in die verwendeten Auswerteverfahren gegeben werden, so daß der Leser die Entstehung der Ergebnisse und Abbildungen nachvollziehen kann.

3.1 Das Kristallmodell

Ausgangspunkt unterschiedlicher Programme ist ein Modell, in dem ein Kristall durch Position, Größe (Radius), **LEED**–Formfaktor, Farbe und Kernladungszahl seiner Atome beschrieben wird. Folgender Text beschreibt das Modell einer Atomlage der (111)–Fläche aus 19 Atomen. Daneben ist das entsprechende Kugelmodell dargestellt.

```
1, 3.9
(1,1,1)
ATOM{ (-1,0,1),.3,1,(1,1,0),46 };
ATOM{ (-.5,-.5,1),.3,1,(1,1,0,46) };
ATOM{ (0,-1,1),.3,1,(1,1,0,46) };
ATOM{ (-1,.5,.5),.3,1,(1,1,0,46) };
ATOM{ (-.5,0,.5),.3,1,(1,1,0,46) };
ATOM{ (0,-.5,.5),.3,1,(1,1,0,46) };
ATOM{ (.5,-1,.5),.3,1,(1,1,0,46) };
ATOM{ (-1,1,0),.3,1,(1,1,0,46) };
ATOM{ (-.5,.5,0),.3,1,(1,1,0,46) };
ATOM{ (0,0,0),.3,1,(1,1,0,46) };
ATOM{ (.5,-.5,0),.3,1,(1,1,0,46) };
ATOM{ (1,-1,0),.3,1,(1,1,0,46) };
ATOM{ (-.5,1,-.5),.3,1,(1,1,0,46) };
ATOM{ (0,.5,-.5),.3,1,(1,1,0,46) };
ATOM{ (.5,0,-.5),.3,1,(1,1,0,46) };
ATOM{ (1,-.5,-.5),.3,1,(1,1,0,46) };
ATOM{ (0,1,-1),.3,1,(1,1,0,46) };
```

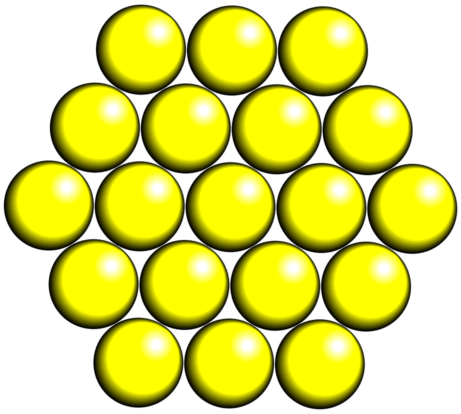


Abbildung 3.1: Kugelmodell einer Atomlage der (111)–Fläche bestehend aus 19 Atomen.

```
ATOM{ (.5,.5,-1),.3,1,(1,1,0,46) };
ATOM{ (1,0,-1),.3,1,(1,1,0,46) };
```

Der Anwender benötigt üblicherweise über das Dateiformat keine Information, da unterschiedliche Programme zur Erzeugung von Modell–Dateien entwickelt wurden. Für interessierte Leser oder Programmierer, die weitere Software basierend auf diesem Kristallbeschreibungsformat entwickeln wollen, folgt eine Kurzbeschreibung der Datenstruktur.

Die Beschreibungsdatei beginnt mit der Größe des Modells (in dem Beispiel 1) in Einheiten der Einheitszelle a_0. Die zweite Zahl (in dem Beispiel 3.89) gibt die Größe der Einheitszelle a_0 an. Die zweiten Zeile beschreibt den Normalenvektor der Oberfläche. Grundsätzlich werden Vektoren in diesem Format durch drei Zahlen (kartesische Koordinaten) beschrieben, die durch `,` getrennt und in `(` `)` eingeschlossen sind. Alle folgenden Zeilen beschreiben je ein Atom des Modells. Diese Zeilen haben die Form:

```
ATOM{ (0.0,0.0,0.0),0.1,1,(0.2,0.2,1.0) };
```

Eingeleitet wird die Beschreibung eines Atoms durch das Token `ATOM` und `{`, gefolgt von Ortsvektor, Radius, **LEED**–Formfaktor, Farbvektor und Kernladungszahl. Diese werden jeweils durch `,` getrennt. Abgeschlossen wird die Atombeschreibung durch `};`. Der Farbvektor beschreibt die Rot–, Grün– und Blaukomponenten der Kugelfarbe mit Werten im Bereich von [0..1].

Eine Eingabedatei kann mit einen Texteditor erstellt werden. Das ist jedoch sehr mühsam, da ein übliches Modell zu Berechnung von **LEED**–Pattern mehrere tausend Atome enthält, deren Positionen berechnet werden müßten.

Um die Eingabe zu vereinfachen kann eine gesamte Ebene anstelle ihrer einzelnen Atome beschrieben werden. So wird das Modell aus Abbildung 3.1 durch folgende Zeilen beschrieben.

```
1, 3.9
(1,1,1)
LAYER[6,6] { (0,0,0),(.5,0,-.5),(.5,.5,0), .35,1,(1,1,0),46 };
```

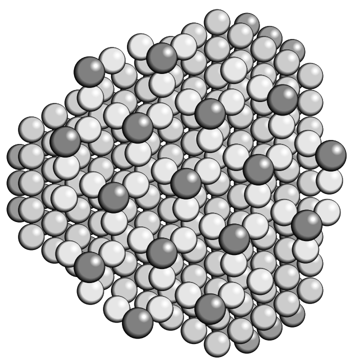


Abbildung 3.2: Komplexe $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur

Eingeleitet wird die Ebenenbeschreibung durch das Token `LAYER`, gefolgt von der Größe der Ebene in Einheiten der Ebeneneinheitsvektoren, die in eckige Klammern eingeschlossen werden. Nach `{` folgt die Positionsbeschreibung der Ebenenatome. Sie beginnt mit dem Ortsvektor der Ebene, gefolgt von den beiden Ebeneneinheitsvektoren in Einheiten des Einheitsvektors a_0. Diese werden jeweils durch `,` voneinander getrennt. Es folgen Daten der Ebenenatome. Das sind im einzelnen Radius, **LEED**–Formfaktor, Farbvektor und Kernladungszahl, wiederum getrennt voneineinder durch `,`. Abgeschlossen wird die Ebenenbeschreibung mit `};`.

Mit dieser Art der Kristallbeschreibung ist es möglich, auch komplexe Oberflächeneffekte einfach zu beschreiben. Eine Ebene bestehend aus Atomen unterschiedlicher Elemente kann durch mehrere **LAYER** beschrieben werden. Auch Relaxation oder Buckeling einzelner Atome der Einheitszelle kann so beschreiben werden. Folgende Zeilen beschreiben eine komplexe Struktur einer (111)–Oberfläche — hervorgerufen durch Fremdatome. Diese Struktur beinhaltet ein Schwefelfremdatom (Zeile 3) und drei Palladiumatome (Zeile 4,5 und 6) in der Oberflächeneinheitszelle. Die Positionen der Palladiumatome der ersten Lage sind im Vergleich zu ihrer Position im Bulk in der Oberflächenebene um $1/20a_0$ zu dem Schwefelatom hin verschoben (Relaxation). Die Palladiumatome der ersten Atomlage haben einen um 1/10 größeren Interlagenabstand (Buckeling); Zeile 7 und 8 beschreiben die zweite bzw. dritte Atomlage. Abbildung 3.1 zeigt diese Struktur als Kugelmodell.

```
2, 3.9
(1,1,1)
LAYER[10,10] { (.25,.25,.25),(1.5,-1,-.5),(1,.5,-1.5), .4,1,(1,1,.5),16 };
LAYER[10,10] { (-.35,.55,.1),(1.5,-1,-.5),(1,.5,-1.5), .35,1,(1,1,0),46 };
LAYER[10,10] { (.1,-.35,.55),(1.5,-1,-.5),(1,.5,-1.5), .35,1,(1,1,0),46 };
LAYER[10,10] { (.55,.1,-.35),(1.5,-1,-.5),(1,.5,-1.5), .35,1,(1,1,0),46 };
LAYER[10,10] { (-1,0,0),(.5,0,-.5),(.5,-.5,.0), .35,1,(1,.5,0),46 };
LAYER[10,10] { (-1,-1,0),(.5,0,-.5),(.5,-.5,.0), .35,1,(1,0,0),46 };
```

Mehrere Programme, die auf diesem Format zur Beschreibung eines Kristalls beruhen, wurden im Rahmen dieser Arbeit entwickelt (siehe Abschnitte 3.1.1, 3.2.1, A.3).

3.1.1 Programm zur Simulation von LEED–Messungen

Zur Berechnung der **LEED**–Pattern von Kristallmodellen wurde das Programm ***leed*** entwickelt. Grundlage dieses Programms ist die kinematische **LEED**–Theorie, bei der die Atompositionen als Streuzentren der einfallenden Elektronenwellen gesehen werden. Es werden keine Mehrfachstreuung oder inelastischen Effekte berücksichtigt. Damit berechnet sich die Streuamplitude pro Raumrichtung aus

$$I(\vec{R}) = \left| \sum_{n=0}^{N} F_n e^{i\vec{X}_n(\vec{R}-\vec{k}_0)} \right|^2 . \tag{3.1}$$

$I(\vec{R})$	Intensität in Richtung $\vec{R}$
F_n	**LEED**–Formfaktor des Atoms n
X_n	Ortsvektor des Atoms n
$\vec{k}_0$	k–Vektor der einfallenden Elektronen
$\vec{R}$	Beobachtungsrichtung

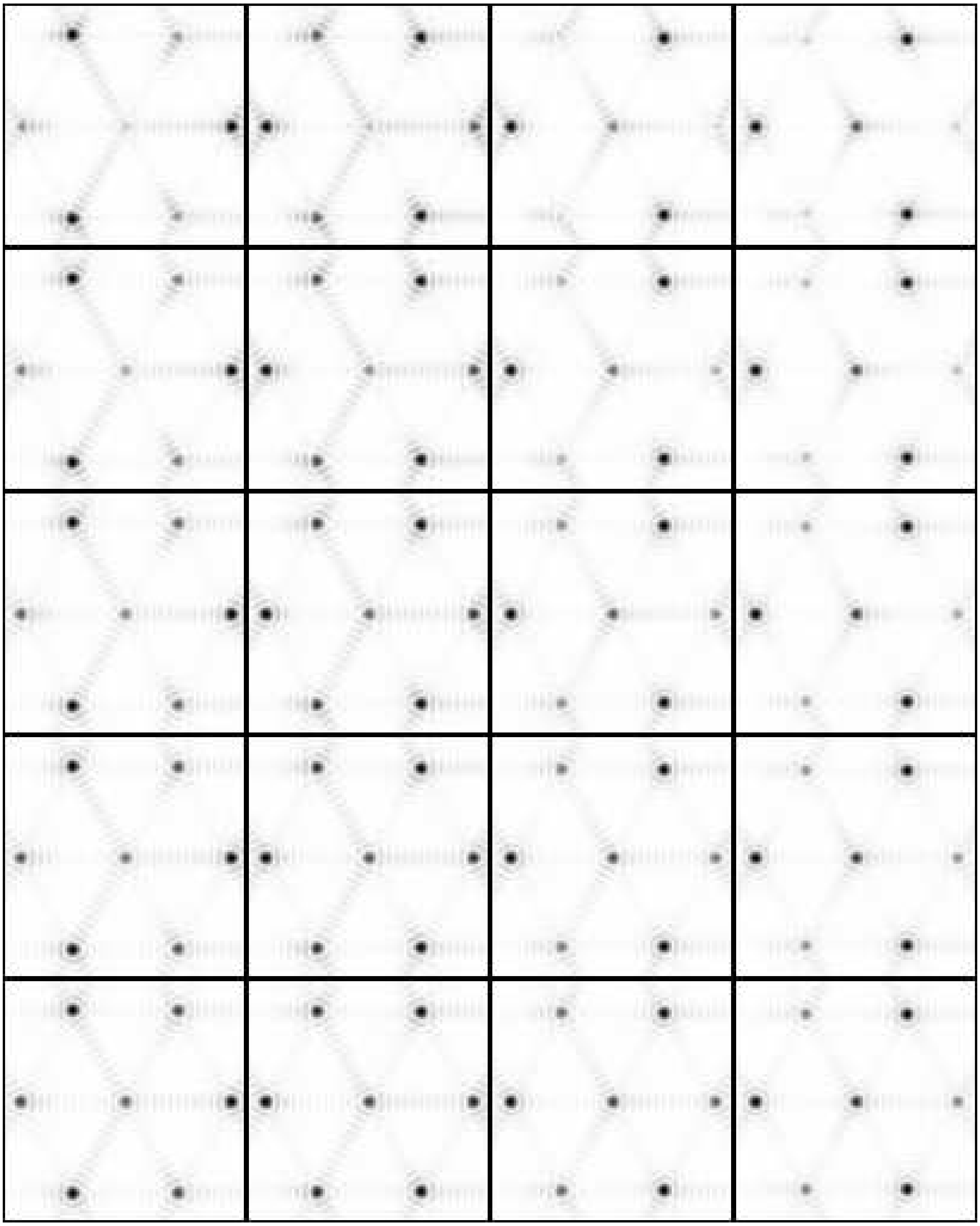


Abbildung 3.3: LEED–Berechnungen einer unrekonstruierten (111)–Fläche mit unterschiedlichen Formfaktoren für die einzelnen Lagen. Von links nach rechts wurden die Berechnungen jeweils mit 103eV, 106eV, 109eV und 112eV der einfallenden Elektronen durchgeführt. Die Formfaktoren der einzelnen Ebenen wurde durch die Formel $f(n) = 2^{-bn}$ berechnet, wobei n den Abstand zur Oberfläche angibt. Von oben nach unten wurden die Formfaktoren mit b=0, b=1/3, b=2/3, b=3/3 und b=4/3 berechnet.

Die Summe läuft über alle Atome des Modells. Die Streuamplitude muß für jeden Bildpunkt ausgerechnet werden.

Da in der Modellstruktur jedes einzelne Atom seinen eigenen **LEED**–Formfaktor besitzt, kann die Abschwächung der Streuamplitude eines Atoms durch darüberliegende Atomlagen schon im Strukturmodell mit in den Formfaktor einfließen (siehe Abschnitt 3.1). Damit lassen sich die Intensitätsschwankungen der Reflexe bei unterschiedlichen Energien besser simulieren.

3.2 Programme zur Simulation von RTM–Messungen

Die folgenden Abschnitte befassen sich mit Modellen und Methoden zur Simulation von **RTM**–Messungen.

Geht man davon aus, daß ein Einkristall $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 1/2\text{cm}$ groß ist, so hat dieser $5 \cdot 10^7 \times 5 \cdot 10^7 \times 25 \cdot 10^6$ Einheitszellen bei einem Gitterabstand von $a_0 = 5\text{Å}$. In jeder Einheitszelle befinden sich mehrere Atome, die jeweils wiederum mehrere Elektronen besitzen, so daß wir bei der Simulation des vollständigen Systems über 10^{23} Teilchen berücksichtigen müssen.

Heutige Rechnersysteme besitzen Speicherkapazitäten bis zu einigen TeraByte (10^{12}Byte). Damit ist es nicht einmal annähernd möglich, die Positionen aller Atome eines Kristalls zu speichern. Es müssen also Verfahren zum Einsatz kommen, die die elektronischen Eigenschaften im Bereich der Oberfläche beschreiben, dabei jedoch viel weniger Atome verwenden. Hierbei können zwei Ansätze unterschieden werden:

- **Verfahren, bei denen eine relativ große Zahl an Atomen berücksichtigt wird:**
  Um diese Verfahren zu beschleunigen, werden Potentialverläufe vorgegeben, die zuvor an physikalische Größen angepaßt wurden. Diese Verfahren simulieren das Elektronengas nicht oder nur sehr ungenügend, weshalb sie zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften eines Kristalls nicht ausreichen. Es können jedoch sehr gut Oberflächenstrukturen, Adsorptions– und Diffusionsprozesse [27, 28, 37, 81] berechnet werden.

- **Verfahren, bei denen der Kristall durch eine Einheitszelle beschrieben wird:**
  Randbedingungen und Symmetrien werden implizit zur Lösung und Optimierung der Berechnung herangezogen. Die zugrunde liegende Einheitszelle muß möglichst klein sein. Aus diesen Gründen sind Programme, basierend auf dem Verfahren, auf einen relativ kleinen Einsatzbereich beschränkt. Bei diesen Verfahren handelt es sich üblicherweise um **ab initio** Rechnungen, bei denen physikalische Größen nicht über Fitparameter angepaßt werden müssen.

3.2.1 Das Programm *stm*

Um Position und Spezies einzelner Atome aus **RTM**–Messungen bestimmen zu können müssen Simulationsrechnungen durchgeführt werden. Das geschieht üblicherweise, in dem die elektronische Struktur eines Modellkristalls berechnet wird. Mit den Ergebnissen kann ein **RTM**–Bild der Modellkristalloberfläche simuliert werden. Vergleiche der Simulationen mit den Messungen lassen Rückschlüsse auf die Oberflächenstruktur zu. Unter Umständen ist es damit auch möglich einzelne Atomspezies zu identifizieren. Der größte Aufwand bei diesem Verfahren besteht in der Berechnung der elekronischen Struktur des Kristalls im Bereich der Oberfläche. Hierfür existieren zwei grundsätzlich unterschiedliche Ansätze. In dem Formalismus der **D**ichte **F**unktional **T**heorie (Englisch: *density functional theorie*; – siehe hierzu auch Abschnitt 3.3) kann die elektronische Struktur einer Anordnung von Atomen sehr genau berechnet werden. Die Rechnungen sind sehr zeitintensiv, so daß das zu berechnende System nur aus sehr wenigen Atomen bestehen kann. Bei einem System mit periodischer Struktur kann der betrachtete Kristall mit einer Einheitszelle bestehend aus wenigen Atomen vollständig beschrieben werden. Aber auch mit dieser Vereinfachung dauern Rechnungen zur Bestimmung der elektronischen Struktur von Kristallen nach der **DFT** mehrere Stunden bis Tage.

Das Programm ***stm*** basiert auf einem anderen Ansatz. Es berechnet Höhenlinien über einem Modell nach dem von TERSOFF und HAMANN [89] vorgestellten Verfahren (siehe hierzu auch Abschnitt 2.2). In diesem Verfahren wird die Elektronendichte der Probe um das Ferminiveau $\rho(\vec{r}, E_F)$ durch eine Superposition der atomaren Elektronendichten berechnet:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=0}^{N} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_i) \tag{3.2}$$

$\rho(\vec{r})$	Elektronendichte der Probe am Ort $\vec{r}$
$\sum_{i=0}^{N}$	Summe über alle Atome der Probe
ϕ_i	Elektronendichte des Atoms i
$\vec{R}_i$	Position des Atoms i

Das Verhältnis zwische $\rho(\vec{r}, E_F)$ und $\rho(\vec{r})$ kann genähert werden durch

$$\rho(\vec{r}, E_F) \approx \frac{\rho(\vec{r})}{E_0}. \tag{3.3}$$

Zur Abschätzung von E_0 kann $\rho(\vec{r}, E_F)$ in der Form

$$\rho(\vec{r}, E) \approx A e^{\frac{-z\sqrt{2mE}}{\hbar}} \tag{3.4}$$

entwickelt werden, wobei die Variation von A nach E klein über den Bereich ist, der zu $\rho(\vec{r})$ beiträgt. Mit

$$\rho(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{E_F} \rho(\vec{r}, E)\, dE \tag{3.5}$$

und der Integration erhalten wir $E_0 \approx \frac{E_F}{\kappa z}$. Die atomare Elektronendichte wird dabei beschrieben mit

$$\phi(r) = e^{-\kappa r} \tag{3.6}$$

Dieses Verfahren benutzt sehr rudimentäre Näherungen. Schon der Ansatz der Superposition der atomaren Elektronendichten vernachlässigt vollständig die Wechselwirkung zwischen den Atomen. Aus diesem Grund kann das Verfahren die elektronische Struktur innerhalb des Kristalls nur sehr schlecht darstellen. TERSOFF und HAMANN zeigten jedoch mit Berechnungen der (1×2)– und der (1×3)–Struktur der Gold (110)–Fläche, daß bei großem Abstand von Spitze und Probe die Ergebnisse diese Methode mit den Ergebnissen der **DFT** vergleichbar sind. Ob diese Methode auch die (111)–Fläche von Palladium und das System Schwefel auf Palladium(111) gut beschreiben kann, soll ein Vergleich zwischen Messung, **DFT**–Rechnung und Rechnung nach diesem Ansatz zeigen.

3.3 Die Dichte–Funktional–Theorie

Die elektronischen Oberflächeneigenschaften sollen in atomaren und subatomaren Dimensionen bestimmt werden, weshalb als Grundlage der in dieser Arbeit vorgestellten Rechnungen die Quantenmechanik gewählt wurde.

Als Grundgleichung der Quantenmechanik gilt die Schrödingergleichung, die wir für unser System in der zeitunabhängigen Form schreiben.

$$\mathbf{H}|\Phi>= E|\Phi> \tag{3.7}$$

Dabei hängt die Wellenfunktion Φ von allen Teilchenkoordinaten ab. Die exakte Lösung eines solchen Vielteilchensystems ist aussichtslos. Aus diesem Grund muß mit Näherungen das System so vereinfacht werden, daß es mit den heutigen Rechnersystemen in endlicher Zeit möglich ist, eine hinreichend exakte Lösung zu finden.

Einen solchen Ansatz beschreibt die **D**ichte **F**unktional **T**heorie (Englisch: **D**ensity **F**unctional **T**heory, kurz **DFT**) die von HOHENBERG und KOHN [47] und KOHN und SHAM [56] entwickelt wurde. In dieser Theorie wird das Vielteilchenproblem der Gleichung (3.7) auf die Lösung von mehreren unabhängigen Einteilchensystemen zurückgeführt. Dies geschieht, indem die Vielteilchenwellenfunktion $|\Phi>$ durch die Einteilchendichte $n(\vec{r})$ ausgedrückt wird. Sie wird definiert durch:

$$n(\vec{r}) =< \Phi| \sum_i \delta(\vec{r}-\vec{r}_i)|\Phi> \tag{3.8}$$

Hohenberg und Kohn konnten zeigen, daß die Gesamtenergie des Grundzustands E_0 ein eindeutiges Funktional dieser Einteilchendichte ist.

Mit den **Kohn–Sham–Gleichungen**

$$\begin{aligned}\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right]\phi_n(\vec{r}) &= \varepsilon_n\phi_m(\vec{r})n(\vec{r}) =< \phi| \sum_i \delta(\vec{r}-\vec{r}_i)|\phi> && (3.9)\\ V_{eff}(\vec{r}) &= \frac{V(\vec{r})+\int n(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \mu_{xc}(\vec{r})\, d\vec{r}' \quad \text{mit} \quad \mu_{xc} = \frac{\delta\, E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta\, n(\vec{r})} && (3.10)\end{aligned}$$

kann die Zustandsdichte durch ein iteratives Verfahren berechnet werden. Für die konkrete Lösung fehlt jedoch noch ein konkreter Ausdruck der *Austausch–Korrelations–Energie* $E_{xc}[n(\vec{r})]$. Dieser kann durch Näherungen bestimmt werden.

3.3.1 Die Lokale–Dichte–Näherung

In der Lokale–Dichte–Näherung (Englisch: **L**ocal **D**ensity **A**pproximation, kurz **LDA**) wird die *Austausch–Korrelations–Energie* $E_{xc}[n(\vec{r})]$ vom homogenen Elektronengas abgeleitet.

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})\, d^3 r \tag{3.11}$$

$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})$ *Austausch–Korelations–Energie* pro Elektron

Die *Austausch–Korrelations–Energie* pro Elektron wird in einer Taylor–Reihe entwickelt.

$$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r}) = \varepsilon^0_{xc}[n(\vec{r})] + \varepsilon^1_{xc}[n(\vec{r})]\ |\nabla| n(\vec{r}) + \ldots \tag{3.12}$$

Bricht man die Reihenentwicklung nach dem ersten Term ab und setzt für $\varepsilon^0_{xc}[n(\vec{r})]$ die *Austausch–Korrelations–Energie* pro Elektron eines homogenen Elektronengases der Dichte $n^h(\vec{r})$, so erhält man für das *Austausch–Korrelations–Potential*

$$\mu^{LDA}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta\, E^{LDA}_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta\, n(\vec{r})} = \varepsilon^0_{xc}(n^h)\Big|_{n^h = n(\vec{r})} + n(\vec{r}) \frac{d\ \varepsilon_{xc}(n^h)}{d\ n^h}\Big|_{n^h = n(\vec{r})} \tag{3.13}$$

Mit der Definition des Wigner–Seitz–Radius r_s als den Radius jener Kugel, die gerade eine Einheitsladung enthält

$$r_s = \left(\frac{3}{4\,\pi\, n(\vec{r})} \right)^{\frac{1}{3}}, \tag{3.14}$$

so berechnet sich das Austauschkorrelationspotential für paramagnetische Systeme nach HEDIN und LUNDQVIST [42] aus

$$\mu^{LDA}_{xc}(\vec{r}) = -2\gamma(r_s) \left(\frac{3}{4}\, n(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{mit} \quad \gamma(r_s) = 1 + 0.03683\ \ln\left(\frac{r_s + 21}{r_s} \right). \tag{3.15}$$

3.4 Die Linearkombination atomarer Orbitalen

Bei der Methode der **Linearkombination atomarer Orbitalen** (Englisch: **L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals, kurz **LCAO**) werden die Elektronenorbitale der einzelnen Atome linear kombiniert. Nur Modelle mit wenigen Atomen (bis zu 200 Atome) können nach diesem Verfahren berechnet werden. Das Verfahren eignet sich sehr gut für die Berechnung der elektronischen Struktur von Molekühlen oder Clustern. Da bei einem Kristall die elektronische Struktur jedoch durch die Ansammlung sehr vieler Atome zustande kommt, ist diese Methode nicht für Simulationen solcher Systeme geeignet.

3.5 Linearkombination ebener Wellen

Bei der **FLAPW**–Methode (Englisch: **F**ull potential **L**inerized **A**ugmented **P**lain **W**aves, kurz **FLAPW**) wird der gesamte Kristall durch eine Einheitszelle und zusätzlich periodische Randbedingungen beschrieben.

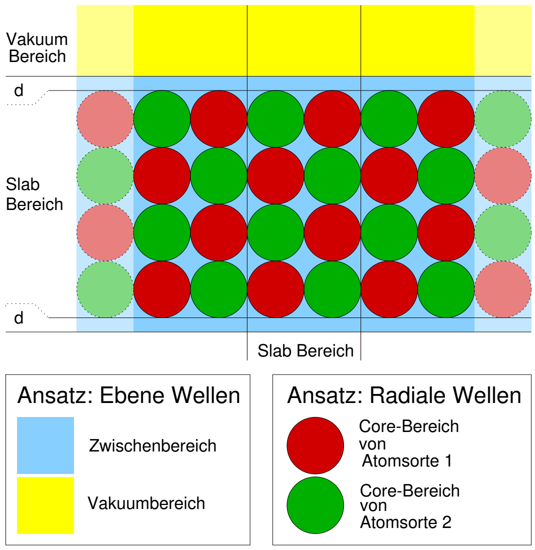


Abbildung 3.4: Skizze eines Slabs zur Definition einer Mischkristalloberfläche. Es werden die beiden Bereiche mit unterschiedlichen Ansätzen für die Wellenfunktionen gezeigt.

Für unseren Fall wird eine dünne Schicht um die Oberfläche definiert, die in alle Raumrichtungen periodisch wiederholt wird (siehe Abbildung 3.5). Diese Schicht wird **Slab** genannt. Damit lassen sich Mischkristalle, einfache Rekonstruktionen und periodisch angeordnete Adsorbatsysteme simulieren, ohne daß die Zahl der in die Berechnung einfließenden Atome zu groß wird. Systeme mit nur wenigen Atomen in der Slab–Einheitszelle können so innerhalb von wenigen Stunden auf einer Workstation berechnet werden (Die Simulation des in dieser Arbeit vorgestellten Systems wurden auf einem Pentium 166MMX mit 128MB Ram jeweils in weniger als eine Woche durchgeführt).

bei der **FLAPW**–Methode wird die Einheitszelle in unterschiedliche Bereiche unterteilt, die jeweils mit einem eigenen Ansatz für die Wellenfunktion berechnet werden. Die Zerlegung des zu berechnenden Systems hat den Vorteil, daß einerseits die **lokalisierten** und andererseits die **freien** Elektronen gleichberechtigt berücksichtigt werden können. Dabei sind die lokalisierten Elektronen, sie werden Core–Elektronen genannt, an ein Atom gebunden. Die freien Elektronen bilden das Elektronengas. Sie sind für die Bandstruktur in Metallen und Halbleitern verantwortlich und bestimmen damit auch die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Rechnungen nach der **FLAPW**–Methode wurden mit dem Programmpaket WIEN97 [13, 14] durchgeführt.

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau

Die in diese Arbeit vorgestellten Experimente benötigten in erster Linie zwei Änderungen der Meßapparatur:

- Zur Präparation der Probe mußte ein Gaseinlaßsystem entwickelt werden, das es ermöglichte, die Probe einer H_2S–Atmosphäre auszusetzen.
- Besonderheiten im Augerspektrum (siehe Abschnitt 5.3) veranlaßten dazu, weitere Experimente mit XPS durchzuführen. Dafür mußte eine Röntgenröhre angebaut werden.

In den folgenden Abschnitten werden die Komponenten der Apparatur beschrieben, die für die Messungen dieser Arbeit relevant sind.

4.1 Das Ultrahochvakuumsystem

Um die Probenoberfläche während der Messungen vor Verunreinigungen so weit wie möglich zu schützen, werden in der Oberflächenphysik alle Experimente üblicherweise unter Ultrahochvakuumbedingungen (Englisch: **U**ltra **H**igh **V**acuum kurz **UHV**) durchgeführt.

Abbildung 4.1 zeigt den schematischen Aufbau des Vakuumsystems mit den Pumpen, die zur Erzeugung des **UHV** nötig sind. Es handelt sich bei diesem System um ein Drei–Kammer–System, bei dem alle drei Kammern (Schleusenkammer, Präparationskammer und Analysenkammer) untereinander mit Pendelschiebern verbunden sind. Die Pendelschieber ermöglichen ein Abdichten der einzelnen Kammern voneinander, so daß der Druck in den Kammern unterschiedlich sein kann. Der Druck wird mit je einem Ionisationsmanometer [94] in den einzelnen Kammern überwacht. Mit einem Transfersystem können Proben und Spitzen zwischen den einzelnen Kammern im **UHV** transportiert werden. Damit ist es möglich, eine neue Probe in das **UHV**–System zu schleusen, ohne die Präparations– oder Analysenkammer zu belüften. Lediglich die Schleusenkammer muß beim Einschleusen einer Probe in die Apparatur belüftet werden.

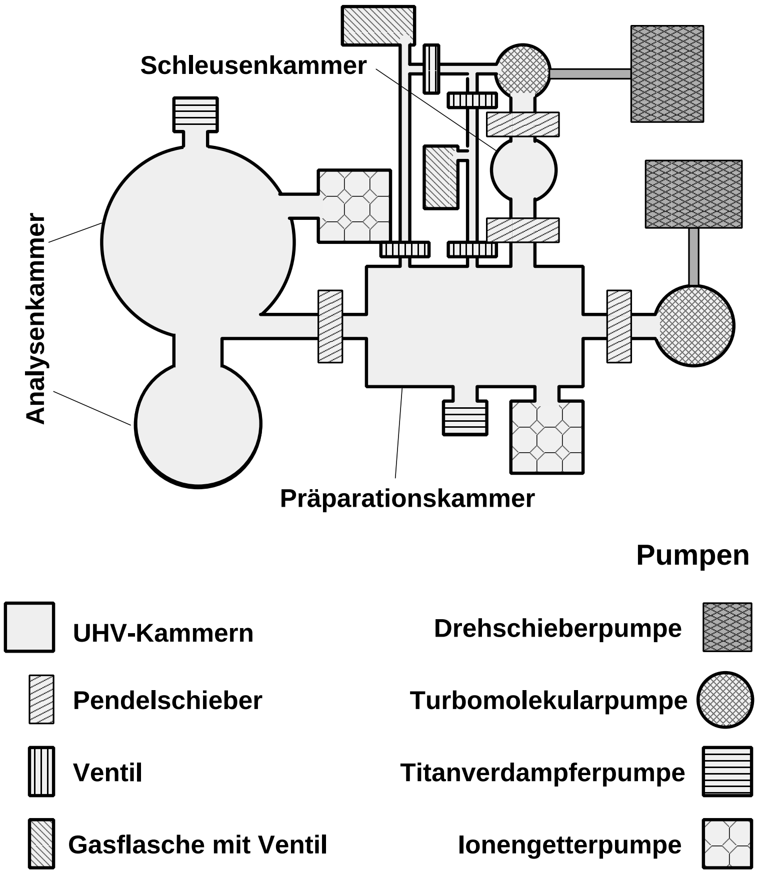


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des **UHV**–Systems. Dieses System wird durch vier unterschiedliche Arten von Pumpen evakuiert.

Drehschieberpumpe Das Vorvakuum wird durch zwei Drehschieberpumpen [7] erzeugt.

Turbomolekularpumpe Zwei Turbomolekularpumpe [8, 9] erzeugen das Vakuum in allen drei Kammern bis zu einem Druck von 10^{-8}mbar. Die kleine Turbomolekularpumpe ist im besonderen für das Evakuieren der Schleusenkammer, der Sputterleitungen und der Begasungsleitung verantwortlich. Die große Turbomolekularpumpe übernimmt das Abpumpen des Sputtergases in der Analysenkammer während des Sputterns.

Ionengetterpumpe Zwei Ionengetterpumpen [93, 95] übernehmen das Abpumpen ab einem Druck von 10^{-8}mbar in der Analysen– bzw. Präparationskammer.

Titanverdampferpumpe Zwei Titanverdampferpumpe [40] unterstützen die Ionengetterpumpen in den entsprechenden Kammern.

Eine detaillierte Beschreibung dieses **UHV**–Systems mit der Funktionsweise der einzelnen Pumpen und des Transfersystems ist in [71, 69] zu finden.

Bis zu acht Proben können in der Analysenkammer in einem Probenkarussel unter **UHV**–Bedingungen aufbewahrt werden. Sie werden bei der Präparation einer Probe in der Präparationskammer durch den geschlossenen Pendelschieber zwischen Präparations– und Analysenkammer vor Druckanstieg und somit vor Verunreinigungen geschützt.

4.2 Das RTM–Experiment

Bei dem in unserer Apparatur verwendeten **RTM** handelt es sich um ein kommerzielles Gerät der Firma **Omicron**.

4.2.1 Die Mechanik

Im Vakuum befindet sich das ***STM 1*** [71, 69]. Mit einem Piezodreibein wird die Rasterbewegung und Abstandsregulierung der Spitze über der Probe gesteuert (siehe Abbildung 4.2). Diese Anordnung ermöglicht es, Bereiche bis zu einer Größe von 8000Å×8000Å in einer Messung zu scannen. Für die Experimente an Palladium ist dieser Scanbereich vollkommen ausreichend, da die gefundenen Strukturen nicht größer als 15Å sind und bei einer typischen Meßpunktdichte von 400×400 Punkten die Strukturen nur noch bis zu einer Scangröße von 1000Å×1000Å unterschieden werden können. Größere Übersichtsmessungen liefern zwar eine Information zur Rauhigkeit der Oberfläche, atomare Strukturen können jedoch nicht aufgelöst werden, weshalb Messungen solcher Dimensionen für diese Arbeit nicht von Belang sind. Bei dem in Osnabrück verwendeten Scanner handelt es sich um eine Ausführung, bei der die Spitze auf Massepotential liegt. Die Tunnelspannung wird an die Probe angelegt, wodurch bei einer negativen Spannung die Elektronen aus den besetzten Zuständen der Probe in die unbesetzten Zustände der Spitze und bei einer positiven Spannung aus besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe tunneln. Diese Tatsache ist für die Auswertung der **RTS**–Daten wichtig und wird bei dem Vergleich von **RTM**–Messungen mit Rechnungen benötigt.

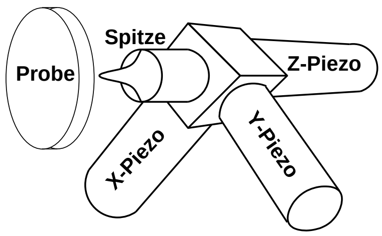


Abbildung 4.2: Skizze des verwendeten Scanners

Da dieses **RTM** schon mehrfach beschrieben wurde, möchte ich den interessierten Leser auf die an dieser Apparatur entstandenen Diplomarbeiten [16, 64, 78, 51, 58, 76, 46, 6] und Doktorarbeiten [79, 84, 15, 5, 57] verweisen. Dort sind Spitzenpräparation, Scanmodi, Annäherungsverfahren oder Piezozusammensätzung detailliert beschrieben.

Schwingungsdämpfung

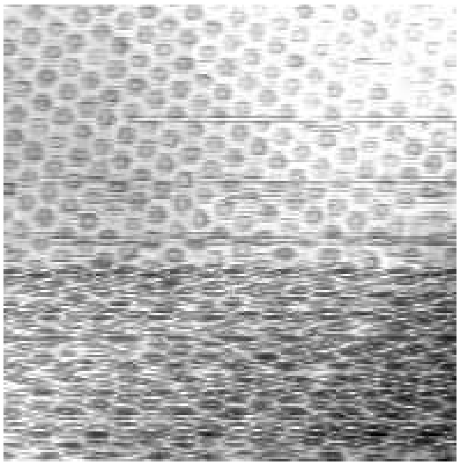


Abbildung 4.3: Darstellung einer **RTM**–Messung, bei der während der Messung das Kühlwasser für die Pumpen abgeschaltet wurde (unterer Bereich mit laufendem Kühlwasser, oben mit abgeschalteten Kühlwasser).

Um mechanische Schwingungen nicht auf das **RTM** zu übertragen, ist die Rastereinheit mit einer Wirbelstrombremse vom übrigen System entkoppelt. Zusätzlich bestehen alle elektronischen Verbindungen aus sehr dünnem Golddraht, um das Einkoppeln durch die Verbindungsdrähte zu minimieren. Damit lassen sich Schwingungen über 5Hz effektiv unterdrücken. Akustische Schwingungen (von 50Hz bis 15kHz) haben somit keinen Einfluß auf **RTM**–Messungen. Auch die mechanischen Schwingungen der Turbomolekularpumpen (15kHz bis 25kHz) haben bei stabilem Tunnelverhalten keinen Einfluß auf die Messungen. In Abbildung 4.3 ist eine Messung dargestellt, bei der das Kühlwasser während der Messung abgestellt wurde. Im unteren Bereich ist deutlich eine Überlagerung der Oberflächenstruktur durch eine Störschwingung zu erkennen, die nach dem Abschalten des Kühlwassers verschwindet.

Um das Kühlwasser abzuschalten, müssen auch die damit gekühlten Turbomolekularpumpen ausgeschaltet werden. Diese werden jedoch bei der Präparation der Probe benötigt, weshalb sie nach den **RTM**–Experimenten wieder eingeschaltet werden müssen. Dieser Vorgang dauert jedoch mehrere Stunden, so daß es nicht praktikabel ist, für jede **RTM**–Messung das Kühlwasser und die Turbomolekularpumpen auszuschalten. Aus diesem Grund zeigen einige Messungen die durch das Kühlwasser hervorgerufenen Schwingungen.

4.2.2 Die Elektronik

Während dieser Arbeit wurde die gesamte Elektronik des **RTM** umgerüstet. Die elektronische Steuerung übernimmt nun die Elektronik ***Scala Update*** von **Omicron** [72]. Angesteuert wird die Elektronik mit einer **Sparc Workstation** [74, 73]. Damit ist es möglich, Messungen mit einem Scanbereich bis zu 6000Å$\times$6000Å durchzuführen; mit der alten Elektronik konnten nur Messungen bis zu einer Maximalgröße von 2000Å$\times$2000Å aufgenommen werden.

Ein weiterer Vorteil der neuen Elektronik ist die konstante Scangeschwindigkeit einer Scanlinie. Bei dem alten System wurde die Spitze an einen Scanpunkt bewegt, dort angehalten und die Messung durchgeführt. So bewegte sich der Scanner ruckweise von Meßpunkt zu Meßpunkt, was bei ungünstigen Scangeschwindigkeiten zu einer Schwingungsanregung des Scanners führte. Dieses Problem wurde behoben, indem der Scanner nun mit einer konstanten Geschwindigkeit über die Probe geführt wird, wobei die Meßwerte durch Integration der Meßsignale während eines Meßpunktintervalls aufgenommen werden. Damit wird einerseits die Schwingungsanregung umgangen, andererseits kann mit langsamen Scangeschwindigkeiten das Signal–Rausch–Verhältnis durch eine längere Integrationszeit verbessert werden.

4.2.3 Auswertung und Darstellung von RTM– und RTS–Messungen

Zur Auswertung und Darstellung von **RTM**– und **RTS**–Messungen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Software entwickelt (siehe Abschnitt A.4). Alle hier vorgestellten Meßdaten wurden mit dieser Software aufbereitet.

4.3 Das LEED–Experiment

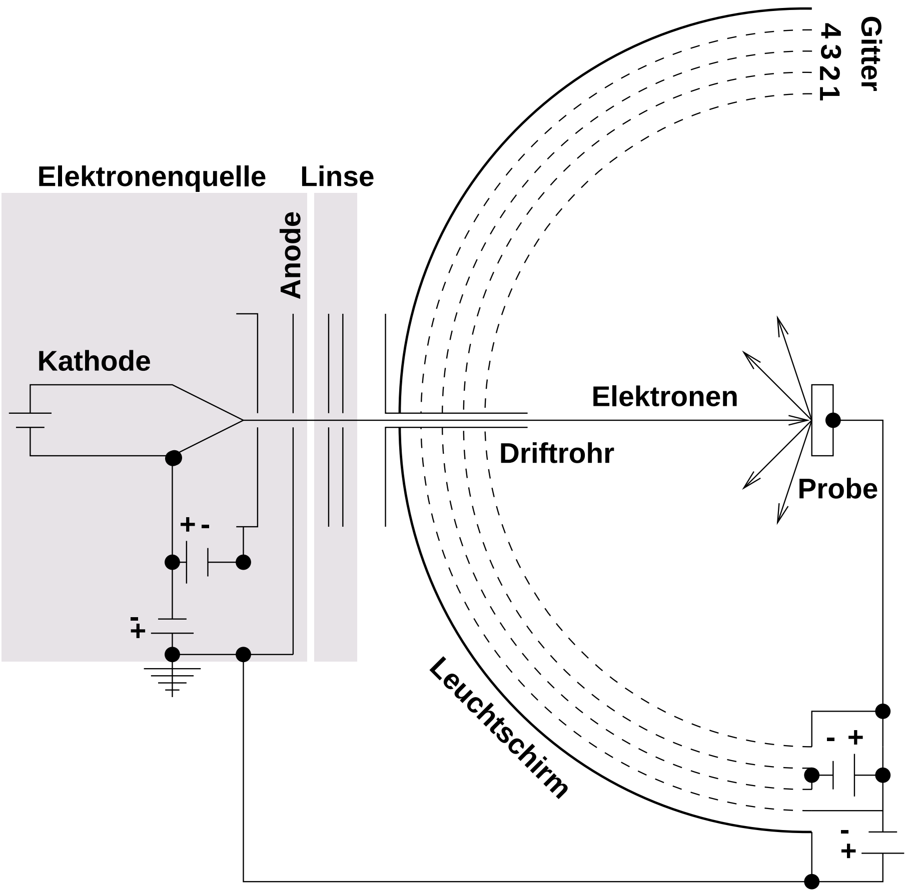


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung einer 4–Gitter **LEED**–Optik.

Abbildung 4.3 zeigt den Aufbau einer typischen 4–Gitter–**LEED**–Optik. In der Elektronenkanone wird ein monoenergetischer Elektronenstrahl erzeugt, der durch die Linsenanordnung auf die Probe fokussiert wird. An den Atomen der Probe werden die einfallenden Elektronen gestreut. Der Raum zwischen Probe und Gitter 1 ist feldfrei, da sowohl Gitter 1 als auch die Probe mit Masse verbunden sind. So wirkt in diesen Bereich keine elektrostatische Kraft auf die Elektronen. Gitter 2 und 3 liegen auf negativem Potential, um die gestreuten Elektronen von den Sekundärelektronen zu trennen. Sekundärelektronen sind in diesem Fall alle Elektronen, die bei der Streuung am Kristall einen Energieverlust erleiden. Gitter 4 liegt wiederum auf Erdpotential. Um die Elektronen am Leuchtschirm gut sichtbar zu machen, werden sie mit Hilfe einer Hochspannung zwischen Gitter 4 und dem Leuchtschirm beschleunigt. So entsteht ein Beugungsbild auf dem Leuchtschirm, das ein Abbild des reziproken Gitters der Probe zeigt [36, 99, 44]. Mit dieser Art von **LEED**–Optik ist es möglich, eine chemische Analyse der Kristalloberfläche mittels Auger–Elektronen–Spektren [62] (siehe auch Abschnitt 2.4.1) durchzuführen. Dabei wird das Energiespektrum der an der Probe reflektierten Elektronen gemessen. Die Energieselektion geschieht durch Variation der Gegenspannung an Gitter 2 und 3. Mit einem Lock–In–Verstärker wird die Stromdifferenz am Kollektor (Leuchtschirm) bei Variation der Gegenspannung aufgenommen. Die Primärenergie des Elektronenstrahls sollte für diese Messungen mindestens 3keV betragen, um eine höhere Elektronenausbeute und damit eine Verbesserung der Statistik zu erzielen.

Zur Bestimmung der Oberflächenstruktur existiert ein **LEED**–System in der Apparatur. Der Aufbau entspricht Abbildung 4.3, wobei der Radius des Leuchtschirms r_s=52mm beträgt und den Kegelausschnitt mit einem Öffnungswinkel von 90° abbildet [70]. Mit einer CCD–Kamera werden die **LEED**–Bilder direkt vom Computer erfaßt und verarbeitet. Eine Software ermöglicht die Integration mehrerer Bilder, um das Signal–Rausch–Verhältnis bei geringer Intensitäten der **LEED**–Struktur zu verbessern.

Mit Formel 2.24 und dem Radius r_s kann eine Transformation der Reflexabstände in den Realraum durchgeführt werden. Dafür muß jedoch zuvor ein Skalierungsfaktor bestimmt werden, der das Größenverhältnis zwischen realem **LEED**–Bild und dem aufgenommenen CCD–Bild beschreibt. So ist es möglich, Gitterabstände der Oberflächenstrukturen genau zu bestimmen. Mit diesen Ergebnissen kann gegebenenfalls eine Eichung der **RTM**–Messungen durchgeführt werden.

4.4 Das AES/XPS–Experiment

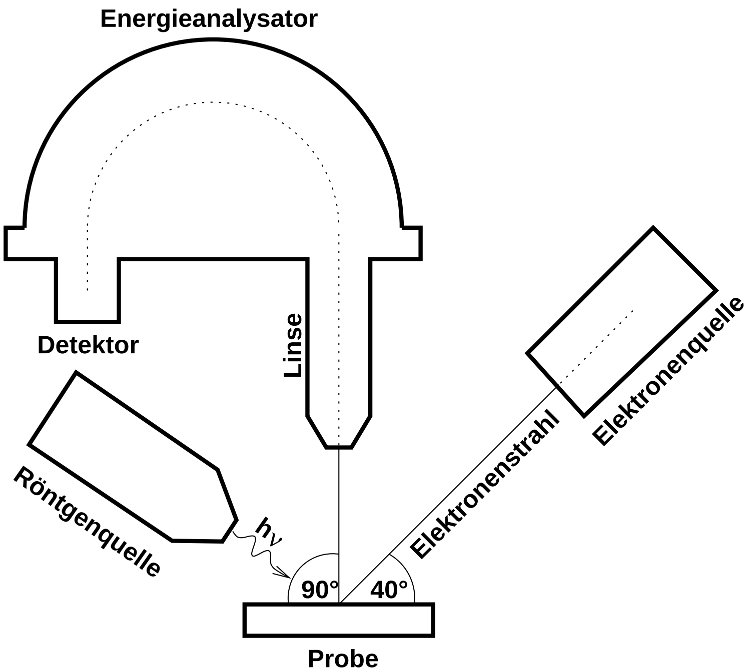


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des **AES/XPS**–Experiments.

4.4.1 Anregung der Oberflächenatome bei AES–Messungen

Zur Anregung der Oberflächenatome wird bei den **AES**–Messungen eine Elektronenkanone der Firma STAIB eingesetzt [52] Sie kann einen monoenergetischen Elektronenstrahl im Bereich von 1keV bis zu 15keV erzeugen. Dabei erhalten wir einen Probenstrom von 5μA bei 3keV und 8μA bei 10keV. Die ersten Messungen an der Palladiumprobe wurden bei einer Anregungsenergie von 3keV durchgeführt, da tabellierte Spektren nur für diese Energie vorlagen [24]. Später wurden AE–Spektren auch bei 10keV aufgenommen, da seit kurzem auch für diese Anregungsenergie tabellierte Spektren existieren. Außerdem ist die Zählrate bei höherer Anregungsenergie größer.

4.4.2 Anregung der Oberflächenatome bei XPS–Messungen

Eine Röntgenquelle wurde extra für die **XPS**–Untersuchung von adsorbiertem Schwefel auf der Pd(111)–Fläche in den experimentellen Aufbau integriert. Bei dieser Quelle wird die Röntgenstrahlung erzeugt, in dem Elektronen mit einer hohen Energie auf eine Anode eines bestimmten Materials treffen, wobei die Anodenatome in ihren K–Schalen angeregt werden. Bei der Abregung der Atome wird ein Röntgenquant emittiert, dessen Energie charakteristisch für das Anodenmaterial ist. In der hier verwendeten Röntgenquelle befinden sich zwei Anoden. Die eine besteht aus Aluminium, bei dem die Röntgenstrahlung eine charakteristische Energie von 1486.6eV besitzt. Die andere besteht aus Magnesium, bei dem die charakteristische Energie der Röntgenstrahlung 1253.6eV ist. Damit sich die Röntgenquelle im Betrieb nicht aufheizt, muß sie während der Messung gekühlt werden.

Bei den hier vorgestellten Messungen wurde die Röntgenquelle mit einer Leistung von 300W (10kV Elektronen mit einem Strom von 30mA) auf der Magnesiumanode betrieben.

4.4.3 Der Energieanalysator

Als Energieanalysator für die gestreuten Elektronen wird ein Halbkugelkondensator (Englisch: **S**pherical **C**apacitor **A**nalyzer, kurz **SCA** oder **C**oncentric **H**emispherical **A**nalyzer, kurz **CHA**) von der Firma **Physical Electronics** (Modell 10-360) [35] verwendet (siehe Abbildung 4.5). Dieser Analysator besteht aus drei Hauptkomponenten.

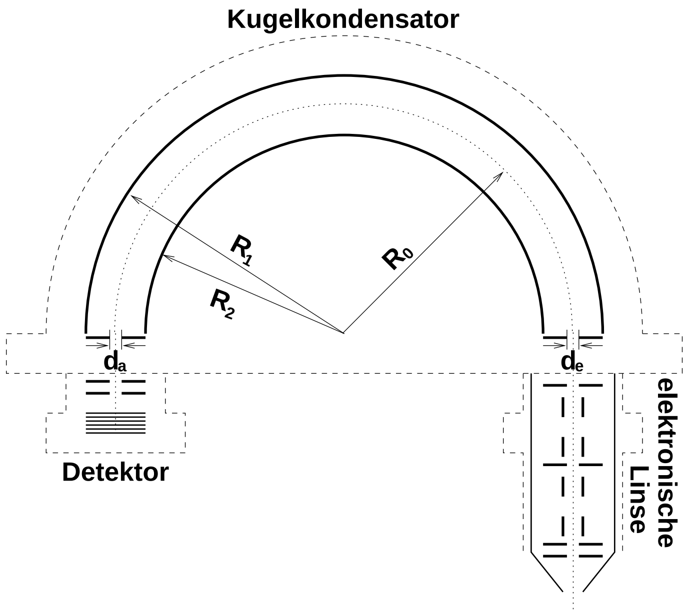


Abbildung 4.6: Aufbau eines **CHA**

- **Halbkugelkondensator**
  Die Kondensatorplatten des **CHA** haben einen mittleren Radius von $R_0 = i279,4$cm. Der Eintrittsspalt hat eine Breite von $d_i = 4$mm, der Austrittsspalt eine Breite von $d_a = 4$mm. Die Basisauflösung eines solchen Halbkugelkondensators bei der Energieanalyse von geladenen Teilchen wird beschrieben durch:

$$\frac{\Delta E_b}{E} = \frac{d_e + d_a}{2R_0} + (\Delta\alpha)^2 = \quad \text{energieunabhängig} \tag{4.1}$$

- **Linse**
  Zur Fokussierung der Elektronen auf den Eingangsspalt wird eine **AL–02 4–Element–Linse** verwendet. Diese Linse führt zusätzlich eine Vorauswahl der Elektronen nach ihrer Energie durch, so daß die Hintergrundintensität durch Sekundärelektronen, die in den Halbkugelschalen von Elektronen mit viel zu hoher Energie erzeugt werden, verringert wird. Die Energie der zu analysierenden Elektronen kann mit Hilfe einer Beschleunigungsspannung in dieser Linse verändert werden. Diese Möglichkeit wird in den unterschiedlichen Betriebsmodi dazu genutzt, um entweder die Auflösung des Analysators oder die Empfindlichkeit zu optimieren.

- **Detektor**
  Nach der Energieauswahl lösen die Elektronen in einem Einkanaldetektor Impulse aus.

4.4.4 Betriebsmodi des Analysators

Der Analysator kann in zwei unterschiedlichen Modi betrieben werden. Diese unterscheiden sich in der Energieauflösung.

- **Modus konstanter Transmissionsenergie**
  Im Modus konstanter Transmissionsenergie (Englisch: **F**ixed **A**nalyzer **T**ransmission, kurz **FAT**–Modus) wird der Spannungsunterschied zwischen den Kugelkondensatorplatten konstant gehalten. Die Energieselektion geschieht durch einen Abbremsvorgang der Elektronen in der elektronischen Linse. Damit ist sowohl die Durchlaßenergie des Halbkugelkondensators als auch die Energieauflösung $\Delta E = c$ über den gesamten Energiebereich konstant.

  Dieser Modus wird üblicherweise für **XPS**–Messungen benutzt, da die **XPS**–Linien eine hohe Intensität haben und sehr schmal sind. So ist es in diesem Modus möglich, Linien die weniger als 1eV voneinander getrennt sind, als einzelne Maxima aufzulösen. Auch für die Auswertung der chemischen Verschiebungen ist eine hohe Auflösung des Analysators wichtig. Aus diesem Grund sind die tabellierten **XP**–Spektren im **FAT**–Modus gemessen worden.

- **Modus konstanter Verhältnisse**
  Im Modus konstanter Verhältnisse (Englisch: **F**ixed **R**etard **R**atio, kurz **FRR**) ist das Verhältnis zwischen der Durchlaßenergie des Halbkugelkondensators und der Abbremsenergie in der elektronischen Linse konstant. Dabei kann die Energieauflösung des Analysators durch $\Delta E = \frac{c}{E}$ beschrieben werden.

  Dieser Modus wird normalerweise bei **AES**–Messungen eingesetzt, da die Auger–Elektronen wegen ihrer Entstehungsgeschichte eine relativ breite Energieverteilung besitzen, und so keine hohe Detektorauflösung benötigt wird. Aus diesem Grund sind die tabellierten **AE**–Spektren in dem **FRR**–Modus gemessen worden.

4.5 Schwefelbegasung

Zur Adsorption von Schwefel auf Kristalloberflächen im **UHV** werden in der Literatur zwei unterschiedliche Verfahren beschrieben.

4.5.1 Verdampfung von Schwefelpulver

Zum einen gibt es die Adsorption von aus einem Tiegel verdampften Schwefelpulver. Problematisch bei dieser Methode ist der hohe Dampfdruck des Schwefelpulvers im Vakuum. Damit ist es nicht möglich, definierte **UHV**–Bedingungen in der Schwefelbegasungskammer zu erzeugen, was zu Verunreinigungen der Probe bei der Adsorption führen kann. Ein weiteres Problem bei diesem Verfahren ist, das nicht einzelne Schwefelatome, sondern ganze Schwefelcluster verdampft werden. Dadurch können wir nicht mehr von einer gleichmäßigen statistischen Verteilung des Schwefels auf der Oberfläche bei der Adsorption ausgehen, wodurch die schwefelinduzierten Oberflächenstrukturen beeinflußt werden können. Da wir jedoch besonderen Wert auf die Vergleichbarkeit von Adsorptions– und Segregationsstrukturen legen, kommt dieses Verfahren der Schwefeladsorption für unsere Versuche nicht in Frage.

4.5.2 Adsorption von H_2S

Eine weitere Möglichkeit der Schwfeladsorption ist die Adsorption von H_2S–Gas auf der Kristalloberfläche. Diese Methode kann nicht bei jedem Kristall zum Einsatz kommen, da bei der Adsorption die Wasserstoffatome von dem Schwefelatom des H_2S–Moleküls abgespalten werden müssen. Daraufhin sollte der Wasserstoff von der Oberfläche desorbieren. Bei einem Palladiumkristall geschieht das bei 300K, so daß diese Methode für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente gut geeignet ist.

Problematisch mit dem Umgang von H_2S ist die hohe Toxikationsgefahr, der geringe Zündpunkt, die Explosionsgefahr und die Agressivität des Gases. Aus diesem Grund müssen bei der Verwendung von H_2S besondere Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden. Nachfolgend soll die Begasungseinheit vorgestellt und auf besondere Gefahren und Sicherheitsmaßnahmen hingewiesen werden.

4.5.3 Die H_2S–Begasungseinheit

H_2S–Gas ist sehr giftig. Schon geringe Mengen davon können die Atemwege verätzen.

Die H_2S–Begasungseinheit wurde so konzipiert, daß bei korrekter Bedienung kein Gas austreten kann und die Komponenten möglichst wenig dem reaktiven Gas ausgesetzt werden. Aus diesem Grund wurden die Ventile so angebracht, daß der Teil der Begasungseinheit, in dem während der Begasungsphase ein hoher H_2S–Druck herrscht (ca. 0.5Bar), danach vollständig mit Stickstoff gespült werden kann. Ein Druck unter einem Bar wurde gewählt, damit auch bei einem Leck in der Begasungseinheit das Gas nicht unkontrolliert aus der H_2S–Gasflasche in das Labor strömen kann.

Vorbeugungsmaßnahmen zur Gefahrenminimierung

Der Aufbau der Begasungseinheit und die Begrenzung des H_2S-Gasdrucks auf unter 1Bar sind wichtige Maßnahmen zur Gefahrenminimierung bei der Begasung.

H_2S–Gas ist farblos und hat einen sehr intensiven Geruch. Für den Menschen kann schon eine kleine Menge davon tödlich sein, wird sie eingeatmet. Eine Vergiftung wird durch Übelkeit, Hautreizungen, Augenbrennen, Schwindel und bei stärkeren Vergiftungen durch Ohnmacht angezeigt. In geringen Mengen kann es durch seinen intensiven Geruch nach faulen Eiern erkannt werden. Wird es jedoch in einer größeren Dosis eingeatmet, so verätzt es sofort die Geruchsknospen in der Nase und es ist nicht mehr möglich, über den Geruch das Gas festzustellen. Aus diesem Grund wurde die H_2S–Begasung immer unter Anwesenheit einer weiteren Person durchgeführt, die in einem größeren Abstand zur Begasungseinheit stand, so daß das gegebenenfalls durch undichte Stellen austretende H_2S–Gas dort in einer geringeren Konzentration auftritt und über den Geruchssinn wahrgenommen werden kann.

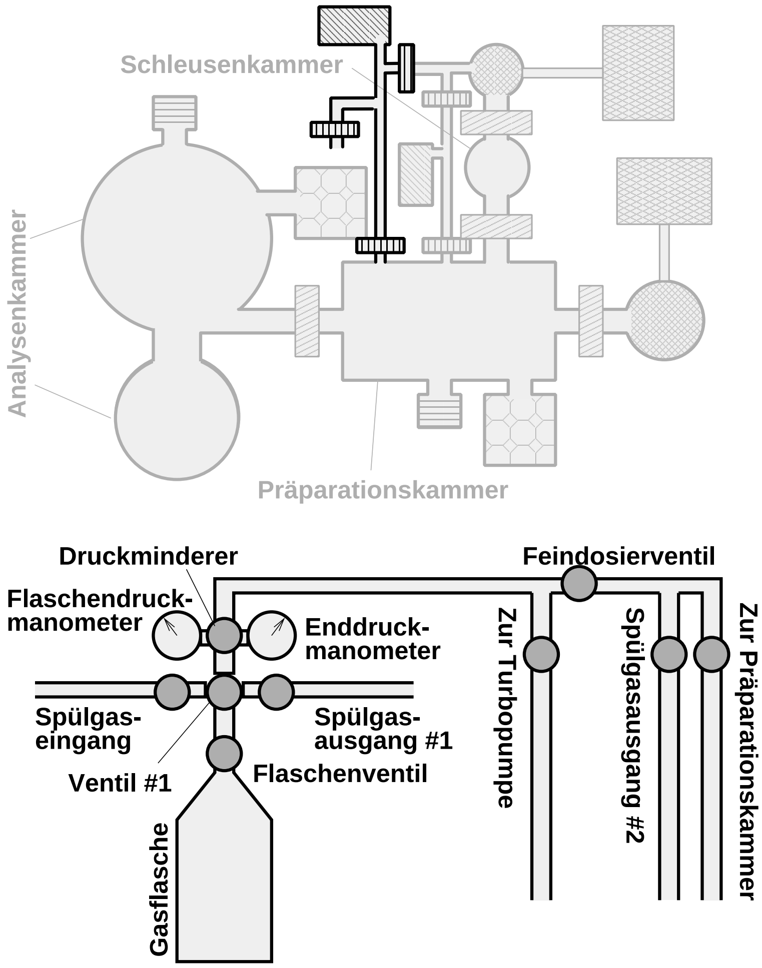


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der H_2S–Begasungseinheit. Im oberen Teil der Zeichnung ist das gesamte Vakuumsystem dargestellt, wobei die Schwefelbegasungseinheit hervorgehoben ist. Unten ist die Begasungseinheit detailliert dargestellt.

Die H_2S–Begasung

Zur Vorbereitung der Begasung wird der Kristall in die Präparationskammer transferiert und Titanverdampferpumpe und Ionengetterpumpe in der Präparationskammer abgeschaltet. Vor dem Einlassen des Gases muß die Begasungseinheit bis zum Flaschenventil evakuiert werden, um die Verunreinigungen des H_2S–Gases zu minimieren. Dies geschieht über die kleine Turbomolekularpumpe. Dabei müssen das Ventil zur Turbopumpe, das Feindosierventil, der Druckminderer und das Ventil #1 geöffnet, alle anderen Ventile der Begasungseinheit geschlossen sein. Zur Begasung muß das Ventil zur Pumpe, das Feindosierventil, der Druckminderer und das Ventil #1 geschlossen, das Ventil zur Präparationskammer geöffnet werden. Beim Öffnen des Ventils zur Präparationskammer kann der Druck in der Begasungseinheit durch den Druckabfall in der Präparationskammer abgeschätzt werden. Nach dem Öffnen sollte der Druck in der Präparationskammer nicht mehr als 1×10^{-8}mBar betragen. Bevor das Gasflaschenventil geöffnet wird, muß aus Sicherheitsgründen die Verbindung zum Spülgas und zu den beiden Spülgasausgängen überprüft werden. Danach kann das Flaschenventil geöffnet und H_2S–Gas bis zum Ventil #1 eingelassen werden. Die Gasmenge zwischen Flaschenventil und Ventil #1 reicht aus, um den Rest der Begasungseinheit mit dem Gas zu fluten, so daß das Flaschenventil schon wieder geschlossen werden kann. Nun wird das Ventil #1 geöffnet und mit dem Druckminderer wird ein Druck von 0.5Bar (abzulesen auf dem Enddruckmanometer) eingestellt. Damit ist die Begasungseinheit mit H_2S–Gas gefüllt. Mit dem Feindosierventil kann nun die Präparationskammer bis zu dem gewünschten Begasungsdruck mit H_2S geflutet werden.

Spülen der H_2S–Begasungseinheit

Nach jedem Begasungszyklus sollte die Begasungseinheit gespült werden, um sie vor Korrosion zu schützen. Dafür muß das Ventil zur Präparationskammer geschlossen werden. Auf der Spülgaseingangsleitung muß ein Druck von $1,8$Bar Stickstoff als Spülgas eingestellt werden. Aus Sicherheitsgründen sollte noch einmal überprüft werden, daß das Flaschenventil geschlossen ist.

Zu Beginn muß der Bereich zwischen Flaschenventil und Druckminderer gespült werden, da dieser Bereich einen hohen H_2S–Druck enthält. Dafür muß das Ventil zum Spülgasausgang #1 und danach das Spülgaseingangsventil geöffnet werden. Der Spülvorgang sollte mindestens eine Minute dauern. Danach wird der Spülgasausgang #1 geschlossen.

Der verbleibende Teil der Spüleinheit wird gespült, indem der Spülgasausgang #2, der Druckminderer und das Feindosierventil geöffnet wird. Dieser Spülvorgang sollte wiederum mindestens eine Minute dauern.

Nach dem Spülvorgang müssen die Pumpen der Präparationskammer wieder in Betrieb genommen werden.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

Zur Untersuchung von adsorbatinduzierten Strukturen auf einer Einkristalloberfläche ist es nötig, eine reine Einkristalloberfläche zu präparieren und zu charakterisieren, bevor das Adsorbat aufgebracht wird. Schon bei der Untersuchung der reinen Oberfläche sollten die Methoden eingesetzt werden, die später auch für die Charakterisierung der kontaminierten Oberfläche vorgesehen sind.

Speziell Experimente mit dem **RTM** zeigen häufig lokale Verunreinigung oder Unordnung auf der Oberfläche, obwohl **LEED**–Bilder eine gut geordnete Struktur zeigen und **AE**–Spektren auf keine Verunreinigung mehr hinweisen. Die Unempfindlichkeit von **LEED** kann darauf zurückgeführt werden, daß diese Methode über einen großen Bereich der Probenoberfläche mittelt und nicht periodisch auftretende Strukturen nur eine geringfügig erhöhte Hintergrundintensität bewirken. Die Nachweisempfindlichkeit von Verunreinigungen mit **AES** wird durch die Untergrundintensität begrenzt. Für übliche Verunreinigungen wie mit Kohlenstoff oder Sauerstoff liegt sie im Bereich von 1%. Das bedeutet, auf einer Fläche — bestehend aus 10×10 Atomen, kann sich ein Fremdatom befinden, ohne daß diese Verunreinigung mit **AES** nachgewiesen werden kann. Es ist jedoch bekannt, daß viel geringere Kontaminationsmengen die Strukturen auf der Oberfläche beeinflussen können. So wird beispielsweise die (7×7)–Struktur der Silizium (111)–Fläche durch geringe Mengen an Metallverunreinigungen ($< 0.1\%$) zerstört.

5.1 Die Palladium (111)–Fläche

Die Präparation der Probe ist in der Oberflächenphysik äußerst wichtig, um ein gut definiertes System zu erhalten. Aus diesem Grund wird viel Aufwand getrieben, um die Oberfläche zu reinigen und während der Messungen sauber zu halten. Bei Metalloberflächen wird häufig eine Standardpräparation angewandt. Zunächst wird die Oberfläche mit Edelgasionen einer kinetische Energie im Bereich von 500eV-2000eV beschossen. Dieser Vorgang wird „*Ionenzerstäuben*" oder „*sputtern*" genannt. Dabei werden die Atome der obersten Atomlagen abgetragen. Die Oberfläche ist so zwar von den Fremdadsorbaten befreit, sie wird bei dieser Behandlung jedoch rauh. Um die Rauhigkeit der Oberfläche zu verringern, muß die Temperatur der Probe einige Zeit lang erhöht werden (auch *ausgeheilt* genannt). Dabei wird die Beweglichkeit der Oberflächenatome erhöht, so daß sie die Position minimaler Energie einnehmen können (Grundzustandsstruktur der Oberfläche).

5.1.1 Meßvorbereitungen

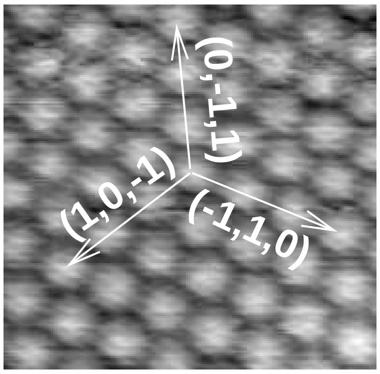


Abbildung 5.1: **RTM**–Bild der atomar aufgelösten Pd(111)–Fläche und Darstellung der niedrig indizierten Richtungen in der Oberfläche. Parameter: $-0,1$V, $1,5$nA, 25nm/s, $(1,8\text{nm}\times 1,8\text{nm})$

Vor jeder Meßreihe, oder mindestens jeden zweiten Tag, wurde die Probe durch Sputter–Heiz–Zyklen gereinigt. Damit sollte vermieden werden, daß die Untersuchungen an einer verunreinigten Oberfläche durchgeführt werden. Zusätzlich wurde mittels **AES**–Messungen der Erfolg des Ionenzerstäubens kontrolliert und **LEED**–Messungen wiesen nach, daß das Ausheilen zu einer gut geordneten Oberfläche führte. Da frühere Experimente an dem Kristall zeigten, daß ab einer Temperatur von 820K Schwefel aus dem Volumen des Kristalls an die Oberfläche segregiert, mußte die Ausheiltemperatur unter diesem Wert bleiben. Damit eine mittlere Terrassengröße von 300Å×300Å erzielt werden konnte, wurde die Probe bei einer Temperatur von 720K mindestens zwei Stunden ausgeheilt. Nach Ausheilzeiten von 24 Stunden und einer Temperatur von 750K konnten Terrassengrößen von mehr als (4000Å×4000Å) mit dem **RTM** beobachtet werden.

5.1.2 Stufenkanten auf der Palladium (111)–Fläche

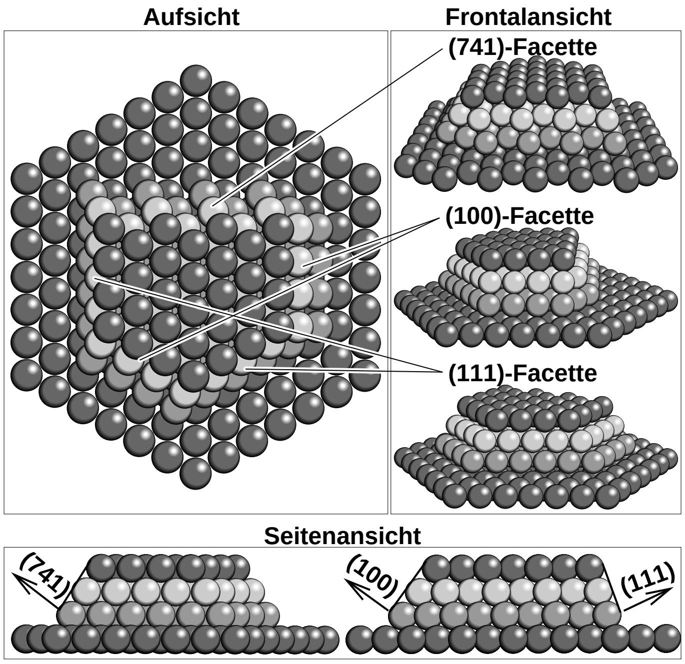


Abbildung 5.2: Kugelmodell unterschiedlicher Facetten von Stufenkanten auf der (111)–Fläche.

Ein fcc–Platz der (111)–Fläche eines fcc–Kristalls definiert die Adsorptionsposition, die auch ein Substratatom einnehmen würde. Diese Position hat kein Substratatom in der zweiten Lage unter sich. Erst in der dritten Lage wiederholen sich die Atompositionen. Wir sprechen bei der (111)–Fläche der fcc–Kristalle von einer abc–Stapelfolge. Bei der (110)–Fläche eines hcp–Kristalls wiederholen sich die Atompositionen in jeder zweiten Lage. Diese Struktur wird ab–Stapelfolge genannt. Aus diesem Grund werden die Adsorptionspositionen mit einem Substratatom in der zweiten Lage unter sich als hcp–Adsorptionsplätze bezeichnet. Der Unterschied zwischen fcc– und hcp–Plätzen wird auf der (111)–Fläche somit durch die Atomposition der zweiten Lage bestimmt.

Um bei dem Kristall die fcc–Adsorptionsplätze von den hcp–Adsorptionsplätzen in **RTM**–Messungen unterscheiden zu können, ist es hilfreich, die Stufenkanten genau zu betrachten. Sie liefern Informationen zur Identifikation der unterschiedlichen Adsorptionspositionen.

Auf der fcc (111)–Fläche existieren drei unterschiedliche Facettenstrukturen der Stufenkanten.

- **Die (111)–Facette**
  Die (111)–Facette hat einen Winkel von 71° zur (111)–Fläche. Sie wird durch eine (111)–Fläche gebildet und weist damit eine dichte Packung auf. Der Unterschied zwischen den Atompositionen der oberen und unteren Terrasse beträgt $1/3$ des Abstands der nächsten Nachbarn senkrecht zu der Stufenkante in Richtung der oberen Terrasse und $1/2$ Ebenenabstand der (111)–Fläche senkrecht zu der Stufenrichtung.

- **Die (741)–Facette**
  Die (741)–Facette hat eine relativ offene Stufenstruktur. Sie wird durch eine (741)–Fläche gebildet, die um 53° zur (111)–Fläche in $\langle 1, 0, \bar{1} \rangle$–Richtung geneigt ist. Dieser Facettentyp tritt bei den Stufenkanten auf, die senkrecht zu den Kettenrichtungen der (111)–Fläche verlaufen.

- **Die (100)–Facette**
  Die (100)–Facette hat einen Neigungswinkel von 55° zur (111)–Fläche. Der Unterschied zwischen den Atompositionen der oberen und unteren Terrasse beträgt $2/3$ des Abstands der nächsten Nachbarn senkrecht zu der Stufenkante in Richtung der oberen Terrasse.

Eine Stufenkante auf der ausgeheilten fcc–(111)–Fläche kann folgende Richtungen haben:

$$\begin{array}{llll}
\text{(111)–Facette} & \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \\
\text{(741)–Facette} & \pm \begin{pmatrix} -2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, & \pm \begin{pmatrix} 1 \\ -2 \\ 1 \end{pmatrix}, & \pm \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -2 \end{pmatrix} \\
\text{(100)–Facette} & \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}
\end{array}$$

Bei dieser Beschreibung befindet sich die höhere Terrasse immer auf der rechten Seite (siehe Abbildung 5.3).

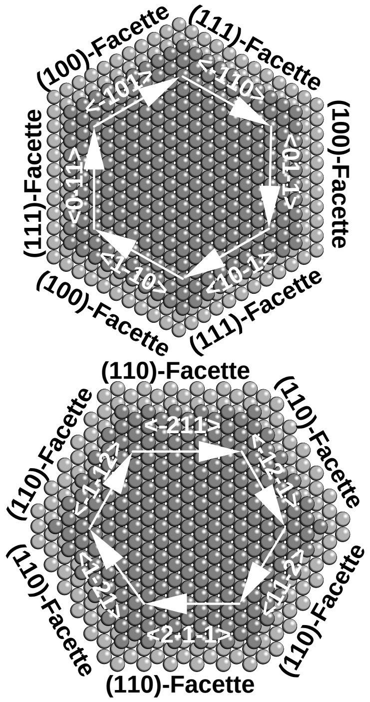


Abbildung 5.3: Richtungen der Stufenkanten auf der (111)–Fläche.

5.1.3 Identifikation der Adsorptionsplätze

Verschiedene Adsorptionsplätze

Auf der (111)–Fläche eines fcc–Kristalls können Adsorbatatome vier unterschiedliche Adsorptionspositionen einnehmen (siehe Abbildung 5.4):

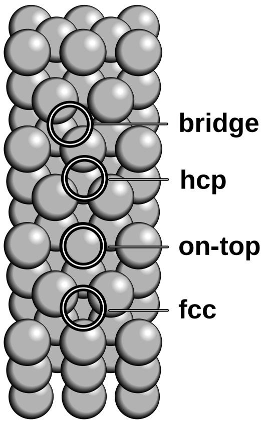


Abbildung 5.4: Adsorptionsplätze auf der fcc–(111)–Fläche.

- **fcc–Adsorptionsposition:**
  Unter einem fcc–Adsorptionsplatz befindet sich eine identische Atomposition erst in der dritten Lage. Diese Position würde auch ein Substratatom auf der Oberfläche einnehmen. Ein fcc-Adsorptionsplatz ist dreifach koordiniert.

- **bcc–Adsorptionsposition:**
  Neben den fcc–Adsorptionsplätzen existiert auf der (111)–Fläche eines fcc–Kristalls noch ein weiterer Typ von Adsorptionsplätzen, der dreifach koordiniert ist. Er wird hcp–Adsorptionsplatz genannt. Unter einem hcp–Adsorptionsplatz befindet sich schon in der zweiten Lage eine identische Atomposition.

- **bridge–Adsorptionsposition:**
  Der zweifach koordinierte Adsorptionsplatz wird bridge–Platz genannt. Er befindet sich zwischen zwei Atomen der Kristalloberfläche.

- **on–top–Adsorptionsposition:**
  Der einfach koordinierte Adsorptionsplatz wird on-top–Platz genannt. Er befindet sich direkt über einem Atom der Kristalloberfläche.

Identifikation der Adsorptionsplätze aus RTM–Messungen

Zur Identifikation der Adsorptionsplätze auf der reinen Palladium (111)–Fläche betrachten wir eine **RTM**–Messung, die zwei Terrassen getrennt durch eine Stufe zeigt (siehe Abbildung 5.5). Eine Höhenlinie zeigt einen mittleren Höhenunterschied der beiden Terrassen von $2,2$Å, was einem Ebenenabstand von zwei aufeinander folgenden (111)–Ebenen von Palladium entspricht. Die Stufenkante verläuft entlang der Hauptrichtungen des Kristalls. Die Kantenatome sind in dieser Messung nicht aufgelöst. Vermutlich ist die Form der Tunnelspitze der Grund für die schlechte Auflösung an den Stufenkanten. Ein anderer Grund für die geringe Auflösung der Stufenkante kann eine erhöhte Mobilität der Stufenkantenatome sein. Ohne Beiträge durch Spitzen–Oberflächen–Wechselwirkung wäre die hohe Mobilität entlang jeder Hauptrichtung gleich. In Abbildung 5.5 ist jedoch zu erkennen, daß die $\langle\bar{1},0,1\rangle$–Richtung besser aufgelöst wird als die $\langle 1,\bar{1},0\rangle$–Richtung.

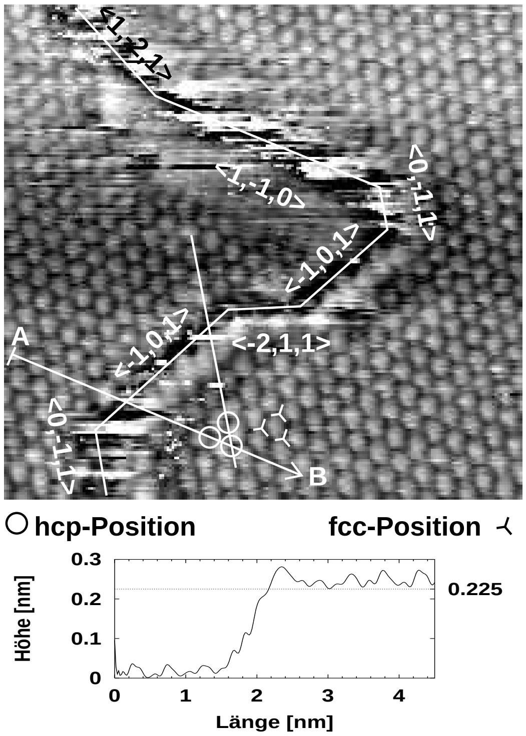
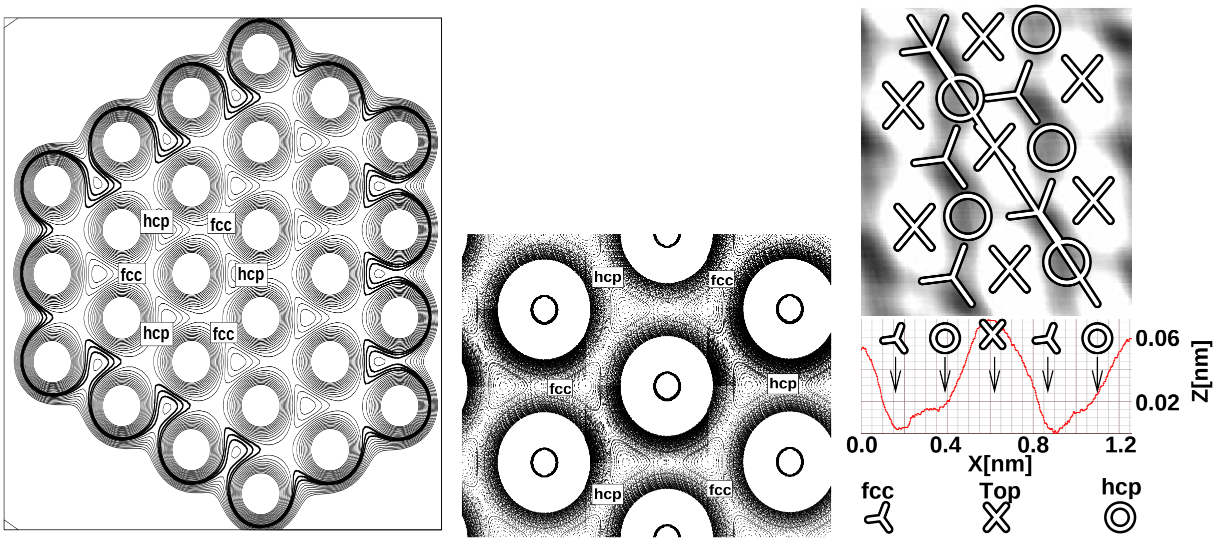


Abbildung 5.5: **RTM**–Bild einer Stufe der atomar aufgelösten Pd(111)–Fläche. Linien entlang der Ketten der unteren Terrasse verlaufen zwischen den Ketten der oberen Terrasse. Schnitte entlang der $\langle\bar{2},1,1\rangle$–Richtung zeigen eine Phasendifferenz von $0,09$nm (das entspricht $1/3$ $a_{Oberfläche}$). Parameter: $-0,1$V, $1,5$nA, 50nm/s, $(4,6$nm$\times 4,6$nm$)$

Eine Methode zur Unterscheidung der Adsorptionsplätze aus **RTM**–Messungen ist die Betrachtung der Stufenkanten selbst. Die unterschiedlichen Facettentypen geben einen eindeutigen Hinweis auf die Position der einzelnen Plätze (siehe Abschnitt. 5.1.2). Üblicherweise ist es bei **RTM**–Messungen unmöglich, die untere Terrasse direkt neben einer Stufenkante atomar aufzulösen. Auch bei den Messungen zu dieser Arbeit konnte die untere Terrasse direkt neben einer Stufenkanten nicht atomar aufgelöst werden. Aus diesem Grund müssen andere Methoden zur Identifikation der Adsorptionsplätze herangezogen werden.

Dabei wird zur Bestimmung eines hcp–Adsorptionsplatzes auf der oberen Terrasse eine Position gesucht, unter der sich in der zweiten Lage ein Atom befindet. In Abbildung 5.5 wird eine hcp–Position durch die Extrapolation von Kettenrichtungen und Position der Atome der unteren Terrasse auf die obere Terrasse mittels *Kreuzpeilung* bestimmt. Bei unveränderter Meßgeometrie und Kristallstruktur befinden sich die fcc–Adsorptionsplätze links neben einem Atom in der ersten Substratlage. Folglich sind die übrigen dreifach koordinierten Adsorptionsplätze hcp–Plätze. Die in Abbildung 5.5 eingezeichneten Richtungen sind ebenfalls das Ergebnis dieser Betrachtung.

Identifikation der Adsorptionsplätze direkt aus einer RTM–Messung



(a) Mit der **LCAO**–Methode berechnete Elektronendichte über der (111)–Fläche eines Palladium–Clusters bestehend aus 52 Atomen [15]. Die abgebildete Zustandsdichte ist die Summe der Zustände im Energiebereich von -0.6eV bis 0.0eV relativ zur Fermikante.

(b) Mit der **FLAPW**–Methode berechnete Elektronendichte über einer Pd(111)–Fläche. Eingezeichnet sind die fcc– bzw. hcp–Adsorptionsplätze. Die abgebildete Zustandsdichte ist die Summe der Zustände im Energiebereich von -0.1eV bis 0.0eV relativ zur Fermikante.

(c) **RTM**–Bild der sauberen Pd(111)–Fläche (gefiltert mit einem *Low–Pass*–Filter zur Beseitigung von Störfrequenzen). Parameter: $-0{,}01$V, $1{,}5$nA, 15nm/s, $(1{,}0\text{nm} \times 1{,}0\text{nm})$

Abbildung 5.6: Unterscheidung der Adsorptionspositionen aus dem Vergleich zwischen **RTM**–Messungen und berechneten Elektronendichten.

Sowohl die **LCAO**–Rechnungen (siehe Abschnitt 3.4), als auch die **FLAPW**–Rechnungen (siehe Abschnitt 3.5) eines **SLAB**'s der reinen Pd(111)–Fläche zeigen, daß die hcp–Adsorptionsplätze eine höhere Elektronendichte besitzen als die fcc-Adsorptionsplätze (siehe Abbildung 5.6(a),(b)).

Bei geeigneten Scanparametern – die Spitze muß sehr dicht über die Oberfläche gerastert werden, sollten sich auch in **RTM**–Messungen diese Unterschiede zeigen. Abbildung 5.6(c) zeigt ein **RTM**–Bild der reinen Pd(111)–Fläche, bei dem die Unterschiede zwischen fcc– und hcp–Adsorptionsplätzen erkennbar sind. Die Mulde links neben einem Atom ist tiefer, als die rechts daneben. Dies bedeutet, daß links neben den Atomen (fcc–Plätze) die Adsorptionsplätze eine geringere Elektronendichte haben als die rechts neben den Atomen (hcp–Plätze).

Identifikation der Adsorptionsplätze aus LEED–Messungen

Die in den letzten beiden Abschnitten bestimmte Orientierung der Stapelreihenfolge kann ohne weitere Messungen nicht für den gesamten Kristall verallgemeinert werden, da dieser durch Verwerfungen mehrere Domänen besitzen kann, die sich in der Stapelreihenfolge unterscheiden. Aus diesem Grund wurden **LEED**–Messungen zur Identifizierung der Adsorptionsplätze herangezogen. Diese sollen Informationen, gemittelt über die Kristalloberfläche, zu den Adsorptionsplätzen liefern.

Dabei ist hilfreich, daß die (111)–Fläche eine sechszählige Symmetrie hat. Betrachtet man jedoch mehrere (111)–Flächen übereinander mit der abc–Stapelfolge eines fcc–Kristalls, so zeigt sich ein Symmetriebruch womit die effektive Symmetrie dreizählig ist (Symmetrie des Volumens betrachtet in $\langle 111 \rangle$–Richtung). Deswegen haben **LEED**–Messungen der fcc (111)–Fläche zwei unterschiedliche Reflexintensitäten (siehe Abbildung 5.7).

Der Vergleich von **LEED**–Messungen mit den **LEED**–Rechnungen (siehe Abschnitt 3.1.1) ergibt die Orientierung der unterschiedlichen Facetten (siehe Abbildung 5.7). Damit können die verschiedenen Adsorptionsplätze identifiziert werden.

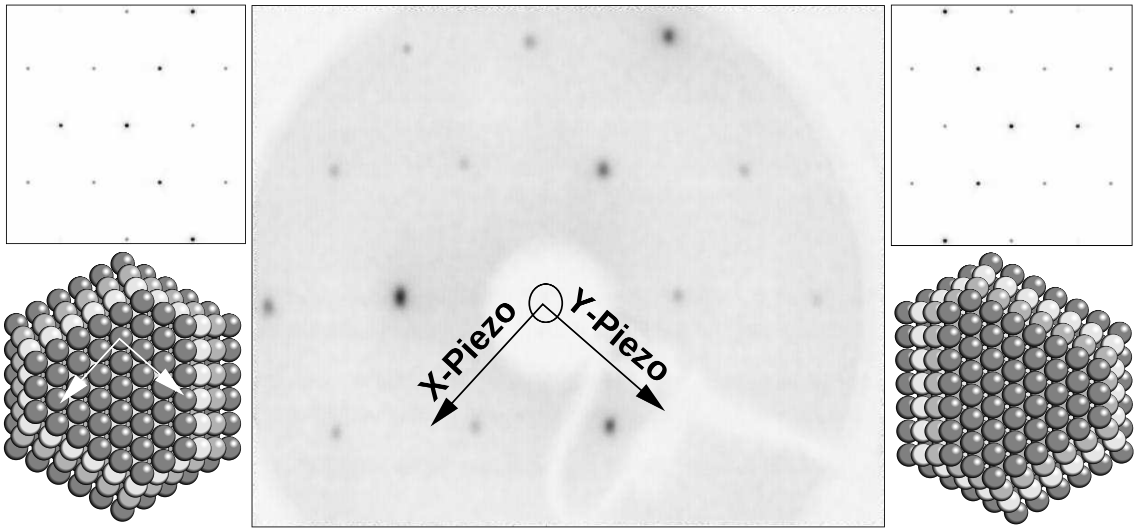


Abbildung 5.7: Bestimmung der Krisallrichtungen mit **LEED**–Messungen. Zur Bestimmung der Kristallrichtungen mit Hilfe einer **LEED**–Messung der Palladium (111)–Fläche wurden Simulationsrechnungen durchgeführt. Diese sind links und rechts dargestellt. Unter jeder Modellrechnung befindet sich ein Kugelmodell der berechneten Struktur. Die linke Rechnung entspricht der Messung, da die Positionen der Maxima gleicher Intensität übereinstimmen. Die Messung wurde mit Elektronen einer Primärenergie von 352eV aufgenommen. Die Simulationen wurden mit einer Elektronenenergie von 355eV durchgeführt. Die Differenz von 3eV beschreibt den Energiegewinn der Primärelektronen durch Bildladungseffekte. Im **LEED**–Bild sind zusätzlich die Richtungen der **RTM**–Piezos eingezeichnet, damit ein Vergleich mit den **RTM**–Ergebnissen ermöglicht wird.

Unter Berücksichtigung der experimentellen Anordnung (**RTM**–Messungen werden um 135° im Uhrzeigersinn gedreht aufgenommen) bestätigen die **LEED**–Messungen die Ergebnisse der **RTM**–Messungen bezüglich der Adsorptionspositionen. Zusätzlich zeigt **LEED**, daß ein sehr großer Teil der Probe diese Ordnung besitzt, da diese Methode die Informationen über einen großen Bereich der Oberfläche mittelt. Eine **RTM**–Messung bildet jeweils nur lokal eine *Stichprobe* der Oberflächenstruktur ab. Da jedoch die Oberfläche im nicht betrachteten Bereich eine ganz andere Struktur besitzen kann, kann mit einer **RTM**–Messung ohne Unterstützung anderer (mittelnder) Methoden keine Aussage über den gesamten Kristall getroffen werden. Auch bei einer größeren Menge von **RTM**–Messungen kann es sein, daß die Ergebnisse nicht repräsentativ für den Kristall sind.

5.1.4 RTS an der reinen Pd(111)–Fläche

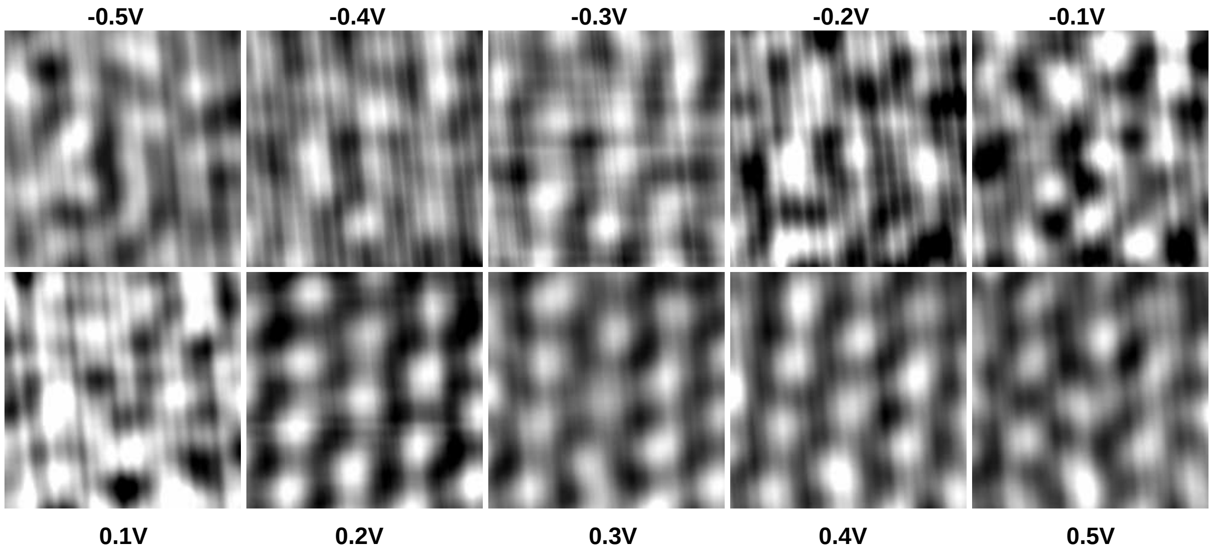


Abbildung 5.8: Spektroskopie an der reinen Pd(111)–Fläche. Bei dieser Art der Abbildung wird der Strom an jedem Punkt durch seine Helligkeit ausgedrückt. Die einzelnen Abbildungen unterscheiden sich durch die unterschiedliche Spannung, bei der sie aufgenommen wurden (die Spannungen sind über bzw. unter jeder Messung angegeben). Die Grauverteilung wurde für jedes Bild neu angepaßt, um einen möglichst hohen Kontrast zu erzielen. Damit können die Grauwerte unterschiedlicher Bilder jedoch nicht mehr miteinander verglichen werden. Jedes Teilbild stellt eine Fläche von (4,3Å×4,3Å) dar.

Um **RT**–Spektren der schwefelbedeckten Pd(111)–Fläche mit denen der reinen Oberfläche vergleichen zu können, wurden auch **RTS**–Messungen an der sauberen (111)–Fläche durchgeführt. In Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9 sind **RTS**-Messungen unterschiedlich dargestellt. Abbildung 5.8 zeigt für je eine Spannung ein Strombild. Damit läßt sich die elektronische Zustandsdichte über der Oberfläche für eine Spannung ortsaufgelöst darstellen. Diese Methode kann benutzt werden, um bei der mit Schwefel behandelten Oberfläche die einzelnen Atome zu identifizieren. In Abbildung 5.8 ist zu erkennen, daß die Palladiumatome sehr gut bei positiven Tunnelspannungen zwischen $0,2$V und $0,4$V abgebildet werden.

5.1.5 Elektronische Struktur der reinen Pd(111)–Fläche

Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, kann die $I(U)$–Spektroskopie zur Bestimmung der elektronischen Zustandsdichte herangezogen werden. Dabei haben die elektronischen Zustände der Spitze einen großen Einfluß auf die Form der Spektren. DRAKOVA und DOYEN [31] haben diesen Einfluß am Beispiel von Palladium theoretisch behandelt. Ihre Berechnungen weisen auf Maxima in der $(\frac{d}{dU}I(U))$–Darstellung der Spektren an den Stellen $\{-1.1V, -0.6V, -0.3V, 0.4V, 1.1V, 1.4V\}$ hin. KAISER und JAKLEVIC haben experimentell Maxima bei $\{-1.1V, -0.3V, 1.1V\}$ gefunden [54]. BÖMERMANN zeigt $I(U)$–Spektren, bei denen alle von DRAKOVA und DOYEN berechneten Maxima zu sehen sind. Da die Spektren in der $d/dU\ I(U)$–Darstellung an der Stelle 0 kein ausgeprägtes Minimum zeigen, existieren an der Fermikante von Spitze und Probe Zustände. Daraus läßt sich schließen, daß die Spektren mit einer Spitze ohne adsorbiertem Schwefelatom aufgenommen wurden, da diese eine Zustandslücke um die Fermikante erzeugen.

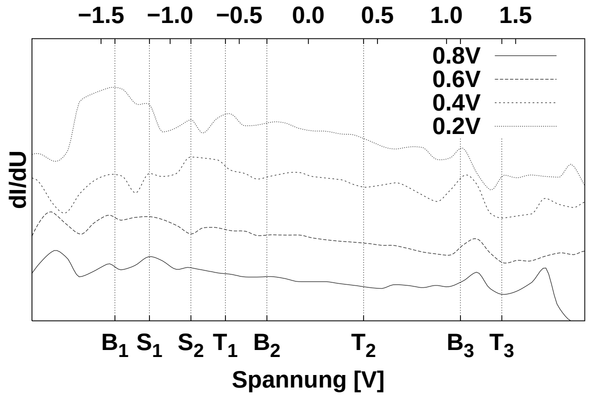


Abbildung 5.9: **RT**–Spektren der reinen Pd(111)–Fläche. An den Stellen $B_{1,2,3}$ existieren erhöhte elektronische Zustandsdichten in der Volumenbandstruktur [66, 3, 22, 67], an den Stellen $S_{1,2}$ existieren Oberflächenzustände [54] und an den Stellen $T_{1,2,3}$ erwarten DRAKOVA und DOYEN Maxima, die durch die Tunnelspitze hervorgerufen werden [31].

5.2 Präparation der Schwefelschicht

5.2.1 Schwefelsegregation

Da bei der Herstellung von Palladiumkristallen ein Verfahren zur Anwendung kommt, bei dem der Kristall aus einer Schmelze gezogen wird, die sich in einem Keramiktiegel befindet, können Verunreinigungen aus dem Tiegel in die Schmelze und somit in den Kristall gelangen. Sehr häufig treten bei den nach diesem Verfahren hergestellten Kristallen Schwefelverunreinigungen im Volumen auf. Um den Kristall von diesen Verunreinigungen zu befreien, muß das störende Element an die Oberfläche transportiert werden, woraufhin es von dort entfernt werden kann. Für den Transport der Fremdatome an die Oberfläche muß die Temperatur des Kristalls so gewählt werden, daß die Volumenatome eine erhöhte Beweglichkeit besitzen. Diese Temperatur wird Tamanntemperatur genannt und kann in erster Näherung als die halbe Schmelztemperatur angenommen werden. Für Palladium ist die Schmelztemperatur 1827K und somit die Tamanntemperatur ca. 900K. Eine Begründung für die Segregation des Schwefels an die Oberfläche geben BÖMERMANN [15], KELLY [55] und ANDERSON [4]. Da Schwefel von der Pd(111)–Fläche bei einer Temperatur von ca. 800K desorbiert [38], kann das Kristallvolumen durch sehr lange

Ausheilzyklen (mehrere Tage bis Wochen) bei einer Temperatur über 900K von den Schwefelverunreinigungen befreit werden. Dieser Vorgang wird *Verarmung* genannt.

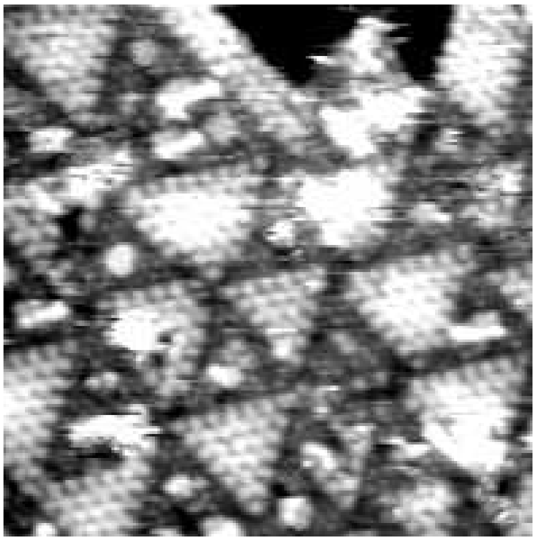


Abbildung 5.10: **RTM**–Aufnahme einer Schwefelstruktur auf der Pd(111)–Fläche nach Segregation von Schwefel aus dem Volumen. Scanparameter: -0.7V, 1nA, 50nm/s, (10nm×10nm)

Die Segregation von Schwefel aus dem Volumen kann auch zur Präparation von Schwefelschichten auf der Palladiumoberfläche benutzt werden [15]. **AES**–Messungen weisen bei dieser Präparationsmethode auf keine weiteren Verunreinigungen hin, und **LEED**–Messungen zeigen eine hohe Periodizität, was auf eine gut präparierte Oberfläche hinweist. Bei diesem Verfahren haben die an die Oberfläche segregierenden Schwefelatome eine relativ hohe Energie (im Vergleich zur Adsorption aus der Gasphase bei Raumtemperatur), da sie im Gleichgewicht mit dem Kristall stehen und dieser eine Temperatur von 800K besitzt. Damit ist die Beweglichkeit der segregierten Atome auf der Oberfläche sehr hoch. Die hohe Beweglichkeit führt zur Bildung vieler kleiner zweidimensionaler Schwefelcluster (Kondensation), deren Beweglichkeit geringer ist als die einzelner Schwefelatome. Diese Cluster haben als Basis eine (2×2)–Struktur. Die dreieckige Form der Schwefelcluster konnte in [15] durch Simulationsrechnungen reproduziert werden.

5.2.2 Schwefelbegasung

Die Präparation einer Schwefelschicht auf der Palladium (111)–Fläche wurde in den Experimenten zu dieser Arbeit neben der Segregation von Schwefel aus dem Volumen (siehe Kapitel 5.2.1) auch mittels H_2S–Begasung durchgeführt. Bei dieser Präparationsmethode lassen sich Parameter wie Kristalltemperatur, Begasungsdruck und Begasungszeit unabhängig voneinander variieren. Schon bei Raumtemperatur dissoziiert das H_2S–Gas auf der Palladiumoberfläche und der Wasserstoff desorbiert [39]. **AES**–Messungen nach unterschiedlichen Begasungszeiten zeigen eine Sättigung der Schwefelbedeckung von 28% bei einer Kristalltemperatur unter 470K während der Begasung. Dabei bedeuten $N\%$ Bedeckung, daß sich auf einem Oberflächenbereich von 100 Einheitszellen der unrekonstruierten Substratoberfläche N Adsorbatatome befinden. Die Sättigungskonzentration wird bei einem H_2S–Druck von 5×10^{-7}mbar in zwei Minuten erreicht. Bei einer Kristalltemperatur über 470K ergibt sich eine maximale Bedeckung von 24% (siehe hierzu Kapitel 5.3). Die Messungen von FORBES [38] zeigen eine Sättigungsbedeckung von über 30% nach wiederholten Begasungs– und Heizzyklen bis auf 350K. Nach dem Heizen auf 700K verringert sich die Schwefelkonzentration auf 26%. FORBES begründet diese Verringerung mit einer Segregation von Schwefel unter die oberste Palladiumlage, was ein Screening und somit eine Verringerung der Intensitätsverhältnisse von Schwefel zu Palladium zur Folge hat. Wichtig bei einer erneuten Präparation des Kristalls nach H_2S–Begasung ist das Hochheizen vor dem Sputtern auf über 750K, um möglicherweise im Volumen eingelagerten Wasserstoff aus dem

Kristall zu entfernen.

Bei der Präparation der Schwefelschicht auf der Palladium (111)–Fläche mittels H_2S–Begasung können drei Parameter variiert werden. Experimente nach Variation der einzelnen Parameter geben Aufschluß auf den Adsorbationsprozeß und die darauf folgende Diffusion der Adsorbatatome über die Oberfläche.

- **Variation der Kristalltemperatur**
  Bei der Begasung des Kristalls bei erhöhter Kristalltemperatur zeigen die Experimente keinen Unterschied zu den Strukturen, die nach der Begasung bei Raumtemperatur, gefolgt vom Ausheilen des Kristalls, auftreten (siehe hierzu den Abschnitt 5.4.1). Begasungen bei Temperaturen, die geringer als die Raumtemperatur sind, können wir nicht durchführen, da das Kühlen der Probe in der Apparatur noch nicht möglich ist.

- **Variation der Begasungszeit**
  Bei der Variation der Begasungszeit (die Begasungsdosis bleibt konstant) ändern sich die Flächenverhältnisse der unterschiedlichen Strukturen (siehe Abbildung 5.4.1). Die ungeordnete Struktur bedeckt bei längerer Begasungszeit einen kleineren Flächenanteil zu Gunsten der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$–Struktur. Der Flächenanteil der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$–Struktur ändert sich nicht. Es bilden sich weniger, dafür aber größere Flächen. Die (2×2)–Struktur wird nicht nachweisbar durch die Begasungszeit beeinflußt.

- **Variation der Begasungsdruck**
  Bei der Variation des Begasungsdrucks können die Begasungsparameter für die Sättigungsbedeckung bestimmt werden.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich schließen, daß die Beweglichkeit einzelner Schwefelatome auf der Oberfläche schon bei Raumtemperatur groß ist, da sonst die Begasungszeit keinen Einfluß auf die Flächenverhältnisse der unterschiedlichen Strukturen hätte.

Weiterhin weisen diese Ergebnisse in Verbindung mit den Ergebnissen der Variation von der Kristalltemperatur darauf hin, daß ab einer gewissen Bedeckung sich Schwefelatome auf der Oberfläche begegnen und Schwefelgruppen bilden, deren Beweglichkeit gegenüber der einzelner Atome stark eingeschränkt ist. Die Bindung zwischen den Atomen der Schwefelcluster kann bei einer Temperatur von 450K gelöst werden.

5.3 Bestimmung der Schwefelkonzentration

Der Vergleich von experimentell bestimmten Bedeckungen von Schwefelstrukturen auf der Pd(111)–Fläche mit den Bedeckungen von Modellen kann erste Hinweise auf die zu erwartenden Strukturen geben. Die Schwefelkonzentration wird in der Literatur [38, 41] als Hauptargument für die angenommene Anzahl der Schwefelatome pro Einheitszelle der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$–Struktur genutzt. Darauf basieren die vorgeschlagenen Strukturmodelle.

Tabelle 5.1: Schwefelkonzentration von unterschiedlichen Modellen

Modell		Bedeckung in Monolagen
Struktur	Anzahl der Schwefelatome pro Einheitszelle	
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$	1	$1/3 \approx 0{,}33$
(2×2)	1	$1/4 \approx 0{,}25$
$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$	4	$4/7 \approx 0{,}57$
	3	$3/7 \approx 0{,}43$
	2	$2/7 \approx 0{,}28$
	1	$1/7 \approx 0{,}14$
(6×6)	3	$1/12 \approx 0{,}08$

In diesem Abschnitt soll auf die Bestimmung der Schwefelkonzentration mit unterschiedlichen Methoden und die dabei auftretenden Probleme eingegangen werden. Die Ergebnisse aller Methoden angewandt auf die Messungen der unterschiedlichen Strukturen sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

5.3.1 Peak–To–Peak- und Peak–To–Background–Analyse

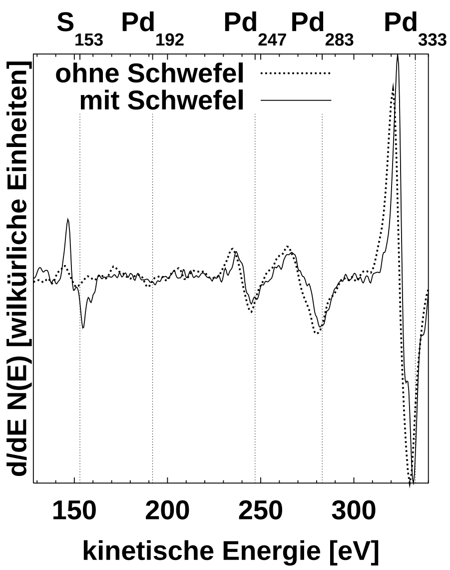


Abbildung 5.11: Darstellung von differenzierten **AE**–Spektren der reinen Palladiumoberfläche und der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur von Schwefel auf Palladium.

In der Literatur wird die Bestimmung der Schwefelkonzentration durch Auswertung von **AES**–Messungen mit der Peak–To–Peak–Analyse (siehe Abschnitt 2.4.3) durchgeführt. Diese Analysemethode berücksichtigt weder die Form der Maxima noch die Verteilung der Schwefelkonzentration im Volumen. Die dabei benötigten Sensitivitätsfaktoren existieren nur für eine konstante Konzentration im gesamten Kristall. Da sich das Schwefel bei dem Schwefel–Palladium–System auf der Oberfläche befindet (siehe Abschnitt 5.3.5), muß von einer großen Ungenauigkeit bei dieser Art der Konzentrationsbestimmung ausgegangen werden. Auch die Konzentrationsverhältnisse zwischen den Intensitäten unterschiedlicher Strukturen sind nicht verläßlich, da wir der Literatur zufolge [38, 41] davon ausgehen müssen, daß die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur durch eine Durchmischung der ersten Lagen von Schwefel und Palladium gebildet wird, wohingegen bei den anderen Strukturen die erste Lage vollständig aus Schwefelatomen aufgebaut ist.

Zur Bestimmung der Schwefelkonzentration wurden in dieser Arbeit sowohl **XPS** als auch **AES**–Messungen ausgewertet. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Analysemethode von **XPS**– und **AES**–Daten zeigen sehr große Unterschiede (siehe Tabelle 5.2), was auf die Ungenauigkeit dieser Auswertungsmethode von Systemen zurückzuführen ist, bei denen die Verteilung der Elemente nicht homogen im Kristall vorliegt. Die großen Fehlerbalken der **XPS**–Auswertung rühren von dem geringen Signal–Rauschverhältnis des Schwefel–S2p–Peaks. Dieser hat im Vergleich zum Palladium–Pd5d–Peak eine ca. 100 mal kleinere Intensität. Die geringe Intensität des Schwefelpeaks kommt sowohl von dem kleinen Sensitivitätsfaktor von Schwefel (0,42 für S2p gegenüber 2,34 für Pd5d) als auch von der geringen Konzentration. Um das Signal–Rauschverhältnis zu verbessern, wurden die **XP**–Spektren mit einer Meßzeit von 14 Stunden aufgenommen.

Zur quantitativen Bestimmung der Bedeckung eines Substrats mit einer dünnen Adsorbatschicht muß die Peak–To–Peak– oder Peak–To-Background–Analyse um einen Term erweitert werden (siehe Abschnitt 2.4.5). Dieser unterscheidet sich für die Auswertung der **XPS** und der **AES**–Daten. So wird verständlich, warum die Ergebnisse der Auswertungsmethoden ohne Korrekturterm für dünne Adsorbatschichten der beiden Meßmethoden **AES** und **XPS** voneinander abweichen.

Die Auswertung der Messungen mit Korrekturterm zeigen beim Vergleich der **AES**– bzw. **XPS**–Messungen eine gute Übereinstimmung (siehe Tabelle 5.2).

5.3.2 Flächen–Analyse

Da für die Konzentrationsbestimmung mittels Flächenanalyse unter den Maxima der **AES**–Messungen keine Sensitivitätsfaktoren existieren, ist es nicht möglich, diese Analysemethode auf **AES**–Messungen anzuwenden.

Für **XPS**–Messungen existieren die Sensitivitätsfaktoren für die Flächenanalyse unter dem Maximum. Vorteil dieser Analysemethode ist, daß die Ergebnisse nicht mehr von der Detektorauflösung oder der chemischen Bindung der Spezies beeinflußt werden [18]. Vor der Analyse muß jedoch das aufgenommene Spektrum von dem Anteil der mehrfach gestreuten Elektronen bereinigt werden. Dies geschieht nach dem Verfahren von TOUGAARD [91] (siehe Abschnitt 2.4.4). In Abbildung 5.12 ist exemplarisch ein **XPS**–Spektrum zu sehen, an dem die Auswertung nach diesem Verfahren durchgeführt wurde. Auch die Flächenanalysemethode bei **XPS**–Messungen muß bei der quantitativen Bestimmung der Bedeckung eines Substrats mit einer dünnen Adsorbatschicht um einen Term erweitert werden (siehe Abschnitt 2.4.5).

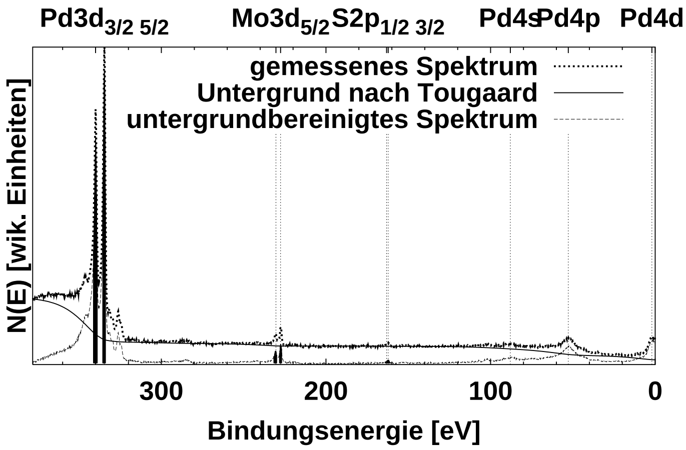


Abbildung 5.12: Untergrundanalyse eines **XPS**–Spektrums nach der Methode von TOUGAARD [91]. Abgebildet sind sowohl das gemessene Spektrum und das untergrundbereinigte Spektrum, als auch der Tougaardungrund. Zusätzlich sind die Positionen der **XPS**–Peaks von Pd ($3d_{\frac{3}{2}}$, $3d_{\frac{5}{2}}$, 4s, 4p und 4d), Mo ($3d_{\frac{3}{2}}$ und $3d_{\frac{5}{2}}$) und S ($2p_{\frac{1}{2}}$ und $2p_{\frac{3}{2}}$) eingezeichnet. Der Kristall ist mit Molybdän–Plättchen auf dem Probenhalter befestigt. Das Molybdänsignal kommt von diesen Plättchen.

Da die (2×2)–Struktur und die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$–Struktur nicht großflächig präpariert werden konnte (siehe Abbildung 5.4.1) existieren keine **AES** bzw. **XPS**–Ergebnisse ausschließlich für diese Strukturen. **LEED**–Messungen zeigten zwar eine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$–Struktur, **RTM**–Bilder zeigten jedoch eine Mischstruktur aller Strukturen, bei der die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$–Struktur eine Flächen von unter 50% bedeckte. Auch an der **Mischstruktur** wurden Elektronenspektroskopiemessungen durchgeführt. Die Konzentrationsanalyse dieser Messungen sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

5.3.3 RTM — Abzählen der Atome in der Einheitszelle

Zur Auswertung der Schwefelbedeckung bei den unterschiedlichen Strukturen von **RTM**–Messungen, wird die Anzahl der Schwefelatome auf einer bestimmten Fläche ausgezählt. Das Verhältnis zwischen der Anzahl der gezählten Schwefelatome zu der Anzahl von Palladiumatomen, die auf einer gleich großen Fläche in einer Monolage vorkommen, ergibt die Schwefelbedeckung in Monolagen (kurz ML). Die einzelnen Strukturen sind detailliert in den folgenden Abschnitten beschrieben. Tabelle 5.2 zeigt die Auswertung der **RTM**–Messungen bezüglich der Schwefelkonzentration. Bei der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$–Struktur ist die Bestimmung der Schwefelatome direkt aus den **RTM**–Messungen nicht möglich, da diese Struktur unterschiedlich hohe Atome zeigt und diese nicht eindeutig einem Element zugewiesen werden können.

5.3.4 Ergebnisse der Konzentrationsbestimmung

Tabelle 5.2: Konzentrationsbestimmung von Schwefel auf der Pd(111)–Fläche bei den unterschiedlichen Strukturen. Die Fehlerberechnung bezieht sich ausschließlich auf den statistischen Fehler bei der Messung. Dieser ist bei den **XPS**–Messungen besonders hoch, da das Schwefelsignal S2p sehr schwach ist (ca. 1% des Palladium–Pd4d). Bei den Auswertungen bedeutet P: Peak–To–Peak–Analyse, B: Peak–To–Background–Analyse, F: Flächenanalyse, L: Adsorbatlagenkorrektur und T: Hintergrundkorrektur nach Tougaard.

Methode		Schwefelkonzentration der unterschiedlichen Strukturen			
Messung	Auswertung	Misch	$(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$	(2×2)	$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$
AES	$\frac{d}{dE}N(E)$ P	22%±2%	19%±2%	—	—
	$\frac{d}{dE}N(E)$ B	20%±2%	17%±2%	—	—
	$\frac{d}{dE}N(E)$ PL	33%±4%	28%±4%	—	—
	$\frac{d}{dE}N(E)$ BL	30%±4%	26%±4%	—	—
XPS	$N(E)$ P	11%±5%	11%±5%	—	—
	$N(E)$ FT	15%±5%	15%±5%	—	—
	$N(E)$ PL	22%±10%	22%±10%	—	—
	$N(E)$ FTL	30%±6%	30%±6%	—	—
STM	Schwefel $\widehat{=}$ Erhebung	—	—	25%	30%

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den Ergebnissen der Peak–To–Peak–Analyse von FORBES [38] zeigt große Unterschiede. Sowohl bei der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$–Struktur als auch bei der maximalen

Bedeckung erhalten wir signifikant geringere Werte für die Schwefelkonzentration. Die hohe Schwefelkonzentration wird vermutlich durch die mehrfach wiederholten Begasungszyklen bei FORBES hervorgerufen. Es ist möglich, daß dadurch eine Segregation in das Volumen einsetzt, was zu einer Erhöhung der Schwefelkonzentration im Volumen führt.

Die von BÖMERMANN [15] bestimmten Konzentrationswerte von Schwefel bei der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$–Struktur stimmen mit den Ergebnissen der Peak–To–Peak–Analyse von **AES**–Daten ohne Adsorbatlagenkorrektur überein. Die Peak–To–Peak– bzw. Peak–To–Background–Analysemethode ergibt kleinere Werte für die Schwefelkonzentration als die Auswertung der **XPS**–Datenanalyse. Die mit der Adsorbatlagenkorrektur bestimmten Werte stimmen bei den **XPS**– bzw. **AES**–Messungen überein. Das ist ein Hinweis darauf, daß auch bei der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$–Struktur Schwefel nur in der Oberflächenlage vorkommt. Des weiteren weist eine Schwefelbedeckung von 28% drauf hin, daß in der Einheitszelle der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$–Struktur (diese bedeckt eine Fläche bestehend aus sieben Adsorbatatomen) zwei Schwefelatome vorhanden sind.

Die quantitative Auswertung von **AES**– bzw. **XPS**–Spektren ist mit einer relativ hohen Ungenauigkeit behaftet. Diese Ungenauigkeit beruht auf der Wichtung der gemessenen Intensitäten mit tabellierten Sensitivitätsfaktoren. Um eine hohe Genauigkeit der quantitativen Auswertung zu gewährleisten, müssen die Sensitivitätsfaktoren mit dem gleichen experimentellen Aufbau bestimmt werden, mit dem auch die Messungen durchgeführt wurden. Zur Berechnung der in Tabelle 5.2 zusammengefaßten Konzentrationen wurden — wie bei dieser Auswertungsmethode üblich — tabellierte Sensitivitätsfaktoren [25] verwendet, die mit einem **CMA** (englisch: **C**ylindrical **M**irror **A**nalyzer) bei gleichen Meßparametern (Anregung mit 10kV Elektronen, **FRR**–Modus (siehe Abschnitt 4.4.3), $\Delta E/E = 6\%$, 0.5eV Schrittbreite) aufgenommen wurden.

5.3.5 Tiefenprofilbestimmung der Schwefelkonzentration

Auch bei der Tiefenprofilbestimmung von der Schwefelkonzentration unterschiedlicher Strukturen auf der Palladiumoberfläche wurden verschiedene Techniken angewendet.

AES–Messungen nach kurzen Begasungszyklen

Die gut präparierte Palladiumoberfläche wird wiederholt für 10 Sekunden einer H_2S–Atmosphäre von 1×10^{-7}mbar ausgesetzt. Danach wird jeweils ein **AE**–Spektrum aufgenommen. Aus diesen Spektren wird die Schwefelkonzentration nach der Peak–To–Background–Methode mit dem Korrekturtherm für dünne Adsorbatschichten ausgerechnet und gegen die Begasungszeit aufgetragen (siehe Abbildung 5.13). Nach einer Begasungszeit von 1 Minute ist eine Sättigung der Schwefelkonzentration von 26% erreicht. Auch bei einer Begasungszeit von 10 Minuten erhöht sich die Schwefelkonzentration nicht weiter.

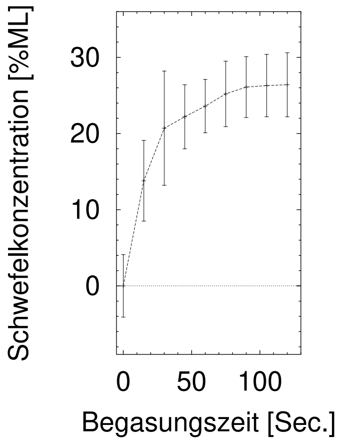


Abbildung 5.13: Schwefelkonzentration nach kurzen Begasungszyklen

AES–Messungen nach kurzen Sputterzyklen

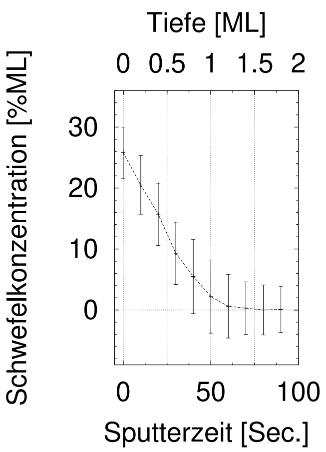


Abbildung 5.14: Schwefelkonzentration nach kurzen Sputterzyklen

Nach der Präparation einer $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur durch H_2S–Begasung und Ausheilen bei 450K wurden abwechselnd kurze Sputterzyklen gefolgt von **AES**–Messungen durchgeführt. Die **AE**–Spektren (siehe Abbildung 5.14) zeigen zu Beginn einen großen Schwefelpeak, der mit zunehmender Sputterzeit sehr schnell abnimmt. Trägt man die Schwefelkonzentration, bestimmt aus einem Spektrum nach der Peak–To–Background–Methode und mit dem Faktor für dünne Adsorbatschichten korigiert gegen die Abtragungstiefe auf (siehe Abbildung 5.14), so ist zu erkennen, daß nach dem Abtrag von einer Monolage in den **AE**–Spektren kein Schwefel mehr zu erkennen ist.

Die Abtragungstiefe wurde aus der Zeit nach folgender Formel bestimmt [18, 11]:

$$z(t) = \frac{M}{\rho\, N_A\, e}\, S\, j_P \tag{5.1}$$

$z(t)$	Sputtertiefe in Abhängigkeit von der Zeit [m]
M	molare Masse $\left[\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{mol}}\right]$
ρ	Dichte $\left[\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}\right]$
N_A	Avogadrokonstante 6.02×10^{-26}[kg mol]
e	Elektronenladung 1.6×10^{-19}[A s]
S	Zerstäubungsausbeute 2.4 $\left[\frac{\mathrm{Atoms}}{\mathrm{Ion}}\right]$ [33, 65]
j_P	Probenstromdichte $\left[\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{m}^2}\right]$

5.4 Schwefelinduzierte Strukturen

5.4.1 Mischstruktur

LEED–Messungen zeigen direkt nach der Begasung der reinen Palladium (111)–Fläche bei Raumtemperatur mit H_2S–Gas eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$–Struktur (siehe Abbildung 5.15). Im Vergleich zu den **LEED**–Messungen der reinen Palladiumoberfläche ist die Hintergrundintensität geringfügig erhöht, was auf eine Störung der $\sqrt{3}$–Periodizität hinweist. Diese Störung kann vielfältige Gründe haben. Unregelmäßige Stufenkanten, sehr kleine Domänen der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$–Struktur oder eine Verunreinigung der Oberfläche kann die Hintergrundintensität verstärken. Mit **LEED** ist eine Unterscheidung zwischen diesen Ursachen nicht möglich. Aus diesem Grund müssen andere Methoden zur Identifizierung der Oberflächenstruktur herangezogen werden.

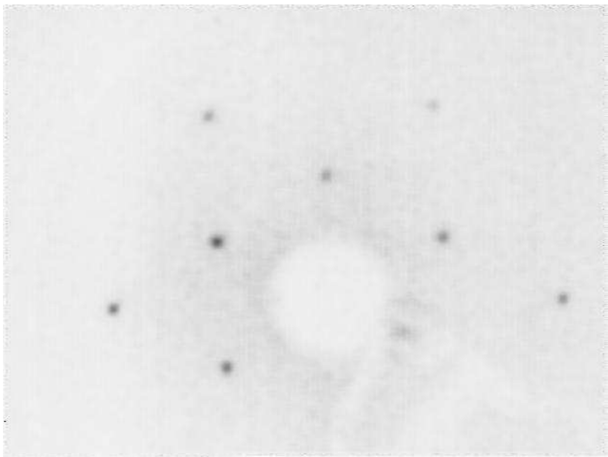


Abbildung 5.15: **LEED**–Messungen der Pd(111)–Fläche direkt nach der H_2S–Begasung bei einer Primärenergie von 73eV.

AES–Messungen zeigen keine Maxima zusätzlich zu denen von Palladium und Schwefel (siehe Abbildung 5.16). **RTM**–Messungen zeigen eine Sammlung unterschiedlicher Strukturen. Auf einer Fläche von 50Å×50Å konnten bis zu vier unterschiedliche Strukturen identifiziert werden (siehe Abbildung 5.4.1). Darunter befinden sich die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$–Struktur, die (2×2)–Struktur, die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur und eine ungeordnete Struktur. Die unterschiedlichen Strukturen haben jeweils eigene Schwefelkonzentrationen. Wird die so präparierte Oberfläche bei einer Temperatur unter 370K ausgeheilt, so wird der Flächenanteil der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$–Struktur größer. Auch nach sehr langen Ausheilzyklen (16 Stunden) auf einer Temperatur von 350K bedeckte die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$–Struktur jedoch nicht mehr als 75% der Oberfläche.

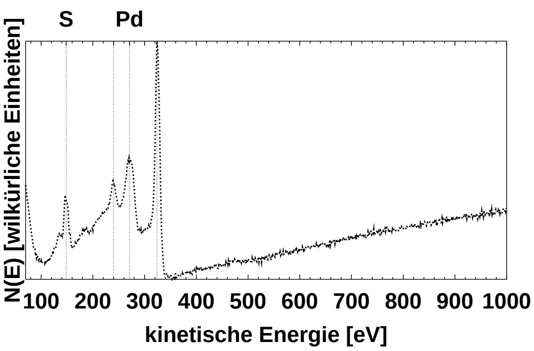


Abbildung 5.16: **AES**–Messungen der Pd(111)–Fläche direkt nach der H_2S–Begasung.

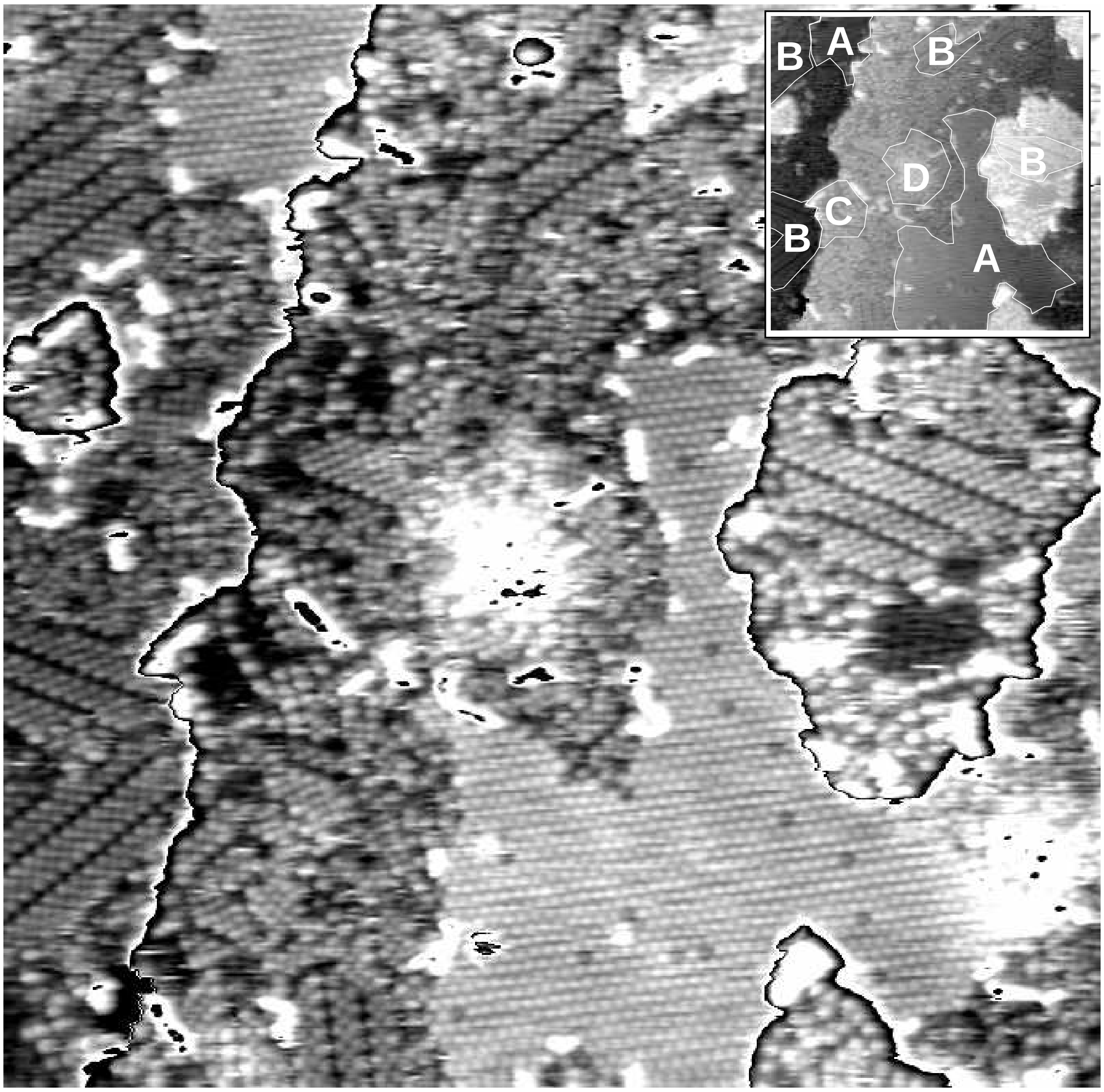
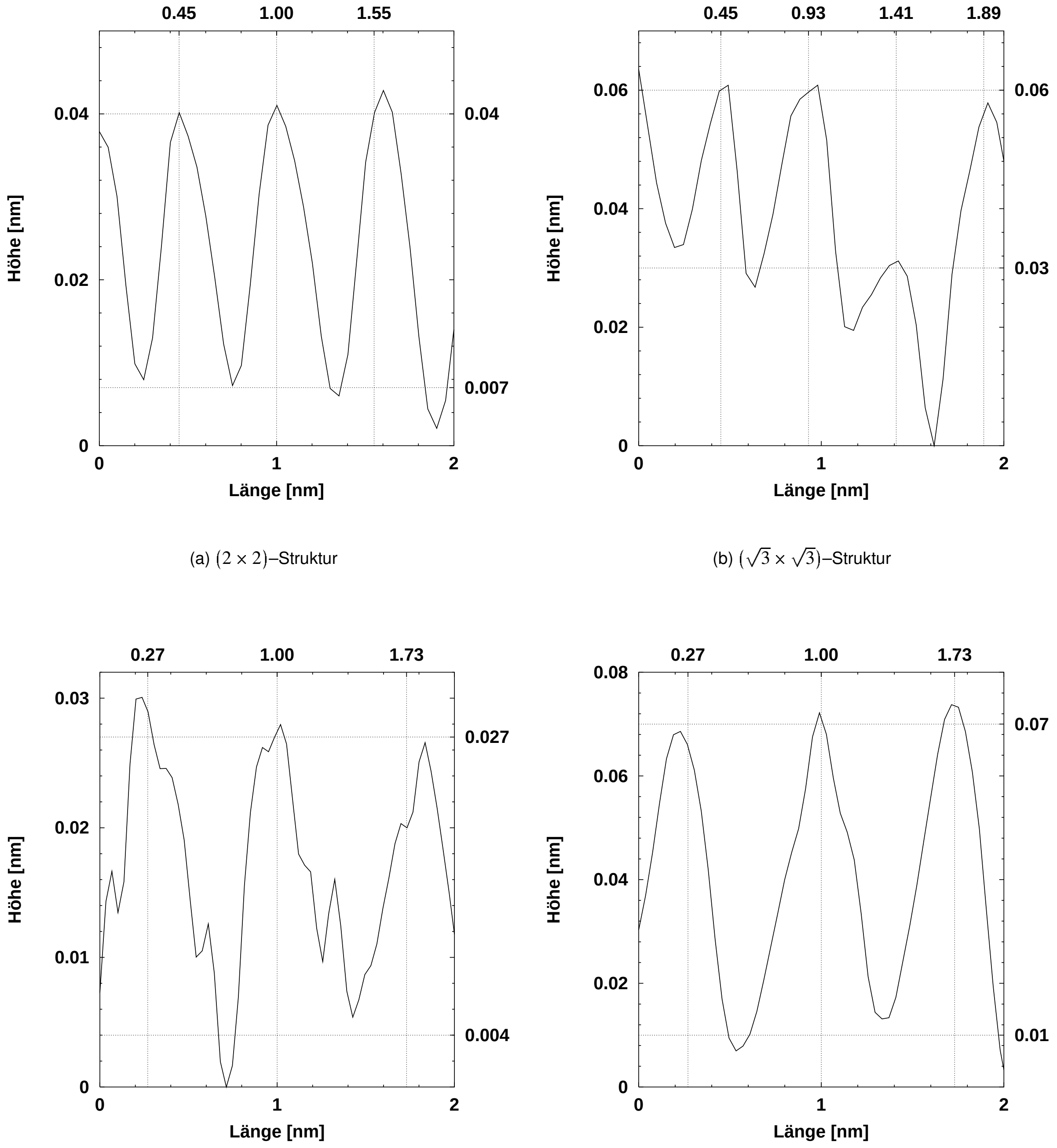


Abbildung 5.17: **RTM**–Übersichtsbild der schwefelbedeckten Pd(111)–Fläche direkt nach der Begasung bei Raumtemperatur (2 Minuten in einer 5×10^{-8}mbar H_2S Atmosphäre). Parameter: $0,05$V, $2,00$nA, 500nm/s, (40nm$\times$$40$nm). Die Graustufenverteilung wurde so gewählt, daß jede Terrasse einen vollständigen Verlauf von schwarz nach weiß erhält. So haben die Strukturen auf den Terrassen einen hohen Kontrast. Rechts oben ist die gleiche Messung mit einer linearen Graustufenverteilung zu sehen. Einzelne Bereiche der unterschiedlichen Strukturen sind dort eingezeichnet:
A:$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30°$–Struktur, B:$(2 \times 2)$–Struktur, C:$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19°$–Struktur, D:ungeordnete Struktur

Messungen mit dem **RTM** an den unterschiedichen Strukturen, die nebeneinander auftreten, haben den Vorteil, daß sie untereinander besser verglichen werden können, da der Einfluß der Spitze auf die Messung bei allen Strukturen ähnlich ist. So kann zum Beispiel die Korrugation der einzelnen Strukturen miteinander verglichen werden, was normalerweise problematisch ist, da die Spitzenform einen großen Einfluß auf die Korrugation hat. Bei Messungen, zwischen denen eine relativ große Zeitspanne vergangen ist, kann sich die Spitze verändert haben, was dazu führt, daß die Korrugation der einzelnen Messungen nicht mehr vergleichbar ist.



(a) (2×2)–Struktur

(b) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$–Struktur

(c) $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur

(d) Domäne auf der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur

Abbildung 5.18: Höhenlinien unterschiedlicher Strukturen zur Bestimmung der Korrugation. Eingezeichnet ist jeweils der Mittelwert für die Höhe von Minima bzw. Maxima. Der Abstand zwischen den Maxima entspricht dem Abstand nächster Nachbarn der jeweiligen Strukturen. Parameter: 0.05V, 2.0nA, 295nm/s, (20nm$\times$20nm). Die Korrugationen dieser Strukturen sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt.

Tabelle 5.3: Vergleich von der Korrugation unterschiedlicher Schwefelstrukturen.

Struktur	Korrugation bei Parametern:	
	0.05V, 2.0nA	0.5V, 1.0nA
ungeordnete Struktur	0.90Å	0.90Å
(2×2)–Struktur	0.33Å	0.28Å
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$–Struktur	0.30Å	0.26Å
$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur	0.23Å	0.20Å
Domänenwall auf der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur	0.60Å	0.56Å

RTS–Messungen an unterschiedlichen Bereichen der Mischstruktur

Auch bei dem Vergleich von **RTS**–Untersuchungen der unterschiedlichen Strukturen ist es hilfreich, alle Strukturen auf einem Bereich nebeneinander zu untersuchen, da besonders bei Spektroskopiemessungen die Form und chemischen Zusammensetzung der Spitze einen sehr großen Einfluß auf die Meßergebnisse hat. In Abbildung 5.19 sind die Spektren der unterschiedlichen Strukturen dargestellt. Es fällt auf, daß die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur eine höhere Zustandsdichte bei ± 0.2V besitzt als die anderen Strukturen. In allen Spektren befindet sich um 0V herum ein ausgeprägtes Minimum, was bei der reinen Palladiumoberfläche nicht existiert. Dieses Minimum zeigt, daß das System Spitze–Probe eine geringe Zustandsdichte im Bereich des Ferminiveaus besitzt, was typisch für Halbleiter ist. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß sich bei der Messung Schwefelatome auf der Tunnelspitze befinden, welche die Form der Spektren verändern. Vermutlich wird das Minimum jedoch durch die Schwefelatome auf der Oberfläche hervorgerufen, die die elektronische Struktur der Oberfläche verändern.

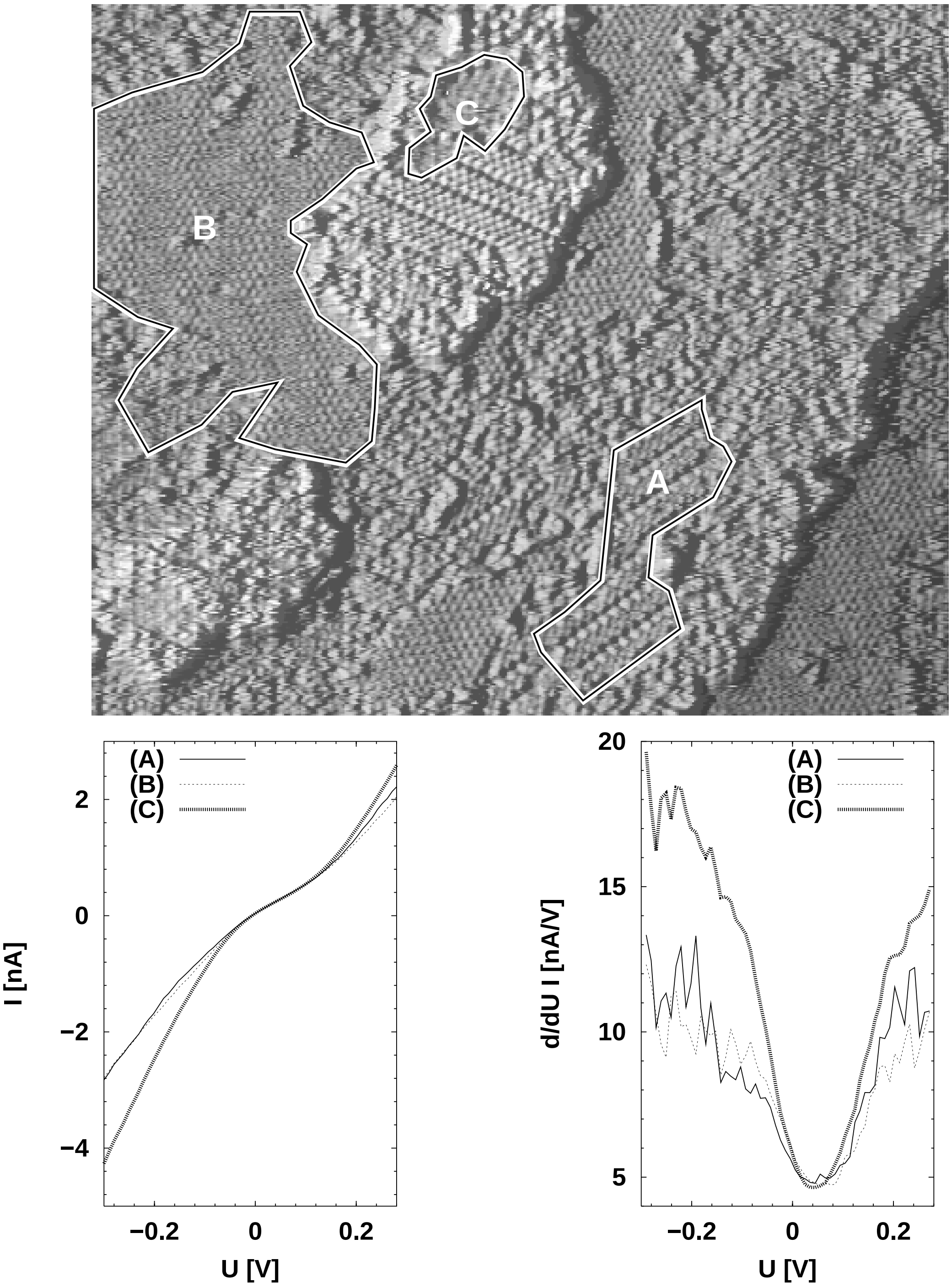


Abbildung 5.19: Vergleich von **RTS**–Messungen unterschiedlicher Strukturen der Schwefelbedeckten Palladium (111)–Fläche. Das obere Bild zeigt eine **RTM**–Messung (Topografie) des Spektroskopiebereichs. Eingezeichnet sind die Bereiche unterschiedlicher Struktur, über die die Spektren gemittelt wurden. Unten sind die Spektren dargestellt (links $I(U)$–Spektrum, rechts $dI/dU(U)$–Darstellung). (A) (2×2)–Struktur, (B) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$–Struktur und (C) $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur

Diffusion auf Oberflächen

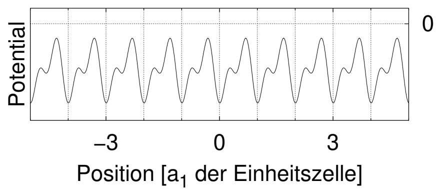


Abbildung 5.20: Potential auf ein Adsorbatatom parallel zur Oberfläche. Abgebildet ist der allgemeine Fall eines asymmetrischen Verlaufs.

Auf ein einzelnes Adsorbatatom auf der Oberfläche einer Einkristalloberfläche wirkt ein periodisches Potential parallel zur Oberfläche, hervorgerufen durch die Periodizität des Substrats (siehe Abbildung 5.20). Für geringe Temperaturen ($k_BT \ll E_{A,\Delta}$) im Vergleich zur Aktivierungsenergie $E_{A,\Delta}$ sind die Bewegungen des Adsorbatatoms eingefroren. Die Aktivierungsenergie $E_{A,\Delta}$ ist dabei durch den Unterschied zwischen den Minima und den Maxima im Potentialverlauf gegeben. Für hohe Temperaturen ($E_{A,\Delta} \ll k_BT$) kann sich das Adsorbatatom frei bewegen. Die Bewegung wird dann nur gering von dem periodischen Verlauf des Potentials beeinflußt. Im Temperaturbereich dazwischen kann die Bewegung durch ein Hoppingmodell beschrieben werden, wobei das Adsorbatatom in einer Zeit τ eine mittlere Strecke $\bar{r}$ zurücklegt. Dabei gilt der Zusammenhang:

$$\tau = \bar{r}e^{\frac{E_{A,\Delta}}{k_BT}} \quad \text{(Frenkel–Beziehung) [100]} \tag{5.2}$$

Diese Bedingung gilt nur bei sehr geringer Bedeckung, da keine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Adsorbatatomen untereinander berücksichtigt wird.

Einfluß der Spitze auf Oberflächenadsorbate

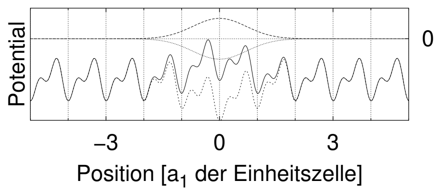
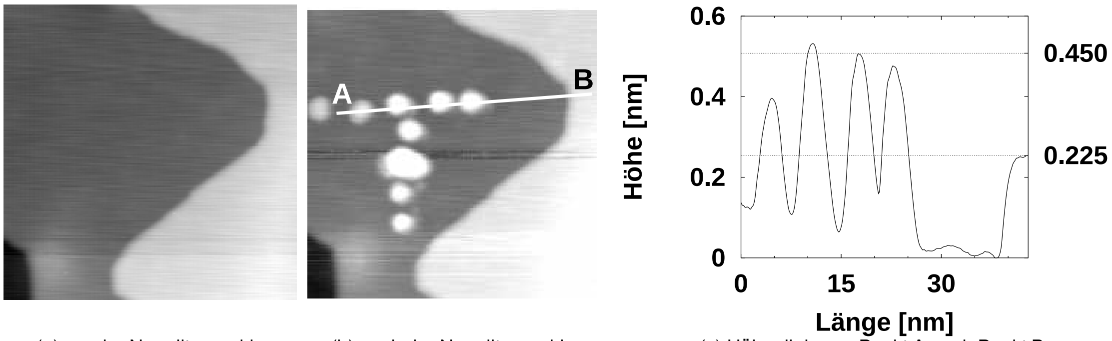


Abbildung 5.21: Einfuß der Tunnelspitze auf das Potential, das auf ein Adsorbatatom parallel zur Oberfläche wirkt

Die Tunnelspitze beeinflußt das Potential, das auf ein Adsorbatatom wirkt. Dabei wirkt die Spitze je nach Tunnelparameter und elektronischen Eigenschaften des Adsorbatatoms attraktiv oder repulsiv in der XY–Ebene (siehe Abbildung 5.21). Dieser Einfluß wird in [43] behandelt. Auch senkrecht zur Oberfläche wird das Potential eines Adsorbatatoms durch die Spitze beeinflußt. Damit ist es möglich, einzelne Adsorbatatome von der Oberfläche zu desorbieren und an anderer Stelle wieder auf die Oberfläche zu bringen. Diese Möglichkeit wird in [50, 49, 83, 63, 44] beschrieben.

Für das System Schwefel auf Palladium konnten keine geeigneten Tunnelparameter zur Manipulation einzelner Atome auf der Oberfläche gefunden werden. Es war jedoch möglich, Nanostrukturen, bestehend aus mehreren Atomen, auf der Oberfläche durch Spannungspulse zu erzeugen. In Abbildung 5.22 sind die **RTM**–Bilder eines Bereichs vor und nach der Nanolitographie abgebildet. Eine Höhenlinie über den manipulierten Bereich zeigt, daß die Veränderung der Oberfläche zwischen einer und zwei Monolagen hoch ist und einen mittleren Radius von 2,5nm hat. Eine Abschätzung für die Anzahl der manipulierten Atome kann durch die Anzahl der Atome eines Pd–Einkristalls mit dem gleichen Volumen (ca. 350 Atome) gegeben werden. Die erzeugte Struktur zeigt über einen Zeitraum von 24 Stunden keine Veränderungen.



(a) vor der Nanolitographie (b) nach der Nanolitographie (c) Höhenlinie von Punkt A nach Punkt B

Abbildung 5.22: Abbildung eines Bereichs der schwefelbedeckten Palladiumoberfläche vor und nach der Beeinflussung durch Spannungspulse (-6V) bei abgeschalteter Regelung des Z–Piezos. Parameter: 0,08V, 1,0nA, (50nm$\times$50nm)

5.4.2 Die ungeordnete Struktur

Die ungeordnete Struktur zeigt sich in zwei unterschiedlichen Formen. Zum einen existieren Bereiche auf den Schwefelstrukturen der Oberfläche, die kleine Inseln bilden. Sie sind nur kurze Zeit nach der Begasung vorhanden und haben eine sehr hohe Beweglichkeit, wie die **RTM**–Aufnahmen in Abbildung 5.23 zeigen. Die Bewegung der Inseln kann mit der Bewegung von Regentropfen auf der Windschutzscheibe eines Autos beim Fahren verglichen werden. Lange Zeit bleiben sie auf ihrer Position, verändern jedoch ihre Form. Eine Bewegung setzt spontan ein und endet üblicherweise erst an einem anderen Tropfen oder dem Ende der Windschutzscheibe. Die Bewegung der Inseln ist vergleichbar mit dem „Fließen" der Tropfen. Dabei „fließt" eine sich einmal in Bewegung gesetzte Insel bis sie eine Stufenkante erreicht hat oder sich auflöst.

Vermutlich bestehen diese Inseln aus Schwefelatomen, die auf der ersten Schwefellage adsorbiert sind. Obwohl Experimente gezeigt haben, daß bei Raumtemperatur nicht mehr als eine Monolage Schwefel auf der Palladiumoberfläche adsorbiert [38], kann davon ausgegangen werden, daß direkt nach der Begasung kleine Schwefelcluster *auf* der ersten Adsorbatlage existieren. Diese sind nur sehr schwach gebunden und haben deshalb eine geringe Lebenserwartung. So können die Inseln nur direkt nach der Begasung ohne weiteres Heizen beobachtet werden. BÖMERMANN spricht bei dieser Struktur von einer mobilen Phase. Diese Phase hat eine hohe Mobiliät und keine periodische Grundordnung, was auf den Vergleich mit einer 2D–Flüssigkeit führt. Der Vergleich von sehr mobilen Oberflächenschichten mit einer 2D–Flüssigkeit wurde in [84] behandelt.

Eine andere Form der ungeordneten Struktur hat BÖMERMANN [15] auf der durch Schwefelsegregation präparierten Palladiumoberfläche beobachtet. Diese wird durch Schwefelatome der ersten Adsorbatlage gebildet, deren Positionen nicht durch eine periodische Struktur beschrieben werden können. Auch nach Adsorption von H_2S tritt diese Struktur auf. Bei Raumtemperatur hat sie schon eine sehr hohe Beweglichkeit, wie aus **RTM**–Filmen erkennbar ist.

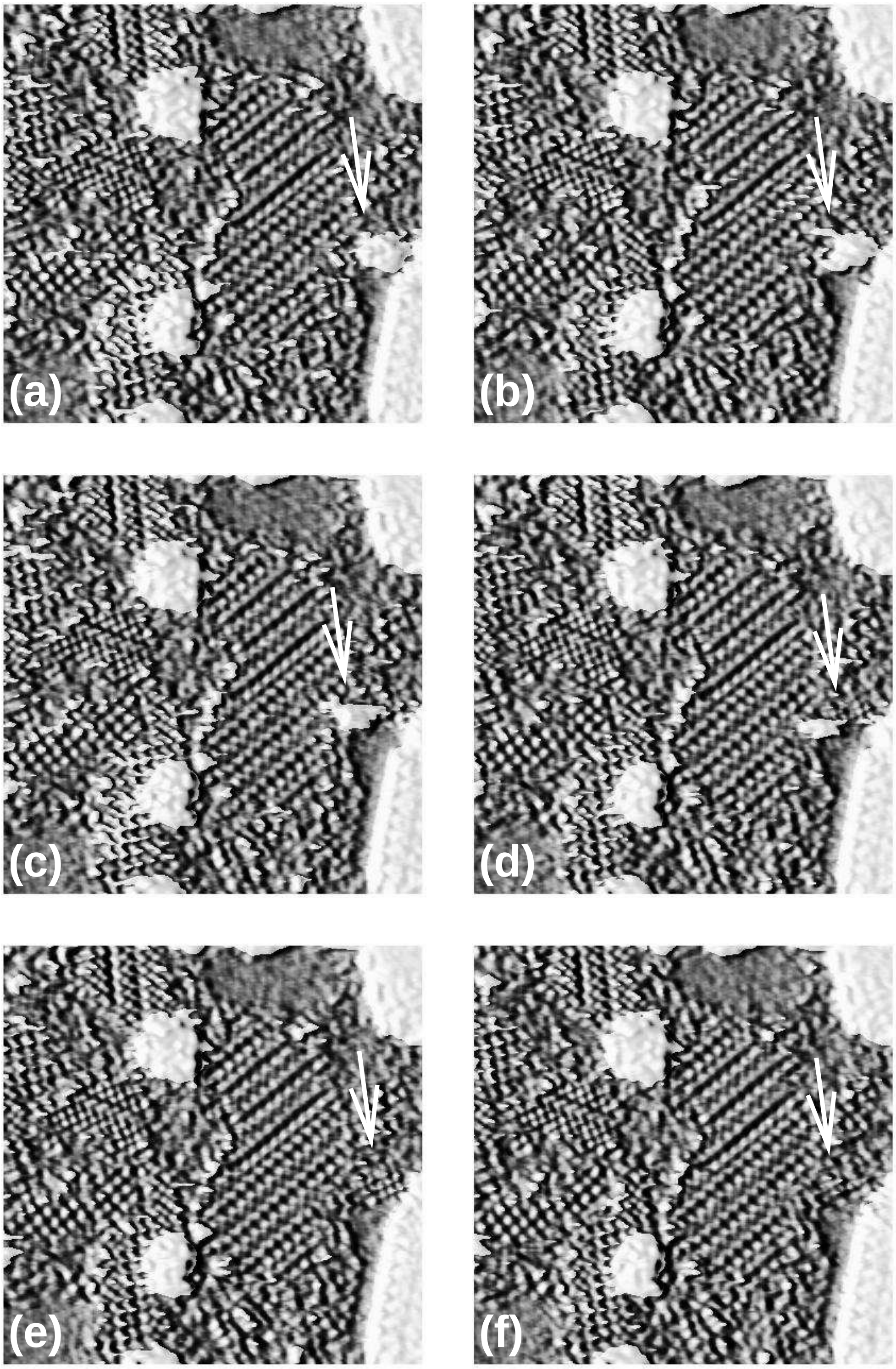
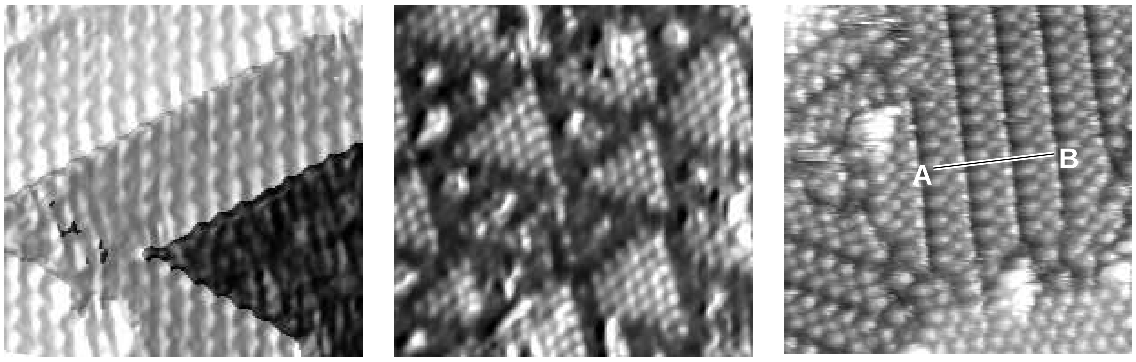


Abbildung 5.23: Abbildung von sechs **RTM**–Bildern, die kurz nacheinander aufgenommen wurden. Zwischen jeder Aufnahme ist eine Minute vergangen. Dargestellt wird ein Bereich der Mischstruktur. Mit den Pfeilen wird eine Adsorbatinsel markiert, die sich während der Messungen verändert. Parameter: 0,1V, 5nA, 390nm/s, (25nm$\times$25nm).

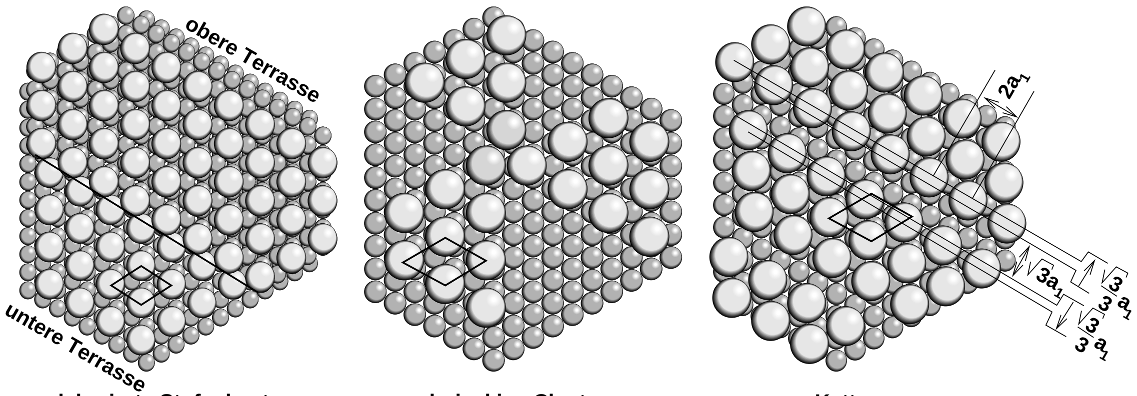
5.4.3 $(\mathbf{2} \times \mathbf{2})$–Struktur

Die (2×2)–Struktur von Schwefel auf Palladium zeigt drei unterschiedliche Clusterformen. Zwei davon werden fast ausschließlich auf der durch Schwefelsegregation präparierten Oberfläche gefunden, die Dritte konnte nur auf der durch H_2S–Adsorption präparierten Oberfläche entdeckt werden. Abbildung 5.24 zeigt **RTM**–Bilder der unterschiedlichen Formen der (2×2)–Struktur. Die in Abbildung 5.24 dargestellten Strukturen sind in Abbildung 5.25 als Kugelmodelle beschrieben.



dekorierte Stufenkanten **dreieckige Cluster** **Ketten**

Abbildung 5.24: **RTM**–Bilder unterschiedlicher Formationen der (2×2)–Struktur. Parameter Links: -0,08V, 1nA, 66nm/s, (8nm×8nm) Mitte: 0,15V, 1nA, 125nm/s, (12nm×12nm) Rechts: -0,05V, 2nA, 295nm/s, (9nm×9nm)



dekorierte Stufenkanten **dreieckige Cluster** **Ketten**

Abbildung 5.25: Kugelmodelle unterschiedlicher Formationen der (2×2)–Struktur.

Nach der Präparation durch Schwefelsegregation

Die dreieckigen Cluster und die Dekoration der Stufenkanten mit der (2×2)–Struktur existieren auf der durch Segregation präparierten Oberfläche. BÖMERMANN beschreibt diese Struktur im Detail und stellt Simulationsrechnungen bezüglich der Entstehung von dreieckigen Clustern vor.

Nach der Präparation durch H_2S–Begasung

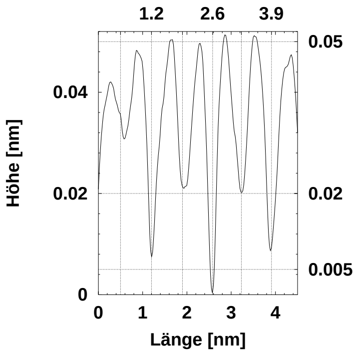


Abbildung 5.26: Höhenlinie von A nach B in Abbildung 5.24.

Nach der H_2S–Begasung bilden die (2×2)–Strukturbereiche sehr häufig Ketten, die untereinander einen $\sqrt{3}$–Abstand haben. Dieser Abstand entspricht dem Kettenabstand der (2×2)–Struktur. Die Ketten selbst sind $2\sqrt{3}$–Abstände breit, was zwei Ebenenabständen der (2×2)–Struktur entspricht. Durch ein Buckling der äußeren Atome einer Kette in Richtung der Kettenmitte von 0,2Å ist die Struktur innerhalb der Ketten gestaucht (siehe Abbildung 5.25 rechts).

Eine Höhenlinie senkrecht zu den Ketten (siehe Abbildung 5.26) zeigt keine Phasenverschiebung zwischen den benachbarten Ketten in dieser Richtung. In Kettenrichtung sind die Atome der benachbarten Ketten jedoch jeweils um 2,75Å$\approx 1a_1$ verschoben. Damit befinden sich die Atome der benachbarten Ketten nicht in Phase.

Die Beweglichkeit der (2×2)–Strukturatome ist geringer als die der ungeordneten Phase. Häufig befinden sich die Ketten in einem Bereich der ungeordneten Struktur. Bei der Bildung der unterschiedlich geordneten Strukturen kann die ungeordnete Struktur mit ihrer hohen Beweglichkeit und der Unordnung als zweidimensionale Flüssigkeit auf der Oberfläche betrachtet werden [15, 84]. Einzelne geordnete Bereiche dienen als Kondensationskeime für Atome der ungeordneten Struktur, die sich in Phase an die geordnete Struktur anlagern. Damit wachsen die geordneten auf Kosten der ungeordneten Bereiche.

5.4.4 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$R30°–Struktur

GRILLO [41] präpariert die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$–Schwefelstruktur auf der Pd(111)–Fläche durch H_2S–Begasung bei Temperaturen zwischen 300K und 450K. In den **LEED**–Messungen zeigt sich die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$–Struktur gut geordnet. Auch FORBES [38] präpariert die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$–Schwefelstruktur durch H_2S–Begasung bei Raumtemperatur, gefolgt von einem Ausheilzyklus bei 350K. Die **RTM**–Messungen von FORBES zeigen keine gleichmäßige Bedeckung der Oberfläche. Es wird von Inseln der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$–Struktur gesprochen. Die Schwefelbedeckung, bestimmt aus der Peak–To–Peak–Analyse von **AES**–Messungen, ist $\frac{1}{4}$ Monolagen.

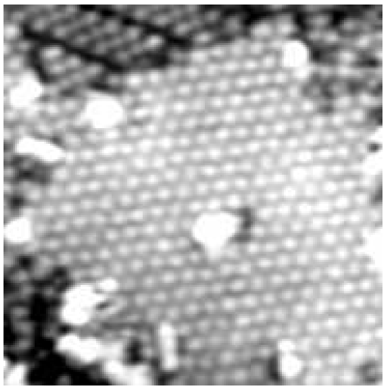


Abbildung 5.27: RTM–Bild der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$–Struktur

Bei gleichen Präparationsbedingungen zeigen die in dieser Arbeit vorgestellten **RTM**–Messungen die gemischte Struktur, obwohl die **LEED**–Ergebnisse auf eine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$–Struktur hinweisen. Ein Vergleich mit den **RTM**–Messungen von FORBES ergibt eine Übereinstimmung in der Bedeckung der Oberfläche mit der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$–Struktur, jedoch zeigen die Messungen von FORBES keine (2×2)–, $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$– oder ungeordnete Struktur . Vermutlich ist dieser Unterschied auf geringfügig unterschiedliche Präparationsbedingungen (z.B. ein unterschiedliches Schwefelangebot oder unterschiedliche Ausheilzeiten) zurückzuführen.

Abbildung 5.29 zeigt 20 **RTM**–Messungen, bei denen aufeinanderfolgende Messungen ca. 30 Sekunden auseinanderliegen. Ein Vergleich dieser Meßreihe mit einer Meßserie der (2×2)–Struktur zeigt eine höhere Beweglichkeit der (2×2)–Struktur. Die Beweglichkeit dieser Struktur ist kleiner als die der (2×2)–Struktur.

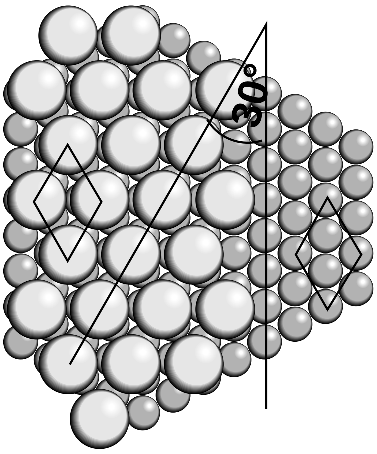


Abbildung 5.28: Kugelmodell der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$–Struktur

Eine quantitative Auswertung der Beweglichkeit von Fehlstellen mit der Bestimmung der Aktivierungsenergie $E_{A,\Delta}$ durch Ermittlung des mittleren Bewegungsradius $\bar{r}(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit t kann mit dieser Meßreihe nicht durchgeführt werden. Für diesen Zweck muß der mittlere Bewegungsradius $\bar{r}(t)$ als Funktion der Zeit aus den Meßdaten bestimmt werden. Dies ist bei den vorliegenden Messungen nicht möglich, da die Trajektorien der einzelnen Fehlstellen nicht verfolgt werden können.

Mit einer höheren Zeitauflösung könnte jedoch eine Abschätzung für die untere Grenze der Aktivierungsenergie gegeben werden.

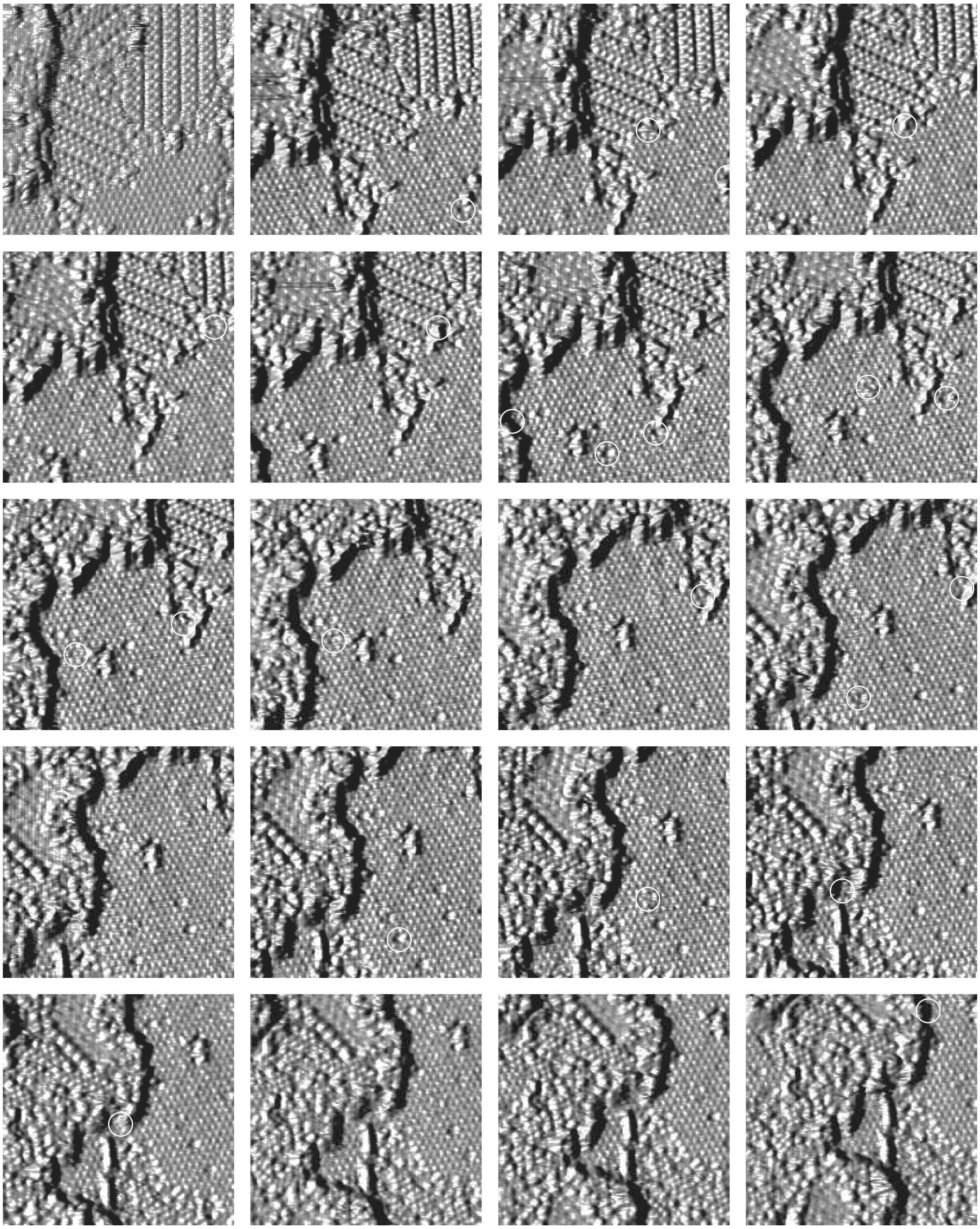
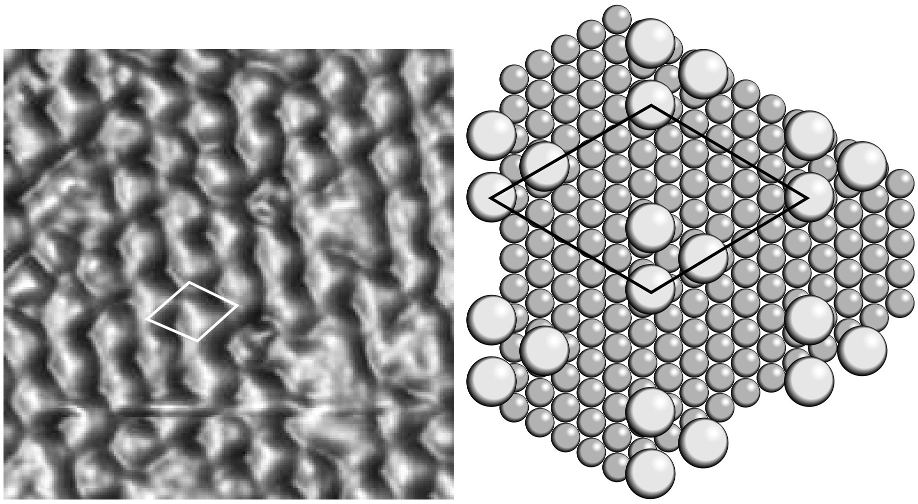


Abbildung 5.29: Abbildung von 20 **RTM**–Bildern, die kurz nacheinander aufgenommen wurden. Zwischen jeder Aufnahme ist eine Zeit von 30 Sekunden vergangen. Durch einen Kreis markiert sind Bereiche, die sich in aufeinanderfolgenden Messungen verändert haben. Parametern: 0,05V, 2nA, 295nm/s, (20nm×20nm). Aus der Verschiebung des betrachteten Bereichs zwischen den einzelnen Messungen kann die Drift berechnet werden.

5.4.5 $(\mathbf{6 \times 6})$–Struktur

Die (6×6)–Struktur auf der schwefelbedeckten Palladium (111)–Fläche wird von BÖMERMANN das erste mal erwähnt. Diese Struktur wird bei geringer Bedeckung aus drei Atomen gebildet, die voneinander jeweils den Abstand $2\ a_1$ haben, wobei eine Einheitsfläche von $(6\ a_1 \times 6\ a_2)$ periodisch wiederholt wird. Die Stufenkanten dieser Struktur formen ein Fischschuppenmuster, um Antiphasendomänen in einem Punkt zu kompensieren [15].



(a) **RTM**–Messung (b) Kugelmodell

Abbildung 5.30: Darstellung der (6×6)–Struktur. Parameter der **RTM**–Messung: 2,0V, 0,9nA, 950nm/s, (10nm×10nm)

5.4.6 $(\sqrt{\mathbf{7}} \times \sqrt{\mathbf{7}})$–Struktur

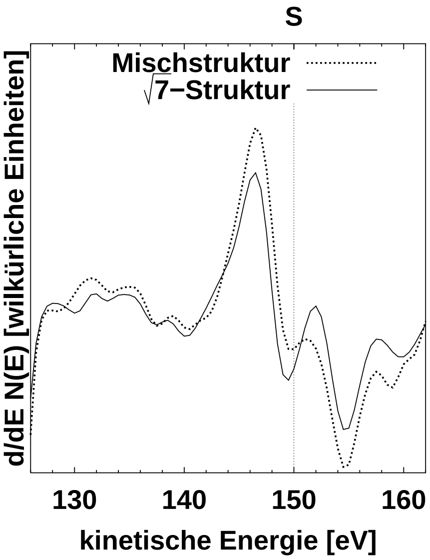
Die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur der schwefelbedeckten Palladium (111)–Fläche konnte bis heute noch nicht eindeutig identifiziert werden und wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Vergleiche von Simulationsrechnungen unterschiedlicher Modelle mit Meßergebnissen und die genaue Bestimmung der Schwefelkonzentration bzw. deren Verteilung in den ersten Atomlagen sollen neue Anhaltspunkte zur Bestimmung der Struktur liefern. Auch **RTS**–Ergebnisse sollen zur Identifikation der Struktur beitragen.

Präparation

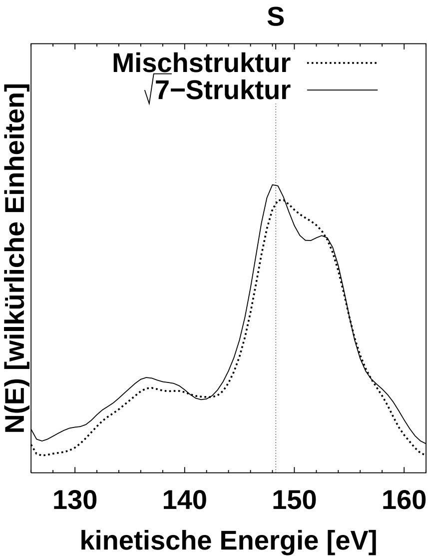
FORBES [38] präpariert die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur auf der Palladium (111)–Oberfläche durch wiederholte H_2S–Begasung, gefolgt von Ausheilzyklen bis 350K. Daraufhin wird der Kristall abschließend bis auf 750K aufgeheizt. Erst nach dem letzten Heizen zeigt das **LEED**–Bild eine gut geordnete $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur.

Da bei dem in den Messungen zu dieser Arbeit untersuchte Kristall bei Temperaturen über 800K

Schwefelsegregation aus dem Volumen an die Oberfläche einsetzt, muß die Präparationstemperatur nach H_2S–Begasung unterhalb von 800K bleiben. Aus diesem Grund wurden Messungen nach unterschiedlichen Ausheiltemperaturen der durch H_2S–Adsorption bis zur Sättigung präparierten Palladiumoberfläche durchgeführt. Bei Ausheiltemperaturen unter 400K zeigen **LEED**–Messungen eine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$–Struktur (siehe Abbildung 5.15). Bei 400K ändert sich die Struktur von der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$– zur $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$–Struktur (siehe Abbildung 5.32(d)). **RTM**–Messungen zeigen bei Ausheiltemperaturen unter 400K die Mischstruktur (siehe Abschnitt 5.4.1). Bei Ausheiltemperaturen über 400K konnte eine sehr starke Zunahme des Flächenanteils der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$–Struktur beobachtet werden. Nach einer Ausheilzeit von 10 Minuten bei 430K zeigen **RTM**–Messungen eine vollständige Bedeckung mit der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$–Struktur. Bei höheren Ausheiltemperaturen ändert sich die Struktur nicht weiter.



(a) Differentielle Darstellung



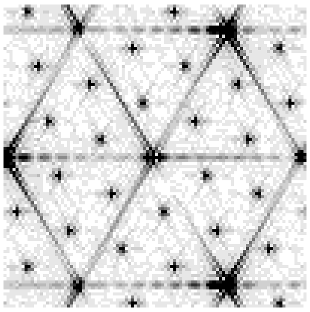
(b) $N(E)$ Darstellung

Abbildung 5.31: Vergleich der Schwefelpeaks von **AES**–Messungen, die vor und nach dem Heizen der schwefelbedeckten Palladium (111)–Fläche aufgenommen wurden.

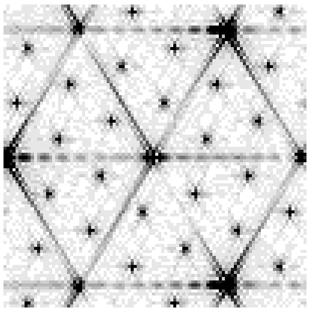
Ein Vergleich der **AES**–Messungen vor und nach dem Heizen zeigt ein Aufspalten des Schwefelpeaks. Da der Schwefelpeak sowohl vor als auch nach dem Heizen eine Schulter an der hochenergetischen Flanke zeigt, muß davon ausgegangen werden, daß sowohl bei der Mischstruktur als auch bei der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$–Struktur der Schwefel in unterschiedlichen Bindungszuständen existiert. Die Peak–To–Background–Analyse der beiden Spektren weist auf eine Verringerung der Schwefelkonzentration nach dem Heizen hin. Eine Flächenanalyse der Maxima zeigt geringere Veränderungen der Verhältnisse. Die Flächenanalyse unter den Maxima hat den Vorteil, daß sie unabhängig von der Form der Maxima und auch unabhängig von der Auflösung des Energieanalysators ist. Zur Konzentrationsbestimmung fehlen für diese Analysemethode zwar die **AES**–Sensitivitätsfaktoren, ein relativer Vergleich kann jedoch qualitativ zur Bestimmung der Konzentrationsänderung herangezogen werden. Der Unterschied zwischen Flächenanalyse und Peak–To–Background–Analyse weist darauf hin, daß die Änderung im Peak–To–Background–

Verhältnis zu einem großen Teil durch die veränderte Form des Schwefelpeaks hervorgerufen wird.

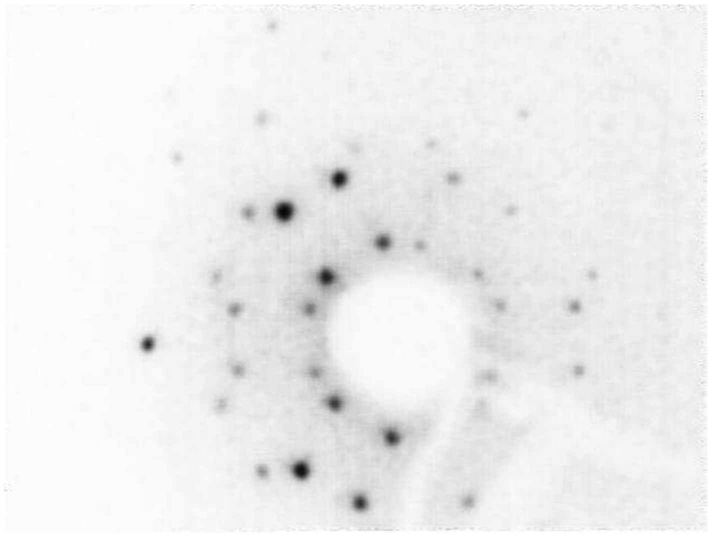
FORBES [38] präpariert die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur durch mehrere Zyklen H_2S–Begasung und Heizen. Dabei verändern sich die Maxima im **LEED**–Bild von schwachen zu stark ausgeprägten Reflexen. Eine Veränderung der **LEED**–Reflexe durch mehrere Begasungs– und Heizzyklen konnte bei den Messungen zu dieser Arbeit nicht festgestellt werden.



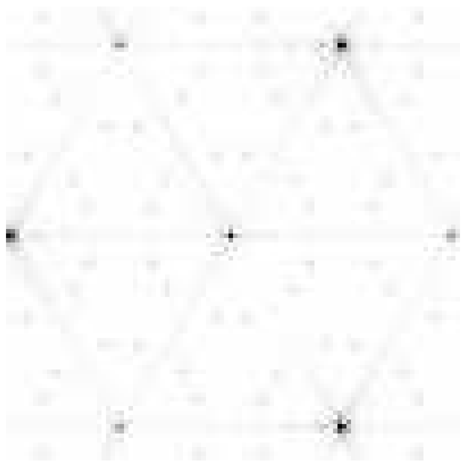
(a) **LEED**–Rechnung der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$R-19.1°–Struktur für 75eV.



(b) **LEED**–Rechnung der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$R+19.1°–Struktur für 75eV.



(c) **LEED**–Messung der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur, aufgenommen bei 85eV.



(d) Überlagerung der Berechnungen aus (a) und (b)

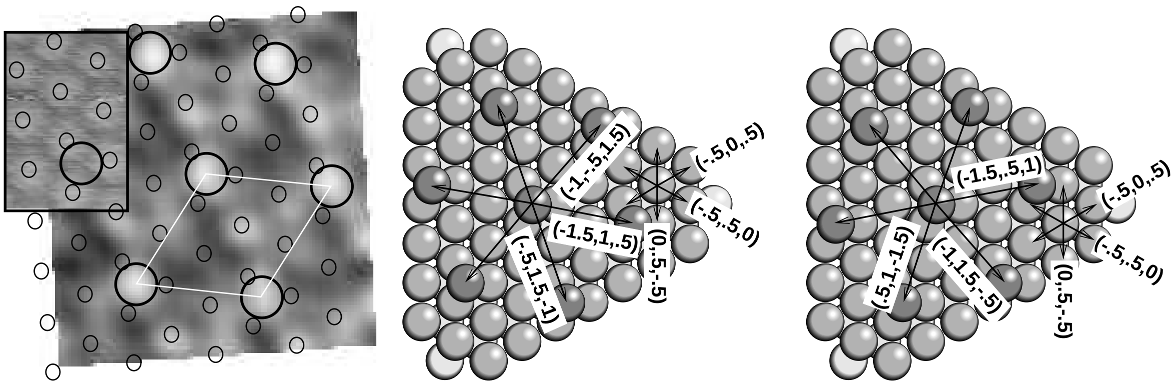
Abbildung 5.32: **LEED**–Rechnungen und Messungen der unterschiedlichen Rotationsrichtungen der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur.

Bei den **AES**–Messungen von FORBES ändert sich das Peak–To–Peak–Verhältnis zwischen Schwefel und Palladium während des Heizens. FORBES erklärt diese Änderung mit der Segregation eines Teils des Schwefels von der Oberfläche in die ersten Lagen des Volumens. Dabei schirmen Palladiumatome der obersten Lagen einen Teil des Schwefelsignals der segregierten Schwefelatome ab, weshalb die Peakintensität des Schwefelsignals verringert wird.

Die Tiefenprofilanalyse in Abschnitt 5.3.5 weist im Gegensatz darauf hin, daß der Schwefel nur auf der Oberfläche vorkommt. Zusätzlich zeigt die Flächenanalyse der **AES**–Daten keine signifikante Verringerung des Schwefel–Palladium–Verhältnisses. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Änderung des Schwefelsignals bei den **AES**–Messungen durch eine Änderung der chemischen Bindung vom Schwefel auf der Oberfläche hervorgerufen wird. Zusätzlich gestützt werden die Ergebnisse durch **RTS**–Untersuchungen der unterschiedlichen Strukturen (siehe Abbildung 5.19), bei denen sich die $I(U)$-Spektren der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur von denen der anderen Strukturen deutlich unterscheidet.

XPS–Messungen dieser Struktur haben keine weiteren Ergebnisse bezüglich der chemischen Bindung des Schwefels geliefert. Da das Schwefelsignal sehr klein ist, mußte bei den Messungen eine geringe Auflösung gewählt werden, um eine ausreichende Intensität zu erhalten. Mit der geringen Auflösung ist es jedoch nicht möglich, die durch eine Änderung der Bindung hervorgerufene Verschiebung des Schwefelsignals aufzulösen.

Rotationsrichtungen



(a) **RTM**–Bild der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur. Um das Zeilenrauschen zu unterdrücken, wurde ein *Low–Pass*–Filter auf die Meßdaten angewandt. Die Einblendung eines **RTM**–Bildes der reinen Pd(111)–Fläche soll die Orientierung der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur verdeutlichen. Die Kippung der Bilder zeigt die Drehung des Kristalls im **RTM** bezüglich der Hauptscanrichtungen.

(b) Kugelmodell der um $19,1^\circ$ gegen den Uhrzeigersinn gedrehten Domäne der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur. Eingezeichnet sind die (111)–Kettenrichtungen des Substrats und die Oberflächeneinheitsvektoren der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur.

(c) Kugelmodell der um $19,1^\circ$ im Uhrzeigersinn gedrehten Domäne der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur. Eingezeichnet sind die (111)–Kettenrichtungen des Substrats und die Oberflächeneinheitsvektoren der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur.

Abbildung 5.33: Einheitszelle der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur. Ein Vergleich der Einheitsvektoren in der **RTM**–Messung der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur mit den Einheitsvektoren in der **RTM**–Messung der reinen Pd(111)–Fläche ergibt eine Drehrichtung der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur von $19,1^\circ$ gegen den Uhrzeigersinn. Das Modell in Abbildung (b) repräsentiert somit die gemessene Struktur.

Aus **RTM**–Messungen ist die Rotationsrichtung der betrachteten $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\mathrm{R}19,1^\circ$–Struktur einfach zu bestimmen, wenn die Hauptrichtungen des Substrats bekannt sind. Diese wurden in den **RTM**–Messungen zur Untersuchung der reinen Pd(111)–Fläche gefunden.

LEED–Messungen zeigen immer nur eine Überlagerung der beiden Rotationsrichtungen, da diese Meßmethode über einen großen Bereich der Probenoberfläche mittelt. **LEED**–Simulationsrechnungen nach der kinematischen **LEED**–Theorie 3.1.1 zeigen, daß die Überlagerung der unterschiedlichen Rotationsrichtungen nicht kohärent ist (siehe Abbildung 5.32). Daraus läßt sich schließen, daß die einzelnen Domänen der unterschiedlichen Rotationsrichtungen größer sind als die Kohärenzlänge von **LEED** (50-100Å).

Spektroskopie

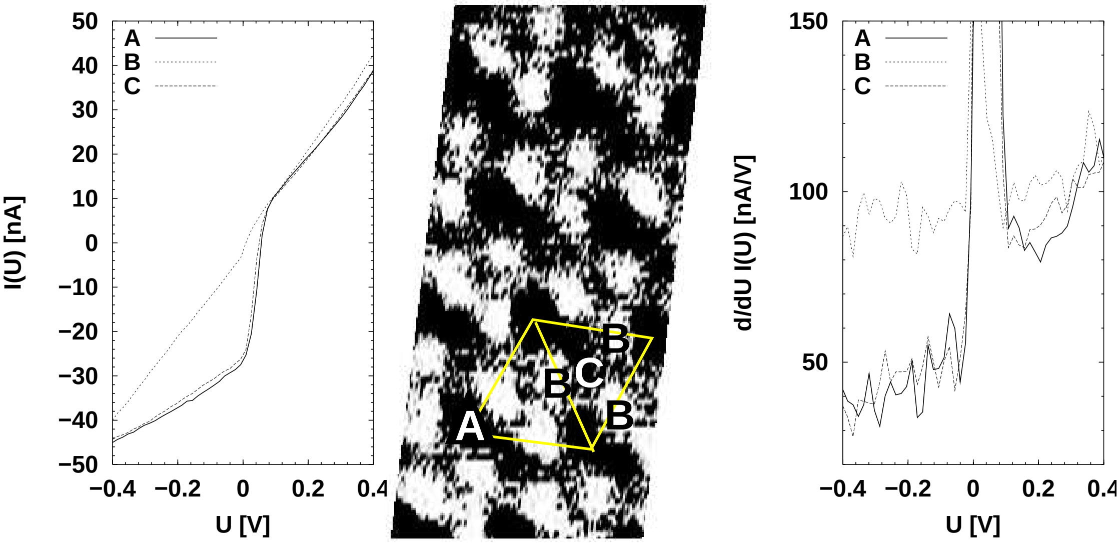


Abbildung 5.34: Atomar aufgelöste **RTS**–Messungen der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur. Links sind die $I(U)$–Spektren und rechts die $d/dU\, I(U)$–Darstellung abgebildet. In der Mitte ist ein Spektroskopiebild bei einer Spannung von -0.1V dargestellt. Eingezeichnet sind die über die Spektren gemittelten Bereichen. Da eine solche Messung im Vergleich zu **RTM**–Messungen sehr lange dauert, ist es nicht erstaunlich, daß diese Messungen durch eine relativ große Drift verzerrt werden. Die mittlere Darstellung zeigt die Struktur nach dem Entzerren mit einer Driftkorrektur (siehe Kapitel A.4.6 im Anhang).

RTS–Messungen können helfen, die Position der unterschiedlichen Atome in der Einheitszelle zu bestimmen und die Elemente der jeweiligen Positionen zu unterscheiden. In Abbildung 5.34 sind die Daten einer atomar aufgelösten **RTS**–Messung der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur dargestellt. Im Spektroskopiebild können zwei Atomsorten unterschieden werden. Der mit **A** markierte Bereich weist bei -0.1V eine geringe elektronische Zustandsdichte der Oberfläche auf. Im Gegensatz dazu haben die mit **B** gekennzeichneten Bereiche eine hohe elektronische Zustandsdichte. Betrachtet man das Spektrum des Bereichs **B** in der $\frac{d}{dU}\, I(U)$–Darstellung, so ist zu erkennen, daß die elektronische Zustandsdichte relativ konstant über dem abgebildeten Bereich ist (im Bereich von 0V ist die Bestimmung der Zustandsdichte sehr ungenau, da die Messung kleiner Ströme mit einem großen Fehler behaftet ist). Im Gegensatz dazu hat der Bereich **A** eine geringere elektronische Zustandsdichte bei negativer Spannung. Bei positiver Spannung unterscheiden sich die Spektren der Bereiche **A** und **B** nur gering. Die geringe Zustandsdichte bei negativer Spannung des Bereichs **A** weist auf eine geringere elektronische Zustandsdichte unterhalb des Ferminiveau hin. Aus diesem Grund kann angenommen werden, daß der Bereich **A** mit Schwefelatomen und der Bereich **B** mit Palladiumatomen besetzt ist.

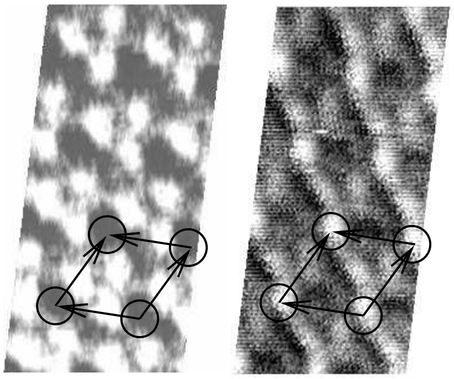
Der Vergleich von einem Spektroskopiebild mit einem Topographiebild der atomar aufgelösten

$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur soll weitere Hinweise auf die Atompositionen der unterschiedlichen Elemente liefern.

Die **RTM**–Topographiemessungen weisen auf nur ein Schwefelatom in der Einheitszelle hin (das entspricht einer Bedeckung von $1/7$ML). Auch FORBES [38] kommt zu dem Ergebnis, daß seine **RTM**–Experimente nur ein Schwefelatom pro Einheitszelle auf der Oberfläche zeigen. Dieses Schwefelatom befindet sich nach FORBES auf einem fcc–Adsorptionsplatz und wird im Topographiebild durch die größte Erhebung dargestellt. Das entspricht den Ergebnissen unserer Spektroskopiemessungen. Ein Schwefelatom in der Einheitszelle entspricht einer Bedeckung von $1/7$ML. Diese Bedeckung unterscheidet sich von den Ergebnissen der Experimente zur Konzentrationsbestimmung aus Abschnitt 5.3, bei denen eine Schwefelbedeckung dieser Struktur von $2/7$ML gefunden wurde. Der Widerspruch zwischen der Schwefelbedeckung nach quantitativer AE–Analyse und der Bedeckung nach Auswertung der Topographiebilder wird bei FORBES durch die Annahme ausgeräumt, daß sich Schwefelatome auch in tieferen Lagen befinden. Diese Schwefelatome erhöhen das Schwefelmaximum in den AE–Spektren, was bei der quantitativen AE–Analyse eine erhöhte Schwefelbedeckung zeigt. Die Topographiebilder können die Schwefelatome in tieferen Lagen jedoch nicht zeigen.

Da die Tiefenprofilanalyse aus Abschnitt 5.3.5 kein Schwefel unterhalb der Oberflächenlage zeigt, kann davon ausgegangen werden, daß kein Schwefel in tieferen Lagen existiert. Damit muß ein anderer Grund für die Diskrepanz zwischen der Bedeckungsbestimmung mittels quantitativer AE–Analyse bzw. Auswertung der Topographiebilder gefunden werden. Hilfreich hierbei sind die Spektroskopiemessungen der atomar aufgelösten $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur.

Vergleich von RTS– mit RTM–Messungen



Spektroskopie **Topographie**

Abbildung 5.35: Vergleich von **RTS**– mit **RTM**–Bildern. Die **RTS**–Daten sind als $d/dU\ I(U)$–Map dargestellt.

Bei einem Vergleich eines Spektroskopiebildes der atomar aufgelösten $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur mit dem gleichzeitig aufgenommenen Topographiebild wird deutlich, daß das Topographiebild nicht mit dem Spektroskopiebild übereinstimmt. Die Position der Hauptmaxima im Topographiebild stimmt exakt mit den Positionen der dunklen Bereiche im Spektroskopiebild (Bereich (A) in Abbildung 5.34) überein. Diese Positionen sind mit einem Schwefelatom besetzt, wie die Auswertung der Spektroskopiedaten gezeigt hat (siehe Abschnitt 5.4.6). Die Positionen der hellen Bereiche im Spektroskopiebild (Bereich (B) in Abbildung 5.34) zeigen im Topographiebild keine Erhöhung. Dafür sind im Topographiebild auf etwas verschobenen Positionen Erhebungen zu erkennen. Unterteilt man die Einheitszelle in zwei gleichseitige Dreiecke, so befinden sich im **RTS**–Bild die hellen Bereiche im linken Dreieck, wohingegen sich im Topographiebild die Erhöhungen im rechten Dreieck befinden. Dieser Unterschied kann nicht durch die Betrachtung von zwei unterschiedlichen Strukturen hervorgerufen werden, weil beide Messungen den gleichen Bereich zur gleichen Zeit darstellen. Dies ist möglich, da bei der I(U)–Spektroskopie vor jeder Einzelmessung eine Topographieeinzelmessung durchgeführt und gespeichert wird. Aus diesem Grund kann auch eine Spitzenänderung als Begründung für die Unterschiede der beiden Meßergebnisse ausgeschlossen werden. Somit muß der Unterschied der Ergebnisse in den elektronischen Eigenschaften der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur begründet sein.

Im Spektroskopiebild ist rechts neben dem dunklen Bereich, der die Eckpunkte der Einheitszelle markiert, ein weiterer dunkeler Bereich zu erkennen, der die Gleichen elektronischen Eigenschaften hat wie die Eckpunkte der Einheitszelle (siehe Abbildung 5.34). Das kann als Hinweis auf ein zweites Schwefelatom in der Einheitszelle interpretiert werden. Im Topographiebild ist auf der entsprechenden Position keine Erhöhung zu erkennen.

All diese Unterschiede zwischen Spektroskopie– und Topographiemessung können mit drei verschiedenen Modellen beschrieben werden:

1. **Ein zweites Schwefelatom befindet sich in der Oberflächenlage**
   Befindet sich ein zweites Schwefelatom in der Oberflächenlage, so muß dieses einen anderen Bindungszustand besitzen als das Schwefelatom auf den Eckpunkten der Einheitszelle, da sich die beiden Positionen im Topographiebild sehr stark unterscheiden. Auch die **AES–/XPS**–Ergebnisse können als Hinweis für ein zweites Schwefelatom in der Einheitszelle gesehen werden, da die mit der Peak–To–Background–Analyse bestimmte und mit dem Faktor für dünne Adsorbatschichten korrigierte Schwefelkonzentration eine Bedeckung von 2/7 ML ergibt. Zusätzlich zeigt das Schwefelmaximum im Augerspektrum bei der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Phase eine komplexe Struktur, was auf zwei Schwefelatom in der Einheitszelle mit unterschiedlichen Bindungszuständen hinweist (siehe Abbildung 5.31).

2. **Ein weiteres Schwefelatom befindet sich unter der Oberflächenlage**
   Befindet sich ein weiteres Schwefelatom unter der Oberflächenlage, so kann der dunkle Bereich im Spektroskopiebild rechts neben den Eckpunkten der Einheitszelle (Bereich **C** in Abbildung 5.34) durch dieses Schwefelatom hervorgerufen werden. Im Topographiebild wird diese Position nicht hervorgehoben, da dieses Schwefelatom eine tiefere Position einnimmt.

   Gegen diese Struktur spricht das Ergebnis der Tiefenprofilanalyse. Die Schwefelatome befinden sich dem zufolge nur in der Oberflächenlage. Zusätzlich wird eine geringere Intensität des Schwefelsignals im Augerspektrum bei einer solchen Struktur erwartet, da die Atome der ersten Lage das Signal der Schwefelatome in den tieferen Lagen abschirmen. Sowohl die quantitative Tiefenprofilanalyse als auch die Konzentrationsbestimmung aus den **AES**– bzw. **XPS**–Messungen sind mit einer relativ hohen Unsicherheit behaftet. So sprechen die Meßergebnisse zwar gegen dieses Modell, sie können aber nicht beweisen, daß die Struktur nicht mit dem Modell übereinstimmt.

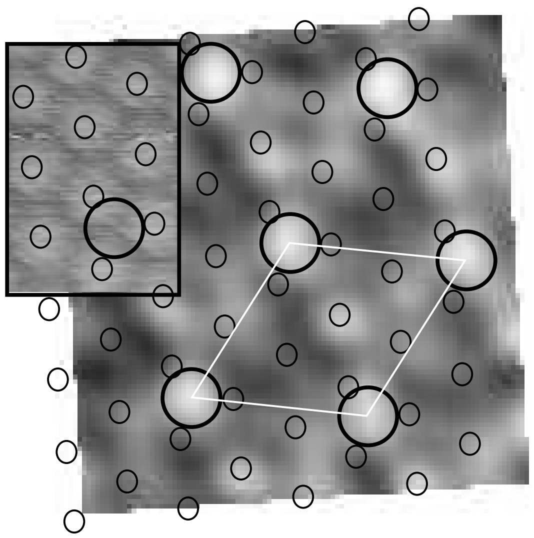
3. **Es befindet sich nur ein Schwefelatom in der Einheitszelle**
   Befindet sich nur ein Schwefelatom in der Einheitszelle der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur, so muß der dunkle Bereich im Spektroskopiebild rechts neben den Eckpunkten der Einheitszelle durch Verschiebung der Elektronendichte in Richtung der Palladiumatome hervorgerufen werden.

   Die Konzentrationsanalyse ergibt für die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur eine Bedeckung von 2/7 ML. Eine Struktur mit nur einem Schwefelatom in der Einheitszelle hat jedoch nur eine Schwefelbedeckung von 1/7 ML. Auch die **RTS**–Experimente weisen auf zwei Schwefelatome pro Einheitszelle hin.

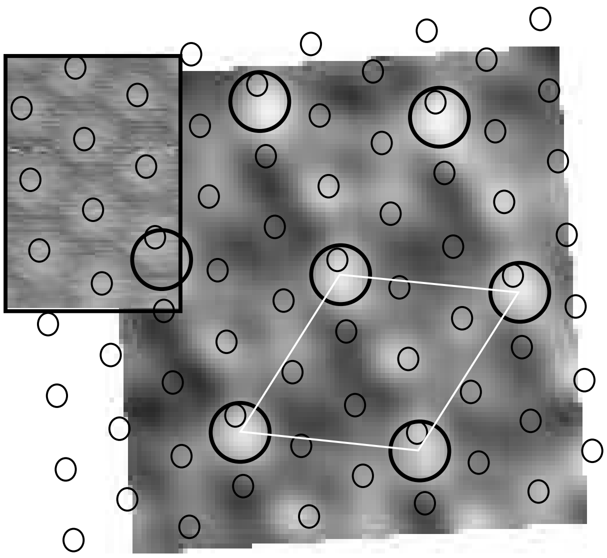
Obwohl die Meßergebnisse nur mit dem ersten Modell gut beschrieben werden können, ist es nicht möglich, das zweite Modelle zu verwerfen, da die quantitative Auswertung der **AES**–Daten mit einer relativ großen Ungenauigkeit behaftet ist (siehe Abschnitt 5.3.4). Das dritte Modell kann für die in dieser Arbeit präparierten $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur ausgeschlossen werden, denn sowohl die Aufspaltung des Schwefelpeaks in den **AES**–Messungen (Abbildung 5.31), die Konzentrationsbestimmungen (Abschnitt 5.3) und die Tiefenprofilanalyse (Abschnitt 5.3.5) als auch die Spektroskopiemessungen (Abbildung 5.34 und 5.37) weisen auf zwei Schwefelatome in der Einheitszelle hin.

Bei der Auswertung der Spektroskopiebilder muß zusätzlich berücksichtigt werden, daß der Abstand von Spitze und Probe vor jeder Einzelmessung durch die Regelschleife eingestellt wird. Es gibt keine *Referenzhöhe* über den Atomen. Damit befindet sich die Spitze bei den einzelnen Spektroskopiemessungen nicht auf einer Ebene über der Oberfläche. Aus diesem Grund müssen bei der Bestimmung der Atompositionen in der Einheitszelle der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur die Spektroskopieergebnisse besonders diskutiert werden.

Bestimmung der Atompositionen



(a) optimiert auf zentrale Erhebung der Einheitszelle



(b) optimiert auf alle drei Erhebungen

Abbildung 5.36: Abgebildet sind zwei unterschiedliche Verschiebungen der Pd(111)–Einheitszelle über einem **RTM**–Bild der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur. Abbildung 5.38(a) und Abbildung 5.39(a) zeigen Kugelmodelle der entsprechenden Strukturen.

RTM–Messungen zeigen zwei unterschiedliche Rotationsrichtungen der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$R19°–Struktur (siehe Abbildung 5.33). Im folgenden wird die um 19° gegen den Uhrzeigersinn gedrehten $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$R19°–Struktur betrachtet.

Der Vergleich der Hauptrichtungen dieser Struktur mit den Hauptrichtungen der Substratstruktur (die Hauptrichtungen der Substratstruktur wurden in Abschnitt 5.1 mit unterschiedlichen Methoden bestimmt) zeigt die Rotationsrichtung der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur. Damit ist die Rotation zwischen Substrat– und Adsorbatstruktur festgelegt, so daß nur noch zwei Translationsfreiheitsgrade für die Adsorbatstruktur auf dem Substrat vorhanden sind. Die Verschiebung der Substratstruktur über einer **RTM**–Messung der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur ergibt Positionen, bei denen die Substratpositionen gut mit der Struktur der **RTM**–Daten übereinstimmen (siehe hierzu Abbildung 5.33). Der Vergleich der Adsorbatstruktur mit der **RTM**–Messung darf die Hauptmaxima der Messung — diese stellen ein Schwefelatom der Einheitszelle dar — nicht berücksichtigen, da die Positionen der Schwefelatome nicht bekannt sind.

Bei der Verschiebung zeigen zwei unterschiedliche Positionen eine gute Übereinstimmung (siehe Abbildung 5.36). Die Kugelmodelle in Abbildung 5.38 und 5.39 beschreiben die Adsorbatpositionen aus Abbildung 5.36. Der Unterschied zwischen den beiden Abbildungen 5.38 und 5.39 liegt darin, daß bei Abbildung 5.38 die Schwefelatome oberhalb der ersten Adsorbatlage angeordnet sind, wohingegen bei Abbildung 5.39 die Oberfläche aus einer Mischstruktur von Schwefel– und Palladiumatomen besteht.

Die **SEXAFS**–Experimente (Englisch: surface extended X–ray absorption fine structure) von DHANAK [30] an der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur von Schwefel auf Pd(111) weisen auf eine Mischstruktur der ersten Lage hin. Auch die LEED–Intensitätsrechnungen von GRILLO [41] zeigen für die berechneten Mischstrukturen eine bessere Übereinstimmung mit den Experimenten als für die anderen berechneten Strukturen. Jedoch weisen bei diesen Rechnungen die **r**–Faktoren (ein Maß für die Übereinstimmung von Rechnung und Experiment) zwischen 0.35 und 0.4 darauf hin, daß die reale Struktur durch keines der angenommenen Modelle gut beschrieben wird.

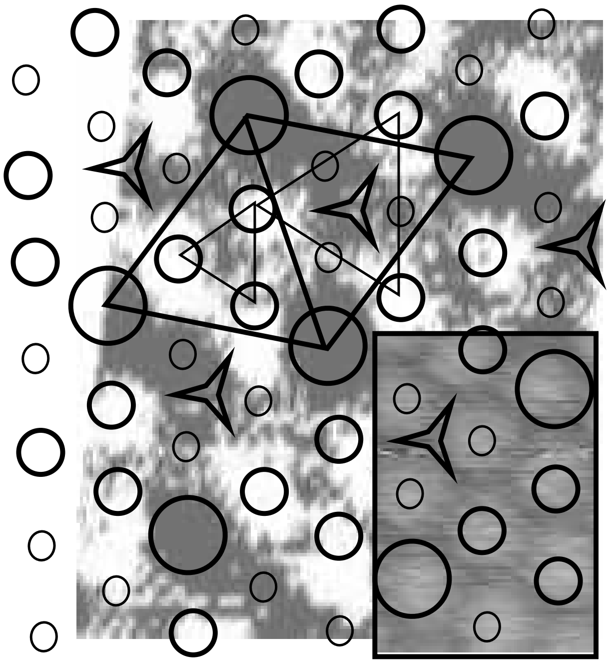
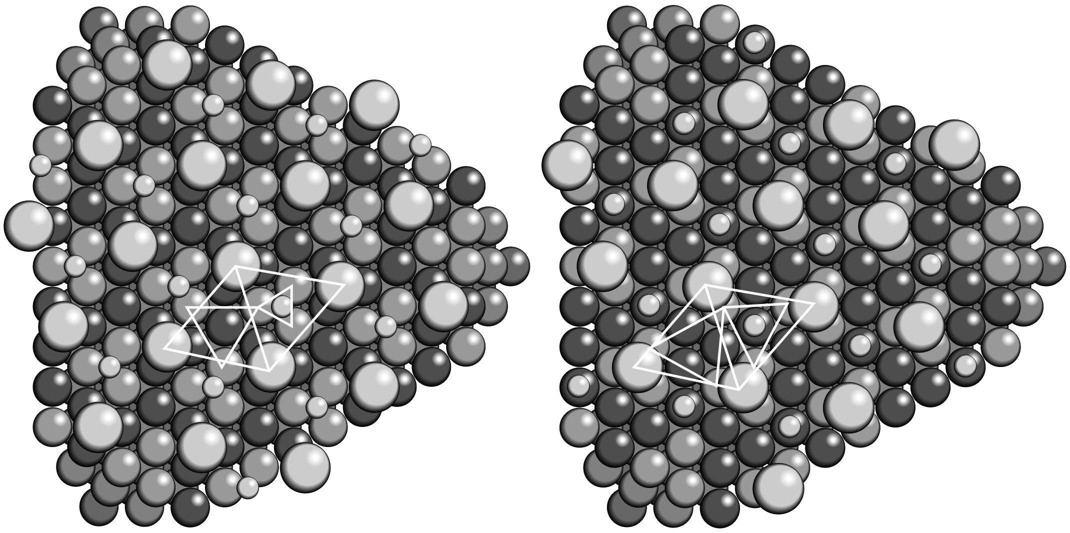


Abbildung 5.37: Abgebildet ist die Pd(111)–Einheitszelle über einem **RTS**–Bild der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur. Die großen Kreise repräsentieren Schwefelatome auf einem fcc–Adsorptionsplatz, die Sterne markieren die Position von Schwefelatomen auf hcp–Plätzen. Die mittelgroßen Kreise repräsentieren die in der Messung sichtbaren Palladiumatome. Abbildung 5.39(b) zeigt Kugelmodelle der entsprechenden Strukturen.

Demgegenüber beschreibt BÖMERMANN [15, 17] nach Auswertung von **RTM**–Bildern und quantitativer **AES**–Analyse mit dem Peak–To–Background–Verfahren eine einfache $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur, bei der sich jeweils ein Schwefelatom pro Einheitszelle über der ersten Substratlage auf einem fcc–Adsorptionsplatz befindet.

Ein drittes Modell liefert FORBES [38] nach Auswertung von **RTM**– und **AES**–Messungen. Dieses Modell hat ein Schwefelatom über der ersten Substratlage und zwei weitere Schwefelatome in tieferen Lagen.

Die in dieser Arbeit vorgestellten **RTM**–Messungen der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur zeigen die gleichen Strukturen wie die Messungen von BÖMERMANN und FORBES [38]. Die unterschiedlichen Ergebnisse für die aus diesen Messungen entwickelten Strukturen beruhen sowohl auf den Konzentrationsbestimmungen von Schwefel (FORBES 3/7ML, BÖMERMANN 1/7ML und RAUCH 2/7ML) als auch auf der Tiefenprofilanalyse, Simulationsrechnungen und den Spektroskopieergebnissen.



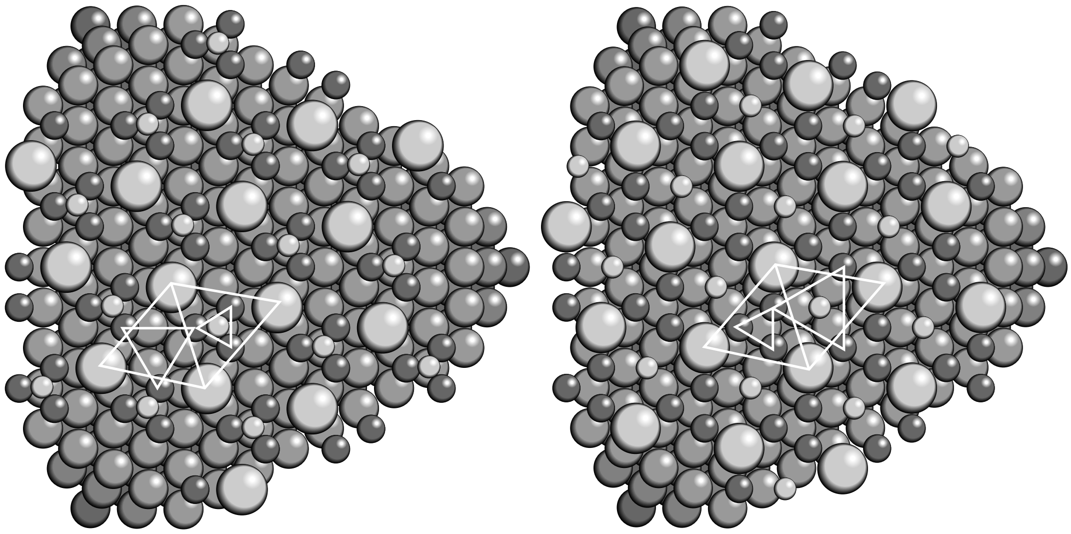
(a) Die Schwefelatome befinden sich auf fcc–Plätzen (große Kugeln) bzw. hcp–Plätzen (kleine Kugeln)

(b) Die Schwefelatome befinden sich auf hcp–Plätzen (große Kugeln) bzw. on–top–Plätzen (kleine Kugeln)

Abbildung 5.38: Kugelmodelle einer $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Adsorbatstruktur mit zwei Schwefelatomen und keinem Palladiumatom pro Einheitszelle in der Oberflächenlage (Modell 1(a/b)). Die hellen Kugeln stellen die Schwefelatome dar, die dunklen repräsentieren die Palladiumatome der ersten Substratlage, welche mit dem **RTM** nicht sichtbar sind. Die helleren Atome der ersten Substratlage sind in **RTM**– bzw. **RTS**–Messungen zu erkennen.

Sowohl FORBES als auch BÖMERMANN identifizieren die hellen Bereiche der **RTM**–Bilder einer $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur als Schwefelatome. Diese Interpretation wird von den Spektroskopieergebnissen aus Abschnitt 5.4.6 gestützt und soll hier nicht weiter diskutiert werden. Bei den **RTM**–Messungen sind zwischen diesen Positionen weitere Strukturen zu erkennen. Simulationsrechnungen nach der von TERSOFF und HAMANN vorgestellten Theorie (siehe Abschnitt 3.2.1) zeigen bei den in Abbildung 5.38 dargestellten Adsorbatstrukturen nur die Positionen der Schwefelatome als Erhebungen. Die Simulation der in Abbildung 5.39 dargestellten Mischstruktur zeigt zusätzlich noch weitere Erhebungen, die den Positionen der Palladiumatomen entsprechen. Da diese Art der Simulation die elektronische Konfiguration der Atome nicht berücksichtigt, kann auch kein Einfluß von unterschiedlichen Bindungszuständen der Schwefelatome berechnet werden. Aus dem Grund können Simulationsrechnungen, basierend auf der Theorie von TERSOFF und HAMANN, nicht zur eindeutigen Bestimmung der Atompositionen bei dieser Struktur eingesetzt werden.

Simulationsrechnungen nach der Dichte–Funktional–Theorie mit der **FLAPW**–Methode (siehe Abschnitt 3.3) ergeben sowohl für ein als auch für zwei Schwefelatome pro Einheitszelle in der obersten Lage ein energetisches Minimum. Läßt man die Atompositionen relaxieren (siehe hierzu [13]), so zeigen die Rechnungen für ein Modell mit nur einem Schwefelatom in der Einheitszelle eine starke Verschiebung von drei Palladiumatomen der ersten Substratlage in Richtung der Adsorbatschicht. Abbildung 5.33 zeigt ein entsprechendes Kugelmodell ohne Relaxation der Atome der ersten Substratlage. Bei einer Mischstruktur mit zwei Schwefelatomen und drei Palladiumatomen in der Oberfläche ergeben die Rechnungen nach der **FLAPW**–Methode ein energetisches Minimum, wenn sich ein Schwefelatom auf einem fcc– und das andere auf einem hcp–Adsorptionsplatz befindet. Die Palladiumatome befinden sich dabei auf fcc–Adsorptionsplätzen. Abbildung 5.39(b) zeigt ein Kugelmodell, das den Ergebnissen der Simulationsrechnung entspricht. Für die Strukturen aus Abbildung 5.38 konvergierten die Rechnungen auch nach sehr langen Rechenzeiten nicht.



(a) Die Schwefelatome befinden sich auf hcp–Plätzen (große Kugeln) bzw. on-top–Plätzen (kleine Kugeln)

(b) Die Schwefelatome befinden sich auf fcc–Plätzen (große Kugeln) bzw. hcp–Plätzen (kleine Kugeln)

Abbildung 5.39: Kugelmodelle einer $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Mischlage mit zwei Schwefelatomen und drei Palladiumatomen pro Einheitszelle in der Oberflächenlage (Modell 1(c/d)). Die hellen Kugeln stellen die Schwefelatome dar, die dunklen repräsentieren die Palladiumatome in der durchmischten Lage.

Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen weisen darauf hin, daß die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur von Schwefel auf Pd(111) mit zwei unterschiedlichen Schwefelkonzentrationen existieren kann. Die Struktur mit einem Schwefelatom pro Einheitszelle ist eine Adsorbatstruktur, bei der sich Schwefel auf der Oberfläche befindet, wobei drei Palladiumatome aus der ersten Substratlage in Richtung Adsorbatlage relaxieren. Mit der Verschiebung der drei Palladiumatome kann die Struktur zwischen den Hauptmaxima in den **RTM**–Messungen von BÖMERMANN erklärt werden. Die Struktur mit zwei Schwefelatomen pro Einheitszelle kann nach den Simulationsrechnungen nur durch eine Mischschicht von zwei Schwefelatomen und drei Palladiumatomen gebildet werden. Dabei befindet sich ein Schwefelatom auf einem fcc–Adsorptionsplatz und ein weiteres Schwefelatom auf einem hcp–Adsorptionsplatz (siehe Kugelmodell in Abbildung 5.39(b)). Das Schwefelatom auf dem fcc–Adsorptionsplatz zeigt sich in **RTM**–Messungen als große Erhebung und in **RTS**–Messungen als Bereich mit geringerer elektronischer Leitfähigkeit bei negativer Tunnelspannung (Abbildung 5.34 Bereich A). Auch das Schwefelatom auf dem fcc–Adsorptionsplatz zeigt sich in **RTS**–Messungen als Bereich mit geringerer elektronischer Leitfähigkeit bei negativer Tunnelspannung (Abbildung 5.34 Bereich C). In **RTM**–Messungenmessungen ist dieses Schwefelatom unsichtbar. Die drei Palladiumatome der Mischschicht befinden sich auf fcc–Adsorptionsplätzen und werden in den **RTM**–Messungen als kleine

Erhebungen abgebildet. Auch in den **RTS**–Messungen sind die drei Palladiumatome als Bereiche mit höherer elektronischer Leitfähigkeit bei negativer Tunnelspannung zu erkennen (Abbildung 5.34 Bereich B). Die Positionen der Palladiumatome in den Topographiemessungen sind im Vergleich zu den Positionen in den **RTS**–Messungen etwas verschoben, was vermutlich auf das unsichtbare Schwefelatom auf der fcc–Adsorptionsposition zurückzuführen ist. Die Positionen der Palladiumatome in den **RTS**–Messungen stimmen gut mit den Positionen der berechneten Struktur überein.

Die von FORBES vorgeschlagene Struktur für die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur (ein Schwefelatom pro Einheitszelle in der Adsorbatschicht und zwei Schwefelatome in tieferen Lagen) konnte nach der **FLAPW**–Methode nicht simuliert werden, da die Einheitszelle für diese Struktur sehr groß ist. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, Aussagen über die Existenz einer solchen Struktur basierend auf Simulationsrechnungen zu treffen. Die Tiefenprofilanalyse und die Experimente zur Schwefelbedeckung weisen jedoch darauf hin, daß bei den Messungen zu dieser Arbeit nur zwei Schwefelatome pro Einheitszelle existieren, was gegen die Struktur von FORBES spricht. Gegen die einfache Adsorbatstruktur von BÖMERMANN sprechen die Spektroskopieergebnissen, die zwei Schwefelatome in der Einheitszelle zeigen, und die Ergebnisse der Schwefelbedeckungsanalyse.

Aus den oben aufgeführten Gründen können die im Rahmen dieser Arbeit erfaßten Messungen der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur nur mit der Mischstruktur in Abbildung 5.39 widerspruchsfrei beschrieben werden. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß neben dieser Mischstruktur noch weitere $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Strukturen existieren, die durch andere Präparationsbedingungen erzeugt werden können. So weisen die Simulationsrechnungen auf die Existenz einer Adsorbatstruktur mit einem Schwefelatom oberhalb der ersten Substratlage hin.

Zur Bildung einer Mischschicht aus Schwefel und Palladium ist ein großer Massentransport nötig. Adsorbierte Schwefelatome tauschen den Platz von Palladiumatomen der ersten Adsorbatlage, wobei Palladiumatome auf der Mischstruktur zurückbleiben, die abtransportiert werden müssen.

BÖMERMANNS Messungen an der reinen Palladiumoberfläche zeigen bei Raumtemperatur nur eine geringe Beweglichkeit. Für die schwefelbedeckten Strukturen zeigen die Messungen zu dieser Arbeit auch eine geringe Beweglichkeit der Oberflächenatome, welche nicht ausreicht, um den zur Bildung einer Mischstruktur nötigen Massentransport zu gewährleisten. Aus diesem Grund existieren nach der H_2S–Begasung bei Raumtemperatur auch nur kleine Bereiche der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur.

Die Aktivierungsenergie, die zur Erzeugung der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Mischstruktur führt, kann experimentell bestimmt werden. Das **LEED**–Beugungsbild der mit H_2S–begasten Pd(111)–Fläche wird beim Aufheizen der Probe beobachtet. Bei einer Temperatur von 400K ändert sich das Beugungsbild von einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$– in eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur. Diese Temperatur muß überschritten werden, um großflächig die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur zu erzeugen.

5.4.7 Präparationsbedingungen der unterschiedlichen Strukturen

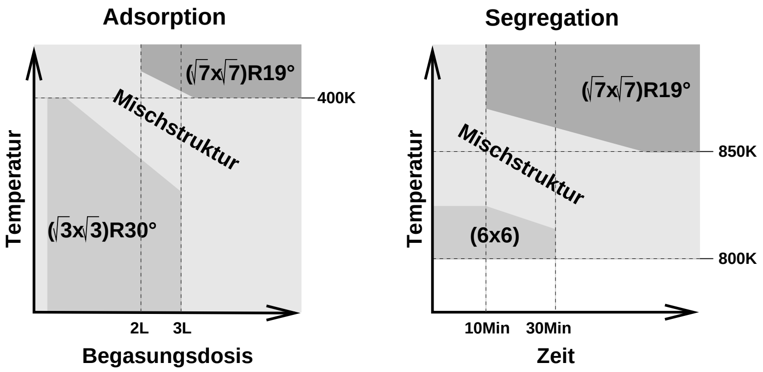


Abbildung 5.40: Präparationsbedingungen

Sowohl bei der Adsorption von H_2S–Gas als auch bei der Segregation von Schwefel aus dem Volumen des Palladiumkristalls bestimmen die Präparationsbedingungen die Struktur auf der Oberfläche. So ist es möglich, bei definierten Präparationsbedingungen gezielt eine Struktur auf der Oberfläche zu erzeugen. Bei der Präparation schwefelbedeckter Palladium (111)–Flächen können großflächig vier unterschiedliche Strukturen kreiert werden.

Abbildung 5.40 stellt den Zusammenhang zwischen Präparationsbedingungen und resultierender Struktur in je einem Phasendiagramm für die Adsorption von H_2S–Gas bzw. für die Segregation von Schwefel aus dem Volumen dar.

- **(6×6)–Struktur:**
  Diese Struktur wird durch Segregation von Schwefel aus dem Kristallvolumen bei einer Segregationstemperatur zwischen 800K und 820K und kurzen Ausheilzeiten unter 10 Minuten präpariert. Nach Adsorption von H_2S–Gas kann diese Struktur nicht großflächig präpariert werden.

- **$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$R30°–Struktur**
  Diese Struktur wird durch Adsorption von H_2S–Gas mit einer Dosis von weniger als einem Langmuir bei Raumtemperatur, gefolgt von einem kurzen Ausheilzyklus bei einer Temperatur unter 400K, präpariert. Nach der Segregation von Schwefel aus dem Volumen kann diese Struktur nicht großflächig präpariert werden.

- **$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$R19°–Struktur**
  Diese Struktur kann sowohl durch Adsorption von H_2S–Gas als auch durch Segregation von Schwefel aus dem Volumen großflächig präpariert werden. Bei der Adsorption von H_2S–Gas führt eine Begasungsdosis von mehr als 2 Langmuir, gefolgt von einem kurzen Ausheilzyklus über 400K, zu der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$R19°–Struktur. Bei der Segregation von Schwefel aus dem Volumen führen Ausheilzyklen von mindestens 10 Minuten bei einer Temperatur über 850K zu der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$R19°–Struktur.

- **Misch–Struktur**
  Diese Struktur kann sowohl durch Adsorption von H_2S–Gas als auch durch Segregation von Schwefel aus dem Volumen großflächig präpariert werden. Sie wird immer dann gebildet, wenn die Präparationsparameter nicht zur Erzeugung der anderen Strukturen führen.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die saubere Palladium (111)–Oberfläche eingehend untersucht. Dabei konnten erstmals **RTM**–Messungen die Struktur der Stufenkanten atomar auflösen. Anhand dieser Messungen ist es möglich, eine lokale Identifizierung von fcc– bzw. hcp–Adsorptionsplätzen durchzuführen. Ein Vergleich von LEED–Messungen mit LEED–Rechnungen liefert zusätzlich Informationen über die Stapelfolge des Kristalls und damit über die Adsorptionsplätze. Unterschiede in **RTM**–Messungen zwischen den fcc– bzw. hcp–Adsorptionsplätzen, wie sie BÖMERMANN [15] beschreibt, können in den hier präsentierten **RTM**–Messungen bestätigt werden.

Die Präparation einer Schwefelschicht auf der Kristalloberfläche wurde in der vorliegenden Arbeit sowohl durch Adsorption von H_2S–Gas als auch durch Segregation von Schwefel aus dem Kristallvolumen durchgeführt. Damit ist ein direkter Vergleich der Oberfläche nach unterschiedlichen Präparationsmethoden möglich. In Abhängigkeit von der Präparationsmethode und den Präparationsparametern können unterschiedliche Strukturen auf der Oberfläche präpariert werden.

- **Segregation:**
  Nach der Präparation durch Segregation können die (6×6)–Struktur und die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$R19°–Struktur großflächig präpariert werden. Zusätzlich existiert eine Mischstruktur, die aus kleinen Bereichen unterschiedlicher Strukturen zusammengesetzt ist. Diese Struktur beinhaltet die (2×2)–Struktur (dreieckige Cluster und die Dekoration der Stufenkanten), die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$R30°–Struktur, kleine Bereiche der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$R19°–Struktur und eine ungeordnete Struktur. Die Stufenkanten verlaufen entlang der Hauptrichtungen des Substrats.

- **Adsorption von H_2S–Gas:**
  Nach der Präparation durch Adsorption von H_2S–Gas können die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$R30°–Struktur und die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$R19°–Struktur großflächig präpariert werden. Auch hier existiert zusätzlich eine Mischstruktur, die sich jedoch von der Mischstruktur nach der Segregation unterscheidet. Sie wird durch Bereiche einer in Ketten angeordneten (2×2)–Struktur, der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$R30°–Struktur, der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$R19°–Struktur und einer ungeordneten Struktur gebildet. Sowohl die aus einer (2×2)–Struktur bestehenden Ketten als auch die durch H_2S–Begasung erzeugte ungeordnete Struktur konnte erstmals in **RTM**–Messungen abgebildet werden. Die Stufenkanten nach Adsorption von H_2S–Gas zeigen

keine Dekoration und verlaufen nicht entlang der Hauptrichtungen des Substrats, wie es nach Präparation durch Segregation der Fall ist.

Zur Schwefelkonzentrationsbestimmung wurden **AES**– und **XPS**–Messungen an den unterschiedlichen Strukturen durchgeführt. Bei der Auswertung der Spektren zur quantitativen Bestimmung der Bedeckung kamen bei diesem System erstmals neben der üblichen Peak–To–Peak– bzw. Peak–To–Background–Analyse auch die Flächen–Analyse und ein Korrekturterm für dünne Adsorbatschichten zum Einsatz. Eine Tiefenprofilanalyse liefert Informationen über die Verteilung des Schwefels senkrecht zur Oberfläche. Diese Messungen weisen darauf hin, daß der Schwefel sich bei allen Strukturen nur in der ersten Lage befindet.

Durch wiederholte **RTM**–Messungen eines Bereichs konnten Bewegungen auf der Oberfläche beobachtet werden. Damit war es möglich, Filme der Oberfläche zu generieren auf denen die Bewegung einzelner Atome oder Störstellen einer Struktur verfolgt werden können. Vergleiche von den Veränderungen lassen Rückschlüsse auf die Beweglichkeit bzw. die Stabilität der einzelnen Strukturen zu. Mit dieser Untersuchungsmethode konnten direkt nach der Begasung Inseln auf der Mischstruktur beobachtet werden, die eine hohe Beweglichkeit haben. Sie bestehen aus einer weiteren Schwefelschicht auf der ersten Adsorbatlage.

Atomar aufgelöste **RTS**–Messungen zeigen die elektronischen Eigenschaften einzelner Atome der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur. **AES**–Messungen zeigen eine Aufspaltung des Schwefelpeaks bei dieser Struktur. Mit den Ergebnissen der **RTS**–Messungen, den **AES**– und **XPS**–Ergebnissen, der Tiefenprofilanalyse, den **RTM**–Ergebnissen und den Ergebnissen von Simulationsrechnungen kann der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$–Struktur eindeutig ein Strukturmodell zugeordnet werden. Dieses Modell besteht aus zwei Schwefelatomen und drei Palladiumatomen in der Oberflächenlage. Eines der Schwefelatome und die Palladiumatome befinden sich auf fcc–Adsorptionsplätzen, das zweite Palladiumatom befindet sich auf einem hcp–Adsorptionsplatz.

Literaturverzeichnis

[1] LINUX, *http://www.linux.de.* A.1

[2] XFREE, *http://www.xfree.org.* A.1

[3] O.K. Andersen. *Phys.Rev.*, **B2**, 1970, S. 883. 5.9

[4] A.B. Anderson und S.Y. Hong. S and Fe Binding to the Fe(100) Surface and in the Bulk: Molecular Orbital Theory for Surface Segregation of S. *Surf.Sci.*, **204**, 1988, S. L708. 5.2.1

[5] M. Aschoff. Dissertation, Universität, Osnabrück, Fachbereich Physik. (Veröffentlichungsjahr voraussichtlich 1999). 4.2.1

[6] A. Bachmann. Co auf vizinalem Cu. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 1998. 4.2.1

[7] BALZERS. *Betriebsanweisung (Vorpumpe/Drehschieberpumpe)*, volume PK800032PD / PK800115BD. Postfach 1280, D-6334 Asslar, 1979. 4.1

[8] BALZERS. *Operation Instructions (turbo pump)*, volume PM800191BD / PM800172BD. Postfach 1280, D-6334 Asslar, 1979. 4.1

[9] BALZERS. *Operation Instructions (turbo pump power supply)*, volume PM800166BD. Postfach 1280, D-6334 Asslar, 1979. 4.1

[10] J. Bardeen. Tunneling from a many particle point of view. *Phys.Rev.Lett.*, **6**, 1961, S. 57. 2.2.1, 2.2.1

[11] R. Behrisch. *Sputtering by Particle Bombardment I*, volume 1. Springer, Berlin, New York, Heidelberg, 1981. 5.3.5

[12] I. Bergstöm und R.D. Hill. *Ark. Fys.*, **8**(21), 1952. 2.4.1

[13] P. Blaha, K. Schwarz und J. Luitz. WIEN97 A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, 1997. 1.4, 3.5, 5.4.6

[14] P. Blaha, K. Schwarz und J. Luitz. WIEN97 User's Guide, 1997. 3.5

[15] J. Bömermann. *Rastertunnelmikroskopie an einer sauberen und einer mit Schwefel adsorbierten Palladium (111)–Oberfläche*. Dissertation, Universität Osnabrück, Fachbereich Physik. (Veröffentlichungsjahr 1998). 2.4.1, 4.2.1, 5.6(a), 5.2.1, 5.2.1, 5.2.1, 5.3.4, 5.4.2, 5.4.3, 5.4.5, 5.4.6, 6

[16] J. Bömermann. Rastertunnelmikroskopie an Si(111). Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 1993. 4.2.1

[17] J. Bömermann, M. Huck, J. Kuntze, T. Rauch, S. Speller und W. Heiland. An STM, AES, and LEED Study of the segregated Sulfur on Pd(111). *Surf.Sci.*, **357**, 1996, S. 849. 5.4.6

[18] D. Briggs und M.P. Seah. *Practical Surface Analysis*, volume 1. Wiley, West Sussex PO19 1UD, UK, second edition, 1995. 2.7, 2.4.5, 5.3.2, 5.3.5

[19] O. Bringham und Seyed Ali Azizi. U.v. *Schnelle Fourier-Transformation*. Oldenbourg, 1985. A.4.4

[20] E.H.S. Burhop. *J.Phys.Radium*, **10**, 1955, S. 625. 2.7

[21] C.J. Chen. Origin of atomic resolution on metal surface by STM. *Phys.Rev.Lett.*, **65**, 1990, S. 448. 2.2.1

[22] N.E. Christensen. *Phys.Rev.*, **B14**, 1976, S. 3446. 5.9

[23] M.S. Chung, T.E. Feuchtwang und P.H. Cutler. *Surf.Sci.*, **50**, 1987, S. 805. 2.2.1

[24] L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach und R. E. Weber. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Industries, 1976. 2.4.3, 2.4.3, 2.4.3, 4.4.1

[25] L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach und R. E. Weber. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Industries, 1994. 2.4.3, 2.4.3, 2.4.3, 5.3.4

[26] C. Davisson und L.H. Germer. *Phys.Rev.*, **30**, 1927, S. 705. 2.3

[27] M.S. Daw und M.I. Baskes. *Phys.Rev.Lett.*, **50**, 1983, S. 1285. 3.2

[28] M.S. Daw und M.I. Baskes. *Phys.Rev.*, **B29**, 1984, S. 6443. 3.2

[29] L. de Broglie. *The London, Edinburgh, and Dublin Phil. Mag. and J. of Sci.*, **47**, 1924, S. 446. 2.3

[30] V.R. Dhanak, A.G. Shard, B.C.C. Cowie und A. Santoni. The structures of sulphur on Pd(111) studied by X-ray standing wavefield adsorbtion and surface EXAFS. *Surf.Sci.*, **410**, 1998, S. 321–329. 5.4.6

[31] D. Drakova und G. Doyen. Theory of Scanning Tunneling Spectroscopy on Pd(111). *Surf.Sci.*, **352-354**, 1996, S. 698. 1.2.3, 5.9, 5.1.5

[32] C.D. Duke. *Tunneling in Solids*. Suppl. 10 of Solid State Physics. New York, by F. Seitz and D. Turnbull edition, 1969. 2.2.2

[33] W. Eckstein. *Computersimulations of Ion-Solid Interactions*. Springer, Heidelberg, 1991. 5.3.5

[34] Burhop E.H.S. *The Auger Effect and Other Radiationless Transitions*. Cambride University Press, 1952. 2.4.1

[35] Perkin Elmer. *Instruction Manual (Model 10–360 Precision Energy Analyzer)*, volume 617324 Rev.D. Physical Electronics Divison, 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie, MN 55344, USA. 4.4.3

[36] G. Ertl und J. Küppers. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. VCH, Weinheim, 2nd edition, 1985. 4.3

[37] S.M. Foiles, M.I. Baskes und M.S. Daw. *Phys.Rev.*, **B33**, 1986, S. 7983. 3.2

[38] J.G. Forbes, A. J. Gellman, J.C. Dunphy und M. Salmeron. Imaging of sulfur overlayer structures on the Pd(111) surface. *Surf.Sci.*, **279**, 1992, S. 68. 1.2.4, 5.2.1, 5.2.2, 5.3, 5.3.1, 5.3.4, 5.4.2, 5.4.4, 5.4.6, 5.4.6, 5.4.6, 5.4.6, 5.4.6

[39] A.J. Gellmann, J.C. Dunphy und M. Salmeron. Imaging of Acetylene Heterocyclization Sites on the Sulfided Pd(111) Surface. *Langmuir*, **8(2)**, 1992, S. 534. 1.2.4, 5.2.2

[40] VACUUM GENERATORS. *Operation Instructions (titanium sublimation pump)*, volume 06109480. Maunsell Road, Hastings, East Sussex TN38 9NN, England, 1990. 4.1

[41] M.E. Grillo, C. Stampfl und W. Berndt. LEED analysis of the adsorbate structures on the Pd(111) surface. *Surf.Sci.*, **317**, 1994, S. 84. 5.3, 5.3.1, 5.4.4, 5.4.6

[42] L. Hedin und B.I. Lundqvist. *J.Phys.*, **C4**, 1971, S. 2064. 3.3.1

[43] M. Henzler. *Appl.Phys.*, **9**, 1976, S. 11. 5.4.1

[44] M. Henzler und W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Verlag B. G. Teubner, 1994. 4.3, 5.4.1

[45] F.J. Himpsel und D.E. Eastman. Experimental energy dispersions for valence and conduction bands of palladium. *Phys.Rev.B*, **18**(10), 1978, S. 5236. 1.2.3

[46] M. Hoheisel. Pt_3Sn(001). Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 1998. 4.2.1

[47] P. Hohenberg und W. Kohn. *Phys.Rev.*, **136**, 1964, S. B864. 3.3

[48] R. Hora und M. Scheffler. Angle-resolved photoemission and the electronic structure of Pd(111). *Phys.Rev.B*, **29**(2), 1983, S. 692. 1.2.3

[49] S. Hosaka, S. Hosoki, T. Hasegawa, H. Koyanagi, T. Shintani und M. Miyamato. Fabrication of nanostructures using STM. *J.Vac.Sci.Tech.B*, **13**((6)), 1995, S. 2813. 5.4.1

[50] S. Hosoki, S. Hosaka und T. Hasegawa. Surface modification of MoS_2 using an STM. *Applied Surf.Sci.*, **60/61**, 1992, S. 643. 5.4.1

[51] M. Huck. Rastertunnelmikroskopie und Augerelektronenspektroskopie an einer mit Schwefel bedeckten Palladiumoberfläche. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 1996. 4.2.1

[52] STAIB Instruments. *instruction manual (rheed electron source)*. Obere Hauptstr. 45, D85354 Freising, 1985. 4.4.1

[53] H. Kageshima und M. Tsukada. *Phys.Rev.B*, **46**, 1992, S. 6928. 2.2.1

[54] W. Kaiser und R. Jaklevic. STM study of metals. *Surf.Sci.*, **181**, 1987, S. 55. 1.2.3, 5.9, 5.1.5

[55] D.G. Kelly, A.J. Gellmann, M. Salmeron, G.A. Somorjai, V. Maurice, M. Huber und J. Oudar. The Adsorption and Coadsorption of Sulfur and Carbon Monoxide on Rhenium Single Crystal Surfaces. *Surf.Sci.*, **204**, 1988, S. 1–25. 1.2.4, 1.2.4, 5.2.1

[56] W. Kohn und L.J. Sham. *Phys.Rev.*, **140**, 1965, S. A1133. 3.3

[57] J. Kuntze. Dissertation, Universität, Osnabrück, Fachbereich Physik. (Veröffentlichungsjahr voraussichtlich 1999). 4.2.1

[58] J. Kuntze. Rastertunnelmikroskopie und Elektronenbeugung an den (110)-Obeflächen von Platin und Iridium. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 1996. 4.2.1

[59] Landolt-Börnstein. *Electronic structure*. New Series III/24b. 280. 1.2.3

[60] N.D. Lang. Spectroscopy of single atoms in the STM. *Phys.Rev.B*, **34**, 1986, S. 5947. 2.2.1, 2.2.2

[61] N.D. Lang. Aparent size of an atom in the STM as a function of bias. *Phys.Rev.Lett.*, **58**, 1987, S. 45. 2.2.1

[62] Thompson M. und Baker M.D. *Auger Electron Spectroscopy*, volume 74. Jhon Wiley & Sons, 1985. 2.4.3, 4.3

[63] B.J. McIntyre, P. Sautet, J.C. Dunphy, M. Salmeron und G.A. Somorjai. STM tip dependent image contrast of S/Pt(111) by controlled atom transfer. *J.Vac.Sci.Tech.B*, **12**((3)), 1994, S. 1751. 5.4.1

[64] S. Molitor. Rastertunnelmikroskopie an der (110)–Oberfläche von Gold. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 1994. 4.2.1

[65] W. Möller, W. Eckstein und J.P. Biersack. *Comp.Phys.Commun.*, **51**, 1988, S. 355. 5.3.5

[66] V.L. Moruzzi, Janak J.F. und Williams A.R. *Calculated Electronic Properties of Metals*, volume 62. Pergamon, New York, 1978. 5.9

[67] F.M. Mueller, A.J. Freeman, J.O. Simmock und A.M. Furdyna. *Phys.Rev.*, **B1**, 1970, S. 4617. 5.9

[68] W. Nolting. *Quantenmechanik (Teil 1)*, volume ISBN 3-922410-25-1. Zimmermann-Neufang, 1992. 2.2

[69] Omicron. *Getting Started with Omicron UHV STM*. Idsteiner Straße 78, D-65232 Taunusstein, 1990. 4.1, 4.2.1

[70] Omicron. *Instruction Manual (Spectraleed Optics and Electron Gun)*. Idsteiner Straße 78, D-65232 Taunusstein, 1990. 4.3

[71] Omicron. *Instruction Manual (UHV STM Lab)*. Idsteiner Straße 78, D-65232 Taunusstein, 1990. 4.1, 4.2.1

[72] Omicron. *SPM Control Unit*. Idsteiner Straße 78, D-65232 Taunusstein, 1996. 4.2.2

[73] Omicron. *The SPM SO V2.1 Software Manual*. Idsteiner Straße 78, D-65232 Taunusstein, 1996. 2.1, 2.1, 4.2.2

[74] Omicron. *VME Workstation Technical Reference Manual*. Idsteiner Straße 78, D-65232 Taunusstein, 1996. 4.2.2

[75] D.R. Penn. *Phys.Rev.*, **B35**, 1976, S. 482. 2.4

[76] G. Piaszenski. Strukturuntersuchungen an der $Au_3Pd(110)$-Oberfläche. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 1997. 4.2.1

[77] A. Postnikov. WIEN97 flapw–slab–Rechnungen der Pd(111)–Fläche, *http://www.tuwien.ac.at/theochem/wien97/*, 1998. 1.4

[78] T. Rauch. Rastertunnelmikroskopie und Bildverarbeitung am Beispiel der (111)-Oberfläche von Palladium. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 1995. 4.2.1

[79] C. Röthig. *Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von Silizium(111)- und Gold(110)-Oberflächen*. Dissertation, Universität Osnabrück, 1995. 4.2.1

[80] W. Sacks, S. Gauthier, S. Rousset und J. Klein. *Phys.Rev.B*, **37**, 1988, S. 4489. 2.2.1

[81] K.-D. Shiang, C.M. Wei und T. Tsong. A molecular dynamics study of self–diffusion on metal surfaces. *Surf.Sci.*, **301**, 1994, S. 136–150. 3.2

[82] K. Shoemaker. Animation Rotation with Quaternion Curves. *SIGGRAPH*, **19**, 1985, S. 3. A.3.1

[83] M.R. Sorensen, K.W. Jacobsen und H. Jonsson. Thermal Diffusion Processes in Metal-Tip-Surface Interactions: Contact Formation and Adatom Mobility. *Phys.Rev.Lett.*, **77**, 1996, S. 5067. 5.4.1

[84] S. Speller. *Die Struktur von Metall-Einkristall-Oberflächen auf atomarer Ebene- eine Untersuchung mit Rastertunnelmikroskopie an den Beispielen Au und Pb*. Dissertation, Universität Osnabrück, 1995. 2.2.2, 4.2.1, 5.4.2, 5.4.3

[85] Joseph A. Stroscio und William J. Kaiser. *Scanning Tunneling Microscopy*. Academic Press. inc., 1993. 2.2.2, 2.2.2, 2.2.2

[86] S. Tanuma, C.J. Powell und D.R. Penn. *Surface and Interface Analysis*, **11**, 1988, S. 577–589. 2.4

[87] J. Tersoff. *Phys.Rev.B*, **41**, 1990, S. 1235–1238. 2.2.1, 2.2.2

[88] J. Tersoff und D.R. Hamann. Theory and application for the STM. *Phys.Rev.Lett.*, **50**, 1983, S. 1998. 2.2.2

[89] J. Tersoff und D.R. Hamann. Theory of the STM. *Phys.Rev.B*, **31**, 1985, S. 805. 2.2.1, 2.2.2, 3.2.1

[90] L.B. Torvalds. Das Betriebssystem LINUX mailto://torvalds@transmeta.com. A.1

[91] S. Tougaard. Quatitative analysis of the inelastic background in surface electron spectroscopy. *Surface and Interface Analysis*, **11**, 1988, S. 453–472. 2.4.3, 2.4.4, 2.4.4, 5.12, 5.3.2

[92] M. Tsukada, K. Kobayashi, N. Isshiki und H. Kageshima. Effect of tip atomic and electronic structure on STM/STS. *Surf.Sci.*, **242**, 1991, S. 12. 2.2.1, 2.2.2

[93] varian. *Instruction Manual (Power Units for StarCell VacIon pumps)*, volume 87-900-049-01/87-900-017-01. Postfach 810649, D-7000 Stuttgart 80, 1988/1993. 4.1

[94] varian. *user manual (ionisation gauge)*. Postfach 810649, D-7000 Stuttgart 80, 1989. 4.1

[95] varian. *Instruction Manual (StarCell VacIon pumps)*, volume 87-900-003-01/87-900-018-01. Postfach 810649, D-7000 Stuttgart 80, 1990. 4.1

[96] A.L. Vazquez de Parga, O.S. Hernan, R. Miranda, A. Levy Yeyati, N. Mingo, A. Martin-Rodero und F. Flores. Electron Resonances in Sharp Tips and Their Role in Tunneling Spectroscopy. *Phys.Rev.Lett.*, **80**, 1998, S. 357. 2.2.2

[97] E. L. Wolf. *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy*. Oxford University Press Inc., 1985. 2.2.2

[98] H. T. Wolfram. Solid-state sciences. In *Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy*. Springer-Verlag, 1987. 2.2.2

[99] D.P. Woodruff und T.A. Delchar. *Modern techniques of surface science*. Cambridge University Press, 1986. 4.3

[100] A. Zangwill. *Physics at surfaces*. Cambridge University Press, 1992. 5.4.1

Anhang A

Beschreibung der Auswertungssoftware

A.1 LINUX als Entwicklungsplattform

Als Entwicklungsumgebung wurde das Betriebssystem **LINUX** [90, 1] gewählt. Mehrere Gründe sprechen für diese Entwicklungsplattform:

- **LINUX** enthält eine vollständige C/C++ Entwicklungsumgebung.
  Eine **LINUX**–Installation enthält üblicherweise eine vollständige Entwicklungsumgebung für C/C++, bestehend aus dem Compiler **GNU C/C++**, dem Make **GNU make**, dem Versionsverwaltungssystem **GNU rcs** und mehreren Editoren, wie z.B. **vi** oder **nedit**. Andere Betriebssysteme enthalten üblicherweise keine Entwicklungsumgebungen, so daß diese zusätzlich beschafft werden müssen.

- **LINUX** kostet nichts.
  Das ist gerade im Bereich der Hochschulen ein wichtiger Aspekt, da wenig Geld zur Verfügung steht. Andere Entwicklungsumgebungen kosten weit über 500,-DM.

- **LINUX** ist auf fast jedem modernen Rechnersystem verfügbar.
  LINUX arbeitet mit einer Vielzahl unterschiedlicher Hardwareplattformen zusammen. Es gibt Portierungen für Systeme, basierend auf Prozessoren der Typen **i386**, **i486**, **Pentium**, **Pentium II**, **Mips**, **Alpha**, **PowerPC**, **G3**, **Arm**, ...

- **LINUX** ist ein echtes Multitasking.
  Ein **LINUX**–Rechner wird nicht durch eine Berechnung blockiert. Das ist besonders an Universitäten wichtig, wo häufig nicht genug Rechner für alle (Diplomanden und Doktoranden) zur Verfügung stehen. So kann an einem **LINUX**–Rechner, auf dem Simulationsrechnungen durchgeführt werden, an anderen Prozessen (Datenauswertung, Softwareentwicklung, ...) parallel weitergearbeitet werden.

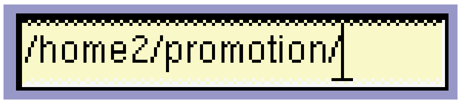
- **LINUX** läuft sehr stabil.
  Bei zeitintensiven Berechnungen ist es wichtig, daß das Betriebssystem sehr stabil läuft, um Ergebnisse einer laufenden Rechnung durch einen Systemabsturz nicht zu verlieren. Unter **LINUX** können auch fehlerhafte Prozesse keinen Systemabsturz herbeiführen, so daß während einer Berechnung Software entwickelt und ohne Risiko getestet werden kann.

- **LINUX** entspricht dem POSIX–Standard.
  Durch den Standard lassen sich Programme, die auf **LINUX** entwickelt wurden, sehr einfach auch auf andere **UNIX**–Systeme portieren. Die gesamte hier vorgestellte Software läßt sich ohne Änderung auf **UNIX**–Systeme von *HP* (**HPUX**), *Sun* (**SUN-OS**) und *Silicon Graphics* (**IRIX**) übersetzen, wenn dort ein **GNU C/C++–Compiler** installiert ist.

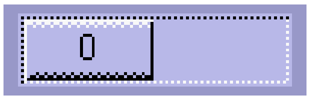
- Auf **LINUX** ist ein Client–Server Fenstersystem verfügbar.
  Mit **XFree** [2] ist auf **LINUX** das Fenstersystem **X** standardmäßig installiert, das auf einer Client–Server–Architektur basiert. Damit ist es möglich, Programme auf einem Rechner zu starten, die Ausgabe jedoch vollständig auf einen anderen Rechner, auf dem ein X–Server installiert ist, umzuleiten. Die Software muß dafür nicht besonders angepaßt werden. X–Server gibt es für fast jedes Betriebssystem.

A.2 Die Benutzerschnittstelle

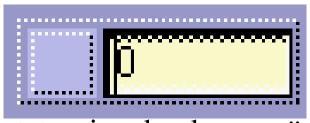
Folgende Objekte wurden als Standardkomponenten zur Eingabe und Bearbeitung von Werten entwickelt:



Zeileneingaben–Objekte sind für die Eingabe von Textzeilen entwickelt worden. Zur Eingabe eines Textes mit der Tastatur muß der *Tastaturfokus* auf das Objekt verweisen. Dies wird durch einen Mausklick der linken Maustaste in das Objekt erreicht. Das Objekt, auf das der Tastaturfokus verweist, wird mit einer anderen Farbe dargestellt. Mit der mittleren Maustaste kann der Inhalt des X–Clipboards an der aktuellen Position eingefügt werden. Eine Bewegung der Maus bei gedrückter linker Maustaste wählt einen Bereich aus und hinterlegt diesen im X–Clipboard. Die aktuelle Position, die durch einen Cursorstrich dargestellt wird, kann durch die Tasten $\boxed{\rightarrow}$, $\boxed{\leftarrow}$, $\boxed{\text{Pos1}}$, $\boxed{\text{Ende}}$ oder durch einen Mausklick mit der linken Maustaste verändert werden. Mit der Taste $\boxed{\text{Einfg}}$ kann zwischen dem Überschreibmodus bzw. dem Einfügemodus umgeschaltet werden. Die Länge des Eingabetextes hat keine Beschränkung.

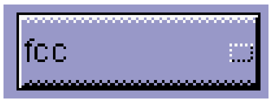


Zur Eingabe von Zahlenwerten in einem festgelegten Bereich wird ein Value–Objekt benutzt. Dieses Objekt stellt einen Schieberegler dar und wird auch so benutzt. Mit gedrückter linker Maustaste kann der Schieberegler bewegt werden.

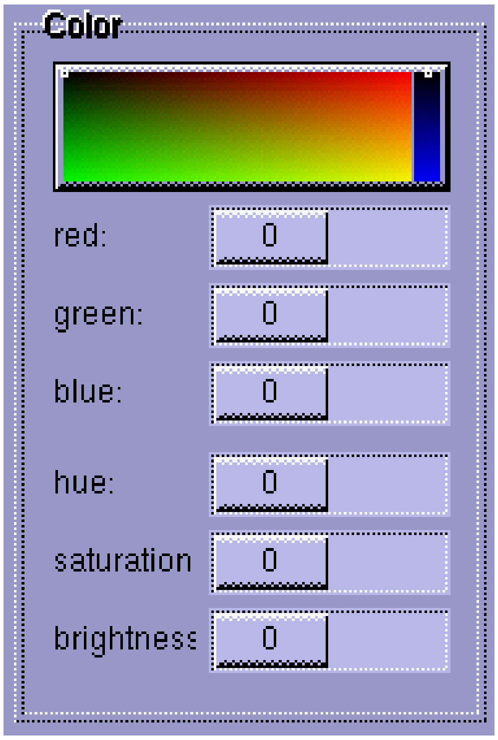


Zur Eingabe von Zahlenwerten, die einen großen Bereich abdecken sollen, wird ein InValue–Objekt benutzt. Dieses Objekt beinhaltet im rechten Bereich ein Zeileneingabe–Objekt. Dieses dient zur Tastatureingabe des gewünschten Wertes. Auch mit der Maus kann der Wert dieses Eingabefeldes verändert werden. Dazu wird die linke Maustaste über dem linken Kasten des Objekts gedrückt gehalten. Eine horizontale Bewegung der Maus bewirkt eine Änderung des Wertes. Diese Änderung wird mit dem horizontalen Abstand der Mausposition von dem aktuellen InValue–Objekt bewertet, so daß bei kleinerem vertikalen Abstand der Wert sich bei horizontaler Bewegung der Maus gering ändert. Bei großem vertikalen Abstand ändert sich der Wert bei horizontaler Bewegung der Maus stark.

Tasten–Objekte werden häufig zur Bestätigung von Eingaben oder zur Auswahl mehrerer Möglichkeiten benutzt. Dabei bewirkt ein Mausklick mit der linken Maustaste die entsprechende Aktion nach dem lösen der Maustaste. Der Mauszeiger muß sich sowohl beim Drücken als auch beim Lösen der Maustaste innerhalb des Tastenrahmens befinden.

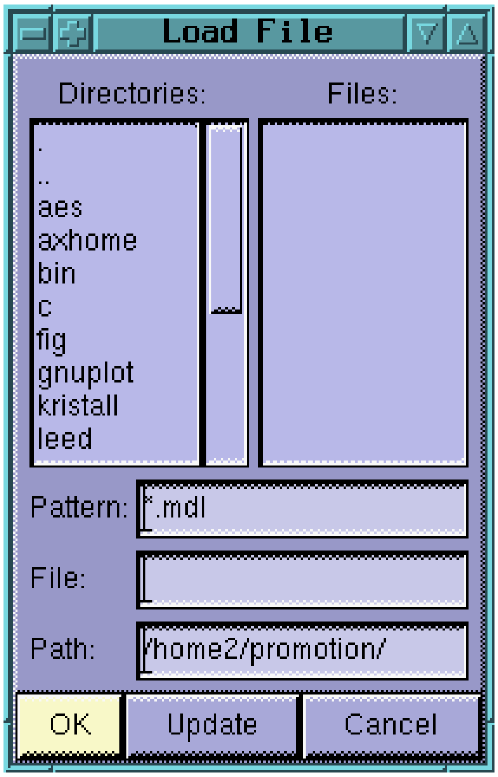


Auswahltasten–Objekte werden zur Auswahl eines Elements aus einer Liste von Möglichkeiten verwendet. Wird die linke Maustaste über diesem Taster betätigt, so erscheint eine Liste mit den Auswahlmöglichkeiten. Bei gedrückter Maustaste kann von dieser Liste eine Möglichkeit ausgewählt werden. Mit dem Lösen der Maustaste verschwindet die Liste mit den Auswahlmöglichkeiten und die Auswahltaste zeigt die aktualisierte Auswahl an.



Die FARBAUSWAHL–Objekte werden zur Auswahl einer Farbe benutzt. Dafür stehen unterschiedliche Eingabemöglichkeiten zur Verfügung. Im oberen Bereich befindet sich ein Kasten, in dem links ein Farbverlauf (in horizontaler Richtung ein Rotverlauf und in vertikaler ein Grünverlauf) dargestellt ist. Auf der rechten Seite innerhalb des Kastens befindet sich ein vertikaler Blauverlauf. Zur Farbauswahl kann der linke Mausknopf innerhalb dieses Rechtecks gedrückt und die Maus bewegt werden. Dabei werden die SLIDER für die unterschiedlichen Farbdefinitionswerte automatisch aktualisiert.

Auch mit den SLIDER für Rot, Grün und Blau bzw. für Farbwert, Sättigung und Helligkeit kann die Farbe verändert werden.



Der FILESELECTION–Dialog wird zur Auswahl von Pfad und Dateiname im Dateisystem benutzt. Zur Auswahl des Pfades steht die Textliste Directories zur Verfügung, mit der es möglich ist, sich mit einem Mausdoppelklick auf einen Verzeichnisnamen durch den Verzeichnisbaum zu bewegen. Im Texteingabefeld Path kann mit der Tastatur der Pfad im Verzeichnisbaum angegeben werden. Zusätzlich kann mit einem Mausklick auf das Label Path aus einer Auswahlliste ein Pfad gewählt werden. In der Liste Files kann mit einem Mausdoppelklick ein File im aktuellen Verzeichnis ausgewählt werden. Die Liste stellt alle Dateien des aktuellen Pfads dar, die dem Muster Pattern entsprechen. Es ist auch möglich, im Texteingabefeld File den Dateinamen mit der Tastatur einzugeben.

A.3 Das Programm '*kugeln*'

Das Programm '***kugeln***' wurde zur Erzeugung und Manipulation von Kristallmodellen entwickelt. Es arbeitet interaktiv, wobei alle graphischen Komponenten, darunter auch die dreidimensionale Darstellung, nur auf selbstentwickeltem Programmcode und der vom X–Fenstersystem bereitgestellten Library '**Xlib**' beruhen. Damit ist das Programm mit wenig Aufwand auf nahezu jedes Betriebssystem portierbar, auf dem eine '**Xlib**' existiert.

'***kugeln***' stellt Funktionen zum Laden und Speichern von Atommodellen zur Verfügung. Es ist möglich, die aktuelle Darstellung des Modells im Postscriptformat zu speichern oder zu drucken. Atome oder Atomlagen können zu einem Kristallmodell hinzugefügt, gelöscht oder verschoben werden. Auch Atomeigenschaften, wie Kernladung, **LEED**–Formfaktor oder Darstellungsfarbe, können verändert werden. Es folgt eine kurze Übersicht der Menüstruktur:

- **File:**
  - **New:** Erzeugen eines neuen Kristallmodells
  - **Load:** Laden des aktuellen Kugelmodells
  - **Save:** Speichern des aktuellen Kugelmodells
  - **Print:** Drucken des aktuellen Kugelmodells
  - **Quit:** Verlassen des Programms
- **Edit:**
  - **Delete:** Löschen der ausgewählten Atome
  - **Add:** Hinzufügen von Atomen
  - **Change:** Ändern von Atomen
- **Execute:**
  - **LEED: LEED**–Berechnung starten
  - **STM: STM**–Berechnung starten
  - **POV: POV**–Berechnung starten

A.3.1 Das 3D–Fenster

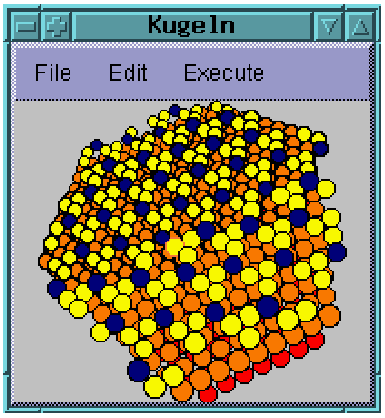


Abbildung A.1: Hauptfenster des Programms ***kugeln***

Im 3D–Fenster wird das Kristallmodell als dreidimensionales Kugelmodell dargestellt. Mit der linken Maustaste können einzelne Atome oder Atomgruppen ausgewählt werden. Diese Auswahl kann über das Dialogfenster CHANGE (Menüpunkt: Edit ⇒ Change) verändert werden.

Der Betrachtungspunkt kann direkt im 3D–Fenster mit der Maus verändert werden. Dafür muß bei gedrückter mittlerer Maustaste die Maus bewegt werden. Quaternions [82] werden zur Berechnung der Drehung eingesetzt, so daß eine sinnvolle Beziehung zwischen Bewegung der Maus und Kristallrotation existiert. Wird die SHIFT–Taste gedrückt, so ist nur die horizontale Bewegung der Maus relevant. Wird die STRG–Taste gedrückt, so ist nur die vertikale Bewegung der Maus relevant. Bei gedrückter rechter Maustaste bewirkt eine Bewegung die Rotation des Modells um den Normalenvektor der Bildebene.

A.3.2 Der Dialog NEW

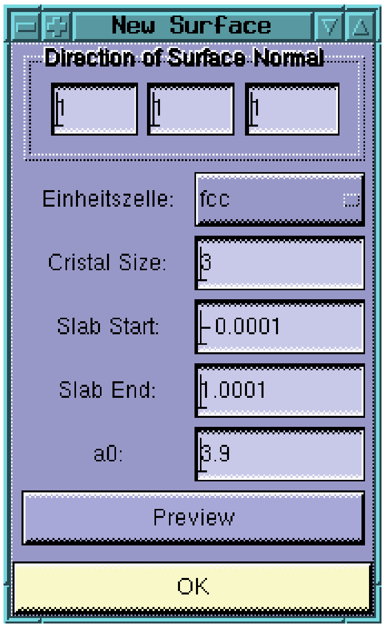


Abbildung A.2: Der Dialog NEW

Ist an dem aktuellen Modell eine Veränderung vorgenommen worden, so erscheint eine Dialogbox mit der Frage, ob gespeichert werden soll.

Der Dialog NEW fragt nach dem Normalenvektor der zu erzeugenden Ebene, der Einheitszelle (aus der der Kristall zusammengesetzt werden soll), der Größe des Kristalls in Einheiten von a_0, dem Bereich der Schicht in Richtung des Normalenvektors und nach der Gitterkonstante a_0.

Wird der Dialog beendet oder der **Preview**–Knopf gedrückt, so wird ein neuer Kristall erzeugt. Dies geschieht, indem die Einheitszelle in allen Raumrichtungen drei (sowohl in positiver, als auch in negativer Richtung) so häufig wiederholt wird, wie in dem Feld **Crystal Size** angegeben wurde. Dabei werden all diejenigen Atome erzeugt, die sich in den Bereichen zwischen **Slab Start** und **Slab End** senkrecht zum Normalenvektor befinden. Die Information über die Gitterkonstante **a0** wird für die **LEED**–Berechnungen (siehe Abschnitt 3.1.1) und die **RTM**–Berechnungen (siehe Abschnitt 3.2.1) benötigt und sollte aus diesem Grund richtig angegeben werden.

Die Einheitszellen für **simple**–, **fcc**–, **bcc**– und **hcp**–Kristalle sind vordefiniert. Weitere Einheitszellen können durch die Erzeugung des Files `einheitszelle.def` im aktuellen Verzeichnis, oder dem File, auf das die Shellvariable `TKEINHEIT` verweist, hinzugefügt werden. Ein solches Definitionsfile besteht in jeder Zeile aus dem Namen der Einheitszelle und einen Verweis auf die Einheitszellenbeschreibungsdatei. Die Beschreibungsdatei einer Einheitszelle definiert pro Zeile je ein Atom der Einheitszelle. Die Syntax der einzelnen Atome ist mit der Syntax der Atombeschreibung der Kristalldefinition identisch (siehe hierzu Abschnitt 3.1).

A.3.3 Der Dialog LOAD/SAVE

Abbildung A.3: Der Dialog SAVE

Der Dialog LOAD/SAVE stellt die Auswahl eines Modellfiles mit Hilfe von Datei– und Ordnerlisten zur Verfügung. So soll dem Anwender die Möglichkeit gegeben werden, mit Hilfe der Elemente einer üblichen graphischen Benutzeroberfläche die Dateiein– und ausgabe zu bewältigen.

Ist ein Modell verändert worden, so fragt das Programm vor dem Laden eines neuen Modells nach, ob die Änderungen der aktuellen Modells gespeichert werden sollen. Damit wird sichergestellt, daß nicht versehentlich die Änderung eines Modells verloren geht.

Dieser Dialog wird von der Grafiklibrary **TL** zur Verfügung gestellt.

A.3.4 Der Dialog PRINT

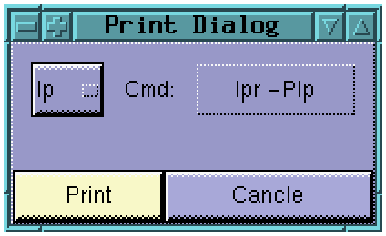


Abbildung A.4: Der Dialog PRINT

Mit Hilfe des Dialogs PRINT ist es möglich, das Kugelmodell als Postscript–Programm direkt an einen Postscript–fähigen Drucker zu schicken oder in einem File zu speichern. Dabei wird das File `/etc/printcap` nach vorhandenen Druckern durchsucht, die in einem Auswahlmenü angewählt werden können. So ist die Kenntnis der zur Verfügung stehenden Drucker für den Benutzer nicht erforderlich. Der ausgewählte Drucker muß jedoch die Druckerbeschreibungssprache Postscript „verstehen", oder mit Hilfe eines im Druckerspooler **lpd** installierten Filters (zum Beispiel dem APS–Filter) muß das Postscriptformat in ein für den Drucker „verständliches" Format umgewandelt werden.

Auch dieser Dialog wird von der Grafiklibrary **TL** zur Verfügung gestellt.

A.3.5 Der Dialog VIEW

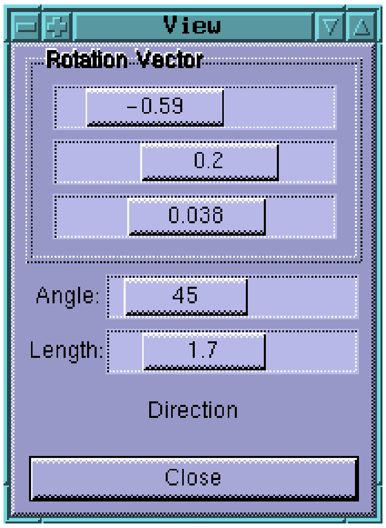


Abbildung A.5: Der Dialog VIEW

Zur Einstellung der Betrachtungsparameter wurde ein separater Dialog generiert. Dieser ermöglicht die Veränderung der Betrachtungsposition und der perspektivischen Verkürzung. Die exakte Betrachtungsposition in Richtung der Hauptebenen des Kristalls kann über ein Menü ausgewählt werden.

A.3.6 Der Dialog CHANGE ATOM

Mit Hilfe des Dialogs CHANGE ATOM können die im Hauptfenster ausgewählten Atome verändert werden. Sie können bewegt werden, ihr Radius, ihre Farbe und ihre physikalischen Eigenschaften können variiert werden. So ist es einfach, Strukturveränderungen graphisch durchzuführen. Da die Veränderungen sofort sichtbar sind, werden Eingabefehler minimiert.

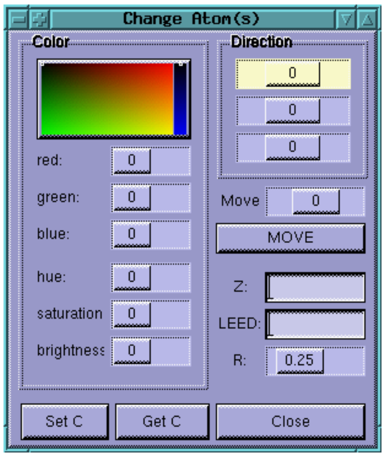


Abbildung A.6: Der Dialog CHANGE ATOM

A.3.7 Der Dialog ADD

Mit dem Dialog ADD ATOM/LAYER können einzelne Atome oder ganze Ebenen zum aktuellen Kristallmodell hinzugefügt werden. Jedes neue Atom wird zu der Atomauswahl des Hauptfensters addiert. So ist es möglich, die neuen Atome mit dem Menüpunkt Edit ⇒ Delete wieder zu löschen.

Zur Eingabe eines Atoms müssen in den Feldern Position, Color, Z, LEED und R die gewünschten Werte eingetragen werden. Danach genügt ein Druck auf den Knopf Create Atom, um das Atom zu 'erzeugen'.

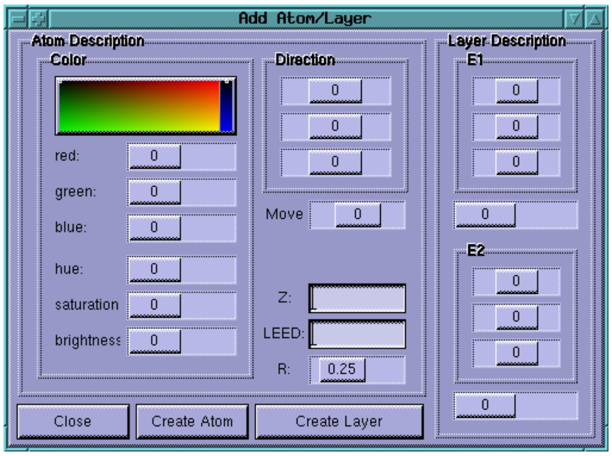


Abbildung A.7: Der Dialog ADD ATOM/LAYER

Zur Eingabe einer kompletten Ebene müssen zusätzlich noch die Felder E1, E2, Size 1 und Size 2 eingetragen werden. Mit einem Druck auf den Knopf Create Layer werden die Atome der Ebene 'erzeugt'.

A.4 Das Programm STM

Da die Auswertung der Daten sehr viel Rechenleistung benötigt, kann auf dem Meßrechner neben den Messungen nicht zusätzlich ausgewertet werden. In unserer Arbeitsgruppe wurde das zu einem Problem, da der Meßrechner jeden Tag mehrere Stunden für die Messungen benötigt wurde, und so keine Datenauswertung möglich war. Zusätzlich benötigte spezielle Funktionen zur Auswertung der Meßdaten werden durch die Standardsoftware nicht geboten. Aus diesen Gründen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Software speziell für die Auswertung und ansprechende Darstellung von **RTM**– und **RTS**–Messungen entwickelt.

Da übliche **RTM**–Messungen aus einem Feld von 400×400 einzelnen Meßpunkten besteht, die jeweils in einem 16 Bit Integerwert abgebildet werden, benötigt die Auswertungssoftware für diese Messung zur Bearbeitung mindestens 320kB Speicher. Für eine übliche **RTS**–Messung von 50×50 Meßpunkten und 61 Spektroskopiewerten werden sogar 1,22MB benötigt. Die Programmiersprache C/C++ ist sehr gut geeignet, dynamisch große Speicherbereiche zu verwalten und auf die Inhalte sehr schnell zuzugreifen. Dennoch ist bei dieser Programmiersprache die Möglichkeit der strukturierten Programmierung gegeben, was bei großen Projekten ausgesprochen wichtig ist. Bei der Graphikprogrammierung hat sich das objektorientierte Konzept durchgesetzt, da graphische Komponenten sehr gut mit einem Objektmodell beschrieben werden können.

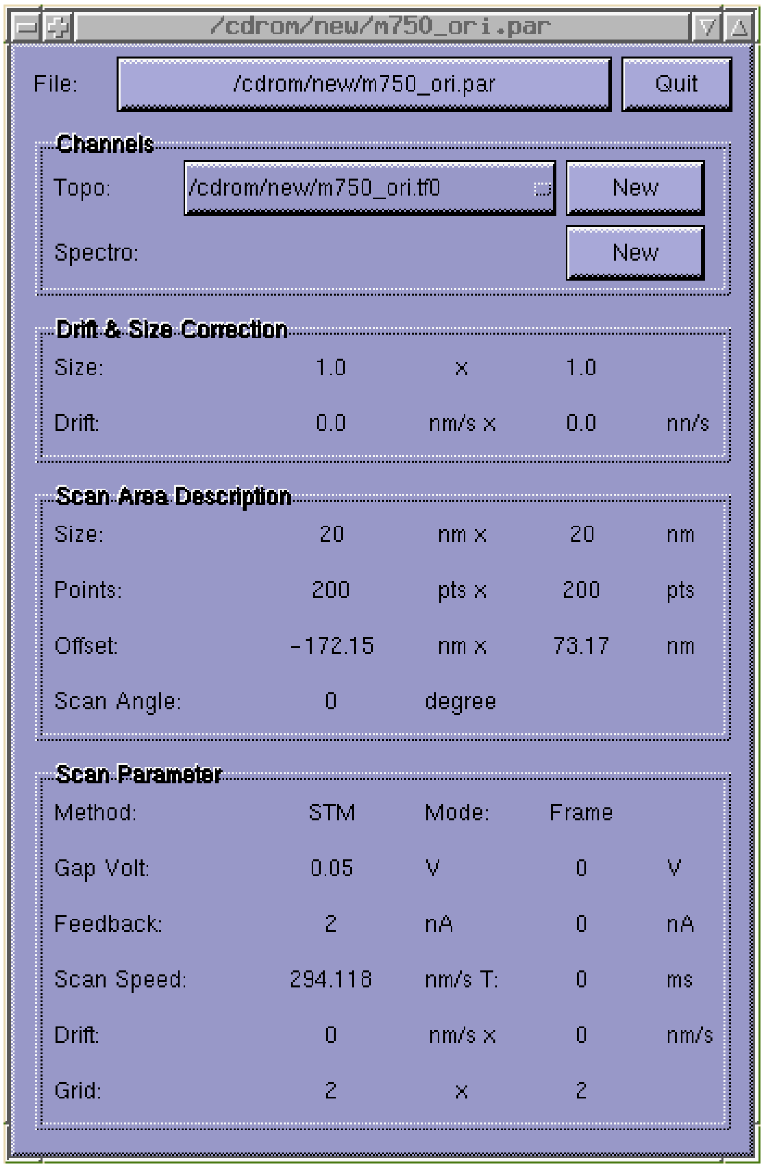


Abbildung A.8: ROOT–FENSTER

A.4.1 Das Konzept

Die Originaldaten können nur von einem besonderen Benutzerzugang verändert, gelöscht oder überschrieben werden. Dieser Benutzerzugang ist einzig für die Messung eingerichtet worden. Die Auswertung der Meßdaten wird üblicherweise unter dem eigenen Benutzerzugang durchgeführt, so daß die Originaldaten dabei zwar gelesen, aber nicht verändert oder gelöscht werden können.

Sollen die Daten eine Auswertung gespeichert werden, so muß das im eigenen Heimatverzeichnis geschehen. Die Meßdaten werden nicht auf dem Meßrechner, sondern direkt auf „marvin" im Verzeichnis „/disk3/scala" gespeichert. Dieses Verzeichnis ist für die Arbeitsgruppe über NFS zum Lesen freigeschaltet.

Die Meßsoftware speichert die Daten einer Messung in mehreren Dateien, wobei die PARAMETERDATEI (Endung „.par") die Parameter der Messungen enthält. Sie verweist auf die Dateien der einzelnen Meßkanäle, wobei ein Meßkanal jeweils eine Topographie– oder Spektroskopiemessung enthält. Dieses Konzept sollte auf die Auswertungssoftware übertragen werden. Die Informationen der Parameterdatei werden in dem ROOT–FENSTER (siehe Abbildung A.8) dargestellt. von diesem Fenster aus können mehrere unterschiedliche Versionen der einzelnen Kanäle dargestellt und bearbeitet werden.

A.4.2 ROOT–FENSTER

Jede aktuell bearbeitete Messung hat ein eigenes ROOT–FENSTER (siehe Abbildung A.8). In diesem Fenster werden die allgemeinen Informationen der Messung dargestellt.

In der obersten Zeile befindet sich ein Knopf, der mit dem Namen der aktuellen Messung beschriftet ist. Wird dieser Knopf gedrückt, so erscheint eine Dateiauswahlbox zur Auswahl einer neuen Messung. Mit dem Knopf `Quit` kann das ROOT–FENSTER geschlossen werden. Wenn eine Änderung an einer der geöffneten Kanäle dieser Messung durchgeführt wurde, erscheint eine Dialogbox, die nach der Änderungsspeicherung fragt.

In dem Kasten `Channels` können die unterschiedlichen Topographie– oder Spektroskopiekanäle ausgewählt und mit `New` erzeugt werden.

Der Kasten `Drift & Size Correction` beschreibt die Korrekturparameter für die Rastergröße und die Drift während der Messung.

Der Kasten `Scan Area Description` zeigt die Informationen bezüglich des Rasterbereiches an.

Im Kasten `Scan Parameter` werden die allgemeinen Parameter der Messung beschrieben.

A.4.3 Das TOPOGRAPHIE–FENSTER

Abbildung A.9: TOPOGRAPHIE–FENSTER

Das TOPOGRAPHIE–FENSTER zeigt die Topographiemessungen an.

Mit der Maus können unterschiedliche Eigenschaften der Darstellung direkt in dem Darstellungsfenster verändert werden. Die verschiedenen Funktionen der Maus können mit dem Auswahlmenü am unteren Rand des TOPOGRAPHIE–FENSTER bestimmt werden. Folgende Modi existieren:

- **move point**
  Bei der Betätigung der linken Maustaste im Darstellungsfenster wird der nächste Punkt in der Liste aller Objekte gesucht. Dieser kann daraufhin mit der Maus bewegt werden, solange der Knopf gedrückt bleibt.

- **move**
  Bei der Betätigung der linken Maustaste im Darstellungsfenster wird das nächste Objekt in der Liste aller Objekte gesucht. Dieses kann daraufhin mit der Maus bewegt werden, solange der Knopf gedrückt bleibt.

- **zoom in** Mit der Maus wird ein Rechteck im Darstellungsfenster ausgewählt. Der Bereich des Rechtecks wird daraufhin fensterfüllend dargestellt.

- **zoom out** Mit der Maus wird ein Rechteck im Darstellungsfenster ausgewählt. Der gesamte Fensterinhalt wird daraufhin im ausgewählten Rechteck dargestellt.

- **new slice** Bei gedrückter linker Maustaste wird eine Strecke ausgewählt, entlang derer eine Höhenlinie erzeugt wird. Die Höhenlinie wird in einem eigenen Fenster dargestellt. Bei Veränderung der Strecke durch **move point** oder **move** wird direkt auch die geänderte Höhenlinie angezeigt.

Das Menü dieses Fensters ist wie folgt aufgebaut:

- **File**
  - **Save...:** Speichern in unterschiedlichen Formaten
  - **Read...:**
  - **Quit:** Topographiekanal verlassen
- **Edit**
  - **undo:** Letzte Änderung rückgängig machen
  - **redo:** Letzte rückgängig gemachte Änderung wiederherstellen
- **View**
  - **Filter**
    - **gauss...:** Weichzeichnen
    - **fft...:** Frequenzen herausfiltern
    - **autocorrelation...:** zweidimensionale Autocorrelation
  - **autorange:** Farbverlauf anpassen
  - **slope...:** Steigung abziehen
  - **drift...:** Drift berechnen
  - **color...:** Farbverlauf ändern
  - **mode...:** Darstellungsmode ändern
  - **zoom=1:** Vergrößerung auf 1 zurücksetzen
  - **quality:** Darstellungsqualität erhöhen
- **slices:** Schnitte anwählen

A.4.4 Rauschunterdrückung

Jedes Meßsignal wird normalerweise durch ein Hintergrundrauschen überlagert. Dieses Rauschen kann bei der Auswertung von **RTM**–Messungen durch unterschiedliche mathematische Methoden verringert werden.

Der Dialog SMOOTH

So kann eine gewichtete Mittelung der umliegenden Daten den hochfrequenten Anteil des Hintergrundrauschens sehr gut unterdrücken. Damit die Meßinformation nicht verändert wird, muß bei diesem Verfahren die Strukturinformation der Meßdaten größer sein als der Bereich, über den gemittelt wird. Die Wichtung der zu mittelnden Meßwerte wird in diesem Fall durch eine zweidimensionale Gaußkurve bestimmt, deren Maximum sich bei dem zu berechnenden Meßpunkt befindet. Die Breite der Gaußkurve wird durch die SLIDER des Dialogs SMOOTH (siehe Abbildung A.10) bestimmt.

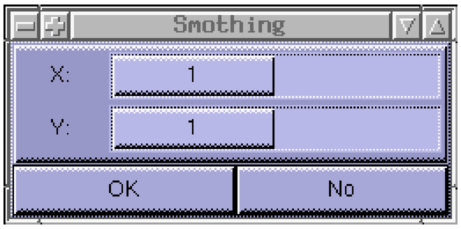


Abbildung A.10: Der Dialog SMOOTH

$$f(x,y) = k \sum_{x_s} \sum_{y_s} e^{-\sqrt{\left(\frac{(x-x_s)}{w_x}\right)^2 + \left(\frac{(y-y_s)}{w_y}\right)^2}} f(x_s, y_s) \qquad \text{(A.1)}$$

k	Normierungsfaktor des Gaußkurvenvolumens auf 1
$w_x,\ w_y$	Breite und Höhe der Gaußkurve (Benutzereingabe)

Der Dialog FFT

Bei den Messungen treten häufig Störfrequenzen auf. Diese können unterschiedliche Ursprünge haben. So erzeugt bei unserer Apparatur das Kühlwasser häufig ein Störsignal einer konstanten Frequenz, die dem Meßsignal überlagert ist, so daß in einem Topographiebild die atomare Struktur unkenntlich wird (siehe Abbildung 4.3). Mit dem Dialog FFT können bestimmte Frequenzbereiche unterdrückt werden. Dafür werden die Meßdaten mit einer zweidimensionalen Furier–Transformation in den Frequenzraum transformiert und dargestellt. In dieser Darstellung können die Störfrequenzen erkannt und mit unterschiedlichen Filtern unterdrückt werden. Nach einer Rücktransformation in den Realraum erhält man die von den Störfrequenzen befreiten Meßdaten.

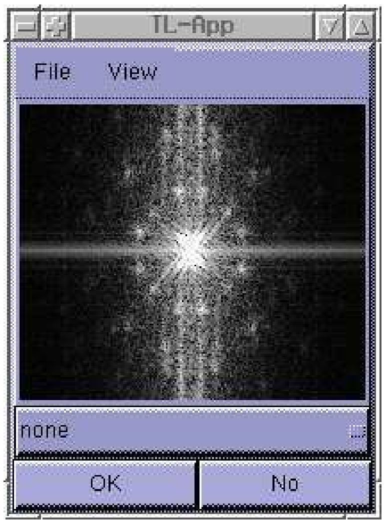


Abbildung A.11: Der Dialog FFT

- **File**
  - **Load**
  - **Save**
- **Edit**
  - **Color**
  - **Log**

$$\tilde{f}(\vec{k}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{r})\, e^{-i\vec{k}\vec{r}}\, dr \tag{A.2}$$

$\tilde{f}(\vec{k})$	Fourier–Transformierte der Funktion $f(\vec{r})$
$\vec{k}$	Vektor im Frequenzraum
$\vec{r}$	Vektor im Ortsraum

Bei der Transformation in den Frequenzraum wird eine beschleunigte Methode, die **F**ast–**F**ourier–**T**ransformation (kurz **FFT**) benutzt [19]. Im Darstellungsfenster können bei den unterschiedlichen Filterfunktionen jeweils die X– und Y–Vektoren einer Elypse bei gedrücktem linken Mausknopf verändert werden. Wird zusätzlich zur Maustaste SHIFT gedrückt gehalten, so wird der X–Vektor frei verändert (die Scheerungskomponente XY_s kann verändert werden). Wird die linke Maustaste und STRG gleichzeitig gedrückt gehalten, so kann die Breite der Filterfunktion variiert werden.

Folgende Filtermöglichkeiten können mit dem Auswahlmenüäm unteren Rand des Dialogs FFT ausgewählt werden.

- **none:** keine Veränderung der Daten
  Beim Verlassen des Dialogs mit dem Knopf OK werden die unveränderten Daten rücktransformiert.

- **Low–Pass:** geringe Frequenzen werden durchgelassen
  Die hohen Frequenzen werden aus den Daten herausgefiltert. Damit lassen sich häufig auftretenden Störfrequenzen wie z.B. Elektrosmog des Monitors (zwischen 20kHz und 80kHz) und der Schaltnetzteile (um 20kHz), die in das Meßsignal einkoppeln, herausfiltern. Folgende Wichtung f wird auf die Frequenzdaten angewendet:

$$f(\vec{k}) = \begin{cases} 1 & r \leq 1 \\ e^{\frac{-|r-1|}{w}} & r > 1 \end{cases} \quad \text{mit} \quad r = |\vec{K}_x * k_x + \vec{K}_y * k_y| \tag{A.3}$$

$\vec{K}_x = \binom{X_x}{XY_s}$	X–Vektor zur Bestimmung des Filterradius (Benutzereingabe)
X_x	X–Faktor des Filterradius
XY_s	XY–Scheerung des Filterradius
$\vec{K}_y = \binom{0}{Y_y}$	X–Vektor zur Bestimmung des Filterradius (Benutzereingabe)
Y_y	Y–Faktor des Filterradius
w	Breite des Filters (Benutzereingabe)

- **high pass:** hohe Frequenzen werden durchgelassen
  Die niedrigen Frequenzen werden aus den Daten herausgefiltert. Damit lassen sich z.B. Stufen oder Adsorbathaufen aus den Daten herausfiltern. Folgende Wichtung f wird auf die Frequenzdaten angewendet:

$$f(\vec{k}) = \begin{cases} 1 & r \geq 1 \\ e^{\frac{-|r-1|}{w}} & r < 1 \end{cases} \quad \text{mit} \quad r = |\vec{K}_x * k_x + \vec{K}_y * k_y| \tag{A.4}$$

- **band pass:** nur ein Frequenzband wird durchgelassen
  Sowohl niedrige als auch hohe Frequenzen werden aus den Daten herausgefiltert. Damit kann aus Daten ein weißes Rauschen entfernt werden. Jedoch muß die beobachtete Struktur sehr ideal periodisch aus nur einer Frequenz bestehen. Genau diese Frequenz muß mit den Filterparametern eingestellt werden. Folgende Wichtung f wird auf die Frequenzdaten angewendet:

$$f(\vec{k}) = e^{\frac{-|r-1|}{w}} \quad \text{mit} \quad r = |\vec{K}_x * k_x + \vec{K}_y * k_y| \tag{A.5}$$

- **gap:** nur ein Frequenzbereich wird herausgefiltert
  Nur ein Störfrequenzbereich wird aus den Meßdaten herausgefiltert. Dies sind häufig die Eigenfrequenzen der Mechanik oder der Schwingungsdämpfung, welche sehr schmalbandig sind. Sie zeigen sich in der Frequenzdarstellung als vertikale oder horizontale Streifen. Folgende Wichtung f wird auf die Frequenzdaten angewendet:

$$f(\vec{k}) = 1 - e^{\frac{-|r-1|}{w}} \quad \text{mit} \quad r = |\vec{K}_x * k_x + \vec{K}_y * k_y| \tag{A.6}$$

Bei dem Einsatz des *Fourier*–Filters ist große Zurückhaltung geboten, da dieser Filter nicht nur Strukturinformationen aus den Meßdaten herausfiltert, sondern bei falscher Parameterwahl die Strukturinformation verfälscht.

Ungefiltert **Low-Pass-Filter** **Band-Pass-Filter**

Abbildung A.12: Unterschiedliche Parameter beim Frequenzfiltern. Das mittlere Bild zeigt die Meßdaten nach Anwendung eines *Low–Pass*–Filters, bei dem die Höheninformation der Struktur nicht verändert wurde. Das rechte Bild zeigt die Meßdaten nach Anwendung eines *Band–Pass*–Filters, bei dem die Höheninformation der Struktur sehr stark verändert wurde. Die erhöhten Terrassen links und rechts oben erscheinen im gefilterten Bild auf einer Ebene mit den übrigen Bereichen, die Randatome der Ketten erscheinen höher als die mittleren Atome.

A.4.5 Der Dialog SLOPE

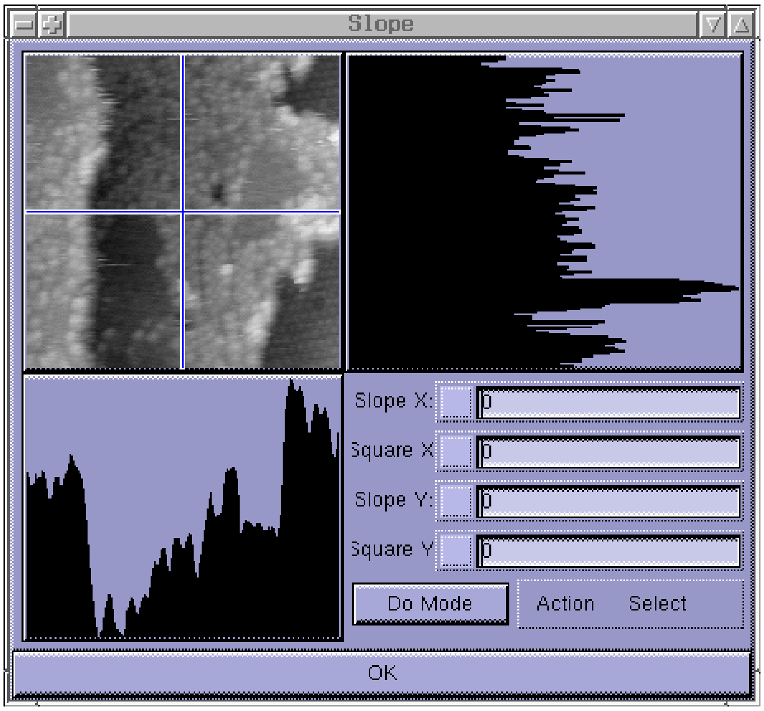


Abbildung A.13: Der Dialog SLOPE

Häufiges Problem bei **RTM**–Messungen ist eine Fehljustierung der Kristalloberfläche bezüglich der Scanrichtugen. Um diese Fehljustierung zu beseitigen müssen die Daten einer Steigungskorrektur unterzogen werden. Üblicherweise geschieht diese Korrektur durch Subtraktion einer Ebene von den Meßdaten. Die Steigung der Ebene wird im Dialog SLOPE durch Eingabe von **Slope X** (für die X–Komponente) und **Slope Y** (für die Y–Komponente) bestimmt. Änderungen werden direkt in den Höhenlinien links bzw. unter der Meßdatendarstellung angezeigt. In der Meßdatendarstellung beschreibt das Fadenkeuz die Position der vertikalen bzw. horizontalen Höhenlinie. Das Fadenkreuz kann durch Bewegung der Maus bei gedrückter linker Maustaste innerhalb der Meßdatendarstellung verschoben werden. Eine Korrektur der Meßdaten muß durch Betätigung des Knopfes Do Mode bestätigt werden. Eine quadratische Korrektur der Steigung kann über die Felder **Square X** bzw. **Square y** eingegeben werden.

Besondere Korrekturmöglichkeiten stellt das ACTION–Menü zur Verfügung:

- **UnDo:** alle Änderungen Verwerfen
- **fit Slope:** Sowohl lineare als auch quadratische Terme der Steigungskorrektur werden durch einen least–square–Fit an die Meßwerte bestimmt.
- **Mean:** von jedem Meßwert einer Zeile bzw. Spalte wird der Mittelwert aller Meßwerte der Zeile bzw. Spalte subtrahiert.
- **Min:** von jedem Meßwert einer Zeile bzw. Spalte wird der Minimalwert aller Meßwerte der Zeile bzw. Spalte subtrahiert.
- **Max:** von jedem Meßwert einer Zeile bzw. Spalte wird der Maximalwert aller Meßwerte der Zeile bzw. Spalte subtrahiert.

Der Knopf OK beendet den Dialog und übergibt die Änderungen an das Hauptfenster.

A.4.6 Der Dialog DRIFT

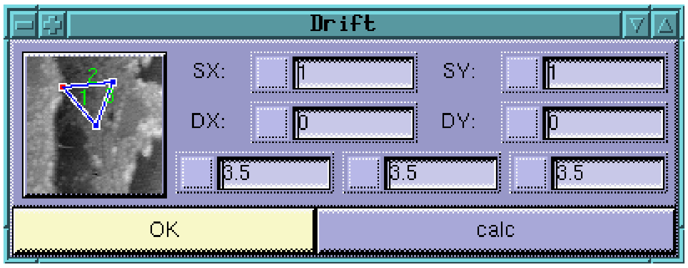


Abbildung A.14: Der Dialog DRIFT

Der Dialog DRIFT soll helfen, die während der Messung aufgetretene Drift aus den Meßdaten zu bestimmen und zu beseitigen. Eine **RTM**–Messung besteht aus vielen Einzelmessungen, die sequentiell aufgenommen werden. Dabei werden die einzelnen Messungen an unterschiedlichen Positionen durchgeführt. Der Zeitpunkt jeder einzelnen Messung t kann durch die Rasterposition $\vec{r} = \binom{r_x}{r_y}$ beschrieben werden:

$$t(\vec{r}) = \frac{r_x}{v_x} + \frac{r_y}{v_y} \tag{A.7}$$

v_x, v_y	Rastergeschwindigkeit in [nm/s]

Während der Rasterung kann sich jedoch die Probenoberfläche unter der Spitze bewegen. Dies geschieht, sobald sich die Temperatur von Probe oder Scannereinheit verändert und wird durch die thermische Ausdehnung der beteiligten Komponenten hervorgerufen. Die Bewegung wird **thermische Drift** genannt. Sie kann durch einen Vektor $\vec{D}$ beschrieben werden, der für eine Messung als konstant angenommen werden kann. Mit folgender Formel kann für jeden Meßpunkt die reale Position zu Beginn der Messung (t=0) berechnet werden:

$$\begin{aligned} \vec{R}(\vec{r}) &= \binom{r_x\, z_x}{r_y\, z_y} + \vec{D}\, t(\vec{r}) \\ t(\vec{r}) &= t_p\, r_x + t_l\, r_y \end{aligned} \tag{A.8}$$

$\vec{R}$	Position über der Probe ohne Drift
z_x	Skalierungsfaktor für den X–Piezo
z_y	Skalierungsfaktor für den Y–Piezo

Um die Umrechnung zu beschleunigen wird eine Variablentransformation von dem Driftvektor $\vec{D}$ und dem Skalierungsfaktor für die Piezos z_x, z_y auf die allgemeinen Skalierungsfaktoren s_x, s_y und einen Scheerungsfaktor d_x durchgeführt. Dabei wird berücksichtigt, daß die Scangeschwindigkeit des X–Piezos v_x viel größer ist als die Scangeschwindigkeit des Y–Piezos v_y.

$$\vec{R}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} r_x\, s_x + d_x\, t(\vec{r}) \\ r_y\, s_y \end{pmatrix} \tag{A.9}$$

Dabei gelten die Transformationsbedingungen

$$\begin{aligned} s_x &= z_x \\ d_x &= D_x \\ s_y &= \frac{D_y}{v_y} + z_y. \end{aligned} \tag{A.10}$$

Zur Driftberechnung müssen drei Punkte im Rasterbereich und die Längen zwischen diesen Punkten bekannt sein. Die Positionen der Punkte werden im Programm durch Bewegung der Maus im Vorschaufenster bei gedrückter Maustaste bestimmt. Die Längen zwischen den Punkten müssen in den drei Feldern 11, 12 und 13 eingetragen werden. Mit der Betätigung des Knopfes Calc werden die Parameter s_x, s_y und d_x neu berechnet, so daß die Abstände zwischen den Punkten den eingegebenen Abständen entsprechen.

A.4.7 Der Dialog COLOR

Zur Änderung des Farbverlaufs beziehungsweise der Farbzuordnung einzelner Höhen wird der Dialog COLOR benutzt. Im linken Bereich dieses Dialogs befindet sich eine Farbauswahlbox. Mit dieser kann die aktuelle Farbe verändert werden. Im mittleren Bereich befindet sich eine Box, die links den aktuellen Farbverlauf darstellt und rechts die Position von den Farben mit Dreiecken markiert, die den Farbverlauf definieren. Mit einem Mausklick auf ein Dreieck wird diese Farbe als aktuell ausgewählt. Wird die Maus bei gedrückter linker Maustaste vertikal bewegt, so ändert sich die Höhe für diese Farbe. Mit Betätigung des Knopfes add wird eine neue aktuelle Farbe hinzugefügt. Der Knopf del löscht die aktuelle Farbe. Ein vollständiger Farbverlauf kann mit save gespeichert und mit load geladen werden. Am rechten Rand wird ein Histogramm (Höhenverteilung) der Daten angezeigt. Dieser Verlauf kann als XY-File mit dem Knopf save hist gespeichert werden. Mit dem Knopf OK werden die Änderungen übernommen. Eine gleichmäßige Verteilung der Farben über den Höhenbereich kann mit dem Knopf Hist eq erreicht werden.

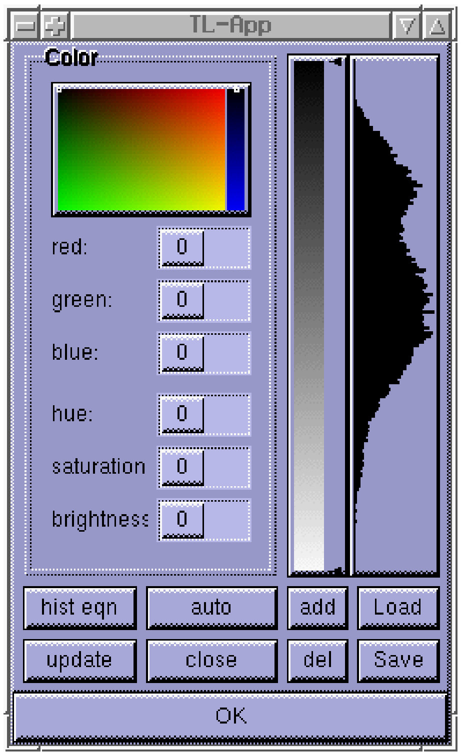


Abbildung A.15: Der Dialog COLOR

A.4.8 Der Dialog MODE

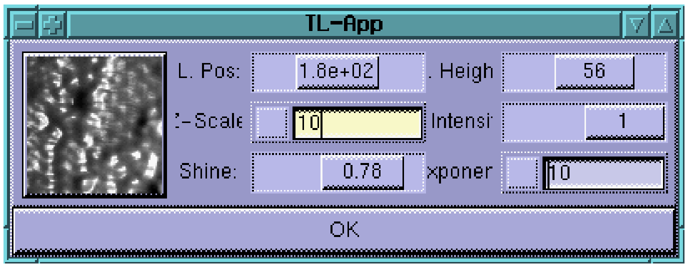


Abbildung A.16: Der Dialog MODE

Um Oberflächenstrukturen gut sichtbar zu machen oder der Oberfläche einen dreidimensionalen Eindruck zu verleihen, können Beleuchtungseffekte berechnet werden. Die unterschiedlichen Parameter zur Berechnung der Lichteffekte werden im Dialog MODE verändert. Die schematische Darstellung des Beleuchtungsmodells ist in Abbildung A.17 zu sehen. Folgende Formeln beschreiben dieses Beleuchtungsmodell.

$$
\begin{aligned}
d &= \frac{\vec{\mathbf{L}}\cdot\vec{\mathbf{N}}}{|\vec{\mathbf{N}}|^2} \\
\vec{\mathbf{R}}' &= 2\,d\,\vec{\mathbf{N}} - \vec{\mathbf{R}} \\
\cos(\alpha) &= \frac{\vec{\mathbf{L}}\cdot\vec{\mathbf{N}}}{|\vec{\mathbf{L}}|\,|\vec{\mathbf{N}}|} \\
\cos(\beta) &= \frac{\vec{\mathbf{R}}'\cdot\vec{\mathbf{L}}}{|\vec{\mathbf{R}}'|\,|\vec{\mathbf{L}}|} \\
\vec{\mathbf{C}} &= \vec{\mathbf{C}}(h(\vec{\mathbf{r}}))\,\Big(\cos(\alpha)\,I + (1-I)\Big) + I\,S\,\cos(\beta)^P\,\vec{1}
\end{aligned}
\tag{A.11}
$$

$\vec{\mathbf{R}}$	Vektor in Blickrichtung
$\vec{\mathbf{R}}'$	Reflektion von $\vec{\mathbf{R}}$ an der Oberfläche
$\vec{\mathbf{L}}$	Richtung des einfallenden Lichts
$\vec{\mathbf{N}}$	Normalenvektor der Oberfläche
d	Länge der Projektion von $\vec{\mathbf{R}}'$ auf $\vec{\mathbf{N}}$
α	Winkel zwischen $\vec{\mathbf{N}}$ und $\vec{\mathbf{L}}$
α	Winkel zwischen $\vec{\mathbf{R}}'$ und $\vec{\mathbf{L}}$
I	Intensität der Lichtquelle
S	Intensität des Reflektionshighlights
P	Exponent für den exponentiellen Abfall des Reflektionshighlights

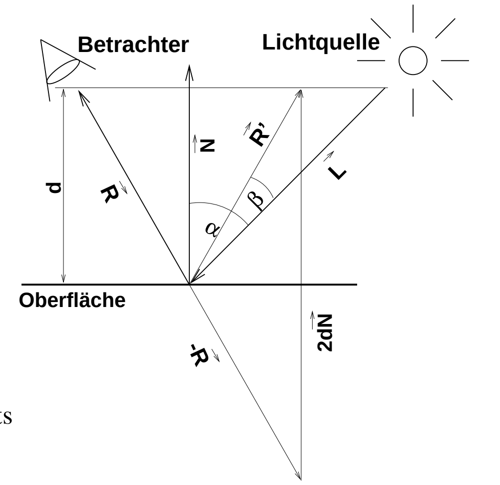


Abbildung A.17: Beleuchtungsmodell

Bei dem für diese Berechnung verwendeten Modell wird die Helligkeit eines Punktes auf der Oberfläche durch den Winkel zwischen Normalenvektor der Ebene und der Richtung des Lichts berechnet. Mit dem Eingabefeld $\boxed{\text{Intensität}}$ wird die Intensität der Lichtquelle eingestellt. Die Position der Lichtquelle wird über zwei Winkel bestimmt. $\boxed{\text{Pos}}$ gibt den Rotationswinkel der Lichtquelle um den Normalenvektor der Ebene an. $\boxed{\text{Height}}$ beschreibt die Höhe der Lichtquelle über dem Horizont. Mit dem Eingabefeld $\boxed{\text{Z-Scale}}$ wird eine Überhöhung der Oberflächenstrukturen bestimmt.

Zusätzlich kann die Lichtquelle durch spiegelnde Reflektion ein Highlight erzeugen, wenn die Blickrichtung spiegelnd in die Richtung der Lichtquelle abgebildet wird (Einfallswinkel = Ausfallswinkel). Zwei Parameter beeinflussen diesen Effekt. Die Intensität des Highlights wird über den Parameter $\boxed{\text{Shine}}$ bestimmt. Der Eingabewert $\boxed{\text{Exp}}$ definiert den Exponenten für den exponentiellen Abfall des Highlights.

A.4.9 Der Dialog SLICE

Zur Darstellung und Auswertung von Höhenlinien existiert der Dialog SLICE. Dieser stellt eine XY–Kurve dar. Von dieser Kurve kann eine lineare und eine quadratische Funktion abgezogen werden. Damit lassen sich Verkippungen der Oberfläche und Verformungen der Höhenlinie beseitigen, die durch die Positionsregelung des Z–Piezos hervorgerufen werden. Die dafür benötigten Parameter können mit den zwei Eingabefeldern rechts unten verändert werden.

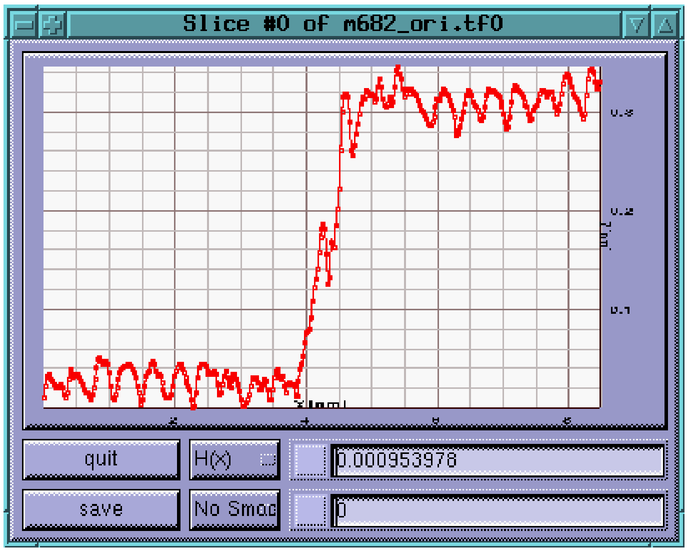


Abbildung A.18: Der Dialog SLICE

Mit dem unteren Auswahlknopf kann die Breite für einen Gaußfilter zur Filterung der aktuell dargestellten Daten eingestellt werden. Mit dem oberen Auswahlknopf läßt sich der Darstellungsmodus verändern. Folgende Modi stehen zur Verfügung:

- $H(x)$ Darstellung des Höhenverlaufs
- $A(x)$ Darstellung der Autokorrelationsfunktion des Höhenverlaufs

$$A(x) = \sum_n H(n)\, H(n+x) \tag{A.12}$$

- $FFT(x)$ Darstellung der Fast–Fourier–Transformation des Höhenverlaufs
- $FT(x)$ Darstellung der Fourier–Transformation des Höhenverlaufs

$$\tilde{f}(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\, e^{-ikx}\, dx \tag{A.13}$$

k	Position im Frequenzraum
x	Position im Realraum
$f(x)$	Daten im Realraum
$\tilde{f}(k)$	in den Impulsraum transformierte Daten

A.4.10 Der Dialog SPEKTROSKOPIE

Der Dialog SPEKTROSKOPIE dient zur Auswahl des Darstellungsmodus und der Darstellungsparameter von Spektroskopiedaten. Grundsätzlich werden die Spektroskopiemodi $I(z)$ bzw. $U(z)$ und der Spektroskopiemodus $I(U)$ unterschieden.

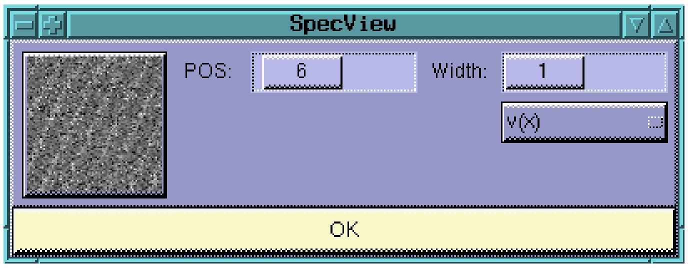


Abbildung A.19: Der Dialog SPEKTROSKOPIE

Bei der $I(z)$–/$U(z)$–Spektroskopie können die Daten in folgenden Modi dargestellt werden:

- $I(x,y)$–/$U(x,y)$–Darstellung
  Der Strom/die Spannung wird in Abhängigkeit vom Ort für eine ausgewählte Höhe dargestellt. Die Auswahl der Höhe geschieht mit dem Eingabefeld Pos.

- $\Phi(x,y)$–Darstellung
  Die Austrittsarbeit wird in Abhängigkeit vom Ort für ein ausgewählten Spannungsbereich dargestellt. Die Positionsauswahl des Bereichs geschieht mit dem Eingabefeld Pos, die Breite des Bereichs wird mit dem Eingabefeld Width bestimmt.

Bei der $I(U)$–Spektroskopie können die Daten in folgenden Modi dargestellt werden:

- $I(x,y)$–Darstellung
  Der Strom wird in Abhängigkeit vom Ort für eine ausgewählte Spannung dargestellt. Die Auswahl der Spannung geschieht mit dem Eingabefeld Pos.

- $\frac{d\,I(x,y)}{d\,U}$–Darstellung
  Die Leitfähigkeit wird in Abhängigkeit vom Ort für eine ausgewählte Spannung dargestellt. Gebildet wird die Leitfähigkeit der Differenz von zwei Stromwerten eines Spektrums um eine ausgewählte Spannung. Die Auswahl der Spannung geschieht mit dem Eingabefeld Pos, die Differenzbreite wird mit dem Eingabefeld Width bestimmt.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik im Fachbereich Physik der Universität Osnabrück.

Für die Hilfe bei kleinen und großen Problemen, Anregungen, Diskussionen und auch für das gute Arbeitsklima, ohne das diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre, möchte ich mich bei meiner Arbeitsgruppe bedanken. Dazu gehören im einzelnen:

Werner Heiland	Andreas Närmann	Sylvia Speller	Marika Schleeberger
Jörg Bömermann	Abel Robin	Andreas Bachmann	Norbert Hatke
Susanne Molitor	Michael Dirska	Jens Kuntze	Marius Aschoff
Jörg Manske	Karsten Brüning	Jürgen Scheer	Martin Hoheisel
Michael Reiniger	Guido Piaszenski	Mathias Huck	Herbert Koschmieder

Bei Manfred Neumann, Stefan und Marika möchte ich mich für die Diskussionen bezüglich der Elektronenspektroskopiemessungen bedanken.

Für die Durchsicht der Arbeit bedanke ich mich bei Kristina Hesse, Ute Eilert, Sylvia Speller, Marika Schleeberger und Werner Heiland.

Auch bei meiner Familie und den übrigen Freunden/innen, die mich während dieser Arbeit oft aufmunterten und so für einen Ausgleich sorgten, möchte ich mich bedanken.

Ein besonderes Erlebnis waren für mich die Besuche bei den Elektronensychrotrons ELETTRA in Trieste und HASYLAB in Hamburg, die mir Xx, Andi, Kike und Enrique Ortega ermöglicht haben.

Für die Hilfe bei Problemen mit der Apparatur möchte ich mich bei der Elektronikwerkstatt und der Feinmechanikwerkstatt bedanken. In diesem Zusammenhang gilt ein besonderer Dank Karl–Heinz Schnabel und Jürgen Guth, die mit regem Interesse und guten Ideen beim Aufbau der H_2S–Begasungseinheit behilflich waren.

Dem Rechenzentrum möchte ich für die schnelle Bearbeitung der anfallenden Arbeiten danken.