

Untersuchung der Deposit-Substrat Wechselwirkungen und
des Oxidationsverhaltens von Nanopartikeln auf einem
oxidischen Träger am Beispiel der Systeme
Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) und Ge/Al₁₀O₁₃/NiAl(110)

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels eines
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation von Herrn

Alexander Winkler

geboren am 25.03.1972 in Wildeshausen

Gutachterin: Frau Prof. Dr. K. Al-Shamery

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. M. Bäumer

Tag der Disputation: 15. Dezember 2005

Danksagung

Frau Professor Al-Shamery möchte ich für die interessante Themenstellung, viele hilfreiche Anregungen und ständige Diskussionsbereitschaft sowie für die hervorragende Betreuung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Großen Dank schulde ich Herrn Professor Bäumer für seine Bereitschaft, trotz massiver zeitlicher Einschränkungen die Erstellung des Zweitgutachtens übernommen zu haben.

Herrn Doktor Leist danke ich sehr für eine äußerst effiziente und kompetente Zusammenarbeit. Sein unermüdlicher, in höchstem Maße motivierter und motivierender Einsatz hat massiv zur erfolgreichen Entwicklung des mobilen Probenhaltersystems beigetragen.

Frau Szefczyk möchte ich für ihre Hilfe bei meiner Bibliotheksarbeit danken.

Den universitären Werkstätten, und insbesondere Herrn Büssow, danke ich für ihre Mitarbeit bei der Entwicklung und Fertigstellung des mobilen Probenhaltersystems sowie der tatkräftigen Unterstützung bei den Arbeiten an der UHV-Kammer.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für eine angenehme Arbeitsatmosphäre, ständige Diskussionsbereitschaft und gute Zusammenarbeit.

Besonderen Dank möchte ich meinen Eltern für die Gewissheit ihres ständigen Rückhalts aussprechen.

Meinen allergrößten Dank schulde ich meiner Frau Ewa für ihre unerschöpfliche Geduld, ihre immerwährende Unterstützung und den festen Glauben an mich und meine Arbeit. Ihr verdanke ich das erfolgreiche Gelingen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Grundlagen	4
2.1	Ultrahochvakuum-Anlagen	4
2.2	Materialbezugsliste	7
2.3	Versuchsdurchführung	7
2.4	Das mobile Probenhaltersystem	9
2.4.1	Einleitung	10
2.4.2	Auflistung und Beschreibung der einzelnen Bauteile	12
2.4.3	Optionale Modifizierungen des mobilen Probenhalters	21
2.4.4	Leistungsmerkmale des mobilen Probenhaltersystems	22
3	Theoretische Grundlagen der angewandten Analyseverfahren	28
3.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	28
3.1.1	Primärstruktur von XP-Spektren	29
3.1.2	Informationsgehalt der Primärstruktur	36
3.1.3	Sekundärstruktur von XP-Spektren	37
3.1.4	Winkelabhängigkeit der XPS-Oberflächensensitivität	43
3.1.5	Quantitative Analyse in der XPS	45
3.2	Rastertunnelmikroskopie	50
3.2.1	Elastisches Tunneln durch eine eindimensionale, rechteckige Potentialbarriere	52
3.2.2	Elastisches Tunneln am Beispiel des planaren Systems Metal-Isolator-Metal	55
3.2.3	Elastisches Tunneln am Beispiel des STM im CCI-Modus	57
3.2.4	Nanopositionierung unter Verwendung eines STM	67
4	Charakterisierung des Aluminiumoxidfilms	70
5	Grundlagen der Spektrenanalyse	76
5.1	Kurvenanpassung der XP-Spektren des reinen NiAl(110).....	76
5.2	Kurvenanpassung der XP-Spektren des Systems Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).....	80
5.3	Kurvenanpassung der XP-Spektren des Systems Ni/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).....	85

5.4	Kurvenanpassung der XP-Spektren des Systems NiO/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).....	90
6	Auswertung und Diskussion	94
6.1	Das System Ni/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).....	94
6.1.1	Vergleich der XP-Signalentwicklung in Abhängigkeit des betrachteten Systems.....	94
6.1.2	Aufwuchsverhalten von Nickel auf Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110)	107
6.1.3	Aufheizserie an dem System 0,8nm Nickel auf Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110)	109
6.2	Oxidationsverhalten von Nickelpartikeln auf Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).....	113
6.2.1	Einfluss der Sauerstoffmenge auf den Oxidationsprozess	114
6.2.2	Temperaturabhängigkeit des Oxidationsprozesses.....	117
6.2.3	Thermische Stabilität der oxidierten Nickelpartikel.....	119
6.2.4	Mechanismus der Interaktion zwischen Sauerstoff und Ni/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).....	127
6.3	Adsorptionsverhalten von Ge auf Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110) und NiAl(110)	128
6.3.1	Vergleich der XP-Signalentwicklung in Abhängigkeit des betrachteten Systems.....	128
6.3.2	Germanium-Belegungsserien auf NiAl(110) und Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110)	137
6.3.3	Manipulierung einzelner Ge-Atome unter Verwendung eines STM.....	140
6.3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	143
7	Zusammenfassung	146
8	Literaturverzeichnis	149
9	Abbildungsverzeichnis	156
10	Tabellenverzeichnis	161
11	Abkürzungsverzeichnis	163
12	Anhang.....	165
12.1	Die Software SDP V4.0 und Grundlagen zur Kurvenanpassung.....	165
12.2	Untergrundkorrektur.....	166
13	Lebenslauf	168

1 Einleitung

Metall- und Metalloxidpartikel auf oxidischen Trägern sind integraler Bestandteil einer Vielzahl unterschiedlicher Technologien, zu denen neben elektronischen Geräten und Sensoren insbesondere auch die heterogene Katalyse zählt [1]. Zu den ersten industriellen Einsätzen letzterer Technologie zählt das von Fritz Haber und Carl Bosch entwickelte gleichnamige Verfahren zur Ammoniaksynthese, welches im Jahre 1910 von der BASF zum Patent angemeldet wurde [2]. Heutzutage werden heterogen katalysierte Produkte großindustriell jährlich im Multimillion-Tonnenmaßstab hergestellt, so beträgt bereits lediglich die Welt-Ammoniakproduktion circa 125 Millionen Tonnen pro Jahr. Der damit einhergehende Verbrauch an heterogenen Katalysatoren liegt weltweit ebenfalls im Millionen-Tonnenbereich [2, 3]. Diese Zahlen verdeutlichen, dass alleine aus Sicht der chemischen Industrie ein enormes Interesse an der Entwicklung neuer oder der Optimierung bestehender heterogener Katalysatoren mit der Zielsetzung erhöhter Ausbeuten und sinkender Betriebskosten besteht.

Die Charakterisierung eines heterogenen Katalysators, zum Beispiel eines katalytisch aktiven, nanometer-großen Metallpartikels in einer oxidischen Matrix, gestaltet sich jedoch aufgrund der Komplexität des Systems als schwierig. So müssen neben den an dem katalytisch aktiven Zentrum ablaufenden Reaktionsschritten Adsorption, Reaktion und Desorption unter anderem noch Diffusionsprozesse in der Oxidmatrix und Sekundärreaktionen berücksichtigt werden. Zudem ist das Metall- oder Metalloxidteilchen für analytische Methoden häufig nur schwer oder gar nicht zugänglich, was eine genaue Untersuchung ebenfalls erschwert. Auch können Aufladungseffekte aufgrund der isolierenden Matrix die Anzahl anwendbarer Analyseverfahren einschränken. Um dennoch gezielt Einblicke in die an der Oberfläche des Metalls oder Metalloxids ablaufenden Prozesse gewinnen zu können, bietet sich die Verwendung von Modellkatalysatorsystemen an. Bei diesem, aus dem interdisziplinären Gebiet der „Surface Science“ stammenden Ansatz wird der oxidische Träger zum Beispiel durch einen nur wenige Nanometer dicken Oxidfilm simuliert, auf den eine definierte Menge des zu untersuchenden Materials deponiert wird. Da sowohl die Präparation als auch die Analyse des Modellkatalysators im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt wird, kann dieser zudem einer definierten Gas- oder Gasgemischkonzentration ausgesetzt werden.

Im Mittelpunkt der vorliegenden Dissertation standen Untersuchungen an den Modellkatalysatorsystemen $\text{Ni}/\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ und $\text{Ge}/\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$. Für ersteres System werden ausführliche Ergebnisse bezüglich der Deposit (Ni) - Träger ($\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$)

Wechselwirkungen, dem Oxidationsverhalten des deponierten Nickels und der thermischen Stabilität der oxidierten Nickelpartikel präsentiert. Bei zweitem System stand die Charakterisierung der Deposit-Substrat Wechselwirkung im Vordergrund.

Der epitaktisch auf einem NiAl(110)-Einkristall aufgewachsene Aluminiumoxidfilm bietet aus experimenteller Sicht diverse Vorteile und wird demzufolge sehr häufig als Modellsystem für einen oxidischen Träger verwendet. So werden aufgrund der Filmdicke von nur circa 0,5nm Aufladungseffekte, zum Beispiel bei der Verwendung von elektronenspektroskopischen Analyseverfahren, vermieden, obwohl der Aluminiumoxidfilm eine Bandlücke von circa 8eV besitzt. Auch rastertunnelmikroskopische Untersuchungen können somit durchgeführt werden [4, 5]. Zudem ist der ausgezeichnet reproduzierbare Film nicht amorph sondern verfügt über eine langreichweitig geordnete und aufgeklärte Struktur (Kapitel 4) [6, 7].

Die im Jahre 1902 von Sabatier und Senderens [8] präsentierten Ergebnisse über die nickelkatalysierte Hydrierung von Ethen zählt mit zu den ersten Publikationen, in denen Nickel als katalytisch aktives Material Erwähnung findet. Heutzutage sind auf Nickel basierende heterogene Katalysatoren für die großtechnische Durchführung von Hydrierreaktionen sowie Steam Reforming- und Hydrocracking-Prozessen integraler Bestandteil der modernen Industrie; eine genaue Charakterisierung dieses Metalls unter Verwendung eines modellkatalytischen Ansatzes bietet sich daher an [9, 10]. Da zudem die katalytische Aktivität von Metall- und Metalloxidpartikeln durch den oxidischen Träger beeinflusst werden kann [11, 12], stand eine Analyse der Deposit-Substrat Wechselwirkung sowohl bei dem System Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) als auch bei Ge/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) im Mittelpunkt der Untersuchungen.

Auch wenn Nickeloxid in der heterogenen Katalyse nur schwerlich den gleichen Stellenwert von elementarem Nickel erreichen wird, so ist es dennoch innerhalb der letzten Jahre immer stärker in den Fokus des Forschungsinteresses gerückt. So beschäftigen sich aktuelle Studien unter anderem mit dem Einsatz von geträgerten Nickeloxidkatalysatoren für oxidative Dehydrierungs- [12, 13, 14] und Decarboxylierungsreaktionen [15], aber auch für die Synthese von Carbon Nanotubes [16, 17]. Kenntnisse bezüglich des Oxidationsverhaltens deponierter Nickelpartikel und deren weitere Charakterisierung sind deshalb von wachsendem Interesse.

Die klassischen Einsatzgebiete von Germanium liegen primär im Bereich optischer Materialien sowie in der homogenen Katalyse von Polyester und synthetischen Fasern.

Zudem findet das Element auch in der Elektronik, zum Beispiel in Photodetektoren, Verwendung [18]. Innerhalb der letzten Jahre haben sich allerdings weitere Anwendungsgebiete sowohl in der heterogenen Katalyse als auch in der Halbleitertechnik eröffnet. So zeigte sich, dass legierte Platin-Germaniumpartikel auf Aluminiumoxidträgern im Vergleich zu reinen Pt-Katalysatoren sowohl eine erhöhte Reaktivität als auch eine verbesserte Resistenz gegenüber Desaktivierung durch Schwefelvergiftung besitzen können [19, 20]. Aufgrund dieser für die industrielle Anwendung äußerst wünschenswerten Eigenschaften sind zum Beispiel Pt-Ge und Rh-Ge Legierungen, deponiert auf oxidischen Trägern wie Aluminiumoxid, Gegenstand aktueller Forschung [21, 22, 23]. Die Halbleitertechnik macht sich in einer Aluminiumoxidmatrix eingebettete Germaniumnanopartikel für die Entwicklung neuer nanoskalierter Hochleistungs-MOSFETs (Metal-Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) zu Nutze. Diese Bauteile ermöglichen zum Beispiel die Herstellung von Speichermodulen mit erhöhter Schreib/Lösch-Geschwindigkeit und längerer Datenretentionszeit [24, 25, 26].

In beiden Beispielen bietet der modellkatalytische Ansatz die Möglichkeit, gezielt Kenntnisse sowohl über die Deposit-Substrat Wechselwirkungen als auch daraus resultierender Eigenschaftsbeeinflussungen des Deposits gewinnen zu können. Zudem wird deutlich, dass unterschiedlichste Interessensbereiche von Forschungsergebnissen aus dem Gebiet der Surface Science profitieren.

2 Experimentelle Grundlagen

2.1 Ultrahochvakuum-Anlagen

Alle im Rahmen der vorliegenden Dissertation durchgeführten Experimente erfolgten in Ultrahochvakuum-Anlagen bei einem Arbeitsdruck von 2×10^{-10} mbar (Universität Oldenburg) beziehungsweise 5×10^{-11} mbar (UC Irvine, USA).

Für die an der **Universität Oldenburg** im Arbeitskreis von Frau Prof. Al-Shamery durchgeführten Messungen stand eine aus zwei übereinander angeordneten Rezipienten bestehende UHV-Anlage zur Verfügung (*Abbildung 2.1*). Sowohl Probenreinigung als auch Analyse wurden im oberen Rezipienten durchgeführt, die Bedampfung der Probe unter Verwendung eines Elektronenstoßverdampfers erfolgte ausschließlich in dem unteren Kammerteil. Die jeweiligen, an der Kammer befindlichen Geräte sind in *Tabelle 2.1* aufgelistet und waren auf den geometrischen Mittelpunkt des jeweiligen Rezipienten ausgerichtet.

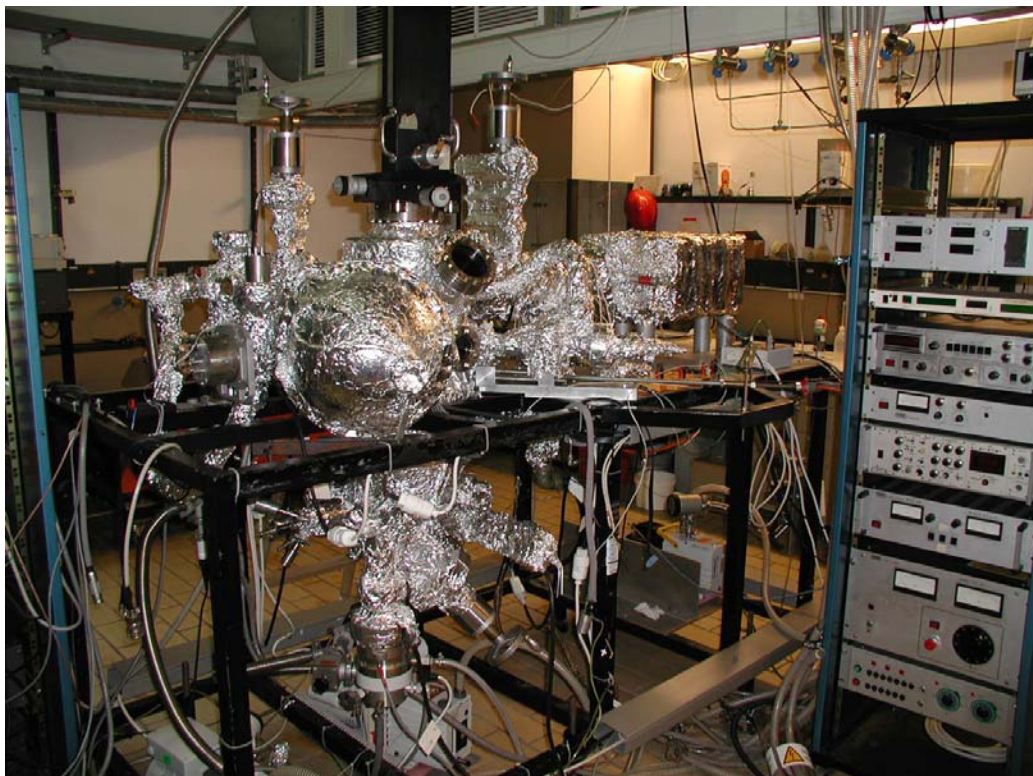


Abbildung 2.1: Foto der an der Universität Oldenburg verwendeten UHV-Anlage. Deutlich im Vordergrund erkennbar ist der an dem oberen, zylindrischen Rezipienten angeflanschte Halbkugelanalysator. Der zweite, ebenfalls zylindrische Rezipient befindet sich unterhalb des Halterahmens.

Tabelle 2.1: Auflistung der an der UHV-Kammer (Universität Oldenburg) befindlichen Geräte.

Probenreinigung		
Sputtergun	Ionenquelle IQE 10/35	Leybold-Heraeus
	Netzgerät 86 79 11	
Temperatursteuerung	Bestec Elektronenstoß-Heizgerät mit integriertem Eurotherm 2408	Bestec
Probenbedampfung		
Verdampfer	Elektronenstrahlverdampfer EFM3	Omicron
	Verdampfernetzgerät EVC100	
Quarzmikrowaage	UHV-Sensorkopf 18001	Tectra
	Schichtdickenmonitor IL150	Intellemetrics
Probenanalyse		
XP-Spektrometer	Röntgenquelle TA10 twin anode X-ray source	VSW Scientific Instruments
	Halbkugelanalysator HA100	
	Steuereinheit HAC5000	
LEED-Optik	4-Grid Spectaleed optics	Omicron
	Spectaleed Steuereinheit NGL 10	

Als Probenhaltersystem kam ein Saphirkristall mit insgesamt fünf Bohrungen zum Einsatz. Vier Bohrungen fungierten als Aufnahme für Molybdänsteher, wobei zwei der Steher zur Fixierung des Probenkristalls unter Verwendung von Tantaldrähten dienten, während zwischen den verbliebenen zwei Stehern ein aus Wolframdraht (0,2mm Durchmesser) gefertigtes Heizfilament angebracht wurde. Der Rand des Kristalls war mit vier quadratisch angeordneten Nuten versehen, anhand derer der Tantaldraht durch einfache Umwicklung an dem Substratkristall fixiert werden konnte. Auf Seiten der Steher wurde sowohl der Tantaldraht als auch das Wolframfilament durch Punktschweißung fixiert. Der Saphirkristall selbst wurde über die fünfte Bohrung an einen Kühlfinger geschraubt. Letzterer bestand aus einem dünnwandigen, an einen x-, y-, z-, θ -Manipulator angeflanschem Stahlrohr, an dessen Ende sich ein als Aufnahme für den Saphirkristall fungierender Kupferblock befand. Der

Kühlfinger konnte mit flüssigem Stickstoff befüllt werden und diente somit als Kältereservoir für den Kristall.

Die Messungen an der UC **Irvine** erfolgten an einer sehr kompakten, aus einem Rezipienten bestehenden UHV-Anlage, ausgestattet mit einer Sputtergun, einer Heizstation, einem Verdampfer (Filamentheizung), und einem Rastertunnelmikroskop (Scanning Tunneling Microscope; STM) (*Abbildung 2.2*). Alle Geräte inklusive Steuereinheiten sind Eigenentwicklungen und -bauten der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Ho, das Design des STM ist in folgendem Artikel näher beschrieben [27]. Der auf einer speziellen, für das STM entwickelten Probenplatte fixierte Substratkristall konnte unter Verwendung eines Greifarms (Wobblestick) sowohl in das STM und die separate Heizstation eingeführt, als auch vor dem Verdampfer positioniert werden. Die Sputtergun war auf die Heizstation ausgerichtet und erlaubte somit auch die Probenreinigung bei erhöhter Temperatur. Zudem konnte der Probenkristall aufgrund der geometrischen Anordnung von Verdampfer und STM auch innerhalb des Rastertunnelmikroskops bedampft werden.

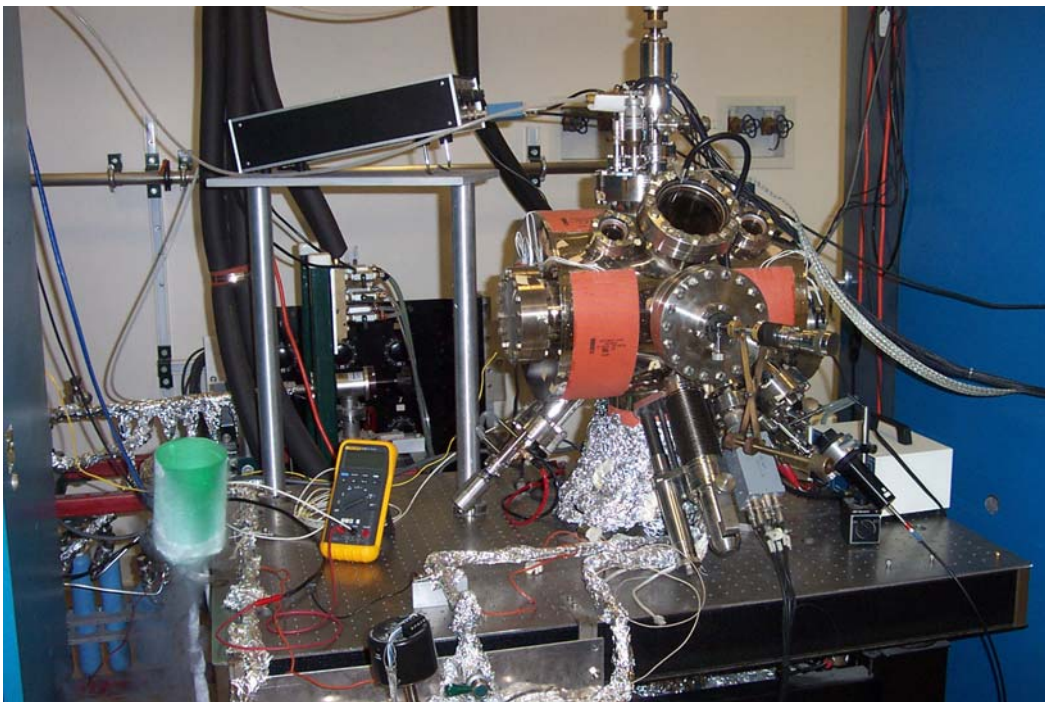


Abbildung 2.2: Foto der an der UC Irvine verwendeten, sehr kompakten UHV-Anlage. Im Vordergrund ist der Greifarm erkennbar; an den obersten Flansch sind die Kabel der STM-Elektronik sowie der Heliumkryostat angeschlossen. Die gesamte Kammer befindet sich auf einem schwingungsgedämpften Tisch.

2.2 Materialbezugsliste

Eine Liste aller verwendeten Materialien inklusive Bezugsquellen ist in *Tabelle 2.2* aufgeführt.

Tabelle 2.2: Verwendete Materialien und deren Bezugsquellen.

Material	Bezugsquelle
NiAl(110)-Einkristall, 10mm Durchmesser, 1mm Dicke, einseitige Politur, Rauhtiefe $<0,03\mu\text{m}$ mit Orientierungsgenauigkeit $<0,4^\circ$	MaTeck, Material-Technologie & Kristalle GmbH
NiAl(110)-Einkristall, 9,8mm Durchmesser, 2mm Dicke, einseitige Politur, Orientierungsgenauigkeit $0,5^\circ$	Dr. W. Drachsel, Fritz-Haber-Institut, Abteilung Chemische Physik, Kristall-Labor
Nickel-Draht, Reinheit 99,98%, 2mm Durchmesser, 1m Länge	MaTeck, Material-Technologie & Kristalle GmbH
Germanium-Stab, Reinheit 99,99+%, 2mm Durchmesser, 50mm Länge	MaTeck, Material-Technologie & Kristalle GmbH
Sauerstoff 5.5	Air Liquide Deutschland GmbH
Argon 4.8	Laborversorgung Universität Oldenburg

2.3 Versuchsdurchführung

Die Sputterreinigung des NiAl(110)-Einkristalls erfolgte an der **Universität Oldenburg** gemäß folgender Parameter:

- Probentemperatur = 673K
- Argonpartialdruck = 1×10^{-4} mbar, dynamisch
- Beschleunigungsspannung = 750eV
- Sputterdauer = 1h

Der an dem Kristall gemessene und von dem Abstand zu der Sputtergun abhängige Ionenstrom betrug bei obigen Parametern circa $10\mu\text{A}$. Für die sich anschließende Oberflächenausheilung wurde der Kristall für 20min auf circa 1100K erhitzt und innerhalb von 5min langsam abgekühlt. Die Qualitätskontrolle der NiAl(110)-Oberfläche erfolgte unter

Verwendung der LEED-Optik bei einer Strahlenergie von 55eV und 155eV; in der Regel reichten drei Sputter-Ausheil Zyklen zur Kristallreinigung aus.

Zur Ausbildung des Aluminiumoxidfilms wurde der gesäuberte NiAl(110)-Einkristall auf 573K erhitzt und für 30min einem Sauerstoffpartialdruck von 6×10^{-6} mbar ausgesetzt. Die nachfolgende Ausheilung des amorphen Films erfolgte durch zügiges Erhitzen des Kristalls auf 1050K, Halten dieser Temperatur für 4min und abschließendem, innerhalb von 3min erfolgreichem Abkühlen. Auch hier fand die Qualitätskontrolle anhand der LEED-Optik bei einer Strahlenergie von 65eV und 85eV statt.

Die Belegung des Substrats sowohl mit Nickel als auch mit Germanium erfolgte stets bei einer Proben temperatur von 293K. Zur Kalibrierung der Belegungsmenge wurde bei gegebenem, konstantem Flux (~ 40 nA bei Ni, ~ 70 nA bei Ge) zuerst die Quarzmikrowaage bis zum Erreichen der gewünschten, mittleren Schichtdicke bedampft, und die dafür benötigte Zeit gestoppt. Anschließend wurde der Probenkristall an der geometrisch identischen Position zu der Quarzmikrowaage platziert und bei gleichem, konstantem Flux entsprechend der zuvor ermittelten Zeit mit dem Deposit belegt. Die Belegungsmenge betrug bei beiden Metallen circa 0,1nm mittlere Schichtdicke/min. Nickel wurde direkt von einem Ni-Stab und Germanium aus einem Tiegel verdampft.

Die Oxidation der Nickelpartikel fand je nach Versuchsreihe entweder bei 293K oder 473K statt, die Sauerstoffbelegungsmenge betrug stets 16.000L.

Die Aufnahme der Röntgenphotoelektronen-Spektren erfolgte stets bei folgenden Parametern:

- Leistung Röntgenquelle = 150W
- Anregungsquelle = MgK α
- Winkel Analysatorachse/Probennormale = 54°
- Analysatormodus = FAT44
- Multipliierversorgungsspannung = 2,3kV

An der UC Irvine erfolgte die Sputterreinigung des NiAl(110)-Einkristalls gemäß folgender Parameter:

- Proben temperatur = 293K
- Neonpartialdruck = 8×10^{-5} mbar
- Beschleunigungsspannung = 1keV
- Sputterdauer = 10min

Zur Ausheilung wurde der Kristall für 5min auf 1200K erhitzt und dann langsam, innerhalb von 3min abgekühlt. Die Qualitätskontrolle der Oberfläche erfolgte unter Verwendung des STM, der Kristall war im Allgemeinen nach 3 Sputter-Ausheil Zyklen sauber.

Die partielle Oxidation des Einkristalls erfolgte bei 293K und einem für 140s gehaltenen Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-6} mbar, zur anschließenden Ausheilung wurde der Kristall für 5min bei 1200K erhitzt und innerhalb von 3min langsam abgekühlt.

Für die Germaniumdeponierung wurde die in dem STM befindliche Probe unter Verwendung von flüssigem Helium auf circa 8K eingekühlt. Da der verwendete Germaniumverdampfer über keinen Fluxmonitor verfügte und die UHV-Anlage nicht mit einer Quarzmikrowaage ausgestattet war, musste die bei gewählter Filamentstromstärke und Bedampfungsdauer resultierende Germaniumatomdichte mit dem STM ermittelt werden. Als optimal für eine gleichmäßige Bedeckung mit einzelnen Ge-Atomen erwiesen sich ein Filamentstrom von 50A und eine Belegungsdauer von 105s.

Alle STM-Untersuchungen wurden bei einer Proben temperatur von circa 8K durchgeführt, die Parameter für Vorspannung und Tunnelstrom sind in Kapitel 6.3.3 im Rahmen der Ergebnisdiskussion aufgeführt.

2.4 Das mobile Probenhaltersystem

Im Rahmen dieser Promotion erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Ulrich Leist die Entwicklung eines mobilen UHV-Probenhaltersystems mit variablen Heiz- und Kühleigenschaften. Das System inklusive aller Komponenten sowie dessen Leistungseigenschaften werden in diesem Kapitel im Detail erörtert. Die Fertigstellung des kompletten Probenhaltersystems erfolgte erst nach Beendigung der für die vorliegende Arbeit durchgeführten Messungen und konnte demzufolge nicht eingesetzt werden. Allerdings findet

es mittlerweile in der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Al-Shamery Verwendung als Standardprobenhaltersystem.

2.4.1 Einleitung

Die moderne Oberflächenwissenschaft bedient sich unterschiedlichster Methoden zur Präparation und Analyse von Proben im Ultrahochvakuum. Um die größtmögliche Anzahl an Informationen über das untersuchte System zu erhalten, kommen dabei diverse Methoden wie zum Beispiel LEED, TPD, STM, XPS und IRAS zum Einsatz. Allerdings ist es bei Verwendung mehrerer Analysegeräte in einer UHV-Kammer aufgrund geometrischer Gegebenheiten häufig vonnöten, die zu untersuchende Probe zwischen unterschiedlichen Bereichen innerhalb der UHV-Kammer zu transferieren. Die Komplexität des Systems wird zudem durch eine vorangehende Probenpräparation, zum Beispiel durch Sputterreinigen und Bedampfen zusätzlich erhöht, da diese Schritte zwecks Vermeidung von Kontaminationen häufig in einem separaten Rezipienten durchgeführt werden. Es ist ersichtlich, dass ein Standardmanipulator mit x-, y-, z-Bewegung und θ -Rotation der Probe für solch komplexe UHV-Systeme nicht mehr ausreichend ist und ein Transfersystem benötigt wird. Hierbei existieren generell zwei unterschiedliche Ansätze. Zum einen kann die Probe samt Halter zwischen unterschiedlichen, voneinander abtrennbaren Rezipienten einer UHV-Kammer unter Verwendung einer Transferstange transportiert werden [28, 29]. Zum anderen kann der Probenhalter inklusive Probe aber auch zwischen zwei komplett voneinander getrennten UHV-Kammer transferiert werden, indem eine drittes, separates UHV-System als Transporteinheit eingesetzt wird [30, 31]. Beide Systeme setzen allerdings einen mobilen Probenhalter voraus.

Das Design des Probenhalters steht in direktem Zusammenhang mit dessen Einsatzmöglichkeiten. Demzufolge sollte es so beschaffen sein, dass die Probe an allen Andockstationen geheizt, gekühlt und die Proben temperatur gemessen werden kann, ohne die Mobilität einzuschränken.

Ein kommerziell erhältliches System, bei dem die Probenheizung in der Probenhalteraufnahme und nicht in dem Probenhalter untergebracht ist, wird von der Firma Omicron vertrieben [32]. Mendus und Chambers [33] modifizierten die von Omicron verwendete Probenhalterplatte und entwickelten eine Andockstation, anhand derer die Probe auch durch Strahlung und Elektronenstoß geheizt werden kann. In dem von Nafisi *et al.* [34] publizierten Konzept ist zwar ein Heizfilament, und damit die Möglichkeit zur Strahlungs-

und Elektronenstoßheizung, in den Probenhalter integriert, aber die Mobilität ist aufgrund der Verkabelung stark eingeschränkt. Aristov und Ionov [35] entwickelten einen mit flüssigem Helium gekühlten Kryomanipulator, welcher als Andockstation für einen mobilen Probenhalter genutzt wurde. Da die elektrische Kontaktierung unter Verwendung von sowohl an dem Probenhalter als auch an der Probenhalteraufnahme angebrachten Steckverbindungen realisiert wurde, konnte zum Beispiel die Temperaturmessung via Thermoelement ohne Mobilitätsverlust erfolgen. Allerdings ist aufgrund des Designs die Heizleistung eingeschränkt und somit die Proben Temperaturen stark limitiert. Das von Raval *et al.* [36] beschriebene System verwendet einen Bajonettverschluss um den mobilen Probenhalter wahlweise an einer mit einem xyz θ -Manipulator verbundenen Andockstation oder einer Transferstange zu befestigen. Das gewählte Design erlaubt zudem die Kühlung, Heizung und Temperaturkontrolle der Probe an jeder Andockstation, allerdings erfolgt die Heizung nicht über ein Filament. Dementsprechend kann die Probe nicht durch Strahlungs- oder Elektronenstoßheizung beheizt werden, wodurch auch hier keine hohen Temperaturen erzielt werden können.

Ein weiteres, an das Design eines mobilen Probenhaltersystems zu stellendes Kriterium ist Flexibilität in Bezug auf unterschiedliche Analysemethoden. Eine der entscheidenden Grundvoraussetzung für die Erfüllung dieses Kriteriums ist die freie Zugänglichkeit der Probenoberfläche auch bei streifendem Winkel. Dies ist nicht nur für Strahlengänge bei zum Beispiel der Infrarot- oder Röntgenphotoelektronenspektroskopie von außerordentlicher Relevanz, sondern insbesondere auch bei Methoden wie zum Beispiel der Rastertunnelmikroskopie, bei denen die Probenoberfläche sehr nahe an Komponenten eines Gerätes herangebracht werden muss. Das von Omicron [32] entwickelte Probenhaltersystem wurde diesbezüglich speziell unter Berücksichtigung der firmeneigenen Rastertunnelmikroskope konstruiert, und auch die von Mendus und Chambers [33] modifizierte, auf dem Omicron-System basierende Probenhalterplatte ist weiterhin zu dem Omicron-STM kompatibel. Das von Nafisi *et al.* [34] publizierte System wurde generell für Rastertunnelmikroskope des „Beetle“-Typs entworfen.

Das im Rahmen dieser Promotion entwickelte mobile Probenhaltersystem setzt sich zusammen aus der Andockstation, dem mobilen Probenhalter und einer ebenfalls mobilen Probenplatte, auf der sich die Probe selbst befindet. Der Probenhalter kann an jeder Andockstation geheizt und gekühlt werden, die Temperaturkontrolle erfolgt dabei jeweils über ein Thermoelement. Ein entscheidendes Charakteristikum des Designkonzepts ist der modulare Aufbau des Probenhaltersystems und ein daraus resultierendes, außerordentlich

hohes Maß an Flexibilität bezüglich der Heizoptionen, des zu untersuchenden Probentyps und der Kompatibilität zu unterschiedlichen Analysemethoden. Ein weiterer Vorteil dieses Konzepts stellt die leichte Modifizierbarkeit des Systems dar, aufgrund dessen die unkomplizierte Anpassung an individuelle Ansprüche und Problemstellung ermöglicht wird.

2.4.2 Auflistung und Beschreibung der einzelnen Bauteile

Das in *Abbildung 2.3* dargestellte, komplette Probenhaltersystem, auch beschrieben in [37], besteht generell aus zwei Einheiten, der **Andockstation** und dem **mobilen Probenhalter**. In diesem Kapitel werden die jeweiligen Bauteile beider Einheiten detailliert beschrieben und deren Aufgabe erörtert.

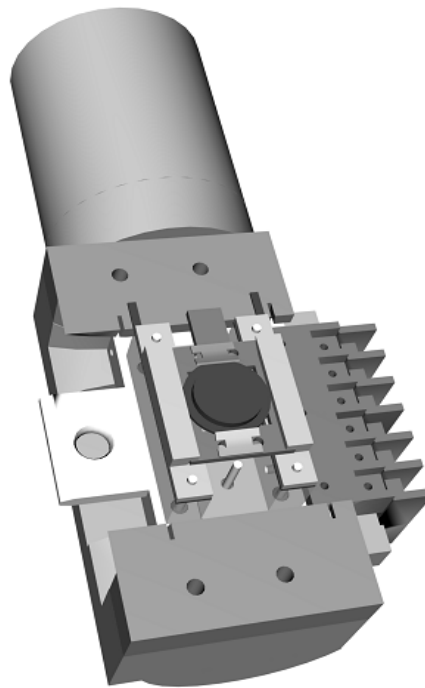


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des kompletten Probenhaltersystems, bestehend aus der Andockstation und dem mobilen Probenhalter inklusive mobiler Probenplatte. Der Probenhalter ist in die Andockstation eingeschoben.

Die Erläuterung der einzelnen Bauelemente des **mobilen Probenhalters** lässt sich anhand der in *Abbildung 2.4* aufgeführten schematischen Einzelteildarstellung besonders gut nachvollziehen. Eine schematische Darstellung in zusammengesetztem Zustand, inklusive eingezeichneter Temperaturmessstellen, kann *Abbildung 2.11* entnommen werden.

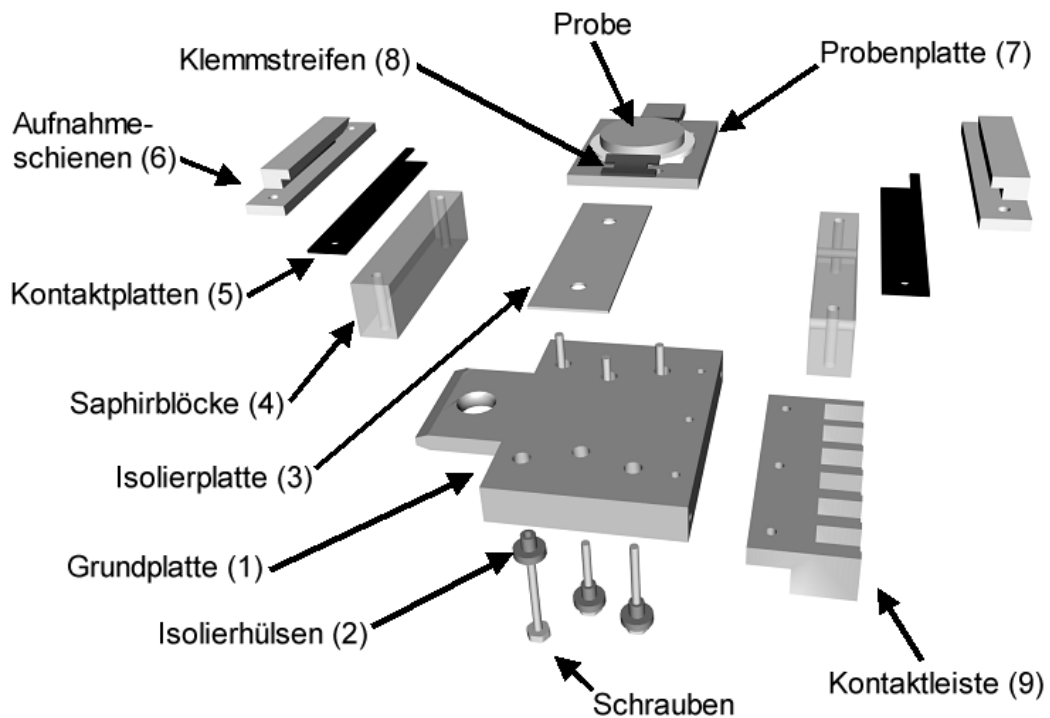


Abbildung 2.4: Schematische Einzelteildarstellung des mobilen Probenhalters, bestehend aus folgenden Bauteilen: Grundplatte (Bauteil 1), Isolierhülsen (Bauteile 2), Isolierplatte (Bauteil 3), Saphirblöcke (Bauteile 4a und 4b), Kontaktplatten (Bauteile 5a und 5b), Aufnahmeschienen für die Probenplatte (Bauteile 6a und 6b), Probenplatte (Bauteil 7), Klemmstreifen (Bauteile 8), Kontaktleiste (Bauteil 9).

Die Bauteile des mobilen Probenhalters sind im einzelnen die Grundplatte (Bauteil 1, OFHC-Kupfer), die gestuften Isolierhülsen (Bauteile 2, gesintertes Aluminiumoxid [38]), eine Isolierplatte (Bauteil 3, Saphir [39]), zwei Saphirblöcke (Bauteile 4a und 4b, [39]), zwei Kontaktplatten (Bauteile 5a und 5b, OFHC-Kupfer), zwei Aufnahmeschienen für die Probenplatte (Bauteile 6a und 6b, Molybdän), eine Probenplatte (Bauteil 7, Tantal), zwei Klemmstreifen (Bauteile 8, Tantal) und eine Kontaktleiste (Bauteil 9, Macor). Alle Komponenten des Probenhalters werden ausschließlich durch Verschraubungen fixiert, alle dafür verwendeten Schrauben und Muttern bestehen aus korrosionsbeständigem, UHV-tauglichem V2A-Stahl.

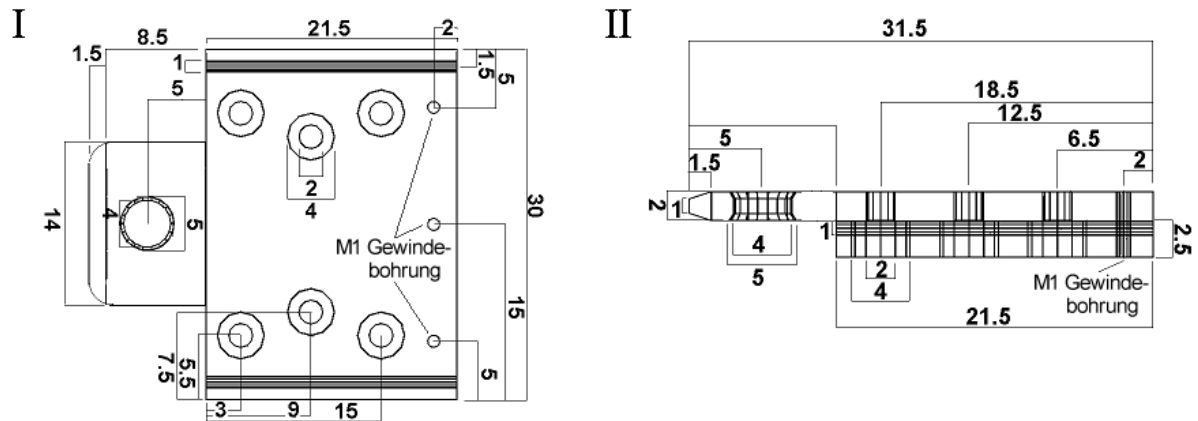


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Grundplatte (Bauteil 1) in der Draufsicht (I) und der Seitenansicht (II) inklusive Bemaßung in Millimetern.

Die aus einem Stück OFHC-Kupfer gefertigte **Grundplatte** (Bauteil 1, *Abbildung 2.4* und *Abbildung 2.5*) bildet das Hauptelement des Probenhalters, auf der alle anderen Komponenten fixiert werden. Die an dem vorderen Ende befindliche trapezförmige Erweiterung fungiert generell als Aufnahme für den Transferarm und wurde entsprechend dem hier verwendeten System mit einer Durchgangsbohrung versehen. Zusätzlich befinden sich in der Grundplatte elf weitere Durchgangsbohrungen für folgende Aufgaben.

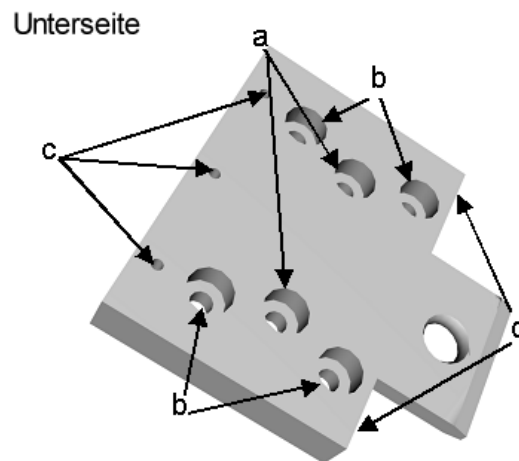


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Grundplattenunterseite einschließlich Beschriftung der Bohrungen. Deutlich erkennbar sind die gestuften Durchgangsbohrungen „a“ und „b“.

Die beiden Bohrungen „a“ (*Abbildung 2.6*) dienen zur Verschraubung von Bauteil 3, die Bauteile 4, 5 und 6 werden anhand von vier, durch die Bohrungen „b“ (*Abbildung 2.6*) geführter Schrauben fixiert. Anhand der drei Gewindebohrungen „c“ (*Abbildung 2.6*) wird

Bauteil 9 befestigt, während die beiden Bohrungen „d“ (*Abbildung 2.6*) optional zur Drahtführung verwendet werden können.

Von entscheidender Bedeutung ist die vollständige elektrische Isolierung der durch die Bohrungen „a“ und „b“ geführten Schrauben von der Grundplatte. Dies ist augenscheinlich, da erstere beiden Schrauben nicht nur zur Fixierung von Bauteil 3, sondern auch als Halterungen für das Heizfilament Verwendung finden, während letztere vier Schrauben in elektrischem Kontakt mit der Probe stehen. Zur Gewährleistung der geforderten elektrischen Isolierung werden aus gesintertem Aluminiumoxid bestehende **Isolierhülsen** (Bauteile 2) in die Löcher „a“ und „b“ eingesetzt. Voraussetzung dafür ist allerdings die in *Abbildung 2.5* und *Abbildung 2.6* dargestellte Anstufung dieser Bohrungen auf der Grundplattenunterseite. Zudem ist zusätzlich darauf zu achten, dass die Schraubenköpfe (optional auch die Muttern) vollständig in der Grundplatte versenkt werden können, da diese ansonsten in Kontakt mit der Andockstation geraten würden. Der entsprechende Aufbau wird anhand *Abbildung 2.7* verdeutlicht.

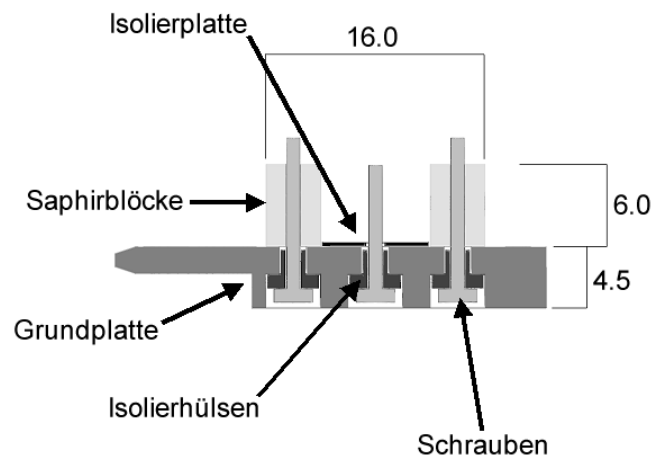


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung zur Veranschaulichung der Fixierung von Saphirblöcken (Bauteile 4a und 4b), Isolierplatte (Bauteil 3) und Isolierhülsen (Bauteile 2) auf der Grundplatte (Bauteil 1). Die Bemaßung ist in Millimeter angegeben.

Das hier vorgestellte Probenhaltersystem bietet unterschiedliche Heizoptionen, zu denen unter anderem die Elektronenstoßheizung zählt. Um sicherzustellen, dass austretende Elektronen ausschließlich auf die Probe beschleunigt werden, ist die Grundplatte (Bauteil 1) unterhalb des Heizfilaments durch eine darüber liegende **Isolierplatte** (Bauteil 3, *Abbildung 2.4*) abgeschirmt. Auf diese Weise wird sowohl die Heizleistung bezüglich einer hohen Probertemperatur optimiert, als auch ein übermäßiges Aufheizen der Grundplatte verhindert.

Die **Saphirblöcke** (Bauteile 4a und 4b, *Abbildung 2.4*) erfüllen unterschiedliche Aufgaben. Zum einen fungieren sie als Abstandshalter zwischen Probe und Grundplatte um genügend Raum für die Anbringung des Heizfilaments zu bieten, zum anderen dienen sie zur elektrischen Isolierung von Probe und Grundplatte. Optional kann Bauteil 4a zur Vereinfachung der Drahtführung von der Kontaktleiste (Bauteil 9) zu dem Heizfilament mit zwei Durchgangsbohrungen versehen werden.

Eine vorteilhafte Materialeigenschaft von Saphir liegt in der zunehmenden thermischen Leitfähigkeit bei abnehmender Temperatur. Aufgrund dieses Verhaltens lässt sich einerseits eine gute Kühlrate bei zum Beispiel Einkühlung der Probe mit flüssigem Stickstoff erzielen, andererseits wird die Grundplatte bei Erhitzung der Probe auf hohe Temperaturen keinem übermäßigen thermischen Stress ausgesetzt.

Die **Kontaktplatten** (Bauteile 5a und 5b, *Abbildung 2.4*) werden auf die Saphirblöcke gelegt und befinden sich in elektrischem Kontakt mit der Probe. Sie dienen ausschließlich als leicht zugängliche Komponenten zur elektrischen Kontaktierung der Probe für zum Beispiel die Probenerde, und sind zu diesem Zweck jeweils mit einer Fixierungslasche ausgestattet.

Die **Aufnahmeschienen für die Probenplatte** (Bauteile 6a und 6b, *Abbildung 2.4*) werden auf den Kontaktplatten positioniert und verfügen zwecks leichter Einsetzung der Probenplatte (Bauteil 7) über eine anfangs verbreiterte Nut. Zudem befinden sich die zur Fixierung der Bauteile 4, 5 und 6 benötigten Muttern (oder optional auch die Schraubenköpfe) auf diesem Bauteil. Da allerdings die vorderen beiden Muttern auf Seiten der verbreiterten Nut das Einsetzen der Probenplatte behindern würden, müssen diese in den Bauteilen 6a und 6b versenkt werden.

Die **Probenplatte** (Bauteil 7, *Abbildung 2.4*) dient zur Aufnahme der eigentlichen Probe und wird in die Nuten der Bauteile 6a und 6b eingeschoben. Die trapezförmige Erweiterung mit Durchgangsbohrung an ihrer Vorderseite ermöglicht das Greifen des Bauteils mit einem Transferarm, während die zentrale Bohrung unterhalb der Probe das direkte Auftreffen beschleunigter Elektronen (Elektronenstoßheizung) erlaubt. Zudem befinden sich vier Durchgangsgewindebohrungen auf der Probenplatte, anhand derer die im Folgenden beschriebenen Bauteile 8 angebracht werden können.

Die **Klemmstreifen** (Bauteile 8, *Abbildung 2.4*) fixieren zum einen die Probe, zum anderen gewährleisten sie einen guten Kontakt zwischen Probe und Probenplatte (Bauteil 7), und, daraus resultierend, eine optimierte Kühlleistung. Das genaue Design beider Bauteile wird

generell durch Probengröße, -dicke, -form und andere probenabhängige Parameter vorgegeben.

Die **Kontaktleiste** (Bauteil 9, *Abbildung 2.4*) fungiert als elektrische Steckverbindung. Alle Drähte für zum Beispiel die Probenerdung, das Heizfilament oder das Thermoelement werden auf einer Seite dieses Bauteils befestigt, während die andere Seite in elektrischem Kontakt zu der Kontaktleistenaufnahme der Andockstation (Bauteil 12, *Abbildung 2.10*) steht. Bauteil 12 ist seinerseits mit UHV-Stromdurchführungen verdrahtet und ermöglicht so den atmosphärenseitigen Anschluss unterschiedlicher elektronischer Geräte wie zum Beispiel einer Steuereinheit für die Filamentstromversorgung oder einer Probenerdung. Alle UHV-seitig geführten Drähte sind, solange sie nicht hohen Temperaturen ausgesetzt werden müssen, mit einer Kaptonummantelung isoliert. Sollte letzteres jedoch der Fall sein, zum Beispiel bei den Drähten für die Stromversorgung des Heizfilaments, müssen diese entweder ohne Isolierung und dementsprechend kontaktfrei verlegt, oder aber mit temperaturbeständigen Keramikperlen isoliert werden. Auf diese Weise wird ein Zersetzen und Abdampfen des Kaptons und mögliche, daraus resultierende Verschmutzungen vermieden.

Die Kontaktleiste (Bauteil 9) besitzt ein rippenähnliches Design mit insgesamt sechs Vertiefungen, in denen Kontaktlaschen durch Schrauben fixiert sind. Da die Kontaktleistenaufnahme (Bauteil 12) ebenfalls mit Kontaktlaschen ausgestattet ist, kommt es nach Einschieben des mobilen Probenhalters in die Andockstation zu einer Reibungskontaktierung zwischen den Laschen beider Bauteile. Aufgrund des gewählten Designs ist eine Verschiebung, und damit das Risiko einer ungewollten Kontaktierung benachbarter Kontaktlaschen nahezu ausgeschlossen.

Wie bereits zuvor erwähnt erfolgt die komplette elektrische Versorgung des Probenhalters über die Kontaktleiste, ein Beispiel für deren mögliche Belegung wird im Folgenden gegeben. Zwei der sechs Laschen dienen der Filamentstromversorgung, die von ihnen ausgehenden Drähte werden an den durch die Löcher „a“ (*Abbildung 2.6*) geführten Schrauben fixiert. Eine Lasche kann der Probenerdung zugeordnet werden, der entsprechende Draht kann dafür an Bauteil 5a oder 5b befestigt werden. Zwei weitere Laschen können für die zur Temperaturmessung verwendeten Thermoelementdrähte verwendet werden. Hierbei ist allerdings darauf zu achten, dass die Kontaktlasche und der daran zu befestigende Draht aus dem gleichen Material bestehen müssen, da ansonsten die Temperaturmessung verfälscht werden könnte.

Alle im Rahmen der Probenhaltercharakterisierung durchgeführten Temperaturmessungen erfolgten mit einem Thermoelement des Typs K (Chromel/Alumel); für die Fixierung der Thermoelementdrähte stehen generell zwei Messstellen zur Auswahl. In der ersten Variante werden beide Drähte direkt an die Seite der Probe, unter Verwendung eines Punktschweißgeräts, angeschweißt oder optional zwischen Probe und Probenplatte geklemmt. Um die Mobilität der Probenplatte (Bauteil 7) weiterhin gewährleisten zu können, werden zusätzlich zwei Thermoelementlaschen auf der Probenplatte festgeschraubt, an denen die Drähte direkt befestigt werden. Als Aufnahme für diese Laschen fungieren zwei an den jeweiligen Aufnahmeschienen für die Probenplatte (Bauteile 6a und 6b) fixierten, und mit der Kontaktleiste (Bauteil 9) verdrahteten Thermoelementlaschen, anhand derer es im eingeschobenen Zustand von Bauteil 7 zu einer Reibungskontaktierung kommt. *Abbildung 2.8* veranschaulicht diesen Aufbau. Der in Kapitel 2.4.4 als „Messstelle 4“ bezeichnete Kontaktpunkt (*Abbildung 2.11*) bezieht sich auf diese Variante der Temperaturmessung.

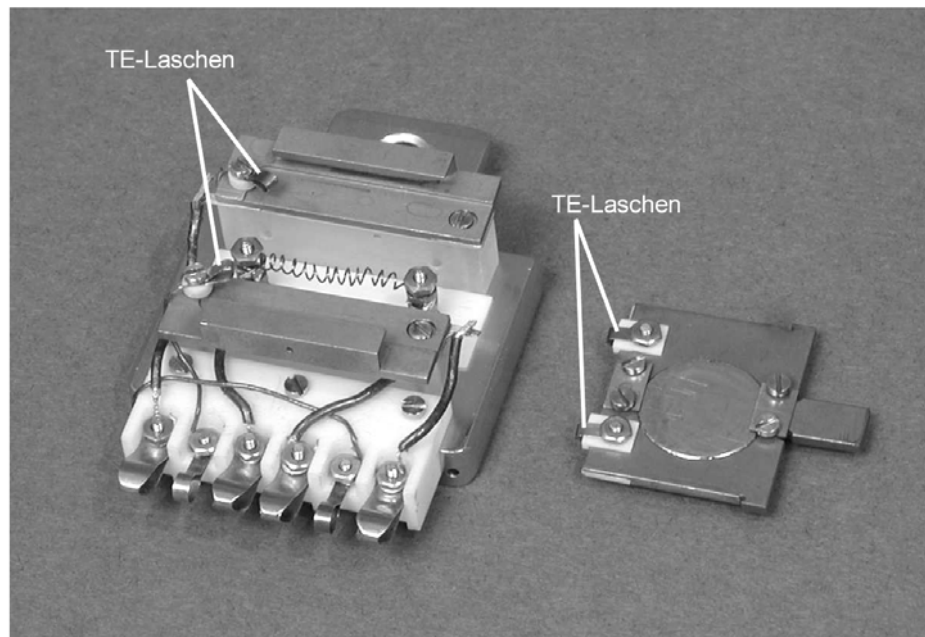


Abbildung 2.8: Foto des mobilen Probenhalters mit nicht eingeschobener Probenplatte. Die gekennzeichneten Thermoelementlaschen (TE-Laschen) an Aufnahmeschienen und Probenplatte erlauben die Temperaturmessung direkt an der Probe („Messstelle 4“) ohne die Mobilität von Bauteil 7 einzuschränken.

Optional kann das Thermoelement anstatt direkt mit der Probe auch lediglich in Kontakt mit der Probenplatte gebracht werden. Für diese Form der Temperaturmessung wird eine der beiden Aufnahmeschienen (Bauteil 6a oder 6b) mit einer Durchgangsbohrung versehen, durch

die das Thermoelement geführt wird. Der in Kapitel 2.4.4 als „Messstelle 3“ bezeichnete Kontaktpunkt (*Abbildung 2.11*) bezieht sich auf diese Variante der Temperaturmessung.

Der Vorteil des ersten Aufbaus („Messstelle 4“) liegt in einer präziseren Messung der Proben temperatur, allerdings ist die zweite Variante („Messstelle 3“) weniger aufwendig in der Herstellung.

Um einen Eindruck über die Abmessungen des mobilen Probenhalters vermitteln zu können, sind die Bauteile 1-9 und Bauteil 12 sowie eine Größenreferenz in Form eines 10-Cent Stücks in *Abbildung 2.9* dargestellt.

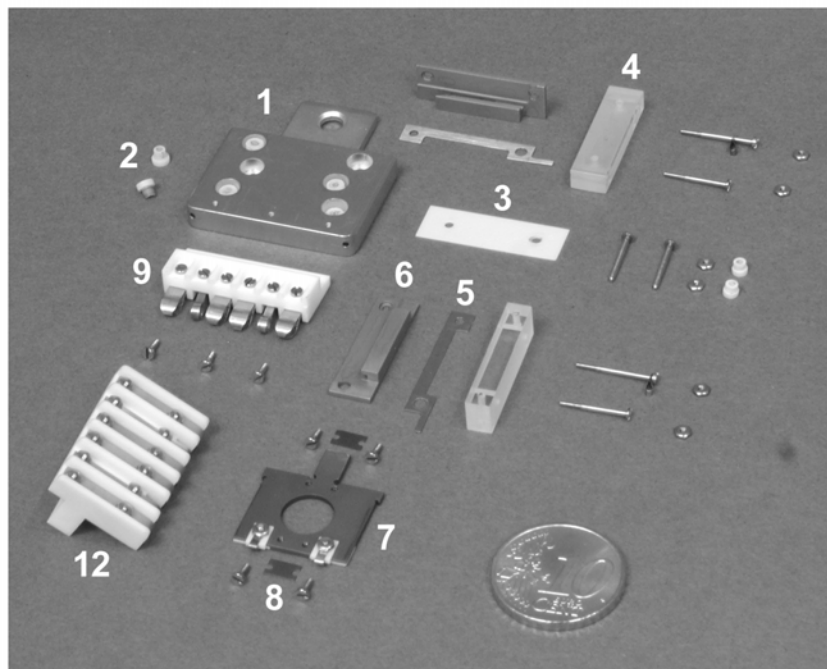


Abbildung 2.9: Foto der Bauteile 1-9, Bauteil 12 und der zur Fixierung verwendeten Schrauben und Muttern. Das 10-Cent Stück dient als Größenreferenz.

Die in *Abbildung 2.10* dargestellte **Andockstation** setzt sich zusammen aus der Probenhalteraufnahme (Bauteil 10, OFHC-Kupfer), zwei Haltekappen (Bauteile 11a und 11b, OFHC-Kupfer) und der bereits zuvor erwähnten Kontaktleistenaufnahme (Bauteil 12, Macor). Die Fixierung der Bauteile 11a, 11b und 12 an Bauteil 10 erfolgt ausschließlich durch Verschraubungen, alle dafür verwendeten Schrauben und Muttern bestehen aus korrosionsbeständigem UHV-tauglichem V2A-Stahl. Die Probenhalteraufnahme (Bauteil 10) selbst kann durch Verschraubung oder Lötung an einen Kühlfinger, Kryostaten oder Transferarm angebracht werden.

Die Hauptaufgabe der Andockstation liegt in der Aufnahme des mobilen Probenhalters. Um dessen unproblematisches Einschleiben gewährleisten zu können, sind sowohl die

Probenhalteraufnahme (Bauteil 10, *Abbildung 2.10*) als auch die **Haltekappen** (Bauteile 11a und 11b, *Abbildung 2.10*) so geformt, dass sie nach Verschraubung zwei zu Beginn verbreiterte Nuten bilden, und somit als Rillenschienen fungieren. Zudem ist an den Bauteilen 11a und 11b jeweils eine Blattfeder befestigt, anhand derer sowohl die Fixierung des Probenhalters in der Andockstation, als auch ein für die Kühlung relevanter, guter thermischer Kontakt zwischen den Bauteilen 1 und 10 erzielt wird.

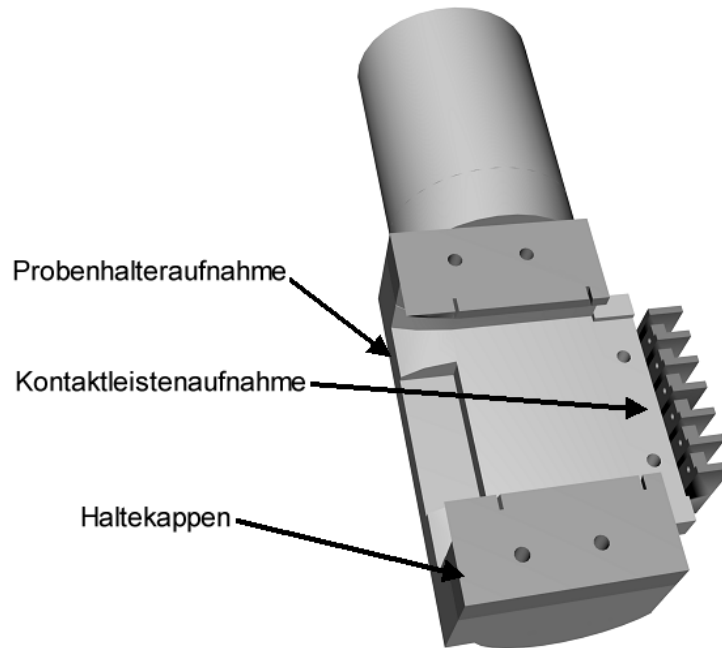


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der zusammengesetzten Andockstation, bestehend aus folgenden Bauteilen: Probenhalteraufnahme (Bauteil 10), Haltekappen (Bauteile 11a und 11b), Kontaktleistenaufnahme (Bauteil 12).

Die **Kontaktleistenaufnahme** (Bauteil 12, *Abbildung 2.10*) fungiert als Steckdose für die Kontaktleiste (Bauteil 9) und weist ebenfalls ein rippenähnliches Design einschließlich sechs Vertiefungen auf, in denen die durch Schrauben fixierten Kontaktlaschen eingebettet sind. Die vollständige elektrische Versorgung des Probenhalters, sei es für Probenheizung, Erdung oder Temperaturmessung, wird durch die Verdrahtung von UHV-Stromdurchführungen mit der Kontaktleistenaufnahme gewährleistet.

Obwohl die Einführung eines neuen Probenhalters durch anfangs entstehende Mehrkosten und erhöhten Arbeitsaufwand zuerst abschrecken, rechtfertigt sich diese Investition aufgrund der deutlichen Vorteile des vorgestellten Systems. Das Designkonzept erlaubt sowohl das Heizen und Kühlen als auch die Temperaturmessung an jeder Andockstation, in die der mobile Probenhalter transferiert wird. Aufgrund mehrerer unterschiedlicher, leicht realisierbarer

Heizverfahren können Isolatoren, Halbleiter und Metalle auf hohe Temperaturen erhitzt werden. Die mobile, kompakte Probenplatte ermöglicht das Einschleiben der Probe auch in stark eingeschränkte Räumlichkeiten (STM), zudem ist die erhöhte Probenoberfläche für alle möglichen Strahlen (XPS, UPS, IR,...) auch bei streifendem Winkel frei zugänglich.

Schließlich können aufgrund des modularen Aufbaus individuelle Anforderungen an das mobile Probenhaltersystem, wie zum Beispiel die Verwendung von Proben unterschiedlicher Form und Größe, schnell und flexibel realisiert werden. Auch die Kompatibilität zu kommerziell erhältlichen Probenhaltern, zum Beispiel zu der von Omicron verwendeten Probenplatte, ist gewährleistet.

2.4.3 Optionale Modifizierungen des mobilen Probenhalters

Im Rahmen dieses Kapitels soll ein Eindruck über die flexiblen Einsatzmöglichkeiten des mobilen Probenhalters vermittelt werden. Zu diesem Zweck werden einige optionale Einsatzbeispiele vorgestellt und dafür benötigte Modifikationen diskutiert.

Sowohl Halbmetall- als auch Isolatorproben können durch indirekte Heizung auf hohe Temperaturen erhitzt werden, wenn sie auf einer dünnen, metallischen Probenplatte (Bauteil 7) ohne zentrale Bohrung fixiert werden. Letztere wird durch Elektronenstoßheizung auf hohe Temperaturen erhitzt und fungiert als Heizplatte für die aufliegende Probe (Kapitel 2.4.4, Versuchsreihe 4).

Die Heizleistung des mobilen Probenhalters kann durch das Einfügen von keramischen Unterlegscheiben zwischen den Saphirblöcken (Bauteile 4a und 4b) und den Kontaktplatten (Bauteile 5a und 5b) beeinflusst werden. Aufgrund der Unterlegscheiben nimmt einerseits der Abstand zwischen Probe und Grundplatte zu, während sich andererseits die Kontaktfläche zwischen den gekühlten Saphirblöcken und den Kontaktplatten verringert. Als Konsequenz ergibt sich eine verbesserte Heizleistung aufgrund des eingeschränkten Wärmeabtransports (Kapitel 2.4.4, Versuchsreihe 3).

Sollte eine mobile Probenplatte (Bauteil 7) nicht vonnöten sein, so kann auf eine vereinfachte Variante des Probenhalters zurückgegriffen werden. In diesem Fall liegt die Probe direkt auf den Kontaktplatten (Bauteile 5a und 5b) auf und wird von zwei, die Positionen der Bauteile 6a und 6b einnehmenden Klemmkappen fixiert. Das genaue Design der neuen Bauteile ist dabei abhängig von der Probenabmessung und Probengeometrie.

2.4.4 Leistungsmerkmale des mobilen Probenhaltersystems

Um die Leistungsmerkmale des mobilen Probenhaltersystems in ausreichendem Maße charakterisieren zu können, wurde das Heiz- und Kühlverhalten für mehrere, in den folgenden Abschnitten im Detail erörterte Varianten des Probenhalters bestimmt. Die Temperaturmessung erfolgte unter Verwendung von bis zu drei Thermoelementen des Typs K, welche an unterschiedlichen, über den Probenhalter verteilten Messstellen fixiert wurden.

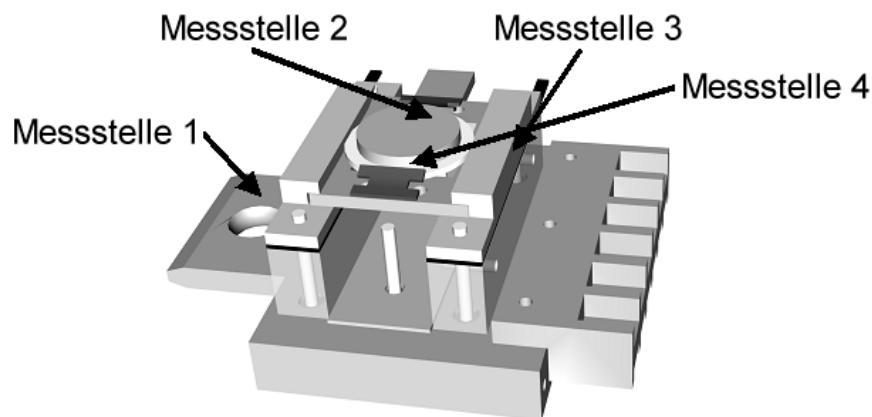


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des zusammengebauten mobilen Probenhalters. Die unterschiedlichen, zur Temperaturmessung verwendeten „Messstellen 1-4“ sind durch Pfeile gekennzeichnet.

„Messstelle 1“ (*Abbildung 2.11*) befindet sich auf der Grundplatte (Bauteil 1) neben der Aufnahme für den Transferarm, „Messstelle 2“ (*Abbildung 2.11*) ist direkt auf der Probenmitte lokalisiert. Die Temperaturmessung im regulären Einsatz kann optional anhand der bereits in Kapitel 2.4.2 erörterten „Messstelle 3“ beziehungsweise „Messstelle 4“ erfolgen. Als Probenersatz fand eine 0,5mm dicke, kreisförmige Tantalplatte mit einem Durchmesser von 10mm Verwendung. Die Filamentstromregelung und die Temperaturkontrolle erfolgten anhand eines geregelten Netzgeräts [40], welches zudem mit einer Temperatursteuereinheit (Eurotherm 2408) ausgestattet war. Zur Kühlung wurde flüssiger Stickstoff ($N_2(l)$) verwendet, dessen Siedepunkt gemäß der hier zum Einsatz kommenden Typ-K Thermoelemente 83K betrug. Die Abweichung um circa 6K von dem eigentlichen Stickstoffsiedepunkt (77,36K) ist vermutlich auf Messungenauigkeiten aufgrund der Temperaturmessung im für Typ-K Thermoelemente geltenden Grenzbereich zurückzuführen.

In **Versuchsreihe 1** wurden die thermischen Eigenschaften der unmodifizierten Grundvariante des mobilen Probenhaltersystems unter Einbeziehung der Messstellen 1, 2 und 3 (*Abbildung 2.11*) charakterisiert. Dieser Aufbau ist aufgrund des direkten Kontakts zwischen den Bauteilen 1, 4, 5 und 6 für eine gute Kühlung optimiert, bietet dabei aber weiterhin alle für die Erzielung einer hohen Proben temperatur notwendigen Heizoptionen. Das aus einem Wolframdraht (0,25mm Durchmesser) bestehende Heizfilament wurde für die Strahlungsheizung bis zu einem Strom von 4,12A belastet, im Falle der Elektronenstoßheizung wurde zusätzlich ein negatives Potential von bis zu 750V auf das Filament angelegt. Der Abstand zwischen Probenrückseite und Grundplatte betrug 8mm, die Entfernung zwischen der Probenrückseite und den Saphirblöcken lag bei 2mm.

Tabelle 2.3: Kühl- und Heizeigenschaften des in Versuchsreihe 1 verwendeten Probenhaltersystems. Position der Messstellen siehe *Abbildung 2.11*.

Versuchsschritt	Messstelle 1 (T/[K])	Messstelle 2 (T/[K])	Messstelle 3 (T/[K])
Ausgangstemperatur		294	294
5min eingekühlt mit N ₂ (l)		192	196
10min eingekühlt mit N ₂ (l)		109	125
20min eingekühlt mit N ₂ (l)		98	109
Endtemperatur	89	97	109
Strahlungsheizung (4,1A)			622
Elektronenstoßheizung (4,1A, 750V)			1023

Tabelle 2.3 fasst die Ergebnisse bezüglich der Kühl- und Heizleistung für die zuvor beschriebene Probenhaltervariante zusammen. Die Abkühlung der Probe von Raumtemperatur auf eine Endtemperatur von 97K, gemessen an „Messstelle 2“, erfolgte in circa 20 Minuten, der Temperaturgradient zwischen der Grundplatte und der Probe betrug dabei unter 10K. Diese Werte dokumentieren den außerordentlich effizienten Wärmeabtransport innerhalb des gesamten Probenhaltersystems, aufgrund dessen bereits nach relativ kurzer Zeit eine Proben temperatur von nur 20K oberhalb der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff erreicht werden kann. Trotz dieser effektiven Kühlung kann die Probe unter Verwendung von Elektronenstoßheizung auf eine Temperatur von circa 1000K erhitzt werden, ohne das Filament übermäßig zu belasten.

Der in **Versuchsreihe 2** zum Einsatz gebrachte Probenaufbau entspricht dem in Versuchsreihe 1 verwendeten, allerdings erfolgte die Temperaturmessung ausschließlich über „Messstelle 4“. Zudem wurde zur Erzielung einer höheren Endtemperatur sowohl bei der Strahlungs- als auch bei der Elektronenstoßheizung ein Strom von bis zu 4,3A auf das Heizfilament gegeben, die angelegte Hochspannung im Falle der Elektronenstoßheizung betrug abermals 750V. Die Versuchsdurchführung gliederte sich in zwei Teilbereiche, wobei in beiden Fällen stets zuerst die Abkühlung der Probe mit flüssigem Stickstoff erfolgte. Anschließend wurde die Probe auf 274K (*Tabelle 2.4*) beziehungsweise 783K (*Tabelle 2.5*) erhitzt, abermals mit flüssigem Stickstoff eingekühlt und zu guter Letzt via Strahlungsheizung (*Tabelle 2.4* und *Tabelle 2.5*) und Elektronenstoßheizung (*Tabelle 2.5*) erhitzt. Bemerkenswert ist insbesondere die anfänglich sehr hohe Abkühlrate von cirka 80K/min im Falle der auf 783K erhitzten Probe. Zudem lässt sich durch eine geringfügige Erhöhung des Filamentstroms von 4,1A (Versuchsreihe 1) auf 4,3A die erzielte Endtemperatur im Falle von Elektronenstoßheizung auf cirka 1300K erhöhen.

Tabelle 2.4: Kühl- und Heizeigenschaften des in Versuchsreihe 2 verwendeten Probenhaltersystems; Ausgangstemperatur $T=274\text{K}$. Position der Messstelle siehe *Abbildung 2.11*.

Versuchsschritt	Messstelle 4 (T/[K])
Ausgangstemperatur	274
5min eingekühlt mit $\text{N}_2(\text{l})$	163
10min eingekühlt mit $\text{N}_2(\text{l})$	128
20min eingekühlt mit $\text{N}_2(\text{l})$	106
Endtemperatur	106
Strahlungsheizung (4,1A)	783

Tabelle 2.5: Kühl- und Heizeigenschaften des in Versuchsreihe 2 verwendeten Probenhaltersystems; Ausgangstemperatur $T=783\text{K}$. Position der Messstelle siehe *Abbildung 2.11*.

Versuchsschritt	Messstelle 4 (T/[K])
Ausgangstemperatur	783
5min eingekühlt mit $\text{N}_2(\text{l})$	402
10min eingekühlt mit $\text{N}_2(\text{l})$	179
15min eingekühlt mit $\text{N}_2(\text{l})$	138
20min eingekühlt mit $\text{N}_2(\text{l})$	120
25min eingekühlt mit $\text{N}_2(\text{l})$	113
Endtemperatur nach 35min	106
Strahlungsheizung (4,3A)	783
Elektronenstoßheizung (4,3A, 750V)	1298

In **Versuchsreihe 3** wurden zwecks Erzielens einer höheren Probenendtemperatur keramische Unterlegscheiben zwischen den Aufnahmeschienen für die Probenplatte (Bauteile 6a und 6b) und den Kontaktplatten (Bauteile 5a und 5b) platziert. Diese Modifizierung resultiert einerseits in einer deutlich verringerten Kontaktfläche und somit in einer verminderten Wärmeleitfähigkeit zwischen den Bauteilen 5 und 6. Andererseits wurde die Position des Heizfilaments nicht angepasst, so dass dessen Abstand zu der Probenrückseite im Vergleich zu den Versuchsreihen 1 und 2 um circa 1mm zunahm und dementsprechend eine verringerte Heizleistung zur Folge haben könnte. Der restliche Probenhalteraufbau sowie die für die Heizung verwendeten Parameter entsprechen denen der Versuchsreihe 2.

In einem ersten Schritt der Versuchsdurchführung wurde die Probe mit flüssigem Stickstoff gekühlt und anschließend auf 698K erhitzt. Die Ergebnisse bezüglich der abermaligen Abkühlung mit flüssigem Stickstoff und anschließender Erhitzung durch Strahlungs- und Elektronenstoßheizung sind in *Tabelle 2.6* zusammengefasst. Zum einen liegen die erzielten Probenendtemperaturen, trotz des vergrößerten Abstands zwischen Filament und Probenrückseite, oberhalb der in Versuchsreihe 2 erzielten Werte. Diese verbesserte, und durch das Verschieben des Filaments hin zu der Probenrückseite noch weiter steigerungsfähige Heizleistung geht allerdings zu Lasten der Kühlung. So zeigt ein Vergleich der *Tabelle 2.6*

mit *Tabelle 2.5*, dass die nach Einkühlung mit flüssigem Stickstoff erzielte Endtemperatur sowohl höher ist, als auch mehr Zeit zum Erreichen dieser Temperatur benötigt wird.

Tabelle 2.6: Kühl- und Heizeigenschaften des in Versuchsreihe 3 verwendeten Probenhaltersystems. Position der Messstelle siehe *Abbildung 2.11*.

Versuchsschritt	Messstelle 4 (T/[K])
Ausgangstemperatur	698
5min eingekühlt mit N ₂ (l)	314
10min eingekühlt mit N ₂ (l)	196
15min eingekühlt mit N ₂ (l)	171
20min eingekühlt mit N ₂ (l)	134
25min eingekühlt mit N ₂ (l)	124
Endtemperatur nach 60min	113
Strahlungsheizung (4,3A)	>790
Elektronenstoßheizung (4,3A, 750V)	>1298

In **Versuchsreihe 4** wurde das als Probenersatz dienende Tantalplättchen durch eine Siliziumscheibe gleicher Abmessungen ersetzt. Da Halbleitermaterialien nicht direkt durch Elektronenstoßheizung auf hohe Temperaturen gebracht werden können, wurde die Probe gemäß der in Kapitel 2.4.3 diskutierten optionalen Modifizierungen auf einer Probenplatte (Bauteil 7) ohne zentrale Bohrung fixiert und letztere durch Elektronenstoßheizung erhitzt. Die Erwärmung der Siliziumprobe resultierte dann aus dem Wärmetransport durch Bauteil 7. Der weitere Probenhalteraufbau sowie die Parameter für die Elektronenstoßheizung entsprachen dem der Versuchsreihe 2, die Temperaturkontrolle erfolgte ausschließlich an der „Messstelle 4“.

Die Versuchsdurchführung sah in einem ersten Schritt die Abkühlung der Probe unter Verwendung von flüssigem Stickstoff, und der anschließenden Erhitzung durch Elektronenstoßheizung vor. Nachdem ein Strom von 4,3A und 750V Hochspannung auf das Filament angelegt wurde, resultierte letztendlich eine Probertemperatur von über 1300K.

Die durchgeführten Versuchsreihen belegen die Leistungsfähigkeit und Flexibilität des hier vorgestellten mobilen Probenhaltersystems. Probentemperaturen von cirka 100K lassen sich durch Einkühlen mit flüssigem Stickstoff erzielen, während Elektronenstoßheizung das problemlose Erreichen von Temperaturen um 1300K sowohl bei metallischen als auch nichtmetallischen Proben ermöglicht. Etwaige Modifizierungen des mobilen Probenhalters, zum Beispiel für die Verwendung einer Halbleiterprobe oder zur Optimierung der Heizleistung lassen sich in kurzer Zeit durchführen, neu benötigte Komponenten sind können leicht angefertigt werden.

Das mobile Probenhaltersystem ist bei dem europäischen Patentamt unter der Publikationsnummer EP1411527 veröffentlicht.

3 Theoretische Grundlagen der angewandten Analyseverfahren

3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) basiert auf dem von Hertz und Hallwachs im Jahre 1887/1888 entdeckten photoelektrischen Effekt. Bei diesem zu den photoelektronenspektroskopischen Untersuchungsmethoden zählenden Verfahren erfolgt die Erzeugung von Photoelektronen durch Einwirken von Röntgenstrahlung auf die zu untersuchende Probe gemäß dem in *Abbildung 3.1* dargestellten Mechanismus [41].

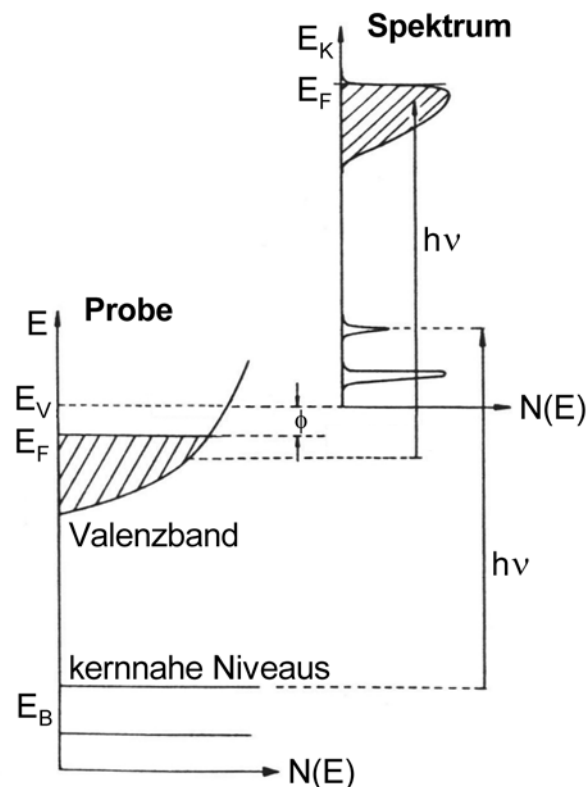


Abbildung 3.1: Mechanismus zur Photoelektronenerzeugung bei der XPS. $N(E)$: Zustandsdichte bei Energie E , E_B : Bindungsenergie Rumpfelektron, E_F : Fermi-Niveau, E_V : Vakuumniveau, E_K : Kinetische Energie, $h\nu$: Energie des anregenden Photons, Φ : Austrittsarbeit [41].

Es wird deutlich, dass bei der XPS aufgrund hoher Röntgenphotonenenergien neben Valenzbandelektronen auch Elektronen aus Rumpfniveaus angeregt werden. Die kinetische Energie der Photoelektronen ergibt sich nach *Gleichung 3.1*.

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi$$

Gleichung 3.1

In den folgenden Kapiteln wird im Detail auf die unterschiedlichen Charakteristika von Röntgenphotoelektronenspektren eingegangen. Zuerst wird die Primärstruktur von XP-Spektren, beispielhaft an einem Übersichtsspektrum, sowie deren Informationsgehalt diskutiert. Anschließend wird auf Sekundäreffekte eingegangen. Ebenfalls erläutert wird die winkelabhängige XPS und abgeschlossen wird das Kapitel mit einer kurzen Vorstellung einiger Methoden zu der quantitativen Analyse von XP-Spektren.

3.1.1 Primärstruktur von XP-Spektren

Dargestellt in *Abbildung 3.2* ist das Übersichtsspektrum einer mit nichtmonochromatischer $MgK\alpha$ -Röntgenstrahlung (1253,6eV) angeregten Silberprobe [42].

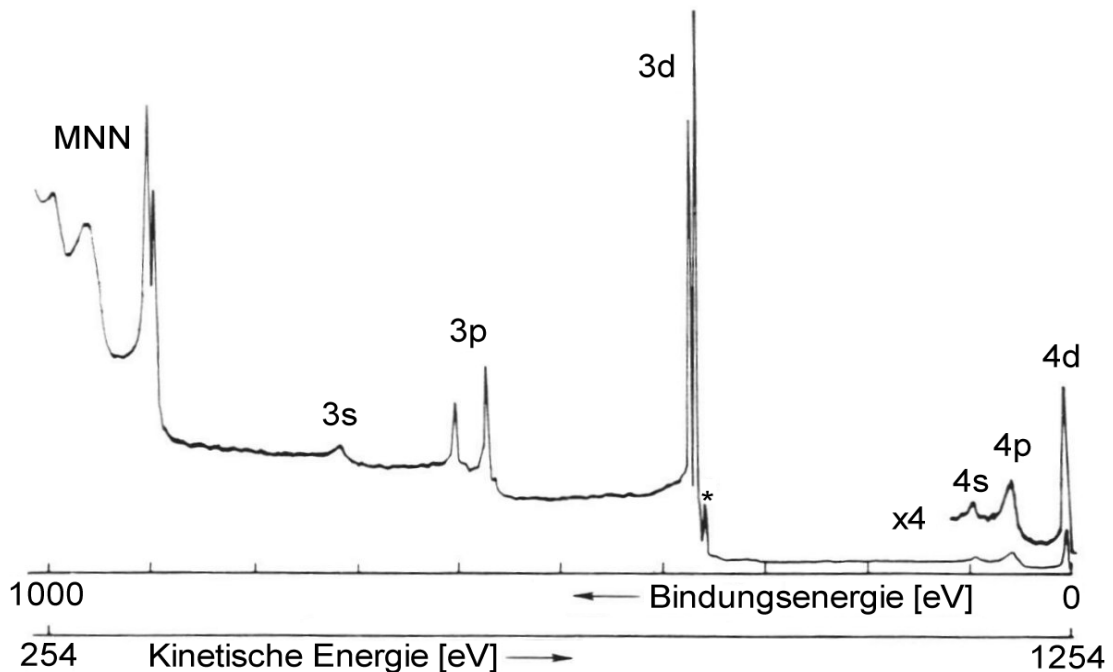


Abbildung 3.2: XP-Übersichtsspektrum einer Silberprobe, angeregt mit nichtmonochromatischer $MgK\alpha$ -Strahlung [42].

Deutlich erkennbar sind mehrere Signale, welche sich auf einem zu höherer Bindungsenergie (BE), respektive niedrigerer kinetischer Energie (KE) hin stufenförmig ansteigenden Untergrund befinden. Die Signale lassen sich prinzipiell auf Photoemission aus **Rumpf-** und **Valenzniveaus** sowie auf **Auger-Emission** zurückzuführen. Bevor auf die einzelnen Signalgruppen im Detail eingegangen wird, soll zunächst der Verlauf des **Untergrunds** erläutert werden.

Prinzipiell kann dieser für XP-Spektren charakteristische Verlauf der Untergrundintensität auf zwei Effekte zurückgeführt werden. Nichtmonochromatische Röntgenstrahlung setzt sich aus einem breiten Strahlungskontinuum zusammen (Bremsstrahlung) aus dem bei bestimmten Energien, in Abhängigkeit von dem verwendeten Anodenmaterial der Röntgenquelle, Signale höherer Intensität hervorstechen. Entsprechend *Gleichung 3.1* wird allerdings nicht nur mit dieser charakteristischen Röntgenstrahlung, zum Beispiel $MgK\alpha$ bei Verwendung einer Röntgenquelle mit Magnesiumanode, sondern mit dem gesamten Strahlungskontinuum angeregt. Aus dieser Photoemission durch Bremsstrahlung resultiert eine generelle Untergrundintensität, die im Vergleich zu dem zweiten Effekt besonders bei geringerer Bindungsenergie dominiert [42].

Der zweite Effekt tritt unabhängig von der Verwendung monochromatischer oder nichtmonochromatischer Röntgenstrahlung auf. In *Gleichung 3.1* wird vorausgesetzt, dass der Photoemissionsprozess elastisch erfolgt, das Photoelektron bis zum Austritt aus der Probe also keine Energie durch zum Beispiel Streuprozesse verliert. Tatsächlich kann die Photoemission durchaus auch inelastisch erfolgen, was einen Verlust an kinetischer Energie des emittierten Photoelektrons zur Folge hat. Aufgrund dieses Prozesses nimmt die Untergrundintensität nach jedem signifikanten Signal auf der Seite geringerer kinetischer Energie stufenförmig zu [42]. Inelastische Photoemission ist ebenfalls der Grund dafür, dass die XPS eine oberflächensensitive Analysemethode ist (Kapitel 3.1.4).

Das in *Abbildung 3.1* dargestellte Spektrum spiegelt direkt die Struktur der **Rumpfniveaus** in elementarem Silber wider, wobei die resultierenden Signale unterschiedliche Intensitäten und Halbwertsbreiten aufweisen und zudem teilweise in Dubletts aufgespaltet sind. Diese Phänomene werden in den folgenden Abschnitten genauer erläutert.

Elektronen stellen bewegte Ladungen dar und induzieren dementsprechend ein magnetisches Feld, dessen Intensität und Richtung sowohl von der Geschwindigkeit als auch von der Bahn des Elektrons abhängig ist. Letztere beiden Größen lassen sich in dem Bahndrehimpuls zusammenfassen, welcher durch die Quantenzahl l angegeben wird und Werte von 0, 1, 2, ... annehmen kann. Auch der Elektronenspin induziert ein magnetisches Feld, mit dem ein Spinmoment verknüpft ist. Dieses wird durch die Spinquantenzahl s angegeben und kann Werte von $\pm 1/2$ annehmen. Der ebenfalls gequantelte Gesamtdrehimpuls j eines Elektrons ist eine Kombination aus Bahndrehimpuls l und Spin s und errechnet sich nach *Gleichung 3.2*.

$$j = |l + s|$$

Gleichung 3.2

Für den Fall, dass $l > 0$ ist, ergeben sich entsprechend *Gleichung 3.2* demnach zwei mögliche Zustände des Gesamtdrehimpuls j , deren unterschiedliche Energieniveaus sich in dem Dublett widerspiegeln. Das relative Intensitätsverhältnis der Dublettsignale wird durch das Verhältnis $2j+1$ angegeben. *Tabelle 3.1* fasst die Spin-Bahn-Aufspaltungsparameter für unterschiedliche Orbitale zusammen [42].

Tabelle 3.1: Spin-Bahn-Aufspaltungsparameter für unterschiedliche Orbitale [42].

Orbital	l-Wert	j-Werte	Flächenverhältnis
s	0	1/2	-
p	1	1/2, 3/2	1 : 2
d	2	3/2, 5/2	2 : 3
f	3	5/2, 7/2	3 : 4

Die Energiedifferenz ΔE_j zwischen den Dublettsignalen ist proportional zu der Spin-Bahn-Kopplungskonstante und kann je nach betrachtetem Element und Orbital wenige zehntel bis hin zu vielen Elektronenvolt betragen (ΔE_j für Al2p $\sim 0,4\text{eV}$; ΔE_j für Ni2p $\sim 20\text{eV}$). Generell nimmt ΔE_j für ein gegebenes Orbital eines Energieniveaus n mit zunehmender Ordnungszahl zu (konstantes n und l , $\Delta E_{j,\text{Ni}2p} > \Delta E_{j,\text{Al}2p}$). Innerhalb eines betrachteten Elements nimmt ΔE_j sowohl mit Abnahme des Energieniveaus n als auch mit Abnahme des Bahndrehimpulses l zu ($\Delta E_{j,\text{Ni}3p} < \Delta E_{j,\text{Ni}2p}$; $\Delta E_{j,\text{Ag}3d} < \Delta E_{j,\text{Ag}3p}$).

Die Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum, FWHM) eines Signals setzt sich in erster Linie zusammen aus der Energiebreite desjenigen Rumpfniveaus, aus dem das Elektron angeregt wurde, der Energiebreite der anregenden Röntgenlinie und dem Auflösungsvermögen des Analysators. Erfolgt die Anregung stets mit dem gleichen Anodenmaterial der Röntgenquelle und die Analyse mit dem gleichen, im FAT-Modus (Fixed Analysier Transmission) betriebenen Analysator, so variiert die Halbwertsbreite des Signals nur noch mit der Energiebreite des untersuchten Rumpfniveaus. Die Energiebreite ist dabei direkt über die Heisenberg'sche Unschärferelation mit der Lebensdauer des nach Emission des Photoelektrons entstandenen Lochzustands verknüpft. Dementsprechend, resultieren längere Lebensdauern zwischen 10^{-13} und 10^{-14} Sekunden in schmalen Rumpfniveaus (Ag3d und Al2p), während breite Zustände (Ag3s und Ni3p) auf teilweise sehr kurze Lebensdauern von unter 10^{-15} Sekunden zurückgeführt werden können [42]. Die

Beeinflussung der Linienbreite durch Sekundäreffekte wie zum Beispiel Signalüberlagerung wird in Kapitel 3.1.3 diskutiert.

Die Signalintensität des zu untersuchenden Rumpfniveaus ist primär von dessen photoelektrischen Wirkungsquerschnitt abhängig, welcher seinerseits wiederum mit dem betrachteten Energieniveau, aber auch der Anregungsenergie variiert. Bei einem Vergleich von $MgK\alpha$ und $AlK\alpha$ als Anregungsquelle ist letzterer Einfluss für viele Signale allerdings eher gering. Ferner beeinflusst auch der Analysatormodus die gemessene Intensität der Signale. Wird der Analysator in dem FRR-Modus (Fixed Retard Ratio) betrieben, so ist die Empfindlichkeit proportional der kinetischen Energie und die Signalintensitäten nehmen zu höheren Bindungsenergien hin ab. Wird der Analysator hingegen in dem FAT-Modus betrieben, so verhält sich die Empfindlichkeit invers proportional zu der kinetischen Energie. Als Konsequenz daraus nehmen die Signalintensitäten bei hohen Bindungsenergien teilweise drastisch zu [42].

Elektronen in **Valenzniveaus** besitzen eine geringe Bindungsenergie, cirka 0-20eV, und sind über delokalisierte oder lokalisierte Orbitale direkt an der Bindungsbildung beteiligt. Da die einzelnen Energieniveaus sehr nahe beieinander liegen, können diese nicht mehr aufgelöst werden und es bildet sich in dem XP-Spektrum eine Bandstruktur aus.

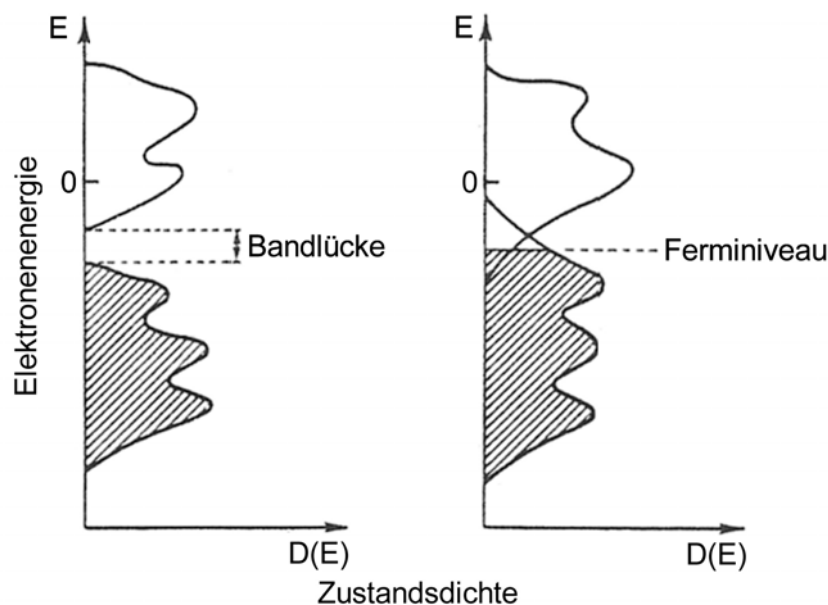


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Zustandsdichteverteilung für den Valenzbereich eines Isolators (links) und eines Metalls (rechts). Die schraffierte Fläche repräsentiert mit Elektronen besetzte Niveaus [42].

Generell werden die mit Valenzelektronen besetzten Zustände als Valenzband bezeichnet, während die unbesetzten Zustände das Leitungsband bilden. Dies verdeutlicht *Abbildung 3.3*, in der die schraffierten Flächen mit Valenzelektronen besetzte Zustände (Valenzband) darstellen, und die freien Flächen das Leitungsband repräsentieren. Ferner muss zwischen einem isolierenden und einem leitenden Material unterschieden werden. In ersterem Fall befindet sich zwischen Valenz- und Leitungsband eine Bandlücke, deren Energiebreite in Abhängigkeit von dem untersuchten Isolator mehrere Elektronenvolt betragen kann. Im Falle eines leitenden Materials überlappen beide Bänder und der höchste, bei 0K mit Valenzelektronen besetzte Zustand wird als Fermi-Niveau E_F bezeichnet. Es ist zu berücksichtigen, dass E_F nicht der eigentliche Nullpunkt der Elektronenenergieskala ist, auch wenn die Bindungsenergie im Allgemeinen auf das Fermi-Niveau als Nullpunkt bezogen wird (Kapitel 3.1.2). Der eigentliche Nullpunkt der Energieskala ist das Vakuumniveau E_V für welches entsprechend *Gleichung 3.3* gilt:

$$E_V - E_F = \Phi$$

Gleichung 3.3

XP-Spektren von Valenzbändern spiegeln in sehr gutem Maße deren ursprüngliche Zustandsdichteverteilung wider. Dies wird anhand des in *Abbildung 3.4* dargestellten hochaufgelösten XP-Spektrums von dem Silber-Valenzbandbereich verdeutlicht. Ferner geht aus der *Abbildung 3.4* hervor, dass das in *Abbildung 3.2* als 4d bezeichnete Signale tatsächlich das Valenzband ist, in welchem 4d-Zustände dominieren [42].

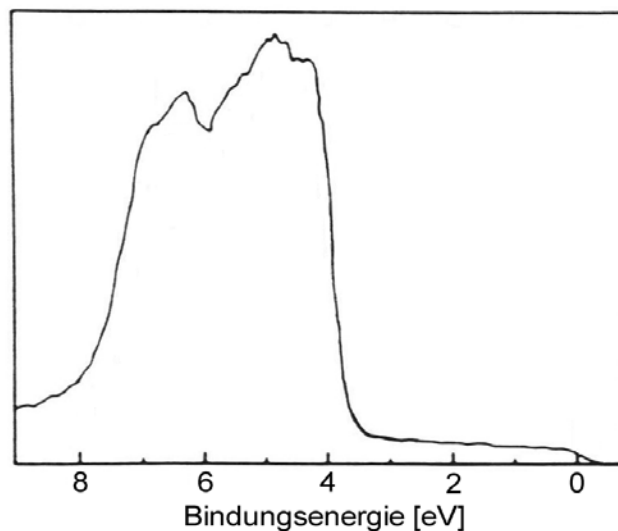


Abbildung 3.4: Hochaufgelöstes XP-Spektrum des Valenzbands einer Silberprobe, angeregt mit monochromatischer $AlK\alpha$ -Strahlung [42].

Die Emission eines Röntgenphotoelektrons hinterlässt eine energetisch ungünstige Vakanz in einem Rumpfniveau. Die **Auger-Emission** ist neben der Röntgenfluoreszenz eine direkte Folge des resultierenden Relaxationsprozesses. Beide Mechanismen sollen in *Abbildung 3.5* verdeutlicht werden.

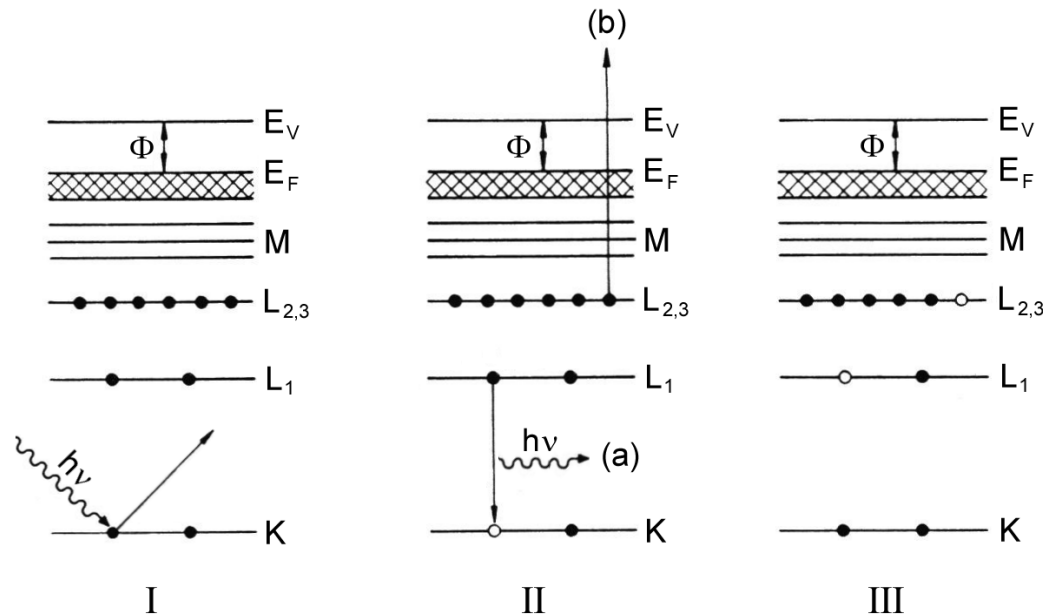


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Auger-Prozesses. I: Ein Photon ionisiert ein Atom. II: Das entstandene Loch in der K-Schale wird durch ein Elektron aus der L_1 -Schale aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie kann entweder als Photon charakteristischer Wellenlänge (a) abgestrahlt oder an ein weiteres Elektron, hier aus der $L_{2,3}$ -Schale, abgegeben werden, welches als Auger-Elektron emittiert wird (b). III: Zweifach ionisierter Endzustand nach Auger-Emission [42].

Schema I stellt den XPS-Photoionisationsprozess dar, bei dem das Elektron eines Rumpfniveaus, hier die K-Schale, mit einem eingestrahlt Photon wechselwirkt. Ist dessen Energie größer als die Bindungsenergie des Elektrons wird letzteres emittiert und hinterlässt den in Schema II dargestellten Lochzustand. Die Relaxation dieses energetisch ungünstigen Zustands erfolgt durch die Neubesetzung der entstandenen Vakanz mit einem Elektron eines energetisch höher liegenden Niveaus (hier das L_1 -Niveau). Die dabei freiwerdende Energie $E_K - E_{L_1}$ kann nun entweder, Fall (a) entsprechend, direkt als Strahlung abgegeben werden, was dem Prozess der Röntgenfluoreszenz entspräche. Sie kann allerdings auch, Fall (b) entsprechend, auf ein weiteres Elektron aus der selben oder einer höher liegenden Schale übertragen werden, hier das $L_{2,3}$ -Niveau, woraufhin dieses ebenfalls emittiert wird. Dieser Mechanismus wird als Auger-Prozess bezeichnet und hat den in Schema III dargestellten

zweifach ionisierten Endzustand zur Folge [42]. Die in *Abbildung 3.2* mit MNN bezeichneten Signale sind auf Auger-Elektronen zurückzuführen.

In der Auger-Spektroskopie basiert die am häufigsten verwendete Nomenklatur auf den drei Quantenzahlen n , l und j . Zustände mit den Hauptquantenzahlen $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ werden, der klassischen Röntgen-Nomenklatur entsprechend, mit K, M, L, N, ... bezeichnet, während die unterschiedlichen Kombinationen aus den Quantenzahlen $l = 1, 2, 3, \dots$ und $j = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, \dots$ durch die Indizes 1, 2, 3, 4, ... ausgedrückt werden. *Tabelle 3.2* verdeutlicht dieses Schema. Zur besseren Veranschaulichung ist zusätzlich die spektroskopische Nomenklatur angegeben, da diese einen offensichtlicheren Bezug zu den Quantenzahlen n , l und j hat [42].

Tabelle 3.2: Systematische Röntgen- und spektroskopische Nomenklatur elektronischer Zustände [42].

Quantenzahl			Röntgen-	Spektroskopisches	
n	l	j	Index	Niveau	
1	0	1/2	1	K	$1s_{1/2}$
2	0	1/2	1	L_1	$2s_{1/2}$
2	1	1/2	2	L_2	$2p_{1/2}$
2	1	3/2	3	L_3	$2p_{3/2}$
3	0	1/2	1	M_1	$3s_{1/2}$
3	1	1/2	2	M_2	$3p_{1/2}$
3	1	3/2	3	M_3	$3p_{3/2}$
3	2	3/2	4	M_4	$3d_{3/2}$
3	2	5/2	5	M_5	$3d_{5/2}$
	etc.		etc.	etc.	etc.

Entsprechend dem Ablauf des in *Abbildung 3.5* dargestellten Auger-Prozesses benennt der erste einer Dreibuchstaben-Kombination $A_x B_y C_z$ das Niveau, aus dem das erste Elektron emittiert wird. Der zweite Buchstabe bezeichnet die Schale desjenigen Elektrons, welches die zuvor entstandene Vakanz besetzt, und der dritte Buchstabe gibt das ursprüngliche Niveau des emittierten Auger-Elektrons an. Anhand dieser Nomenklatur lassen sich die sechs möglichen KLL-Übergänge KL_1L_1 , KL_1L_2 , KL_1L_3 , KL_2L_2 , KL_2L_3 und KL_3L_3 formulieren. Die elektronische Konfiguration des Endzustands lautet $1s^1 2s^0 2p^6$ für KL_1L_1 , $1s^1 2s^1 2p^5$ für

$KL_1L_{2,3}$ und $1s^12s^22p^4$ für $KL_{2,3}L_{2,3}$. In Abhängigkeit von spektroskopierter Substanz und verwendeter Anregungsenergie können neben KLL- auch LMM- und MNN-Auger-Übergänge in XP-Spektren beobachtet werden [42].

Abbildung 3.2 zeigt, dass Anzahl und Intensität von Auger-Signalen in einem XP-Spektrum beträchtlich sein können, was unter Umständen zu einer Überlagerung mit XP-Signalen führen kann. Da die Lage der Auger-Signale jedoch unabhängig von der eingestrahlten Photonenenergie ist, kann durch Wechsel der anregenden Röntgenstrahlung von zum Beispiel $MgK\alpha$ zu $AlK\alpha$ relativ problemlos zwischen Auger- und röntgenemittiertem Elektron unterschieden werden [42].

3.1.2 Informationsgehalt der Primärstruktur

Aufgrund unterschiedlicher, elementspezifischer Energieniveaus der **Rumpfstände** eignet sich XPS hervorragend zur chemischen Analyse von Verbindungen, weshalb diese Methode auch als ESCA, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, bezeichnet wird. Ein weiterer entscheidender Punkt ist, dass nichtäquivalente Atome desselben Elements ebenfalls voneinander unterscheidbare Rumpfniveaus besitzen, und diese im XP-Spektrum auch aufgelöst werden können. Diese als chemische Verschiebung bezeichnete Nichtäquivalenz kann unter anderem auf unterschiedliche formale Oxidationsstufen, unterschiedliche chemische Umgebungen und unterschiedliche Gitterplätze zurückgeführt werden.

Das in *Abbildung 3.6* dargestellte C1s-XP-Spektrum von ETFA (Ethylfluoroacetat) [41] zeigt beispielhaft die chemische Verschiebung des C1s-Rumpfniveaus in Abhängigkeit seiner Bindungspartner. Begründet ist der chemische Verschiebungseffekt in der Beeinflussung der Rumpfniveaus von der Valenzniveauladungsdichte. Verändert sich letztere, so variiert auch die effektive Kernladungszahl und damit das auf die Elektronen der einzelnen Niveaus einwirkende positive Potential. Dementsprechend resultiert aus einer Verringerung der Ladungsdichte in den Valenzniveaus eine Abnahme der Rumpfniveaus, was eine chemische Verschiebung zu höheren Bindungsenergien hin zur Folge hat. Umgekehrt nimmt die Energie der Rumpfniveaus zu, wenn sich die Valenzniveauladungsdichte erhöht; in den XP-Spektren kann eine chemische Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien hin beobachtet werden. *Abbildung 3.6* bestätigt dies. Mit zunehmender Elektronegativität der Kohlenstoffbindungspartner ($F > O > H$) wird mehr Ladungsdichte aus den Valenzniveaus des Kohlenstoffs abgezogen und die C1s-Signale verschieben sich dementsprechend zu höheren Bindungsenergien hin.

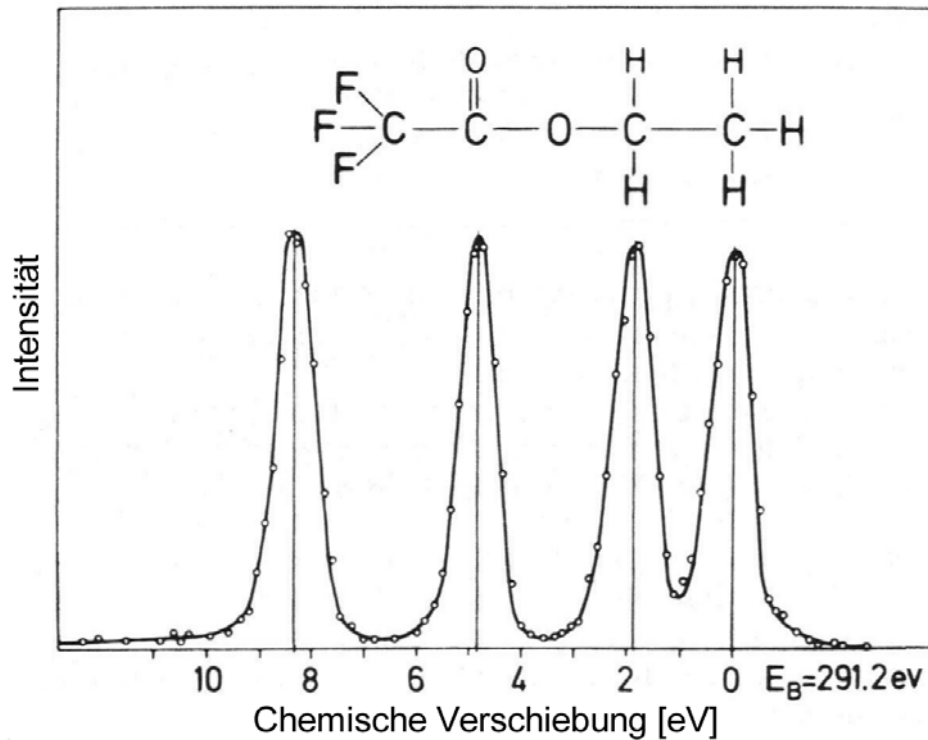


Abbildung 3.6: Kohlenstoff 1s XP-Spektrum von ETFA (C₄F₃H₅O₂). Dargestellt ist die chemische Verschiebung relativ zu dem Signal bei E_B = 291,2eV in Abhängigkeit der Bindungspartner [41].

An dieser Stelle soll im Detail auf das Bezugssystem für die Bindungsenergie eingegangen werden. Generell ist es bei leitenden Feststoffproben, welche in elektrischem Kontakt zu dem Spektrometer stehen, üblich, Bindungsenergien stets auf das Fermi-Niveau E_F und nicht auf das Vakuumniveau E_V zu beziehen, auch wenn letzteres den eigentlichen Nullpunkt der Energieskala darstellt. Gründe dafür sind zum einen, dass sich die Fermi-Niveaus der Proben dem Fermi-Niveau des Spektrometers angleichen und so ein konstantes Referenzniveau geschaffen wird. Zum anderen kann bei kondensierten Phasen das Vakuumniveau nur sehr schwer ermittelt werden, während das Fermi-Niveau durch einfaches Vermessen des Valenzbands problemlos bestimmt werden kann.

3.1.3 Sekundärstruktur von XP-Spektren

In diesem Kapitel werden detailliert all diejenigen Effekte diskutiert, die in dem XP-Spektrum zum einen die Struktur des Primärsignals verändern, sei es eine Signalverbreiterung oder eine asymmetrische Signalstruktur, oder zum anderen in zusätzlichen Signalen, den Satelliten, resultieren. Ein Teil der Sekundärstrukturen lässt sich auf Endzustandeffekte zurückführen, dessen Begrifflichkeit in nachfolgendem Abschnitt genauer erörtert wird.

Wechselwirkt ein Rumpfniveauelektron in der XPS mit einem eingestrahlt Röntgenphoton, so kann ersteres in Form eines Photoelektrons emittiert werden. Als Konsequenz daraus wird das entsprechende Atom photoionisiert und geht dabei von seinem energetischen Anfangszustand, im Allgemeinen dem Grundzustand, in einen Endzustand über, der sich bezüglich seiner Energie von dem Anfangszustand unterscheiden kann. Aufgrund dieser unterschiedlichen Energieniveaus zwischen Anfangs- und Endzustand kann es zu Endzustandseffekten („final state effects“) kommen, welche sowohl den Ladungszustand des Atoms nach Wechselwirkung mit dem Röntgenphoton als auch die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons beeinflussen können [42, 43].

Die Emission eines Rumpfelektrons erhöht die effektive Kernladungszahl in einem Atom und führt aufgrund seines Relaxationsbestrebens zu einer Reorganisation, zum Beispiel durch Rehybridisierung, der Valenzniveaus. Dieser Prozess kann unter anderem zu der Anregung eines Valenzelektrons in ein energetisch höher liegendes, unbesetztes Niveau führen („**Shake-up**“), wobei die dafür benötigte Energiemenge dem zu emittierenden Photoelektron nicht mehr zur Verfügung steht. Die kinetische Energie des Photoelektrons verringert sich dementsprechend und führt zu der Ausbildung eines diskreten Shake-up Satelliten, welcher im Vergleich zu dem Primärsignal um einige Elektronenvolt zu höherer Bindungsenergie hin verschoben ist [42, 44, 45].

Der zuvor beschriebene Mechanismus kann auch zu der Emission eines Valenzelektrons zum Beispiel in ein unbesetztes Kontinuumniveau führen, woraus eine Vakanz sowohl in dem Rumpf- als auch dem Valenzniveau resultiert. Bei diesem als „**Shake-off**“ bezeichneten Prozess steht dem Rumpfniveauphotoelektron abermals die zur Anregung des Valenzelektrons benötigte Energie nicht zur Verfügung. Im Gegensatz zu dem Shake-up Prozess resultiert der Shake-off Prozess allerdings nur in seltenen Fällen in diskreten Satelliten, sondern eher in zum Beispiel Schultern [42]. Sowohl der Shake-up als auch der Shake-off Prozess sind Endzustandseffekte.

Besonders stark ausgeprägte Shake-up Satelliten können bei bestimmten Übergangsmetallen, Übergangsmetallverbindungen und Seltenerdverbindungen mit nicht vollständig besetzten oder auch unbesetzten 3d- beziehungsweise 4f-Schalen beobachtet werden [42, 43]. Verdeutlicht werden soll dies an den in *Abbildung 3.7* dargestellten XP-Spektren von CuO und Cu₂O. In der Verbindung CuO liegt Kupfer(II) vor, dessen Grundzustandselektronenkonfiguration in der Valenzschale $3d^9 4s^0$ beträgt und dementsprechend über zwei stark ausgeprägte Shake-up Satelliten verfügt. In dem

Kupfer(I)Oxid Cu_2O hingegen besitzt Kupfer im Grundzustand die Valenzelektronenkonfiguration $3d^{10}4s^0$ und entsprechend zuvor gesagtem sind in diesem XP-Spektrum die Shake-up Satelliten nur sehr schwach ausgebildet [46]. Weitere Beispiele sind elementares Nickel, Valenzelektronenkonfiguration $3d^84s^0$ im Grundzustand, mit einem zu 6eV höherer Bindungsenergie hin verschoben Shake-up Satelliten (*Abbildung 5.7*) [47]. Auch die von Wallbank *et al.* [48] publizierten Resultate für Scandium(III)- und Titan(IV)-Verbindungen, Valenzelektronenkonfiguration $3d^04s^0$ im Grundzustand, weisen um circa 12eV zu höherer Bindungsenergie hin verschobene Shake-up Satelliten auf.

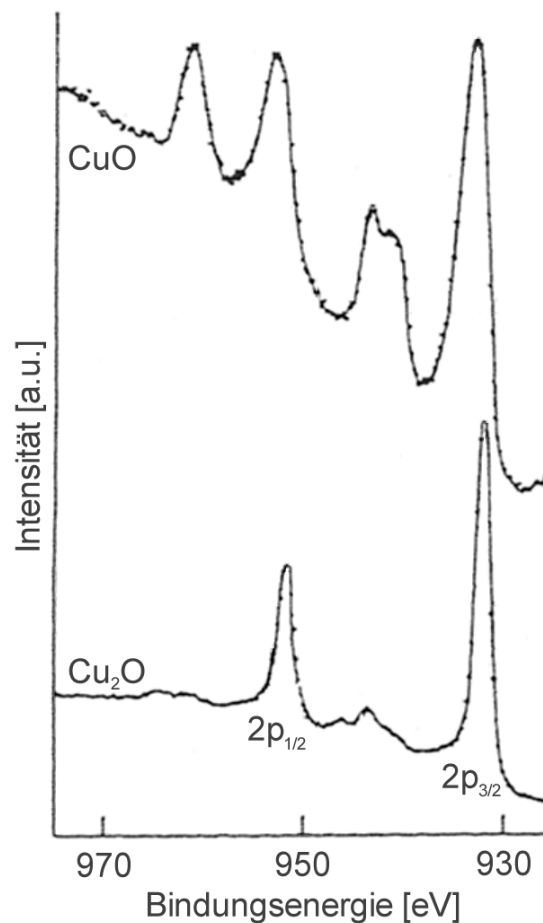


Abbildung 3.7: XP-Spektren der 2p-Niveaus von CuO und Cu_2O . Stark ausgeprägte Shake-up Satelliten sind nur im Falle des Kupfer(II) mit nicht vollständig besetzter 3d-Schale zu beobachten [46].

Auch wenn in der Literatur Einigkeit darüber herrscht, dass der zugrunde liegende Entstehungsprozess von Shake-up Satelliten in einem Endzustandseffekt begründet ist, waren detaillierter Mechanismen Gegenstand vielfacher Diskussionen [49]. Dementsprechend ist der zu Beginn dieses Kapitels vorgestellte Shake-up Prozess [44, 45] nur ein möglicher Mechanismus, mit dessen Hilfe die Satelliten bei zum Beispiel Kupfer (II) und reinem Nickel

erklärt werden können. Hüfner und Wertheim [47] fanden eine andere Erklärung für die Entstehung des Shake-up Satelliten bei elementarem Nickel. Ihrer Interpretation zufolge kann aufgrund des Lochzustands in dem Rumpfniveau ein 3d-Elektron emittiert werden. Dieser neue Zustand mit einer zweiten, lokalisierten Vakanz in einem 3d-Orbital besitzt eine um 6eV geringere Energie als der Zustand mit nur einer Vakanz in dem Rumpfniveau. Dementsprechend resultiert der Zustand mit dem Rumpfniveauloch in der Hauptlinie, während der Zweilochzustand das Shake-up Signal zur Folge hat. Kotani und Toyozawa [50] fanden einen ähnlichen Mechanismus für die Bildung des Shake-up Satelliten bei elementarem Nickel. Ihrer Annahme zufolge werden aufgrund der Rumpfniveaувakanz unbesetzte, lokalisierte 3d-Zustände nahe dem Fermi-Niveau abgesenkt, was eine anschließende mögliche Wechselwirkung mit den besetzten 4s-Niveaus zur Folge haben kann. Wird der vormals unbesetzte d-Zustand durch ein s-Elektron besetzt, erscheint dieser Zustand in dem XP-Spektrum als Hauptsignal, bleibt der d-Zustand hingegen unbesetzt resultiert das Satellitensignal.

Anhand der zuvor erwähnten Mechanismen ist es schwierig, zum Beispiel den nur sehr schwach vorhandenen Shake-up Satelliten bei Kupfer(I)Oxid oder aber die ausgeprägten Shake-up Satelliten bei Scandium(III)- oder Titan(IV)-Verbindungen zu erklären. Eine mögliche Lösung liefert der von Wallbank *et al.* [48] und Frost *et al.* [51] vorgeschlagene Mechanismus. Demnach kann im Endzustand aufgrund von ausgeprägten Ligand-Metall Wechselwirkungen Ladungsdichte von dem Liganden in unbesetzte Valenzorbitale des Metalls übertragen werden, woraus unterschiedliche energetische Endzustände des Atoms und damit unterschiedliche Signale in dem XP-Spektrum resultieren. Anhand dieses Ansatzes wird deutlich, warum im Falle von Kupfer(I) mit vollbesetzter Valenzelektronenschale praktisch kein Shake-up Satellit, bei Scandim(III)- und Titan(IV)-Verbindungen hingegen stark ausgeprägte Shake-up Satelliten in dem XP-Spektrum beobachtet werden können.

Ein weiterer Sekundäreffekt kann bei Metallen zu einer **asymmetrischen Signalstruktur** führen. Nach Briggs *et al.* [42] basiert dieser Endzustandseffekt, ähnlich wie der Shake-up Prozess, auf dem Relaxationsbestreben des Atoms nach Entstehung der Rumpfniveaувakanz. Unbesetzte Einelektronenniveaus oberhalb des Fermi-Niveaus können dabei mit Valenzelektronen besetzt werden und die dafür benötigte Energie steht dem Photoelektron nicht mehr zur Verfügung. In diesem Falle wird in dem XP-Spektrum kein diskretes Signal sondern ein von dem Hauptsignal, und zu höherer Bindungsenergie hin, ausgehendes tailing beobachtet. Ähnliche Mechanismen werden von Kotani *et al.* [50] und Hüfner *et al.* [52] vorgeschlagen. Abermals gehen alle drei Autoren von einem Endzustandseffekt aus und

messen unbesetzten Valenzorbitalen oberhalb des Fermi-Niveaus eine zentrale Bedeutung zu. Einigkeit herrscht ebenfalls darüber, dass der Asymmetrieeffekt mit zunehmender Zustandsdichte an dem Fermi-Niveau stärker ausgeprägt ist. Das in *Abbildung 5.7* dargestellte Ni $2p_{3/2}$ -Signal verfügt über solch einen ausgeprägten Asymmetrieanteil.

Auch XP-Signale von Nichtmetallen können eine asymmetrische Struktur aufweisen, allerdings ist diese im Allgemeinen schwach ausgeprägt und kann nur schwer aufgelöst werden. Im Gegensatz zu den Metallen basiert der Asymmetrieeffekt hier auf einer durch Emission eines Rumpfelektrons hervorgerufene Schwingungsfeinstruktur [42].

Ein emittiertes Photoelektron kann bei dem Durchqueren einer Probe kollektive Schwingungen der Valenzbandelektronen, so genannte Plasmonen, anregen. Die Frequenzen der Schwingungen sind für das jeweilige Material charakteristisch und XP-Signale, welche ihren Ursprung in solch einem charakteristischen kinetischen Energieverlust des Photoelektrons haben, werden als **Plasmonenverlustsignale** („Plasmon loss feature“) bezeichnet. Aufgrund der Plasmonenquantelung treten in dem XP-Spektrum diskrete Plasmonenverlustsignale auf, welche bezüglich des Hauptsignals stets zu höheren Bindungsenergien hin verschoben sind. Neben der Grundschiwingung können auch höhere Schwingungszustände angeregt werden, allerdings mit zunehmend geringerer Wahrscheinlichkeit und dementsprechend geringerer Signalintensität [42].

Die **Multiplettaufspaltung** der Rumpfniveausignale stellt einen weiteren, immer dann auftretenden Sekundäreffekt dar, wenn das spektroskopierte System über ungepaarte Valenzelektronen verfügt. Erläutert werden soll der Effekt an dem Mn $^{2+}$ -Ion, in dessen Valenzschale sich fünf ungepaarte 3d-Elektronen befinden. Wird ein Photoelektron zum Beispiel aus der 3s-Schale emittiert, so ist ein weiteres ungepaartes Elektron vorhanden, dessen Spin entweder parallel oder antiparallel zu den 3d-Valenzelektronen ausgerichtet sein kann. Beide Fälle resultieren in zwei energetisch unterschiedlichen Zuständen, welche sich direkt auf die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons auswirken und eine Dublettaufspaltung des 3s-Signals zur Folge haben. Würde im Falle des Mn $^{2+}$ ein Photoelektron aus dem 3p-Rumpfniveau emittiert werden, so müsste neben der Kopplung des Spins auch noch die Kopplung des Bahndrehimpulses berücksichtigt werden. Dementsprechend würde das 3p-Niveau des Mn $^{2+}$ in insgesamt vier Signale aufspalten [42].

Die Multiplettaufspaltung ist immer dann besonders ausgeprägt, wenn beide an der Aufspaltung beteiligten Niveaus die gleiche Hauptquantenzahl besitzen. Allerdings ist dieser Effekt in abgeschwächter Form auch bei Übergangsmetallensystemen für 2p-3d

Wechselwirkungen zu beobachten. Häufig können bei solchen Systemen jedoch keine zwei separaten Signale mehr aufgelöst werden, stattdessen äußert sich die Multiplettaufspaltung in dem XP-Spektrum in Form einer zum Teil auch asymmetrischen Signalverbreiterung [42].

Die nachfolgend erwähnten Sekundärstrukturen haben ihren Ursprung in der Röntgenquelle. So muss bei Verwendung von Magnesium oder Aluminium als Anodenmaterial berücksichtigt werden, dass neben der Bremsstrahlung und der jeweiligen Hauptlinie $K\alpha_{1,2}$ (Übergänge $2p_{3/2, 1/2} \rightarrow 1s$) auch andere Linien geringerer Intensität vorhanden sind, welche ebenfalls zu der Emission eines Photoelektrons führen können. Hervorgerufen werden diese Linien unter anderem durch weniger wahrscheinliche Übergänge (zum Beispiel $K\beta$, Valenzband $\rightarrow 1s$), oder durch Übergänge in bereits ionisierten Atomen (zum Beispiel $K\alpha_{3,4}$). Bei den sehr häufig verwendeten Anodenmaterialien Magnesium und Aluminium besitzt aus diesen Übergängen resultierende Röntgenstrahlung stets eine höhere Energie, woraus zu geringerer Bindungsenergie hin verschobene **Röntgenstrahlungssatelliten** in dem XP-Spektrum resultieren [42]. *Tabelle 3.3* [53] beinhaltet weitere Röntgenstrahlungslinien einschließlich deren Abstand und relative Intensität zu der $K\alpha_{1,2}$ -Linie.

Tabelle 3.3: Röntgenstrahlungslinien von Magnesium- und Aluminiumanoden. Angegeben ist die höherenergetische Verschiebung relativ zu der $K\alpha_{1,2}$ -Hauptlinie sowie deren in Klammern angegebene relative Intensität ($K\alpha_{1,2}=100$) [53].

Röntgenlinie	Magnesium	Aluminium
$K\alpha'$	4,5 (1,0)	5,6 (1,0)
$K\alpha_3$	8,4 (9,2)	9,6 (7,8)
$K\alpha_4$	10,0 (5,1)	11,5 (3,3)
$K\alpha_5$	17,3 (0,8)	19,8 (0,4)
$K\alpha_6$	20,5 (0,5)	23,4 (0,3)
$K\beta$	48,0 (2,0)	70,0 (2,0)

So genannte **Geistersignale** sind auf ungewollte, durch ein anderes Element als dem eigentlichen Anodenmaterial hervorgerufene Anregungsstrahlung zurückzuführen. So wird zum Beispiel bei der Verwendung von Magnesiumanoden neben $MgK\alpha$ -Strahlung (1253,6eV) sehr häufig aufgrund des nachfolgend beschriebenen Prozesses zusätzlich mit $AlK\alpha_{1,2}$ -Röntgenstrahlung angeregt. Bei dem Auftreffen der durch Hochspannung auf das Anodenmaterial beschleunigten Anregungselektronen werden Sekundärelektronen aus der

Anode emittiert. Diese teilweise hochenergetischen Elektronen können ihrerseits Sekundärelektronen aus dem Aluminiumfenster der Röntgenröhre emittieren, was wiederum zu der Bildung von $AlK\alpha_{1,2}$ -Röntgenstrahlung führen kann. Als Folge dieses Prozesses können um 233,0eV (1486,6eV – 1253,6eV) zu geringerer Bindungsenergie hin verschobene schwache Geistersignale der eigentlichen Primärsignale auftreten.

Bei alten oder beschädigten Röntgenanoden wird unter Umständen nicht mehr nur mit der charakteristischen Strahlung des Anodenmaterials sondern auch mit der des darunter liegenden Trägermaterials angeregt. Da Anodenmaterialien wie Magnesium und Aluminium im Allgemeinen auf einen Kupferträger aufgedampft werden, kann dementsprechend ein durch $CuL\alpha$ -Röntgenstrahlung angeregtes Geistersignal in dem XP-Spektrum auftreten. In Abhängigkeit des eigentlichen Anodenmaterials ist dieses Signal entweder um 323,9eV (Magnesium) oder um 556,9eV (Aluminium) zu höherer Bindungsenergie hin verschoben [42].

Letztendlich kann es bei Verwendung einer Anode mit zwei Anodenmaterialien aufgrund nichtoptimaler Ausrichtung der Anode relativ zu den Filamenten sowohl zu einer Anregung mit dem gewünschten als auch dem zweiten Anodenmaterial kommen. Daraus resultierend können wiederum um den Differenzbetrag zu der jeweiligen Hauptanregungsenergie verschobene Geistersignale in dem XP-Spektrum auftreten.

3.1.4 Winkelabhängigkeit der XPS-Oberflächensensitivität

Die geometrische Anordnung von Röntgenquelle, Probe und Analysator beeinflusst direkt die Oberflächensensitivität der XPS und ermöglicht dadurch unter anderem die Bestimmung von Adsorbatschichtthöhen und -strukturen. Zurückzuführen ist dieser Umstand auf die bei Röntgenphotoelektronen relativ geringe Abschwächungslänge λ , welche ein Maß für die Undurchlässigkeit eines Stoffes bezüglich des betrachteten emittierten Elektrons darstellt [54]. Die Abschwächungslänge ist wiederum direkt abhängig von der materialspezifischen inelastischen und elastischen mittleren freien Weglänge des Photoelektrons sowie von dessen kinetischer Energie. Als Richtwert kann für λ bei der XPS ungefähr 0,4-4nm angenommen werden.

$$d = 3\lambda \sin\alpha$$

Gleichung 3.4

Die Signalintensität eines gegebenen Signals in einem XP-Spektrum resultiert zu 95% aus Photoelektronen, deren Distanz zu der Oberfläche von der aus sie in das Vakuum emittieren 3λ nicht überschreitet. Entsprechend *Abbildung 3.8* und *Gleichung 3.4* kann eine Probe jedoch nur dann bis zu einer Tiefe d von maximal 3λ untersucht werden, wenn der Austrittswinkel α zwischen Probenoberfläche und Analysatorachse 90° beträgt. Wird α hingegen verringert nimmt auch der Wert für d ab und die Oberflächensensitivität wird erhöht.

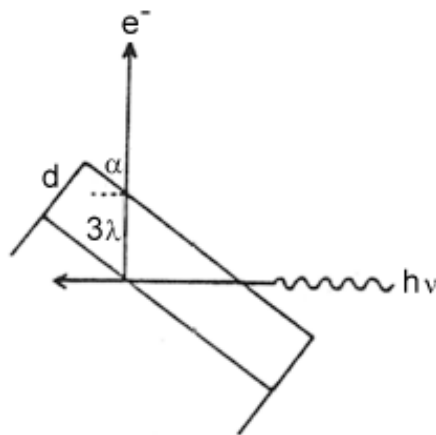


Abbildung 3.8: Einfluss des Austrittswinkels α auf die Oberflächensensitivität in der XPS [42].

Deutlich wird dies anhand des in *Abbildung 3.9* dargestellten XP-Spektrums einer dünnen Siliziumdioxid-Schicht auf elementarem Silizium.

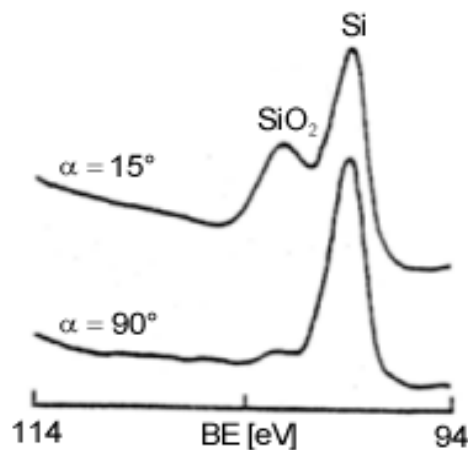


Abbildung 3.9: Änderung der Si2p-Signalintensitäten bei passiviertem Silizium in Abhängigkeit des Austrittswinkels α [42].

Bei einem Austrittswinkel von 90° wird die Probe bis zu der maximalen Tiefe von 3λ untersucht, das Verhältnis zwischen detektierten Si- und SiO_2 -Photoelektronen liegt dementsprechend weit auf der Seite des reinen Siliziums. Bei einem Austrittswinkel von 15° wird die Anzahl an detektierten Si-Photoelektronen drastisch reduziert, während sich die Menge an detektierten Si(IV)-Photoelektronen nur geringfügig ändert. Dieses neue Intensitätsverhältnis spiegelt sich direkt in dem in *Abbildung 3.9* dargestellten Spektrum wider.

3.1.5 Quantitative Analyse in der XPS

Die gemessene Intensität eines Röntgenphotoelektronensignals erlaubt Rückschlüsse auf die Konzentration des jeweiligen Elements in der Probe, allerdings stellt sich dieser Zusammenhang als komplex dar. So gilt bei Verwendung einer homogenen Probe ebener Oberfläche für die pro Zeiteinheit detektierte Anzahl an Photoelektronen einer Komponente *Gleichung 3.5*. Diese Gleichung enthält sowohl geräte- als auch probenspezifische Parameter [55].

$$I = n f \sigma \theta y A T \lambda$$

Gleichung 3.5

mit: I = Signalintensität

n = Anzahl untersuchter Atome pro Volumeneinheit

f = Auf die Probe auftreffender Röntgenphotonenstrom

σ = Photoelektrischer Wirkungsquerschnitt

θ = Winkelabhängiger Effizienzfaktor des instrumentellen Aufbaus

y = Wahrscheinlichkeit der Bildung von Photoelektronen, die keinem Endzustandseffekt unterliegen

A = Probenausschnitt, in dem emittierte Photoelektronen detektiert werden können

T = Detektionseffizienz des Analysatorsystems

λ = Abschwächungslänge

Für ein binäres, homogenes System lässt sich demnach dessen Zusammensetzung nach *Gleichung 3.6* bestimmen.

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1 / \sigma_1 \theta_1 y_1 A_1 T_1 \lambda_1}{I_2 / \sigma_2 \theta_2 y_2 A_2 T_2 \lambda_2} \quad \text{Gleichung 3.6}$$

Wagner *et al.* [55] entwickelten für *Gleichung 3.6* einen einfachen Lösungsansatz, mit dessen Hilfe die atomare Zusammensetzung homogener Systeme schnell und unproblematisch bestimmt werden kann. Grundlage dieses Lösungsansatzes ist der in *Gleichung 3.7* definierte, empirisch bestimmte und elementspezifische relative atomare Sensitivitätsfaktor S ,

$$S = \sigma \theta y A T \lambda \quad \text{Gleichung 3.7}$$

aufgrund dessen sich *Gleichung 3.6* zu *Gleichung 3.8* vereinfachen lässt.

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1 / S_1}{I_2 / S_2} \quad \text{Gleichung 3.8}$$

Die Bestimmung von S erfolgte für ein gegebenes Element relativ zu dem als Standard definierten F1s-Niveau, dessen atomarer Sensitivitätsfaktor per Definition gleich Eins gesetzt wurde. Sollte ein Element keine stöchiometrischen Flurverbindungen bilden, so wurde als zweiter Standard das K2p-Dublett hinzugezogen. Der Vorteil einer relativen Sensitivitätsfaktorbestimmung liegt in der geringen matrixabhängigen Schwankung von S , da das Abschwächungslängenverhältnis λ_1/λ_2 , im Gegensatz zu der Abschwächungslänge λ , nur in geringem Maße von der jeweiligen Probenzusammensetzung beeinflusst wird [56].

Gleichung 3.7 enthält neben proben- auch spektrometerabhängige Parameter, woraus sich die Frage der Übertragbarkeit auf andere XP-Spektrometer stellt. Wagner *et al.* [55] konnten diesbezüglich zeigen, dass S bei Betreiben des Analysators im FAT-Modus nur geringfügigen, gerätebedingten Schwankungen unterliegt. Sollte das Gerät jedoch in einem anderen, wie zum Beispiel dem FRR-Modus betrieben werden, müssen die atomaren Sensitivitätsfaktoren gegebenenfalls modifiziert werden.

Relative atomare Sensitivitätsfaktoren (RASf) bieten bei Verwendung von homogenen Proben eine schnelle und einfache Möglichkeit zur Quantifizierung gemessener Signalintensitäten. Der von Wagner und Mitarbeitern in tabellarischer Form zusammengestellte Datensatz umfasst eine große Anzahl von Elementen, findet sich in vielen XPS-Standardwerken, kann generell für im FAT-Modus betriebene Analysatoren herstellerunspezifisch verwendet werden, und ist sowohl bei Anregung mit $MgK\alpha$ - als auch $AlK\alpha$ -Röntgenstrahlung gültig. Ferner zeigten Wagner *et al.* [55], dass bei Betrachtung eines

gegebenen Elements in zwei unterschiedlichen Verbindungen, die Standardabweichung zwischen beiden RASF-korrigierten Signalintensitäten ungefähr 10% betrug. Größere Standardabweichungen ergaben sich, wenn bei dem gleichen Element unterschiedliche Energieniveaus zu einem Vergleich herangezogen wurden.

Auch wenn die Untersuchung homogener Proben von Interesse sein kann, so sind in der Oberflächenchemie heterogene Proben die Regel und Fragestellungen beziehen sich eher auf Schichtdickenbestimmungen oder das Aufwuchsverhalten von Partikeln. XPS kann diesbezüglich wertvolle Informationen liefern und in den folgenden Abschnitten werden einige Verfahren vorgestellt.

Eine Methode für die **Schichtdickenbestimmung von Oxidfilmen** auf einem Substrat basiert auf der von Hill *et al.* [57] entwickelten *Gleichung 3.9*.

$$t = -\lambda \cos \Theta \ln \left(1 + \frac{I_f / S_f}{I_s / S_s} \right) \quad \text{Gleichung 3.9}$$

mit: t = Filmdicke

λ = Abschwächungslänge

Θ = Emissionswinkel; gemessen zwischen Oberflächennormale und Analysatorachse

I_f = gemessene Signalintensität eines Teilchens in dem Film

I_s = gemessene Signalintensität eines Teilchens in dem Substrat

S_f = Sensitivitätsfaktor des entsprechenden Teilchens in dem Film

S_s = Sensitivitätsfaktor des entsprechenden Teilchens in dem Substrat

Der Vorteil dieser Gleichung liegt unter anderem in ihrer einfachen Handhabung. Instrumentelle Parameter gelten gleichermaßen für die dem Film und dem Substrat entstammenden Photoelektronen und kürzen sich aus der Gleichung heraus. Die Sensitivitätsfaktoren der jeweiligen Substanzen liegen für einen Großteil der Elemente tabelliert vor [55] und auch die filmabhängige Abschwächungslänge der Photoelektronen kann gegebenenfalls Tabellenwerken oder Datenbanken entnommen werden [58]. Sind für den betrachteten Film keine tabellierten Werte vorhanden, so kann λ auch anhand der von Cumpson und Seah [59] publizierten CS1- und CS2-Gleichungen berechnet werden. Der

Emissionswinkel sollte bei Filmdickeuntersuchungen nach Möglichkeit circa 45° betragen, da so durch elastische Streuung und Oberflächenrauheiten bedingte Fehler minimiert werden [59, 60].

Eine deutliche Einschränkung in ihrer Anwendbarkeit erfährt die Gleichung durch die Voraussetzung gleicher Abschwächungslängen sowohl für das dem Substrat als auch dem Film entstammende Photoelektron. Diese Bedingung ist nur dann erfüllt, wenn beide emittierten Elektronen in etwa dieselbe kinetische Energie besitzen.

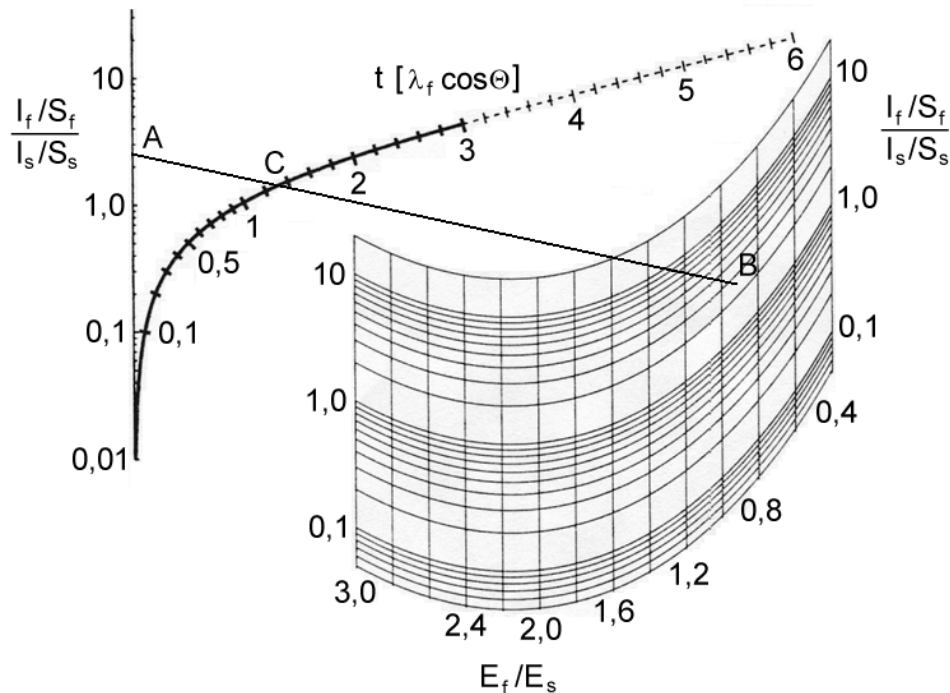


Abbildung 3.10: Nomogramm zu der Bestimmung von Schichtdicken. Werte für das durch relative Sensitivitätsfaktoren korrigierte Signalintensitätsverhältnis (hier 1,15) sowie das Verhältnis der kinetischen Energien (hier 0,9) werden in das Diagramm eingetragen (Punkte A und B) und verbunden. Der Schnittpunkt C mit der Schichtdickenskala gibt die Schichtdicke t in $[\lambda_f \cos\theta]$ an [59].

Cumpson [59] entwickelte ein von ihm als „Thickogram“ bezeichnetes Nomogramm, mit dessen Hilfe sich ebenfalls auf einfache Weise Filmdicken auch unter Verwendung von energetisch weit auseinander liegenden XP-Signalen bestimmen lassen. Einschränkende Voraussetzung ist allerdings, dass die kinetischen Energien der Photoelektronen mehr als 500eV betragen. Das in *Abbildung 3.10* dargestellte „Thickogram“ enthält neben den bereits zuvor für *Gleichung 3.9* definierten Parametern noch den Quotienten E_f/E_s , wobei E_f beziehungsweise E_s die kinetische Energie des jeweils dem Film oder dem Substrat

entstammenden Photoelektrons angibt. Die Dicke t wird in $\lambda_f \cos \Theta$ angegeben, mit λ_f gleich der Abschwächungslänge innerhalb des Films für das in dem Film erzeugte Photoelektron.

Die quantitative Analyse von XP-Spektren einer Aufdampfserie erlaubt Rückschlüsse bezüglich des **Aufwachsverhaltens** der Teilchen auf einer gegebenen Oberfläche. Ein einfacher Ansatz zu dessen Abschätzung wurde von Lüth [61] publiziert. Grundlage dieses Verfahrens ist, dass der Verlauf der normalisierten Deposit ($I_d/I_{d,\infty}$)- und Substrat ($I_s/I_{s,0}$)-Intensitäten je nach Art des Aufwachsverhaltens, also Lage-um-Lage- (Frank-von der Merve, FM), Lage-plus-Insel- (Stranski-Krastanov, SK) oder Insel-Wachstum (Vollmer-Weber, VW), voneinander variiert. Verdeutlicht werden soll dies anhand von *Gleichung 3.10* und *Gleichung 3.11*. Beide für den Fall des Lage-um-Lage-Wachstums näherungsweise geltenden Gleichungen beschreiben eine exponentielle Zunahme von $I_d/I_{d,\infty}$ beziehungsweise eine exponentielle Abnahme von $I_s/I_{s,0}$ in Abhängigkeit der Depositmonolagen. Diese exponentielle Abhängigkeit ist in dieser Form allerdings nur für den Fall des FM-Wachstums zu beobachten. Folgt das Aufwachsverhalten des Deposits dem SK- oder VW-Mechanismus, so würden die jeweiligen normalisierten Intensitäten anhand anderer Gleichungen beschrieben werden müssen.

$$\frac{I_d}{I_{d,\infty}} = 1 - \exp\left(\frac{-\Pi d}{\lambda \cos \Theta}\right) \quad \text{Gleichung 3.10}$$

mit: $I_{d,\infty}$ = Signalintensität des Deposits zu Beginn der Messung

I_d = Signalintensität des Deposits bei gegebener Monolage

Π = Anzahl der Monolagen

d = Dicke einer Monolage

λ = Abschwächungslänge

Θ = Emissionswinkel

$$\frac{I_s}{I_{s,0}} = \exp\left(\frac{-\Pi d}{\lambda \cos \Theta}\right) \quad \text{Gleichung 3.11}$$

mit: $I_{s,0}$ = Signalintensität des Substrats zu Beginn der Messung

I_s = Signalintensität des Substrats bei gegebener Monolage

Abbildung 3.11 gibt für alle drei Aufwachsmechanismen den generellen Kurvenverlauf bei Auftragung der normalisierten Signalintensitäten gegen den Bedeckungsgrad (in Monolagen) wieder.

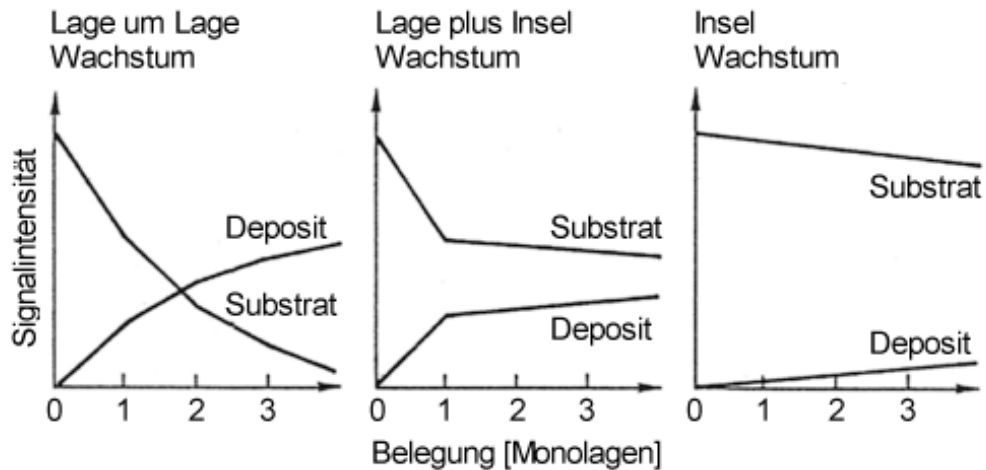


Abbildung 3.11: Schematisch dargestellter Verlauf der normalisierten Signalintensitäten in Abhängigkeit der in Monolagen angegebenen Menge an Deposit für FM-, SK- und VW-Wachstum [61].

Das Aufwachsverhalten eines zu untersuchenden Systems kann nun durch Auftragung von $I_d/I_{d,\infty}$ sowie $I_s/I_{s,0}$ gegen den Bedeckungsgrad und anschließendem Vergleich mit den in *Abbildung 3.11* dargestellten Diagrammen abgeschätzt werden.

3.2 Rastertunnelmikroskopie

Mit dem Rastertunnelmikroskop steht ein Werkzeug für die Untersuchung von Oberflächentopographien und elektronischen Strukturen auf atomarer Ebene zur Verfügung [62]. Zurückführen lässt sich diese Technik auf G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, welche im Jahre 1981 einen Tunnelstrom zwischen einer im Vakuum befindlichen Platinprobe und einer beweglichen Wolframspitze beobachteten. Ungefähr ein Jahr später gelang ihnen unter Verwendung ihres selbst entwickelten STM die erste atomar aufgelöste Realraum-Aufnahme einer Si(111) 7×7 Oberfläche. Für die Entwicklung dieses ersten Rastertunnelmikroskops erhielten Binnig und Rohrer im Jahre 1986 den Nobelpreis für Physik [63, 64].

Die prinzipielle Funktionsweise eines STM ist in *Abbildung 3.12* dargestellt. Zwischen einer Metallspitze und der zu untersuchenden, leitfähigen Probe wird eine Spannung angelegt. Nachdem die Spitze unter Verwendung von Piezoelementen auf einen Abstand von einigen

Ångström an die Probe angenähert ist, tunneln Elektronen aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffektes [65] durch die zwischen Spitze und Probe befindliche Potentialbarriere.

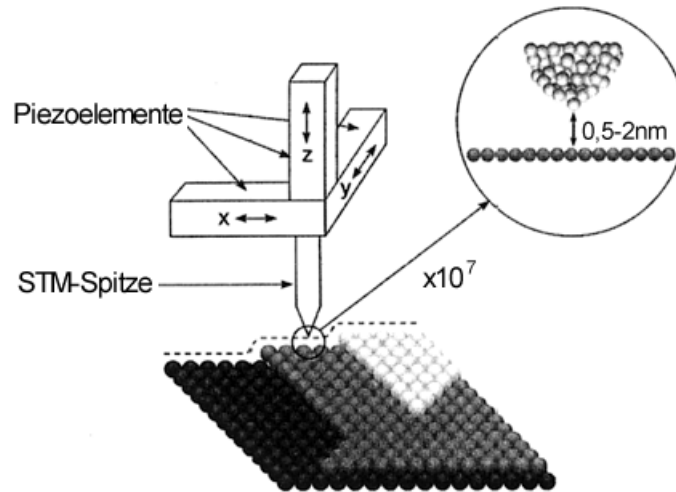


Abbildung 3.12: Schemazeichnung eines Rastertunnelmikroskops. Die Spitze wird mit Hilfe von Piezoelementen im tunnelfähigen Abstand über die Probenoberfläche gerastert, wobei über einen Regelkreis der Tunnelstrom und damit der Abstand zu der Probe konstant gehalten wird (CCI-Modus) [66].

Der Tunnelstrom I_T ist entsprechend der Gleichung 3.12 exponentiell von dem Abstand zwischen Spitze und Probe abhängig [61].

$$I_T \propto \frac{U}{d} * e^{(-Kd\sqrt{\bar{\phi}})} \quad \text{Gleichung 3.12}$$

mit: I_T = Tunnelstrom

U = angelegte Spannung zwischen Spitze und Probe

d = Abstand zwischen Spitze und Probe

K = Konstante ($1,025 \text{ \AA}^{-1} (\text{eV})^{-1/2}$) für eine Vakuum-Lücke

$\bar{\phi}$ = gemittelte Austrittsarbeit von Spitze und Probe

Letztendlich ist es der Tunnelstrom, der sowohl zur lokalen Ermittlung physikalischer Eigenschaften von Oberflächen als auch zur Veränderung des Abstandes zwischen Spitze und Probe verwendet wird. Um eine topographische Abbildung einer Oberfläche zu erhalten rastert die STM-Spitze zeilenweise die Konturen des entsprechenden Oberflächenbereiches ab, während der Tunnelstrom, und damit auch der Spitzenabstand zur Oberfläche, unter Verwendung eines Rückkopplungskreises konstant gehalten wird (Constant Current Imaging

mode, CCI-Modus). Die topographische Information wird anhand der vertikalen Positionsänderung des z-Piezoelementes (*Abbildung 3.12*) und der damit einhergehenden Spannungsänderung, in Abhängigkeit von der lateralen x, y-Position der Spitze gewonnen. Alternativ kann die Spitze auch bei konstanter z-Position über die Oberfläche rastern (Constant Height Imaging mode, CHI-Modus), wobei in diesem Fall aus der Variation des Tunnelstroms die topografische Information resultiert. Es ist jedoch anzumerken, dass mit einem Rastertunnelmikroskop die Elektronendichteverteilung einer Oberfläche aufgenommen wird, welche nicht zwangsläufig dem tatsächlichen topografischen Bild entsprechen muss. Daher kann sich die korrekte Interpretation von STM-Bildern mitunter als komplex und problematisch erweisen [61, 64, 66].

Im Rahmen der folgenden Kapitel wird zuerst detaillierter auf die Grundlagen des zugrunde liegenden Tunneleffektes eingegangen, sowie beispielhaft das Tunneln elastischer Elektronen durch eine planare Metal-Isolator-Metal Schicht besprochen. Anschließend wird die Theorie des Modus zur Aufnahme topographischer Bilder genauer erläutert.

3.2.1 Elastisches Tunneln durch eine eindimensionale, rechteckige Potentialbarriere

Der Ausdruck „elastisches Tunneln“ bezieht sich auf Elektronen, deren Energie während des Tunnelprozesses unverändert bleibt. Ihnen gegenüber stehen die inelastisch tunnelnden Elektronen, welche während des Tunnelprozesses durch Wechselwirkung mit z.B. Phononen (kollektive Gitterschwingungen) oder Plasmonen (kollektive Elektronenschwingungen) Energie hinzugewinnen oder verlieren. Ferner kann ein Tunnelelektron auch Schwingungszustände in zum Beispiel einem adsorbierten Molekül anregen und dadurch Energie verlieren. Gerade die Anregung von Molekülschwingungen durch inelastisch tunnelnde Elektronen wird sich bei der Inelastic Scanning Tunneling Spectroscopy (IETS) zunutze gemacht [64]. Da diese Technik im Rahmen der hier verfassten Dissertation jedoch nicht zum Einsatz kam wird sowohl auf inelastisches Tunneln als auch auf IETS nicht weiter eingegangen.

Betrachtet wird eine eindimensionale, rechteckige Potentialbarriere V_0 (*Abbildung 3.13*), auf die eine Elektronenwelle (Bereich 1) trifft. Innerhalb der Potentialbarriere (Bereich 2) nimmt die Wellenfunktion exponentiell ab und tritt im Bereich 3 mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit in Erscheinung.

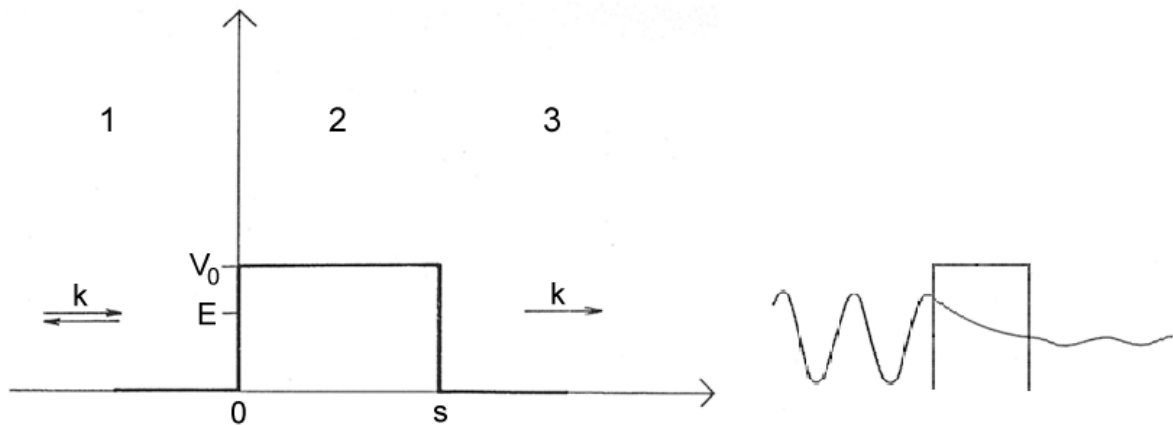


Abbildung 3.13: Eindimensionale, rechteckige Potentialbarriere der Höhe V_0 und der Breite s . Ein von Bereich 1 auf die Potentialbarriere treffender Zustand nimmt innerhalb der Barriere (Bereich 2) exponentiell ab und tritt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit im Bereich 3 wieder auf [64].

Auf Grundlage der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung lässt sich der Transmissionskoeffizient T bestimmen. Dieser gibt Auskunft über den Bruchteil der auftreffenden Elektronen, denen ein Durchtunneln der Potentialbarriere gelingt. Nach Gleichung 3.13 gilt für T :

$$T = \frac{j_t}{j_i} = \frac{1}{1 + (k^2 + \chi^2)^2 / (4k^2\chi^2) \sinh^2(\chi s)} \quad \text{Gleichung 3.13}$$

mit: T = Transmissionskoeffizient

j_i = auf die Potentialbarriere auftreffender Teilchenstrom

j_t = transmittierter Teilchenstrom

$k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ mit $\hbar = h/2\pi$

h = Plank'sches Wirkungsquantum

χ = Abklingrate, mit $\chi = [2m(V_0 - E)]^{1/2} / \hbar$

V_0 = Höhe der Potentialbarriere

E = Energie des Elektrons

m = Masse des Elektrons

s = Breite der Potentialbarriere

Für den Grenzfall einer die Tunnelung stark dämpfenden Potentialbarriere ($\chi s \gg 1$) gilt für den Transmissionskoeffizienten T die vereinfachte Gleichung 3.14.

$$T \approx \frac{16k^2\chi^2}{(k^2 + \chi^2)^2} * e^{-2\chi s}$$

Gleichung 3.14

Anhand dieser Formel ist gut ersichtlich, dass der Transmissionskoeffizient stark von der exponentiell eingehenden Breite der Potentialbarriere und von der Energiedifferenz V_0-E abhängig ist. Generell gilt demnach, dass die Tunnelwahrscheinlichkeit mit zunehmender Breite der Potentialbarriere und zunehmender Energiedifferenz zwischen Potentialbarriere und auftreffendem Elektron abnimmt [64, 65].

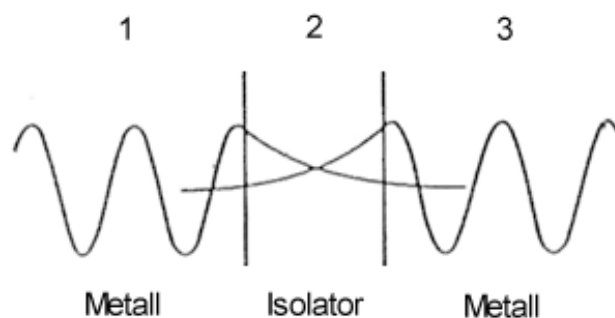


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Wellenfunktionen an einer eindimensionalen Tunnelbarriere nach dem Transfer-Hamilton-Ansatz [64].

Ein weiterer Ansatz zur Beschreibung des elastischen Tunnelns durch eine eindimensionale, rechteckige Potentialbarriere stellt die zeitabhängige Störungstheorie erster Ordnung dar. Nach Bardeens Transfer-Hamilton-Ansatz [67] wird dabei von zwei sich jeweils in den Bereichen 1 und 3 befindlichen, voneinander unabhängigen Wellenfunktionen (Abbildung 3.14) ausgegangen. Innerhalb der Potentialbarriere (Bereich 2) nehmen beide Wellenfunktionen exponentiell ab und koppeln dort miteinander, was entsprechend des Ansatzes als Störung behandelt wird. Für dieses System setzt sich der Hamilton-Operator H Gleichung 3.15 entsprechend zusammen:

$$H = H_1 + H_3 + H_T$$

Gleichung 3.15

mit: H = Hamilton-Operator des gesamten Systems

H_1 = Hamilton-Operator im Bereich 1

H_3 = Hamilton-Operator im Bereich 3

H_T = Transfer-Hamilton-Operator im Bereich 2

Der Transfer-Hamilton-Operator H_T beschreibt damit den Tunnelprozess zwischen den Bereichen 1 und 3. Unter Verwendung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung lässt sich anhand von *Gleichung 3.16* das Tunnelmatrixelement $M_{1,3}$ bestimmen:

$$M_{1,3} = \int \psi_3^* H_T \psi_1 dz \quad \text{Gleichung 3.16}$$

mit: $M_{1,3}$ = Tunnelmatrixelement

ψ_3^* = komplex konjugierte Wellenfunktion im Bereich 3

ψ_1 = Wellenfunktion im Bereich 1

Das Tunnelmatrixelement bezieht sich auf eine Fläche innerhalb der Potentialbarriere und gibt die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Bereichen 1 und 3 an. Im Falle einer stark dämpfenden Barriere ergibt sich für den transmittierten Teilchenstrom nach Fermi's Goldener Regel für die zeitabhängige Störungstheorie erste Ordnung (*Gleichung 3.17*):

$$j_t = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{1,3}|^2 \frac{dN}{dE_3} \quad \text{Gleichung 3.17}$$

mit: $\frac{dN}{dE_3}$ = elektronische Zustandsdichte im Endzustand

Nach *Gleichung 3.17* nimmt der transmittierte Teilchenstrom j_t generell mit zunehmender Anzahl an im Endzustand vorhandener Zustände (dN/dE_3) zu, wobei an dieser Stelle allerdings vorausgesetzt wurde, dass diese unbesetzt sind.

Auch der hier vorgestellte Transfer-Hamilton-Ansatz von Bardeen [67] ergibt für den Transmissionskoeffizienten T bei Verwendung von expliziten Ausdrücken für ψ_1 und ψ_3 die *Gleichung 3.14*. Der Vorteil dieser Methode liegt gegenüber des Ansatzes auf Basis der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung jedoch in ihrer generelleren Anwendbarkeit. So ist der Transfer-Hamilton-Ansatz zum Beispiel nicht auf eindimensionale Tunnelprobleme beschränkt [64, 67, 68].

3.2.2 Elastisches Tunneln am Beispiel des planaren Systems Metal-Isolator-Metal

Betrachtet wird ein aus zwei Metallplatten und einer dazwischen liegenden isolierenden Vakuumschicht bestehendes System. Auf Grundlage von *Gleichung 3.17* lässt sich *Gleichung*

3.18 für den von der linken Elektrode in einen unbesetzten Zustand der rechten Elektrode transmittierten Elektronenstrom j_t formulieren:

$$j_t = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{rl}|^2 n_r (1 - f_r) \quad \text{Gleichung 3.18}$$

mit: M_{rl} = Tunnelmatrixelement

n_r = Zustandsdichte der rechten Elektrode

$(1 - f_r)$ = Wahrscheinlichkeit, dass der Zustand in der rechten Elektrode unbesetzt ist. Der Zustand ist unbesetzt wenn gilt $(1 - f_r) = 1$.

Um den Gesamttunnelstrom j_{rl} von der linken zur rechten Elektrode bei angelegter positiver Spannung U an der rechten Elektrode zu erhalten, müssen alle besetzten Zustände in der linken Elektrode berücksichtigt werden (*Gleichung 3.19*):

$$j_{rl} \propto \int_{-\infty}^{+\infty} |M_{rl}|^2 n_l(\xi) n_r(\xi + eU) f_l(\xi) [1 - f_r(\xi + eU)] d\xi \quad \text{Gleichung 3.19}$$

mit: j_{rl} = Gesamttunnelstrom von der linken zur rechten Elektrode

n_l = Zustandsdichte der linken Elektrode

f_l = Wahrscheinlichkeit, dass der Zustand in der linken Elektrode besetzt ist.

ξ = von dem Fermi-Niveau E_F gemessene Energie E ; ($\xi = E - E_F$)

U = angelegte Spannung zwischen linker und rechter Elektrode

e = Elementarladung

Für den Gesamttunnelstrom j_{lr} von der rechten zur linken Elektrode bei angelegter positiver Spannung U an der rechten Elektrode lässt sich ein der *Gleichung 3.19* ähnlicher Ausdruck formulieren. Für den Gesamtnettotunnelstrom j gilt letztendlich entsprechend *Gleichung 3.20*:

$$j = j_{rl} - j_{lr} \propto \int_{-\infty}^{+\infty} |M|^2 n_l(\xi) n_r(\xi + eU) [f_l(\xi) - f_r(\xi + eU)] d\xi \quad \text{Gleichung 3.20}$$

mit: j = Gesamtnettotunnelstrom

M = Tunnelmatrixelement ($M = M_{rl} = M_{lr}$)

Innerhalb eines kleinen Energiebereiches um das Fermi-Niveau E_F ist das Tunnelmatrixelement M beinahe unabhängig von der Energie E und kann daher für diesen Bereich als näherungsweise konstant angesehen werden kann. Dann gilt für den Tunnelstrom

j_{NN} zwischen zwei normalen Metallen bei einer Temperatur von Null Kelvin und für kleine angelegte Spannungen *Gleichung 3.21*:

$$j_{\text{NN}} \propto n_1(E_F)n_r(E_F)eU \quad \text{Gleichung 3.21}$$

Demnach verhält sich der Tunnelstrom j_{NN} direkt proportional (Ohmsches Verhalten) zu der angelegten Spannung U [64].

3.2.3 Elastisches Tunneln am Beispiel des STM im CCI-Modus

Wie bereits zuvor erwähnt wird bei der Aufnahme topographischer Bilder einer Oberfläche unter Verwendung eines STM im CCI-Modus der Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe über einen Rückkopplungskreis konstant gehalten, während die Spitze die Oberfläche abrastert. Die dafür notwendige Änderung der vertikalen z -Position der Spitze erfolgt über Spannungsänderungen U_z an dem entsprechenden z -Piezoelement, während die laterale Spitzenposition (x, y) aufgrund der an die beiden x - und y -Piezoelemente angelegten Spannungen U_x und U_y bestimmt wird. Daher kann das aufgenommene Signal $U_z(U_x, U_y)$ in ein topographisches Bild $z(x, y)$ umgewandelt werden. Die korrekte Interpretation der resultierenden Kontur-Aufnahmen kann allerdings kompliziert sein, da diese nicht zwangsläufig ein topographisches Bild der Oberfläche mit den jeweiligen Atomen darstellen müssen. Vielmehr spiegelt das Kontur-Bild eine Oberfläche konstanten Tunnelstroms (bei Annahme eines unendlich schnell reagierenden Rückkopplungskreises) unter den gewählten experimentellen Bedingungen wider. Zur korrekten Interpretation der Konturaufnahmen müssen daher die jeweiligen proben- und spitzenabhängigen Beiträge zum Tunnelstrom abgeschätzt werden [64].

Der bereits zuvor erwähnte Transfer-Hamilton-Ansatz von Bardeen [67], basierend auf der zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung, erlaubt eine adäquate Behandlung des hier dargestellten Systems. Nach *Gleichung 3.22* gilt für den Tunnelstrom I :

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{s,p} \{f(E_s)[1 - f(E_p + eU)] - f(E_p + eU)[1 - f(E_s)]\} |M_{sp}|^2 \delta(E_p - E_s) \quad \text{Gleichung 3.22}$$

mit: I = Tunnelstrom

$f(E)$ = Fermi-Funktion

U = an die Probe angelegte Spannung

M_{sp} = Tunnelmatrixelement zwischen den ungestörten elektronischen Zuständen der Spitze (ψ_s) und der Probe (ψ_p)

E_s = Energie des Zustandes ψ_s bei Abwesenheit eines Tunnelstroms

E_p = Energie des Zustandes ψ_p bei Abwesenheit eines Tunnelstroms

Die Delta-Funktion $\delta(E_p - E_s)$ besagt, dass die tunnelnden Elektronen ihre ursprüngliche Energie beibehalten und damit elastisch tunneln. Das zentrale Problem bei der Ermittlung des Tunnelstroms nach Bardeen's Ansatz [67] stellt die Berechnung des Tunnelmatrixelementes M_{sp} dar, für welches gemäß *Gleichung 3.23* gilt:

$$M_{sp} = \frac{-\hbar^2}{2m} \int dS * (\psi_s^* \nabla \psi_p - \psi_p \nabla \psi_s^*) \quad \text{Gleichung 3.23}$$

mit: ∇ = Nabla-Operator

Das Integral wird über eine komplett in der Vakuum-Potentialbarriere liegende Fläche gebildet, der Ausdruck in Klammern kann als Stromdichte j_{sp} zwischen Spitze und Probe interpretiert werden. Zur Lösung von *Gleichung 3.23* sind explizite Ausdrücke für die Wellenfunktionen von Spitze (ψ_s) und Probe (ψ_p) erforderlich. Im Allgemeinen ist jedoch die atomare Struktur der Spitze nicht bekannt, so dass zur endgültigen Berechnung des Tunnelstroms I die Wellenfunktion der Spitze modellhaft beschrieben werden muss [64, 68].

Tersoff und Hamann [69, 70] wandten als erste Bardeen's Transfer-Hamilton-Ansatz auf das STM an und ersetzten die Spitze durch ein einziges Spitzenatom (*Abbildung 3.15*). In diesem einfachen Model wurde für das Spitzenatom sphärische Symmetrie angenommen und der entsprechenden Wellenfunktion wurde s-Orbitalcharakter zugeschrieben (Drehimpulsquantenzahl $l=0$; Winkelabhängigkeit der Kugelfunktion fällt weg, Kugelsymmetrie der Wellenfunktion resultiert).

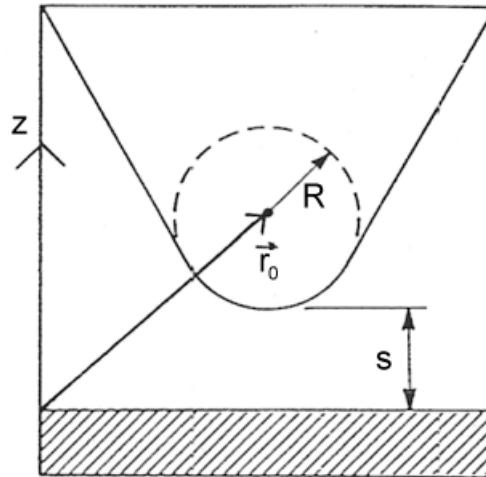


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der im Tersoff-Hamann Modell verwendeten Tunnelgeometrie. Ausgegangen wird von einer sphärischen STM-Spitze mit dem Krümmungsradius R , und dem Krümmungszentrum r_0 . s gibt den Abstand zwischen angenäherter Spitze und Oberfläche (schraffierte Fläche) an; die z -Richtung verläuft entlang der Oberflächennormale [69].

In einem ersten Schritt formulierten Tersoff und Hamann *Gleichung 3.22* für die vereinfachende Annahme niedriger Temperaturen und kleiner angelegter Spannung um und erhielten den in *Gleichung 3.24* aufgeführten Ausdruck für den Tunnelstrom I .

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} U \sum_{s,p} |M_{sp}|^2 \delta(E_p - E_F) * \delta(E_s - E_F) \quad \text{Gleichung 3.24}$$

mit: E_F = Fermi-Niveau

Durch die vereinfachende Annahme des s -Orbitalcharakters der Spitzen-Wellenfunktion lässt sich *Gleichung 3.24* zu *Gleichung 3.25* umformen:

$$I \propto U * n_s(E_F) * \exp(2\chi R) * \sum_p |\psi_p(r_0)|^2 \delta(E_p - E_F) \quad \text{Gleichung 3.25}$$

mit: $n_s(E_F)$ = Zustandsdichte am Fermi-Niveau der Spitze

R = effektiver Spitzenradius

r_0 = Zentrum der Spitzenkrümmung

χ = Abklingrate, mit $\chi = (2m\phi)/\hbar$

ϕ = effektive lokale Höhe der Potentialbarriere

Der in *Gleichung 3.25* angegebene Summenausdruck kann, *Gleichung 3.26* entsprechend, als die lokale Zustandsdichte (Local Density of States, LDOS) der Probenoberfläche am Fermi-Niveau E_F interpretiert werden.

$$n_p(E_F, r_0) = \sum_p |\psi_p(r_0)|^2 \delta(E_p - E_F) \quad \text{Gleichung 3.26}$$

Dieses entspricht der Ladungsdichte elektronischer Zustände am Fermi-Niveau, bezogen auf das Zentrum der Spitzenkrümmung r_0 der effektiven Spitze. Demnach spiegeln die bei niedriger angelegter Spannung im CCI-Modus aufgenommenen STM-Bilder im Grunde Konturaufnahmen konstanter Oberflächen-LDOS am Fermi-Niveau wider. Da die Wellenfunktionen ψ_v in z-Richtung senkrecht zur Oberfläche in Richtung Vakuum exponentiell abklingen, gilt entsprechend *Gleichung 3.27*:

$$|\psi_v(r_0)|^2 \propto \exp[-2\chi(s + R)] \quad \text{Gleichung 3.27}$$

mit: s = Abstand zwischen Probenoberfläche und STM-Spitze

Daraus folgend ergibt sich wiederum für den nach *Gleichung 3.25* formulierten Tunnelstrom I , unter Berücksichtigung von *Gleichung 3.27*, eine exponentielle Abhängigkeit von dem Abstand s (*Gleichung 3.28*) [64, 68, 69, 70]:

$$I \propto \exp(-2\chi s) \quad \text{Gleichung 3.28}$$

Obwohl das von Tersoff und Hamann entwickelte einfache Modell weitläufig eingesetzt wird, kann es für den Fall hoher angelegter Spannungen oder bei der Annahme winkelabhängiger Wellenfunktionen (Drehimpulsquantenzahl $l \neq 0$) der STM-Spitze nicht mehr direkt angewendet werden.

Im Folgenden werden zuerst die Auswirkungen einer endlichen an die Probe angelegten Spannung auf die *Gleichung 3.22* und *Gleichung 3.23* diskutiert. Der Spannungseinfluss U findet sich zum einen in der Summierung über alle zum Tunnelstrom beitragenden Zustände. Zum anderen kann aus einer endlichen Spannung sowohl eine Verzerrung der Spitzen (ψ_s)- und Proben (ψ_p)- Wellenfunktionen als auch eine Modifizierung der Energieeigenwerte E_s und E_p resultieren [71]. Die Herleitung der verzerrten Wellenfunktionen und Energieeigenwerte ist jedoch problematisch, so dass in erster Näherung die unverzerrten Wellenfunktionen und Energieeigenwerte bei einer angelegten Spannung von Null Volt

verwendet werden. Daraus folgend spiegelt sich die Voraussetzung einer endlichen angelegten Spannung U in einer Verschiebung der Energie der unverzerrten Oberflächen-Wellenfunktionen, beziehungsweise Zustandsdichten relativ zur Spitze, um den Betrag eU wider. Bei Verwendung dieser Näherung ergibt sich für den Tunnelstrom I die *Gleichung 3.29*, welche eine Verallgemeinerung der von Tersoff und Hamann für den Fall geringer angelegter Spannung formulierten *Gleichung 3.25* darstellt.

$$I \propto \int_0^{eU} n_s(\pm eU \pm \xi) * n_p(\xi, r_0) d\xi \quad \text{Gleichung 3.29}$$

mit: ξ = vom Fermi-Niveau E_F gemessene Energie E ; ($\xi = E - E_F$)
 $n_s(\xi)$ = Zustandsdichte der Spitze
 $n_p(\xi, r_0)$ = Zustandsdichte der Probenoberfläche, abgeschätzt am Zentrum der Spitzenkrümmung r_0 der effektiven Spitze

In Anlehnung an *Gleichung 3.26* ergibt sich für den Ausdruck $n_p(\xi, r_0)$, unter Berücksichtigung der *Gleichung 3.27*, der in *Gleichung 3.30* aufgeführte Ausdruck:

$$n_p(\xi, r_0) \propto n_p(\xi) * \exp \left\{ -2(s+R) \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\phi_s + \phi_p}{2} + \frac{eU}{2} - \xi \right) \right]^{1/2} \right\} \quad \text{Gleichung 3.30}$$

mit: ϕ_s = Austrittsarbeit der Spitze
 ϕ_p = Austrittsarbeit der Probenoberfläche

Die in *Gleichung 3.27* angegebene Abklingrate χ wurde in *Gleichung 3.30* durch den in eckigen Klammern stehenden Ausdruck ersetzt. Gemäß *Gleichung 3.31* entspricht der gesamte Exponentialterm in *Gleichung 3.30* wiederum dem energie- und spannungsabhängigen Transmissionskoeffizienten $T(\xi, eU)$.

$$T(\xi, eU) = \exp[-2\chi(s+R)] = \exp \left\{ -2(s+R) \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\phi_s + \phi_p}{2} + \frac{eU}{2} - \xi \right) \right]^{1/2} \right\} \quad \text{Gleichung 3.31}$$

mit: $T(\xi, eU)$ = Transmissionskoeffizient; abhängig von Energie ξ und angelegter Spannung U

Letztendlich lässt sich für den Tunnelstrom I Gleichung 3.32 formulieren.

$$I \propto \int_{-eU}^{eU} n_s(\pm eU \mp \xi) * n_p(\xi) * T(\xi, eU) d\xi \quad \text{Gleichung 3.32}$$

Nach Gleichung 3.31 und Gleichung 3.32 werden Änderungen des Tunnelmatrixelements M durch die Modifizierung der Abklingrate χ ausgedrückt. So spiegelt sich auch die Abhängigkeit des Tunnelmatrixelements von der Energie E und der an der Probe angelegten Spannung U über die Abhängigkeit der Abklingrate von den beiden Parametern wider. Sollen weitere mögliche, den Transmissionskoeffizienten beeinflussende Effekte berücksichtigt werden, so kann dies über eine genauere Approximation der Abklingrate erfolgen [64].

Als nächstes wird auf die von Tersoff und Hamann vorausgesetzte Näherung des s-Orbitalcharakters des Spitzenatoms eingegangen. Häufig werden STM-Spitzen aus Wolfram oder einer Platin-Iridium Legierung hergestellt. Bei diesen Materialien wird die Zustandsdichte am Fermi-Niveau allerdings deutlich durch d-Zustände dominiert (Tabelle 3.4), so dass diese entsprechend berücksichtigt werden müssen. Zwar wurde diskutiert, ob eine Einbeziehung der d-Zustände sinnvoll ist, da diese Zustände deutlich schneller abklingen als s-Zustände, und ihr Einfluss auf den Tunnelstrom aufgrund geringerer Transmissionswahrscheinlichkeiten daher kleiner sein sollte. Allerdings bezieht sich dieser Sachverhalt so nur auf freie Atome, wohingegen die Situation bei d-Zuständen einer Wolfram-Oberfläche vollkommen anders sein kann.

Tabelle 3.4: Zusammensetzung der elektronischen Zustandsdichte am Fermi-Niveau für häufig verwendete STM-Spitzenmaterialien [72].

	Wolfram	Platin	Iridium
s-Zustand	3,1%	0,8%	0,9%
d-Zustand	85,0%	98,0%	96,0%

So wurden von Chen [72] sowohl theoretisch als auch experimentell stark lokalisierte d_{z^2} -Oberflächenzustände auf einer W(100)-Oberfläche gefunden, die wesentlich weiter in das Vakuum reichen als die 6s- und 5d-Zustände von atomarem Wolfram. Auf entsprechende Ergebnisse stießen auch Ohnishi und Tsukada [73, 74]. Sie modellierten STM-Spitzen anhand unterschiedlicher Wolfram-Cluster und führten Berechnungen zur Ermittlung der

elektronischen Zustände durch. Dabei wiesen auch ihre Ergebnisse am Spitzenatom nahe des Fermi-Niveaus auf freie Bindungszustände mit d_{z^2} -Charakter hin.

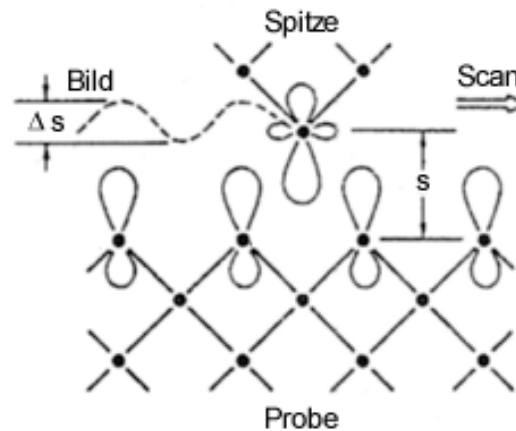


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung des Abrasterungsvorgangs einer Probenoberfläche. Für die Tunnelspitze ist ein lokalisiertes d_{z^2} -Zustand angenommen worden, die Oberflächenzustände sind mit p_z -Charakter angedeutet [75].

Die Relevanz des Zustandes am Scheitelatom der STM-Spitze für die Aufnahme von STM-Bildern im CCI-Modus soll anhand des in *Abbildung 3.16* schematisch dargestellten Mechanismus erläutert werden. Gemäß der Abbildung rastert ein freier Bindungszustand (hier d_{z^2}) am Scheitelatom der STM-Spitze über eine zweidimensionale Anordnung von atomähnlichen Zuständen (hier p_z) auf der Probenoberfläche. Aufgrund der Überlappung zwischen dem freien Bindungszustand des STM-Spitzenatoms und den Oberflächenzuständen bildet sich eine von der relativen Position des Spitzenzustandes zu dem Probenzustand abhängige Tunnelleitfähigkeit. Die Korrigationsamplitude Δs wiederum hängt sowohl von der räumlichen Verteilung der Oberflächenzustände, als auch von der Art der Oberflächen- und Spitzenzustände ab. Der Einfluss des letzteren Faktors auf Δs wird anhand *Abbildung 3.17* deutlich. Die Spitzenzustände reichen, bedingt durch die Form der Orbitale, unterschiedlich nahe an die Oberfläche heran, wodurch die lokale Zustandsdichte in unterschiedlichen Abständen von der Probe gemessen wird. Da die Zustandsdichte exponentiell ins Vakuum abfällt, wirkt sich dies entsprechend stark auf die Korrigationsamplitude aus.

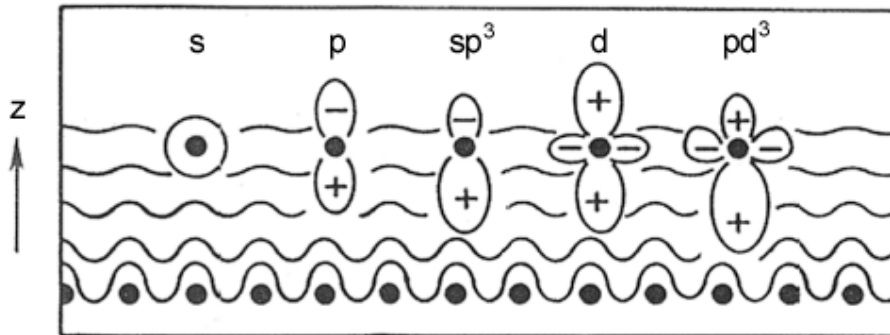


Abbildung 3.17: Abhängigkeit der Korrugationsamplitude Δs von den Spitzenzuständen. Bei gegebenen Oberflächenzuständen würde Δs in der Reihenfolge $s < p_z < d_z$ zunehmen [75].

Für die Bestimmung des Tunnelstroms nach den *Gleichung 3.22* und *Gleichung 3.23* muss demzufolge das Tunnelmatrixelement M_{sp} für solche Scheitelatome bestimmt werden, deren Wellenfunktionen winkelabhängig sind (Drehimpulsquantenzahl $l \neq 0$) und somit keine Kugelsymmetrie mehr aufweisen. Chen [72] zeigte, dass das Tunnelmatrixelement für höhere Spitzenorbitale durch eine im Folgenden beschriebene „Ableitungsregel“ ermittelt werden kann: Wird die Winkelabhängigkeit der Wellenfunktion der Spitze in Form von x , y und z geschrieben, und diese anschließend durch die in *Gleichung 3.33* angegebenen Ausdrücke, angewendet auf die Wellenfunktion der Probe am Ort der Tunnelspitze, ersetzt, so ergeben sich die Tunnelmatrixelemente in der Tersoff-Hamann Näherung für Tunnelspitzen mit beliebigem Orbitalcharakter.

$$x \rightarrow \partial / \partial x$$

$$y \rightarrow \partial / \partial y$$

$$z \rightarrow \partial / \partial z$$

Gleichung 3.33

Demzufolge ist das Tunnelmatrixelement bei angenommenem p_z -Tunnelspitzenorbital entsprechend *Gleichung 3.33* proportional zu der z -Ableitung der Oberflächenwellenfunktion am Mittelpunkt r_0 des Spitzenscheitelatoms. In *Tabelle 3.5* sind einige, nach der Ableitungsregel erhaltene Tunnelmatrixelemente aufgeführt.

Tabelle 3.5: Tunnelmatrixelemente nach der „Ableitungsregel“ von Chen [72].

Zustand	Tunnelmatrixelement \propto Wert bei r_0
s	Ψ_p
p_x	$\partial\Psi_p/\partial x$
p_z	$\partial\Psi_p/\partial z$
d_{zx}	$\partial\Psi_p/\partial z \partial x$
$d_{x^2-y^2}$	$(\partial^2\Psi_p/\partial x^2) - (\partial^2\Psi_p/\partial y^2)$

Werden für die Probenoberfläche ebenfalls atomähnliche Zustände angenommen, so kann die Leitfähigkeitsverteilung $\sigma(r)$ auf Grundlage der Ableitungsregel abgeschätzt werden [75]. Entsprechende Ergebnisse für einige Kombinationen unterschiedlicher Spitzen- und Oberflächenzustände sind in *Tabelle 3.6* aufgeführt.

Tabelle 3.6: Leitfähigkeitsverteilungsfunktionen für unterschiedliche Spitzen- und Oberflächenzustandskombinationen. Es gilt: $\cos\theta = z/r$ [72].

Spitzenzustand	Oberflächenzustand	Leitfähigkeitsverteilung
s	s	$\exp(-2\chi r)$
s	p	$\cos^2\theta \exp(-2\chi r)$
s	d	$(\cos^2\theta - 1/3)^2 \exp(-2\chi r)$
p	s	$\cos^2\theta \exp(-2\chi r)$
p	p	$\cos^4\theta \exp(-2\chi r)$
p	d	$(\cos^2\theta - 1/3)^2 \cos^2\theta \exp(-2\chi r)$
d	d	$(\cos^2\theta - 1/3)^4 \exp(-2\chi r)$

Anhand *Tabelle 3.6* wird deutlich, dass sich die Leitfähigkeitsverteilung für Spitzen- und Oberflächenzustände mit s-Charakter in Übereinstimmung mit *Gleichung 3.28* proportional zu $\exp(-2\chi r)$ verhält. Für alle anderen Zustandskombinationen ist $\sigma(r)$ abhängig von $\cos\theta = z/r$. Zudem geht aus *Tabelle 3.6* hervor, dass die Vertauschung von Spitzen- und Oberflächenzuständen keinen Einfluss auf die Leitfähigkeitsverteilung hat (*Abbildung 3.18*). Diese auf Chen [76] zurückgehende Regel wird auch als Reziprozitätsprinzip bezeichnet.

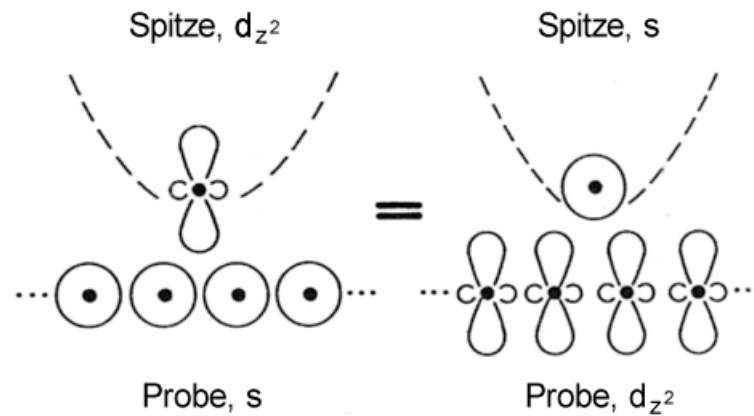


Abbildung 3.18: Reziprozitätsprinzip nach Chen [76]. Eine Vertauschung von Spitzen- und Oberflächenzuständen hat keinen Einfluss auf die Leitfähigkeitsverteilung.

Lang [77] führte Tunnelstromberechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie durch und verwendete zwei mit jeweils einem adsorbierten Atom versehene Metallelektroden als Modell. Er simulierte die Abrasterung, indem er das eine adsorbierte Atom (Spitze) an dem anderen (Probe) vorbeizog und die resultierende vertikale Spitzenauslenkung (CCI-Modus) in Abhängigkeit zu der lateralen Position berechnete.

Die Ergebnisse für Natrium als Spitzenatom und Na, S und He als Probe sind in *Abbildung 3.19* dargestellt. Bemerkenswert ist die negative Spitzenauslenkung im Falle von Helium als auf der Metalloberfläche adsorbiertem Atom. Die abgeschlossene Valenzschale des He-Atoms besitzt im Vergleich zu dem Fermi-Niveau eine deutlich geringere Energie und schiebt aufgrund von Polarisierungseffekten metallische Zustände weg von E_F . Als Konsequenz daraus wird die Zustandsdichte am Fermi-Niveau verringert, der Tunnelstrom würde demzufolge abnehmen, und der im CCI-Modus betriebene Regelkreis wirkt dem durch eine Verschiebung der Spitze hin zu der Metalloberfläche entgegen. Dieses Beispiel verdeutlicht, dass in topographischen STM-Bildern auftretende Erhebungen oder Vertiefungen nicht zwangsläufig auf das Fehlen oder Vorhandensein von Oberflächenatomen schließen lassen [64, 77].

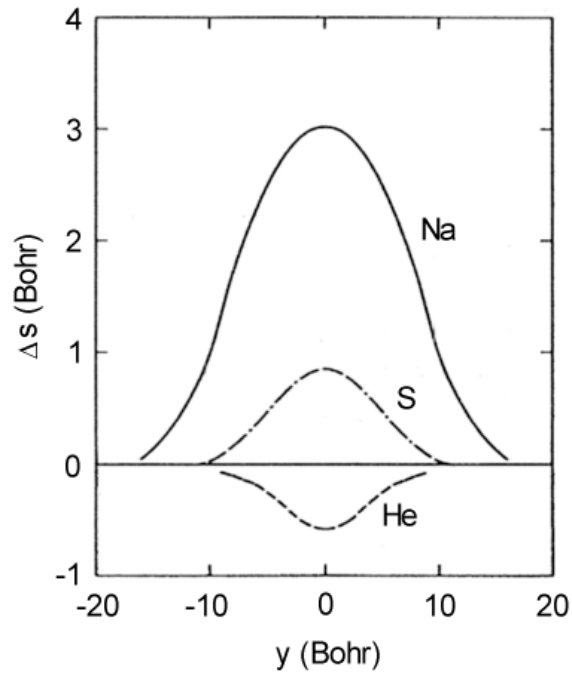


Abbildung 3.19: Nach Lang [77] berechnete Änderung der Tunnelspitzenauslenkung (CCI-Modus) in Abhängigkeit der untersuchten Probenatome Na, S und He, aufgetragen gegen die laterale Position.

Chen [76] diskutierte den Einfluss von ($m \neq 0$)-Orbitalen auf Topographiebilder. Werden zum Beispiel die miteinander entarteten p_x - und p_y -Zustände betrachtet, so ergibt sich eine torusartige Elektronendichteverteilung. Wird diese nun zu der Abrasterung einer Metalloberfläche mit lokalen Zustandsdichtemaxima direkt über den Atompositionen eingesetzt, so kommt es genau dann zu einer minimalen Überlappung zwischen den jeweiligen Wellenfunktionen (und dementsprechend zu einem minimalen Tunnelstrom), wenn sich Spitzen- und Probenatom direkt übereinander befinden. Die maximale Überlappung hingegen ergibt sich, wenn Spitzen- und Probenatom zueinander versetzt positioniert sind. Das resultierende Topographiebild weist eine Antikorrugation auf, bei der die Atome als Senken und die Lücken als Erhebungen zu erkennen sind.

3.2.4 Nanopositionierung unter Verwendung eines STM

Ein weiteres Einsatzgebiet für die Rastertunnelmikroskopie stellt neben der Erstellung topographischer Oberflächenaufnahmen auch die Manipulierung einzelner Atome und Moleküle dar. Die ersten Nanopositionierungsexperimente wurden von Eigler und Schweizer durchgeführt [78]. Ihnen gelang, unter UHV-Bedingungen und bei tiefen Temperaturen, die gezielte Positionierung einzelner, auf einer Ni(110)-Oberfläche adsorbierter Xenonatome

unter Verwendung eines STM. Bei dem von ihnen angewendeten Verfahren erfolgt zunächst die genaue Positionierung der STM-Spitze über dem zu bewegenden Atom. In einem nächsten Schritt wird die Spitze durch zum Beispiel Erhöhung des Tunnelstroms an das zu bewegende Atom angenähert, die auf van-der-Waals-Kräfte beruhende Wechselwirkung nimmt zu. Sind die Wechselwirkungskräfte stark genug ausgeprägt, lässt sich das Atom simultan mit der Messspitze auf die gewünschte Position verschieben. Anschließend wird die STM-Spitze zurückgezogen, die Wechselwirkungskräfte reduzieren sich und das Atom verbleibt an seiner neuen Position.

Auch Metallatome lassen sich in einem ähnlichen Verfahren auf metallischen oder ultradünnen oxidischen Schichten verschieben. Die STM-Spitze rastert zu diesem Zweck mit schrittweise erhöhtem Tunnelstrom solange über das zu bewegende Teilchen, bis die Spitzen-Deposit Wechselwirkungen ausreichen, das Teilchen hinter der Spitze herzuziehen. Wird der Tunnelstrom reduziert entfernt sich die Spitze von dem Atom, die Wechselwirkungskräfte nehmen ab und das Teilchen verbleibt an seiner neuen Position [61]. Das in *Abbildung 3.20* dargestellte topographische Bild einer durch Nanopositionierung arrangierten Ringstruktur stellt ein schönes Beispiel einer komplex Nanopositionierung von 48 Eisenatomen auf einer Cu(111)-Oberfläche dar [79].



Abbildung 3.20: Topographische Oberflächenaufnahme (CCI-Modus) einer durch Nanopositionierung entstandenen Ringstruktur, bestehend aus 48 Fe-Atomen auf einer Cu(111)-Oberfläche. Der Ring mit einem Durchmesser von $142,6\text{\AA}$ umschließt eine stehende Oberflächenwelle, gebildet aus sp-ähnlichen Cu(111)-Oberflächenzuständen [79].

Bei der Verschiebung von Metallteilchen auf der Oberfläche wird deren Bindung zu dem Substrat nicht gebrochen, da lediglich die Diffusionsbarriere, nicht aber die eigentliche Bindungsenergie überwunden werden muss. Dessen Wert beträgt in erster Näherung cirka ein

Zehntel der Bindungsenergie und kann, je nach Deposit und Substrat, bereits durch Raumtemperatur überwunden werden. Demzufolge werden Manipulationsexperimente mit dem STM in der Regel bei sehr tiefen Temperaturen von unter 10K, erzielt durch zum Beispiel Einkühlung mit flüssigem Helium, durchgeführt.

4 Charakterisierung des Aluminiumoxidfilms

Die Struktur des im Rahmen dieser Dissertation als Modellkatalysator verwendeten dünnen Aluminiumoxidfilms, aufgewachsen auf einem NiAl(110)-Einkristall, hat entscheidenden Einfluss auf das Adsorptions- und Reaktionsverhalten geträgerter Metallpartikel. Daher sind genaue Kenntnisse der Struktur und der sich daraus ableitenden Eigenschaften für die Interpretation der auf solchen Trägern gewonnenen Daten von entscheidender Bedeutung. Aus diesem Grunde wird die Struktur des oxidischen Substrats im Folgenden näher erläutert.

Erste Untersuchungen bezüglich der Interaktion eines NiAl(110)-Einkristalls mit Sauerstoff bei 300K wurden von Isern und Castro [80] unter Verwendung von LEED (Low Energy Electron Diffraction) und AES (Auger Electron Spectroscopy) als Analyseverfahren durchgeführt. Ihre Experimente ergaben unter anderem, dass dosierter Sauerstoff selektiv Aluminium, nicht aber Nickel oxidiert. Zudem kann der NiAl(110)-Einkristall nach Ausbildung einer dünnen Aluminiumoxidschicht keinen weiteren Sauerstoff mehr aufnehmen, da der gebildete, amorphe Film weiteren O₂-Transport hin zu dem NiAl-Kristall inhibiert.

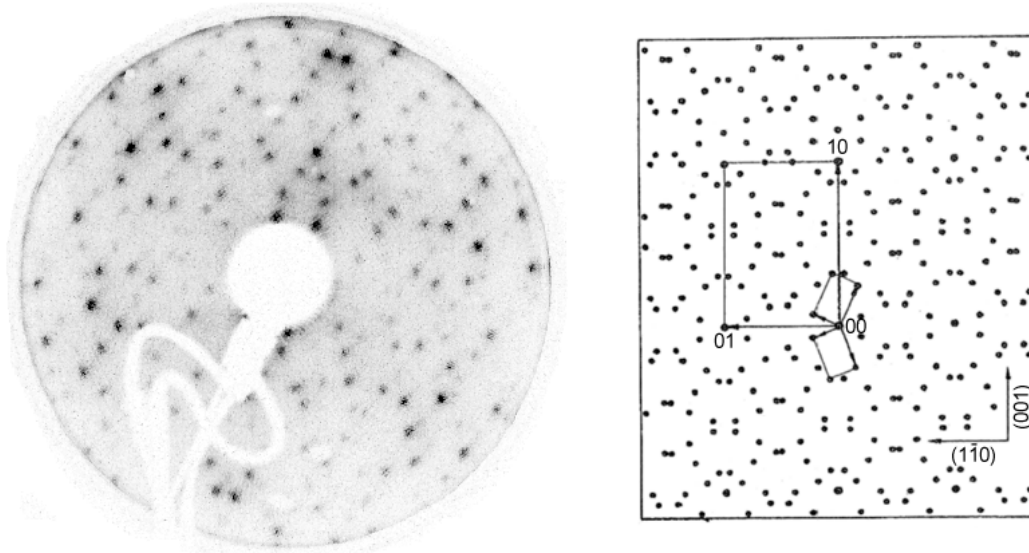


Abbildung 4.1: Invertiert dargestellte LEED-Aufnahme (65eV) eines auf einem NiAl(110)-Einkristall gezüchteten Aluminiumoxidfilms (links; Präparation siehe Kapitel 2.3). Die jeweiligen Einheitszellen im reziproken Raum, die große Zelle ist dem Substrat und die beiden kleinen dem Al₁₀O₁₃-Film zuzuordnen, sind in der rechten Schemazeichnung abgebildet [4].

Jaeger *et al.* [4] oxidierten einen NiAl(110)-Einkristall unter Zugabe von 1200L O₂ bei 550K und heilten die amorphe Aluminiumoxidschicht bei einer Temperatur von 1200K aus. LEED-Aufnahmen (*Abbildung 4.1*) des resultierenden Films deuteten auf eine geordnete, komplexe Struktur hin, für welche die Autoren unter Verwendung weiterer Analyseverfahren wie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), AES, XPS und ARUPS (Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) nachfolgend beschriebenes Modell entwickelten. Die Einheitszelle des gebildeten Aluminiumoxidfilms ist im Vergleich zu der des Substrats deutlich größer, sie umfasst 32 Al- und 48 O-Atome, und ist relativ zu ihr um circa 24° gedreht. Die Struktur des Films ähnelt der einer α -Al₂O₃(0001) beziehungsweise einer γ -Al₂O₃(111) Oberfläche und ist strikt zweidimensional. Gemäß AES [80], XPS und ARUPS Untersuchungen beträgt die Schichtdicke circa 0,5nm und würde somit auf zwei Al-O Doppellagen hinweisen, wobei die Sauerstoffschicht eine quasi-hexagonale Struktur ausbildet. In Reaktivitätsuntersuchungen bei Temperaturen bis zu 800K unter Verwendung unterschiedlicher Moleküle erwies sich der Aluminiumoxidfilm als äußerst inert. Hieraus schlossen die Autoren auf eine Sauerstoffterminierung des Films und nahmen dementsprechend eine NiAl(110)-Al-O-Al-O Schichtreihenfolge an. Jaeger *et al.* [4] diskutierten zudem das Vorhandensein einer möglichen, auf das nach Oxidation noch verbleibende Nickel zurückzuführende Grenzflächenschicht zwischen NiAl(110) und dem Aluminiumoxidfilm. Da ihre Daten allerdings weder auf gebildete NiO- oder NiAl₂O₄-Spezies noch auf elementares Nickel hindeuteten, gingen sie letztlich nicht von der Bildung einer Grenzflächenschicht aus. Stattdessen vermuteten sie, dass sich nach selektiver Oxidation des Aluminiums noch verbleibendes Nickel in dem NiAl(110)-Einkristall löst.

Libuda *et al.* [81] führten Untersuchungen an dem auf NiAl(110) aufgewachsenen Aluminiumoxidfilm durch und bestätigten unter anderem sowohl die Sauerstoffterminierung des Films als auch die verzerrt hexagonale Struktur der obersten Oxidschicht. HREELS-Untersuchungen (High Resolution EELS) wiesen indes eher auf eine γ -Al₂O₃ als α -Al₂O₃ ähnliche Struktur hin. Das Hauptaugenmerk der Autoren galt allerdings einer genaueren Charakterisierung der Defektstruktur sowie einer möglichen Grenzflächenschicht zwischen dem Film und dem NiAl(110)-Einkristall.

Anhand der unter Verwendung von SPA-LEED (Spot Profile Analysis LEED) und STM erhalten Resultate identifizierten Libuda *et al.* [81] eine Grenzflächenschicht zwischen der NiAl(110)-Oberfläche und der darüber liegenden Oxidschicht. Das von ihnen vorgeschlagene Strukturmodell sieht dabei eine komplex verzerrte NiAl(110)-Oberflächenschicht vor, hervorgerufen durch die darüber befindliche Sauerstofflage.

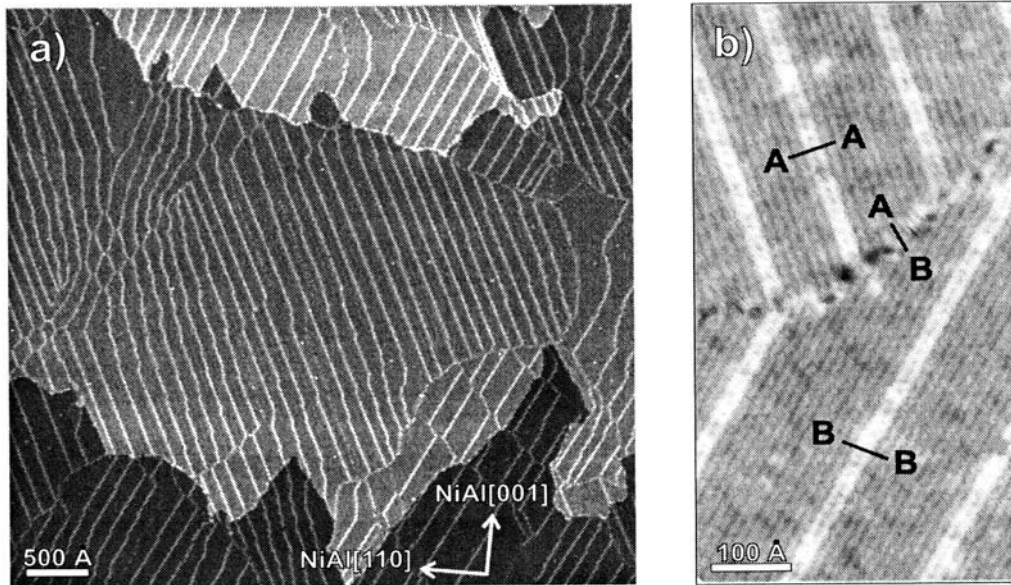


Abbildung 4.2: (a) STM-Aufnahme eines Aluminiumoxidfilms, aufgewachsen auf einem NiAl(110)-Einkristall (CCI, 5000x5000Å); (b) Sowohl die Reflexionsdomänengrenze (A-B) als auch die Antiphasedomänengrenzen (A-A) und (B-B) sind in dem vergrößerten Ausschnitt (CCI, 775x400Å) besonders deutlich zu erkennen [6].

Die Autoren fanden zudem zwei für den Aluminiumoxidfilm charakteristische, in *Abbildung 4.2* dargestellte Defektstrukturen, die Reflexionsdomänengrenze (A-B) und die Antiphasedomänengrenzen (A-A) und (B-B). Erstere bildet sich aufgrund unterschiedlicher azimuthaler Orientierung der Domänen A und B aus (*Abbildung 4.2* und *Abbildung 4.3*), was wiederum auf die zweifache Symmetrie des NiAl(110)-Einkristalls zurückzuführen ist. Letztere Domänengrenzen, in STM-Aufnahmen als häufig parallel zu anderen APDBs (Antiphase Domain Boundary) angeordnete, hervortretende Linien zu erkennen, resultieren aus einer lateralen Verschiebung zweier benachbarter Oxidbereiche (*Abbildung 4.2*). Neben diesen Liniendefekten befinden sich zudem eine gewisse Anzahl an Punktdefekten auf dem Aluminiumoxidfilm (cirka 10^{13} cm^{-2}), deren Existenz von Adelt *et al.* [82] aus EPR (Electron Paramagnetic Resonance) und Kathodolumineszenz-Untersuchungen abgeleitet wurde.

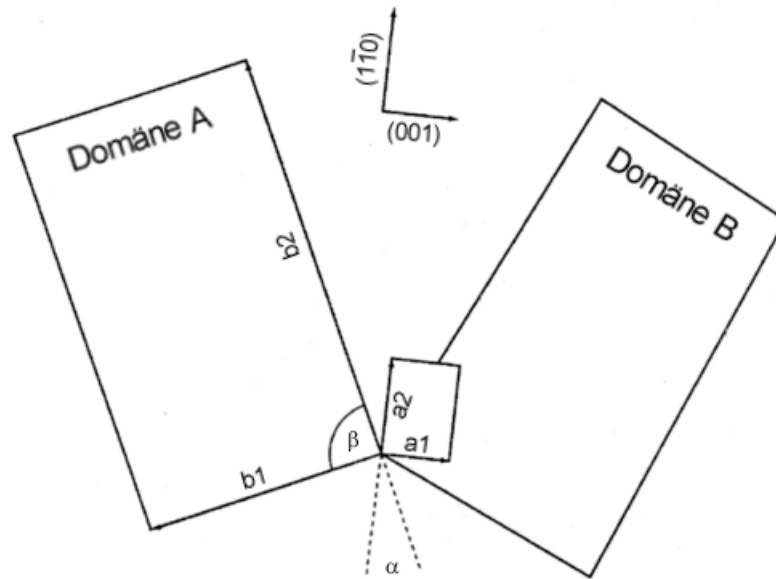


Abbildung 4.3: Schematische Zeichnung der NiAl(110)- und der Oxidfilm-Einheitszellen im Realraum. Einheitszelle Aluminiumoxidfilm: $b_1=10,6\text{\AA}$, $b_2=17,9\text{\AA}$, $\alpha=24,1^\circ$, $\beta=88,6^\circ$. Einheitszelle NiAl(110): $a_1=2,89\text{\AA}$, $a_2=4,08\text{\AA}$ [83].

Kulawik *et al.* [84] untersuchten die Liniendefekte unter Verwendung eines STM bei einer Proben temperatur von 4K. Gemäß ihren Ergebnissen weisen die Reflexionsdomänengrenzen keine geordnete Struktur auf, die APDBs hingegen entstehen gemäß der Autoren durch Einschieben einer zusätzlichen Sauerstoffreihe. Allerdings erfolgt diese Insertierung nur entlang zweier der drei möglichen, durch die quasihexagonale Struktur der Sauerstoffschicht vorgegebenen Richtungen, wobei die resultierende APDB in Abhängigkeit von der jeweiligen Orientierung entweder geradlinig oder zickzackförmig verläuft. Des Weiteren konnten die Autoren nachweisen, dass die eingeschobene Sauerstoffreihe sich bezüglich ihrer geometrischen Höhe nicht von der sie umgebenden Oxidschicht unterscheidet, die scheinbare, vorspannungsabhängige Korrugation der APDBs resultiert demzufolge aus abweichenden elektronischen Eigenschaften.

Stierle *et al.* [85] führten SXR-D-Untersuchungen (Surface X-Ray Diffraction) an dem auf NiAl(110) gezüchteten Oxidfilm durch und entwarfen anhand ihrer Ergebnisse ein Modell des Films. Demzufolge fungiert eine stark verzerrte Doppelschicht hexagonal angeordneter Sauerstoffatome als Grundbaustein des sauerstoffterminierten Aluminiumoxidfilms. Aluminiumionen finden sich mit gleicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit sowohl in den verzerrten Tetraeder- als auch Oktaederlücken. Zudem befinden sich weitere Aluminiumionen geringerer Koordinationszahl an der Metal/Oxid Grenzfläche. Gemäß der Autoren ähnelt die Filmstruktur der $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Struktur, α - und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Strukturen werden hingegen ausgeschlossen. Die Domänenstruktur und die damit einhergehenden lateralen Liniendefekte

resultieren aus dem Wachstum einer hexagonalen Schicht auf einem kubisch-raumzentrierten (110) Substrat. Ferner identifizierten Stierle *et al.* [85] spezielle, in Reihen entlang der NiAl(001)-Richtung angeordnete Sauerstoffatome, welchen eine entscheidende Rolle bei der Reihenanpassung von Sauerstoffschicht und Substrat zukommt.

Neueste Untersuchungen bezüglich der Struktur des auf NiAl(110) aufgewachsenen Aluminiumoxidfilms wurden von Kresse *et al.* [7] durchgeführt. Die Autoren leiteten anhand von STM-Analysen und DFT-Berechnungen (Density Functional Theory) eine genau aufgeklärte Struktur für den Film ab, welche sich, im Gegensatz zu den in vorigen Publikationen veröffentlichten Modellen [4, 81, 85], nicht aus einer Al₂O₃-Stöchiometrie ableitet (*Abbildung 4.4* und *Abbildung 4.5*).

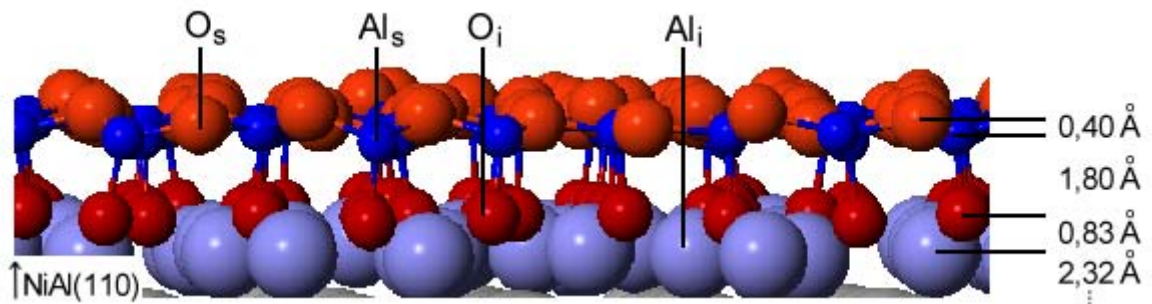


Abbildung 4.4: Von Kresse *et al.* [7] entwickeltes Modell für einen ultradünnen Aluminiumoxidfilm (Seitenansicht), gezüchtet auf einem NiAl(110)-Einkristall. Die Abstände zwischen den jeweiligen Lagen („s“: Oberfläche, „i“: Grenzfläche) können der Grafik entnommen werden; der Abstand von 2,32Å bezieht sich auf die direkt unter der Aluminium-Grenzflächenschicht (Al_i) liegende NiAl-Schicht (nicht eingezeichnet).

Die Sauerstoffeinheitszelle (*Abbildung 4.5*) mit den Abmessungen von 18,01Å x 10,59Å umfasst 16 NiAl Oberflächeneinheiten und beinhaltet 28 Rechteck- und Dreieckstrukturen ausbildende Oberflächensauerstoffatome (O_s). Beinahe koplanar zu den O_s-Atomen (*Abbildung 4.4*) sind 24 Oberflächenaluminiumatome (Al_s) in einer verzerrt hexagonalen Struktur angeordnet. Jeweils 12 der 24 Al_s-Atome befinden sich in von den O_s-Atomen gebildeten Rechtecken, während die verbleibenden 12 Al_s-Atome innerhalb der Dreiecke lokalisiert sind. Die zweite, nahe der Grenzfläche befindliche Sauerstoffschicht der Einheitszelle umfasst 24 O_i-Atome. Letztere sind jeweils unterhalb der 24 Al_s-Atome angeordnet und bilden mit den 28 O_s-Atomen 12 pyramidale und 12 tetraedrische Strukturen aus, deren Spitzen in Richtung Substrat weisen und jeweils eines der 24 Al_s-Atome koordinieren. Die Einheitszelle umfasst zudem 16, über jeweils einem Ni-Atom positionierte

Aluminiumgrenzflächenatome Al_i , welche zu Fünfring-Siebenring Paaren zusammengeslossen sind. Das Al_i -Atom bindet über ein p_z -Valenzelektron an das darunter liegende Nickelatom des NiAl(110)-Films, während die verbleibenden zwei Valenzelektronen an der Bindungsbildung mit dem Oxidfilm beteiligt sind und diesen somit verankern. Anhand des von Kresse *et al.* [7] publizierten Modells lässt sich die Stapelfolge und Stöchiometrie des Aluminiumoxidfilms letztendlich gemäß der Formel $4(Al_4^{+2}O_6^{-2}Al_6^{+3}O_7^{-2})$ beschreiben.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die von Kresse *et al.* [7] publizierte Struktur des Aluminiumoxidfilms zugrunde gelegt.

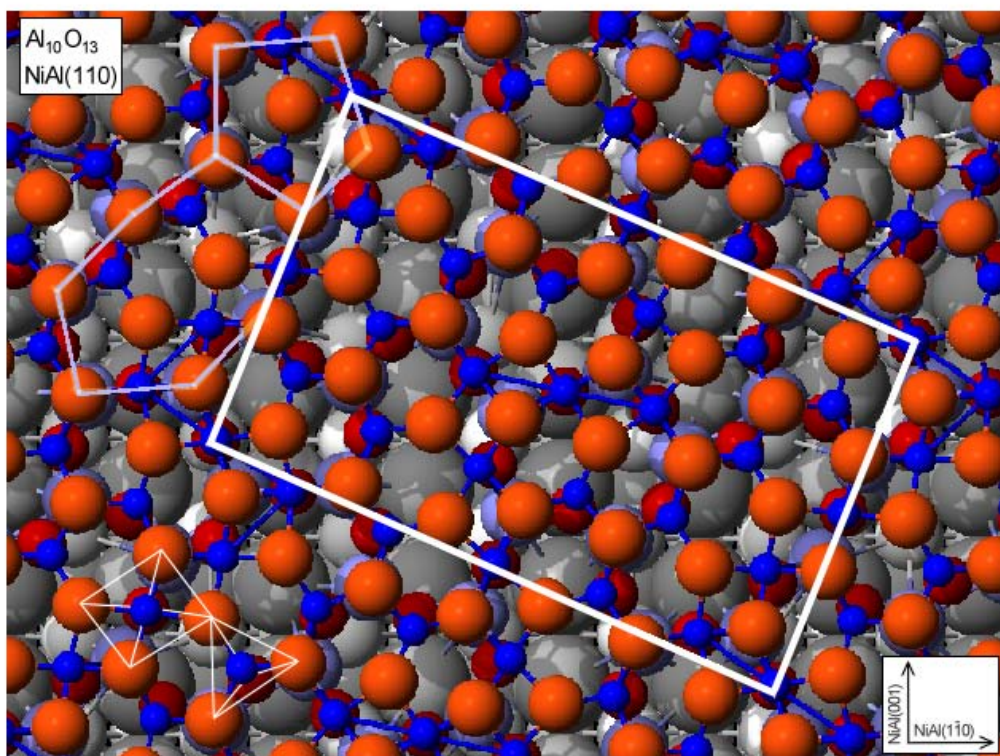


Abbildung 4.5: Modell des ultradünnen Aluminiumoxidfilm (Draufsicht). Die Abmessungen der Einheitszelle (weißes Rechteck) betragen $18,01\text{\AA}$ x $10,59\text{\AA}$; die Al_s -Atome sind zu 50% pyramidal (4 O_s und 1 O_i) und zu 50% tetraedrisch (3 O_s und 1 O_i -Atom) koordiniert. Die Al_i -Atome bilden Fünfring-Siebenring Paare aus [7].

5 Grundlagen der Spektrenanalyse

Häufig gestaltet sich die quantitative, aber auch die qualitative Interpretation von Röntgenphotoelektronenspektren (XP-Spektren) aufgrund sich überlagernder Signale, zum Beispiel hervorgerufen durch Sekundäreffekte, als ausgesprochen schwierig. Um dennoch genauere Informationen aus den Spektren gewinnen zu können, müssen diese häufig entfaltet werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit geschah dies unter Verwendung der kommerziell erhältlichen Kurvenanpassungs-Software „Spectral Data Processor V4.0“ (SDP V4.0) der Firma XPS International [86]. Die Kurvenanpassung innerhalb der Software erfolgt unter Verwendung eines „nichtlineare kleinste Quadrate“-Algorithmus, einem Verfahren, welches die mittlere quadratische Abweichung zwischen Kurvenanpassungsfunktion und Messdaten minimiert.

Die zur Auswertung der Messspektren verwendeten Kurvenanpassungsparameter werden aufgrund der Komplexität des betrachteten Systems in separaten Kapiteln für reinen NiAl(110), Al₁₀O₁₃/NiAl(110), Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) und NiO/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) vorgestellt; die detaillierte Diskussion der Spektren findet sich in Kapitel 6. Grundsätzlich liegen die Ungenauigkeiten der Signalposition bei $\pm 0,1\text{eV}$; die Untergrundkorrektur erfolgte, falls nicht anders angegeben, nach der Shirley-Methode. Grundlagen zur Kurvenanpassung unter Verwendung der Software SDP V4.0 sowie zur Untergrundkorrektur finden sich im Anhang (Kapitel 12.1 und Kapitel 12.2).

5.1 Kurvenanpassung der XP-Spektren des reinen NiAl(110)

Die Charakterisierung des reinen NiAl(110) erfolgt ausschließlich anhand von XP-Spektren der Al2p-, Ni3p- und Ni2p-Zustände. Die ersten beiden Energieniveaus befinden sich in einem Bindungsenergiebereich von 81-59eV, das Ni2p-Energieniveau liegt innerhalb von 880-838eV.

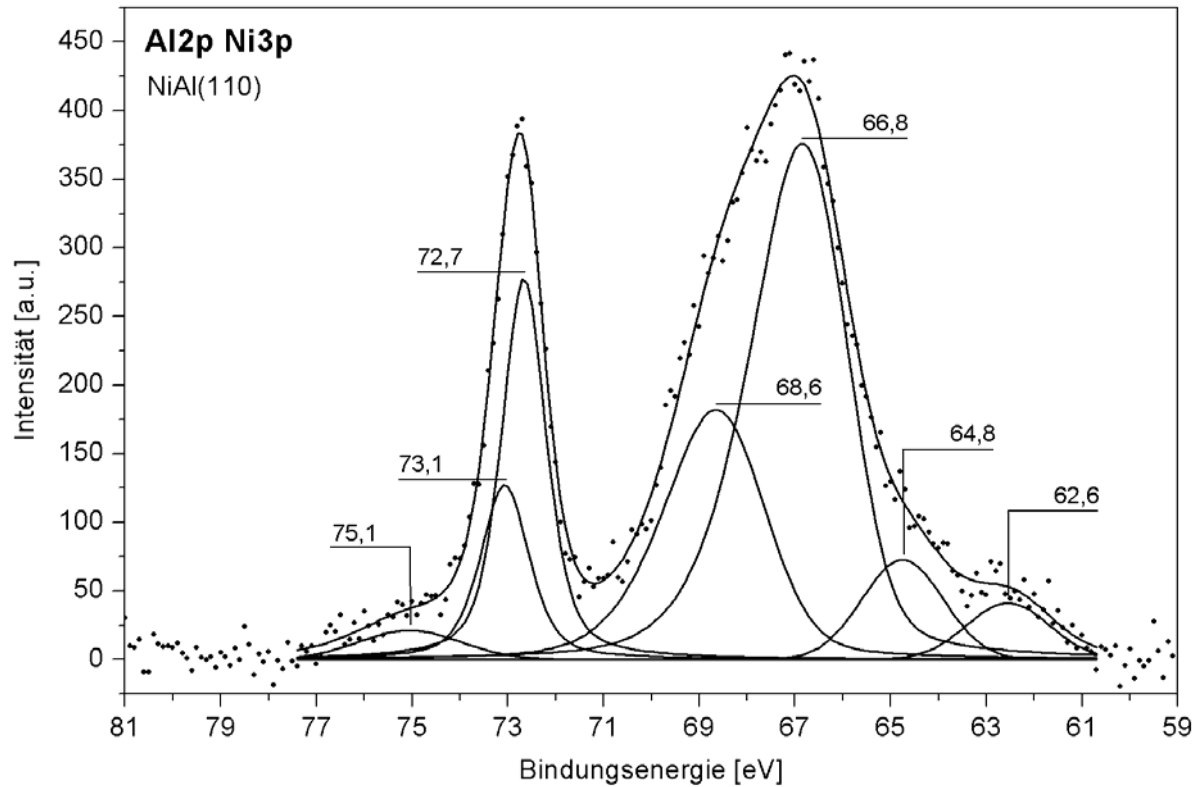


Abbildung 5.1: Kurvenangepasstes, untergrundkorrigiertes Al2p/Ni3p-XP-Spektrum des reinen NiAl(110). Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54° , Anregungsquelle: MgK α , Signalzuordnung siehe Tabelle 5.1.

Dargestellt in *Abbildung 5.1* ist ein kurvenangepasstes XP-Spektrum, aufgenommen in einem Bindungsenergiebereich von 81-59eV. Alle zur Entfaltung verwendeten Parameter sowie aus der Kurvenanpassung resultierenden Werte für Signalpositionen und Flächen sind in der *Tabelle 5.1* zusammengefasst.

Generell spalten alle p-Energieniveaus, in diesem konkreten Fall Al2p und Ni3p, aufgrund von Spin-Bahn Kopplung in einen 3/2- und 1/2-Zustand auf (Kapitel 3.1.1). Das Intensitätsverhältnis der aus den beiden Zuständen resultierenden Signale beträgt 2:1 und wurde dementsprechend bei der Kurvenanpassung festgelegt. Die Energiedifferenz zwischen den aufgespaltenen Signalen ist proportional zu der Spin-Bahn Kopplungskonstante und wurde für Al2p nach Jäger *et al.* [4] auf 0,4eV und für Ni3p auf 1,8eV festgesetzt, wobei letzterer Wert nahezu identisch mit dem von Hüfner *et al.* [87] publizierten Wert von 1,76eV ist. Gemäß Hüfner *et al.* [87] und Feldkamp *et al.* [88] weisen insbesondere die XP-Signale von reinem Nickel eine stark ausgeprägte Asymmetrie auf, dementsprechend beinhalten auch die hier verwendeten Anpassungsfunktionen für Nickelsignale einen Asymmetrieteil. Der genaue Wert sowie alle anderen Parameter für das Gauß-Lorentz-Verhältnis und die

Halbwertsbreite anderer Signale wurden so gewählt, dass die Kurvenanpassung bezüglich der im nächsten Absatz erwähnten Qualitätskriterien optimale Ergebnisse lieferte.

Tabelle 5.1: Kurvenanpassungsparameter der XP-Signale im Bereich 81-59eV BE bei reinem NiAl(110). „^Δ“ : bei der Kurvenanpassung nicht festgelegte Werte, FWHM: Halbwertsbreite des Signals, Asym.: Asymmetrieanteil.

Signal	Position [eV]	FWHM [eV]	Fläche	Asym. [%]	Gauß:Lorentz [%]
Ni3p _{3/2}	66,84 ^Δ	2,4	1080 ^Δ	10	75:25
Ni3p _{1/2}	+1,8 Ni3p _{3/2}	2,5	*0,5 Ni3p _{3/2}	6	75:25
Al2p _{3/2}	72,67 ^Δ	1,1	403 ^Δ	0	50:50
Al2p _{1/2}	+0,4 Al2p _{3/2}	1,2	*0,5 Al2p _{3/2}	0	50:50
Sat.1	64,75	2,0	155 ^Δ	0	100:0
Sat.2	62,55 ^Δ	2,0 ^Δ	89 ^Δ	0	100:0
Al _x O _y	75,07 ^Δ	2,5 ^Δ	57 ^Δ	0	100:0

Als Indikator für die Qualität der Kurvenanpassung ist zum einen die ausgezeichnet mit dem aufgenommenen Spektrum übereinstimmende Gesamtfunktion zu nennen. Zusätzlich ist die Lage des Ni3p_{3/2}-Signals nahezu identisch mit dem von Lui *et al.* [89] für NiAl publizierten Wert von 66,9±0,1eV. Gleiches gilt für das Al2p_{3/2}-Signal, dessen Position von 72,67eV sowohl dem von Lui *et al.* [89] als auch dem von Jaeger *et al.* [4] für NiAl publizierten Wert von 72,7±0,1eV beziehungsweise 72,68eV entspricht. Bei Verwendung von homogenen Proben stellt der Vergleich von Signalfächenintensitäten ein weiteres Qualitätskriterium bezüglich der verwendeten Kurvenanpassungsfunktion dar. Dementsprechend sollte sich das stöchiometrische Ni/Al-Verhältnis von 1:1 in den durch zum Beispiel Sensitivitätsfaktoren (Kapitel 3.1.5) korrigierten Al2p- und Ni3p-Flächen widerspiegeln. Nach Wagner *et al.* [55] betragen die relativen atomaren Sensitivitätsfaktoren für Ni3p = 0,5 und Al2p = 0,185. Division der Ni3p- und Al2p-Flächen durch 0,5 beziehungsweise 0,185 ergeben ein Verhältnis der korrigierten Signalfächen-Werte von 3240:3259, was nahezu exakt einem Ni:Al-Verhältnis von 1:1 entspricht. Das auf bereits oxidiertes Aluminium zurückzuführende Al_xO_y-Signal bei 75,1eV unterstreicht die ausgesprochen hohe und selektive Reaktivität des Aluminiums bezüglich des in dem Restgas vorhandenen Sauerstoffs.

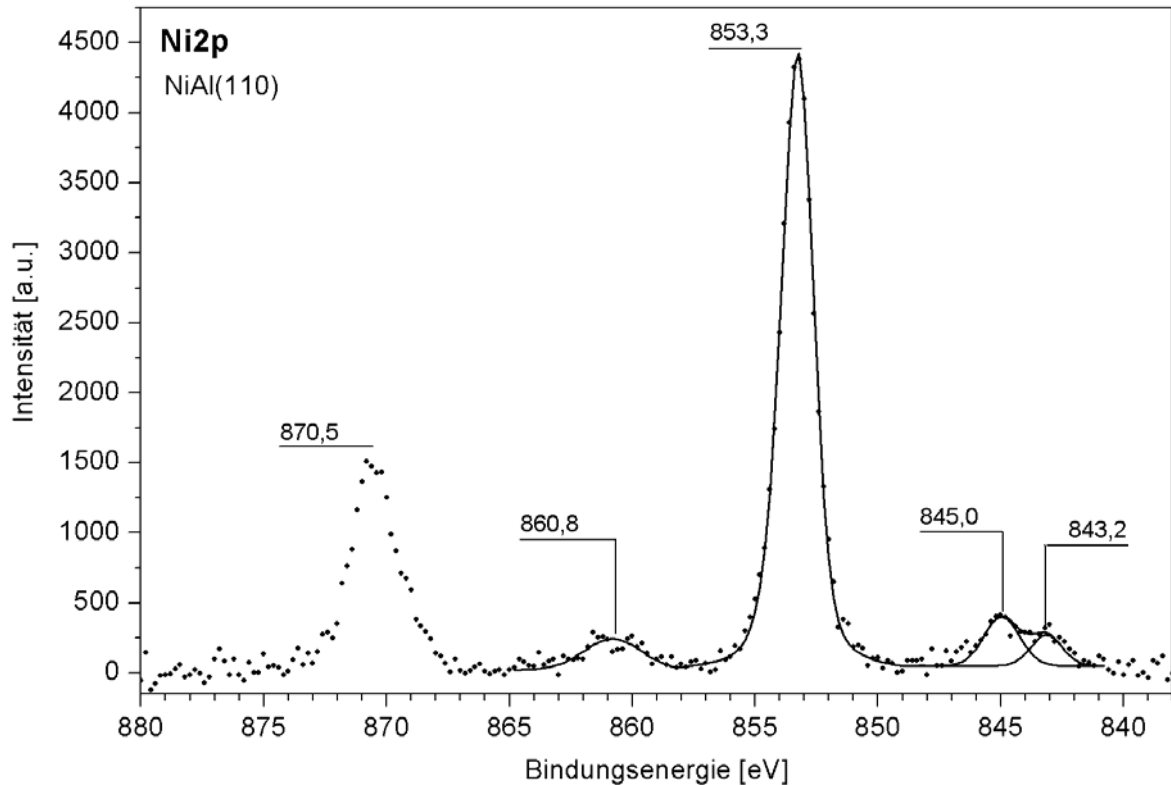


Abbildung 5.2: Kurvenangepasstes, untergrundkorrigiertes Ni2p-XP-Spektrum des reinen NiAl(110). Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54° , Anregungsquelle: $\text{MgK}\alpha$, Signalzuordnung siehe *Tabelle 5.2*.

Dargestellt in *Abbildung 5.2* ist ein kurvenangepasstes XP-Spektrum, aufgenommen in einem Bindungsenergiebereich von 880-838eV. Alle zur Entfaltung verwendeten Parameter sowie aus der Kurvenanpassung resultierenden Werte für Signalpositionen und Flächen sind in der *Tabelle 5.2* zusammengefasst. Wie bereits zuvor bei den Ni3p-Zuständen wurde, gemäß Hüfner *et al.* [87] und Feldkamp *et al.* [88], auch bei dem Ni2p_{3/2}-Zustand ein Asymmetrieanteil in die Entfaltungsfunktion eingebracht. Das dem Ni2p_{1/2}-Niveau zuzuordnende Signal bei 870,48eV wurde nicht kurvenangepasst, da sämtliche Ergebnisse ausschließlich an dem mit deutlich höherer Intensität vorliegenden Ni2p_{3/2}-Signal diskutiert werden.

Die Qualität der Kurvenanpassung zeigt sich in der ausgezeichnet mit dem aufgenommenen Spektrum übereinstimmenden resultierenden Anpassungsfunktion. Zudem stimmt die Lage des Ni2p_{3/2}-Signals mit 853,26eV sehr gut mit der bei Lui *et al.* [89] publizierten Signalposition für NiAl von $853,3 \pm 0,1\text{eV}$ überein. Die beiden Röntgenstrahlungssatelliten Sat.3 und Sat.4 sind auf dem Ni2p_{3/2}-Niveau entstammende Photoelektronen zurückzuführen, deren Anregung durch energiereichere $\text{MgK}\alpha_3$ - und $\text{MgK}\alpha_4$ -Strahlung erfolgte (Kapitel

3.1.3). Sowohl Positionen und Intensitäten beider Satelliten relativ zu dem Ni2p_{3/2}-Signal stimmen sehr gut mit den in *Tabelle 5.4* angegebenen Werten überein. Das Satellitensignal Sat.5/6 setzt sich aus mehreren Signalen zusammen, wurde aber aufgrund der geringen Gesamtintensität des Signals nicht entfaltet. Es beinhaltet zum einen zwei auf das Ni2p_{1/2}-Signal zurückzuführende Röntgenstrahlungssatelliten (zusammengefasst als Sat.5) und einen um circa 6eV zu höherer Bindungsenergie hin verschobenen Shake-up Satelliten (Sat.6) des Ni2p_{3/2}-Signals [47]. Obwohl letzterer Satellit im Falle der hier spektroskopierten Legierung NiAl(110) nur äußerst schwach ausgebildet ist, besitzt er bei Untersuchungen an reinem Nickel eine deutlich höhere Intensität (vergleiche *Abbildung 5.7* und *Tabelle 5.7*).

Tabelle 5.2: Kurvenanpassungsparameter der XP-Signale im Bereich 880-838eV BE bei reinem NiAl(110). „^Δ“ : bei der Kurvenanpassung nicht festgelegte Werte, FWHM: Halbwertsbreite des Signals, Asym.: Asymmetrieanteil.

Signal	Position [eV]	FWHM [eV]	Fläche	Asym. [%]	Gauß:Lorentz [%]
Ni2p _{3/2}	853,24 ^Δ	1,58	8450 ^Δ	4	65:35
Ni2p _{1/2}	870,48 ^Δ				
Sat.3	844,96 ^Δ	1,70	*1,8 Sat.4	0	100:0
Sat.4	843,16 ^Δ	1,50	356 ^Δ	0	100:0
Sat.5/6	860,80 ^Δ	2,76 ^Δ	536 ^Δ	0	100:0

5.2 Kurvenanpassung der XP-Spektren des Systems Al₁₀O₁₃/NiAl(110)

Bei dem System Al₁₀O₁₃/NiAl(110) wurden neben den XP-Spektren in einem Bindungsenergiebereich von 81-59eV und 880-838eV zusätzlich XP-Spektren von dem O1s-Niveau in einem Bindungsenergiebereich von 539-525eV aufgenommen

Dargestellt in *Abbildung 5.3* ist ein kurvenangepasstes XP-Spektrum, aufgenommen in einem Bindungsenergiebereich von 81-59eV. Die zur Entfaltung verwendeten Parameter sowie aus der Kurvenanpassung resultierenden Werte für Signalpositionen und Flächen sind in der *Tabelle 5.3* zusammengefasst.

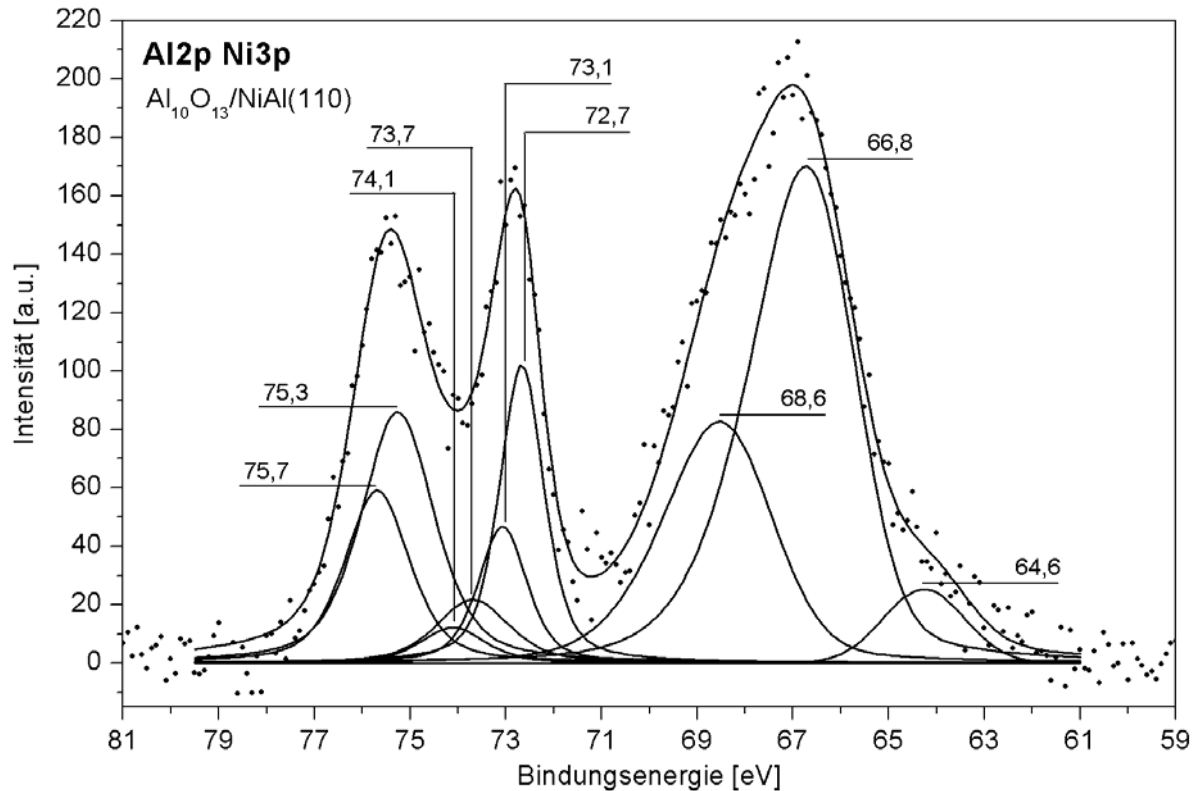


Abbildung 5.3: Kurvenangepasstes, untergrundkorrigiertes Al2p/Ni3p-XP-Spektrum von $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54° , Anregungsquelle: $\text{MgK}\alpha$, Signalzuordnung siehe Tabelle 5.3.

Die Spin-Bahn Kopplungskonstante für alle dem oxidierten Aluminium zuzuordnenden Al2p-Energieniveaus wurden entsprechend der Veröffentlichung von Jäger *et al.* [4] auf 0,42eV für das Signal „Al2p_{1/2} Al₁₀O₁₃(1)“ beziehungsweise auf 0,43eV für das Signal „Al2p_{1/2} Al₁₀O₁₃(2)“ festgelegt. Die in der Tabelle 5.3 aufgeführten Parameter für Asymmetrienteil, Gauß-Lorentz-Verhältnis und Halbwertsbreite für die dem reinen NiAl(110) zuzuordnenden Al2p-Signale wurden aus Tabelle 5.1 übernommen. Alle anderen Werte wurden so gewählt, dass die Gesamtfunktion dem Verlauf des aufgenommenen Spektrums optimal angepasst ist. Die Lage der Aluminiumoxidsignale „Al2p_{3/2} Al₁₀O₁₃(1)“ und „Al2p_{3/2} Al₁₀O₁₃(2)“ liegen in guter Übereinstimmung mit den von Jaeger *et al.* [4] publizierten Werten von 73,75eV und 75,17eV.

Tabelle 5.3: Kurvenanpassungsparameter der XP-Signale im Bereich 81-59eV BE für $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$. „ Δ “ : bei der Kurvenanpassung nicht festgelegte Werte, FWHM: Halbwertsbreite des Signals, Asym.: Asymmetrieanteil.

Signal	Position [eV]	FWHM [eV]	Fläche	Asym. [%]	Gauß:Lorentz [%]
Ni3p _{3/2}	66,76 ^Δ	2,6	526 ^Δ	10	75:25
Ni3p _{1/2}	+1,80 Ni3p _{3/2}	2,7	*0,5 Ni3p _{3/2}	6	75:25
Al2p _{3/2}	72,68 ^Δ	1,1	149 ^Δ	0	50:50
Al2p _{1/2}	+0,40 Al2p _{3/2}	1,2	*0,5 Al2p _{3/2}	0	50:50
Al2p _{3/2} Al ₁₀ O ₁₃ (1)	73,69 ^Δ	1,8	50 ^Δ	0	50:50
Al2p _{1/2} Al ₁₀ O ₁₃ (1)	+0,42 Al2p _{3/2} Al ₁₀ O ₁₃ (1)	1,6	*0,5 Al2p _{3/2} Al ₁₀ O ₁₃ (1)	0	50:50
Al2p _{3/2} Al ₁₀ O ₁₃ (2)	75,26 ^Δ	1,8	219 ^Δ	0	50:50
Al2p _{1/2} Al ₁₀ O ₁₃ (2)	+0,43 Al2p _{3/2} Al ₁₀ O ₁₃ (2)	1,6	*0,5 Al2p _{3/2} Al ₁₀ O ₁₃ (2)	0	50:50
Sat.1	64,60	2,0	57 ^Δ	0	100:0

Dargestellt in *Abbildung 5.4* ist ein kurvenangepasstes XP-Spektrum, aufgenommen in einem Bindungsenergiebereich von 880-838eV. Die Untergrundkorrektur erfolgte nach der „straight-line“-Methode, die jeweiligen, zur Entfaltung verwendeten Parameter und aus der Kurvenanpassung resultierenden Werte für Signalpositionen und Flächen finden sich in *Tabelle 5.4*. Werte für die Sat.3- und Sat.4-Signalhalbwertsbreiten sowie deren Flächenverhältnis wurden aus *Tabelle 5.2* übernommen.

Die Ausbildung eines Aluminiumoxidfilms auf dem NiAl(110)-Einkristall resultiert in einer generellen Abnahme des Signal-Rauschen Verhältnisses all derjenigen Signale, deren Photoelektronen von Atomen des Einkristalls emittiert werden (vergleich *Abbildung 5.4* mit *Abbildung 5.2*). Aus diesem Grunde ist es nicht mehr sinnvoll, das ohnehin schwache Sat.5/6-Signal (*Tabelle 5.2*) mit in die Kurvenanpassung einzubeziehen. Die Signale der Röntgenstrahlungssatelliten Sat.3 und Sat.4 hingegen sind deutlich genug ausgeprägt, um berücksichtigt werden zu können. Ihre Positionen und Intensitäten relativ zu dem Ni2p_{3/2}-Signal liegen zudem in guter Übereinstimmung mit den in *Tabelle 5.7* angegebenen Werten.

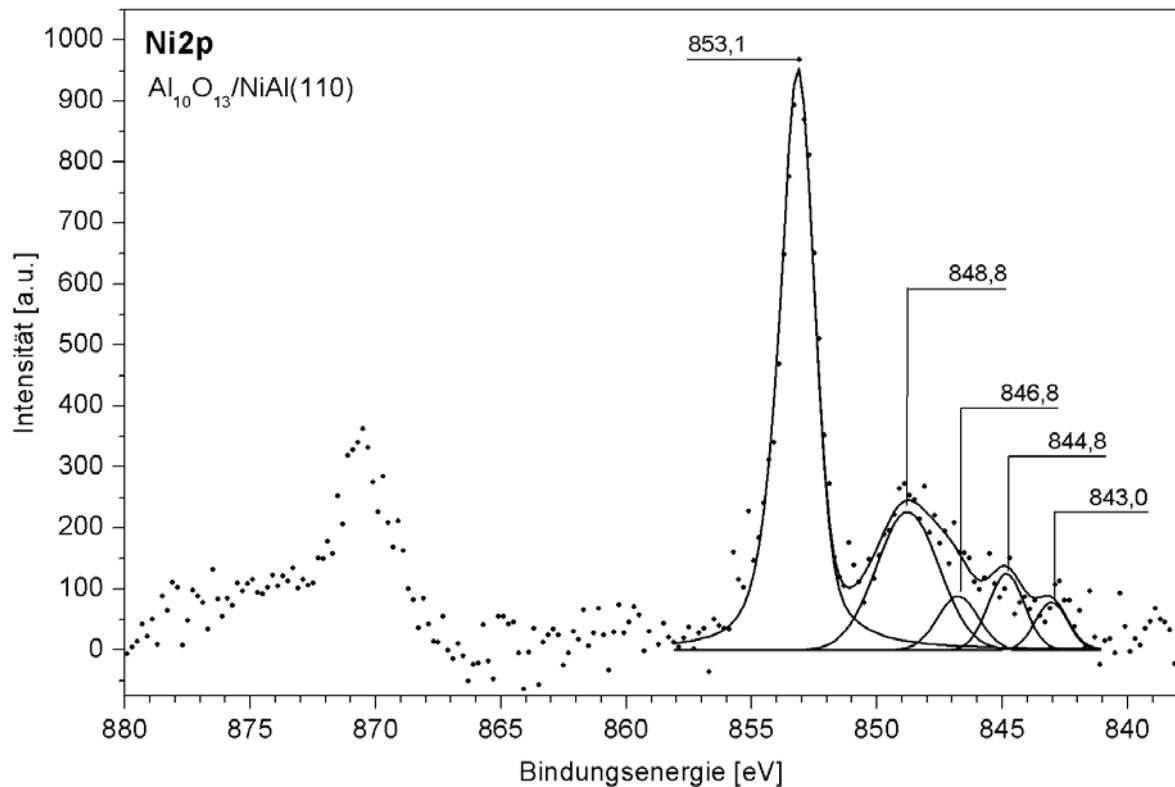


Abbildung 5.4: Kurvenangepasstes, untergrundkorrigiertes Ni2p-XP-Spektrum von Al₁₀O₁₃/NiAl(110). Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54°, Anregungsquelle: MgK α , Signalzuordnung siehe Tabelle 5.4.

Die Signale Sat.7 und Sat.8 konnten bislang nicht eindeutig zugeordnet werden. Fest steht allerdings, dass sie erst nach Ausbildung des Aluminiumoxidfilms detektiert werden können und mit Zunahme der auf den Aluminiumoxidfilm aufgedampften Nickelmenge (Abbildung 6.4) an Intensität verlieren. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass beide Signale ihren Ursprung in einer Al₁₀O₁₃/NiAl(110)-Grenzflächenschicht [81, 7] haben könnten, deren Existenz erstmals von Libuda *et al.* [81] postuliert und von Kresse *et al.* [7] verifiziert wurde (Kapitel 4). Eine ausführliche Diskussion der Satellitensignale Sat.7 und Sat.8 findet sich in Kapitel 6.1.

Tabelle 5.4: Kurvenanpassungsparameter der XP-Signale im Bereich 880-838eV BE für Al₁₀O₁₃/NiAl(110). „^Δ“ : bei der Kurvenanpassung nicht festgelegte Werte, FWHM: Halbwertsbreite des Signals, Asym.: Asymmetrieanteil.

Signal	Position [eV]	FWHM [eV]	Fläche	Asym.[%]	Gauß: Lorentz [%]
Ni2p _{3/2}	853,14 ^Δ	1,65	2017 ^Δ	8	55:45
Sat.3	844,84 ^Δ	1,70	*1,8 Sat.4	0	100:0
Sat.4	843,04 ^Δ	1,50	127 ^Δ	0	100:0
Sat.7	848,78 ^Δ	2,95 ^Δ	712 ^Δ	0	100:0
Sat.8	846,76 ^Δ	1,90 ^Δ	127 ^Δ	0	100:0

Das in *Abbildung 5.5* dargestellte, kurvenangepasste XP-Spektrum wurde in einem Bindungsenergiebereich von 539-525eV aufgenommen, alle zur Entfaltung verwendeten Parameter sowie aus der Kurvenanpassung resultierenden Werte für Signalpositionen und Flächen sind in der *Tabelle 5.5* zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Kurvenanpassungsparameter der XP-Signale im Bereich 539-525eV BE für Al₁₀O₁₃/NiAl(110). „^Δ“ : bei der Kurvenanpassung nicht festgelegte Werte, FWHM: Halbwertsbreite des Signals, Asym.: Asymmetrieanteil.

Signal	Position [eV]	FWHM [eV]	Fläche	Asym.[%]	Gauß: Lorentz [%]
O1s Al ₁₀ O ₁₃	531,97 ^Δ	2,38	3297 ^Δ	0	85:15

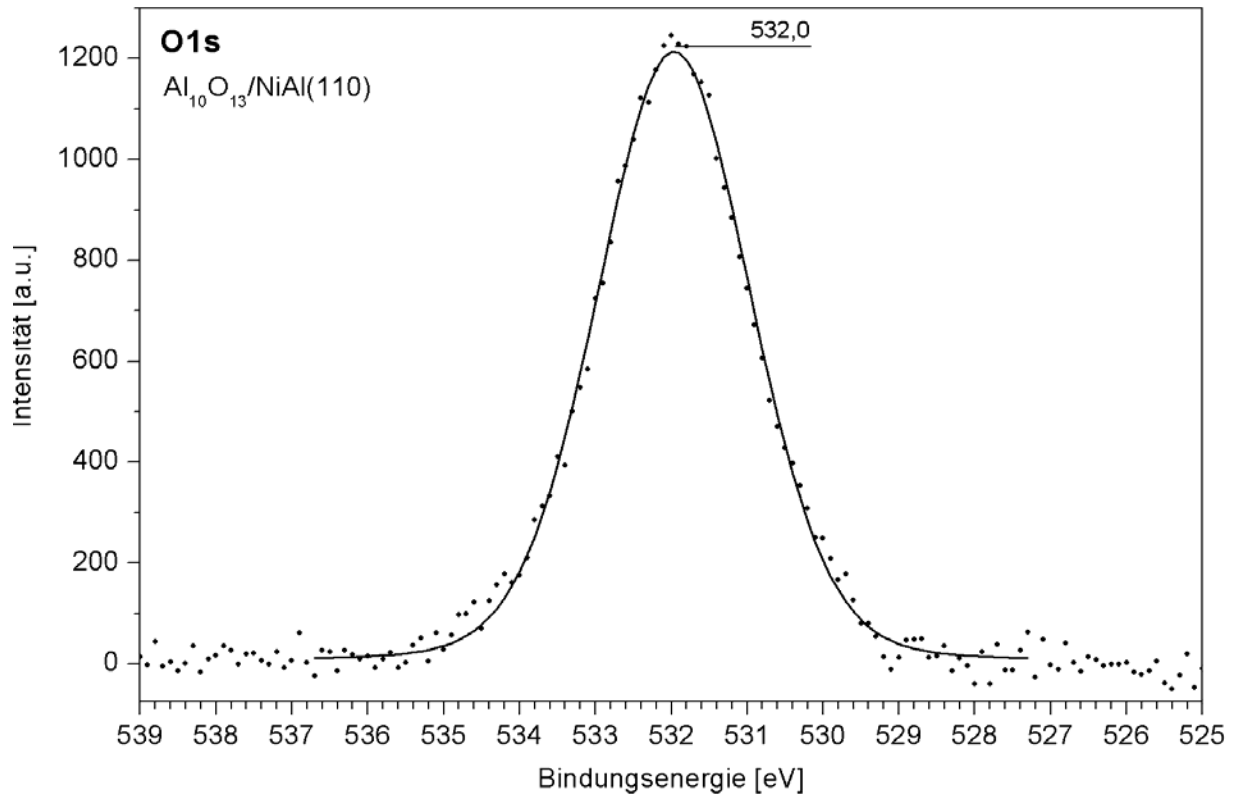


Abbildung 5.5: Kurvenangepasstes, untergrundkorrigiertes O1s-XP-Spektrum von $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54° , Anregungsquelle: $\text{MgK}\alpha$, Signalzuordnung siehe Tabelle 5.5.

5.3 Kurvenanpassung der XP-Spektren des Systems $\text{Ni}/\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurden unterschiedliche mittlere Schichtdicken an Nickel auf den Aluminiumoxidfilm aufgebracht. Exemplarisch sollen die zur Kurvenanpassung verwendeten Parameter an dem System $0,8\text{nm Ni}/\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ aufgeführt werden.

Das in *Abbildung 5.6* dargestellte, kurvenangepasste XP-Spektrum wurde in einem Bindungsenergiebereich von $81\text{-}59\text{eV}$ aufgenommen, die zur Entfaltung verwendeten Parameter und aus der Kurvenanpassung resultierenden Werte für Signalpositionen und Flächen sind in der *Tabelle 5.6* zusammengefasst. Die aufgeführten Parameter für Asymmetrieanteil, Gauß-Lorentz-Verhältnis und Halbwertsbreite der $\text{Al}2\text{p}$ -Signale wurden aus *Tabelle 5.3* übernommen.

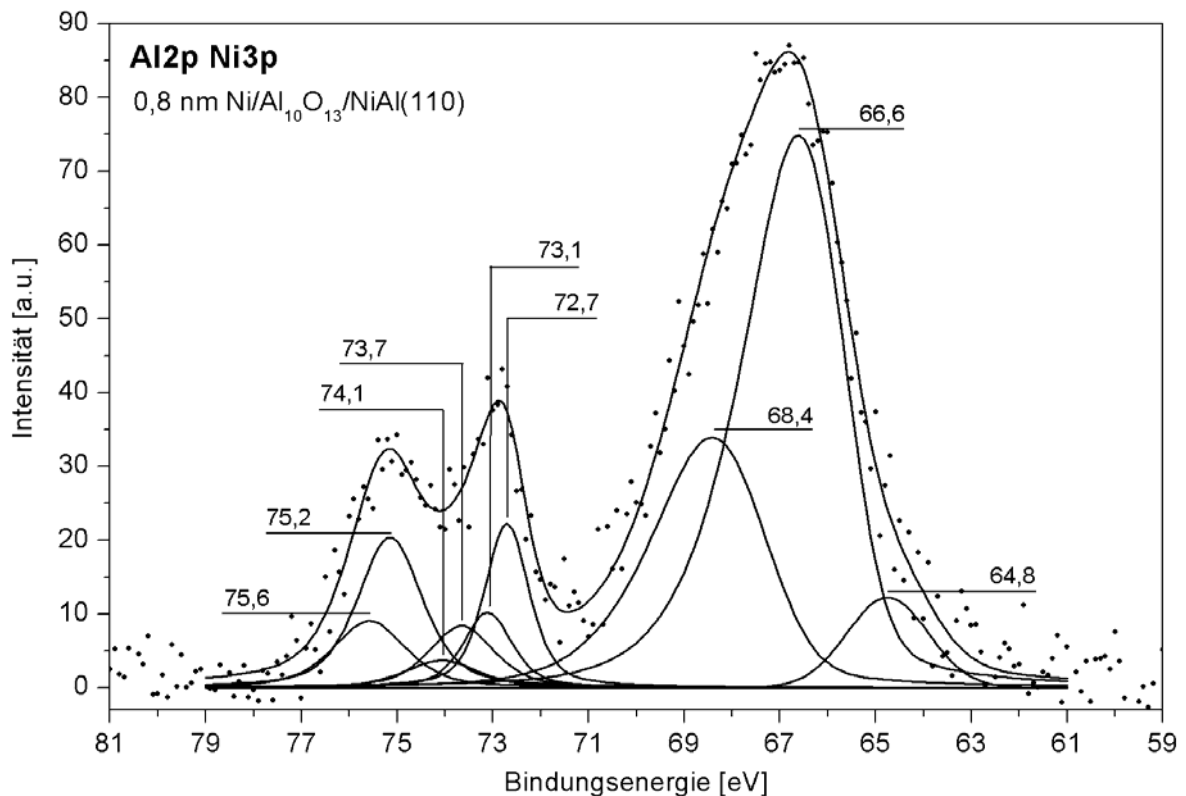


Abbildung 5.6: Kurvenangepasstes, untergrundkorrigiertes Al₂p/Ni₃p-XP-Spektrum von 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). Winkel Analysatorachse/Proben-normale: 54°, Anregungsquelle: MgK α , Signalzuordnung siehe *Tabelle 5.6*.

Entsprechend den Ergebnissen von Lui *et al.* [89] verschieben sich die Ni₃p-Signale im Vergleich zu den an reinem NiAl(110) ermittelten Werten (*Tabelle 5.1*) um 0,24eV zu niedrigeren Bindungsenergien hin. Dieser Wert liegt zwar unterhalb des von Lui *et al.* [89] publizierten Wertes von 0,4eV, allerdings führten letztere ihre Untersuchungen an einem reinen Nickelkristall und nicht an auf einem Träger deponiertem Nickel durch. Dementsprechend geht aus *Abbildung 6.5* hervor, dass die Verschiebung hin zu geringerer Bindungsenergie mit Zunahme der aufgedampften Nickelmenge zunimmt [90].

Die in *Abbildung 5.6* dargestellten Ni₃p-Signale resultieren vermutlich nicht nur alleine aus dem aufgedampften Nickel sondern auch aus dem Nickel des NiAl(110); die Zunahme der Halbwertsbreite kann als Hinweis darauf gewertet werden. Eine sinnvolle Entfaltung der Ni₃p-Signale setzt jedoch die Kenntnis des Signalintensitätsverhältnisses voraus, welches jedoch aufgrund der Komplexität des Systems nicht ohne weiteres zuverlässig bestimmt werden kann. Aus diesem Grunde wurde eine entsprechende Entfaltung der Ni₃p-Signale nicht durchgeführt.

Tabelle 5.6: Kurvenanpassungsparameter der XP-Signale im Bereich 81-59eV BE für 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). „^{Δcc}“ : bei der Kurvenanpassung nicht festgelegte Werte, FWHM: Halbwertsbreite des Signals, Asym.: Asymmetrieanteil.

Signal	Position [eV]	FWHM [eV]	Fläche	Asym. [%]	Gauß:Lorentz [%]
Ni3p _{3/2}	66,61 ^Δ	2,5	227 ^Δ	14	75:25
Ni3p _{1/2}	+1,80 Ni3p _{3/2}	2,8	*0,5 Ni3p _{3/2}	10	75:25
Al2p _{3/2}	72,71 ^Δ	1,1	32 ^Δ	0	50:50
Al2p _{1/2}	+0,40 Al2p _{3/2}	1,2	*0,5 Al2p _{3/2}	0	50:50
Al2p _{3/2} Al ₁₀ O ₁₃ (1)	73,65 ^Δ	1,8	18 ^Δ	0	50:50
Al2p _{1/2} Al ₁₀ O ₁₃ (1)	+0,42 Al2p _{3/2} Al ₁₀ O ₁₃ (1)	1,6	*0,5 Al2p _{3/2} Al ₁₀ O ₁₃ (1)	0	50:50
Al2p _{3/2} Al ₁₀ O ₁₃ (2)	75,15 ^Δ	1,8	43 ^Δ	0	50:50
Al2p _{1/2} Al ₁₀ O ₁₃ (2)	+0,43 Al2p _{3/2} Al ₁₀ O ₁₃ (2)	1,6	*0,5 Al2p _{3/2} Al ₁₀ O ₁₃ (2)	0	50:50
Sat.1	64,75	2,0	26 ^Δ	0	100:0

Dargestellt in *Abbildung 5.7* ist ein kurvenangepasstes XP-Spektrum, aufgenommen in einem Bindungsenergiebereich von 880-838eV. Alle zur Entfaltung verwendeten Parameter sowie aus der Kurvenanpassung resultierenden Werte für Signalpositionen und Flächen finden sich in der *Tabelle 5.7*.

Tabelle 5.7: Kurvenanpassungsparameter der XP-Signale im Bereich 880-838eV BE für 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). „^{Δcc}“ : bei der Kurvenanpassung nicht festgelegte Werte, FWHM: Halbwertsbreite des Signals, Asym.: Asymmetrieanteil.

Signal	Position [eV]	FWHM [eV]	Fläche	Asym. [%]	Gauß:Lorentz [%]
Ni2p _{3/2}	852,79 ^Δ	1,75	1989 ^Δ	13	60:40
Sat.3	844,39	1,70	91 ^Δ	0	100:0
Sat.4	842,69	1,50	50 ^Δ	0	100:0
Sat.6	+6,00 Ni2p _{3/2}	3,50	281 ^Δ	0	55:45

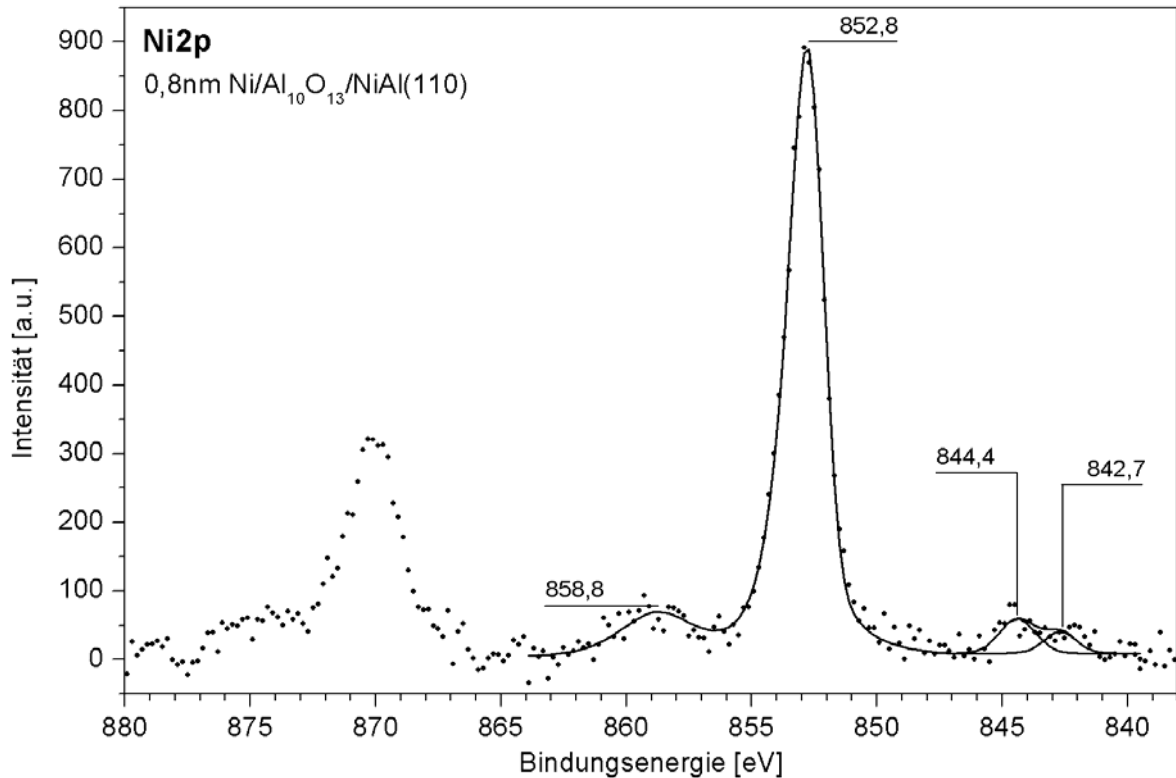


Abbildung 5.7: Kurvenangepasstes, untergrundkorrigiertes Ni2p-XP-Spektrum von 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). Winkel Analysatorachse/Proben-normale: 54°, Anregungsquelle: MgK α , Signalzuordnung siehe *Tabelle 5.7*.

Entsprechend der Ni3p-Signale verschiebt sich auch das Ni2p_{3/2}-Signal, hier allerdings um 0,4eV, zu geringerer Bindungsenergie (vergleiche *Tabelle 5.2*), wobei der Wert abermals unter dem von Lui *et al.* [89] publizierten Wert von 0,5eV liegt. Ferner hat die Halbwertsbreite des Ni2p_{3/2}-Signals zugenommen und im Vergleich zu dem in *Abbildung 5.2* dargestellten Spektrum ist der dem Ni2p_{3/2}-Signal zuzuordnende Shake-up Satellit Sat.6 [47] deutlich ausgeprägt.

Dargestellt in *Abbildung 5.8* ist ein kurvenangepasstes XP-Spektrum, aufgenommen in einem Bindungsenergiebereich von 539-525eV. Alle zur Entfaltung verwendeten Parameter sowie aus der Kurvenanpassung resultierenden Werte für Signalpositionen und Flächen sind in der *Tabelle 5.8* zusammengefasst.

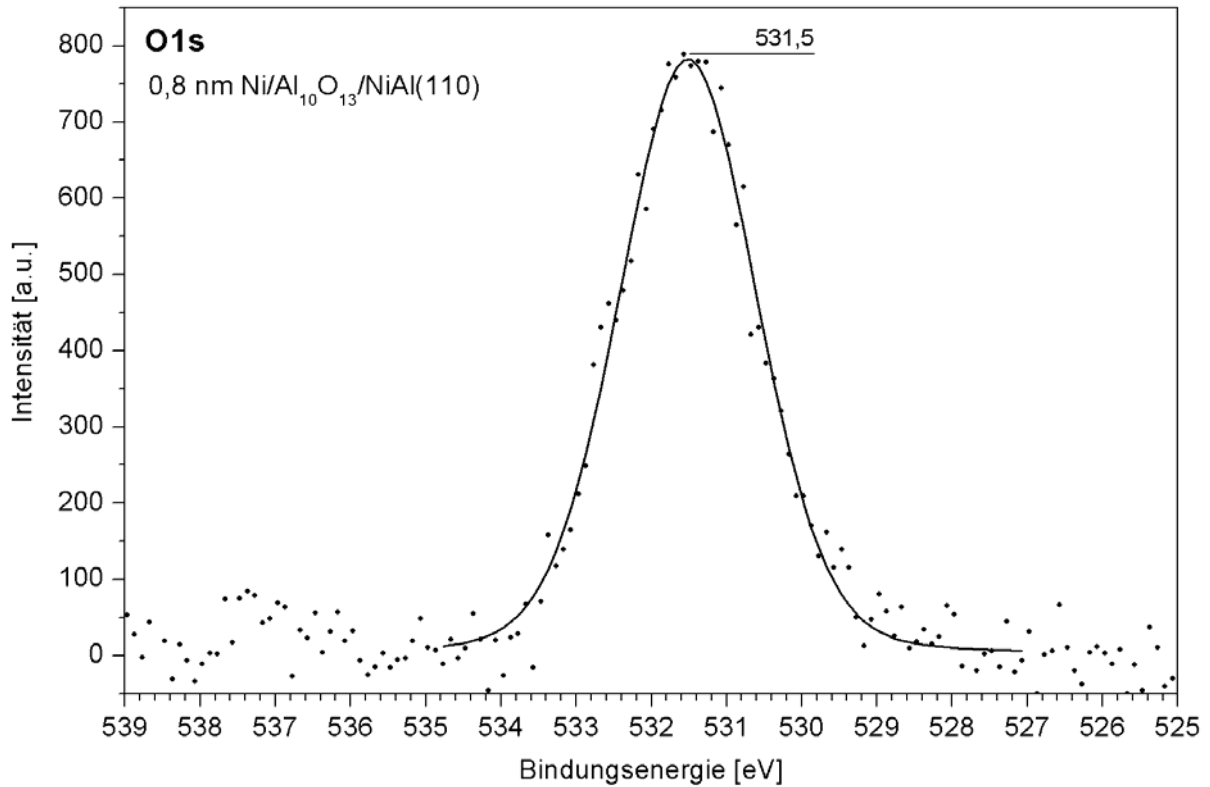


Abbildung 5.8: Kurvenangepasstes, untergrundkorrigiertes O1s-XP-Spektrum von 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). Winkel Analysatorachse/Proben-normale: 54°, Anregungsquelle: MgK α , Signalzuordnung siehe Tabelle 5.8.

Das Aufbringen von 0,8nm Nickel auf den Aluminiumoxidfilm resultiert in einer Verschiebung des O1s-Signals um 0,5eV hin zu niedrigerer Bindungsenergie. Ealet *et al.* [90] untersuchten auf einem dünnen γ -Aluminiumoxidfilm deponierte Nickelpartikel unter Verwendung von XPS und AES. Dabei konnten sie ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen den Nickel- und Sauerstoffatomen nachweisen und führten diese auf eine ionische Grenzflächenschicht zurück. Gemäß dem von Kresse *et al.* [7] entwickelten Modell des Aluminiumoxidfilms (Abbildung 4.4) befinden sich die Al_s-Atome der Oberflächenschicht lediglich 0,4Å unterhalb der O_s-Atome und sind ebenfalls frei zugänglich für Deposit-Substrat Wechselwirkungen. Demzufolge wären auch Ladungsübertragungseffekte innerhalb der Grenzfläche Ni/oberste Al₁₀O₁₃-Schicht und daraus resultierende O1s-Signalverschiebungen wahrscheinlich.

Tabelle 5.8: Kurvenanpassungsparameter der XP-Signale im Bereich 539-525eV BE für 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). „^Δ“ : bei der Kurvenanpassung nicht festgelegte Werte, FWHM: Halbwertsbreite des Signals, Asym.: Asymmetrieanteil.

Signal	Position [eV]	FWHM [eV]	Fläche	Asym.[%]	Gauß:Lorentz [%]
O1s Al ₁₀ O ₁₃	531,51	2,15	1921 ^Δ	0	85:15

5.4 Kurvenanpassung der XP-Spektren des Systems NiO/Al₁₀O₁₃/NiAl(110)

Das Oxidationsverhalten von Nickelpartikeln wurde an 0,8nm mittlerer aufgedampfter Schichtdicke bei unterschiedlichen Oxidationstemperaturen von 293K und 473K untersucht. Die zu diesem Zweck aufgenommenen XP-Spektren der Al2p/Ni3p-, O1s- und Ni2p_{3/2}-Energieniveaus finden sich in einem Bindungsenergiebereich von jeweils 81-59eV, 539-525eV und 880-838eV. Exemplarisch werden die Kurvenanpassungsparameter an dem System 0,8nm NiO/Al₁₀O₁₃/NiAl(110), oxidiert bei 293K, aufgeführt.

Die Oxidation der Nickelpartikel und die damit einhergehende Bildung kationischen Nickels sowie anderer aus der Oxidation resultierender Spezies führt zu einer Signalzunahme in den XP-Spektren der Al2p/Ni3p- und Ni2p-Energieniveaus. Während sich die Entfaltung der Spektren in dem Bindungsenergiebereich von 880-838eV dadurch schwieriger gestaltet, ist sie innerhalb des Bindungsenergiebereichs von 81-59eV aufgrund der ohnehin großen Anzahl sich überlagernder Signale nahezu unmöglich geworden. Aus diesem Grunde wird bei den oxidierten Nickelpartikeln für den letzteren Energiebereich keine Kurvenanpassung durchgeführt.

Das in *Abbildung 5.9* dargestellte, kurvenangepasste XP-Spektrum wurde in einem Bindungsenergiebereich von 880-838eV aufgenommen, die zur Entfaltung verwendeten Parameter sowie aus der Kurvenanpassung resultierenden Werte für Signalpositionen und Flächen sind in der *Tabelle 5.9* zusammengefasst. Die Parameter für Asymmetrieanteil, Gauß-Lorentz-Verhältnis und Halbwertsbreite des Ni2p_{3/2}- und Sat.6-Signals wurden aus *Tabelle 5.7* übernommen.

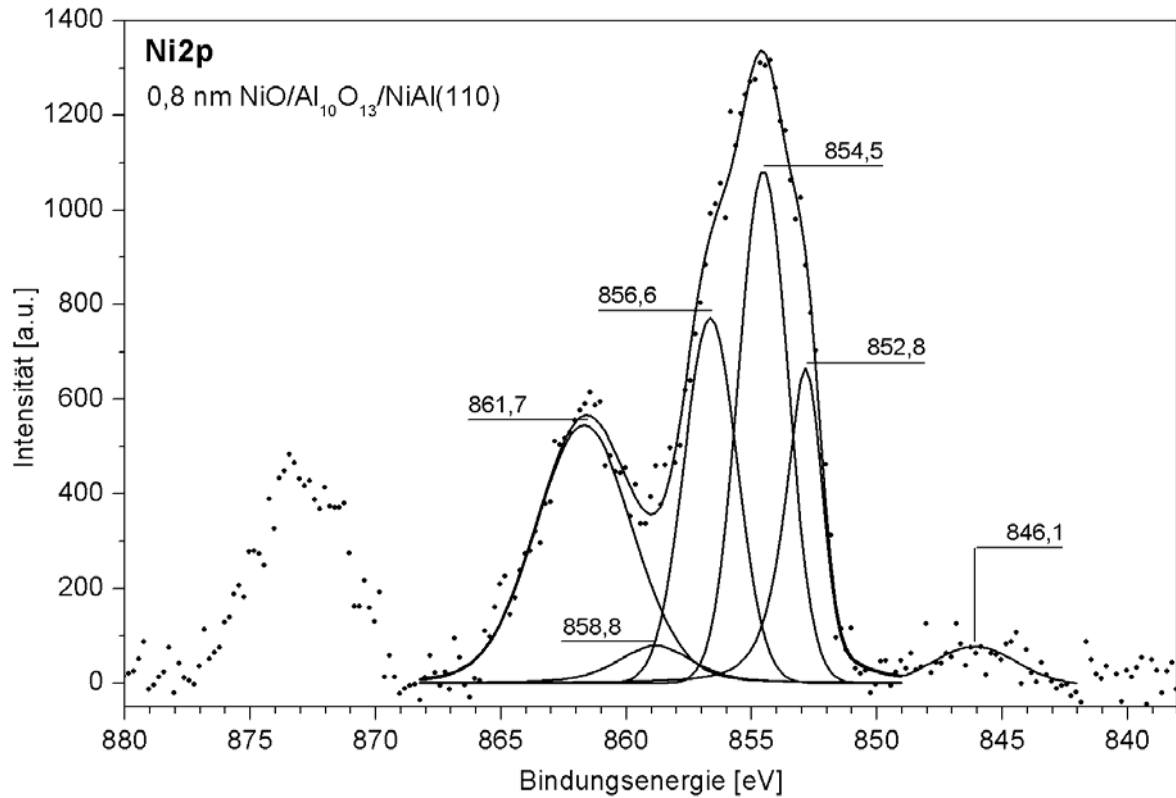


Abbildung 5.9: Kurvenangepasstes, untergrundkorrigiertes Ni2p-XP-Spektrum von 0,8nm NiO/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). Oxidationstemperatur: 293K, Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54°, Anregungsquelle: MgK α , Signalzuordnung siehe *Tabelle 5.9*.

Die hier ermittelte nicht festgelegte Ni2p_{3/2}-Signalposition von 852,8eV BE entspricht in etwa der von Kühlenbeck *et al.* [91] auf 852,9eV BE für elementares Nickel an dem System NiO(111)/Ni(111) bestimmten. Ebenfalls in der Publikation finden sich drei dem oxidierten Nickel zugeordnete Signale bei jeweils 854,7eV BE, 856,2eV BE und 861,7eV BE [91]. Da das Spektrum jedoch nicht entfaltet wurde, können die ersten beiden Werte nicht direkt mit den in *Tabelle 5.9* angegebenen Positionen für die sich überlagernden Signale „Ni2p_{3/2} NiO(1)“ und „Ni2p_{3/2} NiO(2)“ verglichen werden. Bei Zugrundelegung der Gesamtkurvenfunktion in *Abbildung 5.9* allerdings, befinden sich Hauptsignal und Schulter bei 854,8eV BE beziehungsweise bei 856,3eV BE und entsprechen somit den Literaturwerten. Die „Ni2p_{3/2} NiO(3)“-Signalposition hingegen kann direkt verglichen werden und stimmt mit dem von Kühlenbeck *et al.* [91] angegebenen Wert überein.

Das als Sat.9 bezeichnete Signal bei 846,1eV BE setzt sich sowohl aus den bereits zuvor erwähnten Satelliten Sat.3 und Sat.4 (Kapitel 5.1) als auch aus neuen, dem Nickeloxid

zuzuordnenden Röntgenstrahlungssatelliten zusammen. Eine Entfaltung der Signale ist aufgrund ihrer großen Anzahl bei gleichzeitiger geringer Intensitäten nicht sinnvoll.

Tabelle 5.9: Kurvenanpassungsparameter der XP-Signale im Bereich 880-838eV BE für 0,8nm NiO/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). „^Δ“ : bei der Kurvenanpassung nicht festgelegte Werte, FWHM: Halbwertsbreite des Signals, Asym.: Asymmetrieanteil.

Signal	Position [eV]	FWHM [eV]	Fläche	Asym.[%]	Gauß:Lorentz [%]
Ni2p _{3/2}	852,82 ^Δ	1,75	1463 ^Δ	13	60:40
Ni2p _{3/2} NiO(1)	854,52	2,30	2657 ^Δ	0	100:0
Ni2p _{3/2} NiO(2)	856,62	2,50	2080 ^Δ	0	100:0
Ni2p _{3/2} NiO(3)	861,69 ^Δ	4,52 ^Δ	2805 ^Δ	0	90:0
Sat.6	+6,00 Ni2p _{3/2}	3,50	293 ^Δ	0	55:45
Sat.9	846,10 ^Δ	3,94 ^Δ	340 ^Δ	0	100:0

Das in *Abbildung 5.10* dargestellte, kurvenangepasste XP-Spektrum wurde in einem Bindungsenergiebereich von 539-525eV aufgenommen, alle zur Entfaltung verwendeten Parameter sowie aus der Kurvenanpassung resultierenden Werte für Signalpositionen und Flächen sind in der *Tabelle 5.10* zusammengefasst. Werte für die Position, den Asymmetrieanteil und das Gauß-Lorentz-Verhältnis des „O1s Al₁₀O₁₃“-Signals wurden aus *Tabelle 5.8* übernommen.

Tabelle 5.10: Kurvenanpassungsparameter der Signale im Bereich 539-525eV BE für 0,8nm NiO/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). „^Δ“ : bei der Kurvenanpassung nicht festgelegte Werte, FWHM: Halbwertsbreite des Signals, Asym.: Asymmetrieanteil.

Signal	Position [eV]	FWHM [eV]	Fläche	Asym.[%]	Gauß:Lorentz [%]
O1s Al ₁₀ O ₁₃	531,52	2,24 ^Δ	946 ^Δ	0	85:15
O1s NiO	530,14 ^Δ	1,62	337 ^Δ	0	100:0

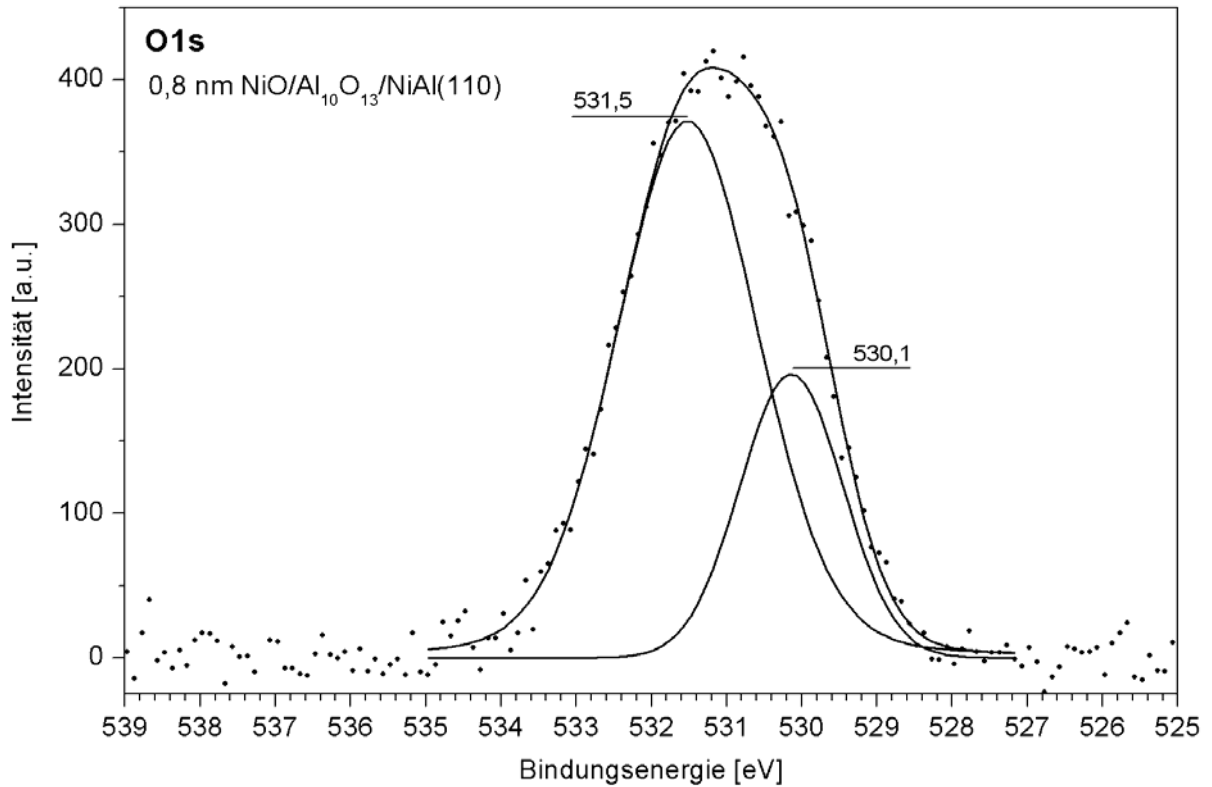


Abbildung 5.10: Kurvenangepasstes, untergrundkorrigiertes O1s-XP-Spektrum von 0,8nm NiO/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). Oxidationstemperatur: 293K, Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54°, Anregungsquelle: MgK α , Signaluordnung siehe Tabelle 5.10.

Das Auftreten eines zweiten, hier als „O1s-NiO“ bezeichneten O1s-Signals untermauert die Bildung einer neuen oxidischen Nickelspezies. Zudem entspricht die Signalposition von 530,1eV BE dem von Kühlenbeck *et al.* [91] ermittelten Wert für die Sauerstoffspezies des Systems NiO(100)/Ni(100). Die im Vergleich zu dem „O1s Al₁₀O₁₃“-Signal um circa 1,5eV zu geringer Bindungsenergie hin beobachtete Verschiebung ist vermutlich auf einen deutlich schwächer ausgeprägten, Elektronendichte abziehenden Effekt der kationischen Nickelspezies zurückzuführen.

6 Auswertung und Diskussion

Im Mittelpunkt der im Rahmen dieser Promotion erfolgten Forschungstätigkeit standen das Modellsysteme Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) sowie das Adsorptionsverhalten von Germanium auf NiAl(110) und Al₁₀O₁₃/NiAl(110). In beiden Fällen erfolgte eine ausführliche Charakterisierung der Deposit-Substrat Wechselwirkungen einschließlich deren Beeinflussung durch unterschiedliche Parameter wie zum Beispiel Partikelgröße und Temperatur. Von besonderem Interesse waren Untersuchungen bezüglich des Oxidationsverhaltens der Nickelpartikel. Kapitel 6.1 behandelt das System Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110), die Wechselwirkungen von deponiertem Nickel mit Sauerstoff werden detailliert in Kapitel 6.2 erörtert. Die Diskussion der Systeme Ge/NiAl(110) und Ge/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) erfolgt in Kapitel 6.3.

6.1 Das System Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110)

Die zur Diskussion der Ergebnisse aufgeführten Abbildungen beinhalten häufig Multplots, deren einzelne zugrunde liegende Entfaltungsfunktionen zwecks Gewährleistung der Übersichtlichkeit an dieser Stelle nicht mit dargestellt werden. Jeweils entfaltete Spektren aller relevanten Bereiche finden sich in Kapitel 5.

6.1.1 Vergleich der XP-Signalentwicklung in Abhängigkeit des betrachteten Systems

Dargestellt in *Abbildung 6.1* sind in einem Bindungsenergiebereich von 81-61eV aufgenommene XP-Spektren von reinem NiAl(110) [A], Al₁₀O₁₃/NiAl(110) [B], 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) [C], und 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110), oxidiert bei 293K mit 16.000L O₂ [D].

Das in Spektrum [A] bei 67,1eV vorhandene breite Signal mit der Schulter bei 68,4eV ist den nicht aufgelösten Ni3p_{3/2}- und Ni3p_{1/2}-Niveaus zuzuordnen, das Signal bei 72,8eV entstammt den abermals nicht aufgelösten Al2p-Niveaus des in der Legierung enthaltenen Aluminiums (Entfaltung siehe *Abbildung 5.1*). Die Ausbildung des Aluminiumoxidfilms, Spektrum [B], resultiert in einem deutlich ausgeprägten neuen Signal bei 75,4eV, welches den nichtaufgelösten Al2p-Niveaus der kationischen Aluminiumspezies des Al₁₀O₁₃-Films zugeordnet werden kann. Das in *Abbildung 5.3* dargestellte entfaltete Spektrum weist

allerdings auf zwei oxidische Aluminiumspezies hin, welche gemäß Jaeger *et al.* [4] von Aluminium in Oktaeder- oder Tetraederlücken herrühren könnten.

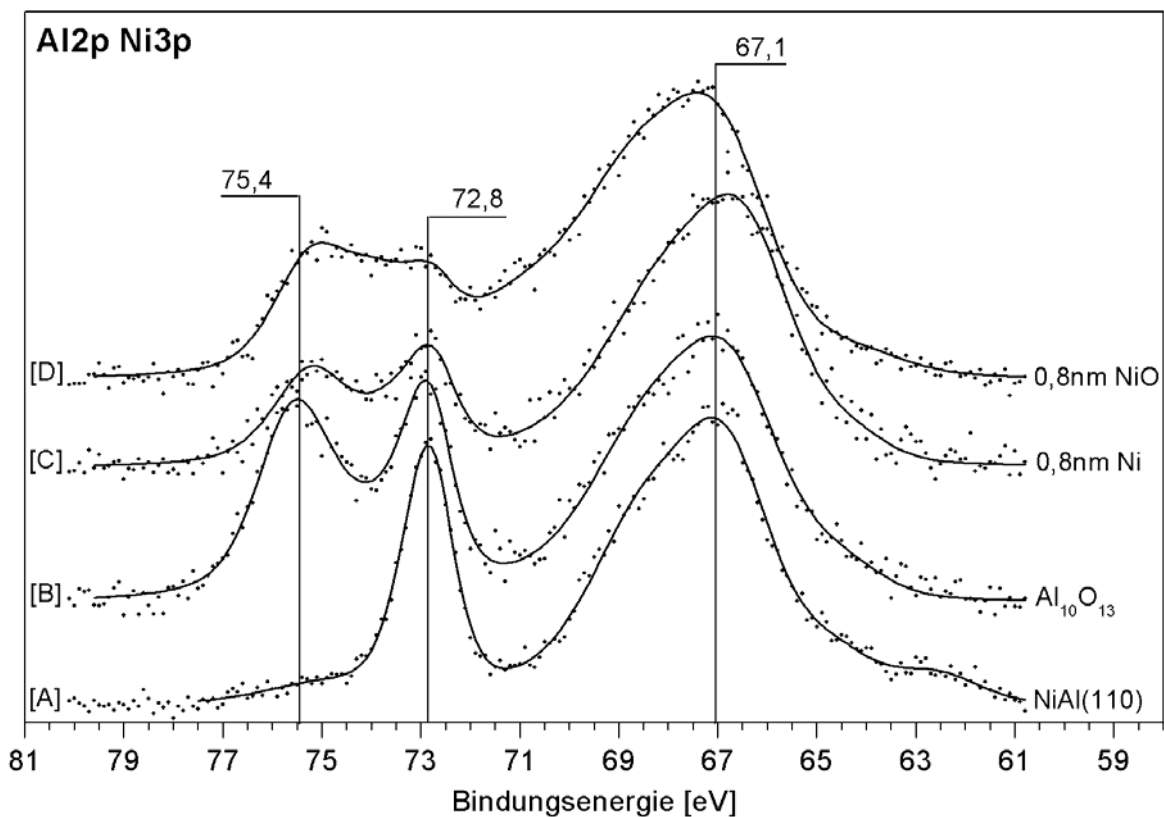


Abbildung 6.1: Untergrundkorrigierte Al₂p/Ni₃p-XP-Spektren des reinen NiAl(110) [A], Al₁₀O₁₃/NiAl(110) [B], 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) [C] und 0,8nm NiO/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) [D]. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54°, Anregungsquelle: MgK α , Spektren wurden auf das Maximum normiert.

Wird das von Kresse *et al.* [7] entwickelte Modell für den Aluminiumoxidfilm zugrunde gelegt, so finden sich auch hier tetraedrisch und, in diesem Fall, pyramidal von Sauerstoff koordinierte Al_s-Atome (surface) der formalen Oxidationszahl +3. Zudem befindet sich zwischen der Oberfläche des Einkristalls und dem Oxidfilm eine Aluminiumgrenzschicht, in der die Al_i-Atome (interface) von weniger Sauerstoffatomen koordiniert sind, und daher formal nur in der Oxidationsstufe +2 vorliegen. Auch Kresse *et al.* [92] gehen von zumindest zwei deutlich im XP-Spektrum unterscheidbaren Al-Signalen aus. Nach ihrer Interpretation wäre das bei höherer Bindungsenergie liegende Signal (Abbildung 5.3, 75,7eV BE und 75,3eV BE) den Al_s- und bei niedrigerer Bindungsenergie den Al_i-Spezies zuzuordnen (Abbildung 5.3, 74,1eV BE und 73,7eV BE). Entsprechend dem Modell (Kapitel 4) verfügen, die Al_s-Signale im Vergleich zu den Al_i-Signalen über eine deutlich höhere Intensität. Unklar

ist bislang, ob die tetraedrische beziehungsweise pyramidale Koordinierung der Al_s -Atome weitere, auflösbare Signale in dem $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Bereich zur Folge hat.

Generell scheint die Bildung des Aluminiumoxidfilms gemäß *Abbildung 6.1* keinen erkennbaren Einfluss auf die Signalpositionen der Legierungskomponenten des Einkristalls zu haben.

Das Aufdampfen von 0,8nm Nickel resultiert gemäß Spektrum [C] zum einen in einer deutlichen Intensitätszunahme des $\text{Ni}3p$ -Signals, und zum anderen verschiebt sich das Signal im Vergleich zu Spektrum [B] um circa 0,3eV zu niedrigeren Bindungsenergien hin. Lui *et al.* [89] verglichen die Legierung NiAl mit elementarem Nickel und beobachteten eine generelle Verschiebung der XP-Signale des reinen Nickels hin zu geringeren Bindungsenergien, wobei in dem konkreten Fall des $\text{Ni}3p_{3/2}$ -XP-Signals dieses von $66,9 \pm 0,1\text{eV}$ bei NiAl hin zu $66,5 \pm 0,1\text{eV}$ bei reinem Nickel schiebt. Die Autoren führen das Phänomen der höheren Bindungsenergie bei NiAl auf Elektronenladungsübertragung von dem Nickel auf das Aluminium zurück. Zwar besitzt Nickel im Vergleich zu Aluminium eine höhere Elektronegativität, und in der Tat gewinnt das Nickel d-Elektronen hinzu, allerdings gibt es eine größere Anzahl an sp-Elektronen ab, so dass in der Summe Elektronendichte von Nickel zu dem Aluminium hin verschoben wird.

Dass die in *Abbildung 6.1* beobachtete Verschiebung des $\text{Ni}3p$ -Signals lediglich 0,2eV beträgt, steht in Zusammenhang mit der aufgedampften Nickelmenge und wird in *Abbildung 6.2* verdeutlicht. Mit zunehmender Menge an deponiertem Nickel verschiebt sich das $\text{Ni}3p$ -Signal von anfänglich 67,1eV BE bei 0,2nm Nickel hin zu 66,4eV BE im Falle von 2,5nm. Die beobachtete, bedampfungsmengenabhängige Signalverschiebung kann ihren Ursprung generell in zwei sich durchaus auch überlagernden Effekten haben. Ein **Partikelgrößeneffekt** ist auf die Abhängigkeit der elektronischen Struktur des Deposits von der eigentlichen Partikelgröße zurückzuführen, wobei die Signalverschiebung in einem Grundzustands- oder Endzustandseffekt begründet sein kann. Sandell *et al.* [93] zum Beispiel, deponierten 0,02nm, 0,2nm und 1,2nm Palladium auf $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ und beobachteten mit zunehmender Partikelgröße eine Signalverschiebung von circa 1,2eV zu geringer Bindungsenergie. Das Ergebnis führten die Autoren letztendlich auf einen Endzustandseffekt zurück, bei dem der resultierende Lochzustand infolge zunehmender Partikelgröße besser abgeschirmt werden kann [93, 94]. Generell kann der Partikelgrößeneffekt bei vielen geträgerten Metallpartikeln beobachtet werden [95].

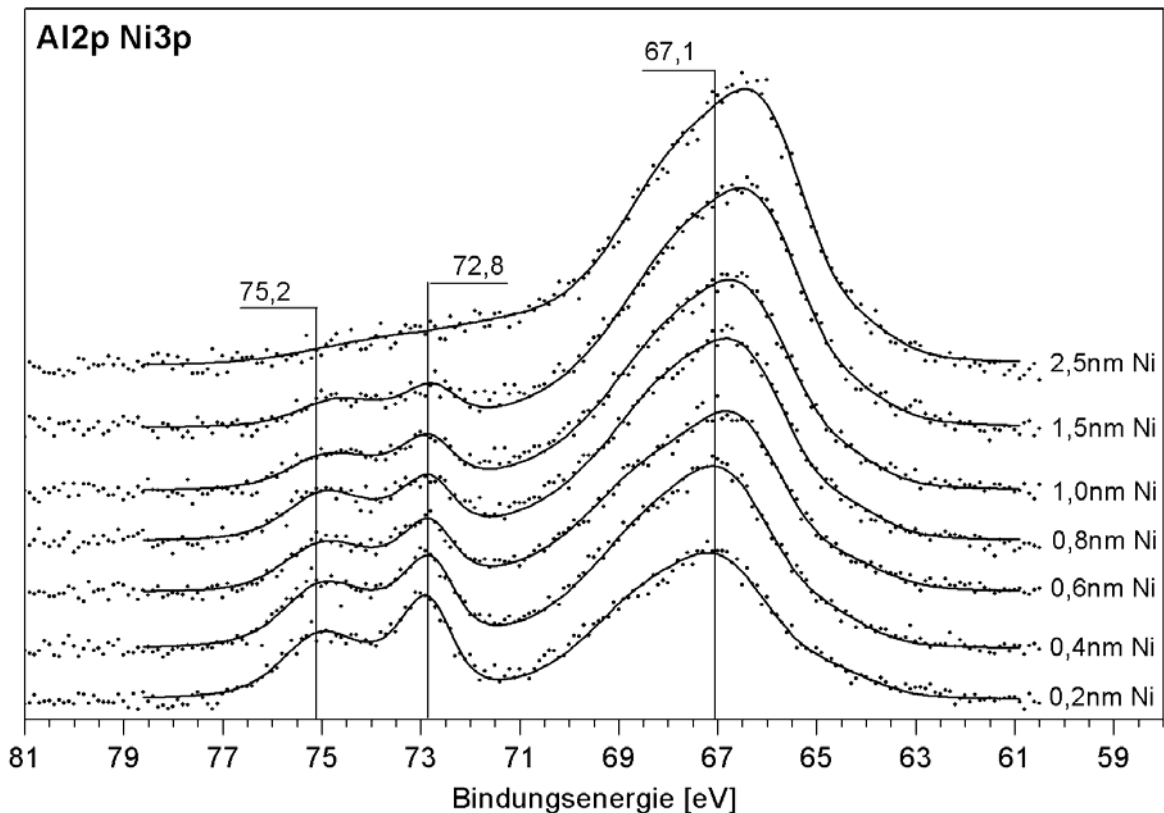


Abbildung 6.2: Untergrundkorrigierte Al2p/Ni3p-XP-Spektren von $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ mit unterschiedlichen Mengen deponierten Nickels. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54° , Anregungsquelle: $\text{MgK}\alpha$.

Für die **Deposit-Träger Wechselwirkung**, hier die Interaktion von deponiertem Nickel mit dem $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Film, existieren generell zwei Grenzfälle. Zum einen können die Partikel durch lokalisierte ionische oder kovalente Bindungen an das Substrat gebunden sein, zum anderen kann eine Ladungsumverteilung zwischen Deposit und Substrat resultieren [94]. Unabhängig von dem eigentlichen Mechanismus wurde die Ladungsübertragung zwischen deponierten Metallen und oxidischen Trägern bei diversen untersuchten Systemen beobachtet, wobei nach Campbell [96] die Bildung kationischer metallischer Spezies für geringe Bedeckungen bis 0,1ML durchaus beobachtet wurde. Bäumer *et al.* [97] konnten bei der Deponierung von bis zu 0,1ML Vanadium auf $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ eine kationische Spezies in der Oxidationsstufe +1 und +2 nachweisen. Gemäß Berechnungen bezüglich der Wechselwirkung zwischen Metallen und dünnen oxidischen Filmen ($\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$) als Träger, scheinen primär Sauerstoff-2p- mit metallischen d- und sp-Zuständen zu interagieren. Die zunehmende Besetzung der d-Zustände führt allerdings im Falle der späten Übergangsmetalle wie zum Beispiel Palladium oder Platin letztendlich zu abstoßenden Wechselwirkungen, was unter anderem in einer abnehmenden Adhäsionsenergie zum Ausdruck kommt [94]. Im Zuge

dessen sind die Berechnungen von Pacchioni und Rösch [98] bezüglich der Interaktion eines Ni_6 -Partikels und einer sauerstoffterminierten Aluminiumoxidoberfläche besonders Interessant. Die Ergebnisse weisen auf ausgesprochen stark gebundenes, partiell oxidiertes Nickel hin, sowie einen damit verbundenen Nickel-Sauerstoff Ladungstransfer.

Ealet *et al.* [90] deponierten schrittweise bis zu 0,8nm Nickel auf einen dünnen, polykristallinen γ -Aluminiumoxidfilm und führten XPS- sowie AES- Untersuchungen an der Nickel-Aluminiumoxid Grenzschicht durch. Dabei wurde im Vergleich zu reinem Nickel eine deutliche Verschiebung des untersuchten $\text{Ni}2p_{3/2}$ -XP-Signals hin zu höherer Bindungsenergie beobachtet, welche allerdings mit zunehmender Belegungsmenge kontinuierlich abnahm. Sie führten dieses Ergebnis auf die anfängliche Ausbildung einer zweidimensionalen Nickeloxidgrenzschicht mit ionisiert vorliegendem Nickel zurück, dessen relativer Anteil allerdings mit zunehmender Menge deponierten Nickels aufgrund der Ausbildung von dreidimensionalen Strukturen abnimmt. Dementsprechend ändert sich das Intensitätsverhältnis zwischen ionischem und elementarem Nickel, woraus die beobachtete Signalverschiebung hin zu geringerer Bindungsenergie resultiert.

Die korrekte Interpretation sowohl der $\text{Ni}2p_{3/2}$ - als auch der $\text{Ni}3p$ -Signalverschiebung wird aufgrund des hier betrachteten Systems zusätzlich erschwert, da sich die Signale des reinen Nickels und der NiAl-Legierung überlagern und nicht aufgelöst werden können. Demzufolge könnte nach Deponierung zusätzlichen Nickels auch eine Signalverschiebung allein aufgrund des geänderten Intensitätsverhältnisses zwischen beiden Signalen erfolgen. Für das Vorliegen intensiver Wechselwirkungen zwischen dem Nickel und dem $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Film unter Bildung kationischer, oxidischer Nickelspezies und Ladungstransfer zum Sauerstoff spricht allerdings die in *Abbildung 6.6* deutlich erkennbare Verschiebung des $\text{O}1s$ -Signals nach Deponierung von 0,8nm Nickel. Letztendlich resultiert die in *Abbildung 6.2* und *Abbildung 6.5* beobachtete Nickelsignalverschiebung in Abhängigkeit der Depositmenge vermutlich aus einer Kombination der bereits zuvor diskutierten Phänomene Partikelgrößeneffekt, Änderung des Verhältnisses zwischen kationischer Nickelspezies direkt an der Grenzschicht und darüber liegenden elementaren Nickels sowie Signalüberlagerung.

Das Aufdampfen von 0,8nm Nickel auf den Aluminiumoxidfilm scheint gemäß *Abbildung 6.1*, Spektrum [C] auch die Lage des $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ - $\text{Al}2p$ -Niveaus zu beeinflussen, was sich im Vergleich zu Spektrum [B] in einer Signalverschiebung um circa 0,2eV zu geringerer Bindungsenergie hin ausdrückt. Die Abhängigkeit der Signalverschiebung von der deponierten Nickelmenge kann *Abbildung 6.2* entnommen werden, allerdings aufgrund der

Signalbreite und starker Intensitätsabnahme mit zunehmender Depositmenge leider nicht mit der gewünschten Deutlichkeit. Auch hier könnten mehrere, möglicherweise einander überlagernde Effekte für die beobachtete Signalverschiebung verantwortlich sein. Zum einen ist es wahrscheinlich, dass ein Ladungstransfer auf den Sauerstoff auch Auswirkungen auf die elektronische Struktur der auf nahezu gleicher Höhe liegenden (cirka $0,4\text{\AA}$ unterhalb der Sauerstoffschicht) Al_s -Atome hat (*Abbildung 4.4*). Denkbar wären hier Grundzustandseffekte, zurückzuführen auf die geänderten Polarisierungseigenschaften des Sauerstoffs, oder aber auch eine generelle Ladungsumverteilung innerhalb der obersten O-Al Schicht. Da die Al_s -Atome gemäß dem von Kresse *et al.* [7] entwickelten Modell für das Deposit frei zugänglich sind, wären somit auch direkte Ni-Al Wechselwirkungen, wie sie von Lui *et al.* [89] bereits für die NiAl-Legierung beschrieben wurden (siehe oben), durchaus wahrscheinlich. Auch diese resultieren in einer Verschiebung der Al-Signale hin zu geringerer Bindungsenergie, während die Ni-Signale zu höherer Bindungsenergie verschoben werden. Ebenfalls in Betracht kommen Endzustandseffekte wie zum Beispiel die verbesserte Abschirmung entstandener Lochzustände innerhalb der obersten O-Al-Schicht. Andersson *et al.* [99] beobachteten bei Untersuchungen an dem System Rh/ $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ /NiAl(110) ebenfalls eine Verschiebung des $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Al2p-Signals hin zu geringer Bindungsenergie, welche nach Aufdampfen von $0,24\text{nm}$ Rhodium letztendlich $0,25\text{eV}$ betrug. Auch sie führten die Beobachtungen auf sich möglicherweise überlagernde Grund- und Endzustandseffekte zurück.

Die Signalposition der Al2p-Niveaus des NiAl(110)-Einkristalls ändert sich nach der Nickeldeponierung gemäß Spektrum [C] nicht, was sich ebenfalls mit den Beobachtungen von Andersson *et al.* [99] deckt.

Das nach Dosierung von 16.000L Sauerstoff bei 293K erhaltene Spektrum [D] in *Abbildung 6.1* weist im Vergleich zu den vorherigen Spektren deutliche Änderungen auf. So ist das den Ni3p-Niveaus zuzuordnende Signal im Vergleich zu der Ni3p-Signalposition des Spektrums [C] um $0,7\text{eV}$ hin zu höherer Bindungsenergie auf $67,4\text{eV}$ verschoben. Auch die Struktur des Ni3p-Signals hat sich auf der höherenergetischen Seite zu einem flacheren Kurvenanstieg hin geändert. Zurückzuführen sind diese Veränderungen auf ausgeprägte Sauerstoff-Nickelpartikel Wechselwirkungen unter Bildung von kationischem Nickel. Dessen Ni3p-XP-Signale finden sich im Vergleich zu denen des reinen Nickels bei höheren Bindungsenergien, allerdings können die sich überlagernden Signale im Vergleich zu denen der Ni2p-Niveaus (*Abbildung 5.9*) nicht mehr aufgelöst werden. Stattdessen resultieren die bereits beschriebenen Veränderungen des Ni3p-Signals.

Eine weitere Folge der Oxidation ist zum einen die Verschiebung des dem kationischen Aluminium des $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Films zuzuordnenden Signals um $0,5\text{eV}$ hin zu geringerer Bindungsenergie sowie eine Änderung des $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Al2p/NiAl-Al2p-Verhältnisses. Leider konnte aufgrund der deutlichen Zunahme an Signalen keine sinnvolle Entfaltung des Spektrums [D] durchgeführt werden, weswegen eine konkrete Angabe bezüglich des geänderten $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Al2p/NiAl-Al2p-Verhältnisses nicht möglich ist. Erklärt werden könnten die beobachteten Veränderungen anhand einer durch die Nickelpartikel promovierte, nachträgliche Oxidation des NiAl(110)-Einkristalls unter Zunahme der Aluminiumoxid-Filmstärke. Dieses auch von Shaikhutdinov *et al.* [100] an dem System Pd/ $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ /NiAl(110) beobachtete Phänomen wird ausführlich in Kapitel 6.2 diskutiert.

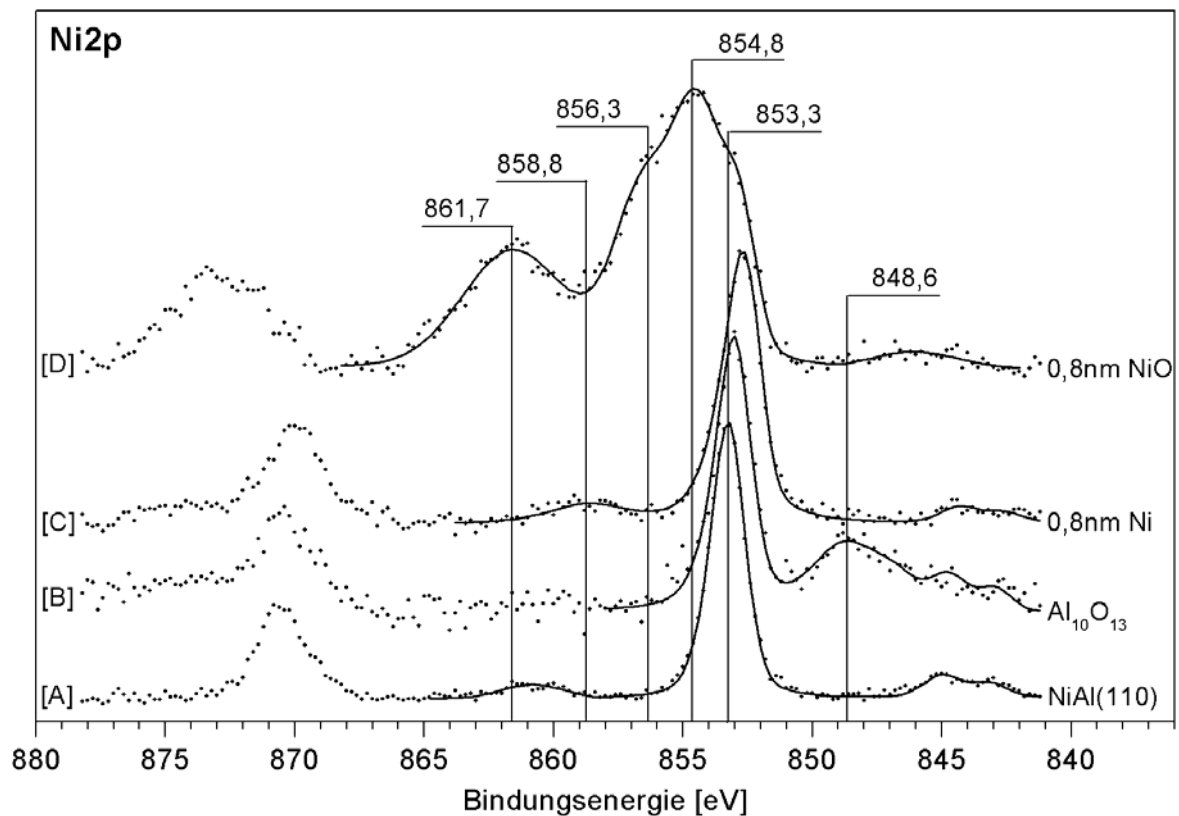


Abbildung 6.3: Untergrundkorrigierte Ni2p-XP-Spektren des reinen NiAl(110) [A], $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ /NiAl(110) [B], $0,8\text{nm Ni}/\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ /NiAl(110) [C] und $0,8\text{nm NiO}/\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ /NiAl(110) [D]. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54° , Anregungsquelle: $\text{MgK}\alpha$, Spektren wurden auf das Maximum normiert.

Dargestellt in *Abbildung 6.3* sind in einem Bindungsenergiebereich von $880\text{--}841\text{eV}$ aufgenommene XP-Spektren von reinem NiAl(110) [A], $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ /NiAl(110) [B], $0,8\text{nm Ni}/\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ /NiAl(110) [C], und $0,8\text{nm Ni}/\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ /NiAl(110), oxidiert bei 293K mit 16.000 L O_2 [D].

Die zwei in Spektrum [A] am stärksten ausgeprägten Signale bei 853,3eV BE, hier kurvenangepasst, und bei circa 870,5eV BE sind jeweils dem Ni2p_{3/2}- beziehungsweise dem Ni2p_{1/2}-Niveau zuzuordnen. Aufgrund der im Vergleich zu den Ni3p- sowie Al2p-Energieniveaus erheblich größeren Spin-Bahn-Kopplungskonstante sind beide Signale deutlich voneinander getrennt. Die Signale bei circa 861,0eV BE, 845,0eV BE und 843,2eV BE (aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet) sind primär auf Röntgenstrahlungssatelliten zurückzuführen und werden in Kapitel 3.1.3 im Detail erörtert.

Entsprechend Spektrum [B] scheint die Bildung des Al₁₀O₁₃-Films keinen erkennbaren Einfluss auf die Ni2p_{3/2}-Signalposition zu haben, die geringfügige Verschiebung liegt innerhalb der Fehlertoleranz. Allerdings hat sich ein neues, deutlich ausgeprägtes Signal bei 848,6eV BE mit einer Schulter bei circa 847,2eV BE gebildet (Entfaltung siehe *Abbildung 5.4*). Die Zuordnung dieser Signale gestaltet sich als schwierig, da sie entsprechend *Abbildung 6.3* erst nach Bildung des Aluminiumoxidfilms in Erscheinung treten, aber sowohl nach Deponierung von 0,8nm Nickel als auch nach Oxidation der Nickelpartikel nicht mehr registriert werden können.

Gemäß *Abbildung 6.4* werden zwar beide Signale nach Aufdampfen von 0,3nm Nickel in dem XP-Spektrum nicht mehr registriert, jedoch sind die Intensitätsabnahmen in Abhängigkeit der aufgedampften Nickelmenge unterschiedlich. Aufgrund der starken Intensitätsabhängigkeit von der Depositmenge haben beide Signale ihren Ursprung vermutlich in der Grenzschicht zwischen Aluminiumoxidfilm und NiAl(110)-Einkristall. Auch wenn die Verbindung noch nicht identifiziert werden konnte, scheint das Vorliegen einer Nickelspezies aufgrund der im Vergleich zu elementarem Nickel sehr starken Signalverschiebung zu geringerer Bindungsenergie und der damit einhergehenden hohen Ladungsdichteübertragung auf das Nickel unwahrscheinlich. So ist die Ni2p_{3/2}-Signalposition bei zum Beispiel Nickelaluminat (NiAl₂O₄) zu höherer Bindungsenergie verschoben [101], während sie im Falle von Ni₃Al der von elementarem Nickel entspricht [101]. Ni2p-Shake-up oder Shake-off Satelliten sind ebenfalls unwahrscheinlich, da diese im Allgemeinen zu höheren Bindungsenergien hin verschoben sind.

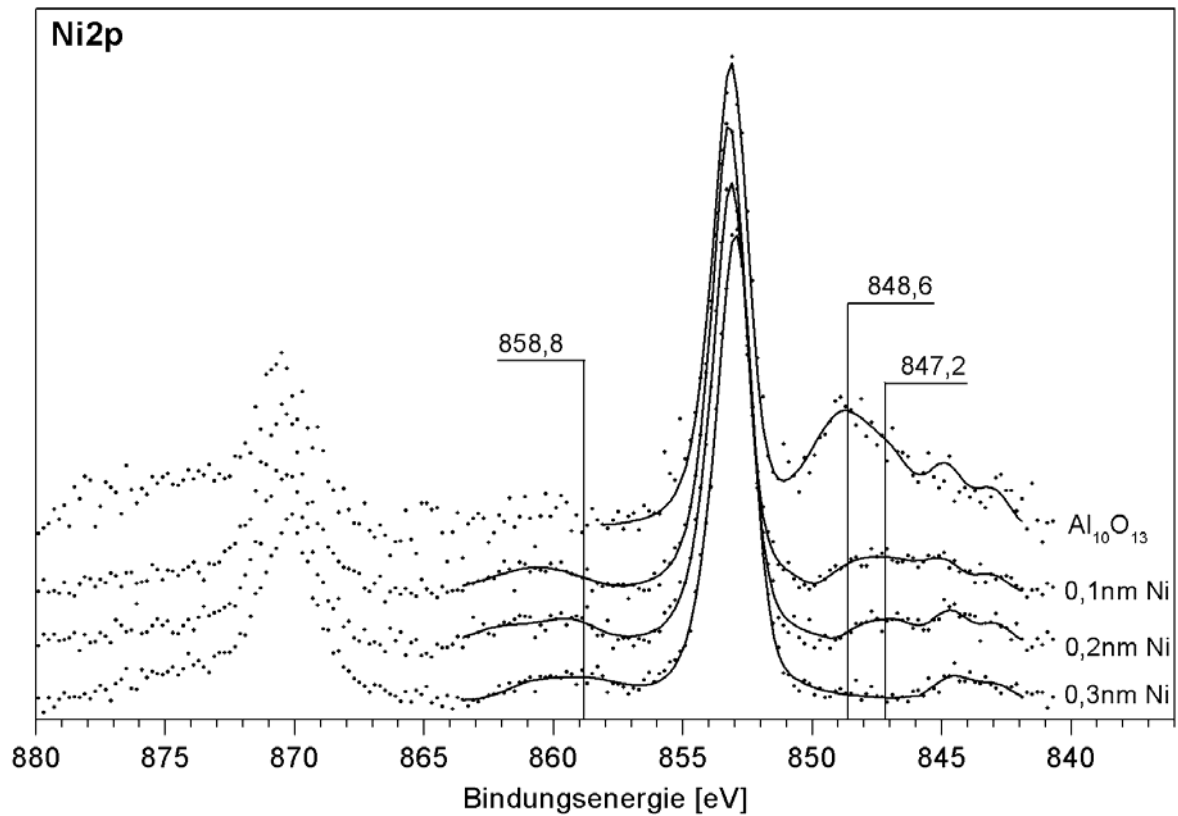


Abbildung 6.4: Untergrundkorrigierte Ni2p-XP-Spektren von Al₁₀O₁₃/NiAl(110) ohne und mit deponiertem Nickel. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54°, Anregungsquelle: MgK α , Spektren wurden auf das Maximum normiert.

Das nach Aufdampfen von 0,8nm Nickel resultierende Spektrum [C] in *Abbildung 6.3* lässt eine Verschiebung des Ni2p_{3/2}-Signals auf 852,8eV BE erkennen und ist auf den bereits zuvor an dem Ni3p-Signal diskutierten Effekt zurückzuführen. Entsprechend *Abbildung 6.5* verschiebt sich das Ni2p_{3/2}-Signal von 853,1eV BE bei 0,2nm deponiertem Nickel schrittweise auf 852,6eV BE bei einer aufgedampften Nickelmenge von 2,5nm.

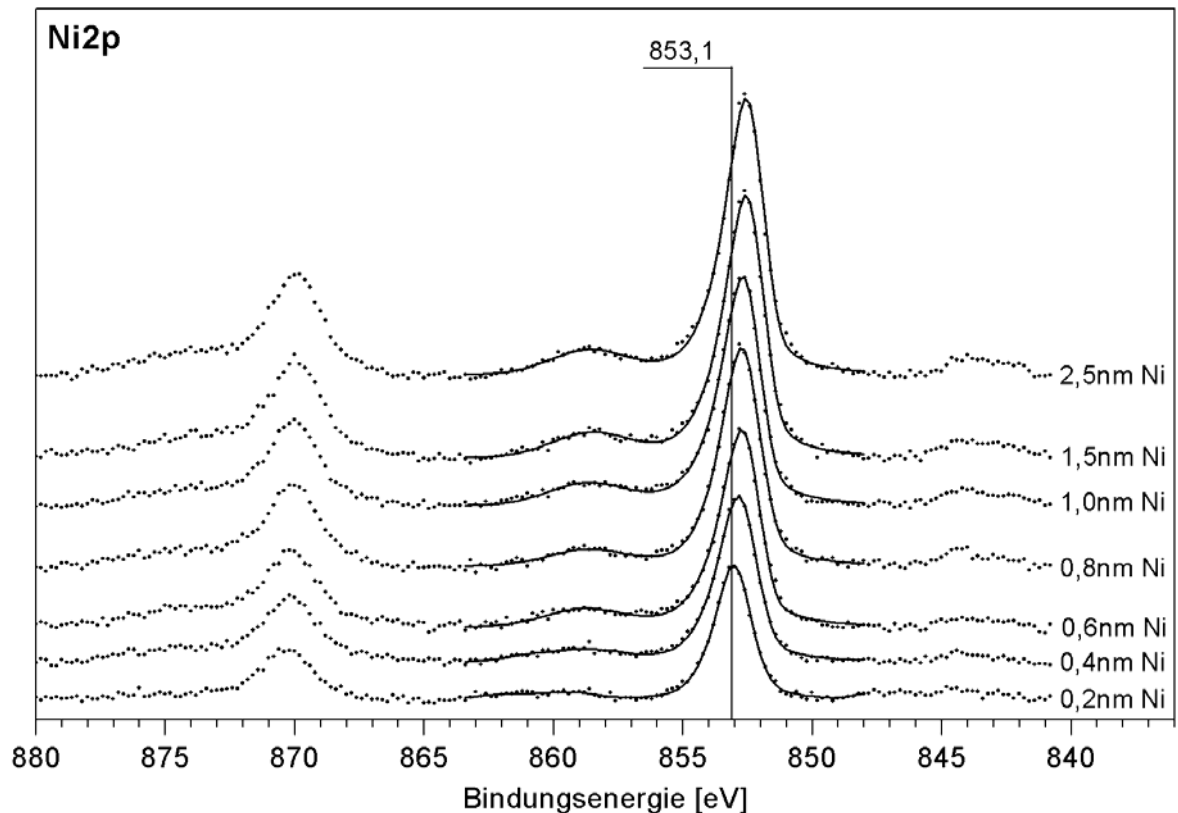


Abbildung 6.5: Untergrundkorrigierte Ni2p-XP-Spektren von $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ mit unterschiedlichen Mengen deponierten Nickels. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54° , Anregungsquelle: $\text{MgK}\alpha$.

In *Abbildung 6.3*, Spektrum [C] ist ein relativ zu dem $\text{Ni}2p_{3/2}$ -Hauptsignal um 6eV zu höherer Bindungsenergie hin verschobener Shake-up Satellit bei 858,8eV BE deutlich erkennbar, dessen Ursprung in nachfolgend erläuterten Endzustandseffekt begründet liegt [47, 50, 88]. Nickel besitzt im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $2p^6 \dots 3d^8 4s^2$, wobei das gefüllte 4s-Niveau energetisch unterhalb des partiell gefüllten 3d-Niveaus liegt. Aufgrund der Emission des 2p-Photoelektrons interagiert die entstandene $\text{Ni}2p_{3/2}$ -Rumpfniveaувakanz mit den Valenzorbitalen und führt zu einer energetischen Absenkung der 3d-Niveaus. Nach Kotani und Toyozawa [50] kann es nun zu 4s-3d Wechselwirkungen kommen, welche in Endzuständen mit unterschiedlich besetzten 3d-Niveaus resultieren. Der für die $\text{Ni}2p_{3/2}$ -Hauptlinie bei 852,8eV BE verantwortliche Zustand besitzt die Elektronenkonfiguration $2p^5 \dots 3d^{10} 4s^0$ und schirmt das entstandene Rumpfniveauloch am effizientesten ab. Der zu 6eV höherer Bindungsenergie hin verschobene Satellit resultiert aus der weniger effizient abschirmenden $2p^5 \dots 3d^9 4s^1$ -Konfiguration. Sowohl die von Hüfner und Wertheim [47] als auch von Feldkamp und Davis [88] entwickelten Modelle liefern letztendlich obige Resultate, auch wenn sie sich bezüglich der angenommenen Wechselwirkung zwischen

Rumpfniveauloch und Valenzband im Detail unterscheiden. Ein Vergleich der Spektren [A] und [C] (*Abbildung 6.3*) zeigt ferner, dass bei reinem NiAl(110) der zuvor diskutierte Shake-up Satellit vernachlässigbar schwach ausgebildet ist, dessen Intensität allerdings entsprechend *Abbildung 6.4* bereits nach Deponierung von 0,2nm Nickel auf den Al₁₀O₁₃-Film deutlich zunimmt. Gemäß Hüfner und Wertheim [47] sind sowohl eine hohe 3d-Elektronendichte am Fermi-Niveau als auch ein relativ schmales 3d-Valenzband Voraussetzung für den stark ausgeprägten Nickelsatelliten. Entsprechend der Berechnungen von Lui *et al.* [89] ist das 3d-Valenzband bei NiAl zwar schmaler als im Falle von reinem Ni, allerdings beträgt dessen Zustandsdichte am Fermi-Niveau lediglich ein Fünftel von der des reinen Nickels. Dementsprechend könnte diese deutlich geringere Besetzungsdichte ausschlaggebend für das Fehlen eines zu höherer Bindungsenergie hin verschobenen Satelliten sein.

Wie in *Abbildung 6.3*, Spektrum [D] zu sehen ist, resultiert die Dosierung von 16.000L Sauerstoff bei 293K aufgrund ausgeprägter Sauerstoff-Nickel Wechselwirkungen in einer deutlichen Signalzunahme (Entfaltung siehe *Abbildung 5.9*). Während die Schulter bei 853,3eV BE auf weiterhin vorhandenes, nichtoxidertes Nickel hinweist, sind die Signale bei 854,8eV BE, 856,3eV BE und 861,7eV BE auf unterschiedlich abgeschirmte Endzustände des oxidischen Nickels zurückzuführen. Kühlenbeck *et al.* [91] führten Untersuchungen an dem System NiO(100)/Ni(100) durch und ordneten das bei 861,7eV BE liegende Signal einer das Rumpfniveauloch am uneffektivsten abschirmenden Elektronenkonfiguration von $2p^53d^8$ zu, während die in ihrem Fall bei 856,2eV BE und 854,7eV BE befindlichen Signale generell beide der Elektronenkonfiguration $2p^53d^9L^{-1}$ entstammen. Letztere Elektronenkonfiguration beschreibt eine Ladungsübertragung von den Liganden L, hier O^{2-} , in die d-Orbitale des Ni^{2+} , woraus eine effektivere Abschirmung des Rumpfniveaulochs und damit eine Verschiebung der Signale hin zu geringerer Bindungsenergie resultiert. Van der Laan *et al.* [102] berechneten für NiO mögliche Endzustände des Ni^{2+} -Kations, nachdem ein durch Röntgenstrahlung angeregtes Photoelektron aus dem $Ni2p_{3/2}$ -Niveau emittiert wurde. Die Autoren bestimmten drei mögliche, nach abnehmender Bindungsenergien geordnete Endzustände mit der jeweiligen Elektronenkonfiguration $2p^53d^8$, $2p^53d^{10}L^{-2}$ und $2p^53d^9L^{-1}$, welche dementsprechend in den drei Signalen bei 861,7eV BE, 856,3eV BE und 854,8eV BE resultieren würden.

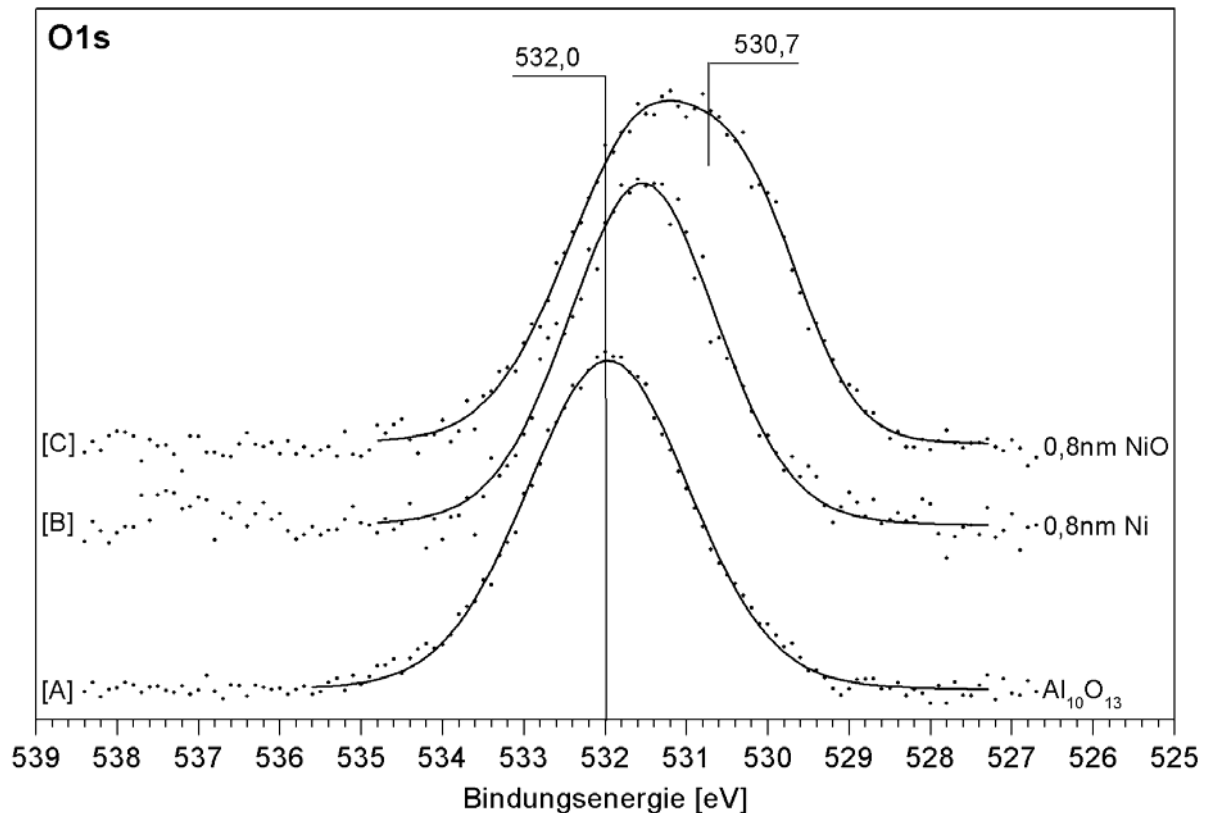


Abbildung 6.6: Untergrundkorrigierte O1s-XP-Spektren von $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ [A], $0,8\text{nm Ni}/\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ [B] und $0,8\text{nm NiO}/\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ [C]. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54° , Anregungsquelle: $\text{MgK}\alpha$, Spektren wurden auf das Maximum normiert.

Dargestellt in *Abbildung 6.6* sind in einem Bindungsenergiebereich von 539-526eV aufgenommene XP-Spektren von $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ [A], $0,8\text{nm Ni}/\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ [B], und $0,8\text{nm Ni}/\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$, oxidiert bei 293K mit 16.000L O_2 [C].

Die Ausbildung des $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Films resultiert gemäß Spektrum [A] in einem deutlichen, dem O1s-Niveau zuzuordnenden Signal bei 532,0eV BE, welches nach Deponierung von 0,8nm Nickel (Spektrum [B]) eine Verschiebung um circa 0,5eV zu geringerer Bindungsenergie hin erfährt. Wie bereits bei *Abbildung 6.1*, Spektrum [C] und *Abbildung 6.3*, Spektrum [C] diskutiert, scheint die Signalverschiebung auf ausgeprägte Deposit-Träger Wechselwirkungen zurückgeführt werden zu können. Denkbar wären dabei zum einen Grundzustandseffekte wie Elektronendichtetransfer innerhalb der Grenzschicht von dem Nickel zum Sauerstoff [98]. Auf Grundlage des von Kresse *et al.* [7] entwickelten Modells für den $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Film wäre aber auch eine indirekte Elektronendichteübertragung auf die O_s -Atome durchaus wahrscheinlich. So würde aufgrund bereits zuvor diskutierter, direkter Ni- Al_s Wechselwirkungen ein Elektronendichtetransfer auf die Al_s -Atome (Lui *et al.* [89]) erfolgen. Als Konsequenz daraus

könnte somit auch mehr Elektronendichte von den Al_s- auf die O-Atome des Al₁₀O₁₃-Films übertragen werden, eine Ladungsumverteilung innerhalb der Ni-Al-O Grenzfläche wäre die Folge. Zudem ist aufgrund des vorhandenen Nickels eine verbesserte Abschirmung der nach Emission eines O1s-Photoelektrons entstandenen Rumpfniveaувakanz, und somit ein Endzustandseffekt, ebenfalls möglich. Letztendlich könnten mehrere sich überlagernde Effekte für die beobachteten Signalverschiebungen verantwortlich sein, unter anderem mit der Konsequenz unterschiedlich stark ausgeprägten Verschiebungen der jeweiligen Ni- Al- und O-Signale. Andersson *et al.* [99] beobachteten bei dem von ihnen untersuchten System Rh/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) nach Rhodiumdeponierung eine Verschiebung des O1s-Signals hin zu geringerer Bindungsenergie und führten dies ebenfalls auf möglicherweise nebeneinander vorliegende Grund- und Endzustandseffekte zurück.

Die Dosierung von 16.000L Sauerstoff bei 293K in Gegenwart von 0,8nm deponiertem Nickel resultiert gemäß Spektrum [C] in einer O1s-Signalverbreiterung und einer neu hinzugekommenen Schulter bei 530,7eV BE (Entfaltung siehe *Abbildung 5.10*). Dieses auf intensive Nickelpartikel-Sauerstoff Wechselwirkungen zurückzuführende Signal ist im Vergleich zu dem O1s-Signal des Al₁₀O₁₃-Films zu geringerer Bindungsenergie hin verschoben und deutet auf einen erheblichen Ladungstransfer von den Nickelpartikeln auf den dosierten Sauerstoff unter Bildung von anionischem Sauerstoff und kationischem Nickel hin. Unterstützt wird diese Annahme anhand der in *Abbildung 6.3*, Spektrum [D] beobachteten Nickelsignalverschiebung hin zu höherer Bindungsenergie. Zudem ist die aus dem entfalteten Spektrum hervorgehende Signalposition (*Abbildung 5.10*) von circa 530,1eV BE nahezu identisch mit der von Kühlenbeck *et al.* [91] für das System NiO(100)/Ni(100) auf 530,2eV BE bestimmten.

Cappus [103] oxidierte einen Ni(111)-Einkristall unter Bildung eines circa 2,0nm dicken NiO(111)-Films und führte unter anderem XPS-Untersuchungen des O1s-Bereichs durch. Neben dem Hauptsignal bei 530,0eV BE, herrührend von dem Sauerstoff des NiO(111)-Films, trat ein weiteres Nebensignal geringerer Intensität bei 531,4eV BE auf (Spektrum wurde nicht entfaltet). Weitere Untersuchungen ergaben, dass die Intensität des Nebensignals zum einen abhängig von der Filmdicke war und zum anderen nach kurzem Aufheizen des Systems auf 700K nicht mehr in dem Spektrum registriert werden konnte. Der Autor führte das Signal auf die Bildung von OH-Gruppen auf der NiO-Oberfläche zurück, welche aufgrund der formalen Reduktion der Sauerstoffladungszahl von -2 (O²⁻) auf -1 (OH¹⁻) eine stabilisierende Funktion erfüllen könnten. Illing [104] führte Untersuchungen an dem System NiO(100)/Ni(100) durch, und auch hier wiesen die O1s-XP-Spektren neben der Hauptlinie ein

zu höherer Bindungsenergie hin verschobenes Nebensignal auf. Allerdings war dessen Intensität, im Vergleich zu der von Cappus an der polarerer NiO(111) Oberfläche gemessen, stets geringer.

Die Bildung von OH-Gruppen zur Stabilisierung des oxidierten Nickeldeposits kann bei dem hier untersuchten System 0,8nm NiO/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) nicht ausgeschlossen werden. Allerdings kann aufgrund einer direkten Überlagerung der Al₁₀O₁₃-O1s- und möglicher OH-O1s-Signale keine zuverlässige Aussage bezüglich des Vorhandenseins solcher Gruppen getroffen werden. Erschwert wird die Analyse zudem dadurch, dass eine Oxidation der Nickelpartikel auch die Al₁₀O₁₃-Filmdicke zu beeinflussen scheint (Kapitel 6.2).

6.1.2 Aufwuchsverhalten von Nickel auf Al₁₀O₁₃/NiAl(110)

Die nach dem Ansatz von Lüth [61] (Kapitel 3.1.5) durchgeführte Bestimmung des Aufwuchsverhaltens deponierten Nickels auf dem Al₁₀O₁₃-Träger ist in *Abbildung 6.7* dargestellt. Verglichen werden die durch RASF (Relativer Atomarer Sensitivitätsfaktor) korrigierten, normalisierten Al2p- und Ni2p_{3/2}-Signalintensitäten in Abhängigkeit der deponierten Menge Nickel. Letzteres wird angegeben in mittlerer Schichtdicke von (111)-Monolagen, welche dem deponierten Nickel äquivalent sind.

Es liegt in der Natur des betrachteten Systems, dass sich gerade bei geringer Nickelbelegung die Nickelsignale des NiAl(110) und des deponierten Nickels überlagern und eine korrekte Interpretation erschweren. Eine Unterscheidungsmöglichkeit zwischen beiden Ni2p_{3/2}-Signalen bietet allerdings indirekt der um circa 6eV zu höherer Bindungsenergie hin verschobene Shake-up Satellit. Gemäß *Abbildung 6.3* tritt dieser nicht in den Ni2p-Spektren der Legierung auf, sehr wohl aber bereits nach Aufdampfen geringer Mengen elementaren Nickels auf den Al₁₀O₁₃-Film (*Abbildung 6.4*). Um anhand der Intensität des Satelliten Rückschlüsse auf die dem deponierten Nickel zuzuordnende Ni2p_{3/2}-Signalintensität ziehen zu können, muss zum einen das Intensitätsverhältnis beider Signale bekannt sein, und zum anderen, ob das Intensitätsverhältnis von der jeweils deponierten Menge abhängt. Letzterer Punkt kann zwar bei dem hier betrachteten System aufgrund der Nickel-Signalüberlagerung nicht präzise bestimmt werden. Da allerdings das Satellitensignal *Abbildung 6.4* entsprechend bereits nach Bedampfen mit 0,2nm Nickel deutlich hervortritt (nach Deponierung von 0,1nm deutet es sich bereits schwach an) wird für die Abschätzung des Aufwuchsverhaltens ein konstantes, nicht von der Depositmenge abhängiges Verhältnis angenommen.

Das eigentliche Intensitätsverhältnis zwischen dem Signal des reinen Nickels und dem zugehörigen Satelliten kann dann genau bestimmt werden, wenn das Ni2p_{3/2}-Signal nur von Photoelektronen des deponierten, elementaren Nickels herrührt. Entsprechend *Abbildung 6.2* ist nach Bedampfen mit 2,5nm Ni das Al2p-Signal des Einkristalls in dem Spektrum nicht mehr erkennbar. Demzufolge kann davon ausgegangen werden, dass die Ni3p-, und somit vermutlich auch die Ni2p-Signale, alleinig dem reinen Nickel entstammen. Die Bestimmung des Satellit-Ni2p Signalintensitätsverhältnis kann dann anhand des in *Abbildung 6.5* dargestellten Spektrums für 2,5nm deponierten Nickels erfolgen.

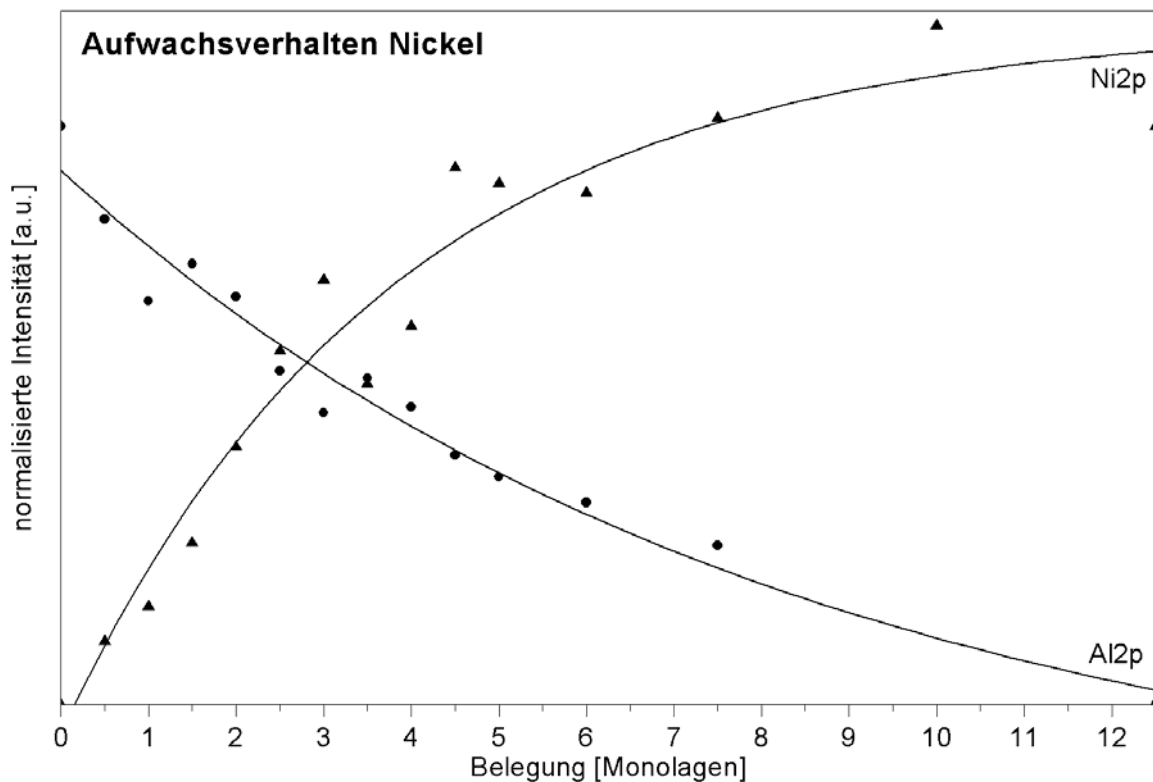


Abbildung 6.7: Kurvenverläufe zur Bestimmung des Aufwuchsverhaltens von Nickel auf Al₁₀O₁₃/NiAl(110) bei 293K. Aufgetragen sind die normalisierten Deposit ($I_d/I_{d,\infty}$)- und Substratintensitäten ($I_s/I_{s,0}$) bei entsprechender Belegung, angegeben in (111)-Monolagen (ML). $I_{d,\infty}$ = Signalintensität Deposit bei 12,5ML, $I_{s,0}$ = Signalintensität Substrat bei 0ML. Eine (111)-Monolage entspricht einer mittleren aufgedampften Nickelschichtdicke von 0,2nm [90].

Ein Vergleich der in *Abbildung 6.7* dargestellten Kurven mit denen in *Abbildung 6.8* liefert kein eindeutiges Ergebnis, da sowohl ein Lage-um-Lage- als auch ein Lage-plus-Insel-Wachstumsmodus aus den Kurvenverläufen interpretiert werden könnte. Ausgeschlossen

werden kann allerdings ein reines Inselwachstum. Dieses Ergebnis untermauert bereits zuvor postulierte Aussagen (Kapitel 6.1.1) bezüglich stark ausgeprägter Wechselwirkungen zwischen dem deponierten Nickel und dem Aluminiumoxidfilm. Ealet *et al.* [90] untersuchten das Aufwuchsverhalten von Nickel auf einem dünnen Aluminiumoxidfilm bei 293K und postulierten einen Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus. Auch sie leiteten aus ihren Ergebnissen eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen deponiertem Nickel und dem Substrat ab.

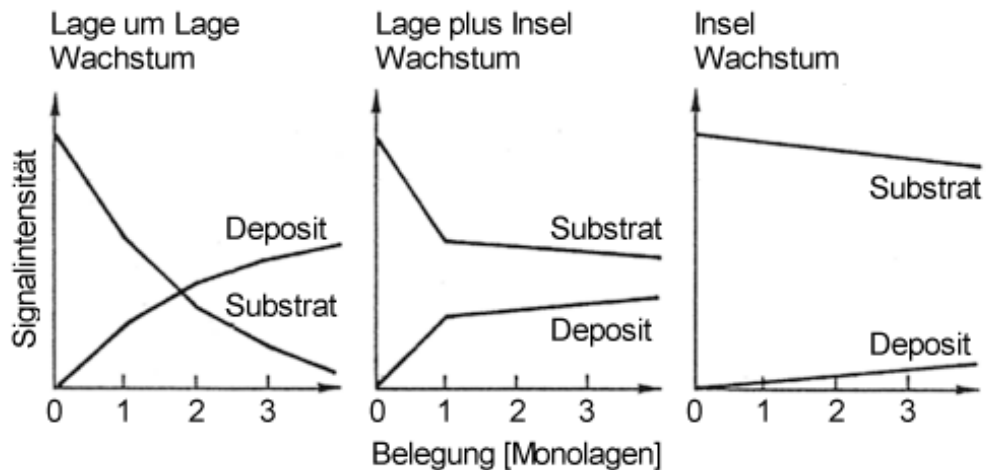


Abbildung 6.8: Schematisch dargestellter Verlauf der normalisierten Signalintensitäten in Abhängigkeit der in Monolagen angegebenen Menge an Deposit für FM-, SK- und VW-Wachstum [61].

6.1.3 Aufheizserie an dem System 0,8nm Nickel auf $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter anderem das Oxidationsverhalten von Nickelpartikeln bei hohen Temperaturen untersucht. Voraussetzung für eine korrekte Interpretation solcher Daten ist allerdings die Kenntnis des generellen Temperatureinflusses auf das System $\text{Ni}/\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$, welcher in *Abbildung 6.9* dokumentiert ist.

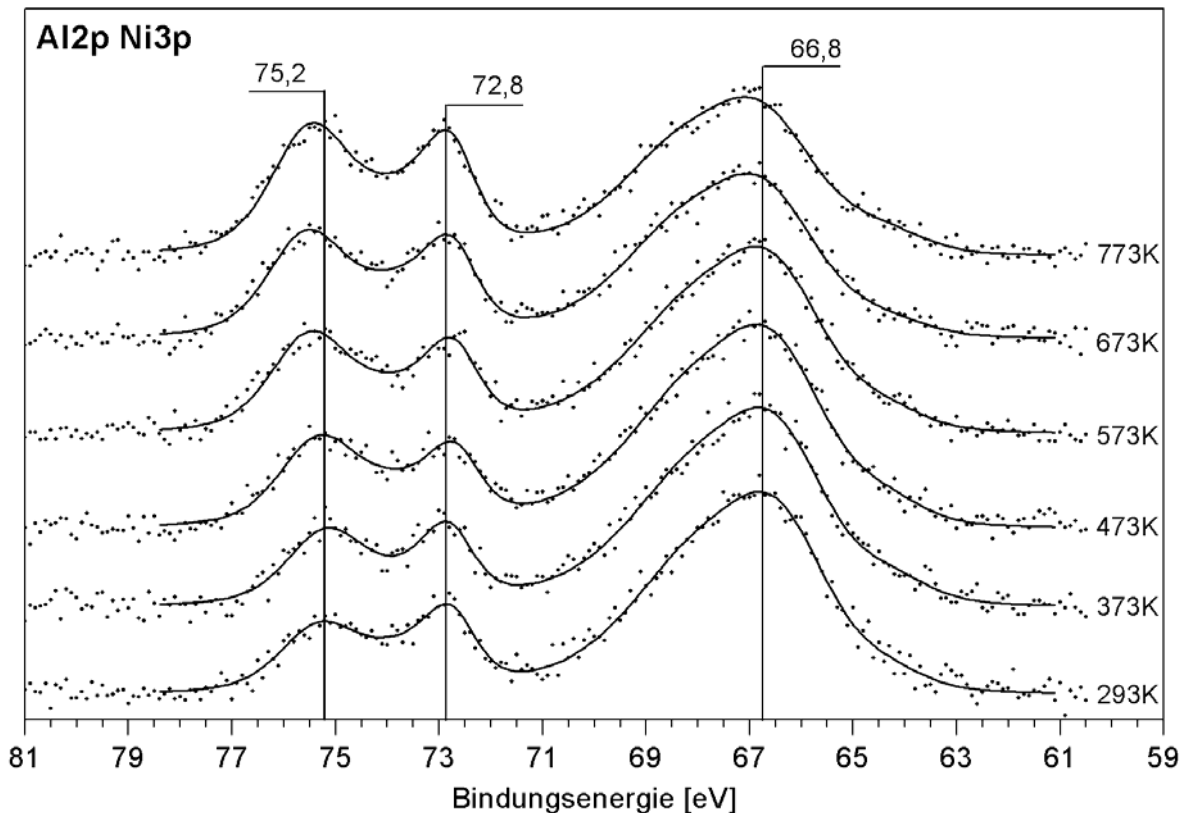


Abbildung 6.9: Untergrundkorrigierte Al2p/Ni3p-XP-Spektren von 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110), aufgenommen nach Aufheizen der Probe für 3min bei den angegebenen Temperaturen. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54°, Anregungsquelle: MgK α .

Eine Folge des Erhitzens auf 773K ist die Verschiebung des Ni3p-Signals von 66,8eV BE auf 67,1eV BE und des Al₁₀O₁₃-Al2p-Signals von 75,2eV BE auf 75,4eV BE. Zudem ändert sich das durch RASF korrigierte NiAl-Al2p/Ni3p-Intensitätsverhältnis von 0,38:1 bei 293K auf 0,67:1 bei 773K. Erklärt werden könnten die Veränderungen mit einer Diffusion des deponierten Nickels durch den Aluminiumoxidfilm hindurch bis zu der Al₁₀O₁₃-NiAl(110) Grenzschicht. Für diesen Ansatz spräche zum einen, dass die Ni3p- und Al2p-Signalpositionen bei 773K denen im Falle von unbedampftem Al₁₀O₁₃/NiAl(110) entsprechen (*Abbildung 6.1*, Spektrum [C]). Zum anderen weicht das Al2p/Ni3p-Intensitätsverhältnis mit 0,67:1 zwar geringfügig von dem bei Al₁₀O₁₃/NiAl(110) ermittelten Wert von 0,76:1 ab, allerdings könnte dies auch auf eine Agglomeration des Nickels an der Al₁₀O₁₃-NiAl(110)-Grenzschicht zurückgeführt werden. Als Konsequenz daraus könnte der Aluminiumanteil innerhalb dieses Bereichs sinken, was direkten Einfluss auf die NiAl(110)-Al2p-Signalintensität hätte.

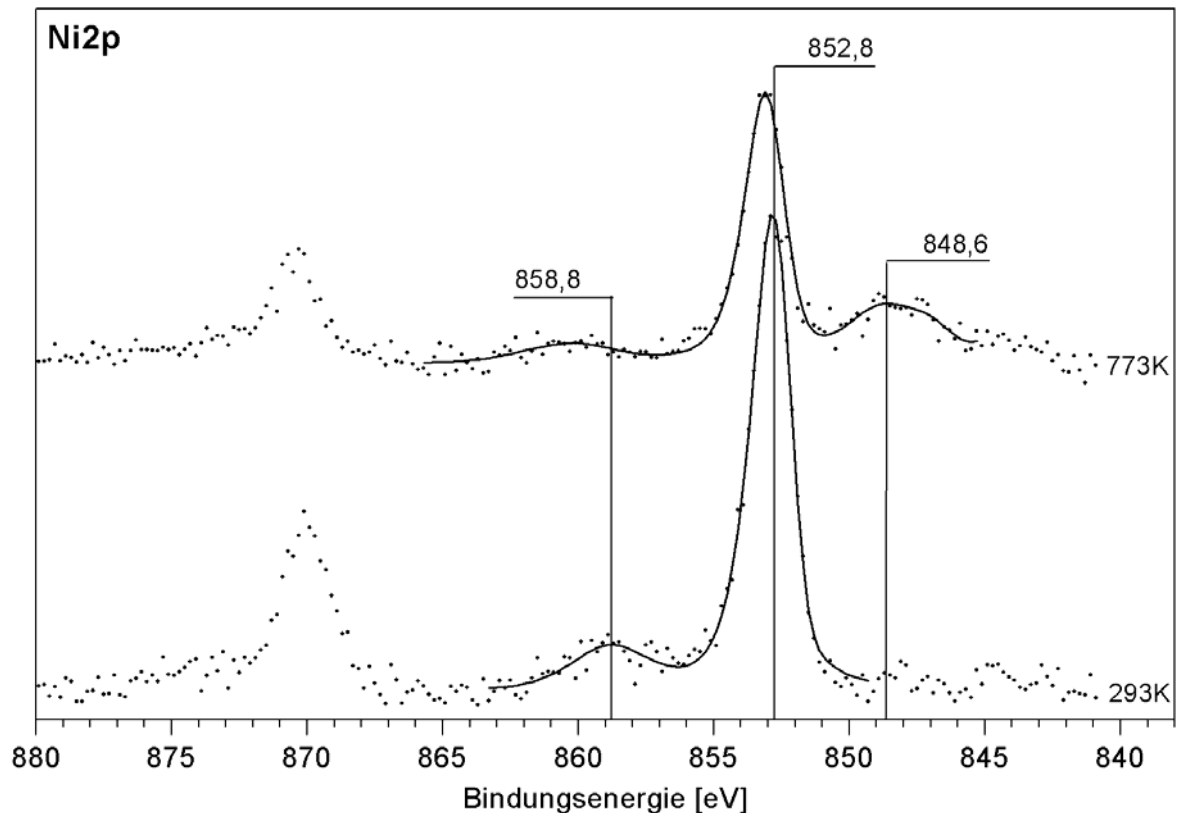


Abbildung 6.10: Untergrundkorrigierte Ni2p-XP-Spektren von 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110), aufgenommen bei 293K und nach Aufheizen der Probe für 3min bei 773K. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54°, Anregungsquelle: MgK α .

Die in *Abbildung 6.10* dargestellten Spektren des Ni2p-Bereichs bei 293K und 773K scheinen die Partikeldiffusionstheorie zu unterstützen. So ist das nach Aufheizen auf 773K aufgenommene Spektrum nahezu identisch mit dem in *Abbildung 6.3* dargestellten Ni2p-Spektrum von Al₁₀O₁₃/NiAl(110). Besonders charakteristisch ist dabei zum einen das Fehlen des für aufgedampftes, elementares Nickel typischen, zu 6eV höherer Bindungsenergie hin verschobenen Shake-up Satelliten. Zum anderen ist auch hier aus den bereits zuvor erörterten Gründen das Ni2p_{3/2}-Signal um circa 0,5eV zu höherer Bindungsenergie auf 853,3eV BE verschoben. Ferner ist auch die Signalstruktur bei 848,6eV BE wieder deutlich erkennbar.

Neben der bereits diskutierten Nickeldiffusion durch den Al₁₀O₁₃-Film kann das Erhitzen der Probe zudem eine Sinterung des deponierten Nickels, unter Bildung einer dreidimensionalen Inselstruktur, zur Folge haben. Dementsprechend würde der Ni-Anteil, welcher sich in direktem Kontakt mit dem Al₁₀O₁₃-Film befindet, abnehmen, und die in Kapitel 6.1.1 beschriebenen Wechselwirkungseffekte abgeschwächt werden. Als Konsequenz daraus könnten ebenfalls Al2p- und Ni2p/Ni3p-Signalverschiebungen zu höherer Bindungsenergie resultieren, allerdings dürften diese nicht so ausgeprägt sein wie die nach Erhitzen auf 773K

beobachteten. Zudem würde auch die Ni-Signalintensität, allerdings abermals in deutlich schwächerer Form, abnehmen. Einen Hinweis auf das Vorhandensein eines Sinterungsprozesses gibt *Abbildung 6.11*, welche den Signalintensitätsverlauf des $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Al2p- und Ni3p-Signals in Abhängigkeit von der Temperatur dokumentiert.

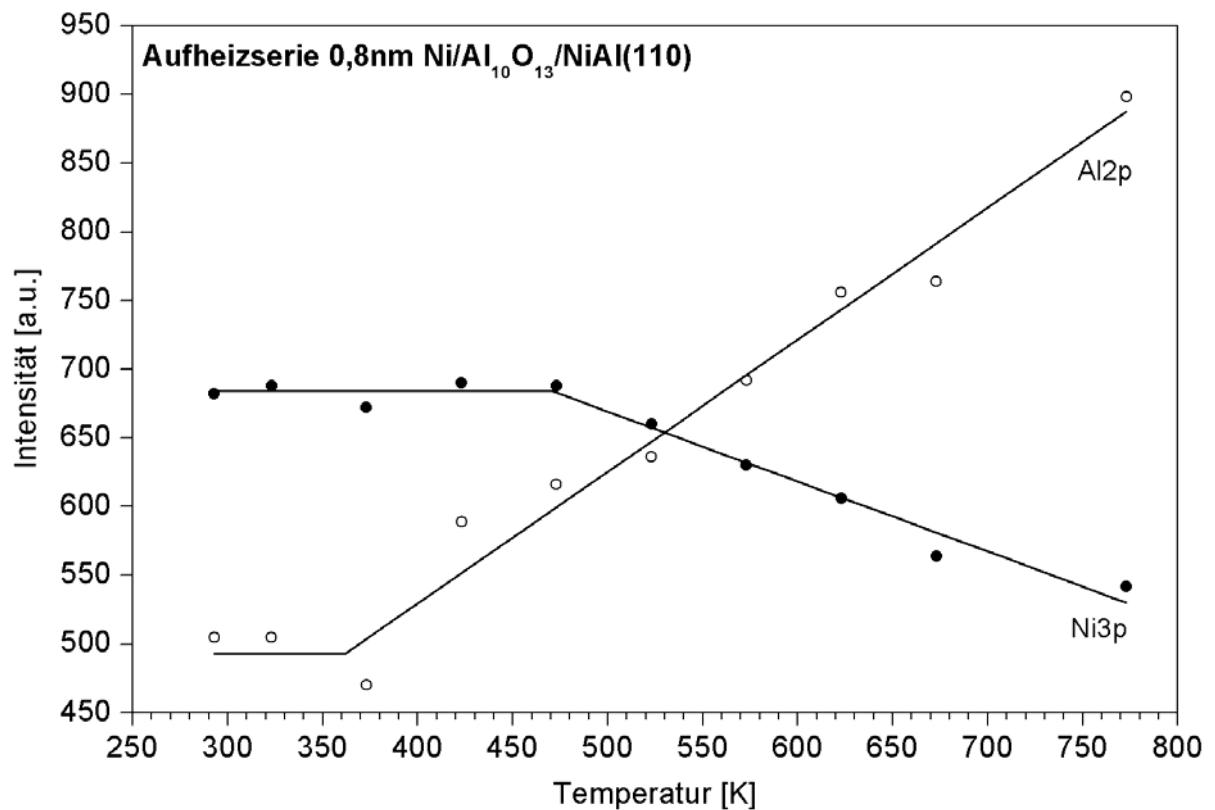


Abbildung 6.11: Entwicklung der $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Al2p- und Ni3p-Signalintensität in Abhängigkeit der Aufheiztemperatur bei 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). Die jeweilige Temperatur wurde für 3 Minuten gehalten.

Während die Ni3p-Signalintensität ab circa 500K kontinuierlich abnimmt, steigt die Intensität des Al2p-Signals bereits bei ungefähr 375K an. Diese Diskrepanz deutet möglicherweise auf einen zweistufigen Prozess hin. Ab einer Temperatur von circa 375K könnten die deponierten Nickelpartikel unter Bildung einer Inselstruktur zusammensintern, wodurch Teile des Oxidfilms nicht mehr mit Nickel bedeckt wären. Als Konsequenz daraus käme es zu einer deutlichen Zunahme des $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Al2p-Signals, während sich die Ni3p-Signalintensität nur geringfügig ändern würde. Ab 500K scheint dann die Nickelmigration durch den $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Film einzusetzen, bis, *Abbildung 6.10* entsprechend, bei 773K kein elementares Nickel mehr vorhanden ist. Dieser Prozess würde neben der Zunahme des $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Al2p-Signals ebenfalls in einer deutlichen Ni3p-Signalintensitätsabnahme resultieren.

Heemeier *et al.* [105] kamen bei ihren Untersuchungen bezüglich der thermischen Stabilität von Palladium-, Rhodium- und Kobaltpartikeln auf $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ unter Verwendung von LEED und STM zu ähnlichen Ergebnissen. Sie beobachteten neben einer Teilchensinterung ab circa 500K auch eine ausgeprägte Teilchendiffusion in das Substrat, welche ihrer Meinung nach durch die Defektstruktur des Films unterstützt wird.

Als unwahrscheinlich kann das Auftreten eines SMSI-Effekts (Strong Metal-Support Interaction) angesehen werden. Dieses Phänomen beschreibt die Einkapselung des katalytisch aktiven Deposits (hier Nickel) durch eine Lage des oxidischen Trägermaterials (hier $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$) und kann im Allgemeinen erst nach Erhitzen des Systems in reduzierender Atmosphäre beobachtet werden [106]. Zwar konnten Ueckert *et al.* [107] bei einem im Sol-Gel Verfahren hergestellten Ni/SiO₂-Katalysator starke Metal-Träger Wechselwirkungen feststellen, allerdings erst nach Reduktion des Katalysators bei 923K. Das es im Rahmen des hier durchgeführten Aufheizexperiments nicht zu einem SMSI-Effekt gekommen ist, kann anhand *Abbildung 6.9* und *Abbildung 6.10* nachvollzogen werden. Die Bildung einer Aluminiumoxidschicht um die Nickelpartikel anstelle einer Diffusion durch den Film hätte einen deutlich geringeren Intensitätsverlust des Ni2p- und Ni3p-Signals zur Folge haben müssen. Zudem wäre der Shake-up Satellit bei 858,8eV BE auch weiterhin aufgrund noch vorhandenen elementaren Nickels deutlich ausgeprägt. Auch das Intensitätsverhältnis zwischen dem NiAl-Al2p- und dem Ni3p-Signal würde sich bei weitem nicht derart ausgeprägt zu Gunsten des Al2p-Signals ändern. Weiterhin ist es fraglich, ob die Verschiebung des $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Al2p-Signals von 75,2eV BE auf 75,4eV BE aufgrund fehlender Wechselwirkungen mit dem Nickel auch bei einem SMSI-Effekt beobachtet würde.

6.2 Oxidationsverhalten von Nickelpartikeln auf $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$

Ein Schwerpunktthema dieser Arbeit bestand in der Charakterisierung möglicher Wechselwirkungen zwischen den deponierten Nickelpartikeln und Sauerstoff. Dass diese in ausgeprägtem Maße vorliegen, kann bereits Kapitel 6.1.1 entnommen werden, die Ergebnisse detaillierter Untersuchungen werden in diesem Kapitel diskutiert.

6.2.1 Einfluss der Sauerstoffmenge auf den Oxidationsprozess

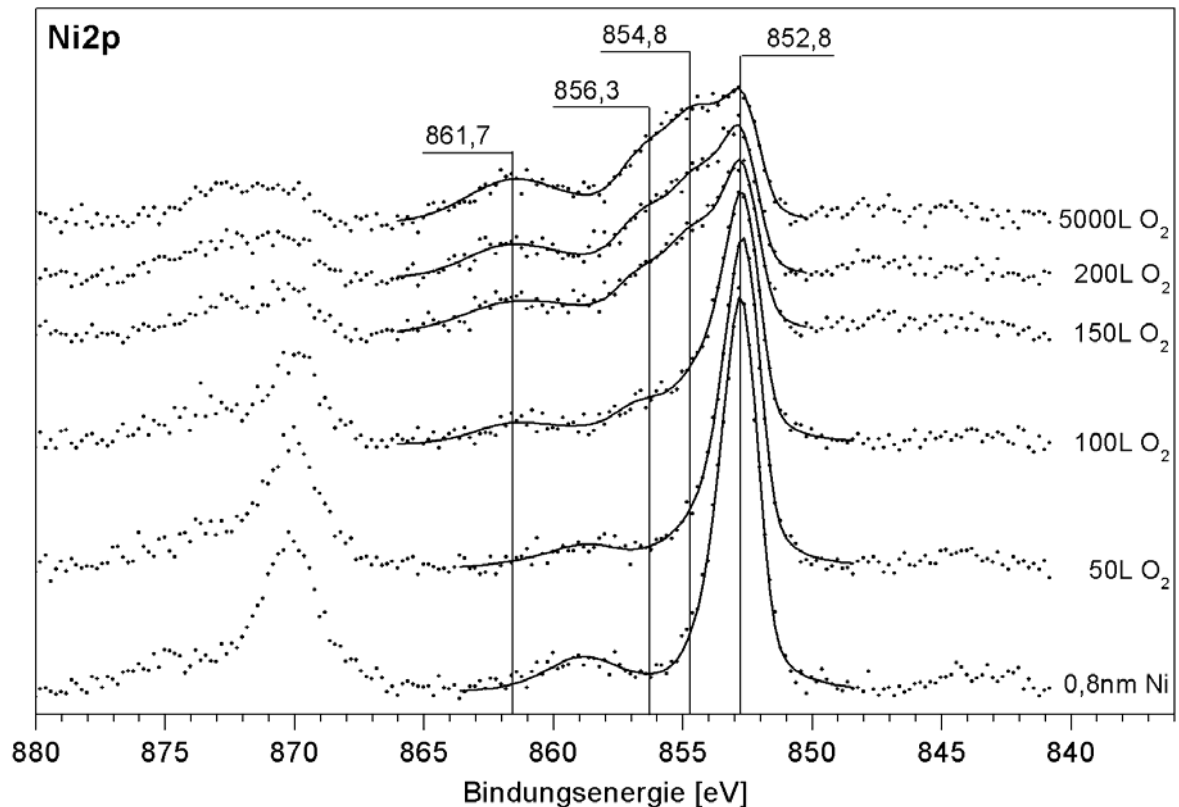


Abbildung 6.12: Einfluss der dosierten Sauerstoffmenge auf die Entwicklung des Ni2p_{3/2}-XP-Signals bei 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). Oxidationstemperatur: 293K, Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54°, Anregungsquelle: MgK α .

Dargestellt in *Abbildung 6.12* ist die Ni2p_{3/2}-Signalentwicklung in Abhängigkeit der bei einer Temperatur von 293K zugegebenen Sauerstoffmenge. Bereits nach Dosierung von 50L O₂ kann eine Intensitätsabnahme des dem elementaren Nickel zuzuordnenden Shake-Up Signals bei 858,8eV BE sowie eine Verbreiterung des Hauptsignals auf höherenergetischer Seite beobachtet werden. Nach Zugabe von 100L O₂ sind bereits alle kationischen Nickelsignale bei 861,7eV BE, 856,3eV BE und 854,8eV BE deutlich erkennbar. Diese ausgeprägte Signalentwicklung setzt sich bis zu einer Sauerstoffmenge von cirka 200L weiter fort, bei darüber hinaus gehender Dosierung ändern sich sowohl die Signale des reinen als auch oxidierten Nickels nur noch geringfügig.

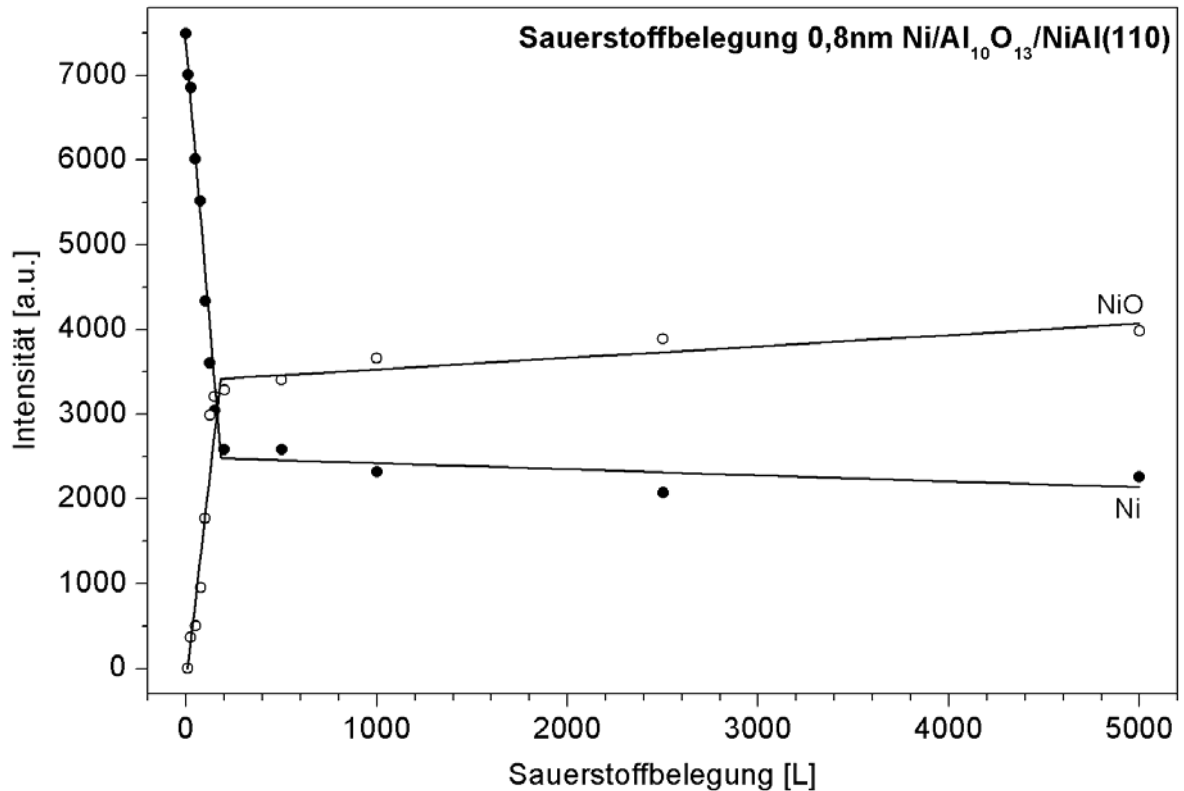


Abbildung 6.13: Entwicklung der Ni_{2p_{3/2}}-Signalintensität von elementarem und oxidiertem Nickel in Abhängigkeit der Sauerstoffbelegung bei 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). Oxidationstemperatur: 293K.

Die in *Abbildung 6.13* dargestellte Abhängigkeit der Ni- und NiO-Ni_{2p_{3/2}}-Intensitäten von der dosierten Sauerstoffmenge verdeutlichen diese Signalentwicklung. Anhand eines Vergleichs von *Abbildung 6.12* mit Spektrum [D] in *Abbildung 6.3* (16.000L O₂, Oxidationstemperatur 293K) ist es zudem augenscheinlich, dass auch nach Dosierung sehr hoher O₂-Mengen dieses weiterhin mit den Nickelpartikeln wechselwirkt.

Die in *Abbildung 6.14* dargestellte O1s-Signalentwicklung verhält sich komplementär zu dem Ni_{2p_{3/2}}-Signal der kationischen Nickelspezies. Jedoch bildet sich hier bereits nach Zugabe von 50L O₂ eine auf Sauerstoff-Nickel Wechselwirkungen hindeutende, deutlich erkennbare Signalverbreiterung bei cirka 530,3eV BE aus. Bemerkenswert ist, dass sich dieses Signal nach Zugabe von insgesamt 16.000L O₂ um cirka 0,4eV zu höherer Bindungsenergie hin verschiebt (vergleiche *Abbildung 6.6* Spektrum [C]).

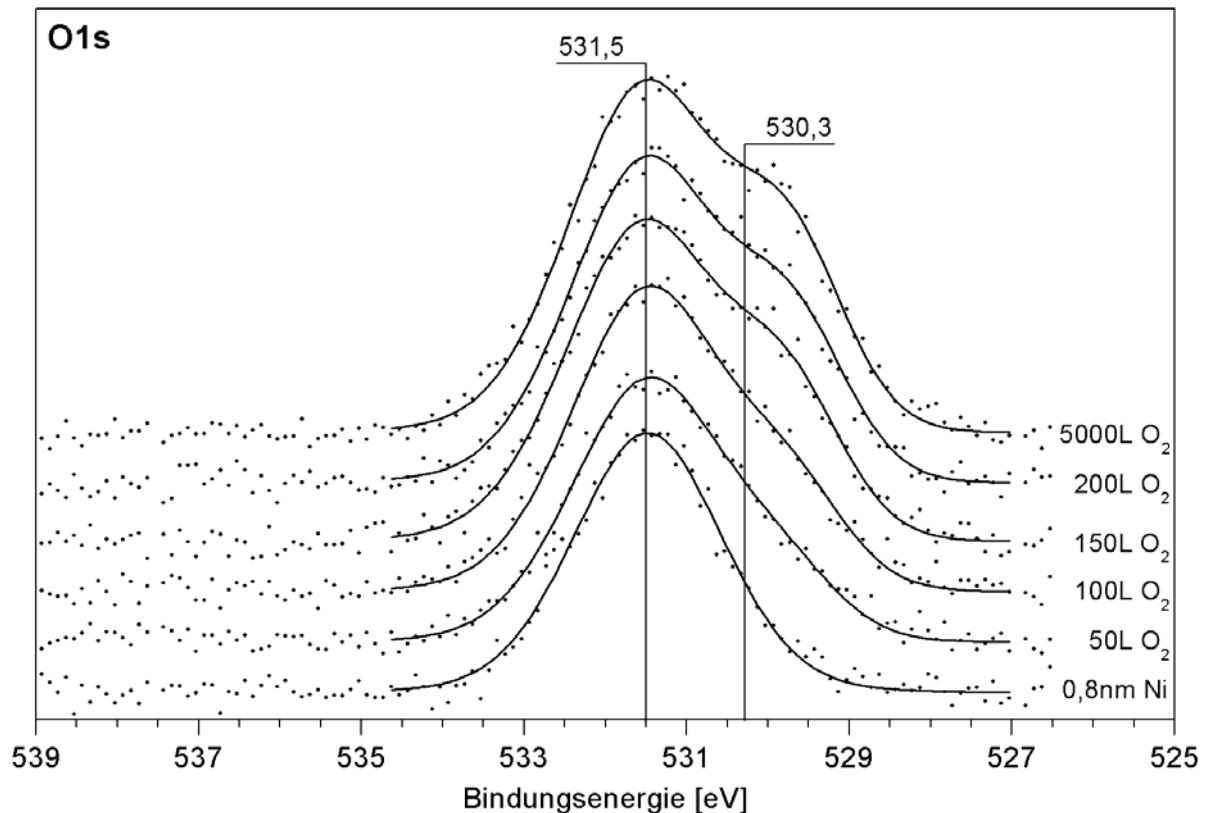


Abbildung 6.14: Einfluss der dosierten Sauerstoffmenge auf die Entwicklung des O1s-XP-Signals, untersucht an 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). Oxidationstemperatur: 293K, Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54°, Anregungsquelle: MgK α .

Die Beobachtungen können wie folgt interpretiert werden. Grundsätzlich weisen sowohl die bereits nach Zugabe nur relativ geringer Mengen Sauerstoff stark ausgebildeten kationischen Nickelsignale als auch das O1s-Signal bei 530,3eV BE auf eine ausgesprochen hohe Sauerstoffaffinität der deponierten Nickelpartikel hin. Dementsprechend könnte in einem ersten, schnellen Schritt anfänglich zugegebenes O₂ zunächst auf den an der Oberfläche befindlichen Ni-Teilchen bis zu einer Sättigungsbelegung adsorbieren. Eine damit einhergehende und bereits zuvor diskutierte Ladungsumverteilung resultiert in den jeweiligen XP-Signalen. Die weitere Sauerstoffzugabe führt möglicherweise zu einer im Vergleich zu der Oberflächenadsorption deutlich langsamer verlaufenden, konzentrationsabhängigen Sauerstoffdiffusion in die Nickelpartikel. Solch ein Mechanismus würde sowohl die schwach ausgeprägten Signalintensitätsänderungen bei hoher Konzentrationen als auch die O1s-Signalverschiebung zu höherer Bindungsenergie, aufgrund veränderter chemischer Umgebung innerhalb der Partikel, erklären. Weitere in Kapitel 6.2 präsentierte Ergebnisse werden diesen Ansatz untermauern.

6.2.2 Temperaturabhängigkeit des Oxidationsprozesses

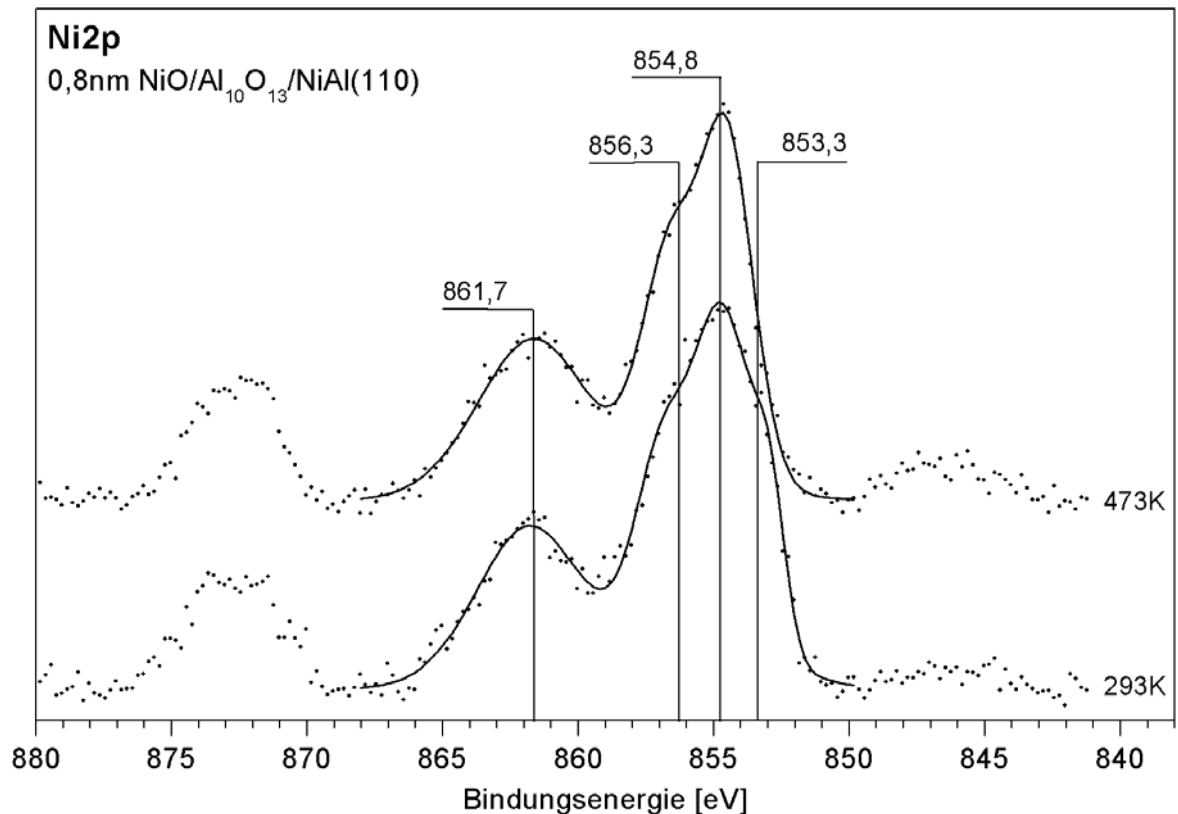


Abbildung 6.15: Einfluss der Oxidationstemperatur auf das Ni₂p_{3/2}-XP-Signal, untersucht an 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). Die Oxidation erfolgte mit 16.000L O₂ bei 293K sowie 473K. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54°, Anregungsquelle: MgK α .

0,8nm Nickel, deponiert auf Al₁₀O₁₃/NiAl(110), wurden mit 16.000L Sauerstoff bei einer Temperatur von jeweils 293K und 473K oxidiert; die resultierenden XP-Spektren für den Ni₂p-Bereich sind in *Abbildung 6.15* dargestellt. Beide Spektren weisen für das kationische Nickel übereinstimmende Signalpositionen (861,7eV BE, 856,3eV BE, 854,8eV BE) und Intensitätsverhältnisse auf, allerdings kann im Falle einer Oxidationstemperatur von 473K kein dem elementaren Nickel zuzuordnendes Signal bei 853,3eV BE mehr identifiziert werden. Erfolgt die Oxidation bei 293K ist jenes allerdings deutlich erkennbar. Demzufolge scheint der Oxidationsgrad der deponierten Nickelpartikel stark von der Oxidationstemperatur abzuhängen.

Cappus [103] untersuchte das Oxidationsverhalten eines Ni(111)-Einkristalls und stellte ebenfalls eine starke Abhängigkeit der gebildeten NiO(111)-Schichtdicke sowohl von der angebotenen Menge Sauerstoff als auch von der Oxidationstemperatur fest. So bestimmte er

die Schichtdicke des NiO(111)-Films bei Zugabe von 200L O₂ und einer Oxidationstemperatur von 298K auf 1,0nm, bei 12.000L O₂ und T_{Ox}=540K auf 3,2nm und bei 12.000L und T_{Ox}=570K auf 4,8nm. Auch Illing [104] fand diese Abhängigkeit bei Untersuchungen bezüglich des Oxidationsverhaltens eines Ni(100)-Einkristalls und der Bildung eines NiO(100)-Films.

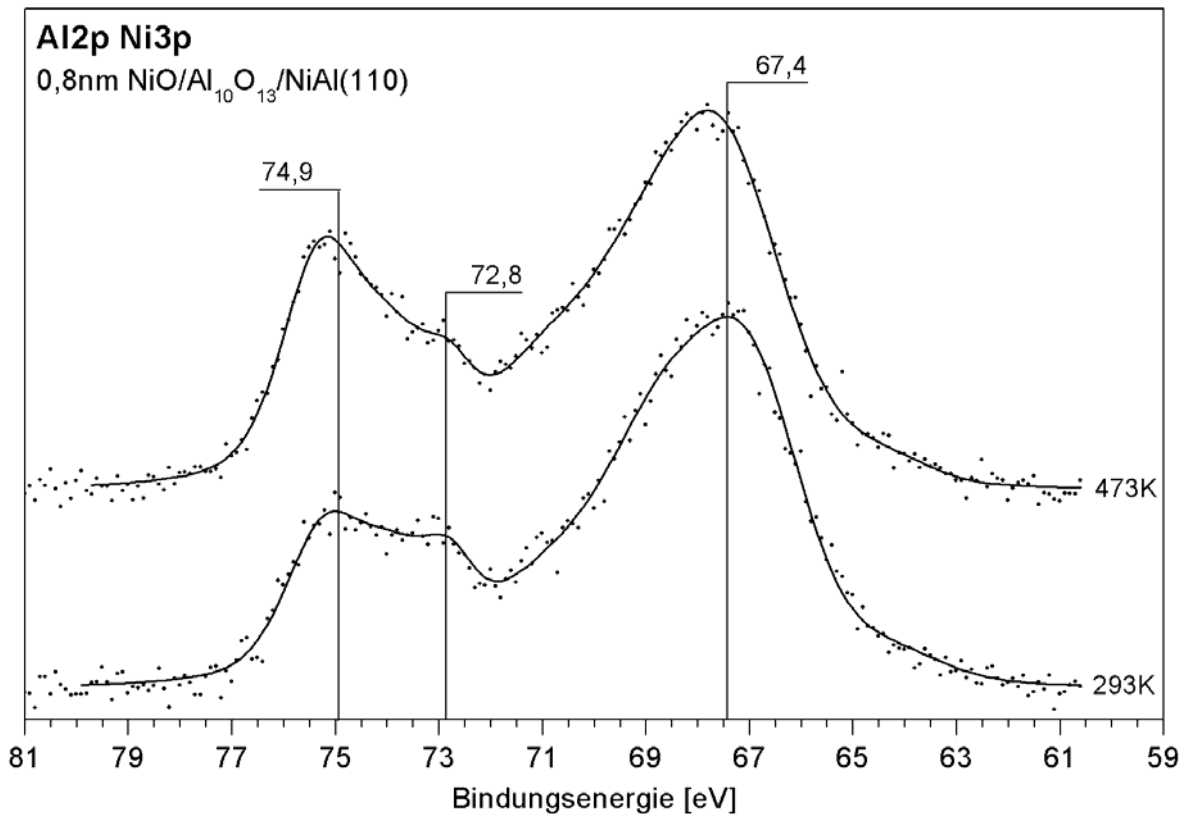


Abbildung 6.16: Einfluss der Oxidationstemperatur auf die Al2p/Ni3p-XP-Signale, untersucht an 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). Die Oxidation erfolgte mit 16.000L O₂ bei 293K sowie 473K. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54°, Anregungsquelle: MgK α .

Ein Vergleich beider Ni3p-Bindungsenergiebereiche in *Abbildung 6.16* bestätigt den starken Temperatureinfluss auf den Oxidationsgrad des Nickeldeposits. Bei niedriger Oxidationstemperatur liegt das Signalmaximum des sowohl aus oxidiertem als auch elementarem Nickel zusammengesetzten, unaufgelösten Ni3p-Signals bei 67,4eV BE. Erfolgt die Oxidation bei 473K verringert sich die Menge an detektiertem elementarem Nickel deutlich. Als Konsequenz daraus resultiert die beobachtete Signalverschiebung um circa 0,4eV hin zu höherer Bindungsenergie.

Die Erhöhung der Oxidationstemperatur scheint allerdings nicht nur eine verstärkte Nickeloxidation zur Folge zu haben, sondern resultiert ebenfalls in einer stark ausgeprägten Zunahme des dem $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Film zuzuordnenden $\text{Al}2\text{p}$ -Signals (*Abbildung 6.16*). Bereits in Kapitel 6.1.1 wurde bei einem Vergleich der Spektren [C] und [D] in *Abbildung 6.1* eine mögliche nachträgliche Oxidation des $\text{NiAl}(110)$ -Einkristalls, katalysiert durch deponierte Nickelpartikel, diskutiert. Allerdings war der Effekt unter den gegebenen Versuchsbedingungen nur schwach ausgeprägt. *Abbildung 6.16* hingegen scheint diesen Interpretationsansatz zu erhärten und weist zudem auf eine starke Temperaturabhängigkeit dieser möglicherweise durch das Nickeldeposit katalysierten Reaktion hin. Shaikhutdinov *et al.* [100] untersuchten die Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff und auf $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ deponierten Palladiumpartikeln unter Verwendung von STM, AES, LEED, XPS und TPD. Nach Dosierung von 3.000L O_2 bei 400K konnten sie eine deutliche Intensitätszunahme des dem $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Film zuzuordnenden $\text{Al}2\text{p}$ -Signals beobachten und führten dies ebenfalls auf eine Zunahme der Aluminiumoxidfilmdicke zurück. Zudem ergaben auch ihre Experimente die aus *Abbildung 6.16* ersichtliche Temperaturabhängigkeit der Filmdicke. Der anhand ihrer Ergebnisse vorgeschlagene Mechanismus sieht in einem ersten Schritt die Sauerstoffdissoziation an den Pd-Partikeln bei Temperaturen $T > 250\text{K}$ vor. Die gebildeten Sauerstoffatome migrieren durch den $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Film hindurch zu dem NiAl -Substrat und reagieren dort mit vorhandenem Aluminium zu weiterem Aluminiumoxid. Unklar ist, ob die Sauerstoffatome in einem intermediären Schritt entlang der Pd-Oberfläche, direkt unterhalb der Pd-Oberfläche oder direkt durch die Pd-Partikel zu dem $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Film diffundieren. Im Gegensatz zu dem in dieser Arbeit behandelten System konnten Shaikhutdinov *et al.* [100] allerdings keine eindeutigen Anzeichen für etwaige PdO-Bildung erkennen. Die Temperaturabhängigkeit der Filmdickenausbildung führten sie auf Sauerstoffdiffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Dissoziations-, Migrations- und Reaktionsphase zurück. Da Diffusionsprozesse temperaturabhängig sind und bei höherer Temperatur generell schneller verlaufen, hat diese somit direkten Einfluss auf die Filmdicke.

6.2.3 Thermische Stabilität der oxidierten Nickelpartikel

Um weitere Erkenntnisse bezüglich des Wechselwirkungsmechanismus zwischen deponiertem Nickel und Sauerstoff gewinnen zu können, wurden die bei 293K und 473K oxidierten Partikel schrittweise auf hohe Temperaturen erhitzt und XP-Spektren unterschiedlicher Bindungsenergiebereiche aufgenommen.

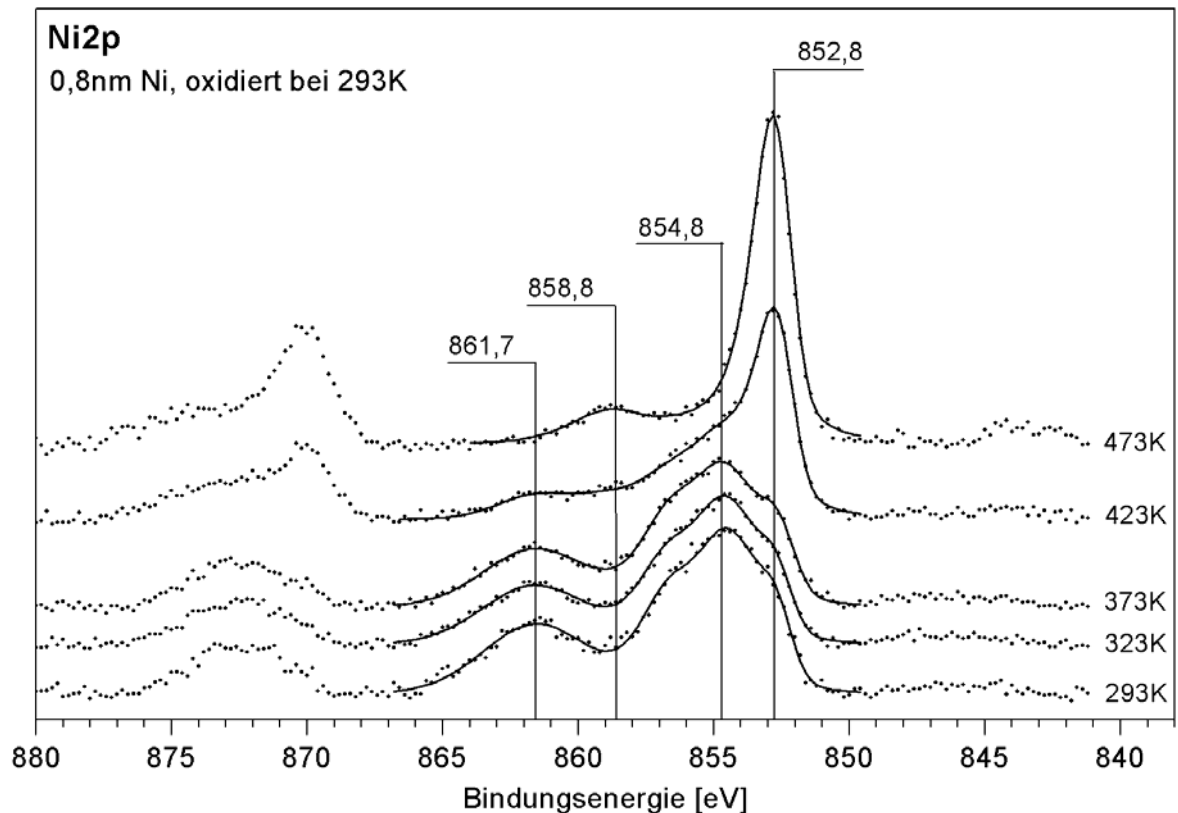


Abbildung 6.17: Untergrundkorrigierte Ni2p-XP-Spektren von 0,8nm NiO/Al₁₀O₁₃/NiAl(110), (16.000L O₂, T_{Ox}=293K), aufgenommen nach Aufheizen der Probe für 3min bei den angegebenen Temperaturen. Winkel Analysatorachse/Proben-normale: 54°, Anregungsquelle: MgK α .

Abbildung 6.17 dokumentiert die temperaturabhängige Entwicklung des Ni2p_{3/2}-Signals der bei 293K oxidierten Nickelpartikel. Es wird deutlich, dass sich ab einer Temperatur von 423K (gemäß *Abbildung 6.18* circa 370K) die Signale des oxidierten Nickels bei 861,7eV BE, 856,3eV BE (aus Übersichtlichkeitsgründen nicht eingezeichnet) und 854,8eV BE zurückbilden, während die dem reinen Nickel zuzuordnenden Signale bei 858,8eV BE und 852,8eV BE an Intensität gewinnen. Bei 473K sind schließlich keine NiO-Signale mehr in dem XP-Spektrum erkennbar, das Spektrum ist praktisch identisch mit dem in *Abbildung 6.3* dargestellten Spektrum [C] von 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). Demzufolge scheint sich bei einer Temperatur von 473K jegliches Nickeloxid zersetzt zu haben und die reinen Nickelpartikel vorzuliegen.

Der Zusammenhang zwischen Ni2p_{3/2}-Signalintensität von Ni und NiO in Abhängigkeit der Aufheiztemperatur wird anhand *Abbildung 6.18* quantifiziert. Dabei ist zum einen die bereits in Zusammenhang mit *Abbildung 6.17* erwähnte sprunghafte Intensitätsabnahme des NiO-Signals ab circa 370K besonders augenfällig. Zum anderen scheinen sich die Partikel auch bei

Temperaturen unterhalb 370K bereits zu zersetzen, allerdings mit deutlich geringerer Geschwindigkeit. Zudem geht aus der *Abbildung 6.18* ebenfalls hervor, dass sich die Intensitäten des Ni und NiO-Signals in etwa invers proportional zueinander verhalten. Insbesondere diese verknüpfte Ni- und NiO-Signalentwicklung stützt die These einer Zersetzung der oxidierten Partikel unter Rückbildung des elementaren Nickeldeposits.

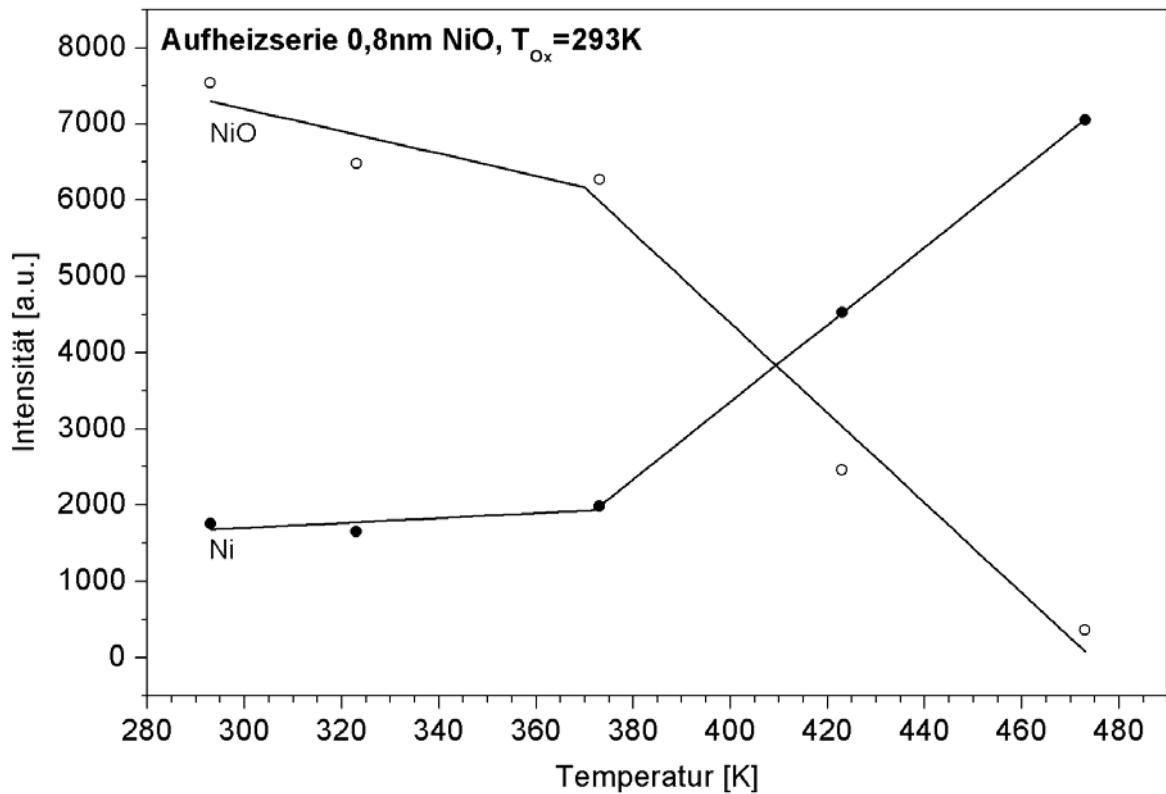


Abbildung 6.18: Entwicklung der Ni $2p_{3/2}$ -Signalintensität von elementarem und oxidiertem Nickel in Abhängigkeit der Aufheiztemperatur bei 0,8nm NiO/Al $_2$ O $_3$ /NiAl(110). Oxidationstemperatur: 293K, die jeweilige Temperatur wurde für 3min gehalten.

Bemerkenswert ist, dass eine Temperatur von 473K bereits zur vollständigen Zersetzung der partiell oxidierten Nickelpartikel ausreicht, wohingegen erst bei einer Temperatur von 473K das Nickeldeposit vollständig durchoxidiert wird.

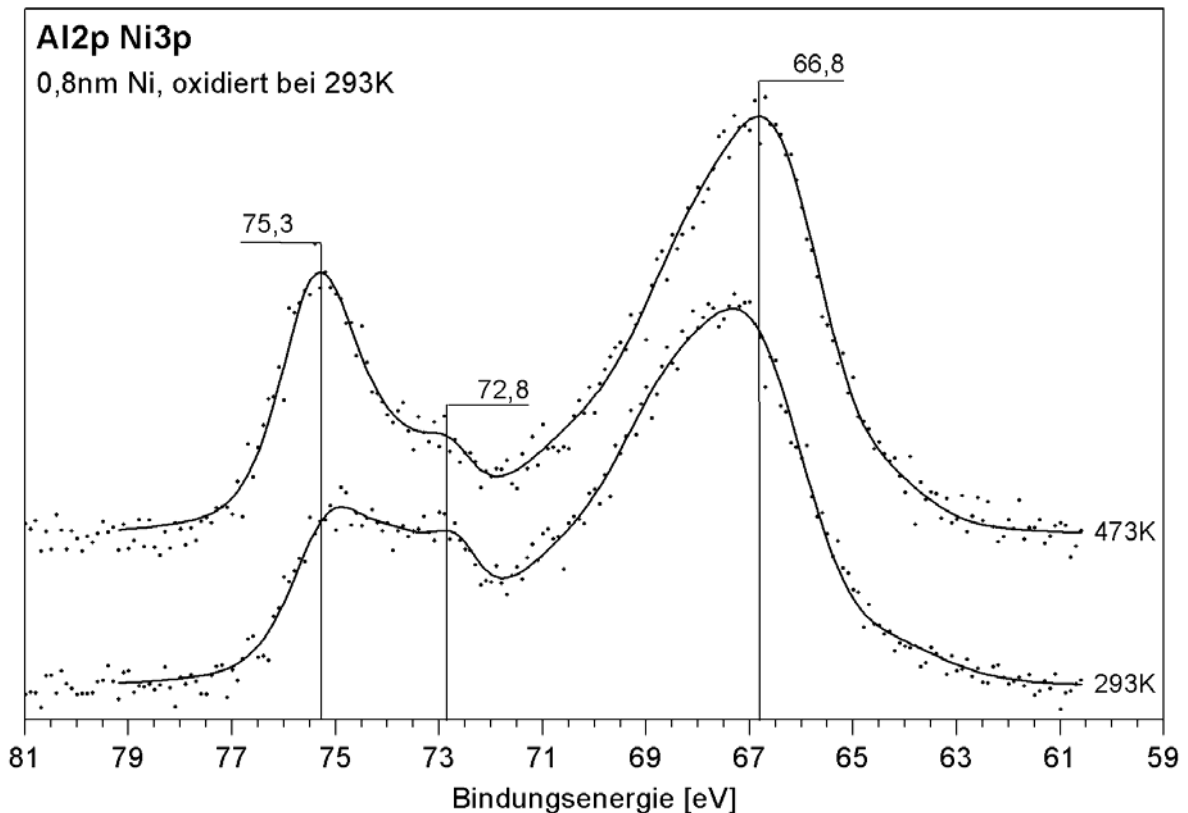


Abbildung 6.19: Untergrundkorrigierte Al2p/Ni3p-XP-Spektren von 0,8nm NiO/Al₁₀O₁₃/NiAl(110), (16.000L O₂, T_{Ox}=293K), aufgenommen bei 293K und nach Aufheizen der Probe für 3min bei 473K. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54°, Anregungsquelle: MgK α .

Die Frage nach dem Verbleib des Sauerstoffs kann anhand *Abbildung 6.19* geklärt werden, in der die Al2p/Ni3p-XP-Spektren nach Oxidation von 0,8nm Nickel bei 293K und darauffolgendem Erhitzen der oxidierten Partikel auf 473K dargestellt sind. Augenfällig sind die nach Erhitzen zu beobachtende Verschiebung des Aluminiumoxidsignals auf 75,3eV BE sowie dessen starke Intensitätszunahme. Entsprechend zuvor geäußelter Theorie lässt die deutlich erhöhte Signalintensität auf weitere Aluminiumoxidbildung schließen, während die Signalverschiebung wie folgt erklärt werden könnte. Gemäß Kapitel 6.1.1 scheint deponiertes Nickel mit dem Aluminiumoxidfilm zu wechselwirken und eine Verschiebung des entsprechenden Al2p-Niveaus hin zu geringer Bindungsenergie zur Folge zu haben. Dieser Effekt wird allerdings vermutlich auf die Nickeldeposit-Substrat Grenzschicht begrenzt sein. Erhöht sich die Menge an oxidiertem Aluminium aufgrund der Temperaturerhöhung, so wird dieses von dem indirekten Elektronendonoreffekt der Ni-Partikel (Kapitel 6.1.1) nicht mehr betroffen sein und dementsprechend ein zu höherer Bindungsenergie hin verschobenes, allerdings in dem XP-Spektrum nicht aufgelöstes Signal besitzen. Die beobachtete

Verschiebung des Al2p-Signals zu höherer Bindungsenergie würde demnach direkt mit dem Intensitätsverhältnis zwischen beiden Signalen zusammenhängen. Berücksichtigt werden muss zudem auch, dass die Struktur des nachträglich ausgebildeten Aluminiumoxidfilms von der des ursprünglich aufgewachsenen abweichen und somit ebenfalls die Signallage beeinflussen kann. In Anbetracht der Tatsache, dass der direkt auf dem NiAl(110)-Einkristall aufgewachsene Al₁₀O₁₃-Film keine reinen Volumen- sondern ausschließlich Grenzschichtzustände besitzt (Kapitel 4), ist diese Annahme durchaus wahrscheinlich.

Die Verschiebung des Ni3p-Signals von 67,4eV BE auf 66,8eV BE lässt sich ebenfalls auf die bereits in *Abbildung 6.17* diskutierte Zersetzung der oxidierten Nickelpartikel zurückführen. Die Ni3p-Signalposition ist identisch mit der für das System 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) bestimmten.

Die bisherigen Ergebnisse deuten auf zwei in Konkurrenz zueinander ablaufende Prozesse hin, zum einen die Oxidation des Nickeldeposits und zum anderen die Oxidation des NiAl-Einkristalls. Ferner scheinen bei den jeweiligen Reaktionsschritten temperaturkontrollierte Diffusionsprozesse von tragender Bedeutung zu sein, was sich sowohl in dem stark temperaturabhängigen Oxidationsgrad und Zersetzungsverhalten der Nickelpartikel als auch der damit einhergehenden NiAl-Oxidation widerspiegelt. Um weitere Erkenntnisse bezüglich der vorliegenden Mechanismen gewinnen zu können, wurden auch die bei 473K oxidierten Nickelpartikel einer Aufheizserie unterzogen.

Anhand *Abbildung 6.20* wird deutlich, dass die bei höherer Temperatur oxidierten Nickelpartikel, im Vergleich zu dem bei 293K oxidierten Deposit, wesentlich zersetzungsstabiler sind. Zudem erfolgt auch die Rückbildung zu elementarem Nickel vergleichsweise langsam über ein großes Temperaturintervall von circa 200K. Erst ab 773K liegen ausschließlich die Signale des elementaren Nickels bei 858,8eV BE und 852,8eV BE vor und weisen auf eine vollständige Zersetzung des NiO hin.

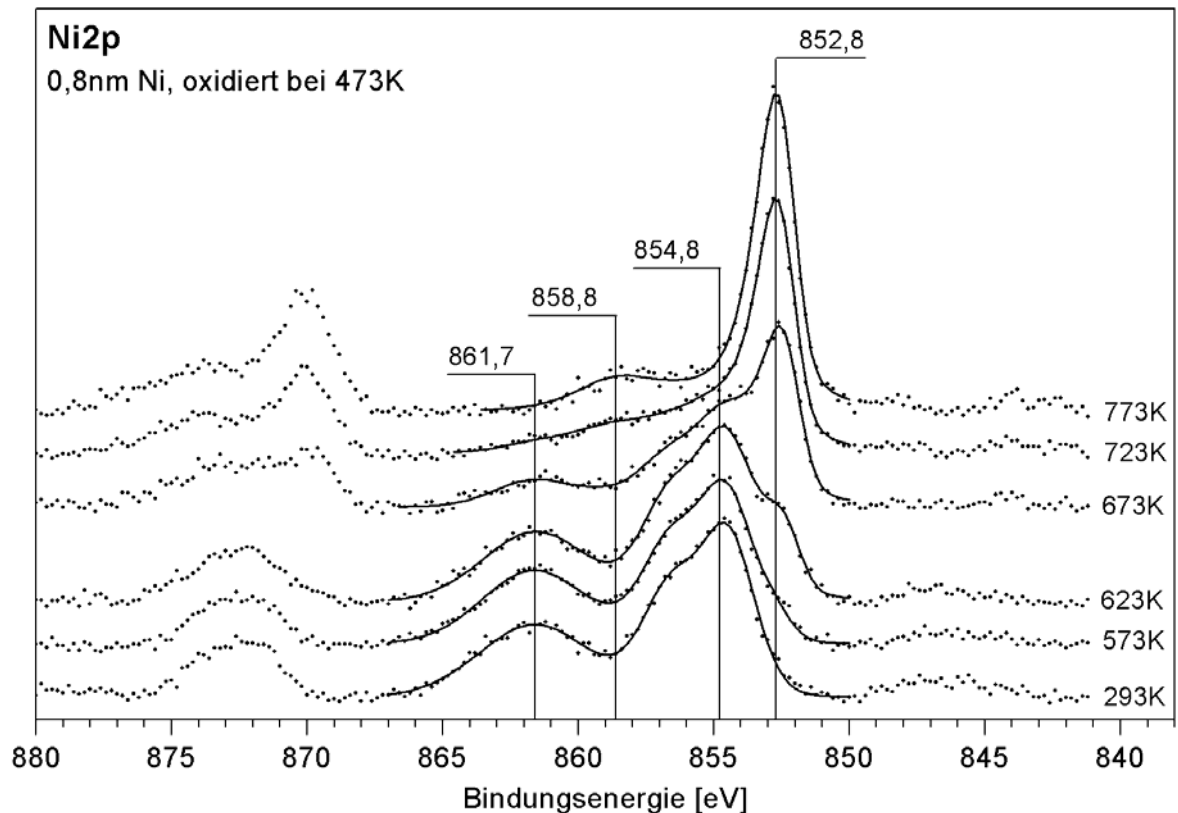


Abbildung 6.20: Untergrundkorrigierte Ni_{2p}-XP-Spektren von 0,8nm NiO/Al₁₀O₁₃/NiAl(110), (16.000L O₂, T_{Ox}=473K), aufgenommen nach Aufheizen der Probe für 3min bei den angegebenen Temperaturen. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54°, Anregungsquelle: MgK α .

Auch Cappus [103] fand bei dem System NiO(111)/Ni(111) eine starke Abhängigkeit der thermischen Stabilität von dem Oxidationsgrad. So führte im Falle des dünnsten Films von 1,0nm Schichtdicke (200L O₂, T_{Ox}=298K) bereits kurzes Erhitzen auf 570K zu einer Disproportionierung des NiO(111), während dickere Filme von zum Beispiel 3,2nm (12000L O₂, T_{Ox}=540K) Schichtdicke auch bei längerem Erhitzen auf 570K keine Änderungen in ihrer Struktur erkennen ließen.

Abbildung 6.21 quantifiziert die Abhängigkeit der Ni- und NiO-Signalintensitäten von der Aufheiztemperatur. Entsprechend der bei 293K oxidierten Partikel (*Abbildung 6.18*) entwickeln sich auch hier die beiden Ni_{2p_{3/2}}-Signale in etwa invers proportional zueinander, was ebenfalls auf eine Zersetzung des NiO unter Rückbildung von elementarem Nickel hindeutet. Zudem zersetzt sich auch hier das oxidierte Deposit sprunghaft, allerdings erst ab circa 550K. Bis zum Erreichen dieser Temperatur scheint es im Gegensatz zu den bei 293K oxidierten Partikeln jedoch stabil zu sein.

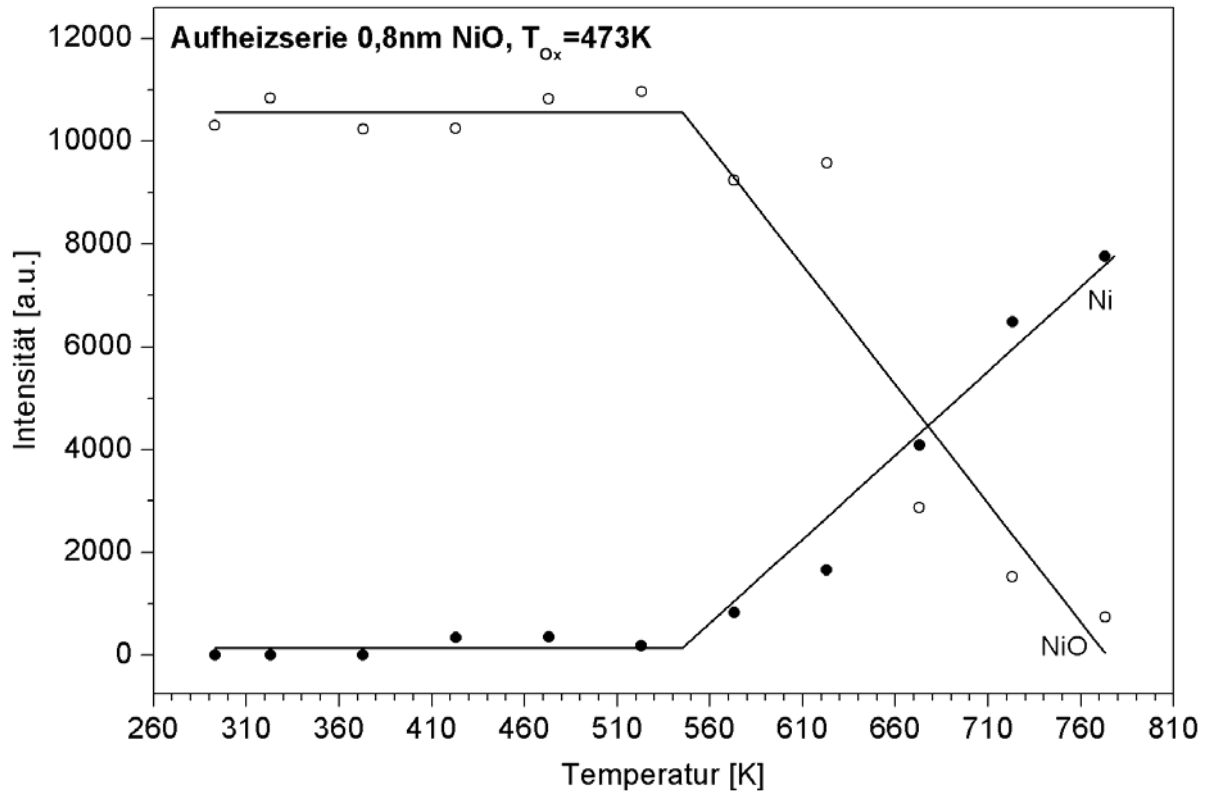


Abbildung 6.21: Entwicklung der Ni $2p_{3/2}$ -Signalintensität von elementarem und oxidiertem Nickel in Abhängigkeit der Aufheiztemperatur bei 0,8nm NiO/Al $_{10}$ O $_{13}$ /NiAl(110). Oxidationstemperatur: 473K, die jeweilige Temperatur wurde für 3min gehalten.

Gemäß *Abbildung 6.10* hat das direkte Erhitzen von 0,8nm deponiertem Nickel auf 773K eine ausgeprägte Nickeldiffusion durch den Al $_{10}$ O $_{13}$ -Film zu dem NiAl-Einkristall zur Folge. Dies äußert sich sowohl in einer Verschiebung des Hauptsignals von 852,8eV BE auf 853,3eV BE als auch in einer drastischen Signalintensitätsabnahme (*Abbildung 6.11*). Aus *Abbildung 6.20* geht allerdings hervor, dass diese Signalverschiebung bei Erhitzen des bei 473K oxidierten Deposits auf 773K ausbleibt. Zudem liegt nach *Abbildung 6.21* zwar die Intensität des Ni-Signals unterhalb der des NiO bei Versuchsbeginn, allerdings fällt dieser Verlust weit niedriger aus als im Falle des reinen Deposits. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Intensitätsabnahme des Nickelsignals auf die zunehmende Oxidfilmdicke (*Abbildung 6.22*) und dem damit einhergehenden Verlust an NiAl-Ni-Signalintensität zurückzuführen ist. Das scheinbare Ausbleiben einer Nickelmigration durch den Al $_{10}$ O $_{13}$ -Film könnte demnach auf eine Diffusionsinhibierung des Nickels aufgrund der Sauerstoffmigration durch den Al $_{10}$ O $_{13}$ -Film (*Abbildung 6.22*) zurückgeführt werden. Denkbar wäre jedoch auch, dass das Nickel

aufgrund zunehmender Oxidfilmdicke nicht mehr in der Lage bis zu der $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -NiAl(110)-Grenzschicht zu diffundieren.

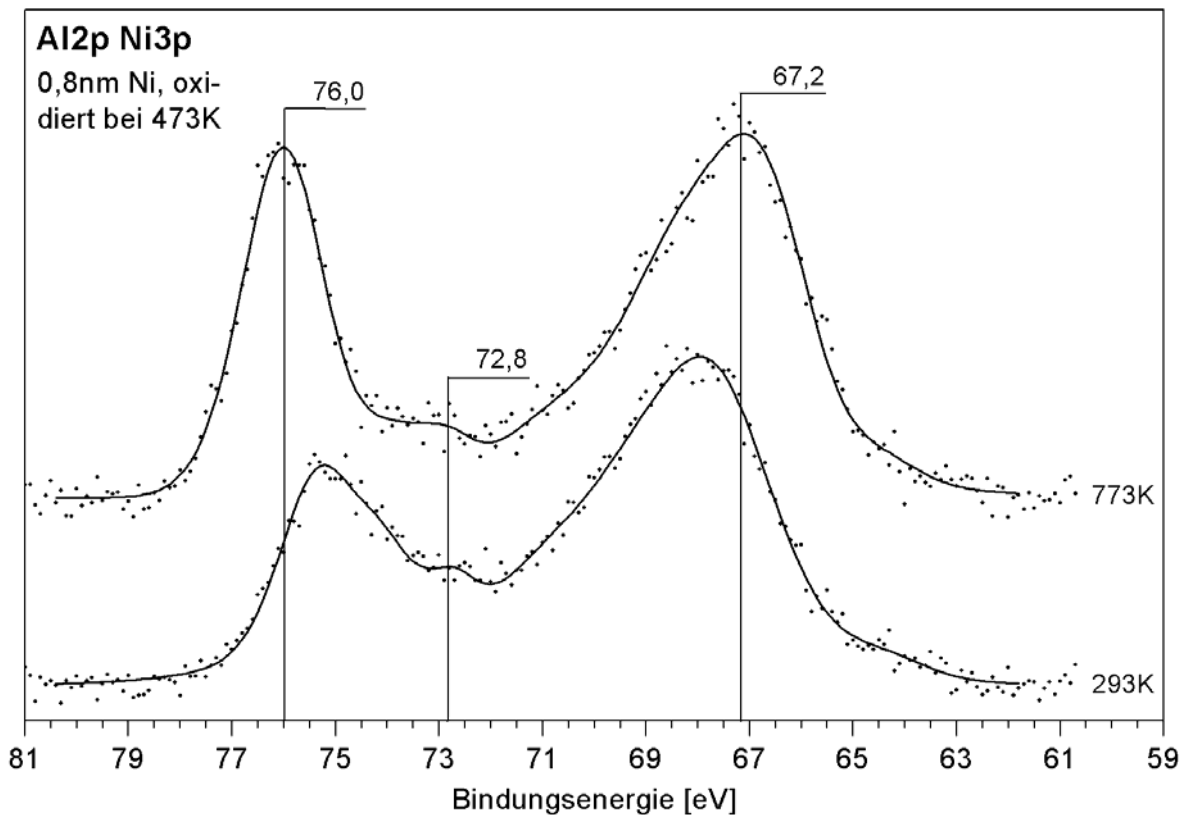


Abbildung 6.22: Untergrundkorrigierte Al2p/Ni3p-XP-Spektren von 0,8nm NiO/ $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ /NiAl(110), (16.000L O_2 , $T_{\text{Ox}}=473\text{K}$), aufgenommen bei 293K und nach Aufheizen der Probe für 3min bei 773K. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54° , Anregungsquelle: MgK α .

Die Entwicklung der Al2p- und Ni3p-Signale nach Erhitzen der bei 473K oxidierten Nickelpartikel auf 773K dokumentiert *Abbildung 6.22*. Die Temperaturerhöhung resultiert hier in einer im Vergleich zu *Abbildung 6.19* stärkeren Schichtdickenzunahme des Aluminiumoxidfilms. Zudem ist das entsprechende Al2p-Signal auf circa 76,0eV BE verschoben, und besitzt somit eine noch höhere Bindungsenergie als im Falle des System $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ /NiAl(110) (*Abbildung 6.1*). Eine mögliche Erklärung wäre die bereits zuvor angesprochene veränderte $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Struktur innerhalb des nachträglich gewachsenen Aluminiumoxidfilms und die damit einhergehende veränderte chemische Umgebung des kationischen Aluminiums. Dass die in *Abbildung 6.22* beobachtete Verschiebung im Vergleich zu *Abbildung 6.19* besonders stark ausgeprägt ist, würde demnach direkt mit der erhöhten Menge an neuer Volumen-Aluminiumspezies korrelieren.

Im Gegensatz zu *Abbildung 6.19* schiebt das Ni3p-Signal in *Abbildung 6.22* nach Erhitzen nicht auf den für elementares Nickel charakteristischen Wert von circa 66,8eV BE (*Abbildung 6.1*) sondern auf 67,2eV BE. Dies kann als weiterer Hinweis auf eine unvollständige Zersetzung der oxidierten Nickelpartikel gewertet werden.

Die Ergebnisse dieser Aufheizserie bestätigen die starke Temperaturabhängigkeit der Oxidations- und Diffusionsprozesse. Bei gegebener Menge Sauerstoff scheint dieser bei höherer Temperatur in der Lage zu sein, tiefer in das deponierte Nickel diffundieren zu können und somit auch mehr Nickel zu oxidieren. Zudem resultiert aus der Temperaturerhöhung auch eine stärkere Oxidation des NiAl-Einkristalls. Die Tatsache, dass ein weiteres Erhitzen des Systems nach Beendigung der Sauerstoffzugabe zu einer Migration des Sauerstoffs weg von deponiertem Nickel hin zu dem NiAl-Einkristall erfolgt, erhärtet die These zweier in Konkurrenz zueinander stehender Oxidationsprozesse.

6.2.4 Mechanismus der Interaktion zwischen Sauerstoff und Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110)

Auf Grundlage der in Kapitel 6.1 und Kapitel 6.2 gewonnen Erkenntnisse könnte die Interaktion von Sauerstoff mit dem System 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) anhand des folgenden Mechanismus beschrieben werden. Das deponierte Nickel besitzt gegenüber angebotenen Sauerstoff eine äußerst hohe Affinität und reagiert bei 293K bereits nach Dosierung geringer Mengen (*Abbildung 6.14*) zu Nickeloxid. Da gemäß Kapitel 5.4 die entstandene oxidische Spezies als NiO identifiziert wurde, scheint dieser Reaktion eine Sauerstoffdissoziation voranzugehen. Anhand der aus *Abbildung 6.12* gewonnen Ergebnisse scheint zuerst die Nickeloberfläche vollständig mit Sauerstoff unter Bildung von NiO belegt zu werden, darüber hinaus angebotener Sauerstoff diffundiert langsam in das deponierte Nickel. Werden 16.000L O₂ bei 293K dosiert, so ist im Vergleich zu 5.000L angebotenen Sauerstoff die Oxidation weiter vorangeschritten, allerdings ist noch elementares Nickel vorhanden (vergleiche *Abbildung 6.12*, 5000L und *Abbildung 6.15*, 293K). Es könnte sich demnach eine NiO-Hülle um das Nickel formen, deren Grad der Ausbildung konzentrations- und temperaturabhängig (*Abbildung 6.15*) ist. Anhand *Abbildung 6.16* wird zudem deutlich, dass ebenfalls ein Teil des Sauerstoffs durch den Al₁₀O₁₃-Film diffundiert und mit dem NiAl-Einkristall unter Bildung weiteren Aluminiumoxids reagiert. Da diese nachträgliche Oxidation bei hier gegebenen Bedingungen nur im Vorhandensein von Depositen wie Nickel oder zum Beispiel auch Palladium [100] beobachtet wird, scheint Nickel als Katalysator zu fungieren, dessen katalytische Funktion unter anderem in der Spaltung des Sauerstoffs zu

liegen scheint. Die Sauerstoffdiffusion sowohl in die Nickelpartikel als auch durch den $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Film stehen offenbar in Konkurrenz zueinander und sind vermutlich diffusionkontrolliert. Dass das Deposit bei 293K und 16.000L O_2 nur partiell, aber der Einkristall überhaupt oxidiert wird, zeugt von einer bevorzugten Diffusion des gespaltenen Sauerstoffs entlang und nicht durch die Nickelpartikel. Würde letzterer Diffusionsweg der Fall sein, so wären vollständig durchoxidierte Nickelpartikel wahrscheinlich. Die an oxidierten Partikeln durchgeführten Aufheizserien lassen letztendlich den Schluss zu, dass die Oxidation des Aluminiums gegenüber der Bildung von NiO generell bevorzugt ist (Vergleich auch Bildungswärme $\Delta H_f(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1669,8 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta H_f(\text{NiO}) = -244,3 \text{ kJ/mol}$ [108]), aber aufgrund der vorangehenden Diffusion durch den $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Film gehemmt ist. Das die beobachteten Prozesse in der Tat primär diffusionkontrolliert abzulaufen scheinen, geht aus den *Abbildung 6.15* und *Abbildung 6.16* hervor. Aufgrund der höheren Oxidationstemperatur kann der dissoziierte Sauerstoff sowohl besser in das Nickeldeposit als auch durch den Aluminiumoxidfilm diffundieren. Die Konsequenz sind vollständig oxidierte Nickelpartikel und eine erhöhte $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Schichtdicke; letzteres sowohl direkt nach Oxidation des Nickels als auch nach Zersetzung des NiO (vergleiche *Abbildung 6.19* und *Abbildung 6.22*).

6.3 Adsorptionsverhalten von Ge auf $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ und $\text{NiAl}(110)$

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Arbeit waren erste Untersuchungen bezüglich des Adsorptionsverhaltens eines Halbleiters, hier Germanium, auf $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ und $\text{NiAl}(110)$. Die Analyse der jeweiligen Systeme erfolgte entsprechend der Untersuchungen an deponiertem Nickel ebenfalls XP-spektroskopisch. Da ein Großteil der relevanten Signalbereiche durch äußerst intensive und komplexe Auger-Signale überlagert ist, gestaltet sich eine detaillierte Entfaltung der Spektren als äußerst schwierig. Demzufolge können anhand der XP-Spektren primär qualitative Ergebnisse gewonnen werden

6.3.1 Vergleich der XP-Signalentwicklung in Abhängigkeit des betrachteten Systems

Dargestellt in *Abbildung 6.23* sind in einem Bindungsenergiebereich von 81-61eV aufgenommene XP-Spektren von reinem $\text{NiAl}(110)$ [A], $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ [B], 0,8nm Ge/ $\text{NiAl}(110)$ [C], und 0,8nm Ge/ $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ [D].

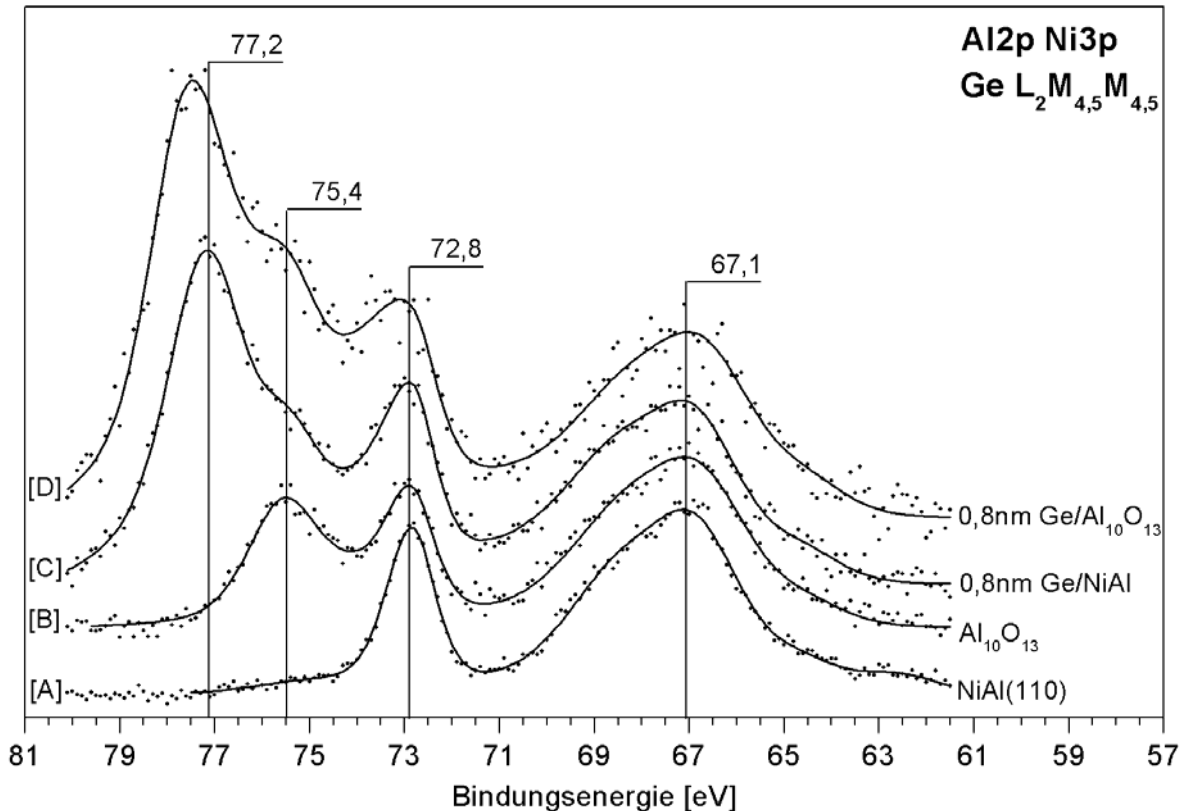


Abbildung 6.23: Untergrundkorrigierte Al₂p/Ni₃p-XP-Spektren des reinen NiAl(110) [A], Al₁₀O₁₃/NiAl(110) [B], 0,8nm Ge/NiAl(110) [C] und 0,8nm Ge/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) [D]. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54°, Anregungsquelle: MgK α , Spektren wurden auf das Ni₃p-Signal normiert.

Wie bereits anhand *Abbildung 6.1* diskutiert, sind die Signale bei 67,1eV BE, 72,8eV BE und 75,4eV BE den jeweils unaufgelösten Ni₃p-, NiAl-Al₂p- und Al₁₀O₁₃-Al₂p-Niveaus zuzuordnen. Die Deponierung von 0,8nm Germanium auf NiAl(110) resultiert gemäß Spektrum [C] in der Ausbildung eines sehr intensiven, breiten Signals bei 77,2eV BE (1176,4eV KE) sowie einer Schulter bei 75,4eV BE (1178,2eV KE), welche unaufgelösten L₂M_{4,5}M_{4,5} Auger-Übergängen zugeordnet werden können [109]. Die Position sowohl des Al₂p- als auch des Ni₃p-Substratsignals bleiben nahezu konstant. Im Falle von Al₁₀O₁₃/NiAl(110) als Substrat resultiert die Belegung mit 0,8nm Ge in einer Verschiebung des Signals höchster Intensität auf 77,5eV BE (1176,1eV KE), während die Schulter bei 75,4eV BE (1178,2eV KE) aufgrund Überlagerung mit dem Al₁₀O₁₃-Al₂p-Signal deutlicher hervortritt. Diese im Vergleich zu Spektrum [C] beobachtete Verschiebung der den L₂M_{4,5}M_{4,5} Auger-Übergängen zuzuordnenden Signale könnte möglicherweise auf unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen dem deponierten Germanium und dem jeweiligen Substrat zurückgeführt werden. Allerdings ist auch hier eine mögliche

Überlagerung mit dem $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Al2p-Signal und einer daraus resultierenden Beeinflussung der Signalposition nicht auszuschließen.

Die Position des Ni3p-Signals bleibt unverändert, während die Verschiebung des NiAl(110)-Al2p-Signals auf 73,0eV BE vermutlich auf eine Signalüberlagerung zurückzuführen ist. Dafür spräche ebenfalls der im Vergleich zu Spektrum [B] beobachtete flachere Kurvenanstieg auf höherenergetischer Seite des Signals.

Aufgrund der sehr ausgeprägten Überlagerung von Ge-Auger-Signalen mit dem Al2p-Bereich des Substrats können keine Rückschlüsse auf eine Beeinflussung der $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Al2p-Energieniveaus durch deponiertes Germanium gezogen werden. Aus diesem Grunde wurden ebenfalls XP-Spektren der Al2s- und Ni3s-Niveaus in einem Energiebereich von 126-101eV BE aufgenommen (Abbildung 6.24).

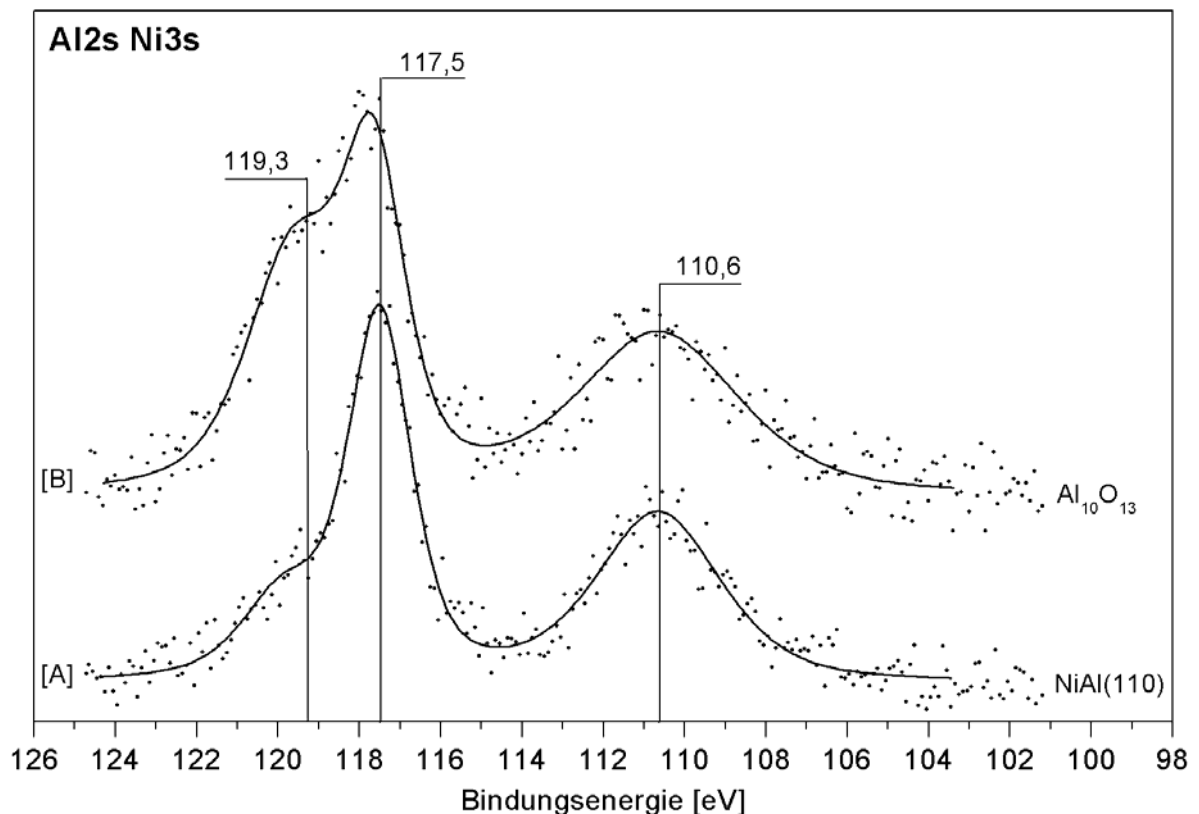


Abbildung 6.24: Untergrundkorrigierte Al2s/Ni3s-XP-Spektren des reinen NiAl(110) [A] und $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ /NiAl(110) [B]. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54° , Anregungsquelle: $\text{MgK}\alpha$, Spektren wurden auf das Ni3s-Signal normiert.

Das Signal bei 110,6eV BE kann den Ni3s-Niveaus zugeordnet werden [110], die Signale des NiAl(110)-Al2s- und $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Al2s-Niveaus liegen bei 117,5eV BE [111] beziehungsweise 119,3eV BE [112]. Die in Spektrum [A] erkennbare, höherenergetische Schulter des Al2s-

Signals deutet auf bereits gebildetes Aluminiumoxid hin. Die nach Deponierung von 0,8nm Ge, sowohl auf reinem NiAl(110) als auch auf $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ erhaltenen Spektren sind in *Abbildung 6.25* dargestellt.

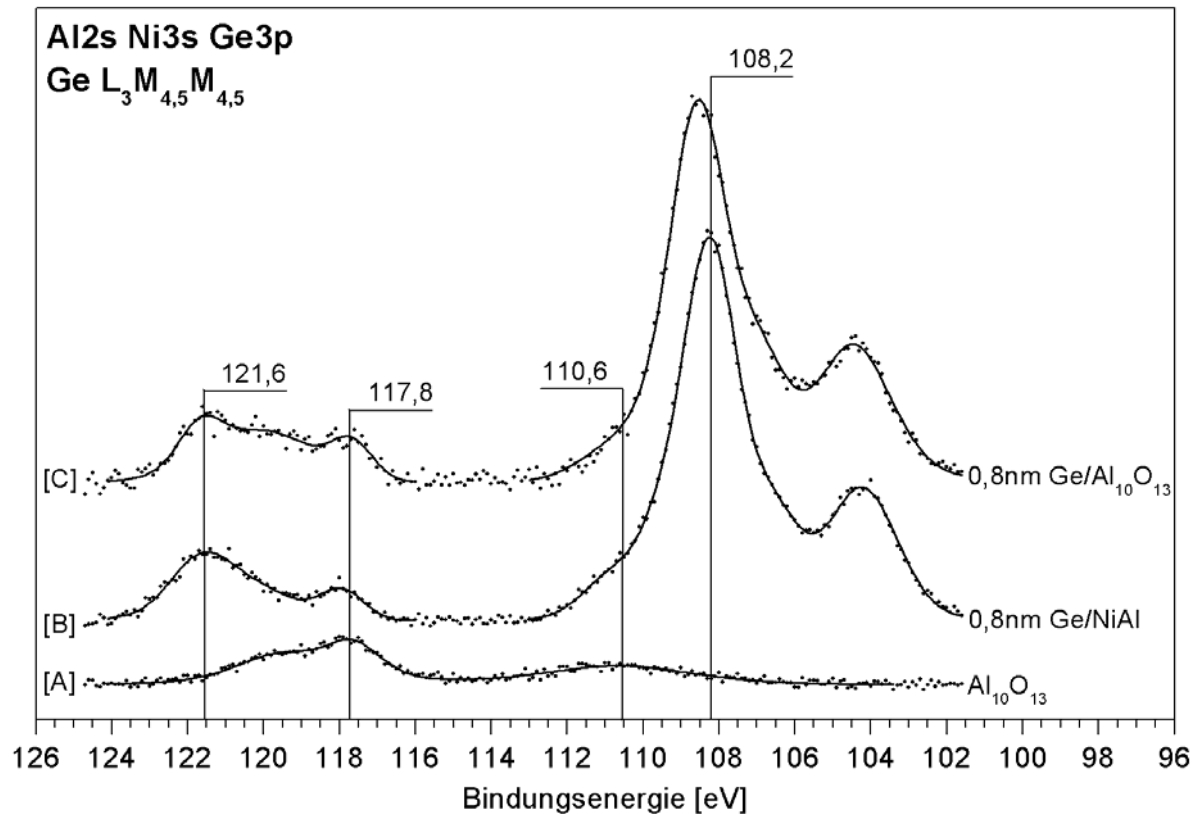


Abbildung 6.25: Untergrundkorrigierte $\text{Ge}3p/\text{Al}2s/\text{Ni}3s$ -XP-Spektren von $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ [A], 0,8nm $\text{Ge}/\text{NiAl}(110)$ [B] und 0,8nm $\text{Ge}/\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ [C]. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54° , Anregungsquelle: $\text{MgK}\alpha$, Spektrum [C] wurde auf das Auger-Signal und Spektrum [A] auf das $\text{Al}2s$ -Signal von Spektrum [B] normiert.

Dominiert werden die Spektren abermals durch sehr intensive, das $\text{Ni}3s$ -Signal überlagernde $\text{L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ Auger-Signale, deren Hauptmaxima bei 108,2eV BE (1145,4eV KE, Spektrum [B]) beziehungsweise 108,5eV BE (1145,1eV BE, Spektrum [C]) liegen [109]. Zudem tritt ein weiteres, dem unaufgelösten $\text{Ge}3p$ -Energieniveau zuzuordnendes Signal bei 121,6eV BE auf [113], dessen Lage unabhängig von dem betrachteten Substrat zu sein scheint. Ein Vergleich mit den in *Abbildung 6.27* dargestellten $\text{Ge}3d$ -XP-Spektren bestätigt dies. Aufgrund der geringen $\text{Ge}3p$ -und $\text{Al}2s$ -Signalintensität sowie einem geringen Signal-Rauschen Verhältnis ist eine sinnvolle Entfaltung dieses Bereichs jedoch ebenfalls nicht möglich. Demzufolge kann auch anhand dieses Energiebereichs keine eindeutige Aussage bezüglich einer

Beeinflussung des $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ - $\text{Al}2p$ -Energieniveaus durch deponiertes Germanium getroffen werden.

In Übereinstimmung mit *Abbildung 6.23* scheint allerdings auch hier die Lage der Auger-Signale von dem verwendeten Träger abhängig zu sein. So liegt das Hauptmaximum im Falle von $\text{NiAl}(110)$ bei $108,2\text{eV}$ BE ($1145,4\text{eV}$ KE), während es bei Verwendung von $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ als Substrat auf $108,5\text{eV}$ BE ($1145,1\text{eV}$ KE) verschoben ist. Zurückgeführt werden könnte diese Verschiebung möglicherweise auf bereits zuvor diskutierte Deposit-Substrat Wechselwirkungen. Im Vergleich zu *Abbildung 6.23* ist es im Falle des hier betrachteten Energiebereichs aufgrund der äußerst geringen Ni3s-Signalintensität zudem nahezu ausgeschlossen, dass die Verschiebung in einer Signalüberlagerung begründet liegt.

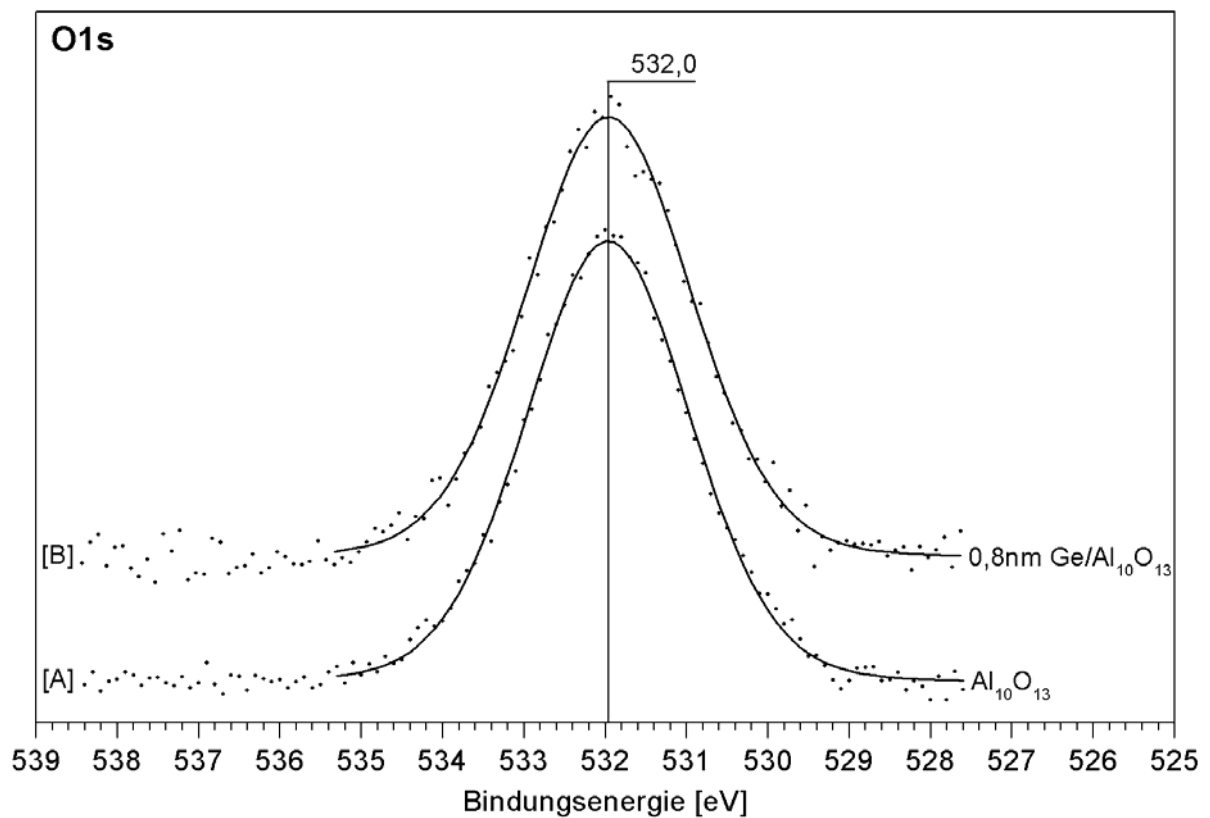


Abbildung 6.26: Untergrundkorrigierte $\text{O}1s$ -XP-Spektren von $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ [A] und $0,8\text{nm Ge}/\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ [B]. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54° , Anregungsquelle: $\text{MgK}\alpha$, Spektren wurden auf das Maximum normiert.

Gemäß *Abbildung 6.26* hat die Deponierung von $0,8\text{nm}$ Germanium auf den $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Film, im Gegensatz zu der Belegung mit $0,8\text{nm}$ Nickel (*Abbildung 6.6*), keinen erkennbaren Einfluss auf die $\text{O}1s$ -Signallage. Demzufolge scheinen keine detektierbaren Wechselwirkungen, sei es

in Form von Elektronendichtetransfer oder Abschirmungseffekten, zwischen den O_s - oder Al_s -Atomen des $Al_{10}O_{13}$ -Films und deponiertem Germanium vorzuliegen.

Dargestellt in *Abbildung 6.27* sind in einem Bindungsenergiebereich von 36-22eV aufgenommene XP-Spektren von 0,8nm Ge/NiAl(110) [A], und 0,8nm Ge/ $Al_{10}O_{13}$ /NiAl(110) [B]. Das ausgeprägte Signal bei 29,5eV BE rührt von dem unaufgelösten Ge3d-Energieniveau her [114] und zeigt, entsprechend dem in *Abbildung 6.25* dargestellten Ge3p-Signal, ebenfalls keine Abhängigkeit der Signallage von dem verwendeten Träger.

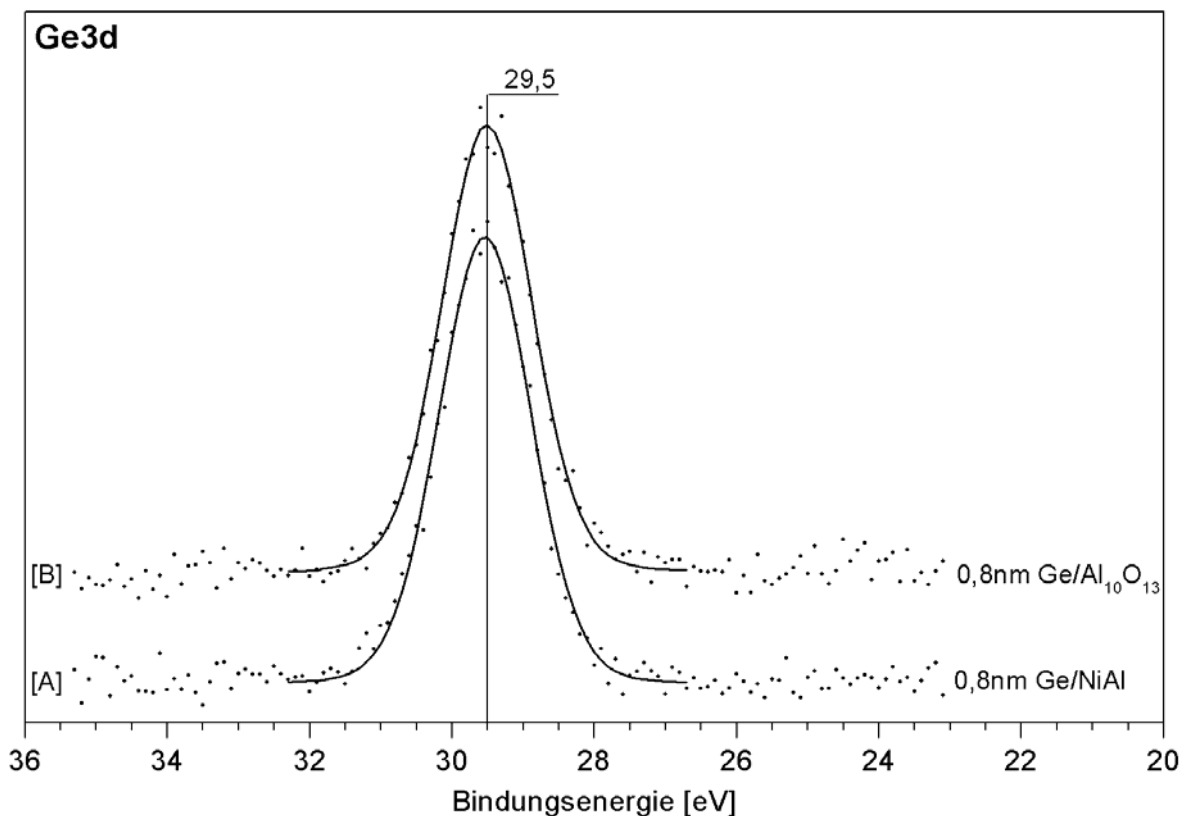


Abbildung 6.27: Untergrundkorrigierte Ge3d-XP-Spektren von 0,8nm Ge/NiAl(110) [A] und 0,8nm Ge/ $Al_{10}O_{13}$ /NiAl(110) [B]. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54° , Anregungsquelle: $MgK\alpha$, Spektren wurden auf das Maximum normiert.

Es mag auf den ersten Blick verwirrend erscheinen, dass die $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ Auger-Signale eine substratabhängige Verschiebung zeigen, die Ge3p- und Ge3d-XP-Signale hingegen keine, beziehungsweise eine deutlich schwächere (*Abbildung 6.31*). Allerdings ist es nicht ungewöhnlich, dass die Verschiebung von Auger- im Vergleich zu XP-Signalen bei bestimmten Elementen, zu denen unter anderem Germanium zählt, wesentlich deutlicher ausfallen kann. So zeigt ein Vergleich der Auger- und XP-Signale bei Ge und GeO_2 , dass das $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ Auger-Signal im Vergleich zu dem Ge3d-Signal um circa 4eV stärker verschoben

ist [115]. Diese unterschiedlichen Signalverschiebungen werden in dem auf Wagner [116, 117] zurückgehenden Auger-Parameter α zusammengefasst, dessen Definition gemäß *Gleichung 6.1* wie folgt lautet:

$$\alpha = E_K(\text{jkl}) - E_K(i) \quad \text{Gleichung 6.1}$$

mit: $E_K(\text{jkl})$ = Kinetische Energie des Auger-Übergangs jkl
 $E_K(i)$ = Kinetische Energie des aus dem Energieniveau i
 emittierten Photoelektrons

Da allerdings der nach *Gleichung 6.1* definierte Auger-Parameter auch negative Werte annehmen kann, wurde im Nachhinein ein modifizierter Auger-Parameter α' (*Gleichung 6.2*) eingeführt [118, 119]. Dieser bietet zudem den Vorteil, unabhängig von der zur Anregung des Photoelektrons verwendeten Röntgenstrahlung zu sein.

$$\alpha' = E_K(\text{jkl}) + E_B(i) \quad \text{Gleichung 6.2}$$

mit: $E_B(i)$ = Bindungsenergie des aus dem Energieniveau i
 emittierten Photoelektrons

Wagner [120] tabellierte eine Vielzahl von α -Werten für unterschiedliche Elemente und deren Verbindungen in der Form $E_K(\text{KLL})-E_K(2p)$, $E_K(\text{LMM})-E_K(3d)$ und $E_K(\text{MNN})-E_K(4f)$. Zudem kann eine große Anzahl von α - und α' -Werten den Literaturquellen [121, 122] entnommen werden. Für die bereits zuvor erwähnten Beispiele Ge ($L_3M_{4,5}M_{4,5} - 3d$) und GeO_2 ($L_3M_{4,5}M_{4,5} - 3d$) ergeben sich nach [121] α' -Werte von 1174,4eV (Ge) beziehungsweise 1170,4eV (GeO_2) und verdeutlichen wie unterschiedlich stark Auger- und XP-Signalverschiebungen ausgeprägt sein können.

Die modifizierten Auger-Parameter für die in *Abbildung 6.25* und *Abbildung 6.27* verglichenen Systeme 0,8nm Ge/NiAl(110) sowie 0,8nm Ge/ $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ /NiAl(110) betragen jeweils 1174,9eV beziehungsweise 1174,6eV. Bemerkenswert ist, dass α' für das auf dem Aluminiumoxidfilm deponierte Germanium nahezu dem modifizierten Auger-Parameter von reinem Germanium entspricht, während α' bei dem System 0,8nm Ge/NiAl(110) zu einem höheren Wert verschoben ist. Diese Ergebnisse deuten ebenfalls darauf hin, dass auf dem $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Film deponiertes Germanium allenfalls in sehr geringem Maße mit dem Substrat wechselwirkt und eher elementar vorliegendem Germanium entspricht. Auf dem NiAl-Einkristall deponiertes Germanium hingegen scheint, wie bereits zuvor diskutiert, ausgeprägter mit dem Substrat zu wechselwirken. Zudem weist der zu höherem Wert

verschobene modifizierte Auger-Parameter darauf hin, dass das Germanium Elektronendichte hinzugewinnt. Weitere, in Kapitel 6.3.2 diskutierte Ergebnisse untermauern dieses Ge-NiAl(110) Wechselwirkungsverhalten.

Dargestellt in *Abbildung 6.28* sind in einem Bindungsenergiebereich von 879-837eV aufgenommene XP-Spektren von reinem NiAl(110) [A], $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ /NiAl(110) [B], 0,8nm Ge/NiAl(110) [C], und 0,8nm Ge/ $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ /NiAl(110) [D].

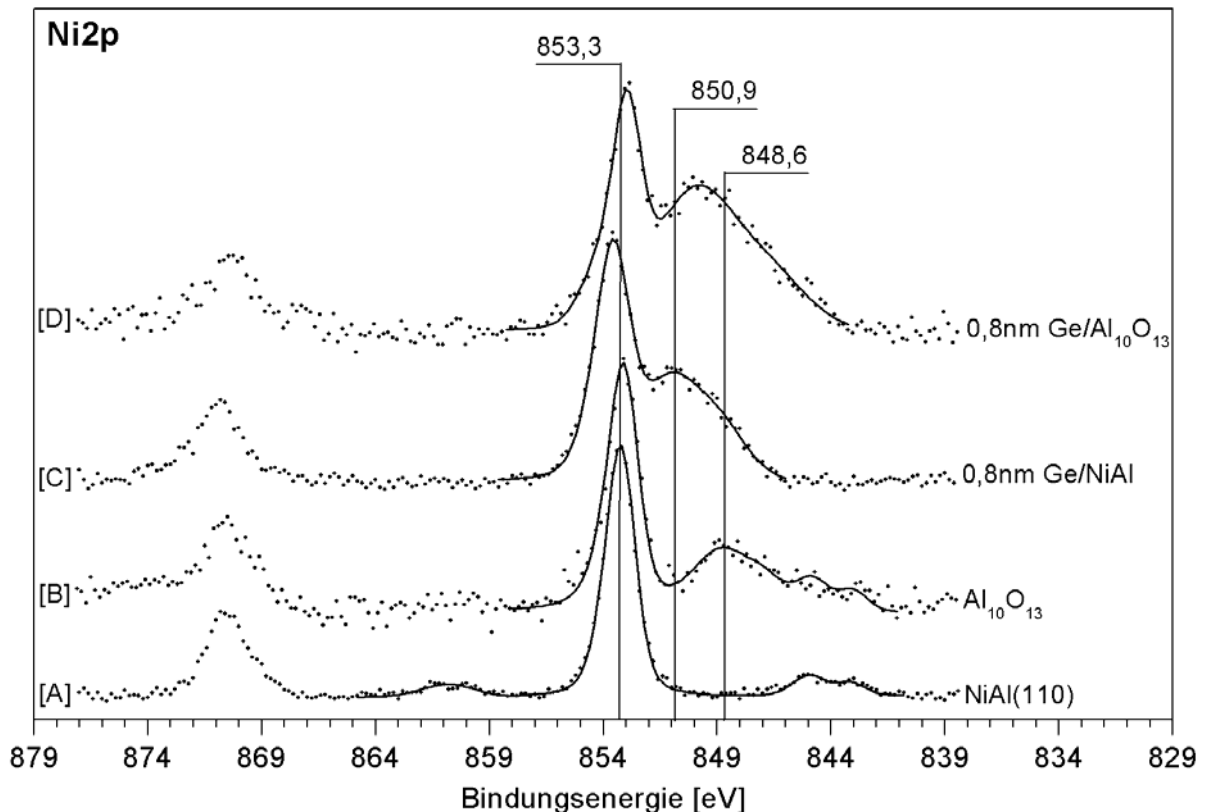


Abbildung 6.28: Untergrundkorrigierte Ni2p-XP-Spektren von NiAl(110) [A], $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ /NiAl(110) [B], 0,8nm Ge/NiAl(110) [C] und 0,8nm Ge/ $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ /NiAl(110) [D]. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54° , Anregungsquelle: MgK α , Spektren wurden auf das Maximum normiert.

Die Deponierung von Germanium auf dem reinen NiAl(110) resultiert in der Bildung eines neuen Signals mit einem Maximum bei 850,9eV BE (Spektrum [C]), welches bislang nicht zugeordnet werden konnte. Da allerdings ein entsprechendes Pendant bei dem Ni2p $_{1/2}$ -Signal nicht beobachtet werden kann, scheint es vermutlich nicht auf eine neu gebildete Nickelspezies zurückgeführt werden zu können. Denkbar wäre, dass es in direktem Zusammenhang mit dem deponierten Ge zu stehen scheint, zum Beispiel durch Geistersignale ungeklärter Herkunft. Wird der $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Film mit 0,8nm Ge bedampft (Spektrum [D]), so

kann ebenfalls ein neues Signal beobachtet werden, dessen Maximum allerdings bei 849,8eV BE liegt (aus Übersichtlichkeitsgründen nicht eingezeichnet). Zudem besitzt es im Vergleich zu dem in Spektrum [C] neu hinzugekommenen Signal eine größere Halbwertsbreite und eine im Vergleich zu dem Ni2p_{3/2}-Signal höhere Intensität. Auch dieses Signal hat seinen Ursprung vermutlich nicht in einer neu gebildeten Nickelspezies, da ebenfalls keine äquivalente Signaländerung bei dem Ni2p_{1/2}-Signal beobachtet werden kann. Ferner müsste das deponierte Germanium entweder durch den Al₁₀O₁₃-Film hindurch mit dem Nickel des NiAl(110) wechselwirken oder aber durch den Film zu der Al₁₀O₁₃-NiAl(110) Grenzschicht diffundieren. Gegen ersteren Punkt spräche sowohl die Al₁₀O₁₃-Filmdicke von cirka 0,5nm als auch die im Rahmen der folgenden Kapitel diskutierten Hinweise auf sehr substratabhängiges Deposit-Träger Wechselwirkungsverhalten. Die im zweiten Punkt angesprochene Germaniumdiffusion durch den Al₁₀O₁₃-Film wäre bei einer sowohl während der Ge-Bedampfung als auch bei den XP-Messungen gewählten, konstanten Proben temperatur von 298K unwahrscheinlich. So beginnt zum Beispiel die Nickeldiffusion bei dem System 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) gemäß *Abbildung 6.11* erst ab cirka 500K. Denkbar wäre allerdings, dass das deponierte Germanium einen Einfluss auf den in Spektrum [B] deutlich ausgeprägten Satelliten bei 848,6eV BE hat und aufgrund dessen das neue Signal bei 849,8eV BE (Spektrum [D]) resultiert. Letztendlich kann allerdings auch hier nicht ausgeschlossen werden, dass das in Spektrum [D] beobachtete Signal bei 849,8eV BE in direktem Zusammenhang mit dem deponierten Germanium steht und demzufolge aus einer Überlagerung der Signale bei 850,9eV BE (Spektrum [C]) und 848,6eV BE (Spektrum [B]) hervorgeht. Dieser Ansatz würde ebenfalls sowohl die im Vergleich zu Spektrum [C] beobachtete Signalverschiebung als auch die Intensitätszunahme relativ zu dem Ni2p_{3/2}-Signal erklären. Generell ausgeschlossen sind Auger-Signale, da weder Nickel, Aluminium, Germanium oder Sauerstoff über solche in dem hier betrachteten kinetischen Energiebereich von 390-420eV KE verfügen.

Ein Vergleich der Ni2p_{3/2}-Signalpositionen der Spektren [B] und [D] zeigt, dass eine zusätzliche Belegung des Al₁₀O₁₃-Films mit 0,8nm Ge keinen nennenswerten Einfluss auf dessen Lage zu haben scheint. Formal kann zwar eine Verschiebung von unter 0,1eV zu geringerer Bindungsenergie festgestellt werden, allerdings liegt diese innerhalb der Fehlertoleranz. Zudem wären direkte Ge-NiAl(110) Wechselwirkung aus den bereits zuvor aufgeführten Gründen unwahrscheinlich. Bemerkenswert ist allerdings, dass die Deponierung von 0,8nm Ge auf den NiAl(110)-Einkristall in einer Verschiebung des Ni2p_{3/2}-Signals um 0,3eV zu höherer Bindungsenergie resultiert. Dies kann als weiteres Indiz für das Vorliegen

von Germanium-Nickel Wechselwirkungen in Form eines Elektronendichtetransfers von Nickel auf das Germanium gewertet werden (Kapitel 6.3.2). Da jedoch die Signalstruktur des durch Ge-Deponierung hinzugekommen Signals bei 850,9eV BE nicht bekannt ist, kann eine Verschiebung aufgrund Signalüberlagerung nicht ausgeschlossen werden.

6.3.2 Germanium-Belegungsserien auf NiAl(110) und Al₁₀O₁₃/NiAl(110)

Um weitere Informationen bezüglich der Ge-NiAl(110) beziehungsweise Ge-Al₁₀O₁₃/NiAl(110) Wechselwirkungen gewinnen zu können wurden Belegungsserien durchgeführt, die im Folgenden diskutiert werden.

Dargestellt in *Abbildung 6.29* sind in einem Energiebereich von 126-101eV BE aufgenommene XP-Spektren nach Deponierung unterschiedlicher Mengen Germanium auf dem System Al₁₀O₁₃/NiAl(110).

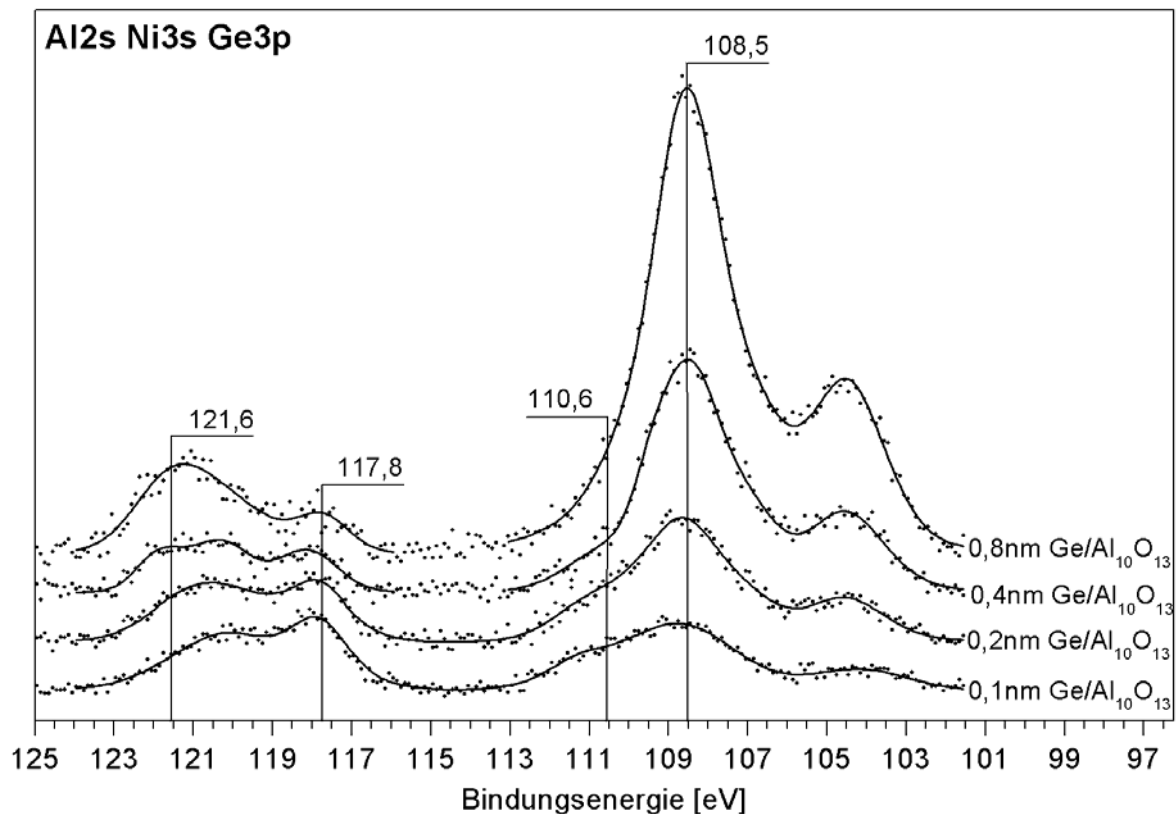


Abbildung 6.29: Untergrundkorrigierte Ge3p/Al2s/Ni3s-XP-Spektren von Al₁₀O₁₃/NiAl(110) mit unterschiedlichen Mengen deponierten Germaniums. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54°, Anregungsquelle: MgK α .

Erwartungsgemäß nimmt sowohl die Intensität des unaufgelösten Ge3p-Signals bei 121,6eV BE als auch die Intensität der L₃M_{4,5}M_{4,5} Auger-Signale mit dem Hauptmaximum bei

108,5eV BE (1145,1eV KE) in Abhängigkeit des deponierten Germaniums zu. Die Belegungsmenge scheint jedoch keinen erkennbaren Einfluss auf die Position der Auger-Signale zu haben; bezüglich der Ge3p-Signalposition lässt sich aufgrund der geringen Intensität und der Überlagerung mit dem Al₁₀O₁₃-Al2s-Signal keine eindeutige Aussage treffen.

Werden unterschiedliche Mengen Germanium auf reinem NiAl(110) deponiert, so weichen die in einem Energiebereich von 126-101eV BE aufgenommenen XP-Spektren, dargestellt in *Abbildung 6.30*, von denen in *Abbildung 6.29* bezüglich der L₃M_{4,5}M_{4,5} Hauptsignallage ab.

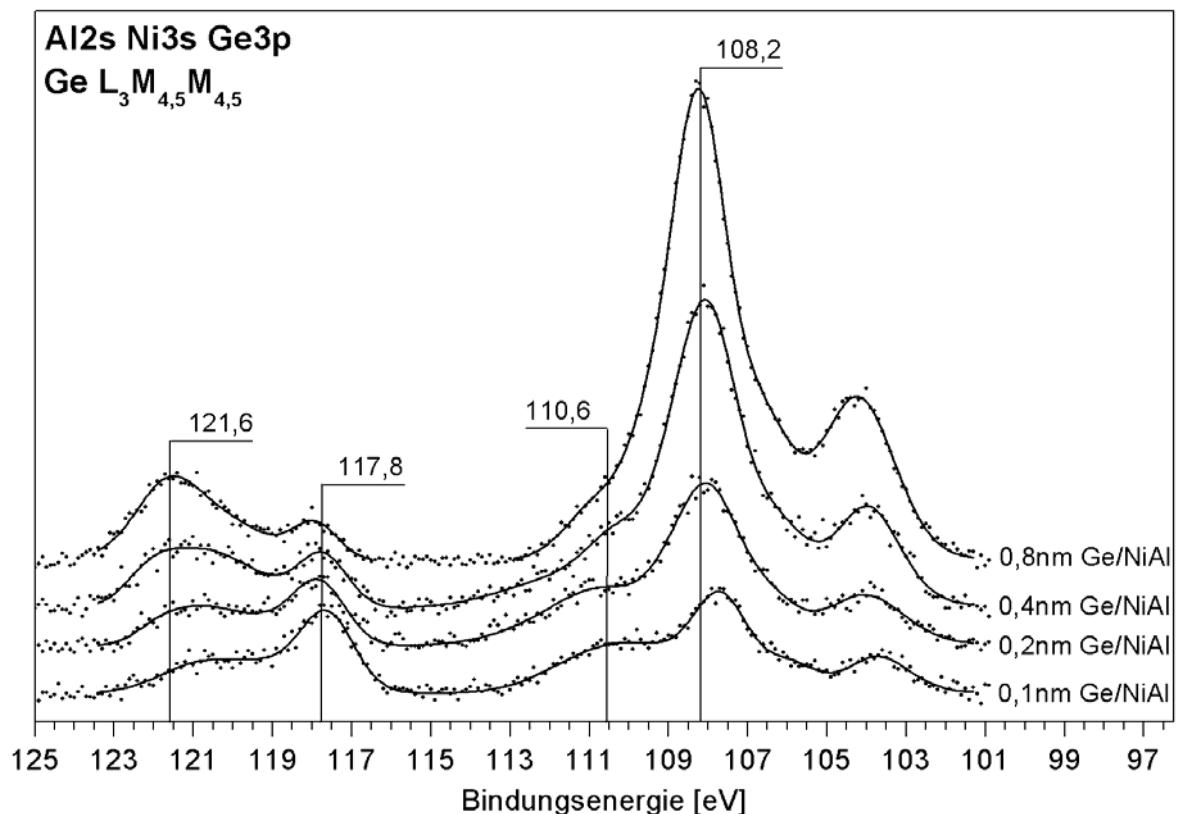


Abbildung 6.30: Untergrundkorrigierte Ge3p/Al2s/Ni3s-XP-Spektren von NiAl(110) mit unterschiedlichen Mengen deponierten Germaniums. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54°, Anregungsquelle: MgK α .

Nach Belegung des NiAl(110) mit 0,1nm Ge findet sich das Signalmaximum bei 107,7eV BE (1145,9eV KE) und liegt damit bei deutlich geringerer Bindungsenergie (-0,8eV) als nach Deponierung von 0,1nm Ge auf Al₁₀O₁₃/NiAl(110). Mit zunehmender Germaniumbelegung verschiebt sich das Signal zu höherer Bindungsenergie und liegt letztendlich nach Deponierung von 0,8nm Ge bei 108,2eV BE (1145,4eV KE). Im Vergleich zu dem in *Abbildung 6.29* dargestellten Resultat befindet sich somit das L₃M_{4,5}M_{4,5} Hauptsignal

weiterhin bei 0,3eV geringerer Bindungsenergie. Diese Abhängigkeit der Signallage von der Depositmenge kann generell als Hinweis auf Substrat-Träger Wechselwirkungen gedeutet werden, und scheint lediglich im Falle von Ge/NiAl(110), nicht aber bei Ge/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) vorzuliegen. Bemerkenswert ist, dass sich das Auger-Signal mit zunehmender Depositmenge zu höherer Bindungsenergie beziehungsweise geringer kinetischer Energie verschiebt. Demzufolge müsste bei geringer Belegungsmenge Elektronendichte von dem Substrat, hier NiAl(110), auf das Germaniumdeposit transferiert werden, bei Zunahme der Germaniumbelegung scheint dieser Effekt abzunehmen. In erster, grober Näherung würde ein Vergleich der Elektronegativitäten solch einen Mechanismus tendenziell unterstützen, da dieser Wert für Germanium (2,01; Pauling-Skala) deutlich über dem von Aluminium (1,61; Pauling-Skala) und immer noch geringfügig über dem von Nickel (1,91; Pauling-Skala) liegt. Die Depositmengenabhängige Signalverschiebung hin zu geringerer kinetischer Energie könnte indes auf einen Partikelgrößeneffekt (Kapitel 6.1.1) zurückgeführt werden.

Bezüglich einer möglichen Verschiebung der Ge-XP-Signale kann allerdings auch in *Abbildung 6.30* aufgrund der geringen Ge3p-Signalintensität sowie Überlagerung mit dem Al2s-Signal keine eindeutige Aussage getroffen werden. Auch eventuell vorhandene, durch Wechselwirkung mit Germanium bedingte Verschiebungen der Nickel- oder Aluminiumsignale können aus oben genanntem Grunde nicht eindeutig identifiziert werden.

Um genauere Informationen über den Einfluss der Ge-Depositmenge auf die Lage von Germanium-XP-Signalen gewinnen zu können, sind in *Abbildung 6.31* XP-Spektren in einem Energiebereich von 34-25eV BE nach Deponierung unterschiedlicher Mengen Germanium sowohl auf NiAl(110) als auch auf Al₁₀O₁₃/NiAl(110) dargestellt.

Anhand der *Abbildung* wird deutlich, dass im Falle von Al₁₀O₁₃/NiAl(110) als Träger die Ge3d-Signalposition unabhängig von der Ge-Depositmenge konstant bleibt, während sie sich bei Verwendung von NiAl(110) als Substrat depositmengenabhängig von circa 29,35eV BE (0,1nm Ge) auf 29,5eV BE (0,4nm Ge) verschiebt. Diese Substratabhängigkeit der Ge3d-XP-Signale entspricht somit tendenziell dem in *Abbildung 6.29* beziehungsweise *Abbildung 6.30* dargestellten Verhalten der L₃M_{4,5}M_{4,5} Auger-Signale und würde im Falle von Al₁₀O₁₃/NiAl(110) auf das Fehlen von Wechselwirkungen zwischen Germanium und dem Substrat hindeuten. Die nach Deponierung von 0,1nm beziehungsweise 0,2nm Ge auf NiAl(110) beobachtete Signalverschiebung würde sich ebenfalls anhand der im Vergleich zu Ni und Al höheren Ge-Elektronegativität und daraus resultierendem Elektronendichtetransfer

auf Ge erklären lassen. Dass die XP- im Vergleich zu der Auger-Signalverschiebung deutlich geringer ausfällt, ist bei Germanium nicht ungewöhnlich und wurde bereits zuvor diskutiert. Allerdings darf nicht unerwähnt bleiben, dass aufgrund sehr geringer Signalintensitäten und geringem Signal-Rauschen Verhältnis sowohl die nach Deponierung von 0,1nm als auch 0,2nm Ge beobachteten Verschiebungen innerhalb der Fehlertoleranz liegen.

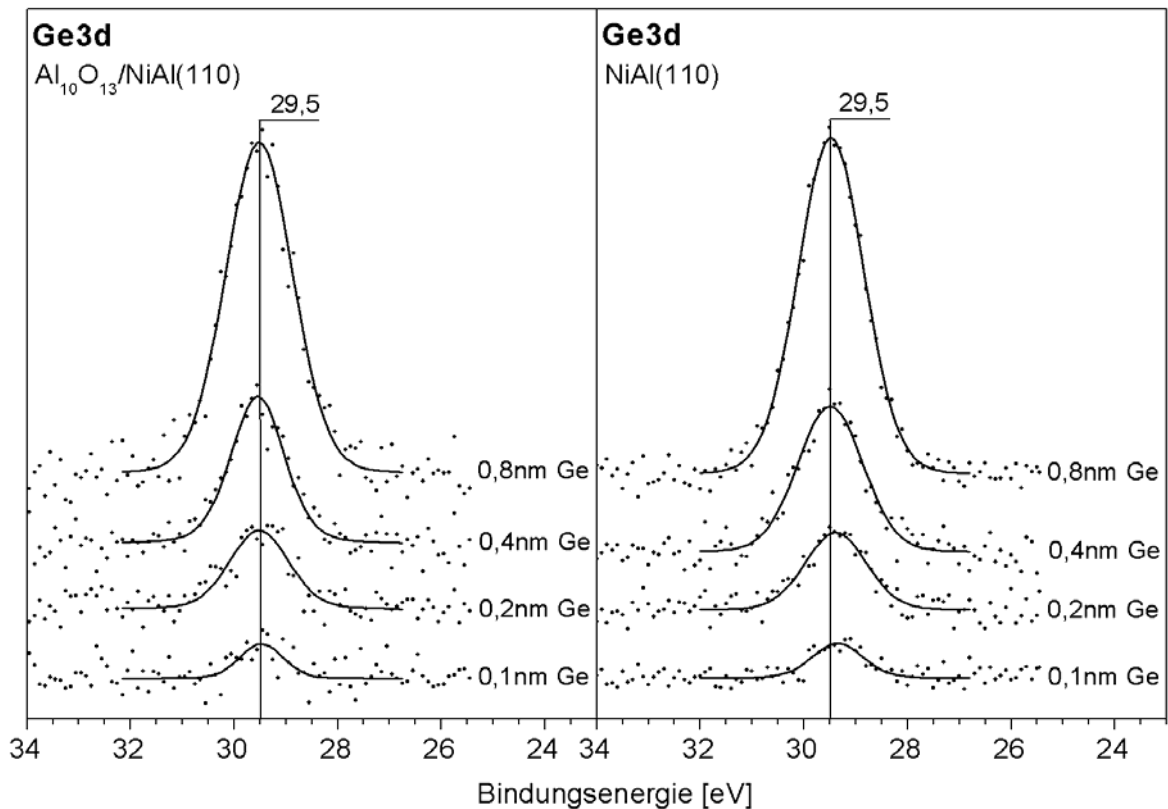


Abbildung 6.31: Untergrundkorrigierte Ge3d-XP-Spektren von $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ und $\text{NiAl}(110)$ mit unterschiedlichen Mengen deponierten Germaniums. Winkel Analysatorachse/Probennormale: 54° , Anregungsquelle: $\text{MgK}\alpha$.

6.3.3 Manipulierung einzelner Ge-Atome unter Verwendung eines STM

Einen weiteren Hinweis auf mögliche Deposit-Substrat Wechselwirkungen kann die Einzelatommanipulierung unter Verwendung eines Tieftemperaturrastertunnelmikroskops liefern. Bei diesem Verfahren wird die STM-Spitze bis zur Ausbildung starker Spitzen-Deposit Wechselwirkungen durch schrittweise Erhöhung des Tunnelstroms an das zu transportierende Teilchen angenähert. Durch Bewegung der Tunnelspitze zu der gewünschten Position auf der Oberfläche wird das interagierende Atom hinterhergezogen und, nach Reduzierung des Tunnelstroms, ebenfalls an dieser Stelle deponiert. Bei diesem Verfahren

wird die eigentliche Bindung zwischen dem Deposit und der Oberfläche nicht gebrochen. Lediglich die Diffusionsbarriere, dessen Wert in erster Näherung cirka einem Zehntel der Deposit-Substrat Bindungsenergie entspricht, muss durch die Spitze-Deposit Wechselwirkung überwunden werden [61]. Anhand des für die Manipulierung benötigten Wertes für den Tunnelstrom können somit Rückschlüsse auf die Adsorptionsstärke des Teilchens auf der Oberfläche gezogen werden.

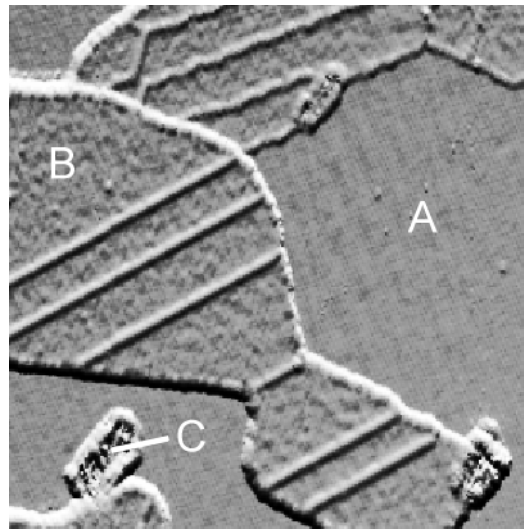


Abbildung 6.32: Topographische STM-Aufnahme eines partiell oxidierten NiAl(110)-Einkristalls (A). Der Al₁₀O₁₃-Film (B) weist die üblichen Domänengrenzen auf; kleinere, amorphe Bereiche (C) scheinen noch vorhanden zu sein. Bildgröße: 9x9nm, Vorspannung an Probe: +2,99V, Tunnelstrom: 0,1nA.

Durchgeführt wurden die Untersuchungen an einem partiell oxidierten, auf cirka 8K eingekühlten NiAl(110)-Einkristall, auf den sehr geringe Mengen Germanium deponiert wurden. Die Struktur des gebildeten Al₁₀O₁₃-Films ist dabei identisch mit der eines durchgängigen Films. *Abbildung 6.32* zeigt eine Übersichtsabrasterung (9x9nm), in der sowohl der NiAl(110)-Einkristall (A) als auch der Al₁₀O₁₃-Film (B) deutlich zu erkennen sind. Zudem scheinen noch kleinere Bereiche amorphen Aluminiumoxids (C) vorhanden zu sein.

Das auf dem Al₁₀O₁₃-Film deponiertes Germanium in der Tat nur äußerst schwach gebunden zu sein scheint, geht aus den in *Abbildung 6.33* dargestellten topographischen Aufnahmen eines kleinen Ausschnitts (4,6x4,6nm) des Aluminiumoxidfilms hervor. In der ersten Abrasterung des untersuchten Bereichs (Bild I) ist ein bereits verzerrt dargestelltes Germanium-Atom erkennbar, welches nach wiederholter Abrasterung des selbigen Bereichs (Bild II) nicht mehr vorhanden ist. Demzufolge reichen selbst bei einer Probertemperatur von

8K bereits die normalen, zur topographischen Darstellung des $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Films benötigten Parameter aus, um die Deposit-Substrat Bindungsenergie zu überwinden und das Ge-Atome an der Messspitze zu adsorbieren.

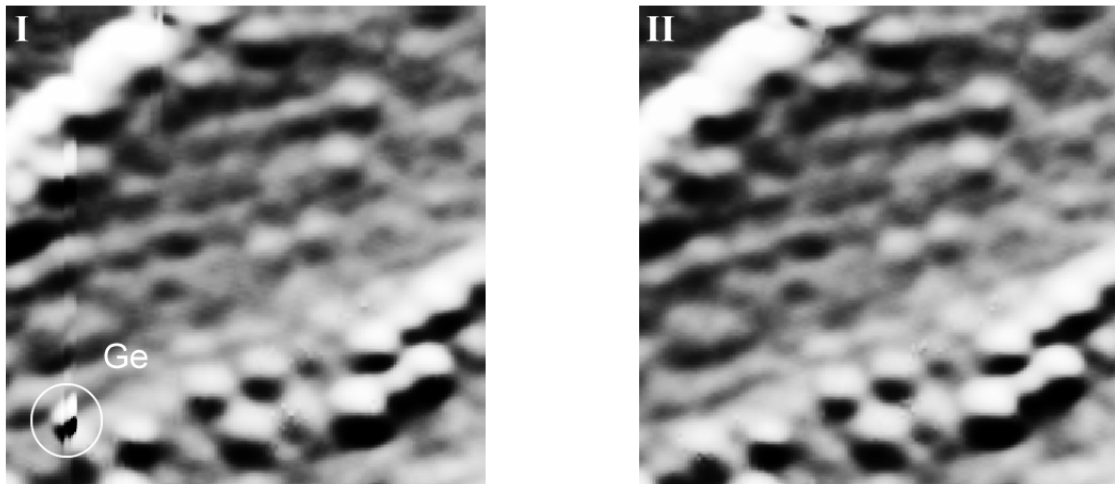


Abbildung 6.33: Topographische STM-Aufnahmen des mit Germanium belegten $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Films. Bild I: Ein auf der Oberfläche befindliches Ge-Atom wird bereits verzerrt abgebildet. Bild II: Nach erneuter Abrasterung des selben Bereichs ist das Ge-Teilchen nicht mehr vorhanden. Bildgröße: 4,6x4,6nm, Vorspannung an Probe: +2,61V, Tunnelstrom: 0,1nA, gerastert wurde von oben nach unten, links beginnend

Anders stellt sich die Situation im Falle des auf reinem NiAl(110) deponierten Germaniums dar. Bild I in *Abbildung 6.34* zeigt die topographische Aufnahme (1,5x1,5nm) von zwei auf NiAl(110) deponierten Ge-Atomen. Ziel einer Versuchsreihe war die Bestimmung desjenigen auf die Messspitze anzulegenden Tunnelstroms, anhand dessen das untere Ge-Teilchen auf der Oberfläche verschoben werden kann. Es zeigte sich, dass eine Stromstärke von 65nA nicht zur Manipulierung des Atoms ausreichend war (topographische Aufnahme entsprach weiterhin *Abbildung 6.34*, Bild I), während sich bei Erhöhung des Tunnelstroms auf 70nA bereits Partikel von der Messspitze ablösten (*Abbildung 6.34*, Bild II); die Position des zu verschiebenden Teilchens auf der Oberfläche blieb weiterhin unverändert. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Bindungsenergie von auf dem $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Film befindlichen Germanium bereits bei normaler Abrasterung überwunden wird, weist auch hier das auf reinem NiAl(110) erhaltene Ergebnis auf deutlich ausgeprägte Ge-NiAl(110) Wechselwirkungen hin.

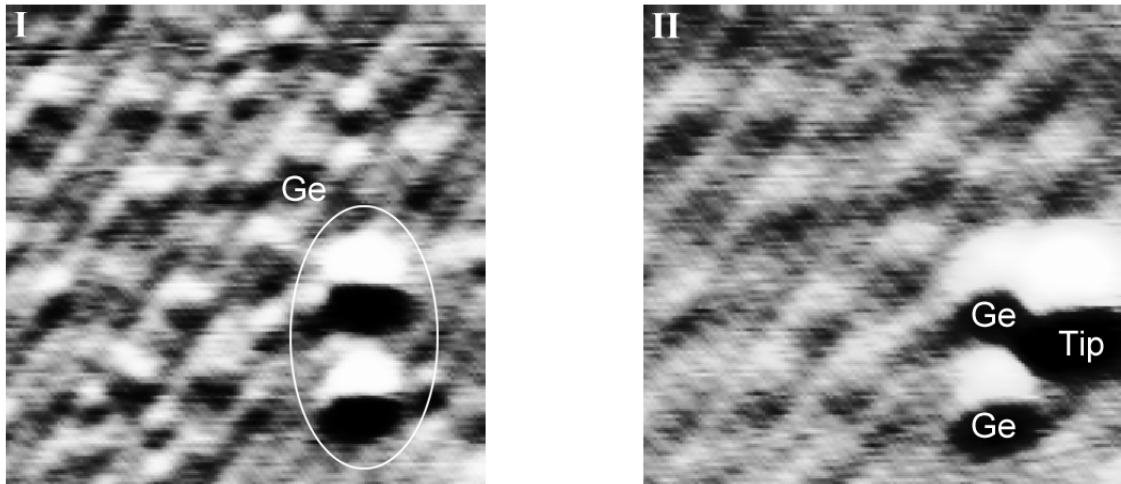


Abbildung 6.34: Topographische STM-Aufnahme des mit Germanium belegten NiAl(110)-Einkristalls. Bild I: Das untere der beiden dargestellten Ge-Atome soll bewegt werden. Bild II: Nach dem Manipulierungsversuch mit einem Tunnelstrom von 70nA haben sich Partikel von der Messspitze gelöst (Tip); die Lage des Ge-Teilchens bleibt weiterhin unverändert. Bildgröße: 1,5x1,5nm, Vorspannung an Probe: +2,04V, Tunnelstrom: 1,0nA

6.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Grundsätzlich gestaltet sich die Interpretation der von den Systemen Ge/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) und Ge/NiAl(110) aufgenommenen XP-Spektren bezüglich möglicher Deposit-Substrat Wechselwirkungen aufgrund überlagerter Signale und geringer Verschiebungen als schwierig. Nichtsdestotrotz gibt es Anhaltspunkte, anhand derer lediglich im Falle von Ge-NiAl(110) ausgeprägte Deposit-Substrat Wechselwirkungen vorhanden zu sein scheinen. So weist das L₃M_{4,5}M_{4,5} Auger-Signale nach Deponierung von Ge auf NiAl(110) eine deutliche Verschiebung auf (*Abbildung 6.30*), während die Signalposition bei Verwendung des Aluminiumoxidfilms als Substrat, unabhängig von der Belegungsmenge, konstant bleibt (*Abbildung 6.29*). Auch die Ge3d-Signale zeigen diesen Trend (*Abbildung 6.31*), allerdings fällt hier die Signalverschiebung im Vergleich zu den Auger-Signalen derart gering aus (Kapitel 6.3.1, modifizierte Auger-Parameter), dass sie sich innerhalb der Fehlertoleranz befindet. Einen weiteren, deutlichen Anhaltspunkt liefern die Manipulationsexperimente einzelner Ge-Atome mit dem Rastertunnelmikroskop. Während auf dem Aluminiumoxidfilm befindliches Ge bei normalem Abrastern der Oberfläche an der Messspitze adsorbiert (*Abbildung 6.33*), lässt sich ein einzelnes Germanium-Atom auf NiAl(110) selbst bei höchstmöglichem Tunnelstrom nicht manipulieren (*Abbildung 6.34*).

Auf Seiten des Substrats spräche eine nach Deponierung von 0,8nm Ge auf NiAl(110) beobachtete, geringe Verschiebung des Ni $2p_{3/2}$ -Signals (*Abbildung 6.28*) für eine Wechselwirkung mit dem Deposit. Die Al $2s$ - und Al $2p$ -Signale hingegen überlagern sich mit anderen Signalen und können daher nicht für eine Auswertung herangezogen werden. Aus letzterem Grund steht für die Auswirkungen der Ge-Deponierung auf Substratsignale im Falle des Systems Al $_{10}$ O $_{13}$ /NiAl(110) nur das O $1s$ -Signal zur Verfügung. Dieses weist jedoch nach Belegung mit Germanium keinerlei Veränderungen auf (*Abbildung 6.26*) und würde somit allenfalls für sehr schwach ausgeprägte, hier nicht detektierbare Ge-Al $_{10}$ O $_{13}$ /NiAl(110) Wechselwirkungen sprechen.

Malafsky [123] untersuchte das Nukleationsverhalten sehr kleiner Germaniumpartikel auf der (1 $\bar{1}$ 02)-Oberfläche eines Aluminiumoxideinkristalls unter Verwendung von XPS. Nach Deponierung von 0,07ML Ge (1ML entspricht einer mit der Quarzmikrowaage gemessenen mittleren Schichtdicke von circa 0,2nm [123]) bei einer Proben temperatur von 300K identifizierte der Autor in einem Bindungsenergiebereich von 1210-1230eV BE (Ge $2p_{3/2}$) zwei Signale, welche er auf Ge-Ge (1217,3eV BE) und Ge-Al $_2$ O $_3$ (1220,7eV BE) Wechselwirkungen zurückführte; in dem L $_3$ M $_{4,5}$ M $_{4,5}$ -Augerbereich konnte er kein Ge-Al $_2$ O $_3$ -Signal identifizieren. Weitere Untersuchungen zeigten, dass eine schrittweise Erhöhung der Belegungsmenge auf 2,1ML Ge zu einer starken Intensitätszunahme des Ge-Ge Signals führte, während die Ge-O Signalintensität nur äußerst geringfügig und nur bis zu einem gewissen Grad zunahm. Sowohl das Vorhandensein eines Ge-Ge Signals bei sehr geringer Belegung als auch das Signalintensitätsverhalten beider Signale in Abhängigkeit der Depositmenge führte Malafsky auf eine frühzeitig stattfindende Bildung von dreidimensionalen Germaniumpartikeln zurück. Der Autor schloss daraus auf äußerst schwache Deposit-Substrat Wechselwirkungen, die Bildung des Ge-O Signals bei niedriger Bedeckung ist lediglich auf einzelne, an Defektstellen adsorbierte Germaniumatome zurückzuführen. Sind alle Defektstellen belegt, so kann bei weiterer Erhöhung der Depositmenge keine weitere Ge-O Signalintensitätszunahme mehr resultieren [123].

Die von Malafsky [123] publizierten Resultate untermauern generell die anhand der XPS- und STM-Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse in Hinblick auf die Inertheit des Systems Al $_{10}$ O $_{13}$ /NiAl(110) in Bezug auf Germanium. Dass allerdings das von Malafsky beschriebene Ge-O Signale in den XP-Spektren nicht beobachtet werden konnte ist vermutlich auf mehrere Gründe zurückzuführen. Zum einen ist die Al $_2$ O $_3$ -(1 $\bar{1}$ 02) Oberfläche äußerst defektreiche und bietet somit viele Nukleationszentren [123]. Da die genaue Al $_2$ O $_3$ -(1 $\bar{1}$ 02)

Oberflächenstruktur jedoch nicht bekannt ist, kann sowohl die Art als auch die Anzahl der Defektstellen von dem hier untersuchten Träger durchaus abweichen. Des Weiteren betrug die in dieser Arbeit verwendete geringste Ge-Depositmenge 0,1nm (entspricht 0,5ML [123]), eine Menge bei der das Ge-O Signale in Malafskys Publikation nur noch schwach ausgebildet ist. Aufgrund des geringen Signal-Rauschen Verhältnissen der vorliegenden Spektren ist das Signal daher möglicherweise nicht mehr detektierbar.

Die zwischen dem Deposit und NiAl(110) beobachteten Wechselwirkungen sind möglicherweise auf einen Elektronendichtetransfer von dem Substrat auf das Germanium zurückzuführen. Hiefür spräche sowohl die Verschiebung des Ni $2p_{3/2}$ -Niveaus zu höherer Bindungsenergie (*Abbildung 6.28*) als auch eine im Vergleich zu Ge-Al₁₀O₁₃/NiAl(110) beobachtete Verschiebung des L₃M_{4,5}M_{4,5} Auger-Signals (*Abbildung 6.23* und *Abbildung 6.25*) zu niedrigerer Bindungsenergie. Die in *Abbildung 6.30* erkennbare, depositmengenabhängige Signalverschiebung könnte zudem in einem Partikelgrößeneffekt begründet liegen.

7 Zusammenfassung

In dem ersten Teil der vorliegenden Arbeit stand das Modellkatalysatorsystem Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) im Mittelpunkt der unter Verwendung von XPS durchgeführten Untersuchungen. Charakterisiert wurde zum einen das Deposit (Ni)- Substrat (Al₁₀O₁₃) Wechselwirkungsverhalten, und zum anderen das Oxidationsverhalten deponierter Nickelpartikel.

Die bei 293K durchgeführte Deponierung von Nickel auf dem oxidischen Träger resultiert sowohl in einer Verschiebung der dem Substrat (O1s, Al2p) als auch dem Deposit (Ni2p_{3/2}, Ni3p) zuzuordnenden XP-Signale hin zu niedrigerer Bindungsenergie. Die Verschiebung der O1s- und Al₁₀O₁₃-Al2p-Signale begründet sich in Deposit-Substrat Wechselwirkungen und einem damit verbundenen Elektronendichtetransfer von dem Nickel hin zu dem Träger. Dass auch die Ni-Signalverschiebung zu niedrigerer Bindungsenergie erfolgt, ist letztlich auf eine Überlagerung mehrerer Effekte zurückzuführen. So bildet sich aufgrund von Deposit-Substrat Wechselwirkungen eine kationische Grenzschicht zwischen dem Nickel und dem Al₁₀O₁₃-Film aus. Mit zunehmender Belegungsmenge ändert sich das Verhältnis von kationischem Nickel innerhalb, zu elementar vorliegendem Nickel oberhalb der Grenzschicht zu Gunsten der letzteren Spezies und resultiert in der beobachteten Signalverschiebung. Ferner beeinflussen sowohl Partikelgrößeneffekte seitens des Nickels, als auch die Signalüberlagerung von deponiertem Nickel und dem NiAl(110)-Einkristall die Ni2p_{3/2}- und Ni3p-Signallage. Eine Analyse des Aufwachsverhaltens deutet auf Lage-um-Lage- oder Lage-plus-Insel-Wachstum hin, reines Inselwachstum kann ausgeschlossen werden, und unterstreicht somit das Vorhandensein starker Deposit-Substrat Wechselwirkungen. Das Aufwachsverhaltens von Nickel, deponiert auf Al₁₀O₁₃/NiAl(110) weicht somit von anderen Depositen wie zum Beispiel Cobalt, Palladium, Platin oder Vanadium ab; letztere Metalle weisen ein Volmer-Weber Aufwachsverhalten auf [94].

Die Struktur von 0,8nm Nickel, deponiert auf Al₁₀O₁₃/NiAl(110) ist bis zu einer Temperatur von circa 375K thermisch stabil. Nach Überschreiten dieser Temperatur sintert das Deposit zusammen und, nach Erreichen von circa 500K, erfolgt die Nickelmigration durch den Aluminiumoxidfilm.

Das Oxidationsverhalten von deponiertem Nickel wurde ausgiebig an dem System 0,8nm Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) bei 293K unter Verwendung von XPS untersucht. Die Oxidation des Deposits resultiert in drei auf unterschiedlich stark abgeschirmte Endzustände

zurückzuführende $\text{Ni}2p_{3/2}$ -Signale, sowie einem zusätzlich auftretenden $\text{O}1s$ -Signal. Das Nickel erweist sich gegenüber angebotenen Sauerstoff als äußerst reaktiv, so dass bereits nach Dosierung von 50L O_2 deutliche, auf oxidiertes Nickel zurückzuführende $\text{Ni}2p_{3/2}$ -Signaländerungen erkennbar sind.

Das Oxidationsverhalten der Nickelpartikel ist komplex. So wird in einem ersten, schnellen Schritt die Nickeloberfläche mit Sauerstoff unter Bildung von NiO belegt. Für darüber hinaus angebotenen Sauerstoff können generell zwei langsame, in Konkurrenz zueinander stehende Prozesse ablaufen, denen allerdings in beiden Fällen eine durch die Nickelpartikel katalysierte Sauerstoffdissoziation voran geht. Der dissoziierte Sauerstoff kann anschließend entweder in das Innere des Nickeldeposits oder aber auch entlang des Deposits und letztendlich durch den $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$ -Film diffundieren. In ersterem Fall erfolgt die Bildung von weiterem NiO , während in letzterem Fall gezielt das Aluminium des $\text{NiAl}(110)$ -Einkristalls unter Zunahme der Filmdicke oxidiert wird. Generell ist die Oxidation des $\text{NiAl}(110)$ -Aluminiums gegenüber der weiteren Oxidation von Nickelpartikeln zwar bevorzugt, allerdings inhibiert die vorangehende Diffusion durch den Aluminiumoxidfilm diesen Reaktionsweg.

Beide zuvor beschriebenen Prozesse verlaufen diffusionskontrolliert und sind demzufolge stark temperaturabhängig. Wird das System $0,8\text{nm Ni}/\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ der gleichen Menge Sauerstoff allerdings bei erhöhter Oxidationstemperatur ausgesetzt, so ist zum einen das Nickeldeposit stärker durchoxidiert. Zum anderen bildet sich mehr Aluminiumoxid, woraus zudem eine Zunahme der Filmdicke resultiert. Als Folge des erhöhten Depositoxidationsgrads nimmt die thermische Stabilität des gebildeten NiO deutlich zu, woraus unter anderem eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur um bis zu 200K resultieren kann. Der nach thermischer Zersetzung, und somit Rückbildung des reinen Nickels verbliebene Sauerstoff diffundiert wiederum durch den Aluminiumoxidfilm und oxidiert seinerseits weiteres Aluminium des $\text{NiAl}(110)$ -Einkristalls.

In dem zweiten Teil der vorliegenden Arbeit stand das Wechselwirkungsverhalten zwischen Germanium und den Trägern $\text{NiAl}(110)$ beziehungsweise $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ im Vordergrund der Untersuchungen. Als verwendete Analysemethoden kamen XPS und STM zum Einsatz.

Im Falle von $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}/\text{NiAl}(110)$ als Substrat sind die Deposit-Substrat Wechselwirkungen als minimal zu bezeichnen. So konnten weder für das Deposit noch für den Träger XP- oder Auger-Signalverschiebungen beobachtet werden, und auch die Manipulationsexperimente mit dem STM wiesen auf nur sehr schwach adsorbiertes Germanium hin. Anders verhält es sich bei Verwendung von reinem $\text{NiAl}(110)$. Sowohl bei dem Substrat als auch bei

deponiertem Germanium beobachtete Signalverschiebungen lassen auf das Vorhandensein von Wechselwirkungen rückschließen. Anhand der STM-Untersuchungen konnte dieses Ergebnis dahingehend spezifiziert werden, dass die Germaniumpartikel äußerst stark auf der Oberfläche adsorbiert sind.

8 Literaturverzeichnis

- 1 C. Xu, X. Lai, D. W. Goodman, *Faraday Discuss.* 105 (1996) 247.
- 2 R. Schlögl, *Angew. Chem.* 115 (2003) 2050.
- 3 A. Farkas, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition on CD-Rom* (Wiley-VCH, Weinheim, 1997).
- 4 R. M. Jaeger, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Franchy, H. Ibach, *Surf. Sci.* 259 (1991) 235.
- 5 N. Nilus, M. Kulawik, H.-P. Rust, H.-J. Freund, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 121401(R).
- 6 M. Frank, M. Bäumer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3723.
- 7 G. Kresse, M. Schmid, E. Napetschnig, M. Shishkin, L. Köhler, P. Varga, *Science* 308 (2005) 1440.
- 8 P. Sabatier, J. B. Senderens, *C. R. Acad. Sci.* 134 (1902) 514.
- 9 P. N. Rylander, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition on CD-Rom* (Wiley-VCH, Weinheim, 1997).
- 10 K. Lascelles, L. G. Morgan, D. Nicholls, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition on CD-Rom* (Wiley-VCH, Weinheim, 1997).
- 11 M. Che, C. O. Bennett, *Adv. Catal.* 20 (1989) 153.
- 12 X. Zhang, J. Liu, Y. Jing, Y. Xie, *Appl. Catal. Gen.* 249 (2003) 143.
- 13 Y. Wu, T. Chen, X.-D. Cao, W.-Z. Weng, J.-F. Zhang, H.-L. Wan, *Acta Chim. Sin.* 62 (2004) 1678.
- 14 W. Wang, Y. Zhang, J. Li, K. Ding, *Chin. J. Catal.* 25 (2004) 129.
- 15 S. Ohyama, K. E. Popp, C. M. Kung, H. H. Kung, *Catal. Comm.* 3 (2002) 357.
- 16 Y. J. Zhu, Y. L. Chen, X. M. Xue, Y. M. Chen, C. Y. Wu, T. C. Kuang, H. S. Li, H. Y. Zhang, *Acta Metall. Sin.* 16 (2003) 416.
- 17 J. Y. Lee, K. Liang, K. H. An, Y. H. Lee, *Synthetic Met.* 150 (2005) 152.
- 18 J. Scoyer, H. Guislain, H. U. Wolf, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition on CD-Rom* (Wiley-VCH, Weinheim, 1997).
- 19 A. Borgna, T. F. Garetto, C. R. Apesteguia, B. Moraweck, *Appl. Catal. A* 182 (1999) 189.

- 20 S. R. DeMiguel, J. A. M. Correa, G. T. Baronetti, A. A. Castro, O. A. Scolza, *Appl. Catal.* 60 (1990) 47.
- 21 A. Wootsch, L. Pirault-Roy, J. Leverd, M. Guerin, Z. Paal, *J. Catal.* 208 (2002) 490.
- 22 D. Teschner, L. Pirault-Roy, D. Naud, M. Guerin, Z. Paal, *Appl. Catal. Gen.* 252 (2003) 421.
- 23 G. Lafaye, C. Mihut, C. Especel, P. Marecot, M. D. Amiridis, *Langmuir* 20 (2004) 10612.
- 24 Y.-C. King, T.-J. King, C. Hu, *IEEE Trans. Electron Dev.* 48 (2001) 696.
- 25 Q. Wan, L. C. Lin, L. W. Liu, T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 4708.
- 26 C. K. Saraswat, C. O. Chui, T. Krishnamohan, A. Nayfeh, P. McIntyre, *Microelectronic Engineering* 80 (2005) 15.
- 27 B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, *Rev. Sci. Instrum.* 70 (1999) 137.
- 28 X.-S. Wang, C. Huang, V. Bressler-Hill, R. Maboudian, W. H. Weinberg, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993) 2860.
- 29 T. Fleisch, A. T. Shephard, T. Y. Ridley, W. E. Vaughn, N. Winograd, W. E. Baitinger, G. L. Ott, W. N. Delgass, *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1978) 1756.
- 30 J. P. Hobson, E. V. Kornelsen, *J. Vac. Sci. Technol.* 16 (1979) 701.
- 31 F. Osaka, T. Ishikawa, N. Tanaka, M. Lopez, I. Matsuyama, *J. Vac. Sci. Technol. B* 12 (1994) 2894.
- 32 Omicron Nano Technology GmbH, Limburger Str. 75, D-65232 Taunusstein, Deutschland.
- 33 T. Mendus, A. Chambers, *J. Vac. Sci. Technol. B* 16 (1998) 1258.
- 34 K. Nafisi, W. Ranau, J. C. Hemminger, *Rev. Sci. Instrum.* 72 (2001) 157.
- 35 V. Y. Aristov, A. M. Ionov, *Cryogenics* 34 (1994) 285.
- 36 R. Raval, M. A. Harrison, D. A. King, *J. Vac. Sci. Technol. A* 9 (1991) 345.
- 37 U. Leist, A. Winkler, J. Büsow, K. Al-Shamery, *Rev. Sci. Instrum.* 74 (2003) 4772.
- 38 Lieferant: W. Haldenwanger, Technische Keramik GmbH & Co KG, Teplitzer Strasse 27, D-84478 Waldkraiburg, Deutschland.
- 39 Lieferant: Korth Kristalle GmbH, Am Jägersberg 3, D-24161 Kiel, Deutschland.

- 40 Hersteller: BESTEC GmbH, Carl-Scheele-Str. 14, D-12489 Berlin, Deutschland.
- 41 M. Henzler, W. Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers – 2., durchgesehene Auflage (Teubner Studienbücher: Physik, Stuttgart, 1994).
- 42 D. Briggs, J. C. Riviere, in: D. Briggs, M. P. Seah (Eds.), Practical Surface Analysis Volume 1 - Second Edition (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1990).
- 43 G. K. Wertheim, in: P. Day (Ed.), Emission and Scattering Techniques (D. Reidel Publishing Company, 1981).
- 44 T. Novakov, Phys. Rev. B 3 (1971) 2693.
- 45 A. Rosencwaig, G. K. Wertheim, H. J. Guggenheim, Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 479.
- 46 A. Rosencwaig, G. K. Wertheim, J. Electron Spectrosc. 1 (1973) 493.
- 47 S. Hüfner, G. K. Wertheim, Phys. Lett. 51A (1975) 299.
- 48 B. Wallbank, C. E. Johnson, I. G. Main, J. Phys. C Solid State Phys. 6 (1973) L493.
- 49 C. S. Fadley, in: C. R. Bundle, A. D. Baker (Eds.), Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications Vol. 2 (Academic Press, London, 1978).
- 50 A. Kotani, T. Toyozawa, J. Phys. Soc. Japan 37 (1974) 912.
- 51 D. C. Frost, C. A. McDowell, A. Ishitani, Mol. Phys. 24 (1972) 861.
- 52 S. Hüfner, G. K. Wertheim, J. H. Wernick, Solid State Commun. 17 (1975) 417.
- 53 T. A. Carlson, Photoelectron and Auger Spectroscopy (Plenum, New York, 1976).
- 54 A. Jablonski, C. J. Powell, Surf. Sci. Rep. 47 (2002) 33.
- 55 C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, L. H. Gale, Surf. Interface Anal. 3 (1981) 211.
- 56 C. D. Wagner, L. E. Davis, W. M. Riggs, Surf. Interface Anal. 2 (1980) 53.
- 57 J. M. Hill, G. D. Royce, C. S. Fadley, F. L. Wagner, J. F. Grunthaner, Chem. Phys. Lett. 44 (1976) 225.
- 58 National Institute of Standards and Technology (NIST), Standard Reference Database 82, Electron Effective-Attenuation-Length Database, <http://www.nist.gov/srd/nist82.htm>.
- 59 P. J. Cumpson, M. P. Seah, Surf. Interface Anal. 25 (1997) 430.
- 60 P. L. J. Gunter, O. L. J. Gijzeman, J. W. Niemantsverdriet, Appl. Surf. Sci. 115 (1997) 342.

- 61 H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials –Third Edition, corrected Printing* (Springer-Verlag, Berlin, 1998).
- 62 H. Zhang, U. Memmert, R. Houbertz and U. Hartmann, *Rev. Sci. Instrum.* 72 (2001) 2613.
- 63 G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weible, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 57.
- 64 R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- 65 G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie – Dritte, durchgesehene Auflage* (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987).
- 66 D. M. Kolb, *Bunsen-Magazin* 1 (2000) 4.
- 67 J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* 6 (1961) 57.
- 68 S. Blügel, in: R. Hölzle (Ed.), *Physik der Nanostrukturen* (Forschungszentrum Jülich, Jülich, 1998).
- 69 J. Tersoff und D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 1998.
- 70 J. Tersoff und D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 805.
- 71 C. J. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988) 319.
- 72 C. J. Chen, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 8841.
- 73 S. Ohnishi and M. Tsukada, *Solid State Commun.* 71 (1989) 391.
- 74 S. Ohnishi and M. Tsukada, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (1990) 174.
- 75 C. J. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. A* 9 (1991) 44.
- 76 C. J. Chen, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 448.
- 77 N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 1164.
- 78 D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* 344 (1990) 524.
- 79 G. Meyer, B. Neu, K.-H. Riedler, *Appl. Phys. A* 60 (1995) 343.
- 80 H. Isern, G. R. Castro, *Surf. Sci.* 212 (1989) 865.
- 81 J. Libuda, F. Winkelmann, M. Bäumer, H.-J. Freund, Th. Bertrams, H. Neddermeyer, K. Müller, *Surf. Sci.* 318 (1994) 61.
- 82 M. Adelt, S. Nepijko, W. Drachsel, H.-J. Freund, *Chem. Phys. Lett.* 291 (1998) 425.

- 83 G. Ceballos, Z. Song, J. I. Pascual, H. -P. Rust, H. Conrad, M. Bäumer, H.-J. Freund, Chem. Phys. Lett. 359 (2002) 41.
- 84 M. Kulawik, N. Nilus, H.-P. Rust, H.-J. Freund, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 1.
- 85 A. Stierle, F. Renner, R. Stretel, H. Dosch, W. Drube, B. C. Cowie, Science 303 (2004) 1652.
- 86 XPS International, 754 Leona Lane, Mountain View, California, 94040, USA, E-mail: bvcrist@xpsdata.com, Homepage: www.xpsdata.com.
- 87 S. Hüfner, G. K. Wertheim, Phys. Lett. 51A (1975) 301.
- 88 L. A. Feldkamp, L. C. Davis, Phys. Rev. B 22 (1980) 3664.
- 89 S.-C. Lui, J. W. Davenport, E. W. Plummer, D. M. Zehner, G. W. Fernando, Phys. Rev. B 42 (1990) 1582.
- 90 B. Ealet, E. Gillet, V. Nehasil, P. J. Moeller, Surf. Sci. 318 (1994) 151.
- 91 H. Kühlenbeck, G. Odörfer, R. Jaeger, G. Illing, M. Menges, Th. Mull, H.-J. Freund, M. Pöhlchen, V. Staemmler, S. Witzel, C. Scharfschwerdt, K. Wennemann, T. Liedtke, M. Neumann, Phys. Rev. B 43 (1991) 1969.
- 92 Kresse, private communication.
- 93 A. Sandell, J. Libuda, P. A. Brühwiler, S. Andersson, A. J. Maxwell, M. Bäumer, N. Mårtensson, H.-J. Freund, J. Vac. Sci. Technol. A 14 (1996) 1546.
- 94 M. Bäumer, H.-J. Freund, Progr. Surf. Sci. 61 (1999) 127.
- 95 R. Lamber, N. Jaeger, G. Schulz-Ekloff, Surf. Sci. 227 (1990) 268.
- 96 C. T. Campbell, Surf. Sci. Rep. 27 (1997) 1.
- 97 M. Bäumer, J. Biener, R. J. Madix, Surf. Sci. 432 (1999) 189.
- 98 G. Pacchioni, N. Rösch, Surf. Sci. 306 (1994) 169.
- 99 S. Andersson, P. A. Brühwiler, A. Sandell, M. Frank, J. Libuda, A. Giertz, B. Brena, A. J. Maxwell, M. Bäumer, H.-J. Freund, N. Mårtensson, Surf. Sci. 442 (1999) L964.
- 100 Sh. Shaikhutdinov, M. Heemeier, J. Hoffmann, I. Meusel, B. Richter, M. Bäumer, H. Kühlenbeck, J. Libuda, H.-J. Freund, R. Oldman, S. D. Jackson, C. Konvicka, M. Schmid, P. Varga, Surf. Sci. 501 (2002) 270.
- 101 A. Velon, I. Olefjord, Oxid. Met. 56 (2001) 415.

- 102 G. van der Laan, J. Zaanen, G. A. Sawatzky, R. Karnatak, J.-M. Esteve, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 4253.
- 103 D. Cappus, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1995.
- 104 G. Illing, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1991.
- 105 M. Heemeier, S. Stempel, Sh. K. Shaikhutdinov, J. Libuda, M. Bäumer, R. J. Oldman, S. D. Jackson, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* 523 (2003) 103.
- 106 J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis* (VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1993).
- 107 T. Ueckert, R. Lamber, I. N. Jaeger, U. Schubert, *Appl. Catal. Gen.* 155 (1997) 75.
- 108 W. L. Masterson, E. J. Slowinski, C. L. Stanitski, *Chemical Principles – Alternate Edition* (CBS College Publishing/ Sanders College Publishing, New York, 1983).
- 109 G. B. Fisher, P. J. Stiles, R. B. Shalvoy, *Phys. Rev. B* 15 (1977) 1680.
- 110 A. B. Mandale, S. Badrinarayanan, S. K. Date, A. P. B. Sinha, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 33 (1984) 61.
- 111 J. A. Rotole, P. M. A. Sherwood, *Surf. Sci. Spectra* 5 (1998) 4.
- 112 M. Takagi-Kawai, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 2132.
- 113 G. Hollinger, P. Kumurdjian, J. M. Mackowski, P. Pertosa, L. Porte, T. M. Duc, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 5 (1974) 237.
- 114 S. Evans, *Surf. Interface Anal.* 7 (1985) 299.
- 115 C. D. Wagner, P. Biloen, *Surf. Sci.* 35 (1973) 82.
- 116 C. D. Wagner, *Farad. Discuss. Chem. Soc.* 60 (1975) 291.
- 117 C. D. Wagner, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1201.
- 118 S. W. Gaarenstroom, N. Winograd, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 3500.
- 119 C. D. Wagner, L. H. Gale, R. H. Raymond, *Anal. Chem.* 51 (1979) 466.
- 120 C. D. Wagner, *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1978) 518.
- 121 C. D. Wagner, in: D. Briggs, M. P. Seah (Eds.), *Practical Surface Analysis Volume 1 - Second Edition* (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1990).
- 122 NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.4 (Web-Version), <http://srdata.nist.gov/xps/>

123 G. P. Malafsky, Surf. Sci. 24935 (1991) 159.

124 I. S. Tilinin, A. Jablonski, W. S. M. Werner, H. Zhang, Progr. Surf. Sci. 52 (1996) 193.

125 D. A. Shirley, Phys. Rev. B 5 (1972) 4709.

126 S. Tougaard, Surf. Sci. 216 (1989) 343.

127 S. Tougaard, P. Sigmund, Phys. Rev. B 25 (1982) 4452.

9 Abbildungsverzeichnis

Kapitel 2, Experimentelle Grundlagen

<i>Abbildung 2.1:</i>	Foto der an der Universität Oldenburg verwendeten UHV-Anlage.	4
<i>Abbildung 2.2:</i>	Foto der an der UC Irvine verwendeten UHV-Anlage.	6
<i>Abbildung 2.3:</i>	Schematische Darstellung des kompletten Probenhaltersystems.	12
<i>Abbildung 2.4:</i>	Schematische Einzelteildarstellung des mobilen Probenhalters.	13
<i>Abbildung 2.5:</i>	Schematische Darstellung der Grundplatte in der Draufsicht (I) und der Seitenansicht (II) inklusive Bemaßung.	14
<i>Abbildung 2.6:</i>	Schematische Darstellung der Grundplattenunterseite einschließlich Beschriftung der Bohrungen.	14
<i>Abbildung 2.7:</i>	Schematische Darstellung zur Veranschaulichung der Fixierung einzelner Bauteile auf der Grundplatte.	15
<i>Abbildung 2.8:</i>	Foto des mobilen Probenhalters mit nicht eingeschobener Probenplatte.	18
<i>Abbildung 2.9:</i>	Foto der Bauteile 1-9, Bauteil 12 und der zur Fixierung verwendeten Schrauben und Muttern.	19
<i>Abbildung 2.10:</i>	Schematische Darstellung der zusammengesetzten Andockstation.	20
<i>Abbildung 2.11:</i>	Schematische Darstellung des zusammengebauten mobilen Probenhalters inklusive Temperaturmessstellen 1-4.	22

Kapitel 3, Theoretische Grundlagen der angewandten Analyseverfahren

<i>Abbildung 3.1:</i>	Mechanismus zur Photoelektronenerzeugung bei der XPS.	28
<i>Abbildung 3.2:</i>	XP-Übersichtsspektrum einer Silberprobe.	29
<i>Abbildung 3.3:</i>	Schematische Darstellung der Zustandsdichteverteilung für den Valenzbereich eines Isolators und eines Metalls.	32
<i>Abbildung 3.4:</i>	Hochaufgelöstes XP-Spektrum des Valenzbands einer Silberprobe.	33
<i>Abbildung 3.5:</i>	Schematische Darstellung des Auger-Prozesses.	34

Abbildung 3.6:	Kohlenstoff 1s XP-Spektrum von ETFA ($C_4F_3H_5O_2$) zur Verdeutlichung der chemischen Verschiebung.	37
Abbildung 3.7:	XP-Spektren der 2p-Niveaus von CuO und Cu ₂ O inklusive Shake-up Satelliten.	39
Abbildung 3.8:	Einfluss des Austrittswinkels α auf die Oberflächensensitivität in der XPS.	44
Abbildung 3.9:	Änderung der Si2p-Signalintensitäten bei passiviertem Silizium in Abhängigkeit des Austrittswinkels α .	44
Abbildung 3.10:	Nomogramm zu der Bestimmung von Schichtdicken.	48
Abbildung 3.11:	Schematisch dargestellter Verlauf der normalisierten Signalintensitäten für FM-, SK- und VW-Wachstum.	50
Abbildung 3.12:	Schemazeichnung eines Rastertunnelmikroskops.	51
Abbildung 3.13:	Schematische Darstellung des Tunnelprozesses im Falle einer eindimensionalen, rechteckigen Potentialbarriere.	53
Abbildung 3.14:	Schematische Darstellung der Wellenfunktionen an einer eindimensionalen Tunnelbarriere nach dem Transfer-Hamilton-Ansatz.	54
Abbildung 3.15:	Schematische Darstellung der im Tersoff-Hamann Modell verwendeten Tunnelgeometrie.	59
Abbildung 3.16:	Schematische Darstellung des Abrasterungsvorgangs einer Probenoberfläche.	63
Abbildung 3.17:	Abhängigkeit der Korrugationsamplitude von den Spitzenzuständen.	64
Abbildung 3.18:	Reziprozitätsprinzip nach Chen.	66
Abbildung 3.19:	Berechnete Änderung der Tunnelspitzenauslenkung in Abhängigkeit der untersuchten Probenatome Na, S und He.	67
Abbildung 3.20:	Topographische Oberflächenaufnahme einer durch Nanopositionierung entstandenen Ringstruktur.	68

Kapitel 4, Charakterisierung des Aluminiumoxidfilms

Abbildung 4.1:	Invertiert dargestellte LEED-Aufnahme eines Al ₁₀ O ₁₃ -Films inklusive schematisch dargestellter Einheitszellen im reziproken Raum.	70
----------------	--	----

<i>Abbildung 4.2:</i>	STM-Aufnahme eines Aluminiumoxidfilms einschließlich Reflexionsdomänen- und Antiphasendomänengrenzen.	72
<i>Abbildung 4.3:</i>	Schematische Zeichnung der NiAl(110)- und der Oxidfilm-Einheitszellen im Realraum.	73
<i>Abbildung 4.4:</i>	Modell für einen ultradünnen Al ₁₀ O ₁₃ -Film (Seitenansicht), gezüchtet auf einem NiAl(110)-Einkristall.	74
<i>Abbildung 4.5:</i>	Modell des ultradünnen Al ₁₀ O ₁₃ -Films (Draufsicht).	75

Kapitel 5, Grundlagen der Spektrenanalyse

<i>Abbildung 5.1:</i>	Al2p/Ni3p-XP-Spektrum des reinen NiAl(110).	77
<i>Abbildung 5.2:</i>	Ni2p-XP-Spektrum des reinen NiAl(110).	79
<i>Abbildung 5.3:</i>	Al2p/Ni3p-XP-Spektrum von Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	81
<i>Abbildung 5.4:</i>	Ni2p-XP-Spektrum von Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	83
<i>Abbildung 5.5:</i>	O1s-XP-Spektrum von Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	85
<i>Abbildung 5.6:</i>	Al2p/Ni3p-XP-Spektrum von 0,8nm Ni/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	86
<i>Abbildung 5.7:</i>	Ni2p-XP-Spektrum von 0,8nm Ni/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	88
<i>Abbildung 5.8:</i>	O1s-XP-Spektrum von 0,8nm Ni/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	89
<i>Abbildung 5.9:</i>	Ni2p-XP-Spektrum von 0,8nm NiO/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110) (T _{Ox} =293K).	91
<i>Abbildung 5.10:</i>	O1s-XP-Spektrum von 0,8nm NiO/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110) (T _{Ox} =293K).	93

Kapitel 6, Auswertung und Diskussion

<i>Abbildung 6.1:</i>	Al2p/Ni3p-XP-Spektren des reinen NiAl(110), Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110), 0,8nm Ni/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110) und 0,8nm NiO/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110) (T _{Ox} =293K).	95
<i>Abbildung 6.2:</i>	Al2p/Ni3p-XP-Spektren von Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110) mit unterschiedlichen Mengen deponierten Nickels.	97
<i>Abbildung 6.3:</i>	Ni2p-XP-Spektren des reinen NiAl(110), Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110), 0,8nm Ni/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110) und 0,8nm NiO/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110) (T _{Ox} =293K).	100

<i>Abbildung 6.4:</i>	Ni2p-XP-Spektren von Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110) mit und ohne deponiertem Nickel.	102
<i>Abbildung 6.5:</i>	Ni2p-XP-Spektren von Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110) mit unterschiedlichen Mengen deponierten Nickels.	103
<i>Abbildung 6.6:</i>	O1s-XP-Spektren von Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110), 0,8nm Ni/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110) und 0,8nm NiO/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110) (T _{Ox} =293K).	105
<i>Abbildung 6.7:</i>	Kurvenverläufe zur Bestimmung des Aufwachsverhaltens von Nickel auf Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	108
<i>Abbildung 6.8:</i>	Verlauf der normalisierten Signalintensitäten in Abhängigkeit der Depositmenge für FM-, SK- und VW-Wachstum (schematisch).	109
<i>Abbildung 6.9:</i>	Al2p/Ni3p-XP-Spektren von 0,8nm Ni/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110) nach Aufheizen in einem Temperaturintervall von 293K-773K.	110
<i>Abbildung 6.10:</i>	Ni2p-XP-Spektren von 0,8nm Ni/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110) bei 293K und nach Aufheizen auf 773K.	111
<i>Abbildung 6.11:</i>	Entwicklung der Al ₁₀ O ₁₃ -Al2p- und Ni3p-Signalintensität in Abhängigkeit der Aufheiztemperatur bei 0,8nm Ni/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	112
<i>Abbildung 6.12:</i>	Einfluss der dosierten Sauerstoffmenge auf die Entwicklung des Ni2p _{3/2} -XP-Signals bei 0,8nm Ni/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	114
<i>Abbildung 6.13:</i>	Entwicklung der Ni2p _{3/2} -Signalintensität von elementarem und oxidiertem Nickel in Abhängigkeit der Sauerstoffbelegung bei 0,8nm Ni/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	115
<i>Abbildung 6.14:</i>	Einfluss der dosierten Sauerstoffmenge auf die Entwicklung des O1s-XP-Signals, untersucht an 0,8nm Ni/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	116
<i>Abbildung 6.15:</i>	Einfluss der Oxidationstemperatur auf das Ni2p _{3/2} -XP-Signal, untersucht an 0,8nm Ni/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	117
<i>Abbildung 6.16:</i>	Einfluss der Oxidationstemperatur auf die Al2p/Ni3p-XP-Signale, untersucht an 0,8nm Ni/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	118
<i>Abbildung 6.17:</i>	Ni2p-XP-Spektren von 0,8nm NiO/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110) (T _{Ox} =293K) nach Aufheizen in einem Temperaturintervall von 293K-473K.	120
<i>Abbildung 6.18:</i>	Entwicklung der Ni2p _{3/2} -Signalintensität von elementarem und oxidiertem Nickel in Abhängigkeit der Aufheiztemperatur bei 0,8nm NiO/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110) (T _{Ox} =293K).	121
<i>Abbildung 6.19:</i>	Al2p/Ni3p-XP-Spektren von 0,8nm NiO/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110)	122

($T_{\text{Ox}}=293\text{K}$) bei 293K und nach Aufheizen auf 473K.

- Abbildung 6.20:* Ni2p-XP-Spektren von 0,8nm NiO/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) ($T_{\text{Ox}}=473\text{K}$), nach Aufheizen in einem Temperaturintervall von 293K-773K. 124
- Abbildung 6.21:* Entwicklung der Ni2p_{3/2}-Signalintensität von elementarem und oxidiertem Nickel in Abhängigkeit der Aufheiztemperatur bei 0,8nm NiO/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) ($T_{\text{Ox}}=473\text{K}$). 125
- Abbildung 6.22:* Al2p/Ni3p-XP-Spektren von 0,8nm NiO/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) ($T_{\text{Ox}}=473\text{K}$) bei 293K und nach Aufheizen auf 773K. 126
- Abbildung 6.23:* Al2p/Ni3p-XP-Spektren des reinen NiAl(110), Al₁₀O₁₃/NiAl(110), 0,8nm Ge/NiAl(110) und 0,8nm Ge/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). 129
- Abbildung 6.24:* Al2s/Ni3s-XP-Spektren des reinen NiAl(110) und Al₁₀O₁₃/NiAl(110). 130
- Abbildung 6.25:* Ge3p/Al2s/Ni3s-XP-Spektren von Al₁₀O₁₃/NiAl(110), 0,8nm Ge/NiAl(110) und 0,8nm Ge/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). 131
- Abbildung 6.26:* O1s-XP-Spektren von Al₁₀O₁₃/NiAl(110) und 0,8nm Ge/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). 132
- Abbildung 6.27:* Ge3d-XP-Spektren von 0,8nm Ge/NiAl(110) und 0,8nm Ge/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). 133
- Abbildung 6.28:* Ni2p-XP-Spektren von NiAl(110), Al₁₀O₁₃/NiAl(110), 0,8nm Ge/NiAl(110) und 0,8nm Ge/Al₁₀O₁₃/NiAl(110). 135
- Abbildung 6.29:* Ge3p/Al2s/Ni3s-XP-Spektren von Al₁₀O₁₃/NiAl(110) mit unterschiedlichen Mengen deponierten Germaniums. 137
- Abbildung 6.30:* Ge3p/Al2s/Ni3s-XP-Spektren von NiAl(110) mit unterschiedlichen Mengen deponierten Germaniums. 138
- Abbildung 6.31:* Ge3d-XP-Spektren von Al₁₀O₁₃/NiAl(110) und NiAl(110) mit unterschiedlichen Mengen deponierten Germaniums. 140
- Abbildung 6.32:* Topographische STM-Aufnahme eines partiell oxidierten NiAl(110)-Einkristalls. 141
- Abbildung 6.33:* Topographische STM-Aufnahmen des mit Germanium belegten Al₁₀O₁₃-Films. 142
- Abbildung 6.34:* Topographische STM-Aufnahme des mit Germanium belegten NiAl(110)-Einkristalls. 143

10 Tabellenverzeichnis

Kapitel 2, Experimentelle Grundlagen

<i>Tabelle 2.1:</i>	Auflistung der an der UHV-Kammer (Universität Oldenburg) befindlichen Geräte.	5
<i>Tabelle 2.2:</i>	Verwendete Materialien und deren Bezugsquellen.	7
<i>Tabelle 2.3:</i>	Kühl- und Heizeigenschaften des in Versuchsreihe 1 verwendeten Probenhaltersystems.	23
<i>Tabelle 2.4:</i>	Kühl- und Heizeigenschaften des in Versuchsreihe 2 verwendeten Probenhaltersystems; Ausgangstemperatur $T=274\text{K}$.	24
<i>Tabelle 2.5:</i>	Kühl- und Heizeigenschaften des in Versuchsreihe 2 verwendeten Probenhaltersystems; Ausgangstemperatur $T=783\text{K}$.	25
<i>Tabelle 2.6:</i>	Kühl- und Heizeigenschaften des in Versuchsreihe 3 verwendeten Probenhaltersystems.	26

Kapitel 3, Theoretische Grundlagen der angewandten Analyseverfahren

<i>Tabelle 3.1:</i>	Spin-Bahn-Aufspaltungsparameter für unterschiedliche Orbitale.	31
<i>Tabelle 3.2:</i>	Systematische Röntgen- und spektroskopische Nomenklatur elektronischer Zustände.	35
<i>Tabelle 3.3:</i>	Röntgenstrahlungslinien von Magnesium- und Aluminiumanoden.	42
<i>Tabelle 3.4:</i>	Zusammensetzung der elektronischen Zustandsdichte am Fermi-Niveau für häufig verwendete STM-Spitzenmaterialien.	62
<i>Tabelle 3.5:</i>	Tunnelmatrixelemente nach der „Ableitungsregel“.	65
<i>Tabelle 3.6:</i>	Leitfähigkeitsverteilungsfunktionen für unterschiedliche Spitzen- und Oberflächenzustandskombinationen.	65

Kapitel 5, Grundlagen der Spektrenanalyse

<i>Tabelle 5.1:</i>	Kurvenanpassungsparameter der Al ₂ p/Ni ₃ p-XP-Signale bei reinem NiAl(110).	78
<i>Tabelle 5.2:</i>	Kurvenanpassungsparameter der Ni ₂ p-XP-Signale bei reinem NiAl(110).	80

<i>Tabelle 5.3:</i>	Kurvenanpassungsparameter der Al2p/Ni3p-XP-Signale bei Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	82
<i>Tabelle 5.4:</i>	Kurvenanpassungsparameter der Ni2p-XP-Signale bei Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	84
<i>Tabelle 5.5:</i>	Kurvenanpassungsparameter der O1s-XP-Signale bei Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	84
<i>Tabelle 5.6:</i>	Kurvenanpassungsparameter der Al2p/Ni3p-Signale bei 0,8nm Ni/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	87
<i>Tabelle 5.7:</i>	Kurvenanpassungsparameter der Ni2p-XP-Signale bei 0,8nm Ni/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	87
<i>Tabelle 5.8:</i>	Kurvenanpassungsparameter der O1s-XP-Signale für 0,8nm Ni/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	90
<i>Tabelle 5.9:</i>	Kurvenanpassungsparameter der Ni2p-XP-Signale für 0,8nm NiO/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	92
<i>Tabelle 5.10:</i>	Kurvenanpassungsparameter der O1s-XP-Signale für 0,8nm NiO/Al ₁₀ O ₁₃ /NiAl(110).	92

11 Abkürzungsverzeichnis

AES	<u>A</u> uger <u>E</u> lectron <u>S</u> pectroscopy (Auger-Elektronenspektroskopie)
APDB	<u>A</u> ntiphase <u>D</u> omain <u>B</u> oundary (Antiphasendomänengrenze)
ARUPS	<u>A</u> ngle- <u>R</u> esolved UPS (Winkelaufgelöste UPS)
CCI	<u>C</u> onstant <u>C</u> urrent <u>I</u> maging
CHI	<u>C</u> onstant <u>H</u> eight <u>I</u> maging
DFT	<u>D</u> ensity <u>F</u> unctional <u>T</u> heory (Dichtefunktionaltheorie)
EELS	<u>E</u> lectron <u>E</u> nergy <u>L</u> oss <u>S</u> pectroscopy (Elektronenenergie-Verlust-Spektroskopie)
EPR	<u>E</u> lectron <u>P</u> aramagnetic <u>R</u> esonance (Elektronen-paramagnetische Resonanz)
ESCA	<u>E</u> lectron <u>S</u> pectroscopy for <u>C</u> hemical <u>A</u> nalysis (Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse; entspricht XPS)
FAT	<u>F</u> ixed <u>A</u> nalysers <u>T</u> ransmission
FM	<u>F</u> rank-von der <u>M</u> erve Wachstum, Lage-um-Lage-Wachstum
FRR	<u>F</u> ixed <u>R</u> etard <u>R</u> atio
FWHM	<u>F</u> ull <u>W</u> idth at <u>H</u> alf <u>M</u> aximum (Halbwertsbreite)
HREELS	<u>H</u> igh <u>R</u> esolution EELS (Hochauflösende Elektronenenergie-Verlust-Spektroskopie)
IETS	<u>I</u> nelastic <u>E</u> lectron <u>T</u> unneling <u>S</u> pectroscopy (Inelastische Tunnelspektroskopie)
IRAS	<u>I</u> nfrared <u>R</u> eflection <u>A</u> bsorption <u>S</u> pectroscopy (Infrarotreflexionsabsorptionsspektroskopie)
LDOS	<u>L</u> ocal <u>D</u> ensity of <u>S</u> tates (Lokale Zustandsdichte)
LEED	<u>L</u> ow <u>E</u> nergy <u>E</u> lectron <u>D</u> iffraction (Beugung niederenergetischer Elektronen)
MOSFET	<u>M</u> etal <u>O</u> xide <u>S</u> emiconductor <u>F</u> ield <u>E</u> ffect <u>T</u> ransistor (Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor)
OFHC	<u>O</u> xygen <u>F</u> ree <u>H</u> igh <u>C</u> onductivity Copper (Sauerstofffreies, hochreines Kupfer)
RASF	<u>R</u> elative <u>A</u> tomic <u>S</u> ensitivity <u>F</u> actors (Relative atomare Sensitivitätsfaktoren)
SK	<u>S</u> transki- <u>K</u> rastanov-Wachstum, Lage-plus-Insel-Wachstum

SMSI	<u>S</u> trong <u>M</u> etal- <u>S</u> upport <u>I</u> nteraction (Starke Metall-Träger Wechselwirkung)
SPA-LEED	<u>S</u> pot <u>P</u> rofile <u>A</u> nalysis <u>L</u> EED (Reflexionsprofilanalyse bei der Elektronenbeugung)
STM	<u>S</u> canning <u>T</u> unneling <u>M</u> icroscopy (Rastertunnelmikroskopie)
VW	<u>V</u> ollmer- <u>W</u> eber-Wachstum, Insel-Wachstum
SXRD	<u>S</u> urface <u>X</u> - <u>R</u> ay <u>D</u> iffraction (Oberflächenröntgenbeugung)
TPD	<u>T</u> emperature <u>P</u> rogrammed <u>D</u> esorption (Temperaturprogrammierte Desorption)
UHV	<u>U</u> ltra <u>H</u> igh <u>V</u> acuum (Ultrahochvakuum)
UPS	<u>U</u> ltraviolet <u>P</u> hotoelectron <u>S</u> pectroscopy (Ultravioletphotoelektronenspektroskopie)
XPS	<u>X</u> - <u>R</u> ay <u>P</u> hotoelectron <u>S</u> pectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

12 Anhang

12.1 Die Software SDP V4.0 und Grundlagen zur Kurvenanpassung

Die Kurvenanpassungssoftware SDP V4.0 erlaubt die Festlegung der Signalposition sowohl absolut als auch relativ zu einem anderen Signal. Gleiches gilt für die Halbwertsbreite, die Signalhöhe und die integrierte Fläche des Signals. Die Kurvenform wird durch eine Gauß-Lorentz-Mischfunktion beschrieben, dessen Gauß-Lorentz-Verhältnis frei wählbar ist. Zusätzlich kann ein prozentualer Asymmetrieanteil in die Funktion eingebracht werden.

Die XP-Spektren des untersuchten Systems NiO/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) sind aufgrund sehr ähnlicher Energieniveaus der Al2p- und Ni3p-Orbitale komplex. Erschwerend kommt hinzu, dass sowohl Nickel als auch Aluminium in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegt, was weitere, im Vergleich zum reinen Metall nur um wenige Elektronenvolt verschobene Signale zur Folge hat. Zusätzlich bildet Nickel eine komplexe Sekundärstruktur mit mehreren Satellitensignalen aus [87] und die Verwendung von nicht-monochromatischer Röntgenstrahlung hat weitere Signale zur Folge (Kapitel 3.1.3) [42]. Es ist daher zweckmäßig, anfangs XP-Spektren von reinem NiAl(110) aufzunehmen, da aufgrund der geringeren Signalanzahl eine Interpretation deutlich vereinfacht wird. Auf den gewonnenen Erkenntnissen kann anschließend bei der Interpretation komplexerer Spektren aufgebaut werden.

Im Folgenden wird die Vorgehensweise zur Kurvenanpassung der XP-Spektren geschildert. Der erste Schritt beinhaltete die Ermittlung der Signalanzahl einschließlich aller möglicher Satelliten oder sonstiger, auf Sekundäreffekte zurückzuführender, Signale. Überlagerten sich Spin-Bahn aufgespaltete Primärsignale aufgrund kleiner Spin-Bahn-Kopplungskonstanten, wie zum Beispiel Al2p_{3/2}-Al2p_{1/2}, Ni3p_{3/2}-Ni3p_{1/2} nicht aber Ni2p_{3/2}-Ni2p_{1/2}, wurde sowohl die Energiedifferenz als auch das Flächenintensitätsverhältnis zwischen beiden Signalen festgelegt. Ein Asymmetrieanteil wurde lediglich in die Kurvenfunktionen zur Anpassung der Nickelsignale eingebracht (Kapitel 3.1.3). Weitere Parameter wie absolute Signalpositionen, Halbwertsbreiten, Signalintensitäten und Signalhöhen wurden bei den komplexeren Spektren zum Teil festgelegt, da ansonsten programmbedingt keine sinnvolle Kurvenanpassung möglich wäre.

Als Indikator für die Qualität der Kurvenanpassung fungiert im Programm SDP V4.0 der Wert für die mittlere quadratische Abweichung. Allerdings gibt dieser keinen Aufschluss darüber, ob die nach erfolgter Kurvenanpassung resultierenden Ergebnisse für zum Beispiel

Signalpositionen und Intensitäten auch sinnvoll sind. Eine Verifizierung der Ergebnisse kann unter anderem über einen Vergleich der ermittelten Bindungsenergien mit Literaturwerten erfolgen. Werden homogene Proben untersucht, in denen Verbindungen oder Elemente in einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis wie zum Beispiel in der Legierung NiAl vorliegen, so sollte sich dieses auch in den korrigierten Signalintensitäten (Kapitel 3.1.5) widerspiegeln. Da XPS eine oberflächensensitive Methode ist (Kapitel 3.1.4) muss besonders darauf geachtet werden, dass insbesondere auch die Oberfläche selbst eine homogene Zusammensetzung hat. Sollte eine Atomsorte durch zum Beispiel Sputtern oder Segregationseffekte angereichert sein, kann daraus ein verfälschtes Ergebnis resultieren.

Die an reinem NiAl(110) gewonnenen Ergebnisse bezüglich Signalbindungsenergien, -intensitäten und -halbwertsbreiten fungierten als Grundlage für die Kurvenanpassung komplexerer, auf NiAl(110) aufbauender Systeme. Um experimentell bedingte Ungenauigkeiten der Parameter zu minimieren, wurden mehrere Spektren von NiAl(110) aufgenommen und durch Kurvenanpassung entfaltet. Die resultierenden Ergebnissen für Halbwertsbreite, Position und Intensität wurden anschließend dahingehend gemittelt, dass sie bei allen aufgenommenen NiAl(110)-Spektren sehr gute Kurvenanpassungsergebnisse lieferten.

12.2 Untergrundkorrektur

Wie bereits zuvor in Kapitel 3.1.1 erwähnt, zeichnen sich XP-Spektren durch einen breiten Untergrund zu höheren Bindungsenergien relativ zum Signal hin aus, unter anderem hervorgerufen durch inelastisch gestreute Elektronen. Um eine sinnvolle Analyse der Messdaten gewährleisten zu können, liegt der erste Schritt einer Kurvenanpassung in der Wahl einer geeigneten Untergrundkorrekturmethode [42, 124]. Zu den drei bekanntesten Methoden zählen die Untergrundkorrektur durch eine gerade Linie („straight-line“ Methode) [42], die Methode nach Shirley [125] und die Tougaard-Methode [126].

Bei der „straight-line“ Methode wird zwischen zwei geeignet erscheinenden Punkten, einer auf der niederenergetischen und der zweite auf der höherenergetischen Seite des Signals, eine gerade Linie gezogen. Die Methode beinhaltet keine theoretischen Annahmen bezüglich des Intensitätsverhältnisses zwischen Signal und Untergrund so dass die Untergrundintensität lediglich abgeschätzt wird.

Shirley [42, 125] entwickelte als erster eine Methode zur Untergrundkorrektur bei XP-Spektren, die gezielt den Einfluss von inelastisch gestreuten Elektronen auf die Intensität des Untergrunds berücksichtigte. Er erkannte, dass sich die Untergrundintensität an einem Punkt

proportional zur Intensität der gesamten Signalfläche bei höherer kinetischer Energie verhält und stellte aufgrund dieser Beobachtung eine Integralgleichung zur Signal-Untergrund-Entfaltung auf. Diese stellt die Grundlage für die Shirley-Methode dar.

Tougaard und Sigmund [127] zeigten, dass die Intensität des Untergrunds aufgrund inelastisch gestreuter Elektronen unter anderem von der Ausdringtiefe der Photoelektronen abhängt. Sie entwickelten aus diesem Ansatz eine Entfaltungsgleichung, in der sich das Signalspektrum aus dem gemessenen Spektrum abzüglich der differentiellen, inversen inelastischen mittleren freien Weglänge zusammensetzt. Tougaard [126] führte diesen Ansatz fort und berücksichtigte in einer erweiterten Entfaltungsgleichung ebenfalls elastische Streuung der Photoelektronen. Zusätzlich wurde zur besseren Handhabbarkeit der Gleichung im praktischen Einsatz die allgemeine differentielle, inverse inelastische mittlere freie Weglänge verwendet. Diese weiterentwickelte Entfaltungsgleichung bildet die Grundlage der Tougaard-Methode.

Obwohl in einem Vergleich der drei hier aufgeführten Methoden der Ansatz nach Tougaard generell als leistungsstärkster zur Untergrundkorrektur bei XP-Spektren gilt, so liegt der Nachteil in seiner aufwendigen Handhabung [124]. Im Rahmen dieser Dissertation erwies sich die mit wesentlich geringerem Zeitaufwand verbundene Shirley-Methode als vollkommen ausreichend und kam daher primär zum Einsatz. Bei einigen wenigen Spektren konnte die Software SDP V4.0 keine Shirley-Untergrundkorrektur durchführen, in solchen Fällen wurde die „straight-line“ Methode angewendet.

13 Lebenslauf

Name:	Alexander Winkler
Geburtsdatum:	25.03.1972
Geburtsort:	Wildeshausen
Familienstand:	verheiratet
Staatsangehörigkeit:	deutsch
1978-1982	Grundschule, Wildeshausen
1982-1992	Orientierungsstufe und Gymnasium, Oldenburg Abschluss: Abitur
10.1992-03.2000	Diplomstudium Chemie an der Universität Oldenburg
03.1996	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
07.1999-03.2000	Diplomarbeit in der Technischen Chemie unter Anleitung von Herrn Professor Rößner, Thema: „Heterogen katalysierte Fries-Umlagerung“, Abschluss: Diplom
seit 05.2000	Beginn des Promotionsvorhabens in der Arbeitsgruppe von Frau Professor Al-Shamery, Universität Oldenburg
05.2000-06.2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Frau Professor Al-Shamery, Universität Oldenburg
07.2002-06.2003	Forschungsaufenthalt (DAAD-Stipendium) in der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Ho, University of California Irvine, USA
07-2003-09.2004	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Frau Professor Al-Shamery, Universität Oldenburg

Kurzzusammenfassungen (Deutsch/Englisch)

Im Mittelpunkt der vorliegenden Dissertation stehen Untersuchungen an den Modellkatalysatorsystemen Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) und Ge/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) unter Verwendung von XPS und STM.

Ersteres System weist stark ausgeprägte Deposit-Substrat Wechselwirkungen, und damit einhergehende, in unterschiedlichen Effekten begründete XP-Signalverschiebungen auf. Ab 375K erfolgt die Sinterung der Ni-Partikel, ab 500K diffundiert das Deposit durch den Oxidfilm.

Das Oxidationsverhalten der Ni-Partikel ist komplex. Nach anfänglicher, katalytischer O₂-Dissoziation an den Partikeln erfolgt die schnelle Sauerstoffbelegung der Partikeloberfläche unter Bildung von NiO. Weiterer Sauerstoff kann in diffusionskontrollierten Konkurrenzreaktionen sowohl das Deposit als auch selektiv Al des NiAl(110) oxidieren. Die thermische Stabilität des NiO variiert mit dem Oxidationsgrad; nach Zersetzung der NiO-Partikel erfolgt weitere Al-Oxidation des NiAl(110).

XPS- und STM-Untersuchungen zeigen, dass Ge mit Al₁₀O₁₃/NiAl(110) als Träger schwach, mit reinem NiAl(110) als Träger hingegen stark wechselwirkt.

This dissertation focuses on characterizing the model catalyst systems Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(110) and Ge/Al₁₀O₁₃/NiAl(110), employing XPS and STM analysis.

The first system shows strong deposit-substrate interaction. The resulting shifts in the XP-spectra are related to particle size and signal overlay effects as well as change of signal intensity ratios. At 375K sintering of the particles can be observed, upon reaching 500K the deposit diffuses through the oxide film.

Ni-particles show a complex oxidation behavior, with the catalytic O₂-dissociation on the particles being the first step. This is followed by fast oxidation of the particle surface under formation of NiO. Additional oxygen can (a) further oxidize the Ni-deposit or (b) selectively oxidize Al of the NiAl(110). These competitive reactions are diffusion-controlled. Thermal stability of NiO varies with the level of oxidation and decomposition of the NiO-particles results in further Al-oxidation of the NiAl(110).

XPS and STM analysis shows, that the interaction between Ge and Al₁₀O₁₃/NiAl(110) is negligible, whereas deposition of Ge on NiAl(110) results in strong deposit-substrate interaction.

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Alexander Winkler