

# Elektronenspektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von Salicylsäure und Wasser an epitaktischen Alkalihalogenidoberflächen

Vom Fachbereich Physik  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades  
**Doktor der Naturwissenschaften**  
Dr. rer. nat.  
genehmigte Dissertation

von

**Dipl.–Phys. Ulrich Malaske**  
geboren am 20. Januar 1964  
in Barsinghausen

1997

Referent: Prof. Dr. M. Henzler  
Korreferent: Prof. Dr. H. Pfnür  
Tag der Promotion: 13. Juni 1997

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen mit elektronenspektroskopischen (UPS, EELS) und elektronenbeugenden (SPA-LEED) Methoden, sowie Röntgenabsorptions-Messungen (NEXAFS) an den (100)-Oberflächen von Natriumchlorid (NaCl) und Kaliumchlorid (KCl) vorgestellt.

Die im Ultrahochvakuum epitaktisch gewachsenen Salzsichten wurden hinsichtlich Morphologie und elektronischer Struktur untersucht. Im Gegensatz zu epitaktischen NaCl(100)-Filmen, die über einen weiten Temperaturbereich eine kristalline Qualität von der Güte des darunterliegenden Germanium-Substrats aufweisen, zeigen die auf NaCl(100) aufgedampften KCl(100)-Schichten, daß der bei etwa 200 K vorliegende Ausgleich der Gitterfehlpassung mittels Stapelfehlern bei höheren Temperaturen zerstört wird und insbesondere bei Raumtemperatur die mittlere Größe der geordneten Bereiche auf 10 Substrat-Gitterkonstanten sinkt.

Hinsichtlich des Adsorptionsverhaltens von Salicylsäure wurden auf beiden Salzen drei unterschiedliche Bedeckungsgrade elektronenspektroskopisch identifiziert: Kondensierte Multilage für  $T < 200$  K, physisorbierte Monolage bei 220 K und an intrinsischen Defekten chemisorbierte Submonolage.

An den Oberflächen beider Alkalihalogenide wurden durch Elektronenbeschuß Defekte erzeugt. Es konnten sowohl Oberflächen-Farbzentren vom F- und M-Typ als auch die Entstehung von Kolloiden metallischen Natriums bzw. Kaliums nachgewiesen werden. Derartige Untersuchungen an kristallinem KCl(100) unter UHV-Bedingungen stellen die ersten dieser Art dar. Die Verlustenergien der KCl-Oberflächen-F- und -M-Zentren wurden zu 1.6 eV bzw. 1.0 eV bestimmt. Im Vergleich beider Salze erwies sich die Defekterzeugung auf KCl effizienter, ebenso wurde gegenüber NaCl ein dreifach schnellerer Zerfall der Farbzentren festgestellt.

Die Adsorption von Wasser auf den defektreichen Oberflächen führt zu dessen Dissoziation an den Farbzentren mit unmittelbar nachfolgender Bindung eines  $\text{OH}^-$ -Ions in der Anionen-Leerstelle. Die  $\text{OH}^-$ -Molekülorbitale weisen auf beiden Salzen charakteristische Bindungsenergien auf, die die adsorbierten Spezies von Alkalihydroxiden unterscheiden. Winkelabhängige NEXAFS-Messungen am System  $\text{OH}^-/\text{NaCl}(100)$  ergaben eine Orientierung der OH-Molekülachse mit einem Kippwinkel von etwa  $40^\circ$  zur Oberflächennormalen.

Die Adsorption von Salicylsäure sowohl an den farbzentren-reichen als auch an den  $\text{OH}^-$ -belegten Oberflächen beider Salze führt bei Raumtemperatur zu einer beträchtlich gegenüber den defektarmen Ausgangsflächen erhöhten Bedeckung. Die elektronische Struktur der adsorbierten Salicylsäure-Spezies zeigt in beiden Fällen klar, daß die Dissoziation einer Bindung des Molekül-Grundgerüsts ausgeschlossen werden kann.

Unter Berücksichtigung aller experimentellen Ergebnisse erfolgt anhand eines Termeschemas die Diskussion eines Modells zur Kontaktaufladung der beiden Salze, wie sie in einem großindustriellen Trennverfahren eingesetzt wird. Die Betrachtungen zeigen, daß für eine Aufklärung der zugrundeliegenden Mechanismen weitere, durch stärkere Störungen der Kristalle erzeugte Defektzustände einbezogen werden müssen.

## Abstract

The (100)-surfaces of sodium chloride (NaCl) and potassium chloride (KCl) are studied by means of electron spectroscopy (UPS, EELS) and electron diffraction (SPA-LEED), as well as X-ray absorption (NEXAFS).

The salt layers epitaxially grown in ultra high vacuum (UHV) were investigated with respect to morphology and electronic structure. In contrast to epitaxial NaCl(100) films that have the same crystalline quality as the germanium substrate over a wide temperature range, the KCl(100) layers evaporated on NaCl(100) show that the misfit accommodation by stacking faults, present at 200 K, is destroyed for higher temperatures, and that especially at room temperature the mean size of ordered regions decreases to 10 substrate lattice constants.

Regarding the adsorption behavior of salicylic acid on both salts, three different stages of coverage was identified by electron spectroscopy: A condensed multilayer for  $T < 200$  K, a physisorbed monolayer at 220 K, and a submonolayer chemisorbed at intrinsic defects.

Defects were created by electron bombardment at the surfaces of both alkali halides. Surface color centers of F- and M-type as well as the production of colloids of metallic sodium and potassium could be identified. Such investigations on crystalline KCl(100) are the first of that kind under controlled UHV conditions. The surface F and M centers on KCl show loss energies of 1.6 eV and 1.0 eV, respectively. By comparison of both salts, defect generation was found to be more efficient on KCl, and the decay of the color centers was three times faster than on NaCl.

Water at the defect rich surfaces is dissociated at the color centers with binding of an  $\text{OH}^-$  ion in the anion vacancy. The  $\text{OH}^-$  molecular orbitals show characteristic binding energies on both salts, which are different from the corresponding alkali hydroxides. Angular dependent NEXAFS measurements at the system  $\text{OH}^-/\text{NaCl}(100)$  yielded an orientation of the OH molecular axis with a tilt angle of about  $40^\circ$  with respect to the surface normal.

The adsorption of salicylic acid at the surfaces with high color center densities as well as at those with high  $\text{OH}^-$  concentration led to a significantly increased coverage compared to the surfaces with low defect densities. The electronic structure of the adsorbed salicylic acid species clearly shows that the dissociation of the body of the molecule can be ruled out.

By means of a term scheme based on all experimental results a model for contact charging of both salts – like it is applied to an industrial separation process – is discussed. It is shown, that for a satisfying explanation of the underlying mechanisms further defect states should be taken into account.

**Schlagworte:** Oberflächenphysik  
Epitaktische Alkalihalogenid-Schichten  
Salicylsäure

**Keywords:** Surface Physics  
Epitaxial Alkali Halide Films  
Salicylic Acid

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen und Konzepte</b>	<b>3</b>
2.1	Photoelektronen-Spektroskopie . . . . .	3
2.1.1	Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) . . . . .	6
2.1.2	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) . . . . .	8
2.1.3	Photoemission adsorbatbedeckter Oberflächen . . . . .	10
2.2	Elektronenstreuung . . . . .	12
2.2.1	Elektronenenergie-Verlust-Spektroskopie (EELS) . . . . .	12
2.2.2	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) . . . . .	14
2.3	Nahkanten-Röntgenabsorptions-Feinstruktur (NEXAFS) . . . . .	16
2.4	Kontaktaufladung von Isolatoren . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>23</b>
3.1	Vakuumsysteme und Analysekomponenten . . . . .	23
3.1.1	Labor-Apparatur LH 3DARES . . . . .	23
3.1.2	Synchrotron-Apparatur VG ESCA modifiz. . . . .	24
3.2	Probenhalterung . . . . .	26
3.3	Probenpräparation . . . . .	28
3.4	Durchführung der Messungen . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Die Ausgangsflächen NaCl(100) und KCl(100)</b>	<b>33</b>
4.1	Bisherige Ergebnisse, eigene Messungen und Vergleich . . . . .	33
4.2	SPA-LEED-Untersuchungen zur KCl-Epitaxie . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Adsorption auf defektarmen Flächen</b>	<b>47</b>
5.1	Das Adsorbatmolekül Salicylsäure . . . . .	47
5.2	Salicylsäure-Adsorption . . . . .	51
5.2.1	Kondensation und Identifizierung des Adsorbats . . . . .	51
5.2.2	Physisorbat und Chemisorbat . . . . .	54
5.3	Diskussion . . . . .	57

<b>6 Erzeugung von Defekten</b>	<b>61</b>
6.1 Allgemeines . . . . .	61
6.2 Starker Beschuß – hohe Temperatur . . . . .	63
6.3 Schwacher Beschuß – niedrige Temperatur . . . . .	68
6.4 Kinetik der Defekte . . . . .	71
6.5 Diskussion . . . . .	73
<b>7 Adsorption auf gestörten Flächen</b>	<b>75</b>
7.1 OH-Adsorption an Farbzentren . . . . .	75
7.1.1 EELS-Messungen . . . . .	76
7.1.2 UPS-Messungen . . . . .	79
7.1.3 Diskussion . . . . .	83
7.2 Salicylsäure-Adsorption . . . . .	85
7.2.1 Salicylsäure an Farbzentren . . . . .	86
7.2.2 Salicylsäure an OH <sup>-</sup> -Zentren . . . . .	89
7.2.3 Diskussion . . . . .	91
7.3 Termschema und Kontaktaufladung . . . . .	92
<b>8 Lokale Geometrie adsorbierten H<sub>2</sub>O und OH<sup>-</sup> — NEXAFS-</b>	
<b>Messungen am Synchrotron</b>	<b>99</b>
8.1 Sauerstoff K-Kanten NEXAFS — Überblick und Datenaufbereitung . .	100
8.2 Winkelabhängigkeit der H <sub>2</sub> O-2D-Phase . . . . .	103
8.3 OH <sup>-</sup> -Winkelabhängigkeit . . . . .	105
<b>9 Schlußbetrachtung und Ausblick</b>	<b>111</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>114</b>

## Abkürzungsverzeichnis

AES	<i>Auger Electron Spectroscopy</i>
APW	<i>Augmented Plane Wave</i>
BL	<i>Bilayer, Doppellage</i>
BP	<i>Bulk Plasmon, Volumen-Plasmon</i>
BZ	<i>Brillouin-Zone</i>
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
$E_F$	<i>Fermi-Energie</i>
ELS-LEED	<i>Energy Loss Spectroscopy LEED</i>
ESD	<i>Electron Stimulated Desorption</i>
$E_{\text{Vak}}$	<i>Vakuum-Energie</i>
fcc	<i>face centered cubic, kubisch flächenzentriert</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infra Red Spectroscopy</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum, Gesamt-Halbwertsbreite</i>
HF-SC	<i>Hartree-Fock Self-Consistent</i>
HREELS	<i>High Resolution EELS</i>
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
LEED	<i>Low Energy Electron Diffraction</i>
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy, Molekülstrahl-Epitaxie</i>
MDC	<i>Molecular Dynamics Calculation</i>
ML	<i>Monolayer, Monolage</i>
MO	<i>Molekül-Orbital</i>
MSP	<i>Multipole Surface Plasmon, Multipol-Oberflächen-Plasmon</i>
NEXAFS	<i>Near Edge X-ray Absorption Fine Structure</i>
OPW	<i>Orthogonalized Plane Wave</i>
QMA	<i>Quadrupol Mass Analyzer</i>
®	<i>Kennzeichen gesetzlich geschützter eingetragener Warenzeichen</i>
SA	<i>Salicylic Acid, Salicylsäure</i>
SP	<i>Surface Plasmon, Oberflächen-Plasmon</i>
SPA-LEED	<i>Spot Profile Analysis LEED</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>
Θ	<i>Bedeckung</i>
UHV	<i>Ultrahochvakuum</i>
UPS	<i>Ultraviolett Photoelectron Spectroscopy</i>
VBZ	<i>Volumen-Brillouin-Zone</i>
XAES	<i>X-ray induced AES</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>



# Kapitel 1

## Einleitung

Schon Hippokrates riet vor 2400 Jahren zur Einnahme salicylsäurehaltiger Pappel- und Weidenrinden bei rheumatischen Beschwerden [134]. In der modernen Medizin sind die Darreichungsformen dieser überaus wirksamen Fieber- und Schmerzmittel etwas verfeinert worden. Nach der Isolierung des eigentlichen Wirkstoffs, der Salicylsäure, im Jahre 1838 fanden sich auch noch andere Einsatzgebiete.

So wird Salicylsäure seit Anfang der siebziger Jahre dieses Jahrhunderts in einem großtechnisch realisierten Verfahren zur Trennung von Rohsalzgemischen als Konditionierungsmittel verwendet. Eine Salicylsäure-Beimengung zum Trenngut im ppm-Maßstab bei Vorhandensein einer bestimmten relativen Luftfeuchte genügt um die beiden Hauptkomponenten Natriumchlorid (NaCl) und Kaliumchlorid (KCl) gegenseitig elektrostatisch aufzuladen und in einem elektrischen Hochspannungsfeld zu trennen [119]. Diese als ESTA<sup>®</sup> bezeichnete und von der Kali + Salz GmbH, Kassel, patentierte und eingesetzte Trennmethode ist mittlerweile zwar verfahrenstechnisch perfektioniert worden. Das physikalische Verständnis der zugrundeliegenden Kontaktaufladungsmechanismen in einem atomaren Bild ist jedoch immer noch als weitestgehend spekulativ zu bezeichnen.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es daher, Erkenntnisse zu erlangen, die zu einem physikalisch sinnvollen Modell der Kontaktaufladung im Einklang mit der großtechnischen Anwendung führen.

Daneben stehen auch Interessen der oberflächenphysikalischen Grundlagenforschung im Vordergrund. Während Untersuchungen von Metall- und Halbleiter-Oberflächen lange Zeit eine dominierende Rolle in diesem Forschungsgebiet spielten und gerade in der Anfangszeit auch aus technologischen Fragestellungen heraus der Oberflächenphysik wesentliche Entwicklungsimpulse gaben, beginnen Isolatoren erst in den letzten 10 bis 15 Jahren in den Blickpunkt des Interesses zu rücken.

Der Grund hierfür liegt unter anderem darin begründet, daß die bewährtesten oberflächenphysikalischen Analysemethoden immer noch elektronenspektroskopische (wie UPS, XPS, EELS) oder elektronenbeugende (LEED, RHEED) Verfahren sind. Die An-

wendung solcher Methoden auf Isolator-Oberflächen, wie z.B. den Alkalihalogeniden NaCl und KCl, stellt jedoch im allgemeinen ein Problem dar. Durch den Meßprozeß wird der Probe fortwährend Ladung entzogen, die aufgrund mangelnder Leitfähigkeit des Isolators nicht oder nicht schnell genug nachgeliefert werden kann. Die Folge sind Aufladungen der Oberfläche, die das Meßsignal unbrauchbar machen.

Einen Ausweg bietet die Verwendung dünner, epitaktisch im Ultrahochvakuum gewachsener Filme auf einem leitenden Substrat. Die geringe Dicke der Schichten ermöglicht einen Ladungsaustausch mit dem Substrat aufgrund von Tunnelprozessen und unter Ausnutzung der geringeren Durchbruchspannungen bei kleineren Ladungsabständen.

Nachdem die Epitaxie von Natriumchlorid auf Germanium (100)-Oberflächen bereits seit 10 Jahren gelingt und weiter optimiert wurde [38, 114], ist neuerlich auch die Untersuchung epitaktischen Kaliumchlorids möglich, dessen kristallines Wachstum auf dem NaCl(100)-Film erfolgt [62, 121].

Neben den Eigenschaften der reinen, möglichst perfekten Oberflächen sind insbesondere eine Reihe von Fragestellungen im Zusammenhang mit Punktdefekten Gegenstand dieser Arbeit. Sie betreffen sowohl ihre Existenz, Charakterisierung und Reaktivität bezüglich der Adsorption einzelner Moleküle, als auch Möglichkeiten ihrer Erzeugung. Das Interesse an ihnen ist zum einen von grundsätzlicher, wissenschaftlicher Natur, denn eine reale Oberfläche kann niemals als frei von Defekten angesehen werden [56]. Zum anderen sind Punktdefekte auch aus anwendungsorientierter Sicht im Hinblick auf das o. g. Salztrennverfahren interessant. Denn das im Untertage-Bergbau gewonnene Rohsalz muß bis zum Vorliegen chemisch reiner Einzel-Kristallite aufgemahlen werden [119]; eine Behandlung, die Defektkonzentrationen erzeugt, bei denen der Kristall-Begriff schon fast nicht mehr gerechtfertigt erscheint.

Nicht zuletzt ist das Thema dieser Arbeit als Fortführung einer Reihe von Diplomarbeiten und Dissertationen am Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover [5, 14, 28, 38, 62, 86, 106, 121] und als alternativer Zugang zum Thema der Arbeiten von ERNST [29, 30, 31, 33, 32] zu verstehen, sowie im Zusammenhang mit dem Betätigungsfeld der Forschergruppe "Adsorbatwechselwirkungen an Ionenkristallen und Metallen", Hannover, der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu sehen.

# Kapitel 2

## Grundlagen und Konzepte

In diesem Kapitel werden sowohl die theoretischen Grundlagen der verschiedenen für diese Arbeit relevanten oberflächenphysikalischen Analysemethoden als auch Überlegungen und Konzepte zu Kontaktaufladungsphänomenen von Isolatoren vorgestellt.

### 2.1 Photoelektronen–Spektroskopie

Die Photoelektronen–Spektroskopie bietet die Möglichkeit aufgrund einer Energieanalyse mittels Licht ausgelöster Elektronen Aussagen über die elektronische Struktur eines Festkörpers zu treffen. Ihre wesentliche Grundlage ist der von EINSTEIN mit der sogenannten Lichtquantenhypothese [26] gedeutete Photoeffekt.

Je nach Energie des anregenden monochromatischen Lichts werden nur schwach gebundene Valenzelektronen oder bevorzugt stark gebundene Rumpfelektronen ausgelöst. Im ersteren Fall spricht man auch von UPS (s. Abschn. 2.1.1), im letzteren von XPS (s. Abschn. 2.1.2).

Der Photoemissionsprozeß selbst kann in einem einfachen Drei–Stufen–Modell beschrieben werden [57]. Der erste Schritt besteht in der Anregung eines Elektrons in einen unbesetzten Zustand, der energetisch oberhalb des Vakuum–Niveaus liegt. Daran schließt sich die Diffusion des Elektrons durch den Kristall an und schließlich als letzter Schritt seine Durchdringung der Oberfläche unter Ankopplung an eine ebene Welle eines freien Teilchens im Vakuum.

Quantenmechanisch kann die Anregung des Elektrons in einem Einteilchen–Bild beschrieben werden. Ausgehend vom Hamilton–Operator  $H_0$  des ungestörten Problems

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + V(\vec{r}) \quad (2.1)$$

mit  $\vec{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$  als Impulsoperator und  $V(\vec{r})$  als dem Kristallpotential, wird zur Wechselwirkung des Systems mit elektromagnetischer Strahlung mittels der Transformation  $\vec{p} \mapsto \vec{p} - q\vec{A}$  ( $\vec{A}$ : Vektorpotential,  $q$ : Elektronenladung) übergegangen. Setzt man für

das einfallende Licht eine ebene Welle der Art  $\vec{A}(\vec{r}, t) = \hat{e} A_0 e^{i(\vec{k}_{ph} \cdot \vec{r} - \omega t)}$  an ( $\hat{e}$ : Einheitsvektor in Polarisationsrichtung), so können in Coulomb-Eichung ( $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ ) Terme der Größe  $\vec{A}^2$  gegenüber  $V(\vec{r})$  vernachlässigt werden und es folgt

$$H = H_0 + H' = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + V(\vec{r}) - \frac{e}{m_e} \vec{A} \vec{p}. \quad (2.2)$$

Die durch zeitabhängige Störungsrechnung erster Ordnung gewonnene *Goldene Regel* gibt dann die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für die Anregung aus einem besetzten Zustand  $|i\rangle$  in einen unbesetzten Zustand  $\langle f|$  an:

$$\Gamma_{fi} \propto |\langle f | \vec{A} \vec{p} | i \rangle|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \equiv |M_{fi}|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.3)$$

Dabei beschreibt das Betragsquadrat des Matrixelements  $M_{fi}$  die Stärke des Übergangs und beinhaltet auch Symmetrieabhängigkeiten, während die  $\delta$ -Funktion der Energieerhaltung bei der Anregung Rechnung trägt. Sind mehrere Anfangs- oder Endzustände möglich so muß über diese noch integriert werden.

Nimmt man an, daß die Wellenlänge des einfallenden Lichts  $\lambda = 2\pi/|\vec{k}_{ph}|$  groß gegenüber den atomaren Dimensionen ist, so kann in guter Näherung  $\vec{A}$  als konstant angesehen werden und vor das Integral über die zu summierenden Zustände gezogen werden (*Dipol-Näherung*). Für das Matrixelement folgt so

$$|M_{fi}|^2 = A_0^2 |\hat{e} \langle f | \vec{p} | i \rangle|^2. \quad (2.4)$$

Die weitere Betrachtung ist von der Art der beteiligten Zustände abhängig und wird daher später getrennt für Valenzzustände und für Rumpfelektronen durchgeführt.

Die der Anregung im Drei-Stufen-Modell folgende Diffusion des nun quasifreien Elektrons durch den Festkörper wird im allgemeinen nicht streng mathematisch erfaßt, sondern erfolgt phänomenologisch durch Einführung einer mittleren freien Weglänge. Diese kann in guter Näherung als materialunabhängig angesehen werden und ist in Abbildung 2.1 in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen dargestellt. Die Abbildung veranschaulicht, warum elektronenspektroskopische Methoden in der Oberflächenphysik so stark etabliert sind. Im Energiebereich zwischen 5 und 1000 eV beträgt die inelastische mittlere freie Weglänge nur wenige Atomlagen. Für Elektronen aus tieferen Schichten eines Festkörpers besteht eine sehr viel höhere Wahrscheinlichkeit inelastisch gestreut zu werden. Damit tragen sie nur noch zum Untergrund eines Photoemissionsspektrums bei und das eigentliche Meßsignal stammt nur aus oberflächennahen Anregungen.

Ein in einen energetisch über dem Vakuum-Niveau liegenden Endzustand  $\langle f|$  angeregtes Elektron muß die Oberfläche des Festkörpers durchdringen um als Photoelektron detektiert zu werden. Dabei wird es infolge des Oberflächenpotentials von der Normalen weg gebrochen (Abb. 2.2). Aus einem gemessenen Impuls  $\vec{K}$  kann daher nicht ohne

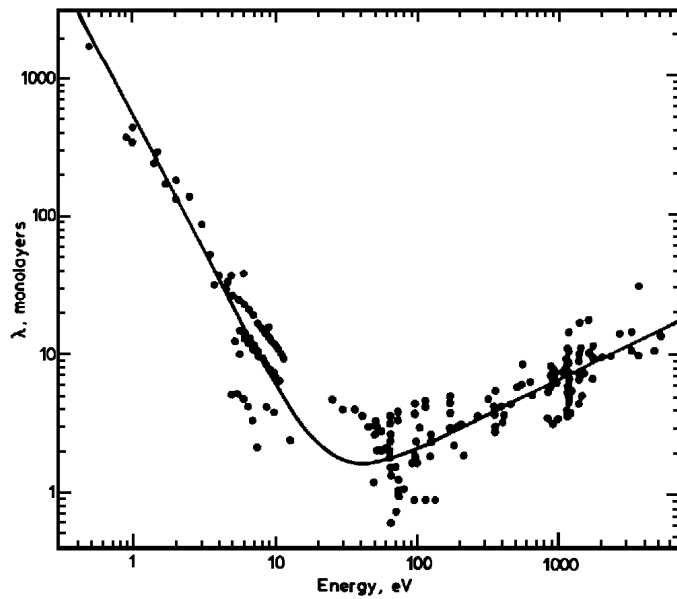


Abbildung 2.1: Mittlere freie Weglänge  $\lambda$  für inelastische Streuung von Elektronen in Festkörpern als Funktion ihrer kinetischen Energie. [34]

weiteres auf  $\vec{k}$  im Inneren des Festkörpers geschlossen werden. Nur für die Parallelkomponente des Impulses ist ein Erhaltungssatz aufgrund der lateralen Periodizität der Oberfläche gegeben:

$$\vec{K}_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{G}_{\parallel} \quad (2.5)$$

Dabei ist  $\vec{G}_{\parallel}$  ein reziproker Gittervektor der Oberflächen-Brillouinzone.

Aus diesem Grund ist eine Detektion in Normalenrichtung von besonderer Bedeutung, wenn eine der hochsymmetrischen Richtungen des Kristalls entlang der Oberflächennormalen orientiert ist. Dann nämlich gilt  $\vec{k}_{\parallel} = \vec{K}_{\parallel} = 0$  und die Richtung des emittierten Photoelektrons bleibt beim Durchtritt durch die Oberfläche erhalten. Sein Anfangszustand muß also auf der Symmetrieachse der entsprechenden Volumen-Brillouinzone liegen.

Bevor nun weitere spezifische Details der beiden Methoden UPS und XPS besprochen werden, soll noch allgemein auf die Energiemessung in einem Photoemissions-

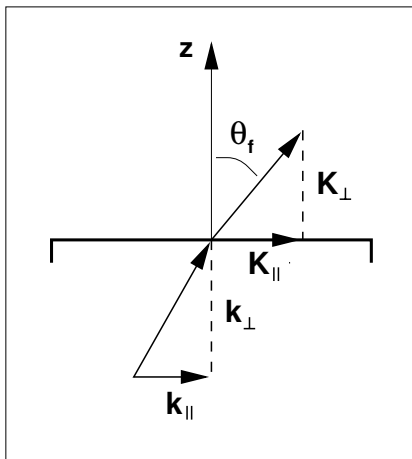


Abbildung 2.2: Brechung des aus dem Festkörper (unten) ausgelösten Elektrons beim Übertritt ins Vakuum (oben).

experiment eingegangen werden. Die die Energieerhaltung beschreibende  $\delta$ -Funktion in Gleichung 2.3 kann unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit  $\phi$  der Festkörper-Oberfläche in eine der Einstein-Gleichung [34] äquivalenten Form umgeschrieben werden:

$$\hbar\omega = E_f - E_i = E_{\text{kin}}' + \phi + E_B \quad (2.6)$$

$E_B$  bezeichne die Bindungsenergie relativ zum Fermi-Niveau  $E_F$ ,  $\phi$  die Austrittsarbeit (= Abstand von  $E_F$  zum Vakuum-Niveau) und  $E_{\text{kin}}'$  die kinetische Energie des Photoelektrons im Vakuum. Letztere wird im Experiment jedoch nicht gemessen, da der Nachweis mittels eines Spektrometers erfolgt, das ebenso wie die Probe geerdet ist. Dadurch liegen Fermi-Niveaus von Probe und Spektrometer auf gleicher Höhe und alle Elektronen haben vor ihrer Detektion noch einen zusätzlichen Potentialberg zu überwinden, der gerade der Differenz der Austrittsarbeiten von Probe und Spektrometer  $\phi_{sp} - \phi$  entspricht. Sie werden also unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe mit der kinetischen Energie von

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_B - \phi_{sp} \quad (2.7)$$

gemessen.<sup>1</sup>

### 2.1.1 Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS)

Aus der in Gleichung 2.3 angegebenen Übergangswahrscheinlichkeit für Dipolanregung läßt sich durch Integration über alle besetzten und unbesetzten Zustände ein dem totalen Photostrom proportionaler Ausdruck gewinnen [34]. Die Intensität ist dabei von einer kombinierten Zustandsdichte aus Anfangs- und Endzuständen bestimmt.

Im allgemeinen interessiert man sich jedoch für die in einer bestimmten Richtung emittierten Photoelektronen einer festen Energie. Dazu ist nur über Paare von Anfangs- und Endzuständen zu integrieren, denen man lokale Zustandsdichten  $D_i$  und  $D_f$  zuschreibt [56]:

$$N(E_f, \hbar\omega) \propto \int dE_i |M_{fi}|^2 D_i(E_i) D_f(E_i + \hbar\omega) \quad (2.8)$$

Zur Beurteilung eines gemessenen Spektrums müssen verschiedene Emissionstypen berücksichtigt werden, die von der Art der beteiligten Zustände abhängig sind.

Als wichtigste und das Spektrum im allgemeinen dominierende Übergänge sind Anregungen von besetzten Zuständen der Volumen-Bandstruktur mit definiertem Impuls und fester Energie in ebenso scharf definierte Endzustände zu nennen. Unter Vernachlässigung des Photonenimpulses finden sie vertikal statt. Man spricht daher auch von *direkten Übergängen*. Für Impuls und Energie gelten die Beziehungen

$$\hbar\omega = E_f - E_i = E_{\text{kin}}' + \phi - E_i, \quad (2.9)$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f. \quad (2.10)$$

---

<sup>1</sup>Eine Darstellung der entsprechenden energetischen Verhältnisse findet sich z.B. in [34], S. 68.

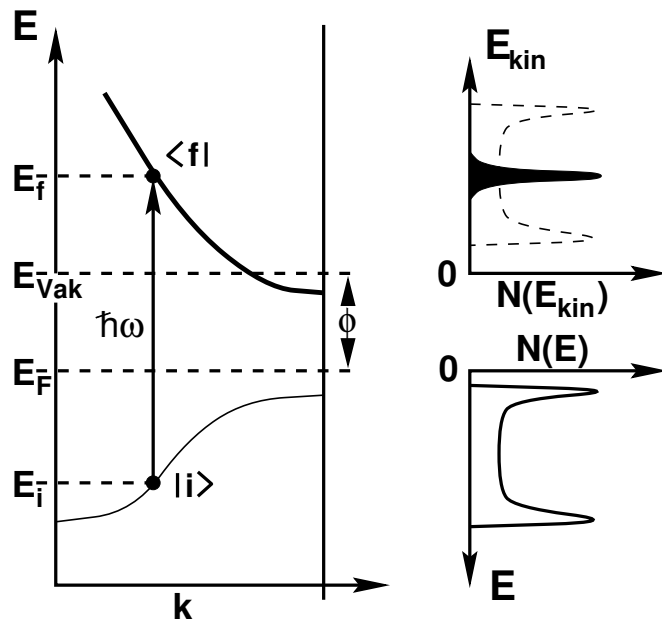


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Photoemissionsprozesses nach [46]. Der direkte Übergang zwischen Zuständen mit energetischen Abstand  $\hbar\omega$  führt zu einer diskreten Linie im Spektrum (oben rechts, schwarz). Bei Anregung von Zuständen mit unscharfem Impuls sind auch Zustandsdichte-Übergänge entlang der gesamten Brillouin-Zone möglich (gestrichelt, oben rechts).

Es werden also alle Übergänge beschrieben, bei denen der Endzustand gerade um die Energie  $\hbar\omega$  des anregenden Photons über dem Anfangszustand liegt und für die keine Impulsänderung stattfindet. Das Matrixelement (Gl. 2.4) ist damit von der kombinierten Zustandsdichte aus Anfangs- und Endzuständen bestimmt. Bei geeigneter Meßgeometrie (vgl. S. 5) ist ein scharfer Peak im Spektrum zu beobachten (Abb. 2.3).

Im Falle der Anregung aus oberflächennahen Zuständen ist der Impuls des Endzustandes wegen der nicht vorhandenen Periodizität des Kristalls senkrecht zur Oberfläche dagegen nicht scharf definiert. Die Impulserhaltung gilt nicht mehr streng, so daß Übergänge entlang des gesamten Anfangszustandsbandes erfolgen können. Das Matrixelement ist so nur von dessen Zustandsdichte bestimmt und man spricht daher auch von *Zustandsdichte-Übergängen* (Abb. 2.3).

Zusätzlich tragen in einem Spektrum auch sogenannte *Sekundärelektronen* zur beobachteten Intensität bei. Sie entstehen durch inelastische Streuung der in tieferen Lagen des Kristalls erzeugten Photoelektronen. Ihre maximale Intensität liegt energetisch dicht über dem Vakuum-Niveau und fällt zu höheren kinetischen Energien näherungsweise exponentiell ab. Sie repräsentieren letztlich die Zustandsdichte der parabelförmigen Dispersion freier Elektronen und sind so weitestgehend unabhängig von der Bandstruktur des Festkörpers.

Im flacheren Teil ihres Intensitätsverlaufs sind jedoch oft auch kleinere Überhöhungen zu beobachten. Diese entstehen durch eine Modulation der freien Elektronenparabel mit kritischen Punkten der Leitungsbandstruktur des Kristalls. Sie spiegeln die Zustandsdichte des Kristalls oberhalb des Vakuum-Niveaus wider und werden daher *wahre Sekundäre* genannt [60].

Abschließend muß darauf hingewiesen werden, daß die tatsächlich gemessenen Intensitäten noch von einer ganzen Reihe apparativer Parameter abhängig sind. Hierzu

gehören der vom Spektrometer erfaßte Raumwinkel, die Spektrometer-Transmission und die Detektor-Empfindlichkeit, aber auch der Einfluß unzureichend abgeschirmter magnetischer Streufelder in der UHV-Apparatur. Alle diese Größen sind zudem noch energieabhängig, so daß sie sich im allgemeinen auch unterschiedlich innerhalb eines Spektrums auswirken.

### 2.1.2 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie regt mit Energien von typischerweise 100–2000 eV in erster Linie Elektronen aus energetisch tief liegende Rumpfniveaus in Endzustände hoch über dem Vakuum-Niveau an, deren Zustandsdichte der freier Elektronen entspricht. Die Photoelektronen-Energieverteilungskurve ist damit im wesentlichen von der Anfangszustandsdichte bestimmt.

Es sind jedoch eine Reihe von sogenannten Endzustandseffekten und Näherungen zu berücksichtigen, die in der bisherigen Betrachtung keine Beachtung fanden.

Bislang wurde die Elektronenanregung in einem Ein-Elektronen-Bild beschrieben, das sowohl Vielteilchen-Effekte als auch eine Antwort des  $N$ -Elektronen-Systems auf die erfolgte Anregung vernachlässigte. Diese Beschreibung ist adäquat für einen schnellen Übergang vom Anfangs- in den Endzustand. Bei langsamer (*adiabatischer*) Anregung können hingegen die restlichen  $N - 1$  Elektronen auf das erzeugte Photoloch reagieren bevor der Emissionsprozeß abgeschlossen ist. Dieses intra-atomare Relaxation genannte Verhalten führt zu einer Energie-Erniedrigung des  $(N - 1)$ -Elektronen-Systems und einer gerade genauso großen Erhöhung der kinetischen Energie des emittierten Photoelektrons.

Ein weiterer, ähnlicher Relaxationseffekt tritt an Festkörper-Oberflächen dadurch auf, daß das ionisierte Atom oder Molekül in ein polarisierbares Medium eingebettet ist. Die Abschirmung des Photolochs durch das umgebende Dielektrikum erniedrigt die Energie des Gesamtsystems, so daß eine höhere kinetische Energie des emittierten Photoelektrons gemessen wird. Die Verschiebung kann bis zu 5–10 eV betragen (Rumpfniveaus von Metallen) [34]. Im Gegensatz zum vorher beschriebenen wird dieser Effekt *extra-atomare Relaxation* oder *Polarisationsrelaxation* genannt.

Zusätzlich zu den beiden vorgenannten Endzustandsverschiebungen sind auch Anfangszustandseffekte miteinzubeziehen. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen der einzelnen Elemente besitzen diese im allgemeinen auch unterschiedlich gut abgeschirmte Kernpotentiale. Treten zwei Atome verschiedener Ordnungszahl miteinander in Wechselwirkung, sei es nun durch Ausbildung einer molekulartigen Bindung oder durch Adsorption auf einer Festkörper-Oberfläche, so sind die Valenzelektronensysteme beider auch dem Kernpotential des jeweils anderen Atoms ausgesetzt. Dies führt zu einer elektronischen Nettoladungsverschiebung zum Partner mit dem weniger abgeschirmten Kernpotential; in Begriffen der Chemie zum elektronegativeren Element. Die geänderte Valenzelektronen-Konfiguration resultiert wiederum in einer geänderten



Kernabschirmung gegenüber dem freien Atom, so daß nun Bindungsenergie-Änderungen der Rumpfniveau-Zustände zu beobachten sind.

Hierin besteht die herausragende Bedeutung der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie. Durch Vergleich der experimentell bestimmten Bindungsenergie eines Rumpfniveaus mit tabellierten Werten ist nicht nur eine elementspezifische Zuordnung des gemessenen Übergangs möglich, sondern darüber hinaus können auch Aussagen über die lokale chemische Umgebung des emittierenden Atoms gemacht werden. Aus diesem Grund wird die Methode auch ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) genannt.

In Ionenkristallen ist mitunter noch eine weitere Energie-Verschiebung aufgrund von Änderungen im sogenannten *Madelung-Potential* zu beobachten, das die elektrostatische Wechselwirkung mit den übrigen Ionen des Kristallgitters beschreibt [56].

So ergibt sich zusammenfassend für die aus einem Spektrum bestimmte effektive Bindungsenergie:

$$E_{B,\text{eff}} = E_{B,\text{Orb}} + \Delta E_{\text{Relax,int}} + \Delta E_{\text{Relax,ext}} + \Delta E_{\text{chem}} + \Delta E_{\text{Mad}} \quad (2.11)$$

Hierin beschreibt  $E_{B,\text{Orb}}$  die in einem Ein-Elektronen-Bild gewonnene Orbitalenergie und die übrigen Terme die oben diskutierten Korrekturen.

Zusätzlich zu Anregungen einzelner Elektronen treten mit sehr viel geringerer Anregungswahrscheinlichkeit auch Zwei-Elektronen-Prozesse auf. Hierbei wird gleichzeitig mit der Photoionisation ein zweites Elektron in einen gebundenen unbesetzten oder in einen antibindenden Zustand oberhalb des Vakuum-Niveaus angeregt. Im ersten Fall spricht man vom *shake up*, im zweiten von einem *shake off*-Prozeß. Hierdurch steht dem detektierten Photoelektron eine geringere kinetische Energie zur Verfügung, so daß es auf der niederenergetischen Seite des adiabatischen Peaks im Spektrum beobachtet wird. Eine Analyse der so zustande gekommenen Emissionsstrukturen ermöglicht in begrenztem Umfang auch Aussagen über die unbesetzten Zustände der untersuchten Oberfläche zu treffen.

Schließlich treten in einem mit Röntgenstrahlung angeregten Photoelektronen-Spektrum auch Emissionen sogenannter Auger-Elektronen auf. Die durch Rekombination der erzeugten Photolöcher mit einem Elektronen höherliegender Rumpfniveaus freiwerdende Energie kann zur Emission weiterer Elektronen führen. Die kinetische Energie dieser Auger-Elektronen ist nur von den Bindungsenergien der beteiligten Rumpfniveaus bestimmt und unabhängig von der Photonenenergie der Röntgenstrahlung, so daß sie durch eine Änderung der Primärenergie leicht zu identifizieren sind. Nähere Einzelheiten sind zum Beispiel in [34] enthalten.

### 2.1.3 Photoemission adsorbatbedeckter Oberflächen

Mit der Photoelektronen-Spektroskopie lassen sich nicht nur Informationen über die Bandstruktur reiner Festkörper-Oberflächen gewinnen, sondern auch die elektronischen Eigenschaften von Adsorbat-Systemen studieren. Dabei gelingt die Charakterisierung der Art der adsorptiven Wechselwirkung mit dem Substrat über einen Vergleich der gemessenen Orbitalenergien im adsorbierten Zustand mit denen des freien Moleküls in der Gasphase.

In Gasphasenspektren werden Orbitalenergien im allgemeinen als Ionisierungsenergien  $E_I$  relativ zum Vakuum-Niveau  $E_{\text{Vak}}$  angegeben. Es gilt (vgl. Gl. 2.6)

$$E_I = \hbar\omega - E_{\text{kin}}, \quad (2.12)$$

mit  $E_{\text{kin}}$  als kinetischer Energie des Photoelektrons im Vakuum. Bei der Adsorption tritt das Molekül mit dem Elektronensystem des Festkörpers in Wechselwirkung und seine Orbitale werden gegenüber der Gasphase modifiziert (Abb. 2.4). Dabei tritt durch das Vorhandensein permanenter Dipolmomente des Ad-Teilchens oder durch einen partiellen Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Substrat im allgemeinen auch eine Änderung  $\Delta\phi$  der Austrittsarbeit der Oberfläche auf.

Für den Zusammenhang zwischen der Molekülorbital-Bindungsenergie  $E_B$  im adsorbierten Zustand relativ zu  $E_F$  und der Ionisierungsenergie  $E_I$  in der Gasphase ergibt sich [34]:

$$E_B = E_I - (\phi + \Delta\phi) + \Delta E_{\text{Relax}} + \Delta E_B \quad (2.13)$$

$\Delta E_B$  beschreibt dabei die durch die Bindung zum Substrat bedingte Änderung der energetischen Lage des Molekülorbitals und wird auch als *Anfangszustandsverschiebung* bezeichnet, während  $\Delta E_{\text{Relax}}$  der Energieverschiebung aufgrund der Wechselwirkung des erzeugten Photolochs mit dem umgebenden polarisierbaren Substrat Rechnung trägt und daher eine sogenannte *Endzustandsverschiebung* darstellt. Sie entspricht der im vorigen Abschnitt angesprochenen extra-atomaren Relaxation und führt ebenso immer zu einer Erniedrigung der beobachteten Bindungsenergie.

Vorzeichen und Stärke der Bindungsenergie-Verschiebung  $\Delta E_B$  hängen dagegen sehr von den speziellen Eigenschaften des jeweiligen Ad-Orbitals ab, so daß sich beide

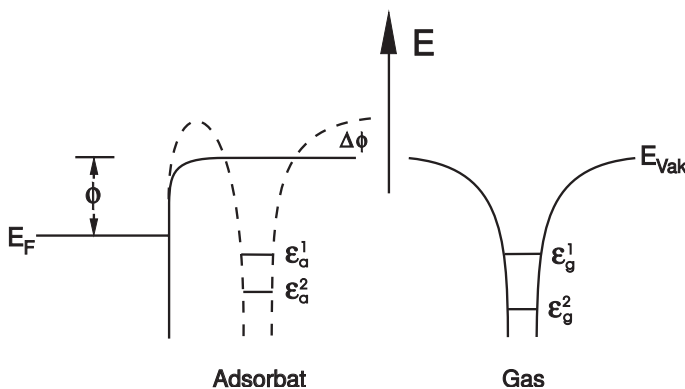


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der energetischen Lagen zweier Orbitale eines Moleküls im adsorbierten Zustand und in der Gasphase, nach [34].

Größen auch gegenseitig kompensieren können. Aus diesem Grund ist die Kenntnis der Austrittsarbeit der Oberfläche von besonderer Bedeutung für die Beurteilung des Adsorptionsverhaltens.

Gleichung 2.7 stellte lediglich eine Beziehung zwischen gemessener kinetischer Energie, Bindungsenergie und Spektrometer-Austrittsarbeit her:

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_{\text{B}} - \phi_{\text{sp}}$$

Die Proben-Austrittsarbeit  $\phi$  ist mittels folgender Betrachtung erhältlich:

Die höchste im Spektrometer gemessene kinetische Energie ist die aus Zuständen mit  $E_{\text{B}} = 0$ . Mit Gleichung 2.7 folgt so:

$$E_{\text{kin,max}} = \hbar\omega - \phi_{\text{sp}} \quad (2.14)$$

Elektronen mit Energie  $\phi$  hingegen können die Probe gerade noch verlassen und haben nach Übertritt ins Vakuum die kinetische Energie Null. Die niederenergetische Einsatzkante eines Spektrums ist damit zu

$$E_{\text{kin,min}} = \phi - \phi_{\text{sp}} \quad (2.15)$$

bestimmt.<sup>2</sup> Durch Differenzbildung der Gleichungen 2.14 und 2.15 ergibt sich  $\phi$  aus der energetischen Gesamtlänge des Spektrums bei bekannter Anregungsenergie:

$$\Delta E = E_{\text{kin,max}} - E_{\text{kin,min}} = \hbar\omega - \phi \quad (2.16)$$

Abschließend muß an dieser Stelle noch auf die spezielle Situation der Photoemission an Isolator-Oberflächen eingegangen werden. Streng genommen sind alle gemachten Aussagen nur für Metalle gültig, deren Fermi-Niveau an der Oberkante der bestzten Zustände inmitten eines Bandes liegt. Für sie ist die Austrittsarbeit im engeren Sinne definiert. Für Halbleiter und Isolatoren kann als verallgemeinerte Austrittsarbeit eine sogenannte Schwellenenergie eingeführt werden, die gerade den Abstand von der Valenzband-Oberkante zum Vakuum-Niveau angibt. Bei Bezug der Bindungsenergien auf das Valenzband-Maximum gelten dann alle im Zusammenhang mit der Proben-Austrittsarbeit gemachten Aussagen für die Schwellenenergie  $E_{\text{T}}$ . Gleichung 2.13 wird damit zu

$$E_{\text{B}}^{\text{VBM}} = E_{\text{I}} - (E_{\text{T}} + \Delta E_{\text{T}}) + \Delta E_{\text{Relax}}' + \Delta E_{\text{B}}. \quad (2.17)$$

Zu beachten ist dabei, daß der Term  $\Delta E_{\text{Relax}}'$  nun auch den energetischen Abstand vom neuen Bezugsniveau Valenzband-Maximum zum Quasi-Fermi-Niveau beinhaltet, an das das chemische Potential des Moleküls bei Adsorption koppelt.

---

<sup>2</sup>Gleichung 2.15 verdeutlicht, daß sich Austrittsarbeitsänderungen  $\Delta\phi$  der Probe nur auf die Einsatzkante eines Spektrums auswirken.

## 2.2 Elektronenstreuung

### 2.2.1 Elektronenenergie–Verlust–Spektroskopie (EELS)

Im Gegensatz zu den Photoemissionsmethoden UPS und XPS, die erster Linie Informationen über besetzte Zustände liefern, bietet die Energie–Verlust–Spektroskopie die Möglichkeit auch Erkenntnisse über unbesetzte Zustände zu gewinnen. Der Nachweis der elektronischen Anregungen erfolgt über die Messung charakteristischer Energie– und Impuls–Änderungen eines an der Oberfläche gestreuten Primärelektronenstrahls. Hierbei genügt im allgemeinen eine energetische Breite der Primärelektronen–Verteilung von einigen Zehntel Elektronenvolt, so daß auf einen Monochromator verzichtet wird.

Der hierfür relevante physikalische Mechanismus ist die sogenannte Dipolstreuung.<sup>3</sup> In einem einfachen Modell läßt sich die durch eine Punktladung in der Nähe eines dielektrischen Mediums hervorgerufene Polarisation mit einer Bildladung entgegengesetzten Vorzeichens beschreiben, die sich innerhalb des Mediums in Spiegelposition zur äußeren Ladung bewegt (Abb. 2.5). Das resultierende elektrische Dipolfeld senkrecht zur Oberfläche kann daher nur Übergänge mit einem Dipolmoment in dieser Richtung anregen. Dies entspricht einer Auswahlregel für die Anregung.

Das Bildladungsmodell ist streng zwar nur für Metalle gültig, kann aber in guter Näherung auch für Halbleiter und Isolatoren mit großer Dielektrizitätszahl zur Beschreibung herangezogen werden.

Beim inelastischen Streuprozeß selbst findet ein Energieübertrag  $\hbar\omega$  und eine Impulsänderung um  $\hbar\Delta\vec{k}$  statt. Da die Wechselwirkung sehr langreichweitig ist, erfolgt sie bereits weit vor der Oberfläche über einen Bereich, der diesem Abstand entspricht. Daher muß der Impulsübertrag parallel zur Oberfläche klein sein. Aus diesem Grund erfolgt die inelastische Streuung innerhalb eines engen Raumwinkel um die Richtung der elastisch gestreuten Elektronen.

In einer klassischen Beschreibung läßt sich die Wechselwirkung des Elektrons mit dem polarisierbaren Medium im Rahmen der dielektrischen Theorie beschreiben. Für die Energieabsorption eines Festkörpers mit dielektrischer Funktion  $\epsilon(\omega, \vec{k}) = \epsilon_1(\omega, \vec{k}) + i\epsilon_2(\omega, \vec{k})$  gilt im Fall der Wechselwirkung mit der ebenen Welle eines reflektierten Elektrons [72]

$$\frac{dW}{dt} = -\Im \left( \frac{1}{1 + \epsilon(\omega, \vec{k})} \right) \omega \frac{|\vec{D}|^2}{2}, \quad (2.18)$$

mit  $\vec{D}$  als dielektrischer Verschiebung. Das Energieverlust–Spektrum eines Elektrons ist also im wesentlichen vom Imaginärteil von  $1/\epsilon(\omega, \vec{k})$  bestimmt. Ist aus optischen Absorptionmessungen der Imaginärteil von  $\epsilon(\omega, \vec{k})$  bekannt, so läßt sich mithilfe der

---

<sup>3</sup>Dagegen abzugrenzen ist die Impact–Streuung, die aufgrund kurzreichweitiger Wechselwirkung eine wesentlich breitere Winkelverteilung und geringere Intensität aufweist.

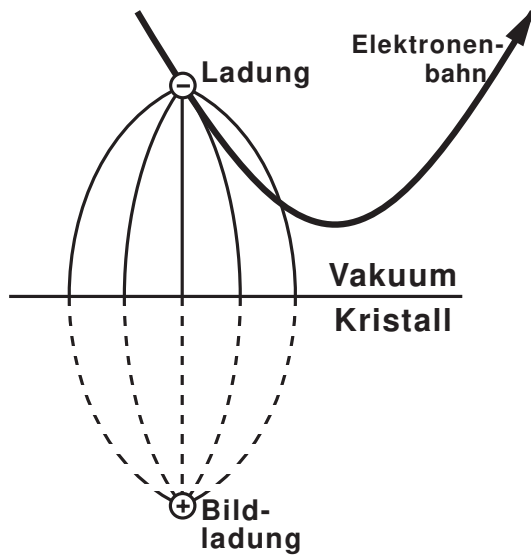


Abbildung 2.5: Bildladungsmodell zur Ausbildung eines elektrischen Dipolfeldes bei Annäherung eines Elektrons an eine ideale Metalloberfläche [56].

Kramers–Kronig–Relation auch der Realteil ermitteln [72], solange der Impulsübertrag des inelastisch gestreuten Elektrons vernachlässigbar ist. Daher erfordert eine genauere Beschreibung insbesondere im Energiebereich  $10\text{--}10^2$  eV die Einbeziehung indirekter Übergänge mit großem Impulsübertrag. Es ergibt sich so für den Imaginärteil der dielektrischen Funktion [72, 100]:

$$\epsilon_2(\omega, \vec{k}) \propto \int \frac{d\Omega}{|\nabla_{\vec{k}}(E_f(\vec{k} + \Delta\vec{k}) - E_i(\vec{k}))|} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.19)$$

Wesentlichster Term dieser Beziehung ist die kombinierte Zustandsdichte im Nenner des Integrals, das über Flächen konstanter Energie im Impulsraum auszuführen ist. So lassen sich auch Aussagen über die elektronische Bandstruktur eines Festkörpers gewinnen.

### 2.2.2 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Während sich mit den bisher vorgestellten Methoden vornehmlich Erkenntnisse über die elektronische Struktur eines Festkörpers gewinnen lassen, stellt die Beugung langsamer Elektronen LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) ein Analyseverfahren dar, mit dem die geometrische Struktur einer Oberfläche untersucht werden kann. Da im relevanten Energiebereich von 20 bis 500 eV zum einen die elektronische de-Broglie-Wellenlänge mit 0.5 bis 3 Å im Bereich atomarer Abstände liegt und zum anderen die Eindringtiefe der Elektronen (vgl. Abb. 2.1) auf die äußersten Atomlagen beschränkt ist, lassen sich detaillierte Aussagen über den langreichweitigen Ordnungszustand und die Symmetrie einer Festkörper-Oberfläche machen.

Aufgrund des hohen Streuquerschnitts niederenergetischer Elektronen müssen für eine exakte Berechnung der Intensität auch Vielfachstreuereignisse berücksichtigt werden. Dies erfolgt in der dynamischen LEED-Theorie, mit deren Hilfe in erster Linie Informationen über kurzreichweitige Korrelationen wie Atom-Abstände in der Einheitszelle gewonnen werden.

Interessiert man sich hauptsächlich für langreichweitige Korrelationen, wird die gesamte Einheitszelle als ein Streuzentrum aufgefaßt und nur elastische Einfachstreuung an ihr berücksichtigt. In der kinematischen Näherung erfolgt die Berechnung der gestreuten Intensität als Betragsquadrat der Streuamplitude  $A$ , die durch Summation über alle  $N$  Einheitszellen mit Ortsvektor  $\vec{R}_n$  erhalten wird:

$$A = \sum_{n=0}^{N-1} f_n e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_n} \quad \text{mit} \quad \vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i. \quad (2.20)$$

Die Größe  $\vec{K}$  ergibt sich wie angegeben aus der Differenz der Wellenvektoren einfallender und ausfallender ebener Wellen und wird als Streuvektor bezeichnet.  $f_n$  ist komplexwertig und faßt näherungsweise auch Mehrfachstreuung innerhalb einer Einheitszelle zusammen. Die Annahme diese Größe sei für alle Einheitszellen identisch ermöglicht die Separation der Intensität in Formfaktor  $F$  und Gitterfaktor  $G$ :

$$\begin{aligned} I(\vec{K}, \vec{k}_i) = |A|^2 &= \sum_{n,m=0}^{N-1} f_n f_m^* e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \\ &= \left| f(\vec{K}, \vec{k}_i) \right|^2 \sum_{n,m=0}^{N-1} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \\ &\equiv F G \end{aligned} \quad (2.21)$$

Häufig variiert der Formfaktor  $F$  stark mit der Energie, aber nur schwach mit der Komponente des Streuvektors parallel zur Oberfläche. Ein Reflexprofil ist daher bezüglich Lage und Profilform vom Gitterfaktor  $G$  und hinsichtlich seiner Intensität vom Formfaktor  $F$  bestimmt. Aus der Profilanalyse sind somit in erster Linie Aussagen über Anordnung der Einheitszellen und typische Abstände, aber auch über Defekte zu gewinnen.

Beschreibt man die periodische Anordnung der Einheitszellen über eine Gitterfunktion der Art

$$g(\vec{r}) = \sum_{n=0}^{N-1} \delta(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (2.22)$$

so läßt sich der Gitterfaktor  $G$  zu

$$G(\vec{K}) = \left| \int d\vec{r} g(\vec{r}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \right|^2 = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\vec{r} \Phi(\vec{r}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (2.23)$$

umformen. Hierbei bezeichnet  $\Phi(\vec{r})$  die Autokorrelationsfunktion

$$\Phi(\vec{r}) = (2\pi)^{3/2} \int d\vec{r}' g(\vec{r}') g(\vec{r}' + \vec{r}), \quad (2.24)$$

die die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß sich zwei Streuzentren im Abstand  $\vec{r}$  zueinander befinden, und daher auch Paarkorrelationsfunktion genannt wird. Wie man sieht (Gl. 2.23), stellt sie die Fouriertransformierte der Gitterfunktion dar und ist somit die weitestgehende Information, die aus einem Beugungsexperiment im Rahmen der kinetischen Näherung erhalten wird.

In einem realen Experiment ist zusätzlich der Einfluß des Instruments zu berücksichtigen. Selbst bei idealer, streng periodischer und unendlich ausgedehnter Kristalloberfläche würde man als Reflexprofil nicht die Folge von  $\delta$ -Funktionen erhalten, die Gleichung 2.22 beschreibt, sondern Beugungsmaxima endlicher Halbwertsbreite. Definiert man eine Instrumentenfunktion  $R(\vec{K})$  im Sinne einer *Response*-Funktion des Geräts, so ist die in Gleichung 2.21 bzw. 2.23 beschriebene Intensität noch mit ihr zu falten. Der Faltungssatz liefert mit der sogenannten Transferfunktion  $T(\vec{r})$  als Fouriertransformierten der Instrumentenfunktion für die Intensität des Reflexprofils

$$I = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} F(E) \int d\vec{r} \Phi(\vec{r}) T(\vec{r}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}. \quad (2.25)$$

Die Halbwertsbreite der Transferfunktion wird Transferweite genannt. Sie gibt den Bereich auf der Oberfläche an, innerhalb dessen noch Korrelationen der Streuer experimentell aufgelöst werden können, und entspricht so einer räumlichen Kohärenzbedingung. Für ein hochauflösendes SPA-LEED-Instrument beträgt sie typischerweise zwischen 1000 und 2000 Å.

Jede weitere Verbreiterung eines gemessenen Reflexprofils kann nun auf eine gegenüber der Transferweite verringerte Größe der kohärent streuenden Bereiche auf der Oberfläche zurückgeführt werden. Bei hoher Transferweite und stark verbreiterten Reflexen ergibt sich so unmittelbar aus der gemessenen Halbwertsbreite die Größe der geordneten Bereiche.

Darüber hinaus gilt ganz allgemein, daß jede Störung der Periodizität der Oberfläche, wie nicht streng korrelierte Stufen, Adsorbate, Domänengrenzen, Mosaik, oder Defekte, zu charakteristischen Änderungen der gemessenen Reflexprofile führt. Nach Entfaltung mit der Instrumentenfunktion sind diese einer eingehenderen Analyse auf der Basis einfacher Modelle zugänglich. Eine Übersicht findet sich z.B. in [56].

## 2.3 Nahkanten–Röntgenabsorptions–Feinstruktur (NEXAFS)

In Röntgenabsorptionsspektren, die über einen Energiebereich von mehreren keV aufgenommen wurden, sind als dominierende Strukturen stufenartige Peaks an den sogenannten Absorptionskanten der verschiedenen Elemente zu beobachten. Ihr Auftreten entspricht dem Anstieg des Absorptionswirkungsquerschnitts, wenn mit der anregenden Röntgenstrahlung gerade die Bindungsenergie eines Rumpfniveaus erreicht wird und so Photoelektronen in Kontinuumszustände oberhalb des Vakuum–Niveaus angeregt werden können.

Die nähere Umgebung der Absorptionskanten weist sowohl bei der Untersuchung von Gasphasen– oder adsorbierten Molekülen als auch von reinen Festkörper–Oberflächen eine Feinstruktur auf. Der Bereich wenige Elektronenvolt unterhalb bis rund 50 eV oberhalb der Kante wird als NEXAFS (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*)– oder XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*)–Bereich, der zwischen 50 und 500 eV oberhalb als EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*)–Bereich bezeichnet. Stehen Oberflächen–Eigenschaften, wie Rekonstruktionen oder adsorbierte Moleküle, im Blickpunkt des Interesses heißt letzterer auch SEXAFS (*Surface EXAFS*).

Die Unterscheidung ist recht künstlich, trägt aber dem Gültigkeitsbereich zweier verschiedener Theorien zur Erklärung der auftretenden Strukturen Rechnung. Die eine beschreibt das Auftreten der sogenannten EXAFS–Oszillationen als Interferenz auslaufender Materie–Kugelwellen des angeregten Rumpf–Photoelektrons mit seinen an benachbarten Atomen rückgestreuten Partialwellen und entspricht so einer quantenmechanischen Streutheorie, die andere interpretiert Resonanzen dicht an der Absorptionskante als Dipolübergänge zwischen Rumpfniveau–Zuständen und unbesetzten Molekülorbitalen und wird als Molekülorbital(MO)–Theorie für NEXAFS bevorzugt.

In diesem MO–Bild kann für eine Resonanz an der K–Kante (Nomenklatur der Atomphysik) eines adsorbierten Moleküls ausgehend von Fermi’s Goldener Regel (vgl. Abschn. 2.1) die Intensität  $I$  des Übergangs in Dipolnäherung als

$$I \propto \left| \vec{E} \langle f | \vec{p} | i \rangle \right|^2, \quad (2.26)$$

mit  $\vec{E}$  als elektrischem Feldvektor,  $\vec{p}$  als Dipoloperator,  $|i\rangle$  als  $1s$ –Anfangszustand und  $\langle f|$  als Molekül–Endzustandsorbital beschrieben werden.

Im Fall eines einfachen zweiatomigen Moleküls nimmt Gl. 2.26 für einen total-symmetrischen  $1s$ –Anfangszustand und ein zur Molekülachse symmetrisches  $\sigma^*$ -artiges Endzustandsorbital die einfache Form

$$I_\sigma \propto \sin^2 \delta \quad (2.27)$$



an, für ein bezüglich dieser Achse antisymmetrisches  $\pi^*$ -Orbital wird sie zu

$$I_\pi \propto \cos^2 \delta, \quad (2.28)$$

mit  $\delta$  als Winkel zwischen elektrischem Feldvektor  $\vec{E}$  und Molekülachse  $\hat{O}$ .

Da die für solche Messungen nötige Synchrotronstrahlung nie vollständig linear polarisiert ist, müssen der in der Ringebene polarisierte Anteil  $\vec{E}_\parallel$  und der dazu senkrecht polarisierte Anteil  $\vec{E}_\perp$  berücksichtigt werden. Der Polarisationsgrad  $P$  gibt dann den Intensitätsanteil von  $\vec{E}_\parallel$  an der Gesamtintensität an.

$$\vec{E} = \sqrt{P}\vec{E}_\parallel + \sqrt{1-P}\vec{E}_\perp \quad (2.29)$$

Wegen

$$\cos \delta = \frac{\vec{E} \cdot \hat{O}}{|\vec{E}|} \quad (2.30)$$

wird nach Übergang zu Polarkoordinaten und Mittelung über alle azimuthalen Winkelabhängigkeiten, die bei Adsorption auf einem drei- oder höherzähligen Substrat gerechtfertigt ist [122], für die Intensität eines Übergangs in ein  $\sigma^*$ -Orbital Gl. 2.27 zu

$$I_\sigma \propto \frac{P}{3} [1 - (3 \cos^2 \alpha - 1) (\frac{3}{2} \cos^2 \theta - 1)] + \frac{1-P}{2} \sin^2 \alpha, \quad (2.31)$$

mit  $\alpha$  als Kippwinkel des Moleküls,  $\theta$  als Einfallswinkel der anregenden Strahlung, jeweils relativ zur Oberflächen-Normalen, und wegen  $\sin^2 x + \cos^2 x = 1$  gilt für  $\pi^*$ -Resonanzen (Gl. 2.28)

$$I_\pi \propto 1 - I_\sigma. \quad (2.32)$$

Auf diese Weise ist es möglich lokale Orientierungen adsorbierter Moleküle allein aufgrund der Messung ihrer Resonanzintensitäten bei unter verschiedenen Winkeln eingestrahelter Anregung zu bestimmen. Eine Kurvenanpassung der gemessenen Intensitäten an Gleichung 2.31 bzw. 2.32 als Funktion des Einfallswinkels  $\theta$  liefert den Kippwinkel  $\alpha$  des zugehörigen Molekülorbitals. Als weitere Parameter sind dabei der Polarisationsgrad  $P$  und eine Proportionalitätskonstante zu variieren, so daß Resonanzintensitäten bei mindestens vier verschiedenen Einfallswinkeln gemessen werden müssen.

Nimmt man jedoch einen festen Wert des Polarisationsgrades  $P$  an, kommt man bereits mit zwei Messungen aus. Bei Division der theoretischen Intensitäten für zwei verschiedene Einfallswinkel fällt die Proportionalitätskonstante heraus und der Kippwinkel ist eine eindeutige Funktion des Quotienten. Als Einfallswinkel sind möglichst stark verschiedene Winkel also senkrechter und streifender Einfall zu wählen, aus meßtechnischen Gründen werden meistens  $0^\circ$  und  $70^\circ$  genommen. Daher heißt diese vereinfachte Variante auch  $I_0/I_{70}$ -Methode.

Abbildung 2.6 illustriert die entsprechenden Intensitätsverhältnisse für verschiedene Kippwinkel für  $\sigma^*$ - und  $\pi^*$ -Orbitale bei verschiedenen Polarisationsgraden. Die bei

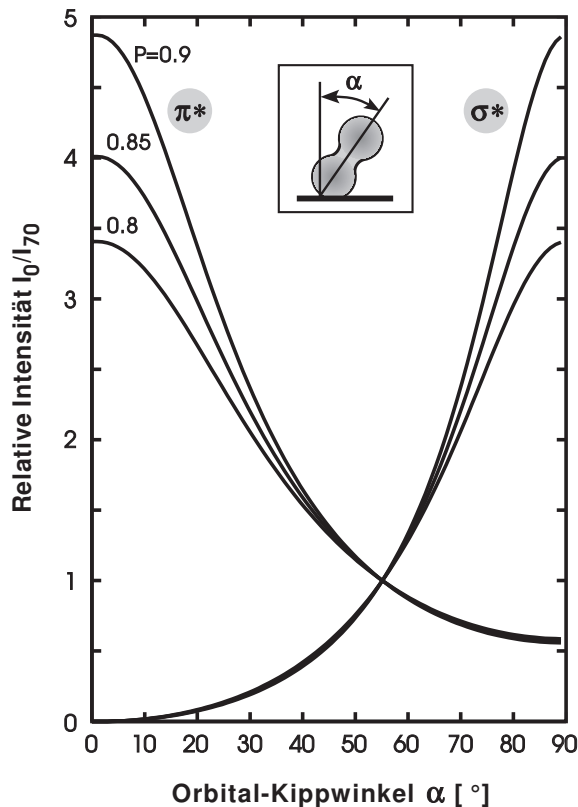


Abbildung 2.6: Theoretische Intensitätsverhältnisse von  $\sigma^*$ - und  $\pi^*$ -Orbitalen in Abhängigkeit von deren Kippwinkel relativ zur Oberflächen-Normalen für unter  $0^\circ$  und  $70^\circ$  einfallende Strahlung bei Polarisationsgraden  $P$  von 0.8, 0.85 und 0.9. Alle Kurven kreuzen sich beim sogenannten magischen Winkel.

senkrechter Molekülorientierung verschwindende Intensität der  $\sigma^*$ -Resonanz kann als einfacher Test für eine angenommene nicht senkrechte Orientierung ausgenutzt werden. Hierzu ist dann nur eine Messung bei  $0^\circ$  Einfall notwendig.

Eine spezielle Bedeutung hat der sogenannte *magische Winkel*, bei dem sich alle Kurven kreuzen. Ist ein Molekül unter diesem Winkel auf einer Oberfläche adsorbiert, kann für die bezüglich seiner Molekülachse symmetrischen und antisymmetrischen Orbitale keine Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Strahlung festgestellt werden. Alle Intensitätsverhältnisse betragen 1. Das bedeutet, daß aufgrund der NEXAFS-Daten auch nicht zwischen einer ungeordneten und einer Adsorption mit bevorzugter Ausrichtung des Adsorbats unterschieden werden kann.

Alle bis hier gemachten Aussagen treffen streng nur für lineare, kleine Moleküle zu, deren Endzustände eine eindeutig definierte Symmetrie bezüglich der Molekülachse besitzen. Für größere und vor allen Dingen für gewinkelte Moleküle, wie das in dieser Arbeit untersuchte  $\text{H}_2\text{O}$ , sind diese aus  $\sigma$ - und  $\pi$ -Anteilen zusammengesetzt. Die Messungen geben in diesen Fällen aber immer noch einen eindeutigen Trend an, wenn einer der beiden Anteile stark überwiegt. Beim Wasser ist das für die untersuchten  $4a_1^*$ - und  $2b_2^*$ -Zustände der Fall, denen beiden  $\sigma$ -Charakter zugeschrieben werden kann [113]. Für das ebenfalls untersuchte  $\text{OH}^-$ -Ion dagegen ist die obengemachte Beschreibung aufgrund seiner Orbitalstruktur ideal zutreffend.

Zum Schluß sind noch einige Anmerkungen zur eigentlichen Meßgröße zu machen.

Die Röntgen-Absorption kann wegen der geringen optischen Dichte der an den Oberflächen adsorbierten Molekülen im allgemeinen nicht direkt durch die Schwächung der einfallenden Intensität gemessen werden. Vielmehr muß eine zu ihr proportionale Größe gewählt werden. Prinzipiell kommt dafür jede mit dem Zerfall des angeregten Zustands verbundene Emission in Frage. Als Beispiele seien hier die Fluoreszenz oder aber auch die Messung von Molekül-Fragmenten mit einem Massenspektrometer im Falle eines stark dissoziativen Anregungszustands [18] genannt. In den eigenen Messungen wurde die Intensität emittierter Auger-Elektronen registriert, was die gebräuchlichste Methode darstellt.

## 2.4 Kontaktaufladung von Isolatoren

Elektrostatische Aufladungserscheinungen treten bei einer Vielzahl von verfahrenstechnischen Prozessen auf. Sie können sich vorteilhaft, wie bei ihrer Nutzung in der Staubabscheidung in Elektrofiltern oder bei der elektrostatischen Pulverbeschichtung, oder aber nachteilig, wie die Aufladung explosionsfähiger Kohlen- oder Zucker-Stäube, auswirken [25].

Die verschiedenen Mechanismen unterscheidet man danach, ob die Aufladung mittels eines Ionenübertrags z.B. aus einer Corona-Entladung vollzogen wird oder im Kontaktbereich zweier Festkörper geschieht. Bei letzterem, allgemein als Kontaktaufladung bezeichnet, muß weiter differenziert werden zwischen dem Kontakt mit einer meist metallischen Elektrode definierten Potentials (hierdurch können selektiv Isolatoren in einem Leiter-Nichtleiter-Gemisch aufgeladen werden) und dem Kontakt zweier potentialfreier Partner, i.a. beide Isolatoren, der auch als Triboaufladung<sup>4</sup> bekannt ist. Im weiteren soll mit Kontaktaufladung die Aufladung zwischen zwei Isolatoren gemeint sein.

Dieser Effekt kann ausgenutzt werden zur Trennung von Gemischen unterschiedlicher, nichtleitender Materialien, wie sie im Kalisalz-Bergbau gewonnen werden. Die Hauptkomponenten dieses Rohsalzes sind Natriumchlorid und Kaliumchlorid in einem Mengenverhältnis von etwa 5:1, wobei letztere Komponente den Wertstoff darstellt.

Es sind zwei Trennverfahren zur elektrostatischen Aufbereitung von Rohsalzen mittels Kontaktaufladung bekannt. Das erste wird seit mehr als 20 Jahren von der Kali + Salz GmbH, Kassel, betrieben und ist als *ESTA*<sup>®</sup>-Verfahren patentiert. Es ist das einzige großindustriell eingesetzte Verfahren dieser Art und wurde von SINGEWALD und Mitarbeitern entwickelt [119]. Die einzelnen Prozeßschritte können grob in folgender Weise umschrieben werden.

- Mahlen des Rohsalz-Gemisches bis auf Korngrößen 100–1000  $\mu\text{m}$
- Einstellung bestimmter relativer Luftfeuchten

---

<sup>4</sup>Eine Literaturübersicht zum Thema ist in der Dissertation von EICHAS [25] enthalten.

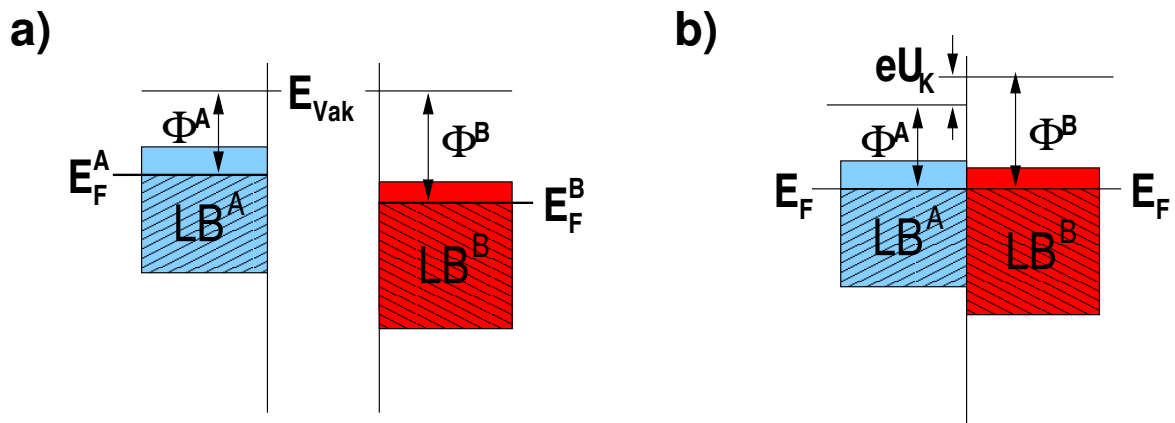


Abbildung 2.7: Termschema zweier Metalle bei räumlich konstanter Temperatur.

- a) – Vor ihrer Kontaktierung in großem Abstand mit gleichem Vakuum-Niveau  $E_{\text{vak}}$ .  
 b) – Beide Metalle im Kontakt im thermodynamischen Gleichgewicht mit gleichem Fermi-Niveau  $E_F$  und Ausbildung einer Kontaktspannung  $U_K$ .

- Konditionierung mit Salicylsäure in ppm-Konzentrationen
- Trennung im Hochspannungsfeld eines elektrostatischen Freifall-Scheiders

Hierbei wird Natriumchlorid in die positiv geladene Fraktion getrennt.

Ein früherer in den fünfziger Jahren in den USA entwickelter Trennprozeß, er wird von LEBARON beschrieben [82] und soll als *Hochtemperatur-Trennung* bezeichnet werden, arbeitete ähnlich:

- Mahlen des Rohsalzes
- Erhitzen des Trennguts bis 750 K für bergmännisch gewonnenes Rohsalz bzw. 590 K für Gemische chemisch reiner Komponenten
- Abkühlen bis auf 380 K
- Trennung im Hochspannungsfeld des Freifall-Scheiders

Obwohl dieses Verfahren nicht über das Stadium einer Pilotanlage hinausgekommen ist, nicht zuletzt wegen des hohen Energieeinsatzes, ist es hier erwähnenswert, denn bei ihm wird Kaliumchlorid positiv aufgeladen.

Um zu einem Verständnis dieses diametralen Verhaltens der beiden Alkalihalogenide in einem festkörperphysikalischen Bild zu gelangen, soll zunächst die Kontaktierung zweier Metalle A und B bei räumlich konstanter Temperatur betrachtet werden. Die Fermi-Niveaus  $E_F^A$  und  $E_F^B$  dieser Metalle (vgl. Abb. 2.7-a) liegen vor der Kontaktierung in unterschiedlichen Abständen zum Vakuum-Niveau  $E_{\text{vak}}$ , nämlich gerade entsprechend den Austrittsarbeiten  $\Phi^A$  und  $\Phi^B$ . Sie sind definiert, da bei endlicher Temperatur ein Teilchen(Elektronen)-Austausch zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen stattfinden kann.

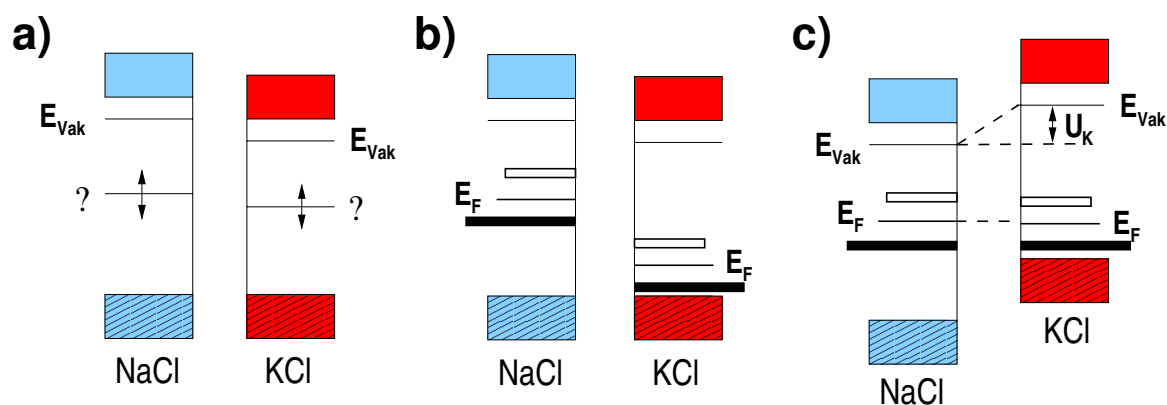


Abbildung 2.8: Modell der Kontaktaufladung von Alkalihalogeniden. a) – Reine, defektfreie Salze NaCl und KCl, deren Fermi-Niveau unbestimmt ist. b) – Salze mit adsorbatinduzierten Oberflächenzuständen (besetzt und unbesetzt), die dicht genug liegen an der Oberfläche ein Fermi-Niveau  $E_F$  zu definieren. c) – Konditionierte Oberflächen im Kontakt und Ausbildung einer Kontaktspannung  $U_K$ .

Bringt man beide Metalle in Kontakt, so können Ladungen zwischen ihnen fließen (hier in Abb. 2.7 von A nach B), und zwar so lange, bis sich thermodynamisches Gleichgewicht, charakterisiert durch  $E_F^A = E_F^B$ , eingestellt hat. Der durch den Übertritt der Ladungsträger von einem Metall zum anderen verursachte Potentialunterschied kann in einem äußeren offenen Stromkreis als sogenannte Kontaktspannung  $U_K$  abgegriffen werden. Sie entspricht gerade der Differenz der Austrittsarbeiten  $(\Phi^A - \Phi^B)/e$ , mit  $e$  als elektrischer Elementarladung. Der Ladungsübergang findet also vom Material geringerer zum Material höherer Austrittsarbeit statt; thermodynamisch gesehen fließen Teilchen vom System mit kleineren zum System mit größerem chemischen Potential.

Wegen der hohen Mobilität der quasi-freien Ladungsträger in metallischen Leitungsbändern ist dieser Vorgang reversibel, d.h. beim Trennen der beiden Kontaktpartner fließt die Ladung wieder zurück. Eine Kontaktaufladung im Sinne eingangs gemachter Erläuterungen ist mit ihnen also nicht möglich.

Anders wäre dies im Falle von Isolatoren, deren Ladungsträger aufgrund vollständig gefüllter oder entleerter Bänder praktisch unbeweglich sind und so getrennt als Über- und Unterschuß-Ladung auf den Kontaktpartnern verblieben. Hieran wird jedoch bereits das Problem der Übertragung des Kontakt-Modells auf Isolatoren deutlich, denn es stehen überhaupt keine geeigneten Zustände zur Verfügung, zwischen denen nach Herstellung des Kontakts ein Ladungsübertrag stattfinden könnte. Darüber hinaus befinden sich wegen der großen Bandlücke der Isolatoren (8–9 eV für NaCl und KCl) Valenz- und Leitungsband auch nicht im thermischen Gleichgewicht, da – zumindest bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts – kein Teilchenaustausch zwischen ihnen stattfinden kann. Ein Fermi-Niveau ist somit gar nicht definiert (Abb. 2.8-a).

Diese Betrachtungen gelten nur für reine, defektfreie Salze. Die oben beschriebenen Trennverfahren weisen jedoch schon darauf hin, daß Adsorbate (Salicylsäure-Konditionierung, Luftfeuchtigkeit) eine Rolle spielen und auch Defekte, die unweigerlich beim Mahlprozeß entstehen, nicht vernachlässigbar sind.

Um die Kontaktaufladung von Isolatoren als einen Prozeß im thermodynamischen Gleichgewicht zu verstehen, muß also folgende Arbeitshypothese formuliert werden:

Die jeweilige Vorbehandlung der Salze (Mahlen, Luftfeuchtigkeit, Konditionierung, Temperaturbehandlung) schafft elektronische Zustände in der Bandlücke der Salze, deren energetische Lage erstens die Ausbildung thermodynamischen Gleichgewichts an der Oberfläche zuläßt, d.h. ein Fermi-Niveau definiert, (vgl. Abb. 2.8-b) und zweitens dieses für NaCl und KCl in deutlich unterschiedlichem Abstand zum Vakuum-Niveau geschieht, so daß sich im Kontakt beider Partner eine signifikante Spannung  $U_K$  ausbildet (vgl. Abb. 2.8-c), die als treibende Kraft für den Ladungsübergang angesehen werden kann.

Dieses Modell ist eine wesentliche Motivation der vorliegenden Arbeit und wird im Zusammenhang mit den Meßergebnissen in Abschnitt 7.3 diskutiert.

Für den Ladungsübergang selbst kommen Hopping- oder Tunnel-Prozesse in Betracht, die auch thermisch aktiviert und unter Beteiligung von Zwischenzuständen stattfinden können. Die Mobilität der Ladungsträger in solchen Zuständen muß zudem noch geeignet gering sein, damit sie während des Trennens der Kontaktpartner im Hochspannungsfeld nicht zurückfließen. Eine experimentelle Behandlung auch dieses Aspekts ginge jedoch weit über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

Das Ziel hier ist es, zu prüfen, ob die energetischen Voraussetzungen, die für die Ausbildung einer Kontaktspannung zwischen zwei Isolatoren in obigem Modell notwendig sind, durch geeignete Präparationsschritte mit Wasser und Salicylsäure auf den Alkalihalogeniden Natriumchlorid und Kaliumchlorid geschaffen werden können.

# Kapitel 3

## Experimenteller Aufbau

### 3.1 Vakuumsysteme und Analysekomponenten

Im folgenden sollen die für die Untersuchungen verwendeten Ultrahochvakuum(UHV)–Anlagen nebst ihren Analyse- und Präparationskomponenten sowohl für die Labor–Messungen am Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover als auch für die Messungen am Berliner Elektronen Speicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY) kurz beschrieben werden.

#### 3.1.1 Labor–Apparatur LH 3DARES

Für die Labor–Messungen stand eine von der Fa. Leybold–Heraeus, Köln, konzipierte und gebaute Edelstahl–Apparatur LH 3DARES zur Verfügung, die zur Abschirmung äußerer magnetischer Störfelder innen mit einer weichmagnetischen Legierung, sog.  $\mu$ –Metall, ausgekleidet war.

Das Pumpsystem bestand aus mehreren voneinander unabhängigen Zweigen. Der Hauptrezipient wurde zum einen von einem einkühlbaren (Wasser oder LN<sub>2</sub>) Titan–Sublimator (LH V 150–L, 1200 l/s N<sub>2</sub>) mit dahinter angeordneter 270 l/s Ionengetter–Pumpe, zum anderen über ein Eckventil von einer 360 l/s Turbomolekular-, einer 140 l/s Öldiffusions- und einer mechanischen Drehschieberpumpe (16 m<sup>3</sup>/h) evakuiert (*A–Zweig*). In dieser Anordnung wirkte die Turbopumpe auch als Ölsperre für austretende heiße Öldämpfe der Diffusionspumpe. An einem kleinen Nebenrezipienten, der zum Einschleusen und Ausgasen neuer Proben und des organischen Verdampfers diente, verrichtete eine 80 l/s Turbomolekularpumpe mit davorgeschalteter Drehschieberpumpe (4 m<sup>3</sup>/h) ihren Dienst. Eine weitere Turbo–Drehschieber–Kombination (150 l/s, 4 m<sup>3</sup>/h) war für die zweite differentielle Stufe der Gasentladungslampe und die erste Pumpstufe der Sputter–Ionenkanone (s.u.) erforderlich (*B–Zweig*).

So konnte nach ca. 60 stündigem Ausheizen des Systems bei 180 °C nach Abkühlen und Ausgasen aller Filamente UHV mit einem Basisdruck von 10<sup>−8</sup> Pa im Hauptrezi-

pienten erreicht werden, der sich nach einigen Tagen unter konsequenten Einsatz des Titan-Sublimators auf  $4 \cdot 10^{-9}$  Pa verbessern ließ. Im Schleusen-Rezipienten wurden dann noch  $1 \cdot 10^{-7}$  Pa und im *B-Zweig*  $5 \cdot 10^{-8}$  Pa gemessen. Die Druckmessung erfolgte in der Hauptkammer und im *B-Zweig* mittels Extraktor-Ionisations-Manometer, im Schleusen-Zweig durch ein Ionisations-Manometer vom Bayard-Alpert-Typ. Zur Messung von Vorvakuum-Drücken wurden mehrere Pirani-Manometer eingesetzt.

Die verschiedenen Präparations- und Analysekomponenten waren im Hauptrezipienten in vier Ebenen angebracht. In der untersten Meßebe, Ebene 1, standen als Anregungsquellen für UPS eine zweistufig differentiell gepumpte Gasentladungslampe (LH UVS 10/35), sowie für EELS eine Elektronenkanone mit Ablenk- und Fokussiereinheit für einen Energiebereich 0...5000 eV zur Verfügung. Die ausgelösten Photo- bzw. elastisch und inelastisch gestreuten Elektronen wurden von einem zweidimensional winkelaufgelösten Halbkugelanalysator (Typ LH GEA 21) energetisch selektiert und mittels eines Channeltrons im Pulsbetrieb nachgewiesen.

Die darüber liegende Ebene 2 wurde ausschließlich zur Präparation und zum Schleusen der Proben und des Salicylsäure-Verdampfers verwendet. Hier befanden sich der kombinierte Alkalihalogenid-Verdampfer, ein Wolfram-Filament zur Ausleuchtung der Kammer, sowie das Duchgangsventil zum Schleusen-Nebenrezipienten.

In Ebene 3 konnte die Probe mittels einer differentiell gepumpten, rasterbaren Argon-Ionenkanone (LH IQE 12/63) gesputtert werden. Ein Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QME 112) ließ hier auch einen massenspezifischen Nachweis des Abtrags zu, wurde im wesentlichen aber nur zur Restgasanalyse des UHV und zur Untersuchung der Adsorbatgas-Reinheit eingesetzt. Desweiteren konnten hier XPS-Messungen durchgeführt werden. Eine wassergekühlte, über einen Bypass zum Titan-Sublimator differentiell gepumpte Röntgenröhre mit Doppelanode (LH RQ 20/63) stellte wahlweise Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung der Energie 1486.6 eV oder Mg  $K_{\alpha}$ -Strahlung mit 1253.6 eV zur Verfügung. Der Elektronennachweis erfolgte energieaufgelöst mit einem starr im Winkel von  $50^{\circ}$  zur Röntgenquelle angeordneten 100 mm-Halbkugelanalysator (LH EA10/100) mittels eines Sekundärelektronen-Multipliers mit nachgeschalteter Zählkette.

Die oberste Ebene 4 schließlich stellte für die überwiegende Meßzeit ein konventionelles Frontview-LEED zur Verfügung, das nur für die Untersuchungen zur Alkalihalogenid-Heteroepitaxie gegen ein hochauflösendes SPA-LEED-System (vgl. Abschnitt 2.2.2) ausgetauscht wurde. Außerdem befand sich hier ein Feindosierventil über das aus einem gereinigten und evakuierten Edelstahl-Reservoir wohldefinierte  $H_2O$ -Partialdrücke im Bereich  $10^{-8} \dots 10^{-5}$  Pa eingestellt werden konnten.

### 3.1.2 Synchrotron-Apparatur VG ESCA modifiz.

Bei der am Synchrotron BESSY I in Berlin verwendeten Apparatur handelt es sich um eine von J. TABORSKI konzipierte und gebaute Modifizierung eines kommerziellen ESCA-Labs der Fa. Vacuum Generators, Hastings, UK. Sie ist in [123] ausführlich



beschrieben. Die Umbauten erfüllten die Notwendigkeiten möglichst einfacher Transportabilität und Justierung der Anlage, der Schleusbarkeit der Probe zwischen den beiden Teilrezipienten zur Präparation (PK) und Analyse (MK), sowie die Erfordernis geeigneter Sicherheitssysteme zum Betrieb einer Vakuumanlage an einem "offenen", d.h. fensterlos angeflanschten, Speicherring mit mehr als 20 anderen Nutzern.

Die wesentlichsten Merkmale sollen hier dennoch kurz skizziert werden. Beide Kammern, PK und MK, wurden voneinander unabhängig von je einer 330 l/s Turbomolekularpumpe (Fa. Balzers, Liechtenstein) evakuiert. Zusätzlich konnte je eine Titan-Sublimationspumpe (TSP) in Betrieb genommen werden, die zwischen Kammer und Turbopumpe angeordnet war und mit Flüssig-Stickstoff eingekühlt werden konnte. Für das Vorvakuum sorgten zwei zweistufige Drehschieberpumpen (Edwards EDM8). Nach ca. 24 stündigem Ausheizen wurden Vakua von typischerweise  $2 \cdot 10^{-8}$  Pa erreicht. Die Druckmessung erfolgte im UHV über Ionisationsmanometer vom Bayard-Alpert-Typ, im Vorvakuum über Pirani-Meßzellen.

Die unmittelbar an die Beamline des SX 700 1 Monochromators angeflanschte Meßkammer des Systems enthielt neben einem Quadrupolmassenspektrometer (Typ VG Micromass 200) und Einrichtungen zur Probenübernahme aus der PK im wesentlichen nur einen LHe-kühlbaren Kryostat-Manipulator und den im Winkel von  $40^\circ$  zur Richtung der einfallenden Synchrotronstrahlung angebrachten Elektronen-Energieanalysator (VG Clam 2,  $150^\circ$ -Sektorfeldanalysator). Seine Energieauflösung kann als proportional zur Transmissionsenergie (*Pass-Energie*) beschrieben werden und wurde in [128] näher untersucht. Ein typischer Wert ist eine Auflösung von  $E/\Delta E = 30$ . Zur Messung des einfallenden Photonenflusses ( $I_0$ -Messung) war im Anschlußrohr zur Beamline ein Goldgitter (Maschenweite  $250 \mu\text{m}$ ) angebracht, dessen Sekundärelektronenemission bei ausreichendem Ringstrom ( $>70$  mA) direkt mit einem Picoamperemeter aufgenommen wurde.

Die hinter der MK angeordnete PK verfügte ebenfalls über ein Quadrupolmassenspektrometer (Balzers QMS 511) mit dem spezifische Massen von 2 bis 1023 detektiert werden konnten. Eine Argon-Ionenkanone zum Sputtern der Proben (Selbstbau von A. KLEKAMP [73]) und ein NaCl-Verdampfer mit eingebauter Schwingquarzwage stellten neben der im Probenhalter eingebauten Probenheizung über Filament-Strahlung, über Elektronenstoß oder direkten Stromdurchgang die wichtigsten präparativen Einrichtungen dar. Eine  $\text{LN}_2$ -Kühlfalle konnte bei Bedarf zu einer schnellen Verbesserung des Vakuums eingesetzt werden, ein Probenspeicher machte die Aufbewahrung mehrerer Proben samt ihrer Halter im UHV möglich. Ein optisches Backview-LEED (Fa. Omicron) ließ eine Kontrolle der Kristallinität der Proben zu und wurde auch als Elektronenquelle zur Farbzentren-Erzeugung auf den epitaktischen NaCl-Schichten verwendet. Der  $\text{LN}_2$ -kühlbare, horizontal eingebaute PK-Manipulator ließ über eine zweistufig differenziell gepumpte (Drehschieber- und Ionengetter-Appendix-Pumpe) Drehdurchführung und eine XYZ-Verschiebetisch 4 Freiheitsgrade bei der Pro-

benbewegung zu. Der Hub war ausreichend um die Probe in die Meßkammer zu fahren und dort mittels Wobblesticks auf den MK–Manipulator umzusetzen. Die Zeitdauer dieses Transfers war so kurz, daß bei einer Proben­temperatur von 120 K auf dem PK–Manipulator diese um nicht mehr als 10 K nach Übergabe auf den MK–Manipulator angestiegen war.

Die Messung der Proben­temperatur erfolgte mit Typ K Thermoelementen (Ni–NiCr), die wie bei dem in der LH 3DARES verwendeten Halter in einer Tantallasche auf der Proben­oberfläche angebracht waren (vgl. Abschnitt 3.2).

Die Datenaufnahme und die Steuerung des Monochromators erfolgten über zwei getrennte Rechner. Der von BESSY gestellte Meßplatzrechner (PDP 11) verfügte über Software, die u.a. die Aufnahme von Spektren im CFS(*constant final state*)–Modus (für NEXAFS) und im EDC(*energy dispersive curve*)–Modus (für XPS, UPS) gestattete und die Ansteuerung des Monochromator–Rechners übernahm. Neben der eigentlichen Zählrate des Elektronen–Energieanalysators wurden auf weiteren Kanälen das von einem Spannungs–Frequenz–Wandler ungeformte  $I_0$ –Signal des Picoamperemeters und der momentane Totalstrom der Speicherringanlage miterfaßt.

Für weitere Einzelheiten, insbesondere zur Probenhalterung und Datenaufnahme sei nochmal auf die ausführliche Darstellung in [123] und darin enthaltene Bezüge verwiesen.

## 3.2 Probenhalterung

Die Aufhängung eines Proben­kristalls für oberflächenphysikalische Untersuchungsmethoden, wie sie im vorangegangenen Kapitel vorgestellt wurden, stellt im allgemeinen eine hohe konstruktionstechnische Herausforderung dar, wenn damit so unterschiedliche Funktionalitäten wie

- elektrische Kontaktierung auf definiertem, über der ganzen Proben­oberfläche konstantem Potential,
- gute Wärmeleitfähigkeit zur Kühlung mit flüssigem Stickstoff,
- Proben­heizung mit möglichst geringer Haltererwärmung,
- schnelle Temperaturmessung über einen Temperaturbereich von 80 bis 1100 K,
- Regelung der Temperatur auf Schwankungen kleiner  $\pm 0.5$  K,
- und obendrein die Schleusbarkeit für einen Probenwechsel ohne Bruch des UHV

gewährleistet sein sollen.

Aus diesem Grund wurde eine von der Fa. Leybold–Heraeus, Hanau, konzipierte, kommerziell erworbene Sonderanfertigung weiter verbessert. Der Ur–Halter war bereits schleusbar und verfügte auch über die Möglichkeit die Probe an zwei gegenüberliegenden Seiten elektrisch separat zu kontaktieren. Die Temperaturmessung erfolgte über

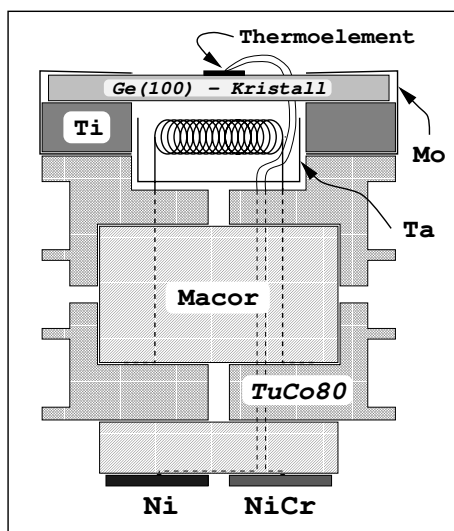


Abbildung 3.1: Querschnitt durch den überarbeiteten Probenhalter mit Angabe der verwendeten Materialien. Die Leiterbahnführungen zum Thermoelement und zum Filament verlaufen im Innern des zentralen Macorblocks und sind hier gestrichelt dargestellt. Äußere Abmessungen ca.  $16 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$ .

zwei weitere elektrische Kontakte mittels eines im Innern des Halterklötzchens eingesteckten Pt100-Meßwiderstands. Dies ließ allerdings nur eine sehr langsame und stark fehlerbehaftete Temperaturmessung zu, da sich nach einer Änderung der Proben temperatur oder der Stickstoffdurchflußrate im Kryostaten das thermische Gleichgewicht zwischen Halter und Probenoberfläche erst nach einigen 5–10 Minuten einstellte, bzw. in engerem Sinne sogar nie bestand. Aufgrund der Wahl des Klötzchenmaterials *WoKu* (Wolfram-Kupfer-Sinter, *CuWoDur80*<sup>®</sup>, *TuCo80/20*<sup>®</sup>), das eine hohe Wärmeleitfähigkeit im Niedertemperaturbereich bei gleichzeitig hoher mechanischer Belastbarkeit in sich vereint, konnten bereits Proben temperaturen knapp unter 100 K erreicht werden. Zudem ist bei der Materialkombination *WoKu*-CuBe ein Gleiten zweier Metalle aufeinander im UHV ohne die Gefahr einer Kaltverschweißung der beiden Partner möglich. So konnten Proben problemlos ein- und ausgeschleust werden.

Die Verbesserungen betrafen nun die Temperaturmessung und die neue Möglichkeit zur Probenheizung, die über einen analoge PID-Regelung gesteuert werden sollte. Dazu wurden zwei zusätzliche Kontaktflächen aus Nickel und Nickelchrom auf der Rückseite des Halters auf einer Macor-Scheibe aufgebracht. Ein Thermopaar desgleichen Typs wurde in einer Tantal-Lasche auf die Probe gesteckt, so daß sowohl ausreichender thermischer Kontakt als auch Schutz gegen direkte Bestrahlung (Elektronen oder Photonen) oder Bedampfung bestand. Die dünnen Drähte des Thermopaars wurden durch mehrfach gebohrte Keramiken im Innern des Halters zu den Kontakten geführt und dort punktverschweißt. Die manipulatorseitigen Gegenkontakte waren ebenfalls aus den Thermopaar-Materialien und wurden im Innern des Manipulators ohne Materialwechsel über eine Stromdurchführung bis zum Ausgleichspunkt außerhalb der Apparatur geführt. Erst hier fand ein Wechsel zu Meßleitungen statt.

Die zusätzliche Probenheizung sollte mit einem Wolfram-Filament zwischen Probe und Halter realisiert werden. Um störende Magnetfeldeinflüsse nahe an der Probe zu vermindern wurden zwei Filamente mit entgegengesetztem Windungssinn aneinander

gepunktet, so daß sich im Fernfeld deren Magnetfelder gerade kompensierten. Durch die Verwendung zweier Filamente konnte auch eine homogenere Erwärmung der Probe erreicht werden. Der Einsatz eines Strahlungsschildes aus 0.05 mm dicker Tantal-Folie, das nur in einem Punkt metallisch zur Erdung mit dem Probenpotential gekoppelt und sonst an schlecht wärmeleitender Keramik befestigt war, reduzierte eine Erwärmung des Halters beträchtlich. Eine schematische Skizze des überarbeiteten Probenhalters zeigt Abbildung 3.1.

### 3.3 Probenpräparation

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten epitaktischen Alkalihalogenid-Oberflächen erforderten zum Teil einen erheblichen präparativen Aufwand. Für einige der in Kapitel 7 vorgestellten Messungen waren beispielsweise bis zu sieben voneinander unabhängige Behandlungen des Kristalls notwendig, bevor mit der eigentlichen Datenaufnahme begonnen werden konnte. Die einzelnen Präparationsschritte sollen daher hier im Überblick mit Angabe aller wichtigen Parameter beschrieben werden.

Das verwendete Germanium(100)-Substrat wurde selbst hergestellt. Aus einem vororientierten Block stark p-dotierten Germaniums wurden 1.5 mm dicke Scheiben der Größe  $16 \times 16 \text{ mm}^2$  herausgeschnitten, mit einer Laue-Anordnung auf  $< \pm 0.5^\circ$  in [100]-Richtung präzisionsorientiert und auf ca. 1 mm Dicke planparallel geläpft. Anschließend wurde eine Seite mit Diamantpaste beginnend mit  $15 \mu\text{m}$  bis auf  $0.25 \mu\text{m}$  Korngröße poliert. Eine lichtmikroskopische Kontrolle der Oberfläche (Schrägbeleuchtung) zeigte dann keinerlei Kratzer mehr. Nach Reinigung in Aceton und 2-Propanol (beide p.A.-Qualität, Fa. Merck) und Montage auf den Halter wurde die Probe ins UHV eingeschleust.

Nach einem ersten Glühen des Kristall bei knapp 1000 K zeigte sich die Oberfläche im XPS bereits sauerstofffrei. Im LEED konnten (10)- und (01)-Reflexe bereits bei ca. 50 eV Elektronenenergie beobachtet werden. Nach ca. 60 minütigem Sputtern mit 800 eV-Argon-Ionen und nachfolgendem Glühen konnte bereits eine deutliche  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion im LEED und eine Entfernung allen graphitischen Kohlenstoffs festgestellt werden. Zur Entfernung des verbleibenden fester gebundenen Kohlenstoffs wurden noch einmal mindestens zwei solcher Sputter/Glüh-Zyklen benötigt. Dann zeigte sich auch die für sehr saubere Ge(100)-Oberflächen typische  $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion bei Temperaturen unter 200 K.

Die NaCl-Epitaxie wurde im wesentlichen nach dem Verfahren von FÖLSCH [38] durchgeführt. Unterschiede lagen zum einen in der Wahl einer höheren Proben temperatur (170–180 K) während des Aufdampfens und zum anderen in einer höheren Ausheiltemperatur (für Schichten dicker als zwei Doppellagen bis zu 630 K), da neuere SPA-LEED-Untersuchungen hierfür eine bessere Kristallinität der Epi-Schicht zeigten [114]. Natriumchlorid der Qualität Suprapur<sup>®</sup> (Fa. Merck) wurde aus einem einseitig

verschlossenen, mit einem Wolfram-Filament umwickelten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Röhrchen bei einer Temperatur von ca. 1000 K verdampft, Kaliumchlorid der gleichen Qualität und Herkunft aufgrund seines höheren Dampfdrucks [132] bei nur ca. 900 K.

Die KCl-Epitaxie, die erstmals von STOCK [121] auf einem epitaktischen NaCl(100)-Film durchgeführt wurde, ist von HOMANN [62] mittels SPA-LEED-Messungen weiter untersucht und verbessert worden. Dabei zeigte sich, daß nur Filme mit Schichtdicken von mehr als drei Monolagen als epitaktisch angesehen werden können. Eigene Untersuchungen zum Temperaturverhalten dieser Schichten werden in Abschnitt 4.2 vorgestellt.

Das Wasserangebot erfolgte aus einem gereinigten Edelstahlreservoir über ein Feindosierventil. Es wurde  $\text{H}_2\text{O}$  der Qualität LiChrosolv<sup>®</sup> (Wasser für die Chromatographie, Fa. Merk) verwendet. Die Entfernung des unerwünschten Luftanteils im Reservoir geschah durch Einfrieren mittels Flüssigstickstoff und langsamen Auftauen bei gleichzeitiger Evakuierung mit einer Drehschieberpumpe mit Molekularsiebvorsatz. Nach mehrmaligem Durchlaufen dieses Zyklus konnte bei Einlaß eines Wasserpartialdruck von  $1 \cdot 10^{-6}$  Pa bei einem Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-8}$  Pa massenspektrometrisch kein Stickstoff mehr nachgewiesen werden. Für andere Verunreinigungen wurde keine Erhöhung der aus der Restgasanalyse des UHV ermittelten Partialdrücke festgestellt.

Salicylsäure (p.A.-Qualität, J.T. Baker Chemicals) wurde bei Raumtemperatur aus einem einseitig verschlossenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Röhrchen, das auf einen schleusbaren Halter montiert war und von der Schleuse aus in den Hauptrezipienten bis auf 30–50 mm vor die Probe gefahren wurde, aufgedampft. Typische Expositionszeiten lagen bei 30–60 s. Die Reinigung der Salicylsäure (SA) für das UHV erfolgte durch Abpumpen mit einer Turbomolekularpumpe im Nebenrezipienten über einen Zeitraum von mindestens 6 h. Hierbei fiel der Druck nach Übernahme aus dem Vorvakuum innerhalb der ersten 3 h bereits auf den stationären Endwert von ca.  $10^{-4}$  Pa, bedingt durch den hohen SA-Dampfdruck von 0.13 Pa [132]. So kann davon ausgegangen werden, daß während des Aufdampfens keine nennenswerten Verunreinigungen mehr vorhanden waren. Die spektroskopischen Messungen an dicken kondensierten Schichten zeigten auch lediglich Emissionen, die eindeutig nur dem Salicylsäure-Molekül zugeordnet werden können (vgl. Abschn. 5.2).

### 3.4 Durchführung der Messungen

Aufgrund der Vielzahl der in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden soll an dieser Stelle ein zentraler Überblick über Meßgeometrie, apparative Parameter und Datenaquisition für die mit den einzelnen Verfahren durchgeführten Messungen gegeben werden. Die gemachten Erläuterungen sind gültig für alle vorgestellten Spektren und Scans, für die nichts Abweichendes angemerkt wird.

## XPS

Alle Spektren wurden in Normalemission mit einem Einfallswinkel der anregenden Al  $K\alpha$ - bzw. Mg  $K\alpha$ -Strahlung von  $50^\circ$  aufgenommen. Der 100mm-Halbkugel-Analysator wurde im Modus konstanter relativer Auflösung mit Transmissionsenergien (kinetische Energie der Photoelektronen im Analysator nach Retardierung durch das Gegenfeld) von 100 eV und 150 eV, in einigen wenigen Fällen mit 50 eV, betrieben.

## UPS

Standard-Meßgeometrie ist auch hier die Normalemission bei einem Winkel der einfallenden He(I)- bzw. He(II)-Strahlung (Hauptlinien 21.22 eV respektive 40.82 eV) von  $50^\circ$ . Der Goniometer-Energieanalysator wurde bei konstanter relativer Auflösung im He(I)-Betrieb mit Passenergien von 5 eV, im He(II)-Betrieb mit 50 eV betrieben. Das entspricht im ersten Fall einer Retardierung im Mittel über ein typisches Spektrum (0–20 eV Scanbereich), im zweiten (16–40 eV Scanbereich) einer Beschleunigung der ausgelösten Photoelektronen durch das “Gegen”feld. Winkelaufgelöste UPS-Messungen konnten wegen apparativer Unzulänglichkeiten im allgemeinen nicht durchgeführt werden.

## EELS

Nahezu alle EELS-Messungen wurden in  $30^\circ$  und  $60^\circ$  spekularer Streuung aufgenommen ( $\theta_{in} = \theta_{out} = 30^\circ$  bzw.  $60^\circ$  zur Probennormalen). Primärenergien von 40, 80, 120 und 200 eV wurden eingesetzt je nachdem ob die Probe nur gemessen oder während der Messung auch geschädigt werden sollte. Typische Analysator-Transmissionsenergien waren 5 und 10 eV. Die thermische Breite des anregenden Elektronenstrahl lag bei 360 meV. Die elastisch gestreute Intensität wurde zur exakten Primärenergiebestimmung immer mitgemessen, da sie nicht über lange Zeiten stabil gehalten werden konnte (Variation bis zu 0.5 eV innerhalb der ersten Stunde nach Einschalten der Quelle).

## SPA-LEED

Der für SPA-LEED übliche Abstand der Probenoberfläche von der äußersten geerdeten Platte des Plattenstapels von 5–25 mm konnte mit dem verwendeten Manipulatorkopf nicht erreicht werden. Er betrug ca. 30 mm und lag damit knapp außerhalb des in der elektronischen Ansteuerung vorgesehenen Justierbereichs so daß aufgrund des Durchgriffs äußerer Felder in den Raum zwischen Kristalllinse und Probe eine Fokussierung des Elektronenstrahls nur in einer Richtung in befriedigender Weise erzielt werden konnte. Für das konventionelle optische LEED-System bestand diese Einschränkung nicht, da der geometrische Brennpunkt des Leuchtschirms weit genug vor seiner Halterung lag.

## NEXAFS

NEXAFS-Spektren am Synchrotron wurden in üblicher Weise mit Einfallswinkeln der Strahlung von  $0^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $45^\circ$  und  $70^\circ$  im Auger-Yield-Mode durchgeführt. Aufgrund des festen Winkels zum Detektor ( $40^\circ$ ) wurden die Auger-Elektronen unter  $40^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $5^\circ$  und  $30^\circ$  vom Analysator erfaßt, der zur Erzielung hoher Zählraten mit maximaler Transmissionsenergie (ca. 480 eV) betrieben wurde. Verwendete Monochromator-Spaltbreiten waren 50 und 100  $\mu\text{m}$ . Hierfür mußten nach jeder drastischen Strahländerung im Speicherring die Probenpositionen neu bestimmt werden. Das zur Normierung der Spektren nötige  $I_0$ -Signal des Monochromators war stark von adsorbierten Verunreinigungen strukturiert und wurde zu jedem Spektrum simultan aufgenommen (vgl. Abschnitt 3.1.2).

### Datenaufnahme und Analysator-Ansteuerung

Die Datenaufnahme bei den Labor-Messungen erfolgte mittels eines IBM-kompatiblen PC's über eine Meßkarte (PCI-20001C-1) der Fa. PCI Intelligent Instrumentation, Stuttgart, die mit einem Zähler- und einem 16-bit-DA-Wandler-Modul ausgestattet war. Über die 32 digitalen Ein-/Ausgabe-Kanäle des Carrier-Boards wurde ein Multiplexer angesteuert, der die zu zählenden Pulse des jeweiligen Analysators auf den Eingang des Zähler-Moduls legte. Der DA-Wandler erzeugte eine Steuerspannung 0–10 V auf die jeweils der Gesamtscanbereich des Analysators abgebildet wurde (GEA 21: 0–200 eV; EA 10/100: 0–2000 eV), resultierend in einer nominellen Genauigkeit der Nachweisenergie von 3 meV bzw. 30 meV.

Die Software (Programm eSPEC, letzte Version 2.31) wurde in weiten Teilen unter Borland Turbo Pascal 6.0 selbst erstellt. Dabei konnte auf im Institut seit mehreren Jahren entwickelte SPA-LEED-Meßprogramme zurückgegriffen werden. Die Meßwert-erfassung eines Prema-5000-Multimeters (für z.B. Probenvorspannung, Thermospannung, Pt100-Widerstand, ...), eines Keithley-Picoamperemeters (Kristallstrom) und eines Phillips-Frequenzzählers (Schwingquarzwaage) erfolgte vom Programm aus über eine IEEE 488-Schnittstelle.





# Kapitel 4

## Die Ausgangsflächen NaCl(100) und KCl(100)

In diesem Kapitel sollen die reinen, defektfreien Oberflächen der epitaktisch gewachsenen Alkalihalogenid-Filme charakterisiert und gegenübergestellt werden. Neben der Zusammenfassung bereits bekannter Ergebnisse anderer Arbeiten, die hauptsächlich für NaCl(100) vorliegen, besteht das Hauptinteresse darin, auch für die epitaktischen KCl(100)-Schichten im Kenntnisstand mit dem NaCl gleichzuziehen und durch den unmittelbaren Vergleich beider Salze ein geschlosseneres Bild aller wesentlichen intrinsischen Eigenschaften der Alkalihalogenid-Epi-Schichten zu erlangen.

Dazu werden im ersten Abschnitt Untersuchungen der elektronischen Struktur vorgestellt und im Zusammenhang mit Bandstruktur-Rechnungen und Messungen anderer Autoren diskutiert. Im zweiten steht dagegen die geometrische Struktur der KCl/NaCl(100)-Schicht und ihr Temperaturverhalten für Schichtdicken größer drei Monolagen im Vordergrund.

### 4.1 Bisherige Ergebnisse, eigene Messungen und Vergleich

Natriumchlorid und Kaliumchlorid kristallisieren wie die meisten Alkalihalogenide im kubisch flächenzentrierten (engl. *face centered cubic, fcc*) Raumgitter mit zweiatomiger Basis. Die Volumen-Brillouinzone des fcc-Gitters in Abbildung 4.1 zeigt hochsymmetrische Punkte und Richtungen. Insbesondere die Energiebänder von  $\Delta$ -Symmetrie enthaltende [001]-Richtung von  $\Gamma$  nach  $X$  ist für die vorliegende Arbeit von besonderem Interesse. Denn die zu ihr senkrechte Oberfläche stellt die einzige unpolare Fläche für die untersuchten stark ionisch gebundenen Alkalichloride dar, weshalb nur für diese Fläche epitaktische Schichten hoher Qualität erzielbar sind.

FÖLSCH gelang die Heteroepitaxie von NaCl auf Ge(100) mit hoher kristalliner Qualität und er konnte zeigen, daß diese dünnen Filme in ihren elektronischen Ei-

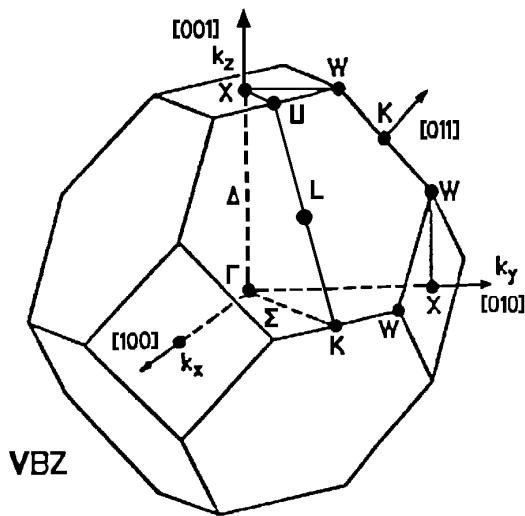


Abbildung 4.1: Die Volumen-Brillouinzone (VBZ) des kubisch flächenzentrierten (fcc) Gitters mit einigen hochsymmetrischen Punkten.

genschaften Spaltkristall-Oberflächen äquivalent sind [38]. Das heteroepitaktische System NaCl(100)/Ge(100) ist neben CaF<sub>2</sub>(111)/Si(111) eines der wenigen (Erd-)Alkalihalogenid/Halbleiter-Heterosysteme hoher kristalliner Güte und dementsprechend gut untersucht. Der Grund hierfür liegt in dem geringen Gittermisfit zwischen Substrat und Adsorbat; bei beiden Systemen in der Größenordnung 0.5 %.

Für das Wachstum zweier Materialien mit stark unterschiedlicher Gitterkonstanten wie KCl ( $a_{[001]} = 6.29 \text{ \AA}$ ) und NaCl ( $a_{[001]} = 5.63 \text{ \AA}$ ) aufeinander erwartet man eigentlich keine Epitaxie. Für KCl/Ge(100) mit gleich großem Misfit trifft dies auch zu, auf NaCl(100) gelingt dagegen ein langreichweitig geordnetes Wachstum mit eigener Gitterkonstanten [121]. Eine systematische SPA-LEED-Untersuchung des Wachstums zeigte dies allerdings nur für Schichtdicken größer als drei Monolagen [62]. Die Messungen implizieren ein Modell zum Ausgleich der Gitterfehlanspassung mithilfe von Stapelfehlertetraedern mit (111)-Gleitebenen [57], die für höhere Bedeckungen ( $\Theta > 3 \text{ ML}$ ) überwachsen werden (vgl. a. Abschn. 4.2).

Auch für andere Alkalihalogenid-Hetero-Systeme mit relativ großem Gittermisfit (NaCl/KCl(100) [121], AgCl/NaCl(100) [49], KBr/NaCl(100) [23], KCl/KBr(100) [92]) wird epitaktisches Wachstum berichtet. Offenbar ermöglicht die starke Ionizität der beiden Epitaxie-Partner und die damit verbundene äußerst schwache Richtungscharakteristik der Bindungen im Kristall Abstandsänderungen und Verschiebungen der Ionen gegeneinander ohne eine signifikante Erhöhung der inneren Energie des Festkörpers.

Die Beurteilung der gemessenen elektronischen Struktur dünner, epitaktischer Filme hinsichtlich ihrer Äquivalenz zu Spaltkristall-Oberflächen ist bislang nur für NaCl überzeugend gelungen [38]. Für die epitaktischen KCl-Schichten fehlt dieser Nachweis bisher. Für Volumenkristalle stehen zwar eine Vielzahl von Bandstruktur-Rechnungen mit den unterschiedlichsten Verfahren zur Verfügung (s. Referenzen in Tab. 4.1), jedoch keine vollständige winkel- und energieaufgelöste experimentelle Untersuchung. Im Fall

KCl–Bandstruktur						
Methode	APW	OPW	ISM	SC–HF	LCAO	Opt. Refl.
Referenz	[21]	[78]	[1]	[85]	[63]	[110]
	Energie [eV]					
Bandlücke ( $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$ )	6.30	6.50	6.69	8.70		8.69
VB–FWHM	0.82	0.48–0.87	0.78	2.58	1.52	
VB–ZD–FWHM	0.3–0.5				0.87	0.33 [104]
VB $X'_5(\Delta_5)$		-0.13	-0.15	-0.32		
VB $X'_4(\Delta_1)$		-0.39	-0.41	-0.98		
LB $X_3(\Delta'_2)$	7.52	8.66	8.18	10.57		
LB $X_1(\Delta_1)$	9.16	11.07	9.10	12.85		
LB $X_1(\Delta_1)$	10.65	16.20	10.54	17.65		
LB $\Gamma'_{25}$	9.02	11.84	9.28	14.25		
LB $\Gamma_{12}$	9.43	14.39	9.54	15.65		
LB $X_2(\Delta_2)$	10.11	16.71	10.11	17.59		

Tabelle 4.1: Einige Ergebnisse verschiedener Bandstruktur–Berechnungen für KCl und einer optischen Reflexionsmessung. Energien der Symmetriepunkte sind relativ zur Valenzbandoberkante ( $\Gamma_{15}$ ) angegeben. (APW: *Augmented Plane Wave*; OPW: *Orthogonalized Plane Wave*; ISM: *Intersecting Sphere Model*; SC–HF: *Self–Consistent Hartree–Fock*; LCAO: *Linear Combination of Atomic Orbitals*)

von NaCl führte eine solche zu erheblichen Korrekturen der bis dahin nur berechneten Bandstruktur [60].

Von den in Tabelle 4.1 aufgeführten Rechnungen sind insbesondere die nach dem *Intersecting Sphere Model* (ISM) von ANTOCI und MIHICH [1] durchgeführte als die jüngste und die von LIPARI und KUNZ [85] nach einem selbstkonsistenten Hartree–Fock–Verfahren mit den plausibelsten Ergebnissen im Valenzband–Bereich von Bedeutung. Sowohl die Bandlücke als auch die Valenzband–Dispersion, die Cl 3s–Bindungsenergie und die in der Tabelle nicht aufgeführte Elektronenaffinität von  $\chi=0.3$  eV liegen sehr nahe an experimentellen Werten, die auch mit denen der vorliegenden Arbeit vergleichbar sind. LIPARI und KUNZ erreichten dies allerdings erst durch Hinzunahme von Korrekturen, die Elektron–Elektron–Wechselwirkungen berücksichtigen. Auffällig unter den verschiedenen Verfahren ist weiterhin die gute Übereinstimmung im Leitungsband–Bereich der ISM–Methode mit dem APW–Verfahren von DECICCO [21]. Insgesamt scheinen die Leitungsband–Daten allerdings nicht sehr verlässlich zu sein, da sie eine uneinheitliche energetische Reihenfolge aufweisen.

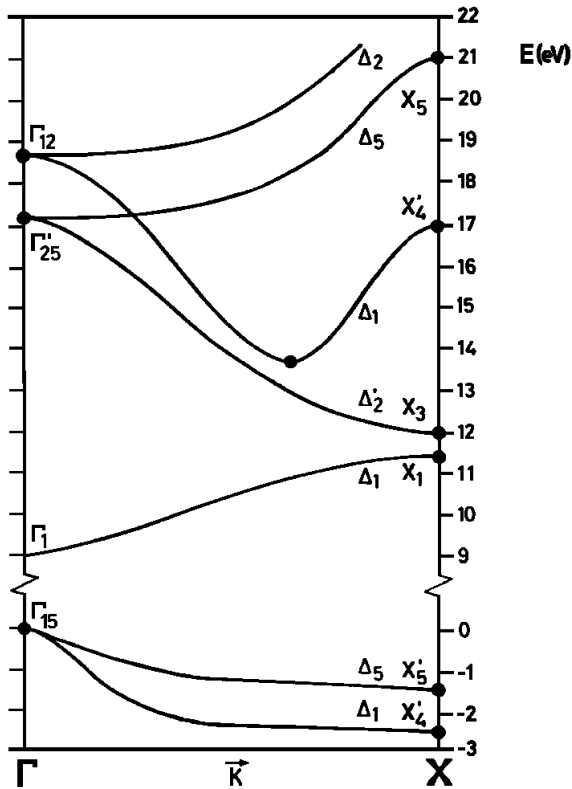
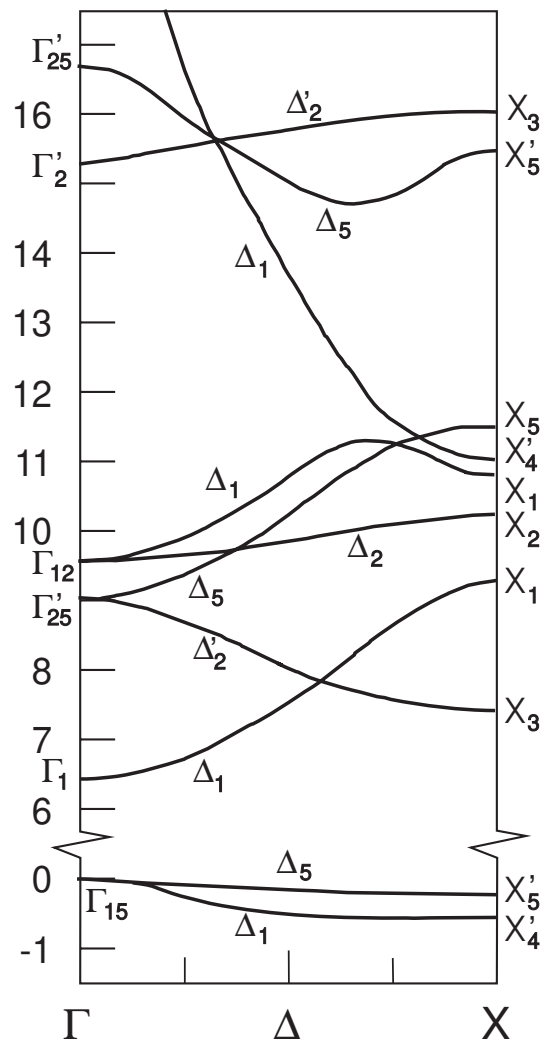


Abbildung 4.3: Ergebnis einer Bandstrukturrechnung für KCl von DEICICCO [21] mittels APW-Methode berechnet. Aufgetragen ist die Energie in eV gegen den reziproken Gittervektor in [100]-Richtung.

Abbildung 4.2: Experimentell von HIMPSEL und STEINMANN [60] ermittelte NaCl-Bandstruktur in [100]-Richtung mit teilweise drastischen Korrekturen einer Berechnung von PAGE und HYGH [97].



Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Photoemissions–Untersuchungen lassen jedoch auch bei fester Photonenenergie und Meßgeometrie im Fall von KCl eine eindeutige Identifizierung aller auftretenden Emissionen im Rahmen der bekannten Bandstruktur zu.

Abbildung 4.4 zeigt die UP–Spektren einer 5 Monolagen dicken epitaktischen NaCl–Schicht auf Ge(100), jeweils angeregt mit He(I)– und He(II)–Strahlung. Aufgrund der höheren Nachweistiefe der He(I)–angeregten Photoelektronen ist im oberen Spektrum die Germanium–Valenzbandkante noch sichtbar, so daß eine Energieeichung bezüglich dieser vorgenommen werden kann. Alle übrigen auftretenden Strukturen können NaCl–Emissionen zugeordnet werden. Die prägnante Doppelpeak–Struktur (*VB*) kann mit direkten Emissionen aus  $\Delta_1$ – und  $\Delta_5$ –Valenzbändern am  $X'_4$ – respektive  $X'_5$ –Punkt identifiziert werden (vgl. Bandstruktur Abb. 4.2). Alle übrige Intensität links davon (*Sek.*, *WS*) ist von inelastischen Streuprozessen und einer Modulation der Intensität einer freien Elektronen–Parabel durch die Zustandsdichte der  $\Delta_1$ –Leitungsbander bestimmt.<sup>1</sup> So repräsentieren die beiden kleinen mit *WS* gekennzeichneten Peaks die Punkte hoher Zustandsdichte eines  $\Delta_1$ –Leitungsbandes in seinem Minimum und am  $X'_4$ –Punkt (sog. wahre Sekundärelektronen). Ihre energetische Lage ist unabhängig von der Anregungsenergie, da sie alle Anfangszustands–Information verloren haben, Sie sind im He(II)–angeregten Spektrum nicht mehr sichtbar.

Dafür können jetzt aufgrund der höheren Energie auch Elektronen aus atomartigen Cl 3s–Zuständen angeregt werden. Interessant ist die stark verminderte Emission aus dem  $\Delta_1$ –Valenzband ( $X'_4$ ). Dies läßt sich als starke Energieabhängigkeit des mikroskopischen Anregungsquerschnitts interpretieren. Energieabhängig unterschiedliche Wirkungsquerschnitte treten im Prinzip bei allen Emissionen beider hier untersuchten Salze auf. Soll eine Kurvenanpassung eines Spektrums vorgenommen werden, wie für das He(II)–Spektrum durchgeführt, so sind für Peaks unterschiedlicher Anfangszustände im allgemeinen unterschiedliche relative Intensitäten der in der Gasentladung vorhandenen Satelliten–Resonanzen anzunehmen. Der Fit in Abbildung 4.4 paßt das gemessene Spektrum aufgrund der Berücksichtigung von He(II)–Satelliten–Strahlung und eines zusätzlichen, bislang nicht diskutierten Peaks perfekt an. Als Fitkomponenten wurden symmetrische Gauß–Profile mit einem asymmetrischen, integralem Untergrund gewählt, die Halbwertsbreite der beiden Valenzbänder wurde identisch gehalten.

Der zusätzliche Peak (*T*) knapp 8 eV unterhalb des Valenzbandes repräsentiert charakteristische Energieverluste der Valenzband–Photoelektronen und stellt die Schwelle für Elektron–Elektron–Streuung dar. Sein energetischer Abstand zum VB entspricht der Anregungsenergie des NaCl–Exzitons (vgl. EELS–Spektren Abb. 4.6 und Tab. 4.2), das dem eigentlichen Valenz–Leitungsband–Übergang vorgelagert ist. So ist die An-

---

<sup>1</sup>Die Intensität ganz links, abgesetzt von der dominanten Struktur, kommt aufgrund der Erzeugung von Sekundärelektronen im Spektrometer zustande und hat somit nichts mit dem eigentlichen Spektrum der Probe zu tun.

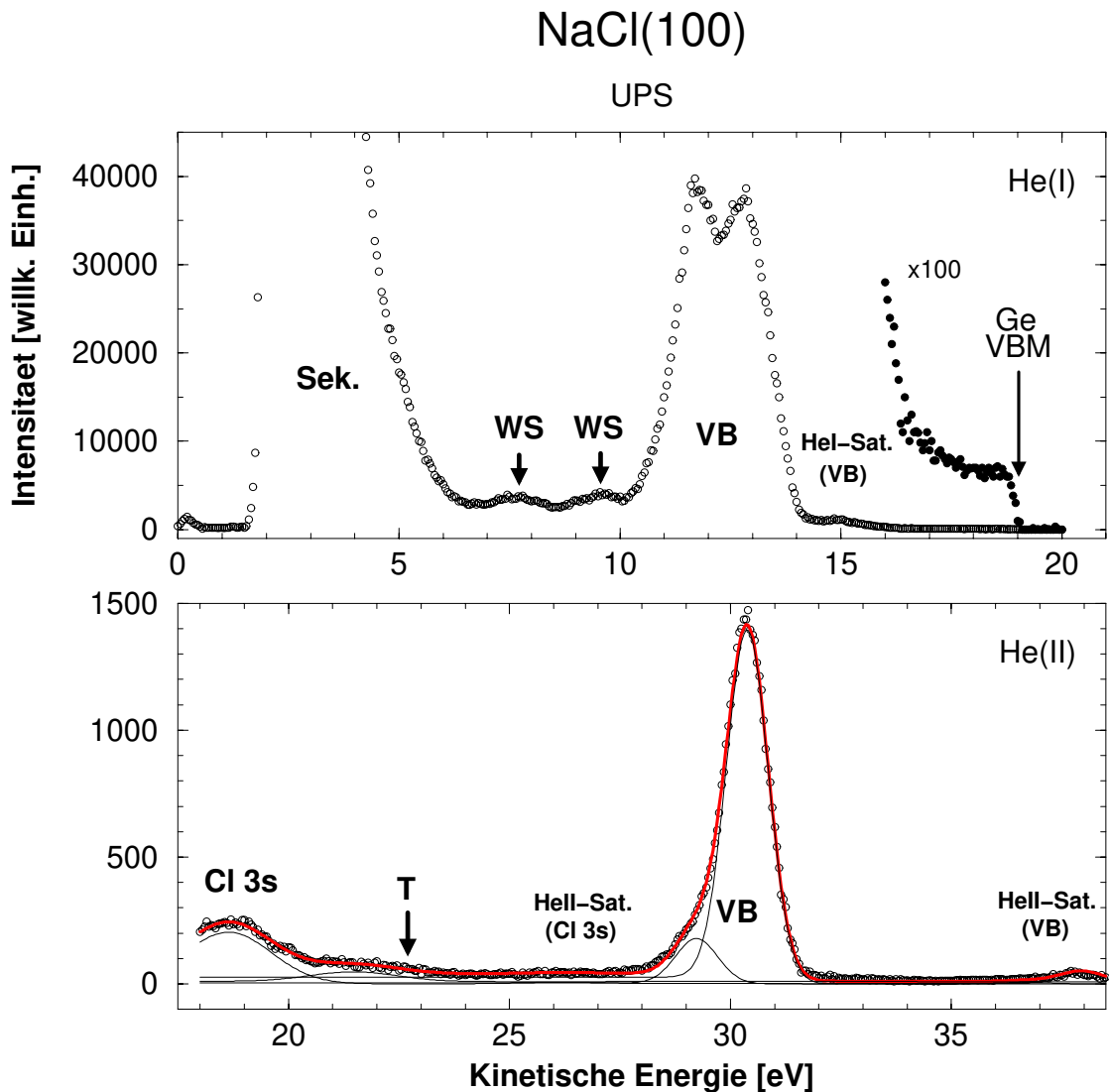


Abbildung 4.4: UPS-Spektren der epitaktischen NaCl(100)-Fläche oben angeregt mit He(I)-, unten mit He(II)-Strahlung. Die Schichtdicke beträgt ca. 5 ML. Im He(I)-Spektrum wurde die Probe auf ein negatives Potential von 2.0 V gelegt um die Einsatzkante sichtbar zu machen. Erläuterungen zu den auftretenden Strukturen im Text.

passung mit einem Gauß-Peak endlicher Halbwertsbreite hier zwar physikalisch nicht korrekt, aber es wird das richtige numerische Ergebnis erhalten.

Die aus der Betrachtung der elektronischen Struktur des NaCl gewonnenen Erkenntnisse lassen sich nun in einfacher Weise auf die in Abbildung 4.5 dargestellten UP-Spektren des epitaktischen KCl-Films (Schichtdicke ca. 4 ML) übertragen. Auffällig ist das augenscheinliche Fehlen einer Doppelpeak-Struktur in der Valenzband-Emission. Allerdings ist eine leichte Asymmetrie zu erkennen, die sich in Spektren verschiedener Schichten zum Teil reproduzierbar zeigte. Nach den zur Verfügung ste-

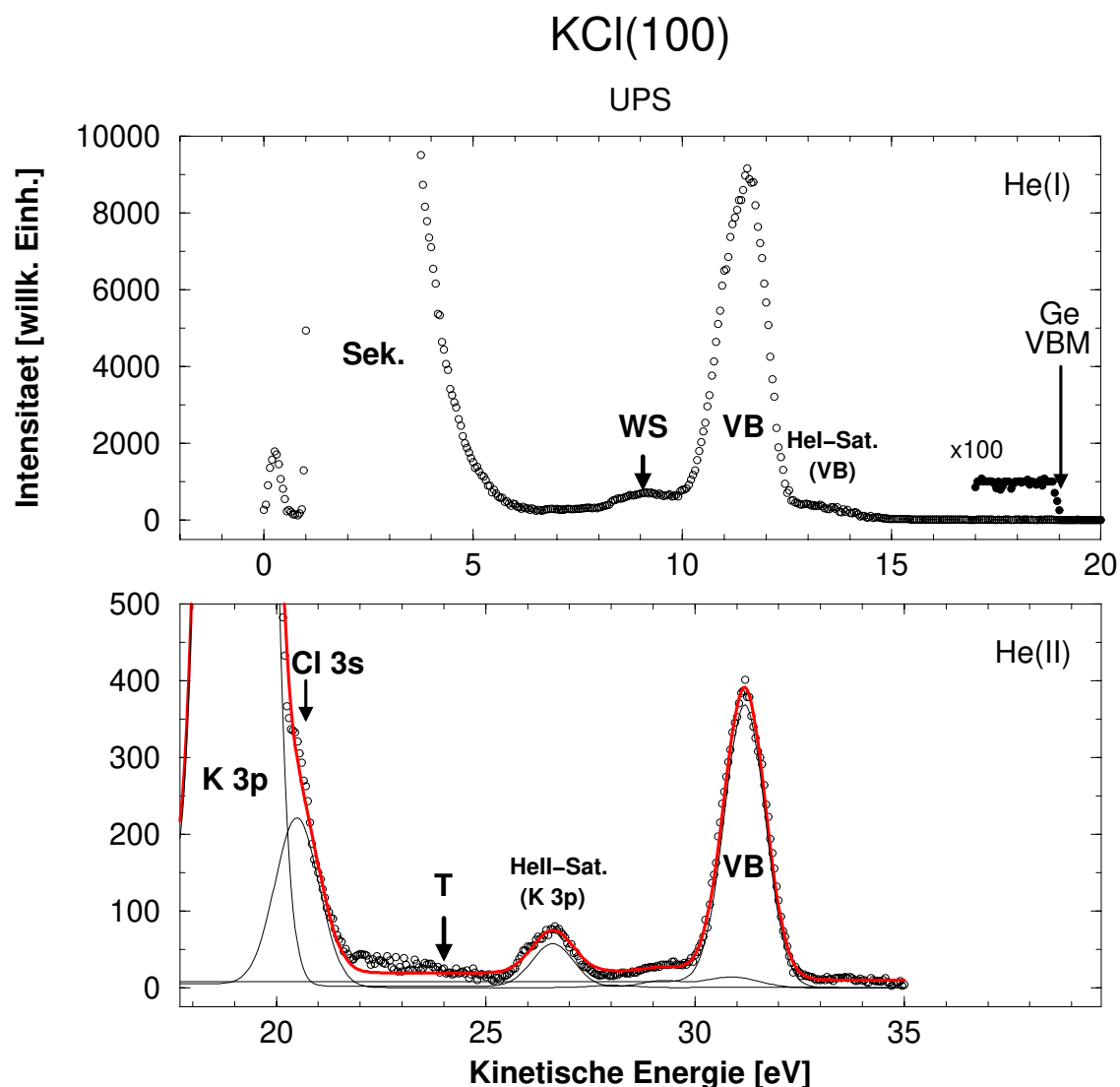


Abbildung 4.5: UPS-Spektren der epitaktischen KCl(100)-Fläche oben angeregt mit He(I)-, unten mit He(II)-Strahlung. Die Schichtdicke beträgt ca. 4 ML, Substrat 5 ML NaCl(100). Bei beiden Spektren befand sich die Probe auf einem Potential von  $-2.0$  V.

henden Bandstrukturechnungen (Tab. 4.1, Abb. 4.3) sollte eine etwaige Aufspaltung des aus Cl 3p-Atomorbitalen gebildeten Valenzbandes auch eher gering (0.2–0.7 eV) sein. Aus der vorliegenden Messung kann auf eine maximale, etwaige Aufspaltung von 0.5–0.6 eV geschlossen werden (Anpassung mit zwei Gauß-Profilen gleicher Halbwertsbreite).

Die Sekundärelektronen-Emissionen im He(I)-Spektrum (*Sek.*, *WS*) sind in gleicher Weise wie beim NaCl zu interpretieren. Allerdings zeigt sich hier zum einen nur eine Struktur "wahrer Sekundärer", zum anderen muß eine Zuordnung zunächst als fragwürdig angesehen werden. Sowohl die Rechnungen von DECICCO [21] als auch

die von ANTOCI und MIHICH [1] weisen ein Maximum im Verlauf des zweiten  $\Delta_1$ -Valenzbandes von  $\Gamma_{12}$  nach  $X_1$  und eine hohe Zustandsdichte am  $X_1$ -Punkt selbst auf. Energetisch unterscheiden sich diese Punkte voneinander nur um ca. 0.5 eV, so daß auch eine gemeinsame Emission aus ihnen mit den Messungen verträglich ist. Ihre aus den Rechnungen erhaltene energetische Lage ist verglichen mit der aus den Messungen extrahierbaren Endzustandsenergie bezüglich der Valenzband-Oberkante  $\Gamma_{15}$  von

$$E_{f,WS}^{\Gamma_{15}} = 17.2 \pm 0.2 \text{ eV}$$

auch unter Berücksichtigung der tatsächlichen Bandlücke viel zu klein. Sehr nahe am experimentell ermittelten Wert liegen dagegen die Ergebnisse von KUNZ [78] und LIPARI und KUNZ [85] von 16.2 bzw. 17.65 eV (vgl. Tab. 4.1).

Im He(II)-angeregten Spektrum sticht neben der unverändert erscheinenden VB-Emission eine überaus starke Intensität von K 3p-Photoelektronen hervor, die die verhältnismäßig schwache Cl 3s-Emission fast vollständig überdeckt. Ihr Wirkungsquerschnitt ist für die He(II)-Satellitenlinien von 48.38 eV, 51.0, 52.3 und 53.0 eV noch so groß, daß eine beträchtliche Intensität in der Bandlücke unterhalb der obersten Valenzbänder in der Größenordnung von rund einem Drittel der integralen VB-Intensität gebildet wird. Die Bindungsenergie relativ zur KCl-Valenzband-Oberkante kann zu

$$E_{B,K3p}^{\Gamma_{15}} = 13.6 \pm 0.2 \text{ eV}$$

bestimmt werden, die des Cl 3s Bandes zu

$$E_{B,Cl3s}^{\Gamma_{15}} = 12.1 \pm 0.3 \text{ eV.}^2$$

Die Schwelle für Elektron-Elektron-Streuung (Exzitonen-Anregung)  $T$  erscheint für KCl zwischen 7.0 und 7.5 eV, ganz im Einklang mit eigenen EELS-Messungen (vgl. Abb. 4.6 u. Tab. 4.2). Auf eine explizite Anpassung wurde hier aus Stabilitätsgründen verzichtet.

### EELS-Messungen

Zur weiteren Charakterisierung erfolgte die Aufnahme von Elektronen-Energie-Verlust-Spektren. Hierbei stand neben der energetischen Lage der unbesetzten Zustände insbesondere die experimentelle Bestimmung der Bandlücke und etwaiger Zustände in ihr im Vordergrund. Die Abbildung 4.6 zeigt die mit Primärenergien von 120 bzw. 40 eV in  $60^\circ$  spekularer Streuung erhaltenen Spektren für NaCl und KCl bei Raumtemperatur. Die stark unterschiedliche relative Verlustintensität ist nicht materialspezifisch, sondern durch die Wahl unterschiedlicher Analysator-Passenergien bedingt (NaCl: 5 eV, KCl: 10 eV).

---

<sup>2</sup>Der vergleichsweise große Fehler der drei letztermittelten Energien beruht in erster Linie auf der unsicheren Bestimmung der VB-Kante  $\Gamma_{15}$ , bei der zu entscheiden ist "wo ist noch Emission und wo nicht mehr" bzw. "wie breit ist ein Gauß-Profil auf seiner Grundlinie".



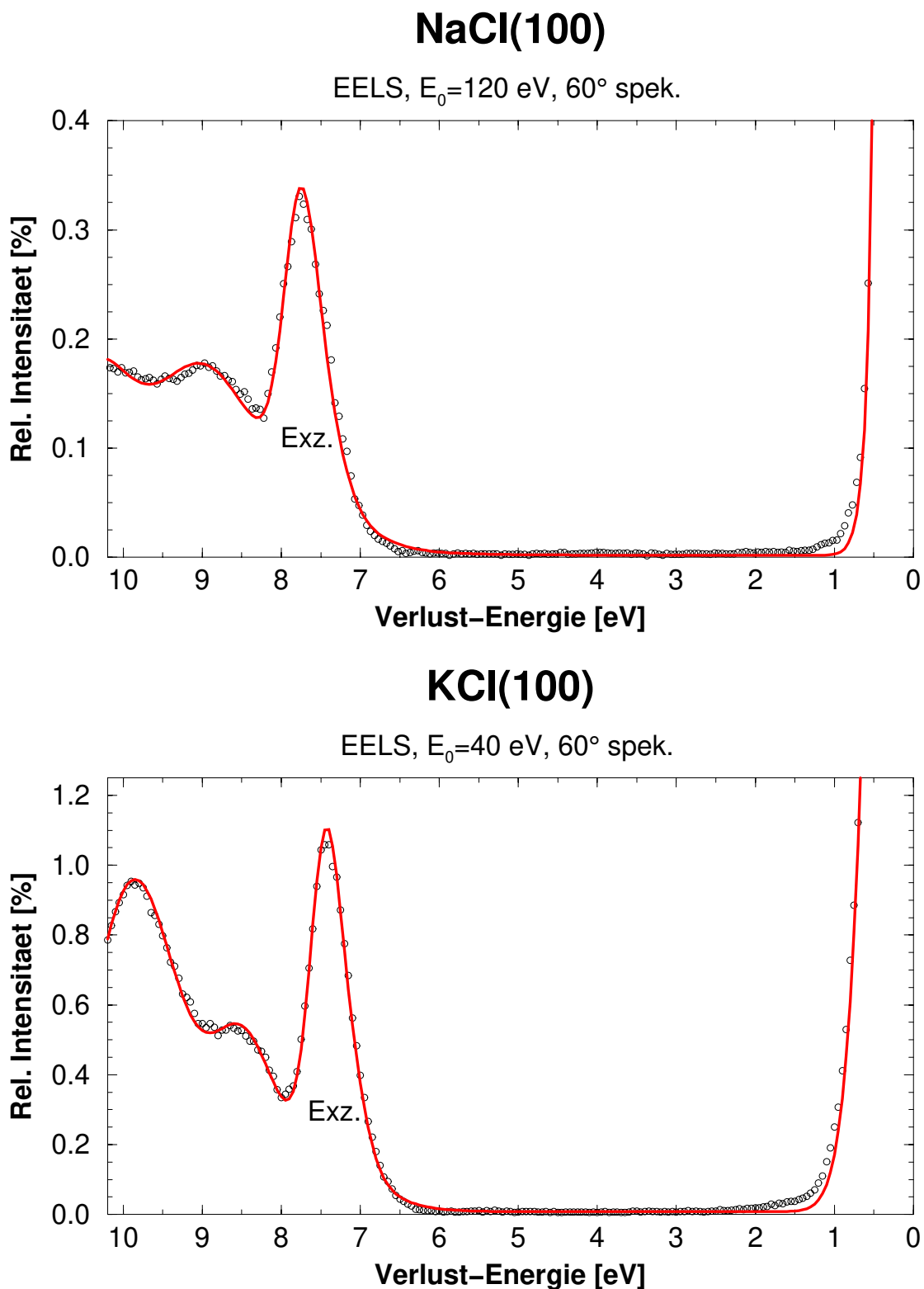


Abbildung 4.6: EEL-Spektren der epitaktischen Alkalichlorid(100)-Oberflächen mit Primärenergien von 120 eV und 40 eV in jeweils  $60^\circ$  spekularer Streuung bei 310 K.

Die Spektren beider Salze weisen eine äußerst geringe Streu-Intensität im unmittelbar links an den elastischen Peak angrenzenden Bereich auf. Dies demonstriert auf überzeugende Weise die Nichtexistenz von Zuständen signifikanter Dichte in der Bandlücke, wie sie für hinreichende Punktdefekt-Konzentrationen auftreten, und damit die hohe kristalline Güte der Epi-Schichten in elektronischer Hinsicht. Die erste in beiden Spektren auftretende auffällige Verluststruktur kann aufgrund ihrer energetischen Lage und Schärfe der Anregung eines Exzitons am  $\Gamma$ -Punkt zugeordnet werden, das sowohl aus elektronischen Verlust-Spektren [20, 19] als auch aus optischen Absorptionsmessungen [90, 110, 126] bekannt ist. Wie für Ionenkristalle mit abgeschlossenen Elektronenschalen üblich, ist sein Charakter als nicht rein Frenkel-artig anzusehen. Die starke interatomare Wechselwirkung im ionischen Alkalihalogenid-Gitter läßt die Anregungsenergie über mehrere Gitterkonstanten verschmieren, so daß auch Eigenschaften des Mott-Wannier-Typs berücksichtigt werden müssen [54].

Die zu höheren Verlust-Energien hin folgende Anregung ist direkten Valenz-Leitungsband-Übergängen  $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$  zuzuordnen und repräsentiert so die Bandlücke des Festkörpers. Vergleicht man jedoch die energetische Lage des Bandübergangs und des vorgelagerten Exzitons mit Messungen an Spaltkristallen anderer Autoren, so stellt man für die Epitaxieflächen geringere Anregungsenergien fest. Tabelle 4.2 stellt die ermittelten Zahlenwerte zusammen.

Bandlücke und Exziton am $\Gamma$ -Punkt [eV]				
NaCl		KCl		Referenz
Gap	Exziton	Gap	Exziton	
8.9	7.65	8.4	7.35	Diese Arbeit
9.0	7.75	8.7	7.66	ROESSLER [110]
	7.71 7.82		7.66 7.55	MIYATA [90] TOMIKI [126]

Tabelle 4.2: Aus eigenen Messungen an epitaktischen Filmen ermittelte Bandlücken und Exziton-Anregungsenergien im Vergleich mit den Ergebnissen optischer Messungen an NaCl- und KCl-Spaltkristallen. Zwei Werte für die Exzitonen-Energie stellen die experimentelle Auflösung der  $j$ -Aufspaltung am  $\Gamma$ -Punkt dar. Alle Daten wurden bei Raumtemperatur ( $300 \pm 5$  K) gemessen.

Auffällig ist die scheinbar konstante Differenz zwischen den Energien des Exzitons und des Bandübergangs von  $-0.1$  eV für NaCl und  $-0.3$  eV für KCl zu den Einkristall-Daten. Obwohl die Bandlücken-Werte dabei wesentlich weniger genau bestimmt sind als die Anregungsenergien der Exzitonen, ist diese Beobachtung durchaus schlüssig, wie die nachfolgende Betrachtung zeigt.

In einem einfachen Bild läßt sich die Elektron–Loch–Wechselwirkung eines Exzitons als ein durch die Gitterpolarisation modifiziertes Coulomb–Potential beschreiben. Durch Einführung einer Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  des Kristalls und reduzierter und Gesamtmasse  $\mu$  und  $M$  für die effektiven Massen von Elektron und Loch ergibt sich aus einer zeitunabhängigen Schrödinger–Gleichung für die Exzitonen–Energieniveaus relativ zur Valenzband–Oberkante [45]:

$$E_n = E_g - \frac{1}{2} \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar)^2} \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M}, \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

(Hierin beschreibt der letzte Term die kinetische Energie des Schwerpunkts.) Damit ist die Exzitonen–Energie auf einfachste Weise mit der Energie der Bandlücke  $E_g$  verknüpft. Änderungen der Bandlücke verschieben in gleichem Maße auch die Exzitonen–Energien. In diesem Bild ist der für beide Größen beobachtete identische Abstand zu den Messungen anderer Autoren an Einkristallen verständlich. Unklar ist zunächst jedoch warum die epitaktischen Filme bei sonst zu Volumen–Kristallen äquivalenten elektronischen Eigenschaften eine verringerte Bandlücke aufweisen. Hochauflösende EELS–Messungen von COX zeigen, daß die Anregung von Oberflächen–Exzitonen auf NaCl(100)–Spalkristallen mit der Energie des Volumen–Wertes erfolgt [19]. Eine Verringerung der Bandlücke aufgrund einer möglichen Relaxation des Ionen–Gitters an der Oberfläche ist daher ausgeschlossen.

Eine Interpretation im Zusammenhang mit Fehlordnungseigenschaften der Epischichten scheint hingegen naheliegender. LCAO–Rechnungen von KISIEL einer 8 Monolagen dicken NaCl–Schicht zeigen bei starken Störungen des Kristall–Gitters ein zusätzliches Band besetzter Zustände rund 2 eV oberhalb des Valenzbandes über den Bereich der gesamten Brillouinzone [71]. Selbst bei sehr schwachen Störungen tritt noch eine signifikante Verbreiterung des Valenzbandes auf. Die damit verbundenen Verringerungen der Bandlücke sollten ebenfalls zu kleineren Exzitonen–Anregungsenergien führen. Mögliche Ursachen solcher Störungen bei den hier untersuchten epitaktischen Filmen können für NaCl und KCl durchaus von unterschiedlicher Natur sein. NaCl wächst auf Germanium mit praktisch derselben Gitterkonstanten auf. Substrat–Stufen der Höhe  $a_0/4$  können leicht durch elastische Verzerrungen des NaCl–Films (*Carpet–Mode* [114, 115]) ausgeglichen werden, deren Einfluß auf die Oberflächen–Morphologie schon ab der dritten Monolage stark abnimmt. Bei der hier untersuchten acht Lagen dicken Schicht sollte ein solcher keine wesentliche Rolle mehr spielen. Viel wahrscheinlicher erscheint es hingegen, daß Fehler wie Leerstellen und Korngrenzen, die während des Wachstums unweigerlich in den Film eingebaut werden, durch den nachfolgenden Temperschritt nicht vollständig ausgeheilt werden konnten.

Anders ist dagegen die Situation beim KCl, das als ebenfalls dünner Film auf NaCl aufgedampft wird. Hier liegt von vornherein eine drastische Gitter–Fehlanpassung von rund 10 % vor. Überraschend ist dabei, daß überhaupt ein epitaktisches Wachstum erfolgen kann. Der eingangs erwähnte Ausgleich der Gitter–Fehlanpassung mithilfe

von Stapelfehlertetraedern mit Gleitebenen in [111]-Richtung (*Stacking Fault Model* [57]) findet innerhalb der ersten drei Lagen statt. Dieser im Vergleich zu Volumen-KCl gestörte Bereich rekristallisiert zwar durch nachfolgend deponierte Lagen [62], die Qualität der resultierenden Oberfläche, selbst einer sechs Lagen dicken Schicht wie im vorliegenden Fall, reicht jedoch bei weitem nicht an die der darunterliegenden NaCl-Schicht heran. Die um 0.3 eV verringerte Bandlücke des KCl-Films (gegenüber 0.1 eV für NaCl) bestätigt dies. Die im nächsten Abschnitt vorgestellten SPA-LEED Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Schichtqualität demonstrieren die Existenz einer hohen Anzahl struktureller Defekte an den KCl-Oberflächen bei Raumtemperatur, wie sie hier gemessen wurden.

## 4.2 SPA-LEED-Untersuchungen zur KCl-Epitaxie

Im Gegensatz zur Epitaxie von Natriumchlorid auf Ge(100), die bereits seit längerer Zeit umfassend mit verschiedenen Methoden untersucht und optimiert ist [37, 24, 38, 114, 115], gibt es zur KCl-Epitaxie auf epitaktischem NaCl(100) bislang nur die allerersten Untersuchungen von STOCK [121], der die Existenz einer langreichweitigen Ordnung nachweisen konnte, und eine eingehendere Untersuchung mittels hochauflösendem SPA-LEED von HOMANN, die im wesentlichen vier unterschiedliche, im folgenden kurz beschriebene Wachstumsphasen zeigte [62].

Im Submonolagenbereich sind bei einer Temperatur von 170 K im Beugungsbild an den auf NaCl-Positionen befindlichen Grundstruktur-Reflexen Satelliten erster und zweiter Ordnung zu beobachten. Ihre Position bei 10 % bzw. 20 % NaCl-Brillouinzone entspricht dem Gittermisfit zwischen NaCl und KCl. Unter Zuhilfenahme rasterkraftmikroskopischer Untersuchungen konnte ihr Auftreten auf eine Korrugation der Inseleoberflächen zurückgeführt werden.

Im Bedeckungsbereich einer Monolage wächst die Schicht im sogenannten *Floating Mode* ([55]), auch hier treten Satellitenreflexe auf. Die im Rahmen der kinematischen Näherung durchgeführte Reflexprofil-Analyse ergab eine Korrugation von 0.2 Å.

Schichten der Dicke 2–3 Monolagen weisen dagegen keine Satelliten mehr auf. Stattdessen sind Grundstruktur-Beugungsreflexe bei 75 % NaCl-BZ beobachtbar, nicht bei 90 %, wie für ein Wachstum mit der Volumen-Gitterkonstanten zu erwarten wäre. Die Analyse führt zu einem Modell, das den Ausgleich der Gitterfehlanpassung beider Alkalihalogenide über Stapelfehler der (111)-Gleitebenen und das Auftreten von Stufenhöhen von einem Drittel des KCl-(100)-Netzebenen-Abstandes beschreibt (*Stacking-fault Model*) [57].

Schon wenig oberhalb von 3 Monolagen zeigen sich weitestgehend relaxierte Schichten. KCl wächst mit seiner Volumen-Gitterkonstanten, die Morphologie der Oberfläche ist jedoch von einer Vielzahl von Drittelstufen beeinflusst, die offensichtlich von der darunterliegenden Stapelfehler enthaltenden Zwischenschicht induziert werden.

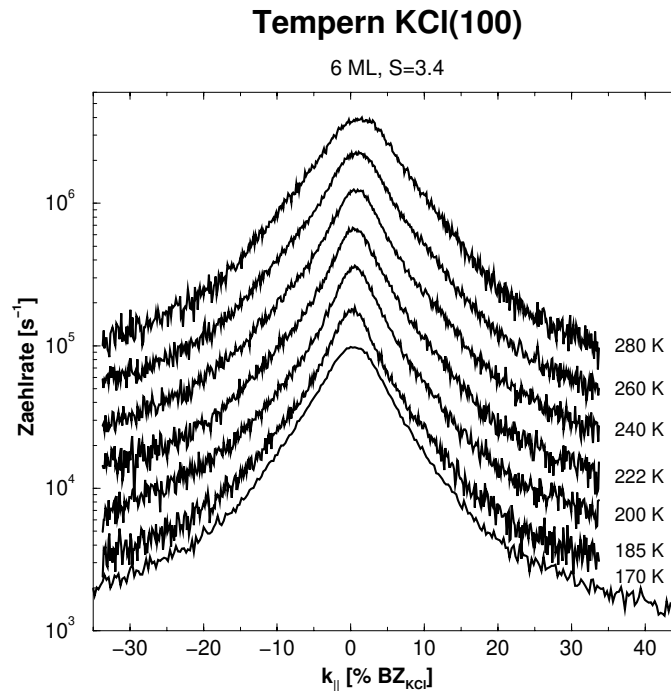


Abbildung 4.7: Reflexprofile des (00)-Reflexes einer 6 ML dicken KCl(100)-Schicht auf NaCl(100), Phase  $S_{KCl} = 3.4$ , nach Temperung auf verschiedene Temperaturen. Aufgetragen ist die Zählrate gegen den reziproken Gittervektor in % Brillouinzone. Alle Scans wurden bei 170 K aufgenommen.

Wie HOMANN weiter feststellte, ließen sich Schichten geringster lateraler Rauigkeit für Bedeckungen ab 3 Monolagen und Aufdampftemperaturen von 190 K erhalten. Unklar blieb jedoch der Einfluß einer Temperbehandlung auf die Qualität der Schichten. Während STOCK Temperungen seiner KCl-Filme in gleicher Weise wie für NaCl durchführte [121], sah HOMANN Hinweise darauf, daß schon geringe Erhöhungen der Temperatur zu einer Schädigung der Schicht führen. Eine Klärung dieses Verhaltens ist jedoch durchaus notwendig, denn für die angestrebten eigenen Untersuchungen zur Adsorption an KCl bei Raumtemperatur sollte die Morphologie der Oberfläche eine nicht unwesentliche Rolle spielen.

Aus diesem Grund wurden Reflexprofile der spekulär gestreuten Intensität einer bei 160 K aufgedampften 6 ML dicken, epitaktischen KCl-Schicht aufgenommen. Zwischen den einzelnen Messungen, die alle bei 170 K durchgeführt wurden, wurde die Probe sukzessive auf bis zu 300 K getempert. Abbildung 4.7 zeigt die so erhaltenen 1D-Scans bei einer Energie von 48.1 eV, respektive Phase von  $S = 3.4$ .

Trägt man die aus den Messungen ermittelte Halbwertsbreite in Prozent Brillouinzone gegen die Temperatur auf, so zeigt sich der in Abbildung 4.8 dargestellte Verlauf. Ein Minimum der Halbwertsbreite und somit maximale Größe der lateral geordneten

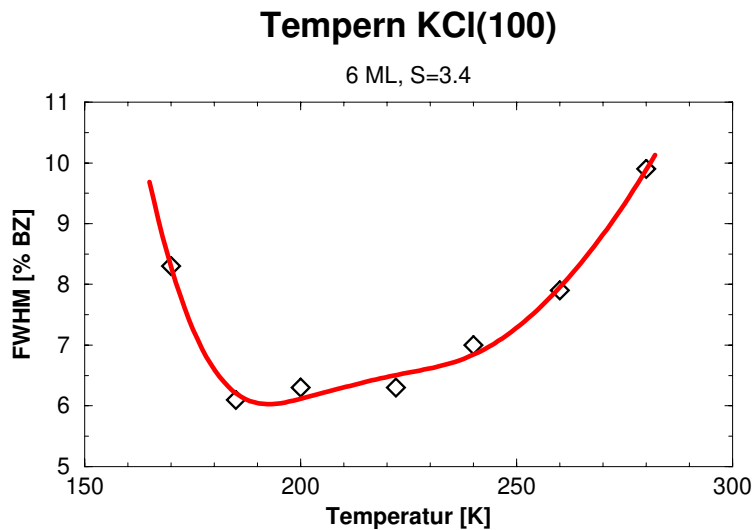


Abbildung 4.8: Entwicklung der (00)-Reflex-Halbwertsbreite einer 6 ML dicken KCl-Schicht mit der Temperatur. Die durchgezogene Linie dient nur der besseren Orientierung.

Bereiche ergibt sich für Temperaturen um 200 K, darüber steigt sie bis auf ca. 10 % BZ an. Eine weitere Erhöhung findet im untersuchten Temperaturbereich bis 400 K nicht statt. Messungen, die an bei 300 K deponierten Schichten durchgeführt wurden, ergeben Halbwertsbreiten von ebenfalls 10 %. Da hierbei auch keine Änderungen des Ordnungscharakters auftraten (Rekonstruktionen, Satellitenreflexe), können bei tiefen Temperaturen aufgedampfte und anschließend getemperte Schichten gegenüber den bei 300 K präparierten Schichten gleicher Dicke als äquivalent angesehen werden.

Der Sättigungswert der Halbwertsbreite von rund 10 % läßt auf eine mittlere Größe der geordneten Bereiche von 10 KCl-Gitterkonstanten schließen. Dies kann selbst bei dieser Schichtdicke noch als Einfluß des NaCl(100)-Substrats verstanden werden. Die für KCl-Bedeckungen im Submonolagenbereich ermittelten vertikalen Modulationen der Morphologie mit einer Periodizität von 10 Gitterkonstanten (s.o.) lassen sich als Einrastbedingung eines kommensurablen Wachstums interpretieren. Sie ist für  $10 \times 10$  KCl-Moleküle auf  $11 \times 11$  NaCl-Molekülen gegeben. Dieses Wachstum scheint sich bei Raumtemperatur auch für dicke Schichten bis an die Oberfläche fortzusetzen. Offenbar wird der durch den Einbau von Stapelfehler-Tetraedern in der Zwischenschicht erzielte Ausgleich der Gitterfehlanpassung zwischen NaCl und KCl durch die Temperaturerhöhung wieder zerstört. Daß hierbei keine Satellitenreflexe wie im Submonolagenbereich beobachtet werden können, läßt sich mit dem Fehlen einer deutlichen Korrugation der Oberfläche erklären und ist im Grunde genommen nicht erstaunlich. Auch für den epitaktischen NaCl-Film auf Ge(100), der Viertelstufen des Germaniums im *Carpet Mode* überwächst, treten die elastischen Verzerrungen für größere Schichtdicken weniger deutlich hervor [115]; durch geringe vertikale Abstandsänderungen von Lage zu Lage kann die Korrugation an der Oberfläche minimiert werden.

# Kapitel 5

## Adsorption auf defektarmen Flächen

In diesem Kapitel werden UPS- und EELS-Messungen verschiedener Salicylsäure-Bedeckungen auf den reinen, nahezu defektfreien Alkalihalogenid-Oberflächen vorgestellt. Während zur Adsorption auf NaCl(100) bereits erste Ergebnisse früherer Arbeiten vorliegen [3, 86], stellen die Untersuchungen am Salicylsäure-Adsorbat auf epitaktischem KCl(100) die ersten dieser Art dar. Wegen des im Vergleich zu sonst typischen oberflächenphysikalisch untersuchten Adsorbat-Systemen “exotischen” und komplexeren Moleküls wird sich zunächst mit seinen Eigenschaften befaßt.

### 5.1 Das Adsorbatmolekül Salicylsäure

Salicylsäure ist eine seit mehr als 150 Jahren bekannte chemische Verbindung, deren medizinische Wirksamkeit gegen Schmerzen, Fieber und Rheumatismus und bakterienhemmende Wirkung sie rasch zu einem wichtigen Heilmittel und wirtschaftlich bedeutenden Produkt machte.<sup>1</sup> Ihr natürliches Vorkommen in der Rinde des Weidenbaums (lat. *salix alba*) und des Spierstrauchs (lat. *spiraea ulmaria*) gaben ihr ihre Trivialnamen (Salicyl-, Spirsäure, u.ä.), ihr systematischer Name lautet 2-Hydroxy-Benzoessäure.[134]

Trotz ihrer medizinischen und wirtschaftlichen Bedeutung sind in der Literatur vergleichsweise wenige experimentelle Untersuchungen und Daten enthalten. Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die verfügbaren wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Salicylsäure und nennt weitere Quellen.

Die Molekül-Struktur der freien, nicht dissoziierten Salicylsäure weist gegenüber

---

<sup>1</sup>In den USA werden jährlich rund 2 Mrd. US\$ an Schmerzmitteln umgesetzt, die Salicylsäure oder ihre Derivate enthalten [134]. Weltweit größter Einzel-Abnehmer chemisch reiner Salicylsäure ist jedoch die Kali+Salz GmbH, Kassel, mit einem Jahresverbrauch von rund 1000 t, entsprechend ca. 10 Mio. DM, für die elektrostatische Rohsalztrennung [120].

Salicylsäure — Chemische und Physikalische Eigenschaften		
Molare Masse	138.12 au	[132]
Dampfdruck bei 300 K	0.13 Pa	[9]
Sublimationspunkt	159°C	[132]
Dissoziationskonstante $pK_a$	2.97	[9]
Kristallstruktur	monoklin primitiv	
Dimensionen der Einheitszelle	$a b c = 11.52 \text{ } 11.21 \text{ } 4.92 \text{ \AA}$ $\beta = 90.8^\circ; n = 4$	[53]
Übersicht allg.		[9, 132]
Vibronische Eigenschaften (Raman, IR)		[3, 83, 84, 130]
UV-Absorption		[22, 67, 81]
Debye-Scherrer Aufnahmen		[83, 84, 118]
		[58]

Tabelle 5.1: Einige der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Salicylsäure ( $C_7H_6O_3$ ), sowie Literaturauswahl über weitere Untersuchungen und Daten.

anderen einfach substituierten aromatischen Carbonsäuren eine Besonderheit auf (vgl. Abb. 5.1). Die phenolische Hydroxylgruppe ist mittels einer Wasserstoffbrücke an den Carbonyl-Sauerstoff der Säuregruppe gebunden. Durch diese intramolekulare H-Brücke entsteht ein weiteres zyklisches System im Molekül. Die Zahl der  $\pi$ -Elektronen in diesem Ring beträgt zwei, so daß gemäß der Hückel-Regel (Zyklizität und  $4n + 2$   $\pi$ -Elektronen;  $n$  ganzzahlig) ein aromatisches bzw., wegen der nur geringen Bindungsstärke der H-Brücke im Vergleich zur kovalenten Bindung, ein quasi-aromatisches System vorliegt.

Photoemissionsmessungen (UPS, XPS) freier oder adsorbierter Salicylsäure anderer Autoren stehen aus der Literatur nicht zur Verfügung. Im Zusammenhang mit früheren eigenen Untersuchungen durchgeführte Überlegungen lassen jedoch die Interpretation und Beurteilung der elektronischen Eigenschaften des Moleküls zu [86]. Diese sollen hier noch einmal kurz skizziert werden.

Zum einen läßt sich ein UV-Photoelektronenspektrum eines unbekanntes Moleküls durch einfache Überlagerung zweier Fragmente dieses Moleküls simulieren, wenn man die Bruchstelle geeignet, d.h. am Ort minimaler Wechselwirkung im Molekül, wählt. Dieses Vorgehen wird auch als *Composite Molecule Method* bezeichnet [89]. Im vorliegenden Fall kommen so die Spektren der Ameisensäure ( $HCOOH$ ) und des Phenols ( $C_6H_5OH$ ) in Betracht. Zum anderen sind UPS-Untersuchungen des zur Salicylsäure isoelektronischen Anthranilsäure-Moleküls (2-Amino-Benzoesäure) in der Gasphase von MEEKS ET AL. [89] durchgeführt worden, die zur Zuordnung der auftretenden Emissionen herangezogen werden können.



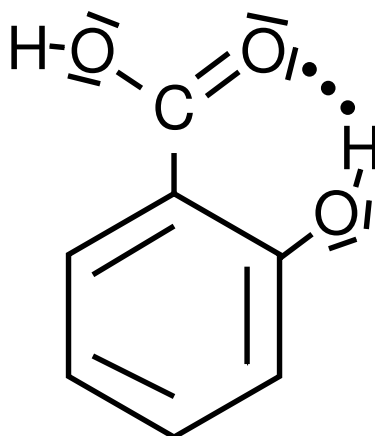


Abbildung 5.1: Strukturformel des freien Salicylsäure-Moleküls ( $C_7H_6O_3$ ) mit Angabe der intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindung, resultierend in einem zusätzlichem (quasi-)aromatischen  $\pi$ -System.

Die Emissionen im UP-Spektrum der adsorbierten Salicylsäure sollten also im wesentlichen denen der in Abbildung 5.2 dargestellten Anthranilsäure gleichen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß es zu einer durch die Adsorption bedingten Verbreiterung aller Peaks kommt und energetische Verschiebungen einzelner Emissionen auftreten können. Diese sollten die phenolische Hydroxyl-Gruppe aufgrund der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber dem Stickstoff der Amino-Gruppe ( $\pi_N$ ), sowie eine stärkere Aufspaltung der Emissionen des aromatischen Systems ( $\pi_2$ ,  $\pi_3$ ), aufgrund einer Symmetrieänderung betreffen. Die Lage der mit  $n$  bezeichneten Emission des freien Elektronenpaares des Carbonyl-Sauerstoffs ist für Salicylsäure schwer zu beurteilen, da im Anthranilsäure-Molekül keine bzw. nur eine sehr viel schwächere intramolekulare H-Brückenbindung existiert.

Abbildung 5.2 zeigt durch den Vergleich mit dem Spektrum des Anilins auch die Gültigkeit der o.g. *Composite Molecule Method*. Das Spektrum der Anthranilsäure ist bereits weitestgehend durch das des Anilin ( $C_6H_5NH_2$ ) gegeben. Lediglich eine weitere Emission kommt durch das "Anfügen" der Carboxyl-Gruppe hinzu, die der freien Elektronenpaare des Carbonyl-Sauerstoffs. So kann nun auch auf die zu erwartende  $\pi_2$ - $\pi_3$ -Aufspaltung der Salicylsäure aus der im Phenol (vgl. Abb. 5.3) geschlossen werden. Sie sollte demnach knapp 1 eV betragen.

Zu den elektronischen Eigenschaften der unbesetzten Zustände der Salicylsäure gibt es eine Anzahl von Untersuchungen mittels UV-Absorptionsspektroskopie. Hierbei zeigen sich bis zu drei Absorptionsmaxima mit leicht unterschiedlichen Energien, die in Tabelle 5.2 zusammengestellt sind. Diese Unterschiede sind in erster Linie auf die verschiedenen Lösungsmittel und damit die unterschiedliche Koordinierung des Moleküls zurückzuführen. Die Zuordnung der beobachteten Energien zu elektronischen

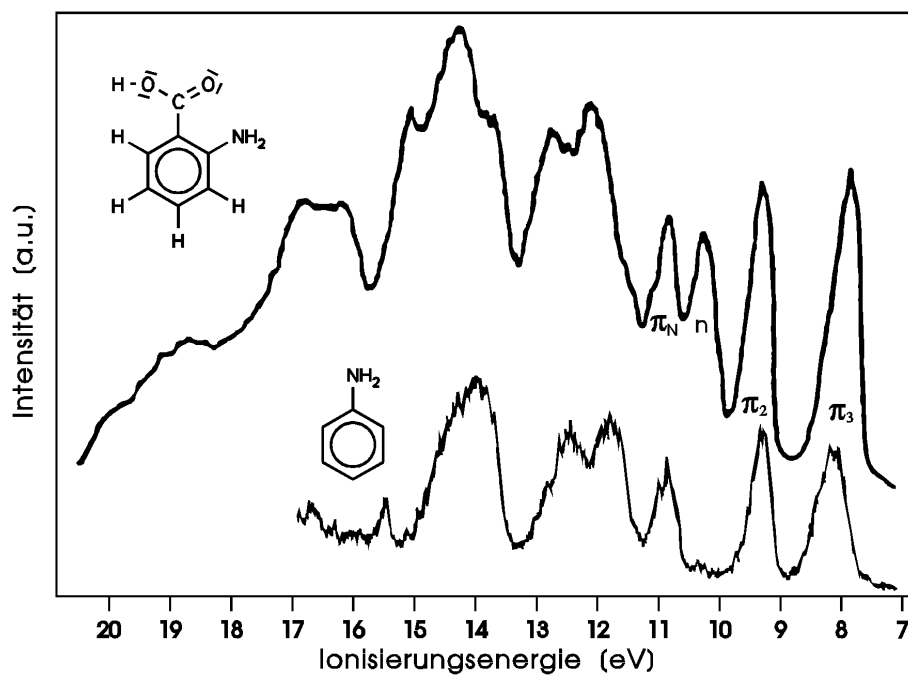


Abbildung 5.2: He(I) UP-Spektren von Anthranilsäure (oben) und Anilin (unten) [89].

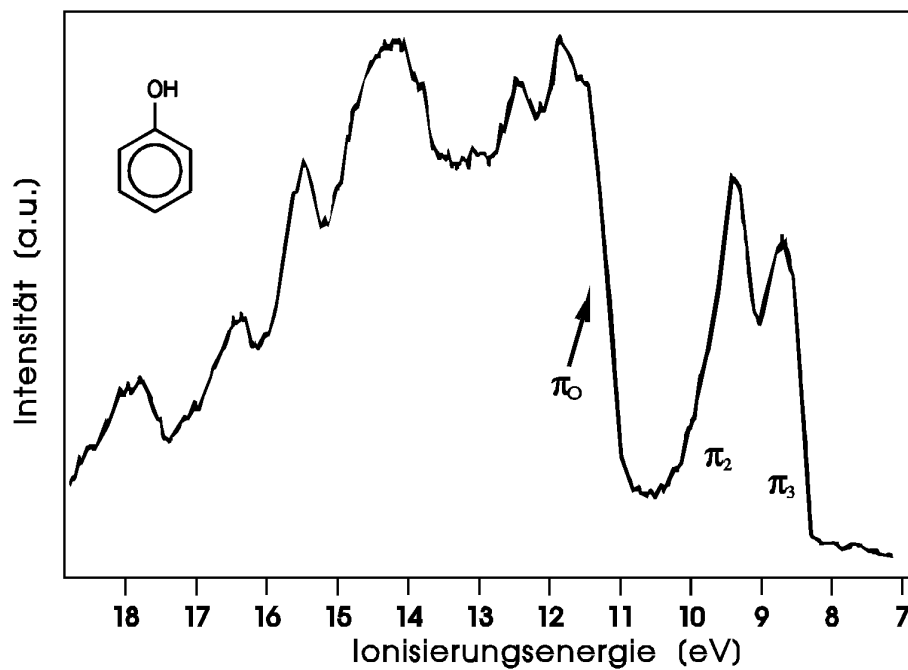


Abbildung 5.3: He(I) UP-Spektrum von Phenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) in der Gasphase [127].

Übergängen im Salicylsäure-Molekül wird in der Literatur übereinstimmend derart getroffen, daß der Energieverlust bei 5.3 eV auf Anregungen des aromatischen Systems der sechs  $\pi$ -Elektronen und die Lage des 4.1 eV-Absorptionsmaximum auf die Anwesenheit der H-verbrückten Carbonyl- und Hydroxyl-Gruppen zurückzuführen ist [22, 67, 83].

Salicylsäure — UV-Absorptionsenergien								
	Absorptionsmaxima						Lösungs- mittel	Ref.
	$\lambda$ [nm]	E [eV]	$\lambda$ [nm]	E [eV]	$\lambda$ [nm]	E [eV]		
SA	–	–	235	5.28	302	4.11	CH <sub>3</sub> OH	[118]
SA	205	6.05	235	5.28	304	4.08	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	[81]
SA	203	6.11	237	5.24	303	4.10	0.1 N HCl	[22]
SA	214	5.80	234	5.30	296	4.20	H <sub>2</sub> O	[83]
Na-Sal.	214	5.80	233	5.33	295	4.21	H <sub>2</sub> O	[83]
SA	–	–	234	5.30	296	4.20	H <sub>2</sub> O	[84]

Tabelle 5.2: UV-Absorptionsenergien der Salicylsäure (SA) und ihres Natrium-Salzes. Die nur geringfügig unterschiedlichen Absorptionsenergien demonstrieren den schwachen Einfluß des Lösungsmittels und damit der Koordinierung des Moleküls.

So sind nunmehr alle verfügbaren, relevanten Daten und Eigenschaften der Salicylsäure zusammengestellt und können im nachfolgenden Abschnitt zur Interpretation der eigenen Messungen an den unterschiedlichen, adsorbierten Spezies herangezogen werden.

## 5.2 Salicylsäure-Adsorption

In diesem Abschnitt sollen die Messungen zur Adsorption von Salicylsäure auf den sauberen, nahezu defektfreien Alkalichlorid-Oberflächen, wie sie in Abschnitt 4.1 charakterisiert wurden, für verschiedene Bedeckungen vorgestellt werden.

### 5.2.1 Kondensation und Identifizierung des Adsorbats

Um die bei den unterschiedlichen Bedeckungsgraden auftretenden adsorbatbedingten Emissionen und Verlust-Peaks interpretieren zu können und die Annahmen und Vorhersagen des vorhergehenden Abschnitt zu überprüfen wurde zunächst bei 180 K eine dicke Salicylsäure-Schicht auf die Salz-Substrate aufgedampft. Aus XPS-Messungen konnte eine Schichtdicke größer als 3 nm abgeschätzt werden, Substrat-Emissionen waren mittels UPS und EELS somit nicht mehr detektierbar. Die Wahl noch geringerer

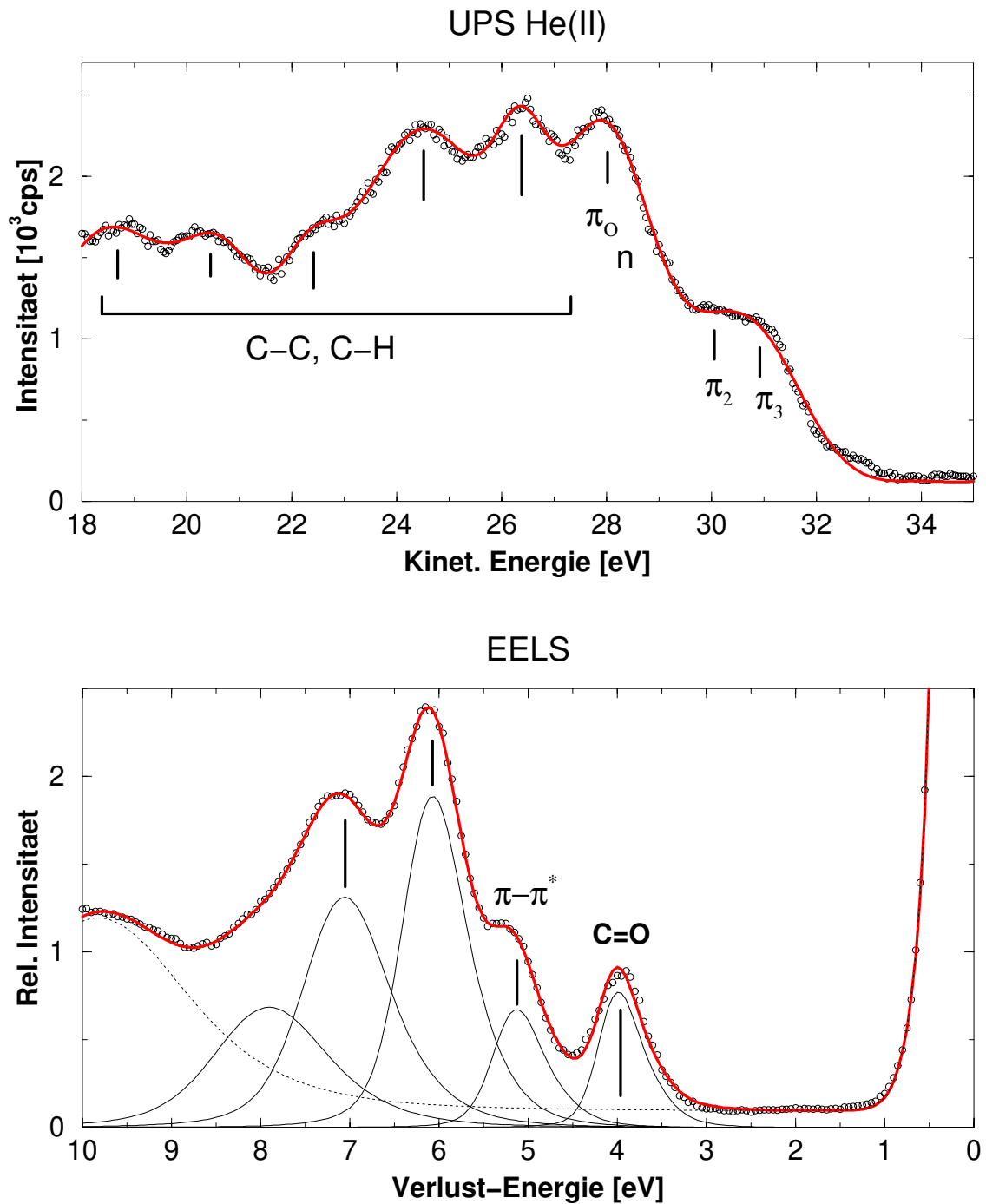


Abbildung 5.4: He(II) UP-Spektrum (oben) und EEL-Spektrum (unten;  $E_0=80$  eV,  $30^\circ$  spek.) einer mindestens 3 nm dicken Salicylsäure-Schicht bei 180 K. Substrat-Emissionen sind aufgrund Schichtdicke und geringer kinetischer Energie der detektierten Elektronen nicht mehr sichtbar. Offene Kreise stellen Meßpunkte dar, durchgezogene Linien Ergebnisse von Kurvenanpassungen mit Gauß-Profilen. Vertikale Linien bezeichnen die in den Tabellen 5.3 und 5.4 angegebenen Energien.

Salicylsäure — EELS-Ergebnisse des Kondensats					
Methode	Energieverlust [eV]				Referenz
			$\pi-\pi^*$	C=O	
EELS	7.0	6.05	5.1	4.0	Diese Arbeit
UV-Abs.		6.11	5.24	4.10	DOUB[22]

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Energieverlust-Spektroskopie (EELS) an der dicken, kondensierten Salicylsäure-Multilage im Vergleich mit einer UV-Absorptionsmessung von Salicylsäure in Lösung.

Substrat-Temperaturen (bis 120 K) während des Aufdampfens lieferte prinzipiell die gleichen Spektren, so daß im weiteren darauf verzichtet wurde.

Abbildung 5.4 zeigt das He(II)-UP-Spektrum und das Energieverlust-Spektrum der dicken, kondensierten Salicylsäure-Schicht bei 180 K auf KCl(100). Entsprechende Messungen an NaCl(100) lieferten identische Spektren. Die im linken Teil bis etwa 27 eV kinetische Energie auftretenden Peaks im UP-Spektrum sind wenig charakteristisch für das Salicylsäure-Molekül. Sie sind mit leicht unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen und noch geringeren Energie-Verschiebungen in allen Spektren einfach substituierter, aromatischer Carbonsäuren sichtbar und repräsentieren Molekül-Orbitale, die aufgrund der Bindung der C- und H-Atomorbitale im aromatischen Systems des Moleküls auftreten [89, 127] (vgl. auch Abb. 5.2). Die Zuordnung der übrigen Emissionen gelingt nun durch einen einfachen Vergleich mit dem Spektrum der isoelektronischen Anthranilsäure (Abb. 5.2) und des Phenols (Abb. 5.3).

Der im Spektrum mit  $\pi_O$  bezeichnete Peak bei 28 eV rührt zum einen von der phenolischen Hydroxyl-Gruppe her, zum anderen befindet sich in seiner rechten Flanke noch Intensität des freien Elektronenpaares des Carbonyl-Sauerstoffs ( $n$ ). Die daran anschließenden Emissionen  $\pi_2$  und  $\pi_3$  stellen letztlich Anregungen aus dem eigentlichen aromatischen  $\pi$ -System des Moleküls dar. Anschaulich gesprochen handelt es sich um Elektronen aus den delokalisierten Ladungsverteilungen oberhalb und unterhalb der Molekül-Spiegelebene, die aufgrund der Symmetriebrechung durch das phenolische OH energetisch aufgespalten sind. Die Größe dieser Aufspaltung wurde aus der Kurvenanpassung zu rund 1 eV erhalten, wie im vorhergehenden Abschnitt bereits anhand des Phenol-Spektrums vorhergesagt werden konnte.

Das Energieverlust-Spektrum der dicken, kondensierten Salicylsäure-Schicht weist im wesentlichen vier klar erkennbare Peaks auf, deren Verlust-Energien als Ergebnisse eines Fit in Tabelle 5.3 zusammen mit Werten aus einer der UV-Absorptionsmessungen aus Tabelle 5.2 aufgeführt sind. Bemerkenswert ist die durchaus gute Übereinstimmung zwischen den aus UV-Absorption an Salicylsäure in Lösung und den mittels EELS an kondensierter SA gewonnenen Daten. Das trifft nicht nur auf die energetische Lage der

Verluste zu, sondern auch auf die relativen Intensitäten der einzelnen Peaks, wie die in [22, 81, 118] dargestellten UV-Spektren zeigen.

Zur Untersuchung weiterer, geringerer Bedeckungsgrade wurde die Proben temperatur sukzessive erhöht und so ein Abdampfen eines Teils der adsorbierten Säure erreicht. Die entsprechenden Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

## 5.2.2 Physisorbat und Chemisorbat

Mit steigender Proben temperatur desorbiert Salicylsäure von den Alkalichlorid-Oberflächen und es kommt zur Ausbildung zweier charakteristischer Bedeckungsstufen, die bereits in früheren XPS/UPS-Untersuchungen an NaCl(100)-Filmen identifiziert werden konnten [86] und auch mittels IR-Spektroskopie an NaCl(100)-Spalkristallen gefunden wurden [3]. Die Abbildungen 5.5 und 5.6 zeigen die UP- und EEL-Spektren dieser beiden Adsorbatphasen<sup>2</sup> für NaCl und KCl. Aufgrund der unterschiedlichen Bindungsstärke der beiden Spezies ist das bei 220 K vorliegende Adsorbat als Physisorbat und die bei Raumtemperatur (300 K) vorhandene Restbedeckung als Chemisorbat anzusehen. Letztere ist bis Temperaturen oberhalb 400 K stabil, d.h. es kommt weder zu meßbaren Bindungsenergie-Verschiebungen, noch zu einer weiteren Desorption.

Vergleicht man die UP-Spektren der physisorbierten Säure mit denen der kondensierten in Abbildung 5.4 so ist auf beiden Substraten neben der zusätzlichen Valenzband-Emission eine stark verminderte Intensität eines Salicylsäure-Peaks festzustellen. Dieser kann, wie im vorigen Abschnitt dargestellt, Emissionen aus Molekül-Orbitalen des quasi-aromatischen Systems der Säure zugeordnet werden. Eine Interpretation dieses Sachverhalts kann sowohl im Zusammenhang mit einer strukturellen Ordnung des Physisorbats als auch mit einer Änderung des Photoionisations-Wirkungsquerschnitts aufgrund elektronischer Wechselwirkung der entsprechenden funktionellen Gruppen mit dem Substrat erfolgen und wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

Die energetischen Positionen der einzelnen SA-Peaks relativ zueinander sind mit denen der Multilage identisch. Dies trifft sowohl auf die Physisorption an NaCl als auch auf die an KCl zu. Darüber hinaus ist ebenso keinerlei physisorptive Relaxationsverschiebung bezüglich der jeweiligen Valenzband-Oberkante  $\Gamma_{15}$  zwischen NaCl und KCl festzustellen. Alle Salicylsäure-Emissionen weisen die gleiche Bindungsenergie relativ zu diesem Bezugspunkt auf. Die Genauigkeit dieser Bestimmung liegt hier durchaus bei 0.1 eV. Dagegen treten Änderungen der Halbwertsbreite der Salicylsäure-Emissionen beim Übergang von der Multi- zur Monolage auf. Ihre quantitative Erfassung gelingt allerdings aufgrund der geringen Einzelpeak-Auflösung in den Spektren nur zum Teil und ist in Tabelle 5.4 enthalten.

Die äußerst geringe Intensität im UP-Spektrum der chemisorbierten SA-Restbe-

---

<sup>2</sup>Der Begriff *Phase* ist hier nicht streng thermodynamisch gemeint.

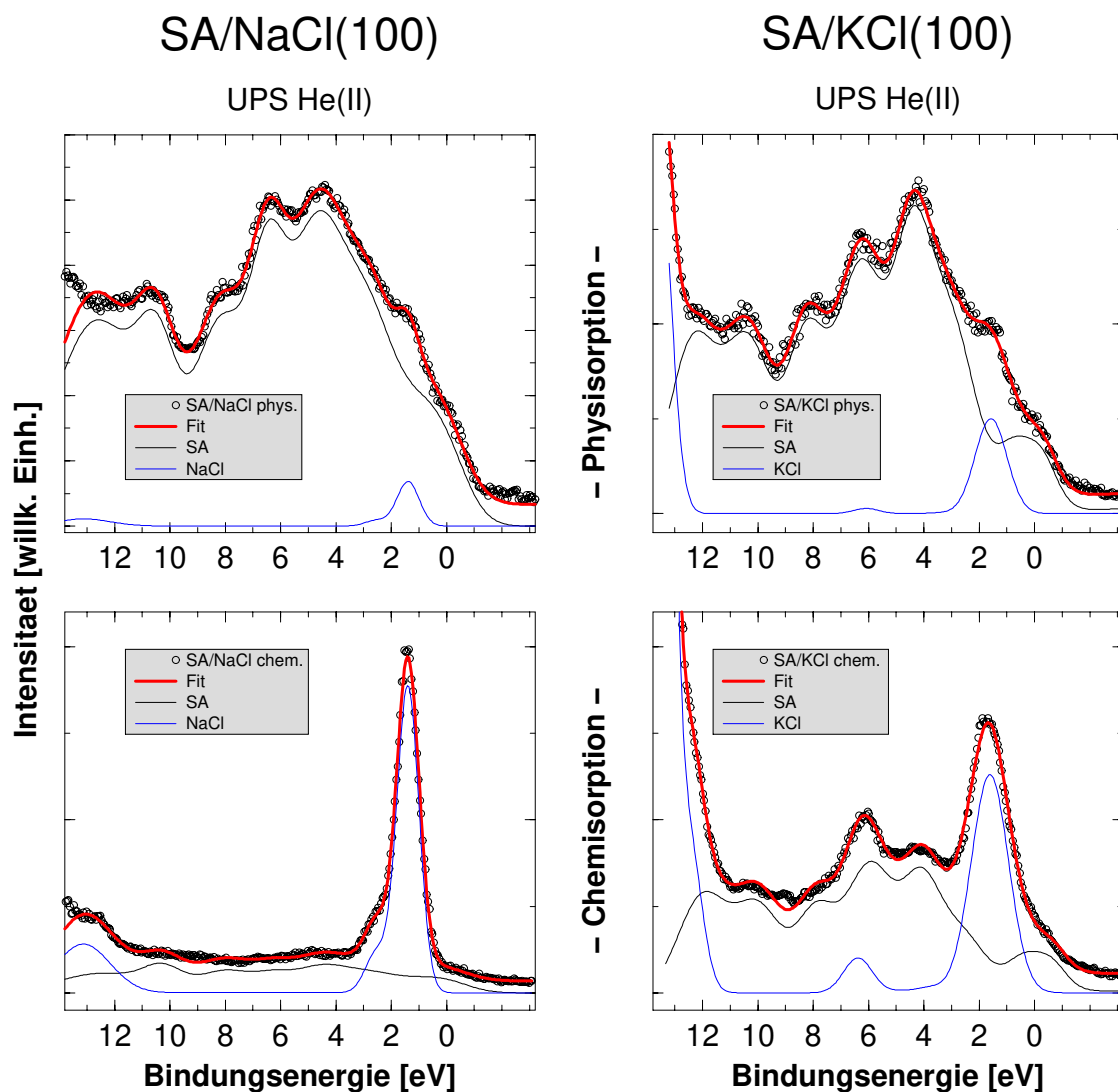


Abbildung 5.5: He(II)–UP–Spektren der physisorbierten Monolage (oben) und einer chemisorbierten Sub–Monolagen–Bedeckung (unten) von Salicylsäure auf NaCl(100) (links) und KCl(100) (rechts).

deckung bei 300 K macht die Beurteilung, ob hier intakte Moleküle oder nur noch Fragmente der Säure vorliegen, zunächst schwierig. XPS–Messungen zeigten, daß es sich hier um eine Sub–Monolagen–Bedeckung in der Größenordnung der Nachweisgrenze der Methode, d.h. 0.01 ML atomar, handelt. Für die Adsorption auf besonders defektarmen Substraten, wie in Abbildung 5.5 links unten dargestellt, waren Sauerstoff– oder Kohlenstoff–Emissionen mittels XPS überhaupt nicht mehr detektierbar. Zur Auswertung wurden daher Kurvenanpassungen mit festgehaltenen Halbwertsbreiten und relativen Peakpositionen der SA–Monolage durchgeführt. Lediglich eine Relaxationsverschiebung relativ zur Valenzband–Emission und die Variation aller Intensitäten und

Salicylsäure — UPS–Ergebnisse des Physisorbats								
Größe	Peaks							
	1	2	3	4	5	6 – $\pi_{O, n}$	7 – $\pi_{2(3)}$	
BE [eV]	-12.6	-10.6	-8.6	-6.4	-4.6	-3.0	-0.9 (0.1)	Physisorbat
FWHM [eV]	(2.0)	(2.0)	1.5	2.8	1.5	2.6	1.4 (1.4)	
FWHM [eV]	(2.0)	(2.0)	1.8	2.7	1.3	2.1	1.7 (1.7)	Kondensat

Tabelle 5.4: Ergebnisse der He(II)–UP–Spektroskopie des Salicylsäure–Physisorbats auf defektarmlen NaCl(100) und KCl(100). Bindungsenergien (BE) sind bezüglich der jeweiligen Valenzband–Oberkante angegeben. Zahlenwerte in Klammern wurden beim Fit festgehalten. Zum Vergleich sind die Halbwertsbreiten (FWHM) des Kondensats aufgeführt. Seine Bindungsenergien sind mit denen des Physisorbats identisch.

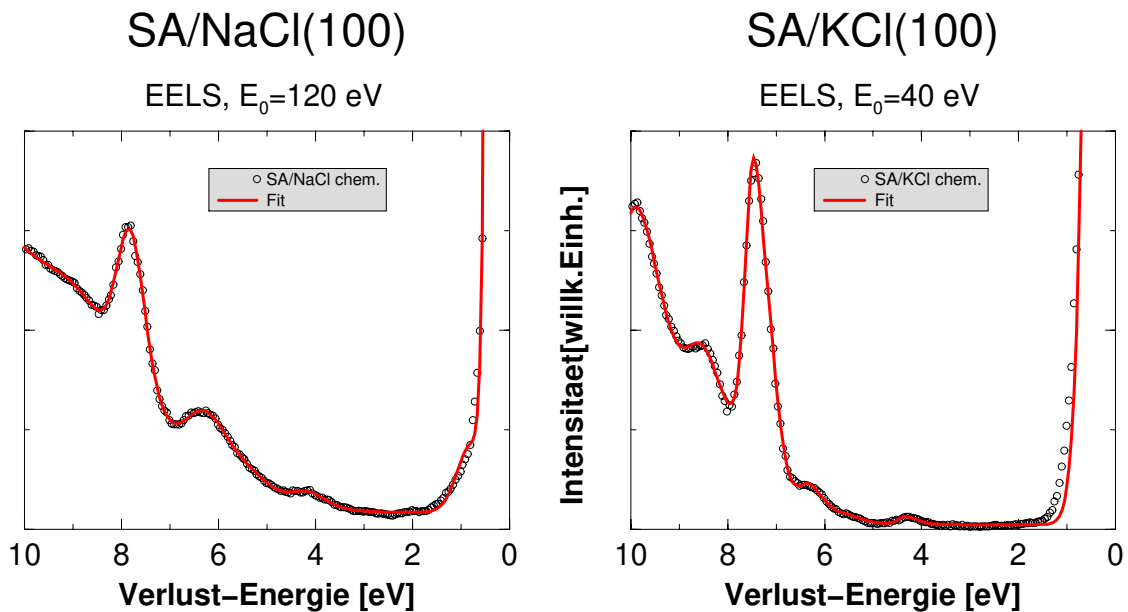


Abbildung 5.6: Energieverlust–Spektren der bei 300 K verbleibenden Salicylsäure–Sub–Monolagen–Bedeckung auf NaCl(100) (links) und KCl(100) (rechts).

Substrat–Parameter wurde zugelassen. Wie man aus der gelungenen Anpassung an die Daten (Abb. 5.5 unten) ersehen kann, stehen die Meßergebnisse so nicht im Widerspruch mit dem Modell eines chemisorbierten, intakten Salicylsäure–Moleküls. Etwaige extra–atomare Relaxationsverschiebungen aufgrund der Chemisorption können relativ zur Monolage aus dem Fit zu kleiner 0.5 eV abgeschätzt werden.

Auch die korrespondierenden EELS–Messungen in Abbildung 5.6 weisen sehr geringe Verlust–Intensitäten auf. Hier zeigen die Kurvenanpassungen jedoch klar die Exi–



stanz mindestens dreier Peaks im Verlustenergie-Bereich bis zum Exziton. Eine Anpassung mit lediglich zwei Peaks gelingt nicht. Ihre energetischen Lagen sind im Rahmen der Meßgenauigkeit mit denen der kondensierten Multilage in Tabelle 5.3 identisch, ebenso sind ihre Halbwertsbreiten gegenüber dem Kondensat nur wenig erhöht; beides also weitere Hinweise darauf, daß es sich bei der chemisorbierten Spezies um ein in seiner Grundstruktur unverändertes Molekül handelt.

## 5.3 Diskussion

Die Gesamtheit der in diesem Kapitel dargestellten Messungen und Daten läßt für die Adsorption von Salicylsäure (SA) auf den defektarmen Alkalichlorid-Oberflächen eine Reihe von Schlußfolgerungen zu, die im folgenden diskutiert werden sollen.

Grundsätzlich können drei spektroskopisch unterschiedliche Spezies auf den Oberflächen identifiziert werden, die mit drei unterschiedlichen Bedeckungsstufen korrelieren (Multilage – Kondensat, Monolage – Physisorbat, Submonolage – Chemisorbat).

Anhand der Kondensat-Spektren kann das Adsorbat in erster Linie unter Zuhilfenahme des Gasphasen-Spektrums der isoelektronischen Anthranilsäure identifiziert werden. Die Untersuchungen an mindestens 3 nm dicken SA-Schichten stellen sicher, daß alle detektierten Emissionen bzw. Verluste nur von Molekülen mit ausschließlicher Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung stammen. Insbesondere können UP-Spektren bei SA-Schichtdicken von mehreren 100 nm bei 150 K aufgenommen werden, die sich lediglich durch eine Aufladung von einigen Volt von den hier vorgestellten unterscheiden. Somit kann das Vorliegen einer rein molekularen Spezies für die Kondensatphase von der präparativen Seite her als gesichert angesehen werden. Spektroskopisch sind dafür die jeweiligen Übereinstimmungen mit den Gasphasen-UP-Spektren der isoelektronischen Anthranilsäure (Abb. 5.2) und des mit seiner Grundstruktur das Spektrum bestimmenden Phenols (Abb. 5.3) das stärkste Argument.

Die geringere  $\pi_2$ - $\pi_3$ -Aufspaltung der SA im Vergleich zur Anthranilsäure wird gut durch das Phenol-UPS beschrieben und demonstriert die Aufhebung der Energieentartung des zyklischen  $\pi$ -Systems aufgrund der Brechung der Spiegelsymmetrie bezüglich der Molekülebene mit der gegenüber der Aminogruppe höhersymmetrischen Hydroxylgruppe. Die Zuweisung des freien Elektronenpaares  $n$  des Carbonyl-Sauerstoffs zu Peak  $\delta$  als in Richtung höherer Bindungsenergie nächster Emission ist vergleichsweise unstrittig. Untersuchungen an anderen einfach substituierten aromatischen Carbonsäuren mit systematischer Variation des Substituenten und seiner Stellung am Ring zeigen seine Lage als grundsätzlich zur  $\pi_2$ -Emission direkt benachbart [89].

Die energetische Lage der  $\pi_O$ -Emission im UPS der SA muß dagegen als weniger gesichert angesehen werden. Im Phenol-Spektrum verschwindet sie in der Flanke des nächsten dominanten Peaks, im dazu isoelektronischen Anilin (Abb. 5.2) ist die vergleichbare  $\pi_N$ -Emission deutlich von ihm abgesetzt. Der Grund hierfür ist wohl

eindeutig in der höheren Elektronegativität (i.e. geringere Kernabschirmung) des Sauerstoffs gegenüber dem Stickstoff zu sehen. Trotz nur äußerst geringer Änderung der  $\pi_N$ -Bindungsenergie beim *Übergang* vom Anilin zur Anthranilsäure, ist für das analoge Paar Phenol–Salicylsäure eine ebenso geringe  $\pi_O$ -Änderung fraglich, da es hier zur Ausbildung der intramolekularen Wasserstoffbrücke zum Carbonyl–Sauerstoff kommt. Die damit verbundene Bildung des quasi-aromatischen Systems im SA-Molekül sollte zu einer größeren Bindungsenergie-Erhöhung der beteiligten Molekülorbitale (MO) führen als im Fall der Anthranilsäure. Einschränkend muß gesagt werden, daß aufgrund der nur schwachen H-Brücke wohl keine besonders ausgeprägte Elektronen-Delokalisation erwartet werden kann. Die Energieabsenkung, die mit der Bildung des (quasi-)aromatischen Zustands verbunden ist, sollte also auf keinen Fall mehr als circa 1 eV betragen. Die Interpretation die  $\pi_O$ -Emission ebenso Peak 6 zuzuordnen ist so in erster Linie aufgrund des Vergleichs der beobachteten Halbwertsbreiten der Peaks 5 und 6 mit den entsprechenden Peaks des Phenols und der Anthranilsäure motiviert und vernünftig.

Die hervorragende Übereinstimmung der EELS-Spektren mit den UV-Absorptionsmessungen anderer Autoren an Salicylsäure in Lösung ist zunächst überraschend. Sie wird jedoch plausibel, wenn man einerseits den nur geringen Dissoziationsgrad des Moleküls in organischen, schwach polaren Lösungsmitteln berücksichtigt und andererseits fast ausschließlich schwache Van-der-Waals-Kräfte in den Lösungen postuliert. Die elektronische Koordinierung entspricht dann im wesentlichen dem eines isolierten Moleküls. Daß die EELS-Verluste auch mit den gleichen Intensitätsverhältnissen der UV-Absorption gemessen werden, ist letztlich eine schöne Demonstration der Äquivalenz beider Meßmethoden für den elektronischen Niederenergie-Bereich.

Die physisorbierte Monolagenbedeckung weist auf beiden Substraten prinzipiell alle Emissionsstrukturen der kondensierten Multilage auf, die sich in ihrer energetischen Lage relativ zueinander im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht von dieser unterscheiden. Ihre Charakterisierung gelingt mittels zweier markanter Eigenschaften spektroskopisch. Zum einen wird aus dem  $n$ - und  $\pi_O$ -Molekülorbitalen zugeordneten Peak 6 eine stark verminderte Emission beobachtet, zum anderen erhöhen sich die Halbwertsbreiten nahezu aller Peaks gegenüber der Multilage.

Für die Intensitätsabnahme kommen zunächst sowohl Änderungen im mikroskopischen Photoionisations-Wirkungsquerschnitt aufgrund Adsorbat-Substrat- oder Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung, als auch eine strukturelle Ordnung der Schicht in Betracht. Eine solche Ordnung wird durch die FTIR-Messungen an Salicylsäure/NaCl(100) von BACKHAUS [3] nahegelegt. Sie ermittelte aus der Polarisationsabhängigkeit verschiedener Banden einen Neigungswinkel des Übergangsdipolmoments des aromatischen Systems zwischen  $25^\circ$  und  $45^\circ$ , für das der Carbonylgruppe zwischen  $5^\circ$  und  $15^\circ$  jeweils relativ zur Oberfläche. Allerdings können Symmetrieauswahlregeln nicht zu der beobachteten Schwächung führen, da die mit unpolarisierter Strahlung

aufgenommenen UP-Spektren diese auch unter verschiedenen Ausfallwinkeln aufweisen. So scheint eine Änderung des mikroskopischen Wirkungsquerschnitts aufgrund der Wechselwirkung zum Substrat sehr naheliegend. Als Partner kommen dafür der Carbonyl-Sauerstoff, an dem die höchste Ladungsdichte im Molekül lokalisiert ist, und ein Kation der Unterlage in Frage. Bereits ein geringer Ladungstransfer zum Substrat kann nun die Symmetrie des zugehörigen  $n$ -Molekülorbitals und somit den Wirkungsquerschnitt ändern.

Auch die Erhöhung der Peak-Halbwertsbreiten des Physisorbats kann der Substrat-Wechselwirkung zugeschrieben werden. Die resultierende Verschmierung der Ladungsdichte des Moleküls in die Oberfläche hinein ist eine plausible Erklärung für die beobachtete Verbreiterung. Andererseits ist ebenso zumindest ein Anteil Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung in der geordneten Monolage denkbar. Sie sollte maximal sein im Falle einer kongruenten Schichtung der Moleküle in lateraler Richtung, so daß die  $\pi$ -Systeme zweier benachbarter Moleküle direkt miteinander van-der-Waals-wechselwirken und damit über mehrere Ad-Moleküle delokalisiert sind. Eine solches Arrangement impliziert im allgemeinen auch eine langreichweitige Ordnung. Jedoch zeigen eigene Messungen mit einem konventionellen LEED-System keine Anhaltspunkte dafür. Allerdings kann aufgrund der hohen Primärintensitäten auch eine Störung dieser Ordnung beim Meßprozeß nicht ausgeschlossen werden. Hierzu wären SPA-LEED-Untersuchungen in einer zukünftigen Arbeit eine geeignetere Alternative.

Die chemisorbierte Submonolage-Bedeckung schließlich muß als an intrinsischen Defekten der Alkalichlorid-Schichten adsorbierte SA-Spezies angesehen werden. Dafür spricht sowohl ihre geringe Konzentration von rund 1 % einer Monolage (C-, O-Signale mittels XPS kaum meßbar bei guter Substratqualität) als auch die Stärke ihrer Bindung (keine weitere merkliche Desorption bis 400 K). Offen ist jedoch welche Art von Störstellen hierbei eine Rolle spielen; sowohl atomare Stufen (Kanten-Ionen), Ecken, Kinken als auch Fehlstellen und Farbzentren kommen in Betracht. Es zeigte sich, daß die Menge der bei Raumtemperatur verbleibenden SA-Moleküle zum Teil stark von der Vorgeschichte des Substrats abhängig ist. Unterschiedliche Bestrahlung mit Elektronen oder Röntgen-Quanten ließ ebenso die Restbedeckung variieren.

Der Nachweis von Punktdefekten auf einer sonst verunreinigungsfreien Oberfläche ist allerdings mit den zur Verfügung stehenden Methoden im allgemeinen kaum möglich. Im LEED tragen sie bei statistischer Verteilung nur zum Untergrund der Streuintensität bei, dasselbe gilt für UPS und EELS, sofern mit ihnen nicht die Existenz definierter, besetzter oder unbesetzter Zustände verbunden ist. Die Verwendung sogenannter Sonden-Moleküle, die an spezifischen Defekten adsorbieren, kann diese Zustände gezielt einführen und somit den zugrundeliegenden Defekt mindestens in seiner Konzentration einer quantitativen Erfassung zugänglich machen [14].

Das nächste Kapitel wird sich daher mit der gezielten Erzeugung derartiger Defekte befassen. Die Untersuchung der Adsorption von Salicylsäure auf Oberflächen mit ho-

hen Konzentrationen definierter Defekte kann dann Rückschlüsse auf die Eigenschaften der chemisorbierten Submonolage zulassen. Insbesondere sollte so bei Vorliegen höherer Emissions- und Streuintensitäten entschieden werden können, ob die Defekt-Adsorption der SA molekular oder dissoziativ stattfindet.

Interessanterweise werden alle bislang beschriebenen SA-Adsorbatphasen in gleicher Weise sowohl auf NaCl(100) als auch auf KCl(100) beobachtet. Dies ist für die physisorbierte Monolage erstaunlich, da ihr Ordnungscharakter auch von der Substrat-Gitterkonstanten beeinflusst werden sollte. Betrachtet man die Volumen-Gitterkonstanten von NaCl (5.63 Å) und KCl (6.29 Å) so resultieren daraus an der Oberfläche Kationen-Nächste-Nachbar-Abstände von 3.98 Å und 4.45 Å (= Oberflächen-Gitterkonstanten  $a_{[10]}$ ). Für den Fall eines geordneten Adsorbats auf beiden Alkalichloriden müßte demnach der Gleichgewichts-Nächste-Nachbar-Abstand zwischen diesen beiden Werten liegen. Vergleicht man den Mittelwert (4.21 Å) mit den Dimensionen der Einheitszelle eines kristallinen Salicylsäure-Festkörpers (s. Tab. 5.1), so ist zwar keine befriedigende Übereinstimmung mit einem der drei Werte festzustellen, jedoch gibt der Wert für  $c$  von 4.92 Å zumindest die Größenordnung des Gleichgewichtsabstandes für eine Schichtung der planaren SA-Moleküle durchaus richtig wieder. Betrachtet man darüber hinaus auch den Kationenabstand übernächster Nachbarn in [11]-Richtung der Oberflächen, so fällt auf, daß dieser für NaCl nur 0.05 Å über  $b = 11.21$  Å des Salicylsäure-Gitters liegt. Der Mittelwert für beide Salze (11.92 Å) paßt dagegen eher zu  $a = 11.52$  Å.

Dieses Zahlenspiel beweist nichts, macht aber deutlich, daß es im Fall einer geordneten SA-Monolagen-Adsorption durchaus Einrastbedingungen zur Unterlage sowohl in [10]- als auch in [11]-Richtung geben kann.

Für die Chemisorption bei Raumtemperatur, wie sie bei der Submonolagen-Bedeckung auftritt, erscheint dagegen eine Substratabhängigkeit von vornherein wenig wahrscheinlich. Punktdefekte besitzen zwar unterschiedliche energetische Zustände auf unterschiedlichen Materialien, jedoch sind Reaktivität und Typus dieser auf zwei Alkalichloriden desselben Raumgitters nicht als grundsätzlich verschieden zu erwarten, wie in den nächsten beiden Kapiteln vorgestellt werden wird.

# Kapitel 6

## Erzeugung von Defekten

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, daß die in der bis hier geschilderten Art präparierten und verwendeten Alkalihalogenid-Oberflächen, äußerst inert gegenüber der Adsorption von Wasser oder Salicylsäure (SA) sind. Die bei Raumtemperatur verbleibende SA-Restbedeckung kann als ausschließlich an intrinsischen Defekten chemisorbierte Spezies angesehen werden. Um die Eigenschaften dieses Chemisorbats näher untersuchen zu können, müssen Defekte in höherer Konzentration auf den Oberflächen erzeugt werden.

### 6.1 Allgemeines

Grundsätzlich sind auf Alkalihalogenid-Oberflächen mit stark ionischem Bindungscharakter in erster Linie atomare Stufen und Punktdefekte intrinsisch vorhanden. Die Zahl atomarer Stufen, ebenso wie die der mit ihnen einhergehenden Ecken und Kinken, auf den hier verwendeten epitaktischen Schichten ist als eher gering anzusehen, da der abschließende, für die Kristallinität notwendige Tempersschritt bei der Schichtpräparation (vgl. Abschn. 3.3) ihr Auftreten minimiert.<sup>1</sup>

Als Punktdefekte können sowohl Fremdatome als auch Schottky-Paare von Anionen- und Kationen-Leerstellen, als auch Farbzentren auftreten. Eine Frenkel-Fehlordnung, wie im Volumen möglich, scheint dagegen an der Oberfläche kaum stabil, da hier eine Desorption des interstitionellen Halogens bevorzugt ist. Fremdatom-Verunreinigungen bei der Herstellung spielen bei den hier verwendeten epitaktischen Schichten ebenso keine Rolle. Restgasadsorption ist zum einen wegen des gut kontrollierten Ultrahochvakuums auszuschließen, zum anderen zeichnen sich die idealen Oberflächen gerade durch äußerst geringe Haftfaktoren aus. Schottky-Paare an der Oberfläche besitzen im Fall von NaCl(100) eine Bildungsenergie von 2.5 eV [117] und

---

<sup>1</sup>Eine direkte Untersuchung ihres Einflusses auf die Adsorption ist ohne Zweifel sehr interessant, erfordert aber zur Erhöhung ihrer Dichte ein vizinal geeignetes Substrat. Derartige Messungen sind zur Zeit in einer anderen Arbeit in Vorbereitung [124].

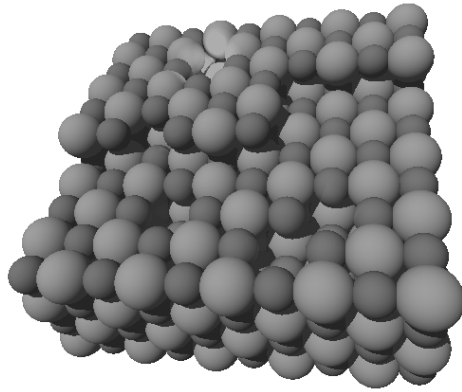


Abbildung 6.1: Verschiedene an Alkalihalogenid-Oberflächen auftretende Defekte. (Stufenkante, Anionen-Kantenlücke, Anionen-Ecke und -Kinke; untere Terrasse:  $F_S$ - und  $M_S$ -Zentrum; obere Terrasse: Schottky-Defekt)

sind so bei Raumtemperatur praktisch nicht vorhanden.

Als wirklich relevante Defekt-Art bleibt somit die für Alkalihalogenide wohl typischste, nämlich die der Farbzentren. Als solche werden in weiterem Sinne alle Störstellen eines Kristalls bezeichnet, die zur Absorption im optischen Bereich Anlaß geben, in engerem Sinne hingegen versteht man darunter in erster Linie optisch aktive, elektronensubstituierten Anionenleerstellen [45]. Sie treten in allen Kristallen zwar nur in extrem geringen intrinsischen Konzentrationen auf, lassen sich aber durch Bestrahlung mit UV-, Röntgenlicht oder Elektronen in einfacher Weise stark erhöhen [42]. Insbesondere gelingt ihre Erzeugung fast ausschließlich an der Oberfläche durch die Verwendung von Elektronen hinreichend niedriger Energie (einige 100 eV) [14, 38, 135]. Zu dieser aus präparativer Sicht günstigen Eigenschaft kommt die einfache Meßbarkeit mittels elektronischer Energieverlust-Spektroskopie. So lassen sie sich schon allein mittels ihrer charakteristischen Absorptionsenergie in der Bandlücke des jeweiligen Alkalihalogenids identifizieren.

Darüber hinaus hat eine solche einfache Anionenleerstelle auch Modell-Charakter und spielt eine Schlüsselrolle bei der Klassifizierung aller relevanten an Alkalihalogenid(100)-Oberflächen auftretenden Defekte. Sie stellt einerseits den Adsorptionsplatz mit der höchsten Kationen-Koordinationszahl von  $n=5$  dar und schließt somit die Reihe der niedriger koordinierten Defekte, wie atomarer Stufen ( $n=2$ ), Kinken ( $n=3$ ) und Kantenlücken ( $n=4$ ) (vgl. Abb. 6.1). Andererseits ist sie, elektronensubstituiert, das einfachste aller möglichen Farbzentren. Aus diesem F-Zentrum lassen sich durch eine Art Molekülbildung alle höheren Farbzentren (Aggregatzentren) zusammensetzen. Die neuere Literatur verwendet daher für  $e^-$ -substituierte Anionenleerstellen nur noch das Symbol F mit diversen Indizierungen ( $F^-$ ,  $F_2$ ,  $F_3$ ,  $F_4$ ) anstelle der hi-

storischen Bezeichnungen ( $F'$ ,  $M$ ,  $R$ ,  $N$ ) [8]. Dies hat überdies den Vorteil, daß sofort die Nettoladung am Symbol abgelesen werden kann. Trotzdem soll im folgenden die alte Nomenklatur verwendet werden, da im Rahmen dieser Arbeit im wesentlichen nur die beiden einfachsten Typen auftreten. Zur Unterscheidung von Farbzentren im Volumen (engl. *bulk*) und an der Oberfläche (engl. *surface*) werden diese dann entsprechend indiziert ( $F_B$ ,  $M_B$ ,  $F_S$ ,  $M_S$ ).

Bei der Herstellung der Farbzentren ist neben Energie und Dosis der erzeugenden Strahlung die Kristalltemperatur ein wichtiger Parameter. Es zeigte sich im Verlauf der Untersuchungen, daß die elektroneninduzierte Verlust-Intensität in der Bandlücke temperaturabhängig von unterschiedlichen Peaks dominiert wird. Daher werden im folgenden die Untersuchungen bei hohen und niedrigen Temperaturen getrennt dargestellt.

## 6.2 Starker Beschuß – hohe Temperatur

Bisherige Untersuchungen zum Elektronenbeschuß von epitaktischen NaCl(100)-Oberflächen zeigten im wesentlichen zwei defektinduzierte, elektronische Verluste in der Bandlücke, deren Intensität mit der Beschußdauer sättigte. FÖLSCH's Interpretation, es handele sich um zwei Übergänge eines  $F_S$ -Zentrums, die im Volumen entartet sind [38], konnte BÖL nicht folgen, da er den höherenergetischen Verlust bei tiefen Temperaturen (130 K) nicht beobachtete [14]. Seine Zuordnung der Verluste von 2.1 und 3.4 eV zu Übergängen eines  $F'_S$  und eines  $F_S$ -Zentrums steht jedoch im Widerspruch zur experimentell sehr gut abgesicherten Übergangsenergie des  $F_B$ -Zentrums von 2.7 eV (vgl. Tab. 6.2, S. 69), welches im Volumen stärker gebunden ist und somit eine höhere Übergangsenergie besitzen sollte.

Darüber hinaus zeigen Messungen von ROY ET AL. an polykristallinen, auf Edelstahl aufgedampften NaCl-Filmen nach Beschuß mit 500 eV-Elektronen zwei defektbezogene Verluste in der Bandlücke, die sie Volumen- und Oberflächen-Plasmon-Anregungen in Natrium-Kolloiden auf der Oberfläche zuschreiben [112]. Ein weiterer niederenergetischer Übergang, dessen Existenz sie aus seiner Anwesenheit bei analogen Untersuchungen an anderen Alkalihalogenid-Filmen folgern, ordnen sie  $F'_B$ -Zentren zu.

Insgesamt ist wohl eine neue, widerspruchsfreie Interpretation und Zuordnung der von den verschiedenen Autoren beobachteten Verluste aus eigenen Messungen heraus nötig. Dies erscheint aussichtsreich aus zwei Gründen. Zum einen kann erstmalig auch das Verhalten eines zweiten epitaktischen Alkalihalogenids, KCl(100), unter gleicher Behandlung zum Vergleich herangezogen werden. Zum anderen ist durch die gleichzeitige Verwendung des EELS-Meßstrahls als Quelle der Beschußelektronen eine *in situ*-Untersuchung unter stationären Gleichgewichtsbedingungen möglich.

So wurde NaCl(100) bei Raumtemperatur mit 195 eV-Elektronen bestrahlt und in äquidistanten Zeitabständen Energiespektren der elastisch und inelastisch gestreuten

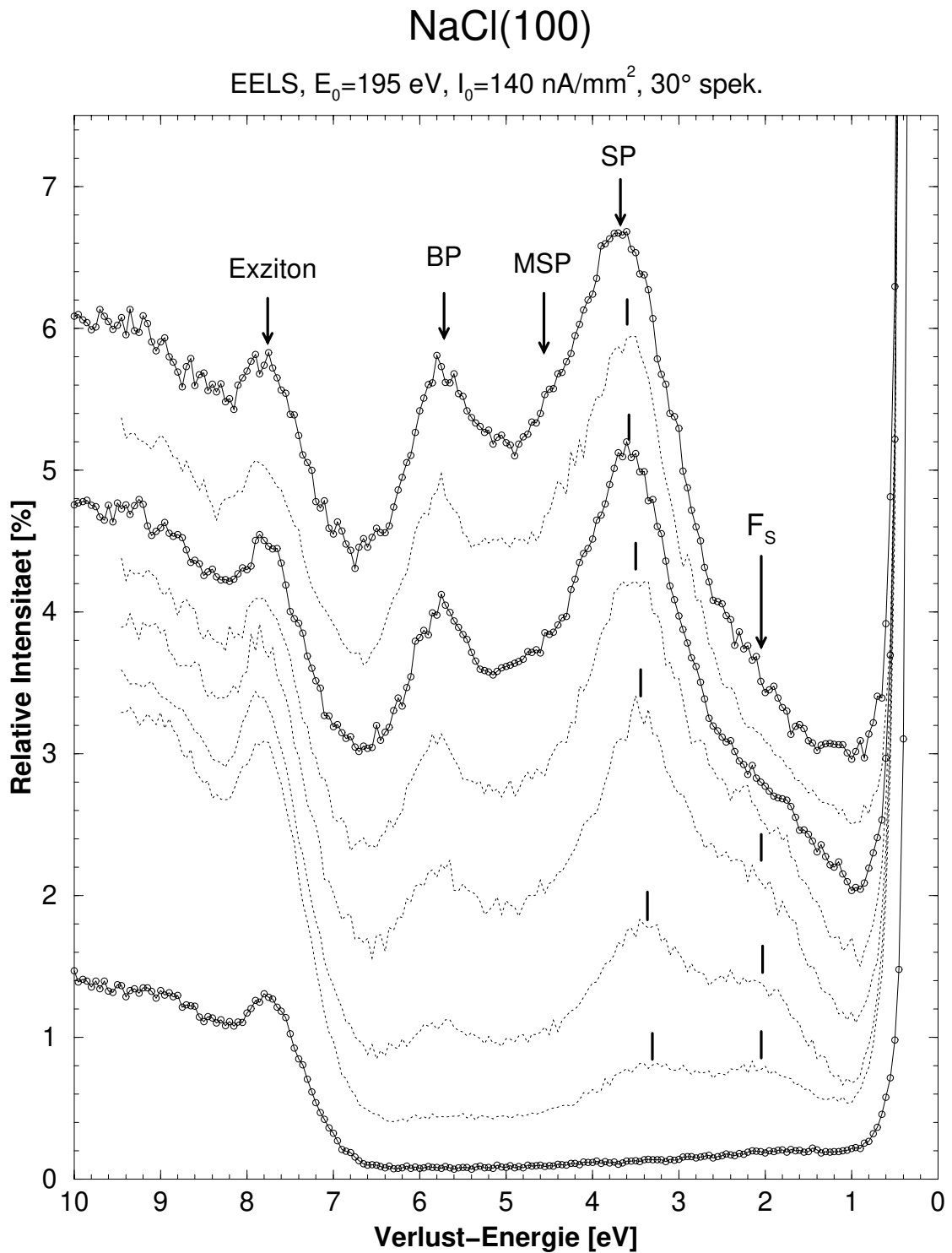


Abbildung 6.2: EEL-Spektren mit hoher Primärintensität und -energie von NaCl(100) bei 300 K. *BP*, *MSP* und *SP* bezeichnen Volumen- und Oberflächen-Plasmon-Anregungen in Kolloiden metallischen Natriums, das sich mit zunehmenden Elektronenbeschuß bildet.



Elektronen aufgenommen. Für KCl erwies sich die Erzeugung entsprechender Verlust-Peaks aus noch zu erläuternden Gründen bei 260 K als günstiger, auch wurde eine geringere Primärenergie (120 eV) und -intensität gewählt. Abbildung 6.2 zeigt eine Auswahl der erhaltenen Meßkurven für NaCl, Abbildung 6.3 für KCl. Ihre Betrachtung ist sehr instruktiv.

In der NaCl-Spektren-Sequenz sind insbesondere der zweite und der letzte Datensatz für die Interpretation von Bedeutung. Sie repräsentieren einerseits die entsprechenden Messungen sowohl von FÖLSCH als auch von BÖL und andererseits die von ROY ET AL.. Die dazwischen liegenden Spektren zeigen nun – in sozusagen kanonischer Weise – die Verbindung zwischen den verschiedenen Untersuchungen dieser Autoren auf. Offensichtlich werden bei Raumtemperatur und hohen Elektronen-Dosisraten schon nach kurzer Zeit mindestens zwei Defekttypen (Peaks bei 2.0 und 3.4 eV) erzeugt. Mit fortwährendem Beschuß taucht ein weiterer Verlust bei 5.7 eV (*BP*) auf, der zusammen mit dem 3.4 eV-Verlust (*SP*) intensitätsmäßig wächst, während der Peak bei 2.0 eV in der Flanke von *SP* zu sättigen scheint. Aufgrund seiner Verlustenergie kann der überwiegende Teil seiner Intensität der Anregung eines Oberflächen-F-Zentrums  $F_S$  zugeordnet werden [135]. Eine genauere Analyse erfolgt im nächsten Abschnitt. Die Peaks *BP* und *SP* im obersten Spektrum stellen plasmonische Anregungen in Natriumkolloiden dar, wie sie auch von ROY beobachtet wurden, sowohl hinsichtlich ihrer energetischen Lage als auch ihres Intensitätsverhältnisses zueinander. Interessant ist, daß die Verlustenergie des Oberflächen-Plasmons *SP* offenbar nicht konstant zu sein scheint. Mit gleicher Halbwertsbreite ist es in den Spektren mit niedrigerer Peakintensität bei immer kleineren Energien zu beobachten. Hieraus ergibt sich unmittelbar die Konsequenz, daß der höherenergetische Verlust im untersten Spektrum ebenso Anregungen von Oberflächen-Plasmonen in Kolloiden metallischen Natriums zugeordnet werden muß, es sich also nicht um ein Farbzentrum, wie von BÖL und auch FÖLSCH gefolgert, handelt. Die energetische Lage dieses Plasmonen-Verlustes verhält sich monoton mit seiner Intensität und offensichtlich auch der Menge des auf der Oberfläche aggregierten Alkalimetalls,<sup>2</sup> so daß eine Änderung der Form und Größe der Kolloidtröpfchen, die unter fortwährendem Beschuß entstehen, angenommen werden muß [109]. Eine eingehendere Betrachtung dieser Energieänderungen erfolgt im letzten Abschnitt dieses Kapitels.

Der dritte bislang nicht diskutierte Peak *MSP*, der bei höheren Intensitäten in der linken Flanke von *SP* auftaucht, wird in den entsprechenden Untersuchungen anderer Autoren nicht berichtet [112, 79]. Eine Kurvenanpassung liefert für seine Energie einen Wert von 4.6 eV. Mit der ermittelten Volumen-Plasmon-Energie von  $\hbar\omega_{BP} = 5.7 \text{ eV}$  stimmt diese sehr gut mit der der Dipolmode von Multipol-Oberflächen-Plasmonen [65] überein, die bei  $0.8 \cdot \hbar\omega_{BP}$  erwartet wird [109].

---

<sup>2</sup>Die Folgerung, das Natriumkolloid bilde sich auf der Oberfläche, kann aus dem Verhalten bei H<sub>2</sub>O-Adsorption, die beide Plasmon-Intensitäten vollständig verschwinden läßt, getroffen werden.

Die so getroffenen Zuordnungen lassen jetzt eine Interpretation der entsprechenden KCl-Spektrensequenz (Abb. 6.3) in völlig analoger Weise zu. Beginnend mit einer bereits sehr hohen, dominierenden Intensität an  $F_S$ -Zentren treten bei weiterem Beschuß die Oberflächen- und Volumen-Plasmon-Anregungen des metallischen Kaliums auf. Sie sind insgesamt ähnlich breit wie beim NaCl, liegen aber energetisch dichter zusammen.<sup>3</sup> So kann eine etwaige energetische Verschiebung des  $SP$ -Peaks wegen seiner Überlappung mit der  $F_S$ -Intensität kaum ausgemacht werden. Eine genauere Analyse der Peakform in je einem Spektrum mit hoher und niedriger  $SP$ -Intensität läßt auf eine Verschiebung um maximal 0.2 eV schließen. Die links von  $SP$  im Spektrum auftretende Intensität enthält sowohl Anteile der Volumen-Plasmon-Anregung  $BP$  als auch Anregungen der Dipolmode von Multipol-Oberflächen-Plasmonen. Ein Fit mit  $\hbar\omega_{MSP} = 0.8 \cdot \hbar\omega_{BP}$  paßt die oberen Spektren in Abbildung 6.3 in idealer Weise an und ergibt Volumen-Plasmon-Energien von  $3.55 \pm 0.2$  eV und Oberflächen-Plasmon-Energien von  $2.3 \pm 0.05$  eV.

Tabelle 6.1 faßt die Ergebnisse für die Alkalikolloide auf NaCl und KCl zusammen und stellt sie denen von ROY ET AL., sowie Messungen an im UHV auf Graphitfolien aufgedampften Alkali-Filmen von KUNZ [79] gegenüber.

Plasmonen – Anregungsenergien [eV]					
	Natrium		Kalium		Referenz
	BP	SP	BP	SP	
Kolloide	5.7	3.4 – 3.75	3.6	2.3	Diese Arbeit
	5.5	3.4	3.6	2.3	ROY [112]
dicke Filme	5.72	3.85	3.72	2.63	KUNZ [79]

Tabelle 6.1: Anregungsenergien von Volumen- (BP) und Oberflächen-Plasmonen (SP) metallischen Natriums und Kaliums bei  $T=300$  K.

Man erkennt deutlich, daß die plasmonischen Anregungen der Kolloide in allen Fällen unterhalb der entsprechenden Werte für die reinen Alkali-Filme liegen und nur im Fall höchster Intensität in den Spektren an sie heranreichen. Dieser Sachverhalt wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels diskutiert. Für KCl ist eine ideale Übereinstimmung mit den Ergebnissen von ROY ET AL. [112] festzustellen.

Insgesamt zeigt sich also ein völlig analoges Verhalten der beiden Alkalihalogenide unter Elektronenbeschuß. Dennoch gibt es einige charakteristische Unterschiede zwischen ihnen, die Temperatur und Dosis betreffen.

<sup>3</sup>Der Peak bei ca. 5.2 eV ist auf eine geringe Restgasadsorption von Wasser zurückzuführen, welches aufgrund eines Kühlungsausfall vom Manipulator desorbierte, ist also keine direkte Folge des Elektronen-Beschusses.

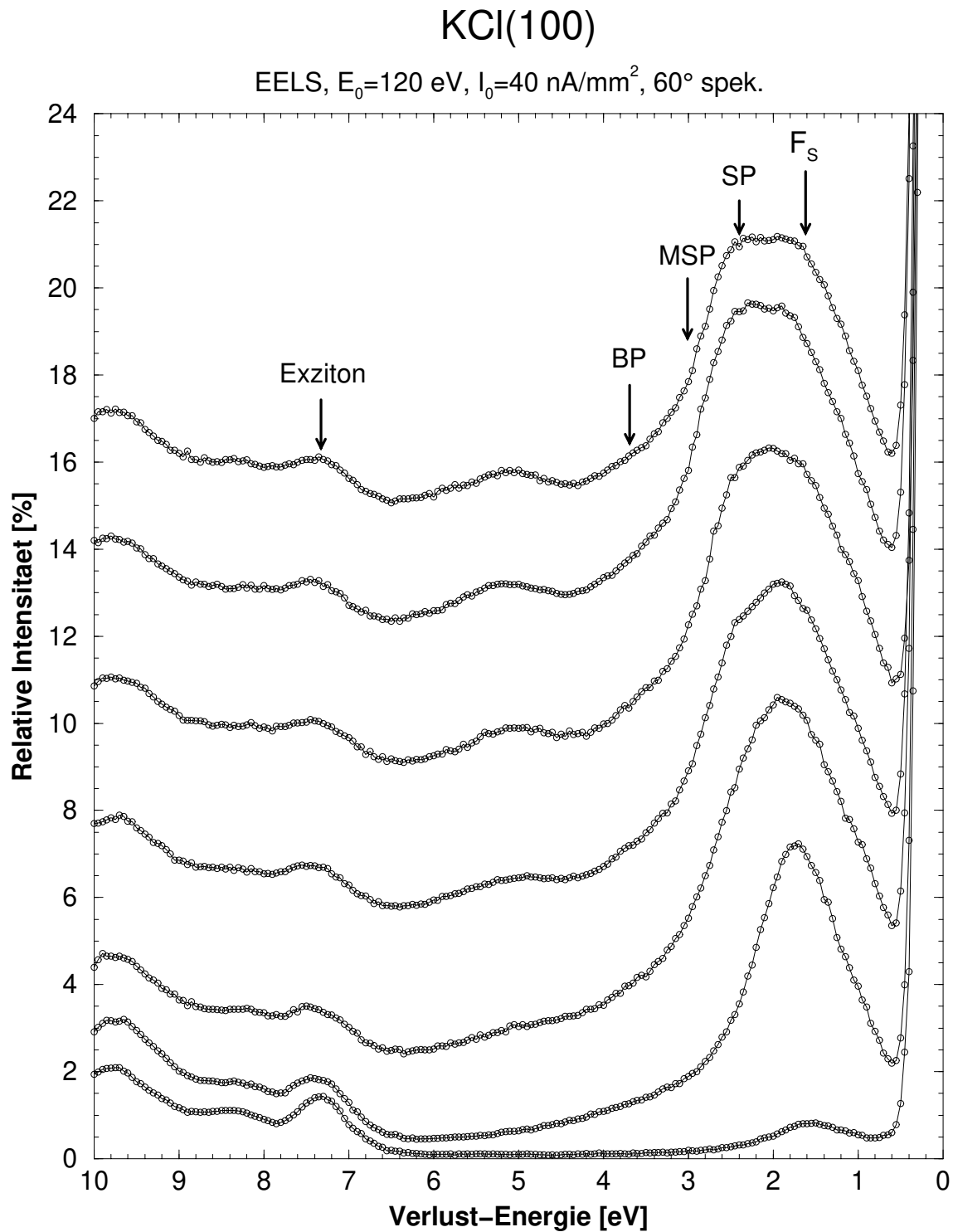


Abbildung 6.3: EEL-Spektren mit hoher Primärintensität ( $40$  nA/mm<sup>2</sup>) und -energie ( $120$  eV) von KCl(100) bei  $260$  K. *SP* und *BP* bezeichnen Anregungen von Oberflächen- bzw. Volumen-Plasmonen metallischen Kaliums (s. a. Abb. 6.2). Der Verlust bei  $5.2$  eV ist auf die Restgasadsorption von Wasser zurückzuführen (vgl. Abschn. 7.1).

Oberflächen- und Volumen-Plasmonen auf KCl können im Gegensatz zu NaCl nicht bei Raumtemperatur beobachtet werden. Auch bei höchster Beschußintensität entsteht lediglich ein einzelner Verlust-Peak unterhalb 2 eV, dessen Intensität bereits nach kurzer Zeit sättigt. Der Grund dafür ist im höheren Dampfdruck des metallischen Kaliums zu suchen, das bereits bei Raumtemperatur sofort nach der Aggregation desorbieren kann. Hierbei könnten auch elektronenstimulierte Prozesse eine Rolle spielen, jedoch spricht eine weitere Beobachtung für einen rein thermisch aktivierten Prozeß. Die erforderliche Temperatur zum Ausheilen aller elektroneninduzierten Defekte liegt für KCl noch unter 400 K und ist damit deutlich niedriger als die von NaCl (ca. 500 K). Dieses Verhalten steht in völligem Einklang mit den Untersuchungen ROY's, der Ausheiltemperaturen von 380 K, respektive 570 K ermittelte [112]. Die Mechanismen zur Wiederherstellung einer stöchiometrischen, defektfreien Oberfläche scheinen sich also auf Leerstellen- bzw. Farbzentren-Diffusion und Desorption der überschüssigen Alkalimetall-Atome zu beschränken.

Hinsichtlich der Dosisabhängigkeit der Erzeugung läßt sich eine weitaus höhere Empfindlichkeit des KCl gegenüber Elektronenbeschuß feststellen. Bereits bei Primärströmen von weniger als 1 nA/mm<sup>2</sup> und Energien von 40 eV konnten, insbesondere bei tiefen Temperaturen, beträchtliche Mengen an Oberflächen-Farbzentren erzeugt werden. Entsprechende Messungen und eine eingehendere Betrachtung werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

### 6.3 Schwacher Beschuß – niedrige Temperatur

Nachdem im vorigen Abschnitt ein Überblick über die verschiedenen bei Elektronenbeschuß auftretenden, defektbezogenen Verluste gegeben wurde, soll nun die Untersuchung der eigentlichen Farbzentren im einzelnen erfolgen.

Es wurde schon erwähnt, daß die bei Raumtemperatur neben den plasmonischen Anregungen auftretenden Verluste in erster Linie  $F_S$ -Zentren zugeschrieben werden können. Diese Annahme erscheint allein aufgrund der beobachteten Verlustenergien im Vergleich mit den entsprechenden Werten für Volumen-Farbzentren (Tab. 6.2) vernünftig, jedoch können wegen des starken Überlapps mit den plasmonischen Anregungen kaum weitergehende Aussagen getroffen werden, insbesondere ist eine genaue Bestimmung der Verlustenergien so nicht möglich.

Führt man die Erzeugung und Messung jedoch bei Temperaturen unterhalb 200 K durch, so wird die Mobilität der entstehenden Farbzentren eingeschränkt und eine Aggregation zu Alkali-Kolloiden weitgehend verhindert. Die Verlustintensität der resultierenden Spektren ist damit in der Bandlücke stark von Farbzentren dominiert, wie Abbildung 6.4 demonstriert.

Dabei sind auf KCl trotz geringerer Dosis und Energie wesentlich höhere Farbzentren-Intensitäten als auf NaCl zu beobachten, ein Verhalten, das im Rahmen dieser

Volumen-Farbzentren – Literaturdaten							
	Absorptionsenergie [eV] (Temperatur [K])						Referenz
	$F_B$	$F'_B$	$M_B$	$R_{1,B}$	$R_{2,B}$		
NaCl	2.77 (4)		1.74 (77)	2.27	2.08 (77)		[42]
	2.66 (293)	2.43 (143)	1.73 (293)	2.28	2.08 (93)		[45]
KCl	2.31 (4)		1.55 (77)	1.88	1.70 (77)		[42]
	2.20 (293)	1.65 (173)	1.50 (293)	1.85	1.71 (93)		[45]

Tabelle 6.2: Experimentell ermittelte optische Absorptionsenergien verschiedener Volumen-Farbzentrentypen von NaCl und KCl mit Angabe der Meßtemperatur.

Arbeit für alle untersuchten Schichten zutraf und so als materialspezifisch angesehen werden kann.

An den Spektren wurden Kurvenanpassungen vorgenommen. Es zeigte sich, daß die besten Ergebnisse für alle im Spektrum auftretenden Verluste erzielt werden, wenn man als Profilform ein aus drei symmetrischen Gauß-Kurven gefittetes Bild der asymmetrischen, elastisch gestreuten Intensität wählt. Dabei kann durch Übertragung des Intensitäts- und Halbwertsbreitenverhältnisses und Beibehaltung des Abstands der drei Gauß-Komponenten des elastischen Peaks die Zahl der Parameter pro Einzelverlust-Peak trotzdem auf drei begrenzt werden. Für die Bandlückenverluste mußte dann allerdings noch wegen ihres großen Überlapps aus Stabilitätsgründen eine gemeinsame Halbwertsbreite gewählt werden. Bei ihrer großen Breite stellt dies jedoch keine wesentliche unphysikalische Einschränkung dar.

Die Zahl der angefitteten Peaks stellt die minimale Anzahl dar, mit der das jeweilige Spektrum in optimaler Weise angepaßt werden kann und steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen des vorigen Abschnitts über plasmonische Anregungen und mit den hochauflösenden EELS-Messungen an NaCl(100) von ZIELASEK [135]. Er konnte zeigen, daß unter Elektronenbeschuß neben  $F_S$ - auch  $M_S$ -Zentren als Prozeß zweiter Ordnung durch Aggregation zweier  $F_S$ -Zentren entstehen. Für KCl, dessen Mobilität die von NaCl sogar übersteigt, muß somit ebenfalls die Existenz von  $M_S$ -Zentren gefolgert werden. Die niederstenergetische Verlustkomponente bei 1 eV, die zunächst aus rein anpassungstechnischen Gründen eingeführt wurde, erhält so ihre physikalische Begründung.

Die Ergebnisse beider Fits sind in Tabelle 6.3 mit Angabe der Genauigkeit der Bestimmung zusammengefaßt. Der Wert für das NaCl- $M_S$ -Zentrum in Klammern wurde [135] entnommen und beim Fit festgehalten.

Die Übereinstimmung der ermittelten Werte mit den HREELS-Messungen und den Ergebnissen des vorigen Abschnitts ist sehr zufriedenstellend. Die Beurteilung der erhaltenen  $F_S$ - und  $M_S$ -Energien für KCl kann dagegen lediglich im Vergleich mit den

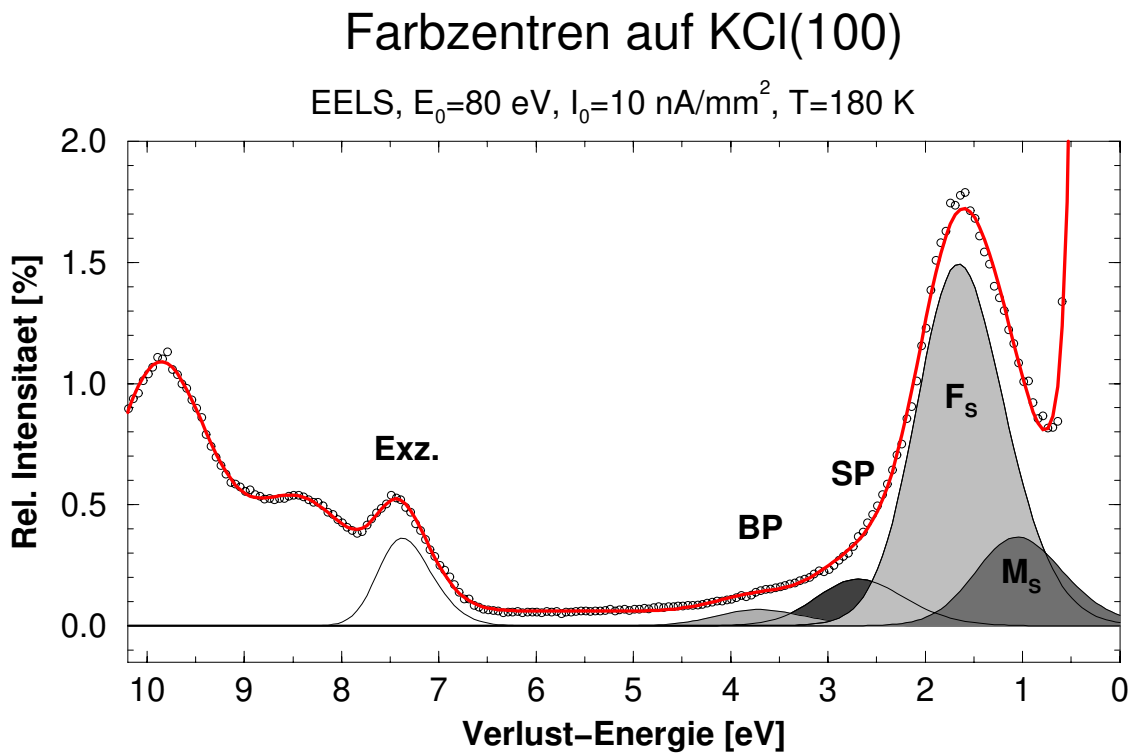
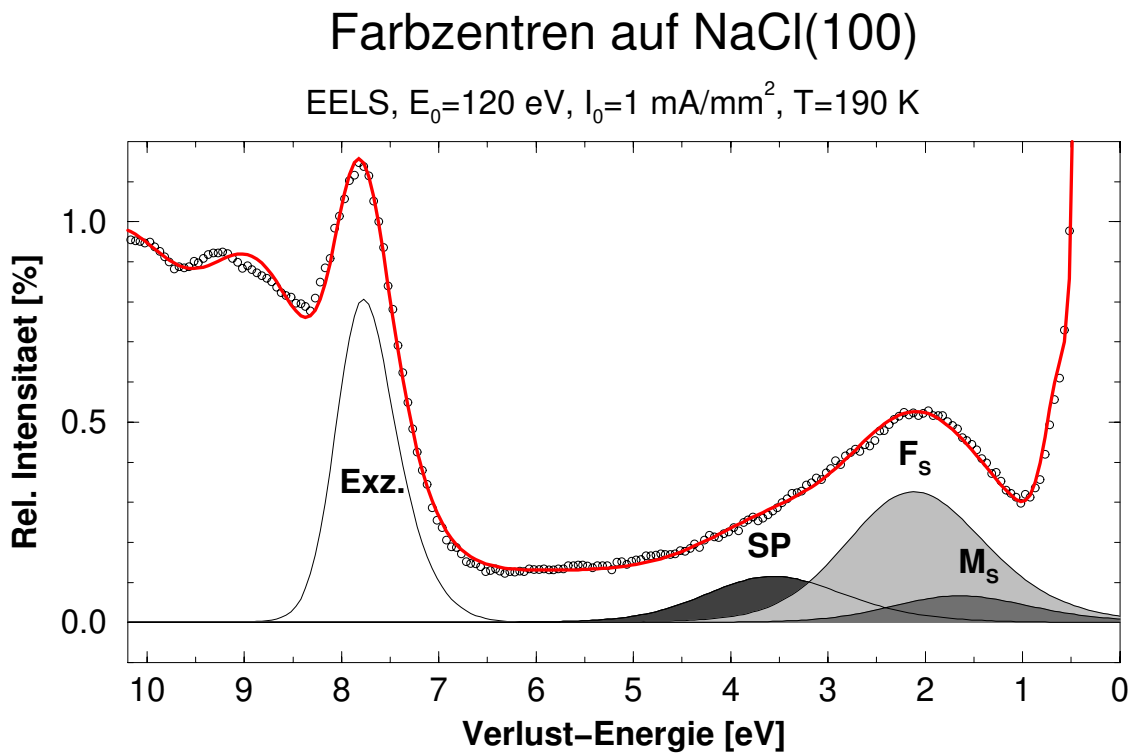


Abbildung 6.4: EEL-Spektren von NaCl(100) (oben) und KCl(100) (unten) mit hoher Belegung von  $F_S$ - und  $M_S$ -Zentren.  $BP$  und  $SP$  bezeichnen Volumen- und Oberflächen-Plasmonen aufgrund geringer Mengen Alkali-Kolloide (vgl. Abb. 6.2 u. 6.3).

Oberflächen-Farbzentren					
	Verlustenergie [eV]				Referenz
	BP	SP	$F_S$	$M_S$	
KCl	3.66 ±0.1	2.6 ±0.1	1.61 ±0.05	1.0 ±0.1	Diese Arbeit
NaCl		3.5 ±0.1	2.05 ±0.1	(1.53)	
		3.4	2.03	1.53	[135]

Tabelle 6.3: EELS-Verlustenergien der Oberflächen-Farbzentren auf NaCl(100) und KCl(100), sowie Oberflächen- (SP) und Volumen-Plasmon-Anregungen (BP) der entsprechenden Alkali-Kolloide bei ca. 190 K im Vergleich mit hochauflösenden Messungen an NaCl(100) bei 100 K.

bekanntem Volumenwerten (s. Tab. 6.2) und mit NaCl erfolgen, da entsprechende Untersuchungen anderer Autoren bislang nicht vorliegen. Hierbei ist die Tatsache, daß die bei NaCl vorliegende energetische Reihenfolge der einzelnen Volumen- und Oberflächen-Farbzentren  $F_B-R_B-F_S-M_B-F'_B-M_S$  mit den hier ermittelten Werten in genau der gleichen Weise auch für KCl erfüllt wird, als starker Hinweis für ihre Evidenz anzusehen.

## 6.4 Kinetik der Defekte

Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten erwähnt, besitzt KCl im Vergleich zu NaCl eine weitaus höhere Empfindlichkeit gegenüber Elektronenbeschuß. Dieses Verhalten kann jedoch nicht lediglich als Instabilität der epitaktischen Schicht angesehen werden, sondern muß allgemein im Rahmen eines kinetischen Modells der Erzeugung und Vernichtung der auftretenden Punktdefekte<sup>4</sup> als eine höhere Mobilität des KCl verstanden werden, denn auch der Zerfall von Farbzentren nach drastischer Reduzierung der erzeugenden Primärintensität scheint auf einer kürzeren Zeitskala zu verlaufen. Dies soll im folgenden für NaCl und KCl im Vergleich quantifiziert werden.

Um im wesentlichen nur die Intensität der Farbzentren-Verluste zu erfassen wurden Messungen bei 200 K durchgeführt. Durch Aufnahme eines kompletten EEL-Spektrums vor Beginn der eigentlichen Messung konnte die energetische Lage des  $F_S$ -Zentrum-Verlusts bestimmt werden. Mit bei diesem Wert festgehaltener Analysator-Energie erfolgte dann nach Reduzierung der defekterzeugenden Primärintensität um rund eine Größenordnung die Messung der spekular gestreuten Verlust-Intensität in äquidistanten Zeitabständen von 1 s. Auf diese Weise wird zwar nur die Spitzenintensität bei einer Energie, zu der in geringem Maße auch andere Bandlücken-Verluste

<sup>4</sup>Für eine detailliertere Darstellung für Farbzentren auf NaCl(100) sei auf [135] verwiesen.

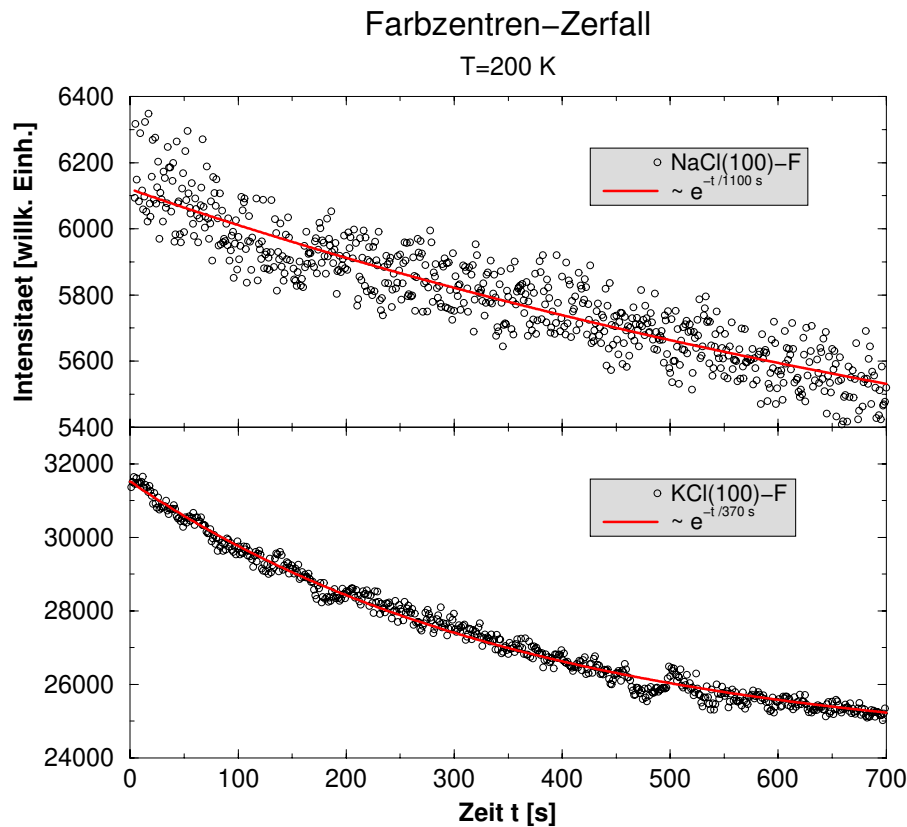


Abbildung 6.5: Farbzentren–Zerfallskurven beider Salze bei T=200 K.

beitragen (vgl. Abschn. 6.3), registriert, jedoch kann die Datenaufnahme sehr schnell erfolgen und die wesentlichen Unterschiede in den Zeitkonstanten der beiden Salze sollten trotzdem erfaßt werden.

Die entsprechenden in Abbildung 6.5 dargestellten Intensitätsverläufe lassen sich sowohl für NaCl als auch KCl mit einer einfachen exponentiellen Zerfallskurve einigermaßen zufriedenstellend anpassen. Während allerdings für KCl die Verlust–Intensität bereits nach 370 s auf  $1/e$  abgefallen ist, wird dies für NaCl erst nach der dreifachen Zeit erreicht. Dies ist als wesentliches Ergebnis der Messungen anzusehen.

Bei genauerer Betrachtung sind dagegen noch weitere Details erkennbar, die bei beiden Alkalihalogeniden in gleicher Weise vorhanden sind und in Messungen bei Raumtemperatur verstärkt hervortreten. Das während der ersten 100 s unmittelbar nach Reduzierung der Beschuß–Intensität einsetzende Abklingen des Defektsignals findet schneller als in den darauffolgenden Minuten bis zum asymptotischen Grenzwert statt. Es ist ebenfalls durch eine Exponentialfunktion beschreibbar, deren Zeitkonstante mit höheren Temperaturen die des Langzeitverhaltens immer stärker unterschreitet. Dies ist für KCl deutlicher als für NaCl beobachtbar.

So muß also von grundsätzlich zwei Mechanismen zum Abbau der entsprechen-



den Defektintensität, die zudem unterschiedlich temperaturabhängig sind, ausgegangen werden. Eine naheliegende Vermutung ist in der Beteiligung von Desorptionsprozessen von Alkali-Atomen, die durch den vorherigen starken Beschuß an der Oberfläche angereichert vorhanden sind, zu suchen. Wegen des Überlapps der Plasmon-Verluste mit dem  $F_S$ -Zentrum (vgl. Abb. 6.4) wird hier auch ein Teil ihrer Intensität mitgemessen. Für KCl ist dieser Überlapp stärker als für NaCl, was auch die ausgeprägtere Beobachtung für KCl im Raumtemperaturbereich erklären könnte. Um zu einer konsistenten Beschreibung im Einklang mit den Messungen zu gelangen, muß die Desorption von Alkali-Atomen, die unter Umständen durch ESD-Mechanismen unterstützt wird, als der schnellere der beiden Prozesse angesehen werden.

Ein Zusammenhang mit dem von ZIELASEK [135] bei 100 K beobachteten Verzögerung des exponentiellen  $F_S$ - und  $M_S$ -Zerfalls ist wenig plausibel, da dieser Effekt gerade die entgegengesetzte Krümmung im Intensitätsverlauf bewirkt.

## 6.5 Diskussion

Zusammenfassend läßt sich nun folgendes Bild der Defekterzeugung auf den beiden Alkalichloriden formulieren. Elektronenbeschuß mit Primaärenergien zwischen 40 und 200 eV erzeugt sowohl Farbzentren als auch Alkalikolloide auf den Oberflächen. Während bei Temperaturen um 200 K die Bildung von  $F_S$ - und  $M_S$ -Zentren bevorzugt wird, können zwischen 260 K und Raumtemperatur hohe Intensitäten plasmonischer Anregungen in Alkalikolloiden beobachtet werden, wobei es bei Raumtemperatur auf KCl bereits zu einer starken Desorption des aggregierten Kaliums kommt.

Die Existenz von Volumendefekten, wie  $F_B$ -,  $M_B$ -Zentren und unter der Oberfläche aggregierte Kolloide, ist bei den verwendeten Primärenergien zwar nicht ausgeschlossen, sollte jedoch höchstens als Minoritätskonzentration vorhanden sein und konnte nicht detektiert werden. Dies ist wohl auch als auflösungsbedingt anzusehen, denn HREELS-Messungen weisen sie in geringen Mengen nach [135].

Selbst eine bislang als eher *unschädlich* betrachtete Primärelektronen-Energie von 40 eV zeigt insbesondere auf KCl die Entstehung intensiver Verluste in der Bandlücke, ganz im Einklang mit ESD-Untersuchungen anderer Autoren, die von Schwellenergien von 20 eV für NaCl und KCl zur Desorption von  $Cl^+$ ,  $Na^+$  und  $K^+$  berichten [47]. Letztere Emissionen, die zusätzlich zur Halogen-Desorption auftreten [77, 105] konnten nicht direkt beobachtet werden, jedoch gibt es in den eigenen Messungen zur Kinetik der Defekte Hinweise auf mindestens einen zweiten Zerfallskanal, der nicht rein thermisch sein muß.

NaCl und KCl weisen trotz völlig analogen Verhaltens im Vergleich einige quantitative Unterschiede auf. KCl verhält sich grundsätzlich wesentlich empfindlicher unter Elektronenbeschuß. Es können höhere Defektkonzentrationen in kürzerer Zeit bei gleichen Systemparametern erzeugt werden. Allerdings heilt die Oberfläche auch we-

sentlich schneller wieder aus als NaCl (bei 200 K in rd. einem Drittel der Zeit). Ein Einfluß der Schichtdicke auf die Defekterzeugung, wie sie bei NaCl nachgewiesen wurde [135], scheint nicht wahrscheinlich, da sich auch für identische NaCl- und KCl/NaCl-Schichtdicken die KCl-Oberfläche elektronen-sensitiver zeigte.

In Abschnitt 6.2 wurde eine Energieverschiebung des Oberflächen-Plasmons mit steigender Menge aggregierten Natriums vorgestellt. Dieses Verhalten kann ebenso wie die Tatsache, daß für beide Alkali-Kolloid-Systeme in den vorgestellten eigenen Messungen, wie auch in denen von ROY [112], die für dicke Alkali-Schichten gemessenen Werte für plasmonische Anregungen [79] nicht erreicht werden, in folgender Weise verstanden werden.

Nach der klassischen Elektrodynamik ist die Oberflächen-Plasmon-Energie kugelsymmetrischer Kolloide, sie wird auch erste Mie-Resonanz genannt, durch  $\hbar\omega_{SP}^{Kugel} = \hbar\omega_{BP}/\sqrt{3}$ , mit  $\hbar\omega_{BP}$  als Energie des Volumen-Plasmons, gegeben. Bei Abweichungen von der exakten Kugelsymmetrie treten mehr oder weniger große Abweichungen von diesem Wert auf. Im Grenzfall eines dünnen Films wird er zu  $\hbar\omega_{SP}^{Film} = \hbar\omega_{BP}/\sqrt{2}$  [109].

Diese beiden geometrischen Grenzfälle nach der klassischen Elektrodynamik stellen auch für reale, kompakte Cluster den Energiebereich für plasmonische Anregungen dar. So beträgt beispielsweise das Verhältnis der Plasmonenfrequenzen eines kubischen  $Hg_8^+$ - und eines eher sphärischen  $Hg_{13}^+$ -Clusters gerade  $\sqrt{3}/\sqrt{2}$  [48].

Im vorliegenden Fall einer Verschiebung der Natrium-Plasmonen-Energie zu höheren Werten kann somit auf eine Änderung der Form der Kolloide von sphärischen zu eher abgeflachten Geometrien geschlossen werden, was in einem einfachen Bild für ein Kolloid-Wachstum in vornehmlich lateraler Richtung auf der Oberfläche spricht.

Erst für höchste Bestrahlungsintensitäten ( $10^{11}$  Elektronen/Gitterplatz)<sup>5</sup> werden von anderen Autoren dann auch auf NaCl-Spalkristallen die Plasmonen-Energien der massiven Alkali-Filme berichtet [99]. So kann bei den hier vorgestellten eigenen Messungen von einer vergleichsweise engen Größenverteilung auf einer mikroskopischen Skala ausgegangen werden.

Ein Vorliegen kleiner  $Na_x$ -Cluster mit  $x < 12$ , die bei der Adsorption geringer Mengen elementaren Natriums auf NaCl beobachtet werden [129], ist dagegen wenig wahrscheinlich, da für sie die hier beobachteten Plasmonenresonanzen noch zu schwach ausgebildet sind [129]. Es gibt jedoch Hinweise auf die Existenz kleiner Cluster im Bereich geringster Defektkonzentrationen. ZIELASEK sieht in seinen hochaufgelösten Messungen eine breite Absorptionsbande bei 1.4 eV, die er  $Na_x$  zuschreibt. Mit fort-dauerndem Beschuß, respektive steigender Defektzahl, verschwindet diese wieder, und stellt zu keinem Zeitpunkt die Majorität der Na-Partikel auf der Oberfläche dar [135]. In eigenen Messungen kann sie auflösungsbedingt nicht beobachtet werden.

---

<sup>5</sup>In den entsprechenden eigenen Messungen betrug die kumulative Dosis lediglich  $10^3$ - $10^4$  Elektronen/Gitterplatz.

# Kapitel 7

## Adsorption auf gestörten Flächen

In den in Kapitel 5 dargestellten Adsorptionsexperimenten wurde gezeigt, daß die Präparation signifikanter Adsorbat-Bedeckungen ohne die Existenz reaktiver Defekte auf der Oberfläche bei Raumtemperatur nicht gelingt. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Erzeugung von Defekten mittels Elektronenbeschuß und ihre Charakterisierung in Kapitel 6 stellen eine Methode zur Verfügung, Farbzentren und Alkali-Aggregate auf den Alkalichlorid-Oberflächen auf einfache Weise herzustellen.

Für die Untersuchungen dieses Kapitels sind davon die Oberflächen-Farbzentren als einfachster Defekttyp und von unzweifelhafter geometrischer Struktur von besonderem Interesse. Darüber hinaus ist bereits seit längerem ihre Reaktivität bezüglich einer dissoziativen Wasser-Adsorption auf NaCl(100) bekannt [14, 38, 40]. So ist eine naheliegende Vermutung, daß einerseits auch H<sub>2</sub>O auf KCl(100) an Oberflächen-Farbzentren dissoziativ chemisorbiert und andererseits Salicylsäure es ihm auf beiden Salzen gleichtut.

### 7.1 OH-Adsorption an Farbzentren

Das Adsorptionsverhalten von Wasser auf Halbleiter- und Metalloberflächen ist seit geraumer Zeit Gegenstand einer Vielzahl von Untersuchungen [125]. An der Wasser-Adsorption auf Isolatoren, wie den Alkalihalogeniden, ist dagegen erst in den letzten 10 Jahren ein gesteigertes Interesse festzustellen. Während sich hiervon die meisten theoretischen und experimentellen Arbeiten mit der molekularen H<sub>2</sub>O-Adsorption befassen [7, 35, 38, 39, 40, 41, 50, 51, 69, 121, 131], sind weitaus weniger Veröffentlichungen zur dissoziativen Adsorption an reaktiven Defekten verfügbar [14, 38, 87].

Die Eigenschaften von OH<sup>-</sup>-Zentren im Volumen von Alkalihalogeniden werden dagegen auch schon seit vielen Jahrzehnten erforscht [36, 80, 133]. Ein neuerliches Interesse an ihnen besteht im Zusammenhang mit der Realisierung von Farbzentren-Lasern<sup>1</sup> [8, 44, 91].

---

<sup>1</sup>Ein OH<sup>-</sup>-Ion im Volumen eines Alkalihalogenids vermag ein F<sub>2</sub><sup>+</sup>-Zentrum (M<sub>B</sub><sup>+</sup>-Zentrum) zu

Oberflächen- $\text{OH}^-$ -Zentren auf  $\text{NaCl}(100)$  und  $\text{KCl}(100)$  sind wiederum für ein gänzlich anderes Anwendungsgebiet von Bedeutung. Sie sollten eine Rolle spielen beim elektrostatischen Trennverfahren ESTA<sup>®</sup> (vgl. Abschn. 2.4), denn molekulares Wasser adsorbiert bei Raumtemperatur auf den defektfreien Flächen nicht [121].

### 7.1.1 EELS-Messungen

Die Präparation von Oberflächen- $\text{OH}^-$ -Zentren durch separate Erzeugung von Oberflächen-Farbzentren und nachfolgende  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption stellte sich in Vorversuchen als wenig praktikabel heraus, da dabei Wasser auch auf den elektronenoptischen Elementen der  $e^-$ -Kanone adsorbierte und die Meßjustierung so stark störte, daß die beschossene Stelle der Probe nicht mehr wiedergefunden werden konnte.

Viel einfacher gelingt hingegen ihre Erzeugung durch Elektronenbeschuß der Alkalichlorid-Oberflächen unter einem definierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck. Entstehende Oberflächen-Farbzentren können so unmittelbar durch dissoziative Wasser-Adsorption in Oberflächen- $\text{OH}^-$ -Zentren umgewandelt werden [14], darüber hinaus ist wieder durch Verwendung des EELS-Meßstrahls zur Defekterzeugung eine *in situ*-Beobachtung möglich (vgl. Kap. 6). Im vorliegenden Fall wurde  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \cdot 10^{-7}$  Pa gewählt, so daß einerseits die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Vakuum nicht wesentlich eingeschränkt und andererseits eine etwaige Adsorption anderer Restgas-Moleküle (Partialdrücke  $\approx 10^{-9}$  Pa) vermieden wurde.

Die Abbildungen 7.1 und 7.2 stellen die Spektrensequenzen der *in situ*-Erzeugung der  $\text{OH}^-$ -Zentren auf  $\text{NaCl}$ , respektive  $\text{KCl}$ , dar. Mit Ausnahme des jeweils untersten Einzelspektrums sind alle weiteren in äquidistanten Zeitabständen von rund 30 Minuten aufgetragen. Auf beiden Salzen bildet sich mit fortwährender Beschußdauer ein Verlustpeak 2 eV unterhalb des jeweiligen Exzitonen-Verlustes heraus. Er kann unmittelbar einem chemisorbierten  $\text{OH}^-$ -Komplex zugeordnet werden. Weitergehende Aussagen müssen im Zusammenhang mit UPS-Messungen erfolgen und werden daher in Abschnitt 7.1.3 diskutiert.

In der  $\text{KCl}$ -Spektrensequenz ist zusätzlich noch eine geringe  $F_S/M_S$ -Zentren-Intensität ( $\Delta E \approx 1.6-1.0$  eV) zu beobachten, die sich im weiteren zeitlichen Verlauf wieder abbaut. Ihr Auftreten ist durch das Verhältnis aus momentaner  $F_S$ -Zentren-Dichte und  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck bedingt und kann als Folge einer kinetische Hemmung der Umwandlung von Farb- in  $\text{OH}^-$ -Zentren verstanden werden. Nimmt man in grober Näherung eine Generationsrate mit Sättigungsverhalten der Art  $1 - \exp(-t/t_G)$  an, so läßt sich das beobachtete Verhalten zwanglos erklären. An  $\text{NaCl}$  zeigt sich dies bei gleichen Meßparametern nicht, da hier die Farbzentren-Generation weniger effektiv verläuft (vgl. Abschn. 6.3). Die Zahl der aus der Gasphase zur Verfügung stehenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle reicht zu jedem Zeitpunkt aus, alle auftretenden  $F_S$ -Zentren sofort ab-

---

stabilisieren. Der resultierende  $F_2^+:\text{O}^{2-}$ -Komplex stellt ein ideales 4-Niveau-System dar.

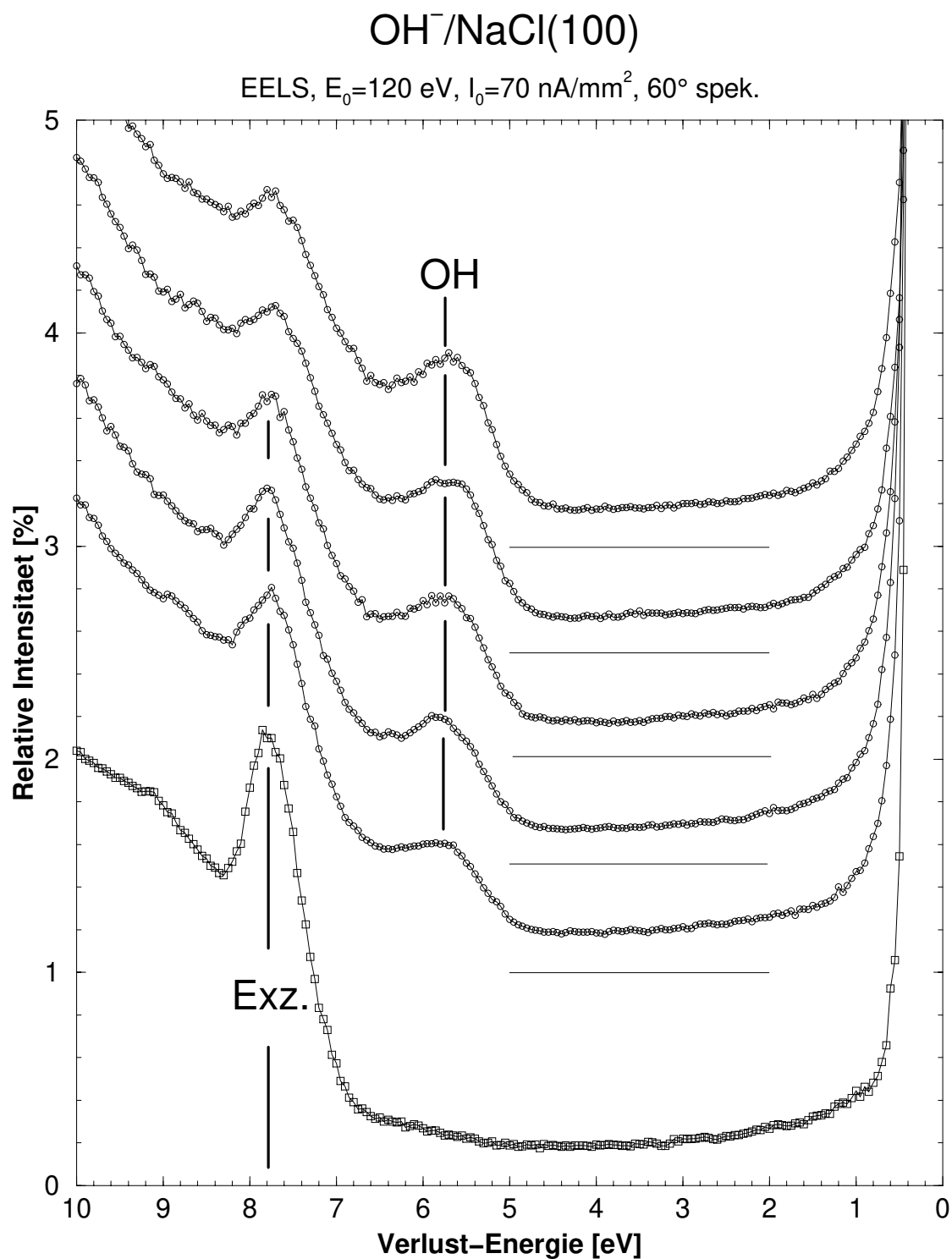


Abbildung 7.1: EEL-Spektren der Erzeugung von Oberflächen-OH<sup>-</sup>-Zentren auf NaCl(100) unter einem H<sub>2</sub>O-Partialdruck von  $5 \cdot 10^{-7}$  Pa.

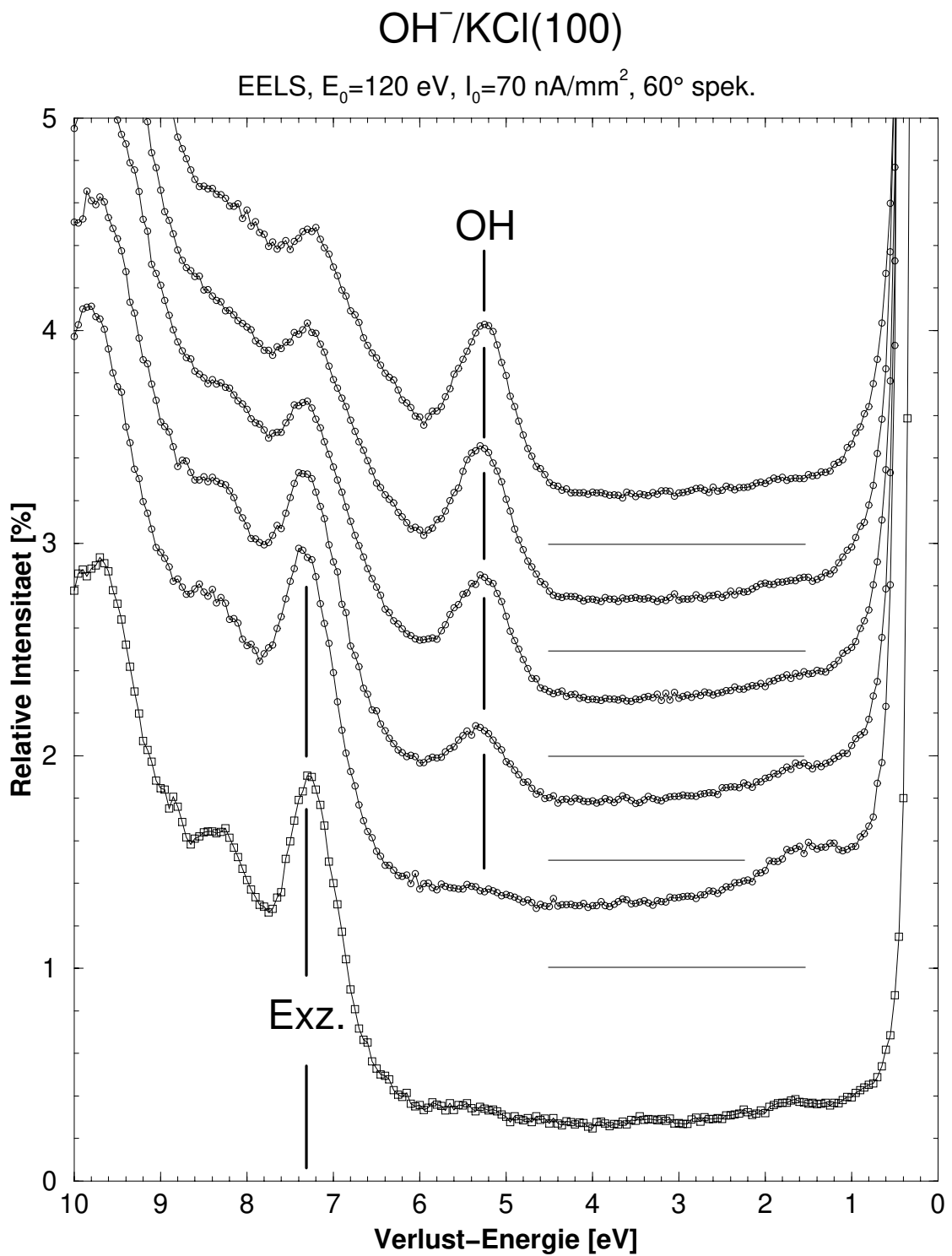


Abbildung 7.2: Zu Abbildung 7.1 analoge EEL-Spektren der OH<sup>-</sup>-Zentren-Erzeugung auf KCl(100) ( $p_{H_2O} = 5 \cdot 10^{-7}$  Pa).

OH <sup>-</sup> – Verlustenergien [eV]			
	NaCl	KCl	Referenz
Oberfläche	5.7 ±0.1	5.2 ±0.1	Diese Arbeit
Volumen	6.70	6.08	ETZEL [36]

Tabelle 7.1: Verlustenergien des an Oberflächen-Farbzentren dissoziativ zu OH<sup>-</sup> chemisorbierten Wassers im Vergleich mit optischen Absorptionsmessungen von Hydroxyl-Ionen in Alkalichlorid-Volumenkristallen.

zusättigen.

Alle übrigen Verluste des jeweiligen Alkalihalogenids weisen eine starke Verbreiterung auf, die auch schon in den entsprechenden Spektren der Defekterzeugung in Kapitel 6 zu beobachten war. Im Gegensatz zu diesen bleibt jedoch der Untergrund in der Bandlücke trotz steigender OH<sup>-</sup>-Dichte nahezu konstant. Im Fall von KCl nimmt er sogar ab und skaliert, wie eine genauere Analyse zeigt, mit der Dichte der nicht abgesättigten Farbzentren. Offensichtlich stellt ein OH<sup>-</sup>-Ion auch in elektronischer Hinsicht einen günstigeren Anionen-Ersatz dar als ein einzelnes Elektron. Außerdem ist es als sehr wahrscheinlich anzusehen, daß die durch die Fehlstelle in ihrer Umgebung erzeugten Gitterdeformationen, die Streuzentren mit großem Einfangquerschnitt darstellen, weitestgehend rückgängig gemacht werden. Quantenchemische Rechnungen von SHLUGER ET AL. ergaben eine verbleibende Verrückung der fünf umgebenden Kationen von lediglich 0.08 Å für den Fall einer OH<sup>-</sup>-substituierten Chlor-Fehlstelle auf NaCl(100) [117].

### 7.1.2 UPS-Messungen

An den OH<sup>-</sup>-belegten Oberflächen wurden UPS-Messungen vorgenommen. Hierbei stand in erster Linie die Identifizierung der Adsorbat-Spezies, die im letzten Abschnitt vorweggenommen wurde, im Vordergrund. Darüber hinaus ist eine Bestimmung der energetischen Lage der adsorbatinduzierten besetzten Zustände natürlich auch im Zusammenhang mit Kontaktaufladungsmechanismen von Interesse.

Die Abbildungen 7.3 und 7.4 stellen jeweils die He(II)-UP-Spektren der defekt-freien Ausgangsflächen denen der OH<sup>-</sup>-belegten Salze gegenüber. Der Bedeckungsgrad beträgt in beiden Fällen weniger als 0.1 Monolagen und wurde aus XPS-Messungen und durch Vergleich mit entsprechenden Messungen von BÖL [14] an NaCl(100) abgeschätzt. Die Bindungsenergien sind relativ zur jeweiligen Valenzband-Oberkante  $\Gamma_{15}$  (vgl. Abb. 4.2 u. 4.3) angegeben.

Bei einer ersten Betrachtung der OH-belegten Flächen fällt zunächst nur ein zusätz-

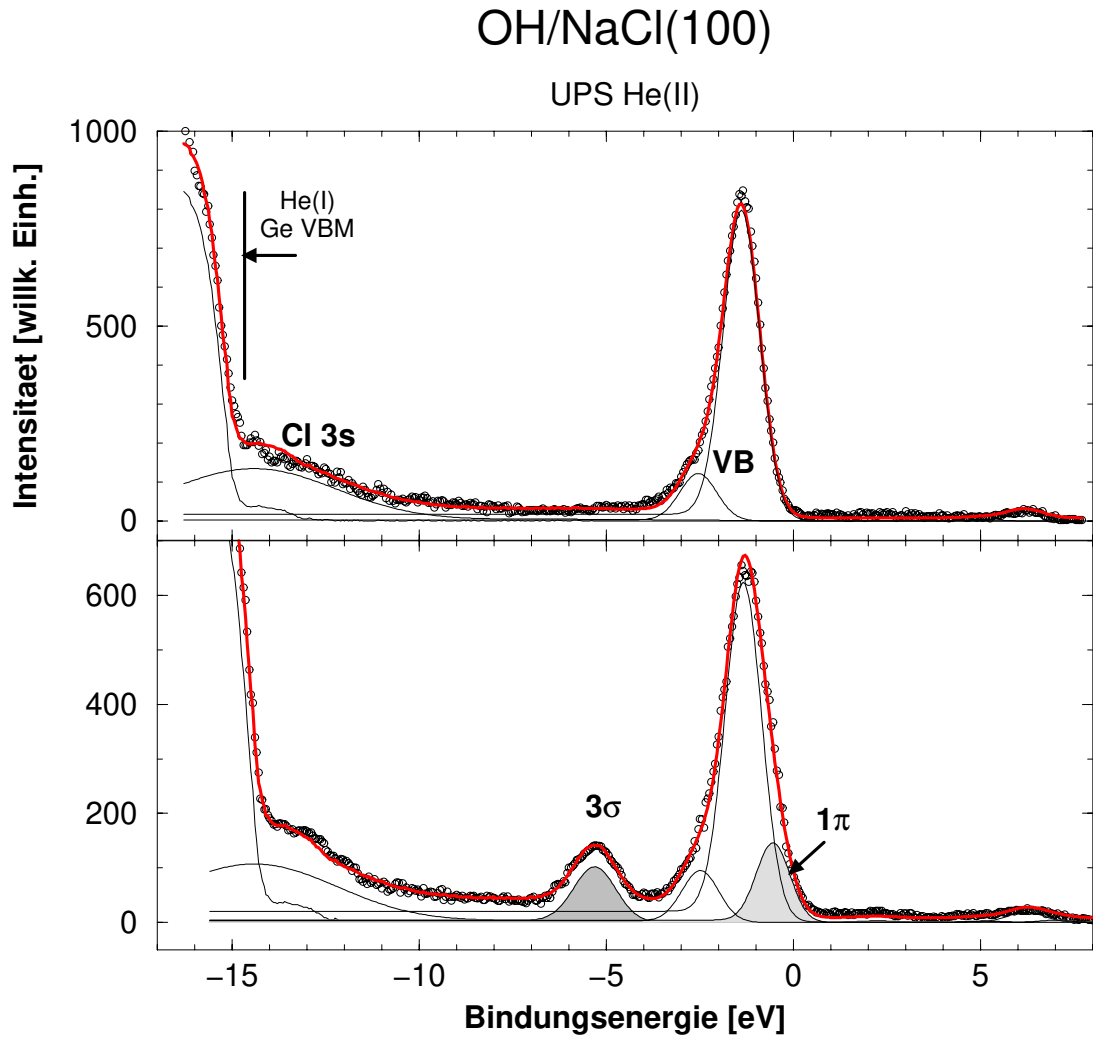


Abbildung 7.3: UPS-He(II)-Spektren der ungestörten NaCl(100)-Fläche (oben) und der mit  $\text{OH}^-$ -Zentren belegten nach Elektronenbeschuss bei  $5 \cdot 10^{-7}$  Pa  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck.

licher Peak auf, während das Valenzband auf seiner höherenergetischen Seite, für KCl deutlicher als für NaCl, verbreitert erscheint. Erst ein genauere Vergleich mit den Ausgangsflächen und eine Kurvenanpassung des gesamten Spektrums mit symmetrischen Gauß-Profilen unter Berücksichtigung der He(II)-Satelliten-Linien lassen für beide Alkalichloride die den  $3\sigma$  und  $1\pi$ -Molekülorbitale zuzuordnenden Emissionsstrukturen des Hydroxyl-Ions hervortreten. Ihre Nomenklatur erfolgt aufgrund der isoelektronischen Struktur des  $\text{OH}^-$  zum HF-Molekül unter Vernachlässigung der hier vorliegenden Chemisorption.

Ein Vergleich der Bindungsenergien der OH-Molekülorbitale auf beiden Salzen zeigt nur geringe Unterschiede von  $-0.3$  eV bzw.  $+0.3$  eV, die sich für den energie-



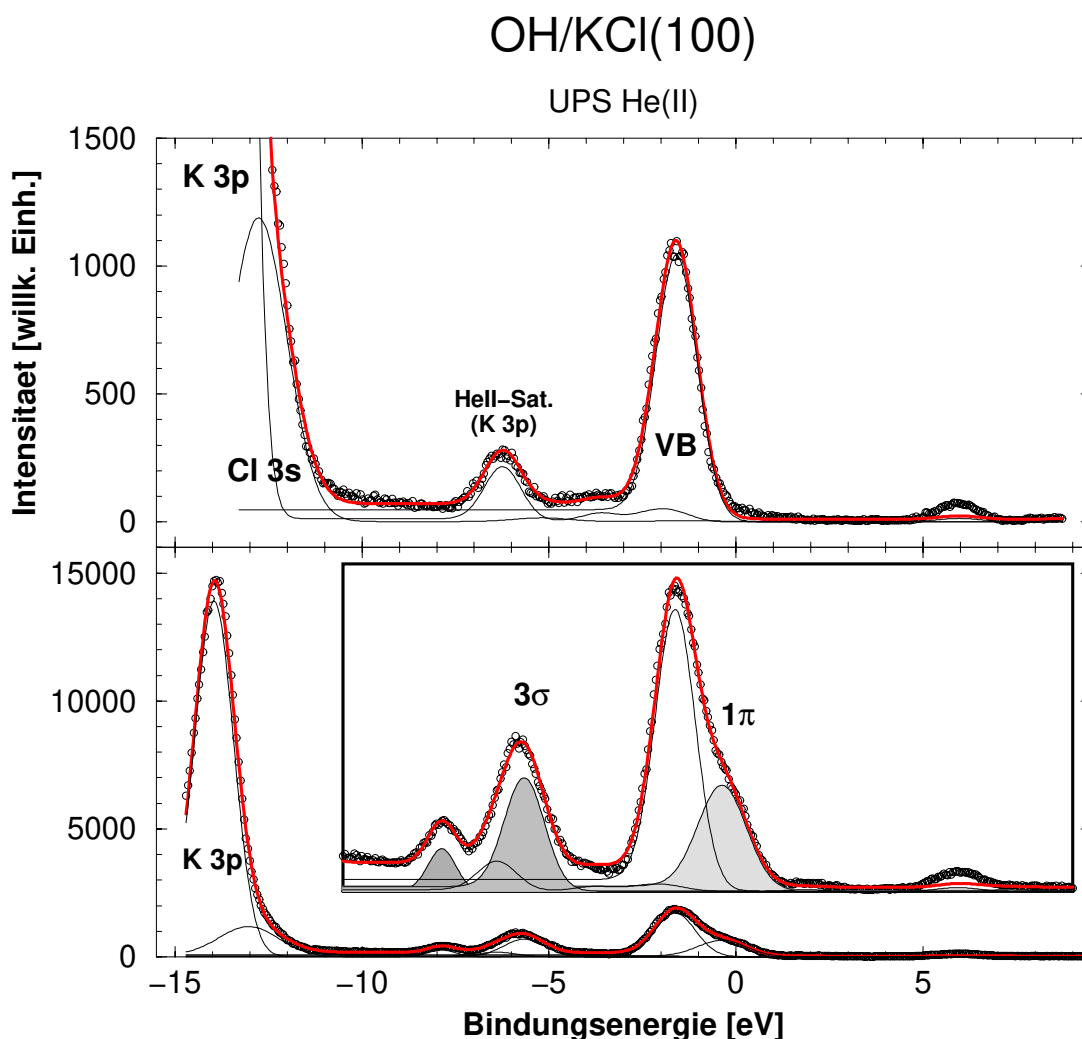
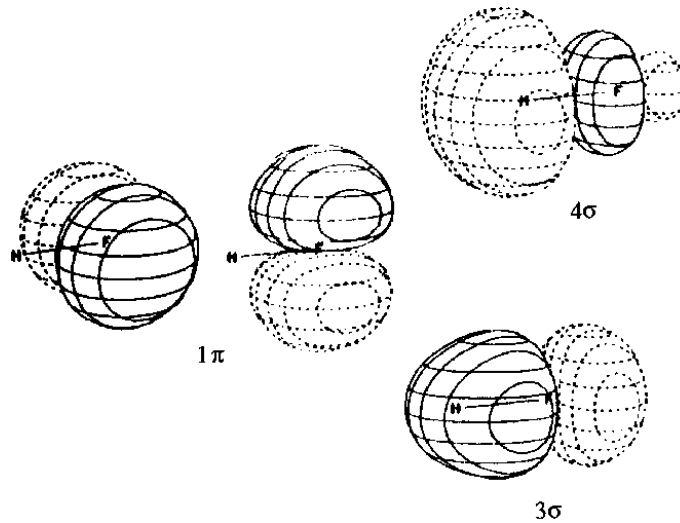


Abbildung 7.4: UPS-He(II)-Spektren der ungestörten KCl(100)-Fläche (oben) und der mit  $\text{OH}^-$ -Zentren belegten nach Elektronenbeschuss bei  $5 \cdot 10^{-7}$  Pa  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck.

tischen Abstand beider MO's zu 0.6 eV addieren. Der Vergleich mit den OH  $3\sigma$ - und  $1\pi$ -Bindungsenergien von Alkalihydroxiden (NaOH, KOH) dagegen ist wesentlich aufschlußreicher (vgl. Tab. 7.2). Sie wurden von den verschiedenen Autoren auf unterschiedlichsten Substraten in mehreren Bedeckungsgraden (auch Submonolage) präpariert und mittels UPS gemessen. Für NaOH besteht eine signifikante Abweichung von 0.6 eV in der  $3\sigma$ - $1\pi$ -Differenz, für KOH weichen alle Werte um mehr als ein 1 eV von den Daten dieser Arbeit für die chemisorbierte OH-Spezies ab.

Dies läßt ein Vorliegen von Alkalihydroxiden als den hier untersuchten Spezies auf den Oberflächen als völlig unwahrscheinlich erscheinen und bestätigt so das Bild eines überwiegend ionisch in einer Anionen-Leerstelle gebundenen Hydroxyls.

An dieser Stelle soll auf den bislang unberücksichtigt gebliebenen dritten adsorbat-

Abbildung 7.5: Molekülorbitale des zu  $\text{OH}^-$  isoelektronischen  $\text{HF}$  aus [68].

OH <sup>-</sup> – Bindungsenergien [eV]									
NaCl–OH			KCl–OH			Substr.	Ref.		
3σ	1π	$\Delta E_{\sigma-\pi}$	3σ	1π	$\Delta E_{\sigma-\pi}$				
-5.4	-0.6	4.8	-5.7	-0.3	5.4	Diese Arbeit			
NaOH			KOH			Edelstahl	[17]		
-12.5 †	-8.3 †	4.2	-9.8	-5.8	4.0			Graphit	[70]
			-10.	-5.8	4.2			Pt(111)	[15]
			-8.5	-4.6	3.9			Ag(111)	[13]
			-9.5	-5.2	4.3			Si(100)	[88]

Tabelle 7.2: Aus UPS-Messungen ermittelte  $\text{OH}^-$ -Bindungsenergien bezogen auf die Valenzband-Oberkante im Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren von NaOH und KOH auf verschiedenen Substraten bezogen auf  $E_F$  und  $E_{\text{Vak}}$  (†). Die energetischen Abstände  $3\sigma-1\pi$  zeigen klar den qualitativen Unterschied im Bindungscharakter der  $\text{OH}^-$ -Zentren auf Alkalihalogeniden zu den Alkalihydroxiden.

bedingten Peak im KCl-Spektrum eingegangen werden, der für  $\text{NaCl-OH}^-$  keinerlei Entsprechung besitzt. Sein Auftreten ist insofern überraschend. Seine energetische Lage 2.2 eV links vom OH  $3\sigma$  erscheint deutlich abgetrennt sowohl von den bekannten OH-Emissionen als auch von den K 2p-He(II)-Satelliten und seine Intensität ist, wenn auch viermal geringer als die des  $3\sigma$ -Molekülorbitals, durchaus signifikant. Eine Inter-

pretation im Rahmen der verfügbaren Daten kann wohl nicht zweifelsfrei gelingen, jedoch läßt sich schon aufgrund der bekannten Werte der KOH- $3\sigma$ - $1\pi$ -Energiedifferenz aus Tabelle 7.2 unmittelbar eine Zuordnung zum  $3\sigma$ -Orbital eines Kaliumhydroxid-Moleküls weitgehend ausschließen. Die zugehörige  $1\pi$ -Emission müßte nämlich genau im Intensitätsminimum links vom Valenzband zu beobachten sein. Am wahrscheinlichsten erscheint eine Interpretation im Zusammenhang mit der Existenz eines zweiten, unterschiedlich koordinierten Adsorptionsplatzes, die durch die Ergebnisse des vorigen Kapitels 6 impliziert ist und im nächsten Abschnitt diskutiert wird.

### 7.1.3 Diskussion

Die Ergebnisse der UPS- und EELS-Messungen dieses Abschnitts sollen nun in Verbindung mit denen des letzten Kapitels zusammenfassend diskutiert und ein Modell der defektinduzierten, dissoziativen Wasser-Adsorption auf den hier untersuchten epitaktischen Alkalichloriden NaCl(100) und KCl(100) beschrieben werden. Für KCl stellen die hier beschriebenen Untersuchungen und Ergebnisse die ersten dieser Art dar.

Molekulares Wasser adsorbiert dissoziativ zu  $\text{OH}^-$ -Zentren an den durch Elektronenbeschuß erzeugten Oberflächen-Farbzentren. Alkali-Kolloide, wie sie bei Beschuß ohne die Anwesenheit von Wasser beobachtet werden, treten nicht auf, alle entstehenden Farbzentren werden unmittelbar zu  $\text{OH}^-$ -Zentren umgewandelt.

Das  $\text{OH}^-$ -Zentrum stellt ein in einer Anionen-Leerstelle überwiegend ionisch gebundenes Hydroxyl-Ion dar, dessen Molekülorbital-Energien sich in charakteristischer Weise von denen des entsprechenden adsorbierten Alkalihydroxids unterscheiden. Ein Vergleich der ermittelten Werte mit denen aus früheren Arbeiten an NaCl- $\text{OH}^-$  [14, 38] liefert nach Umskalierung auf die NaCl-Valenzband-Oberkante  $T_{15}$  zwar auf  $\pm 0.1$  eV identische Bindungsenergien für das  $1\pi$ -Molekülorbital, jedoch um 0.3 und 0.5 eV höhere für  $\text{OH}^-$   $3\sigma$ . Offensichtlich ist von den Autoren ein erheblicher Anteil NaOH mitgemessen worden, ein Blick in deren korrespondierenden EEL-Spektren vor Wasser-Adsorption zeigt dann auch deutliche Signale von Natrium-Kolloiden.

Der im Energie-Verlust-Spektrum beobachtete einzelne Peak in der Bandlücke des jeweiligen Salzes kann elektronischen Übergängen vom obersten besetzten  $1\pi$ -Molekülorbital zum nächsthöheren  $4\sigma^*$ -MO zugeordnet werden. Eine Zuordnung zu einem exzitonischen Subband, wie es aufgrund von Oberflächen-Farbzentren auftritt und in hochauflösenden Messungen beobachtet wird [135], ist dagegen wenig wahrscheinlich, da die hier ermittelte energetische Separation von 2 eV als zu groß erscheint. Die Störungen der Gitterperiodizität und damit verbundene lokale Bandstruktur-Änderungen sollten für die  $\text{OH}^-$ -substituierte Chlor-Fehlstelle geringer als für eine Elektronensubstitution ausfallen, so daß ein etwaiges exzitonisches OH-Subband noch unter dem der Farbzentren (Abspaltung ca. 0.4 eV) aufträte.<sup>2</sup> Dieses Bild eines mit  $\text{OH}^-$ -Substitution weitestgehend relaxierten Gitters wird gestützt durch das beobachtete Verhalten des

<sup>2</sup>Ein solches könnte in der Tat in der mit steigender  $\text{OH}^-$ -Dichte wachsenden Exziton-Verbreite-

Bandlücken–Untergrundes, der nicht mit der Zahl der  $\text{OH}^-$ –Zentren sondern der der Farbzentren skaliert, (vgl. Abschn. 7.1.1) und entsprechende quantenchemische Rechnungen von SHLUGER für  $\text{NaCl}(100)$  [117].

Das Nichtauftreten von Alkali–Kolloiden, die nach Hydroxidation zu charakteristisch kleineren  $3\sigma-1\pi$ –Abständen im UPS geführt hätten, ist wohl in erster Linie auf das verwendete Präparationsverfahren zurückzuführen. Durch gleichzeitiges Wasserangebot während der Farbzentren–Erzeugung wird ihre Dichte zu jedem Zeitpunkt so gering gehalten, daß die Bildung von Aggregat–Zentren durch Oberflächen–Diffusion trotz hoher Beweglichkeit – für eine einfache Chlor–Fehlstelle auf  $\text{NaCl}(100)$  lassen sich 1–10 Platzwechsel–Vorgänge pro Sekunde abschätzen [117] – praktisch nicht stattfindet. Eine Hydroxidbildung durch Aggregation mehrerer  $\text{OH}^-$ –Zentren ist dagegen schon wegen der hohen Diffusionsbarriere zumindest für  $\text{NaCl}$  ( $E_{\text{Diff}} = 3.5 \text{ eV}$  [117]) nicht zu erwarten. Für  $\text{KCl}$  liegen keine derartigen Zahlenwerte vor, jedoch zeigen die Ergebnisse des Abschnitts 6.4 zur Defektkinetik eine grundsätzlich höhere Mobilität für  $\text{KCl}$  als für  $\text{NaCl}$ . Trotzdem sollte auch hier die Barriere für  $\text{OH}^-$ –Diffusion nicht wesentlich niedriger sein, da sowohl das gleiche Oberflächengitter als auch dieselben Substituenten vorliegen und somit von einem identischen Diffusionsmechanismus ausgegangen werden kann.

Dies trifft auch solange zu, wie nur  $F_S$ –Zentren bzw. einfache Anionen–Leerstellen  $\text{OH}^-$ –substituiert werden. Für den Fall eines einfach hydroxylierten  $M_S$ –Zentrums oder einer Doppel–Fehlstelle ist eine drastisch höhere Mobilität zu erwarten. Ein  $\text{OH}^-$ –Platzwechsel zur benachbarten Vakanz findet auf  $\text{NaCl}$  mit einer Barriere von lediglich  $0.38 \text{ eV}$  statt, während die Vakanz selbst auch nur knapp die doppelte Energie für einen Sprung zum nächsten Nachbarn benötigt [117]. Ein solcher als Leerstellen–Diffusion zu bezeichnender Mechanismus ist immer als sehr effektiv anzusehen und kann im allgemeinen nicht vernachlässigt werden.

Auf  $\text{KCl}$  ist selbst bei Temperaturen unter  $200 \text{ K}$  eine deutliche  $M_S$ –Zentren–Konzentration vorhanden, wie in Abschnitt 6.3 mittels EELS gezeigt wurde, so daß für die an ihnen gebundenen  $\text{OH}^-$ –Ionen prinzipiell die Möglichkeit zur Leerstellen–Diffusion besteht. Trotzdem wird in den entsprechenden UP–Spektren kein aggregiertes Hydroxid beobachtet, sondern eine zusätzliche Emission mit  $2.2 \text{ eV}$  höherer Bindungsenergie als der des  $\text{OH}^-$   $3\sigma$ –Molekülorbitals, deren Interpretation bislang noch ausstand.

Aufgrund des durchgehenden Wasser–Angebots während der Farbzentren–Erzeugung kann durchaus angenommen werden, daß an einem bereits einfach  $\text{OH}^-$ –substituierten  $M_S$ –Zentrum auch ein zweites  $\text{H}_2\text{O}$ –Molekül dissoziiert und das resultierende Hydroxyl ebenfalls in ihm gebunden wird. Die Wechselwirkung dieser beiden Substituenten sollte in einem aufgespaltenen  $3\sigma$ –MO resultieren und könnte zu dem

---

rung vorhanden sein bzw. sie mitverursachen, kann jedoch aus apparativen Gründen nicht aufgelöst werden.

beobachteten zusätzlichen Peak im UP-Spektrum führen. Das zweite der beiden Wechselwirkungs-Orbitale läge dann unter der einfachen  $3\sigma$ -Intensität. Die Ergebnisse der Kurvenanpassung zeigen für dieses eine größere Breite und lassen daher eine solche Interpretation ohne weiteres zu.

Allerdings kann auch die Möglichkeit einfach  $\text{OH}^-$ -substituierter  $\text{M}_S$ -Zentren als Ursache des Zusatzpeaks nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Denn auch in einer solchen Konfiguration unterscheidet sich das Potential, in dem das Hydroxyl-Ion gebunden ist, beträchtlich von dem eines  $\text{F}_S\text{-OH}^-$ -Zentrums. Darüber hinaus ist für beide Fälle der Adsorptionsplatz nicht mehr vier- sondern nur noch einzählig, was im allgemeinen die Aufhebung der Energieentartung von Zuständen impliziert. Im vorliegenden Fall sind jedoch keine Entartungen bekannt, so daß weiterhin in erster Linie Potentialstärken eine Rolle spielen sollten.

Letztlich erscheint die Variante des zweifach  $\text{OH}^-$ -substituierten  $\text{M}_S$ -Zentrums als die wahrscheinlichere der beiden, die auch hohes Wasserangebot und Immobilität des Hydroxyls berücksichtigt.

Zum Schluß sind nun noch einige Bemerkungen zur Kinetik der  $\text{OH}^-$ -Zentrenbildung anzubringen. Der in Abschnitt 7.1.1 bereits angesprochene exponentiell asymptotische  $\text{OH}^-$ -Intensitätsverlauf der Generation ist bemerkenswert. Er kann nicht wie im Fall der Farbzentrenbildung ohne die Anwesenheit von Wasser auf endliche Lebensdauern der betreffenden Defekte zurückgeführt werden, denn die erzeugten  $\text{OH}^-$ -Belegungen sind auf beiden Salzen noch nach 1–2 Tagen im UHV auch bei  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdrücken um  $10^{-9}$  Pa und ohne Elektronenbeschuß in nahezu unveränderter Menge nachweisbar. Darüber hinaus findet eine merkliche Desorption erst bei Temperaturen weit oberhalb 400 K statt. Vielmehr scheint die steigende  $\text{OH}^-$ -Belegung selbst die Generationswahrscheinlichkeit der primären  $\text{F}_S$ - und  $\text{M}_S$ -Zentren herabzusetzen. Die Ursache hierfür könnte mit der Änderung der dielektrischen Funktion der epitaktischen Schichten aufgrund der wachsenden Dichte von  $\text{OH}^-$ -Dipolen an ihren Oberflächen verknüpft sein. Ein Zusammenhang mit einer Erschöpfung der Zahl der für die Farbzentren-Erzeugung verfügbaren Gitterplätze scheint ausgeschlossen, da die  $\text{OH}^-$ -Sättigungsbelegung weit unter einer Monolage liegt.

## 7.2 Salicylsäure-Adsorption

Die Adsorption von Salicylsäure wurde bislang nur an defektarmen Alkalichlorid-Substraten durchgeführt (Kap. 5, [3, 86]). Untersuchungen auf Oberflächen mit hoher Defektkonzentration eines definierten Typs stellen die ersten dieser Art dar. Sie sollen einerseits zeigen, daß reaktive Defekte in der Lage sind Salicylsäure bei Raumtemperatur und darüber dauerhaft zu binden, und andererseits Auskunft über die möglicherweise geänderte elektronische Struktur des am Defekt gebundenen Moleküls im Vergleich zu den kondensierten und physisorbierten Spezies geben.

Die Präparation solcher Adsorbat-Bedeckungen erfolgte im Gegensatz zur  $\text{OH}^-$ -Zentren-Bildung nicht in kontinuierlicher Weise, sondern durch Erzeugung von  $\text{F}_S$ -Zentren bei Temperaturen um 190 K, nachfolgender einmaliger Aufdosierung von 50 Langmuir Salicylsäure und anschließender Erwärmung auf Temperaturen oberhalb 250 K, bei denen ein Physisorbat nicht mehr vorhanden ist (vgl. Abschn. 5.2).

Desgleichen wurden auch Messungen zum Adsorptionsverhalten von Salicylsäure an  $\text{OH}^-$ -Zentren als einem weiteren Defekttyp durchgeführt. Sie sind nicht nur von grundsätzlichem Interesse, sondern auch durch die Art der Prozeßführung beim ESTA<sup>®</sup>-Verfahren (s. Abschn. 2.4) nahegelegt und werden in Abschnitt 7.2.2 vorgestellt.

### 7.2.1 Salicylsäure an Farbzentren

Oberflächen-Farbzentren auf Alkalihalogeniden stellen äußerst reaktive Defekte dar, die Adsorbate zu dissoziieren und fest zu binden vermögen. Dies ist sowohl das Ergebnis der hier vorgestellten eigenen Messungen zur Wasser-Adsorption als auch das früherer Arbeiten anderer Autoren [14, 38].

In der Tat ist auch für die Adsorption von Salicylsäure auf Flächen hoher Farbzentren-Dichte eine gegenüber ungeschädigten Substraten drastisch erhöhte Adsorbatbedeckung sogar noch bei 400 K festzustellen. Die in Abbildung 7.6 dargestellten UPS-Messungen zeigen dies in deutlicher Weise sowohl für NaCl als auch für KCl. Die Spektren zeigen im einzelnen (von oben nach unten) eine dicke Multilagen-Bedeckung bei 190 K, dieselbe Schicht auf 260 K, auf 300 K und auf 400 K erwärmt.

Neben der gegenüber den defektarmen Flächen erhöhten Bedeckung sind auch Bindungsenergie-Verschiebungen der an Farbzentren adsorbierten Spezies gegenüber dem Kondensat festzustellen. Diese sind äußerst gering und zeigen sich in erster Linie dadurch, daß eine Kurvenanpassung mit den relativen Energieabständen der Multilage auch bei freier Halbwertsbreite nicht gelingt. Für eine detaillierte Anpassung reicht die Statistik der verfügbaren Messungen nicht aus. Die Spektren zeigen dennoch klar, daß es sich bei den Spezies bis 300 K um in ihrer Grundstruktur intakte Salicylsäure-Moleküle handelt, denn Anzahl und ungefähre relative Intensität der Orbital-Emissionen sind wie im Kondensat vorhanden. Die bei 400 K gemessenen Spektren könnten dagegen auch auf Molekül-Fragmente der SA hinweisen.

Deutlicher lassen sich Energieänderungen aus den korrespondierenden EEL-Spektren in Abbildung 7.7 ermitteln. Dargestellt ist wieder das Multilagen-Kondensat bei 190 K, dieselbe Probe aufgewärmt auf 300 K und zum Vergleich das SA-Submonolagen-Chemisorbat auf den defektfreien Flächen.

Alle Spektren lassen sich in optimaler Weise mittels gaußartiger Peaks, die aus der elastisch gestreuten Intensität gewonnen wurden, anpassen. Die Verlust-Energien des Kondensats hier stimmen auf weniger als 50 meV mit denen des Kondensats auf den defektarmen Flächen überein (vgl. Abschn. 5.2), ein Wert der so als energetische

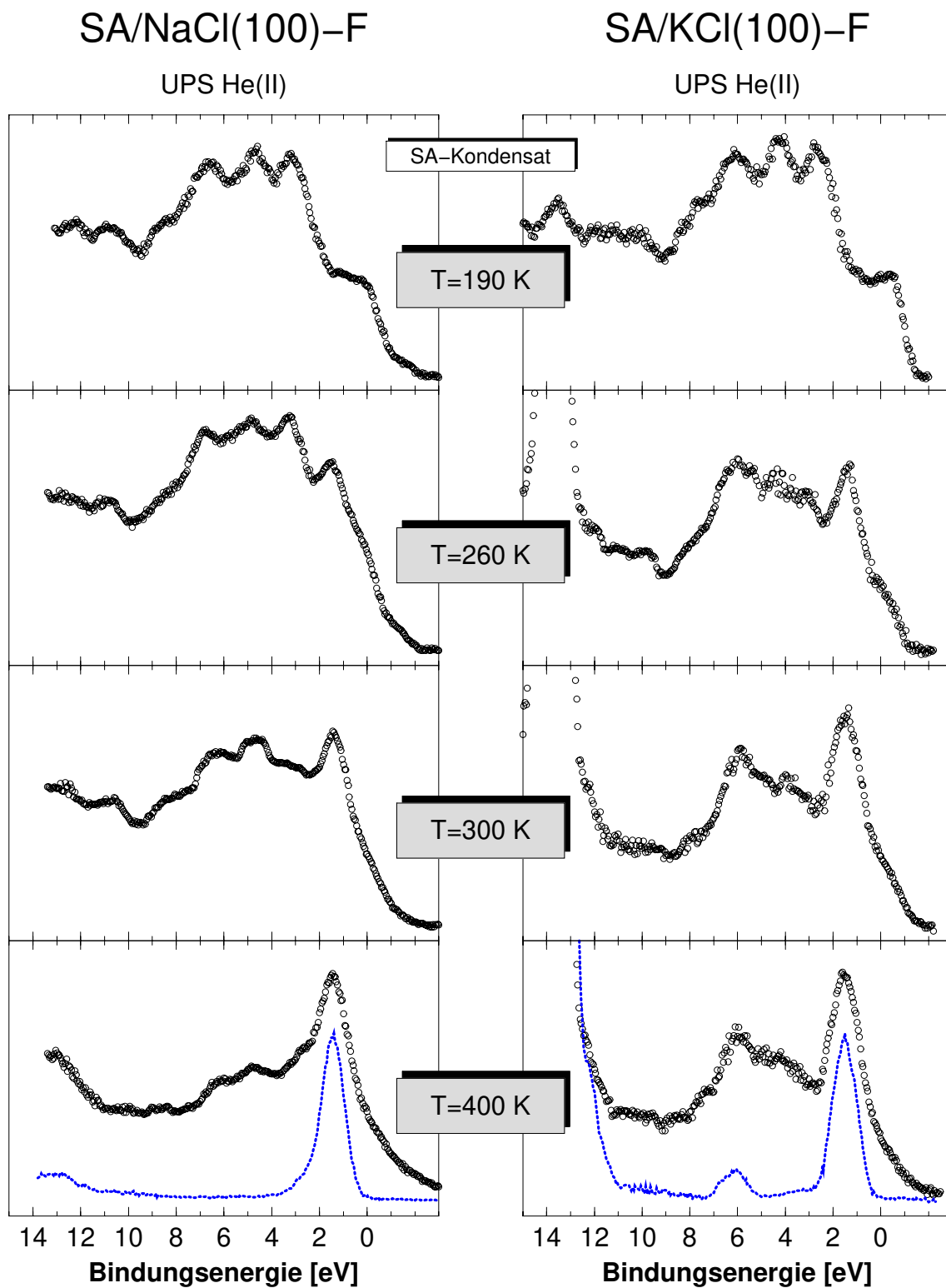


Abbildung 7.6: He(II) UP-Spektren verschiedener Salicylsäure-Bedeckungen auf den Farbzentren-reichen Oberflächen unter sukzessiver Temperaturerhöhung. Ganz unten, punktiert, die Spektren der reinen, defektfreien Flächen zum Vergleich.

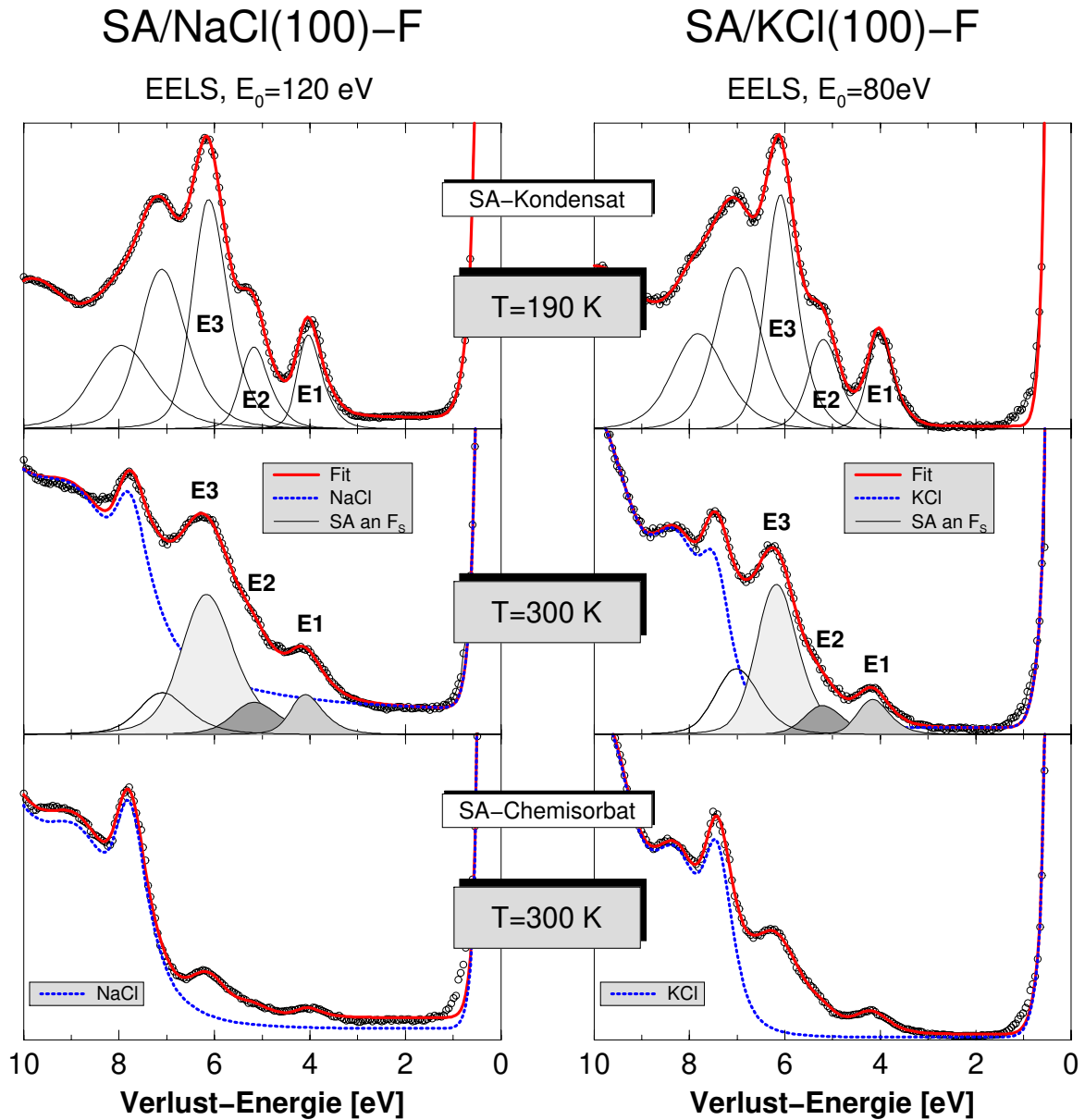


Abbildung 7.7: Energieverlust-Spektren verschiedener Salicylsäure-Bedeckungen auf den farbzentren-reichen Oberflächen im Vergleich mit dem Chemisorbat auf den ungestörten Oberflächen (unten).

Signifikanz-Grenze gesehen werden kann, da das Kondensat in beiden Fällen keiner Substrat-Wechselwirkung unterliegt und daher identische Spektren liefern sollte.

Für die drei niederenergetischen Verlustkomponenten ( $E1-E3$ ) der an Farbzentren adsorbierten SA-Spezies sind dagegen geringe Verschiebungen zu höheren Verlust-Energien festzustellen. Sie treten auf KCl deutlicher als auf NaCl auf und betragen für den  $E1$  bezeichneten Peak rund 120 meV für KCl und rund 80 meV für NaCl. Der  $E3$ -Verlust zeigt nur auf KCl eine maximale Verschiebung um +50 meV.



Zusätzlich weisen alle Peaks eine deutliche Verbreiterung um 30–40 % gegenüber dem Kondensat auf. Dies ist als Ausdruck des chemisorptiven Charakters der Bindung an die Anionen-Leerstellen des jeweiligen Substrats zu deuten und auf die aus der Wechselwirkung mit der Bandstruktur des Substrats resultierende Delokalisierung der entsprechenden SA-Molekülorbitale zurückzuführen.

Salicylsäure an Farbzentren — EELS-Ergebnisse					
Größe	Energieverlust [eV]				Spezies
		$\pi-\pi^*$ (E3)	$\pi-\pi^*$ (E2)	C=O (E1)	
$\Delta E$	7.0	6.10	5.2	4.1	SA / -F <sub>S</sub> , -M <sub>S</sub>
FWHM		0.9	0.8	0.6	
$\Delta E$	7.0	6.05	5.1	4.0	Kondensat
FWHM		0.7	0.6	0.5	

Tabelle 7.3: Ergebnisse der Energieverlust-Spektroskopie (EELS) der an Oberflächen-Farbzentren adsorbierten Salicylsäure-Spezies im Vergleich mit den Werten des SA-Kondensats aus Tab. 5.3. Eine Substratabhängigkeit ist nur schwach vorhanden.

### 7.2.2 Salicylsäure an OH<sup>-</sup>-Zentren

Ebenso wie Farbzentren stellen auch OH<sup>-</sup>-Zentren Oberflächen-Punktdefekte auf den hier untersuchten Alkalichloriden dar, die Morphologie und elektronische Struktur des Wirtsgitters lokal stark modifizieren. Im Gegensatz zu den Farbzentren, deren in Anionen-Leerstellen schwach gebundenen Elektronen zu radikalischen Eigenschaften dieses Defekts führen, sollten Oberflächen-OH<sup>-</sup>-Zentren als wesentlich weniger reaktiv angesehen werden können, da die gesamte Ladung weitestgehend auf dem Hydroxyl-Ion selbst lokalisiert ist (dies zeigt die Orbitalstruktur der eigenen Messungen) und dieses die Anionen-Lücke auch räumlich gut zu füllen vermag [117]. Dennoch ist die Substitution des Chlorid-Ions keineswegs perfekt, so daß auch OH<sup>-</sup>-Zentren bevorzugte Adsorptionsplätze auf den Oberflächen darstellen. Auf NaCl(100) konnte BÖL zeigen [14], daß molekulares Wasser an ihnen bereits bei Temperaturen um 200 K adsorbiert, während der eigentliche Gas-2D-Phasenübergang der entsprechenden Isobare bei 146 K liegt.

Die eigenen Messungen zur Adsorption von Salicylsäure an Oberflächen-OH<sup>-</sup>-Zentren bestätigen diese Auszeichnung gegenüber regulären Adsorptionsplätzen. Abbildung 7.8 zeigt die entsprechenden EEL-Spektren der an OH<sup>-</sup> adsorbierten Salicylsäure zusammen mit den OH<sup>-</sup>-belegten Ausgangsflächen (oben) und dem SA-Submonolagen-Chemisorbat der ungestörten Oberflächen (unten) jeweils bei Raum-

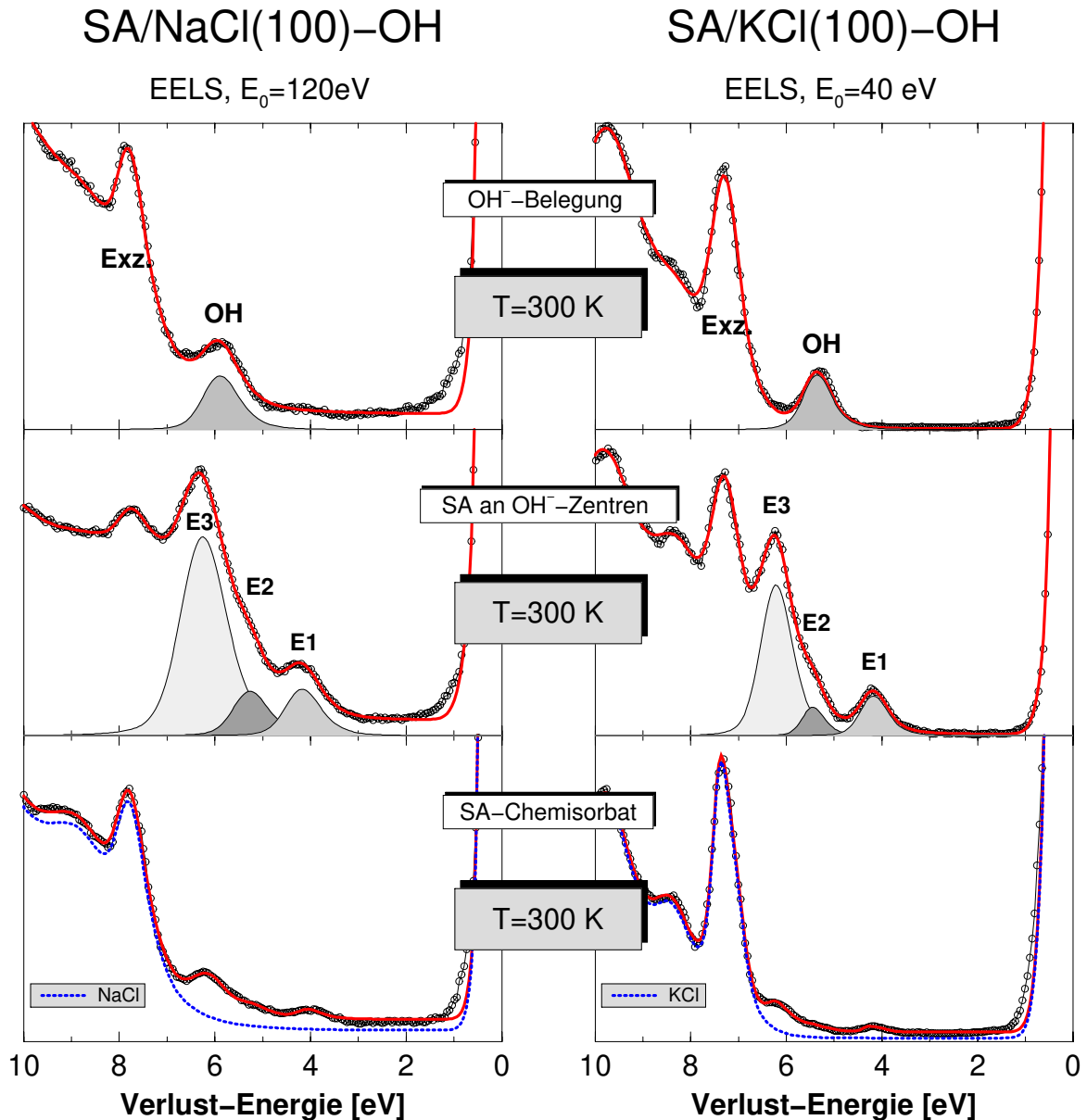


Abbildung 7.8: Energieverlust-Spektren von an OH<sup>-</sup>-Zentren adsorbierter Salicylsäure (SA) im Vergleich mit denen des SA-Chemisorbat auf den defektarmen Oberflächen (unten) und der OH<sup>-</sup>-belegten Ausgangsflächen (oben).

temperatur 300 K für NaCl und KCl.

Auch wenn aus den gemessenen Streuintensitäten nicht direkt quantitativ auf eine Bedeckung geschlossen werden kann, so läßt sich diese doch wenigstens relativ zu anderen Spektren bestimmen, die bei gleichen Instrumentenparametern aufgenommen wurden. Mithilfe der UPS- und EELS-Messungen der an Farbzentren adsorbierten SA-Spezies des letzten Abschnitts ergibt sich unter Annahme gleicher Anregungswahrscheinlichkeiten der beiden Adsorbate eine Bedeckung in der Größenordnung von einem

adsorbierten Salicylsäure-Molekül pro Defekt. Die Annahme gleicher Anregungswahrscheinlichkeit erscheint dabei dadurch gerechtfertigt, daß in den Spektren beider Spezies die gleichen relativen Intensitäten gemessen werden. Eine für alle Molekülorbitale identische Änderung des Wirkungsquerschnitts ist als höchst unwahrscheinlich anzusehen.

Der Zahlenwert dieser Abschätzung erscheint höchst plausibel und gilt in gleicher Weise auch für die SA-Bedeckungen auf den farbzentren-determinierten Flächen, muß jedoch schon fast als untere Schranke angesehen werden, wenn man die UPS-Intensitäten des vorigen Abschnitts mit denen der physisorbierten Monolage (s. Abb. 5.5) vergleicht und Defektdichte des Substrats und räumliche Größe des SA-Moleküls berücksichtigt.

Wie schon bei der Adsorption an Farbzentren können auch hier geringe Energie-Änderungen der Verlust-Peaks gegenüber dem Kondensat ermittelt werden. Sie liegen ebenfalls bei rund 100 meV für die beiden  $E1$  und  $E3$  bezeichneten Strukturen. Dennoch kann wohl nicht von einem identischen chemisorptiven Bindungsmechanismus, den man sich durch Austausch des Hydroxyl-Substituenten in der Oberfläche mit einer entsprechenden funktionellen Gruppe des Salicylsäure-Moleküls vorstellen könnte, ausgegangen werden, da in einem solchen Fall alle Verluste noch stärker verbreitert sein müßten. Die hier vorliegende Verbreiterung beträgt lediglich etwa 10–15 % gegenüber den Werten des Kondensats, so daß eher ein physisorptiver, nicht-dissoziativer Bindungscharakter vorliegen sollte.

### 7.2.3 Diskussion

In den vorangegangenen beiden Abschnitten wurde gezeigt, daß die Existenz von Punktdefekten wie Farb- oder  $\text{OH}^-$ -Zentren sowohl auf  $\text{NaCl}(100)$  als auch auf  $\text{KCl}(100)$  bei Raumtemperatur zu einer signifikant erhöhten Salicylsäure-Belegung der Oberflächen führt. Dies ist als wichtigstes Ergebnis dieser Untersuchungen anzusehen.

Für die Adsorption von Salicylsäure an Farbzentren deuten die Messungen auf eine starke Wechselwirkung mit dem jeweiligen Substrat hin. Eine mögliche Dissoziation der Säure ist jedoch auf die Abspaltung eines Wasserstoff-Atoms beschränkt, da keine wesentlichen Bindungsenergie-Verschiebungen und keine Änderungen der relativen Intensitätsverhältnisse gegenüber dem kondensierten Molekül beobachtet werden. Das gilt auch für die Adsorption an  $\text{OH}^-$ -Zentren, deren resultierende Adsorbat-Spezies jedoch schwächer mit dem Substrat wechselwirkt, wie aus der geringeren Breite seiner EELS-Verluste geschlossen werden kann, und höchstwahrscheinlich molekular vorliegt.

Mögliche Modelle der Bindung wären im Fall der Adsorption an Farbzentren ein abgespaltener Carboxyl-Wasserstoff und Ausfüllung der Anionen-Leerstelle mit dem verbleibenden Sauerstoff-Ion, wie durch die dissoziative Wasser-Adsorption nahegelegt, und im Fall der SA-Adsorption an  $\text{OH}^-$ -Zentren ein intaktes Molekül, das über Coulomb- und Van-der-Waals-Kräfte an den Oberflächendipol des  $\text{OH}^-$  gebunden

ist. Um hier weitergehende und abgesichertere Aussagen treffen zu können, müßten hochauflösenden Messungen der elektronischen Struktur durchgeführt werden oder Methoden wie NEXAFS oder FTIR, die auf lokale Orientierungen von Molekülorbitalen sensitiv sind, zur Anwendung kommen.

Als weiteres wesentliches Ergebnis muß auch das Fehlen eines Unterschieds zwischen den Adsorptionen auf NaCl und auf KCl angesehen werden. Im Gegensatz zur Defektadsorption von Wasser, dessen resultierender  $\text{OH}^-$ -Komplex auf beiden Salzen mit deutlich unterschiedlichen Orbital-Energien (Differenzen  $\approx 0.5$  eV) in UPS- und EELS-Messungen beobachtet wird, können solche Substrat-Einflüsse für Salicylsäure auf unter 50 meV begrenzt angesehen werden.

Der Grund hierfür ist wohl in der Größe und Komplexität des Moleküls selbst zu suchen. Die hohe Zahl von insgesamt 8 delokalisierten  $\pi$ -Elektronen in den beiden zyklischen Systemen läßt nur sehr geringe Auswirkungen eines Ladungsaustauschs mit dem Substrat auf ein einzelnes Molekülorbital erwarten. Hieraus kann nicht geschlossen werden, das aromatische System sei selbst unmittelbar an der Substrat-Bindung beteiligt, vielmehr repräsentiert ein solches Verhalten den eigentlichen Charakter eines Aromaten, dessen Ladungsverteilung auch über benachbarte Bindungen verschmiert, die sonst eher aliphatisch sind (vgl. z.B. [12]).

### 7.3 Termschema und Kontaktaufladung

Alle bisherigen experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit sollen nun anhand eines Termschemas zusammengefaßt und anschließend hinsichtlich ihrer Relevanz für die in Abschnitt 2.4 vorgestellten Trennverfahren von Rohsalz-Gemischen mittels Kontaktaufladung diskutiert werden.<sup>3</sup>

In das in Abbildung 7.9 dargestellte Termschema wurden zunächst für das Germanium-Substrat und die beiden epitaktischen Filme die aus den UPS-Messungen ermittelten Bänderenergien relativ zum jeweiligen Vakuum-Niveau eingetragen. Für Germanium wurde unter Zuhilfenahme der Bandlücken-Energie aus der Literatur [45] auch das Leitungsband angegeben, hier bedeuten durchgezogene Linien Valenzband-Ober- und Leitungsband-Unterkante. Das Fermi-Niveau liegt wegen starker p-Dotierung dicht am Valenzband-Maximum. Entsprechende Bandkanten für die beiden Alkalihalogenid-Filme sind gestrichelt eingetragen, durchgezogene Linien stellen Zustandsdichte-Maxima an den so bezeichneten hochsymmetrischen Punkten der Bandstruktur dar (vgl. Abb. 4.2 u. 4.3).

Die Abstände der Bänder zum Vakuum-Niveau sind im Fall von KCl als obere Schranke anzusehen, d.h. die gesamte Bandstruktur könnte auch weiter oben liegen. Diese Unsicherheit, sie beträgt etwa 0.5 eV, ist aufgrund der photoneninduzierten

---

<sup>3</sup>Für ein Verständnis der in diesem Zusammenhang hier dargelegten Überlegungen sei noch einmal auf die Lektüre des Abschnitts 2.4 verwiesen.

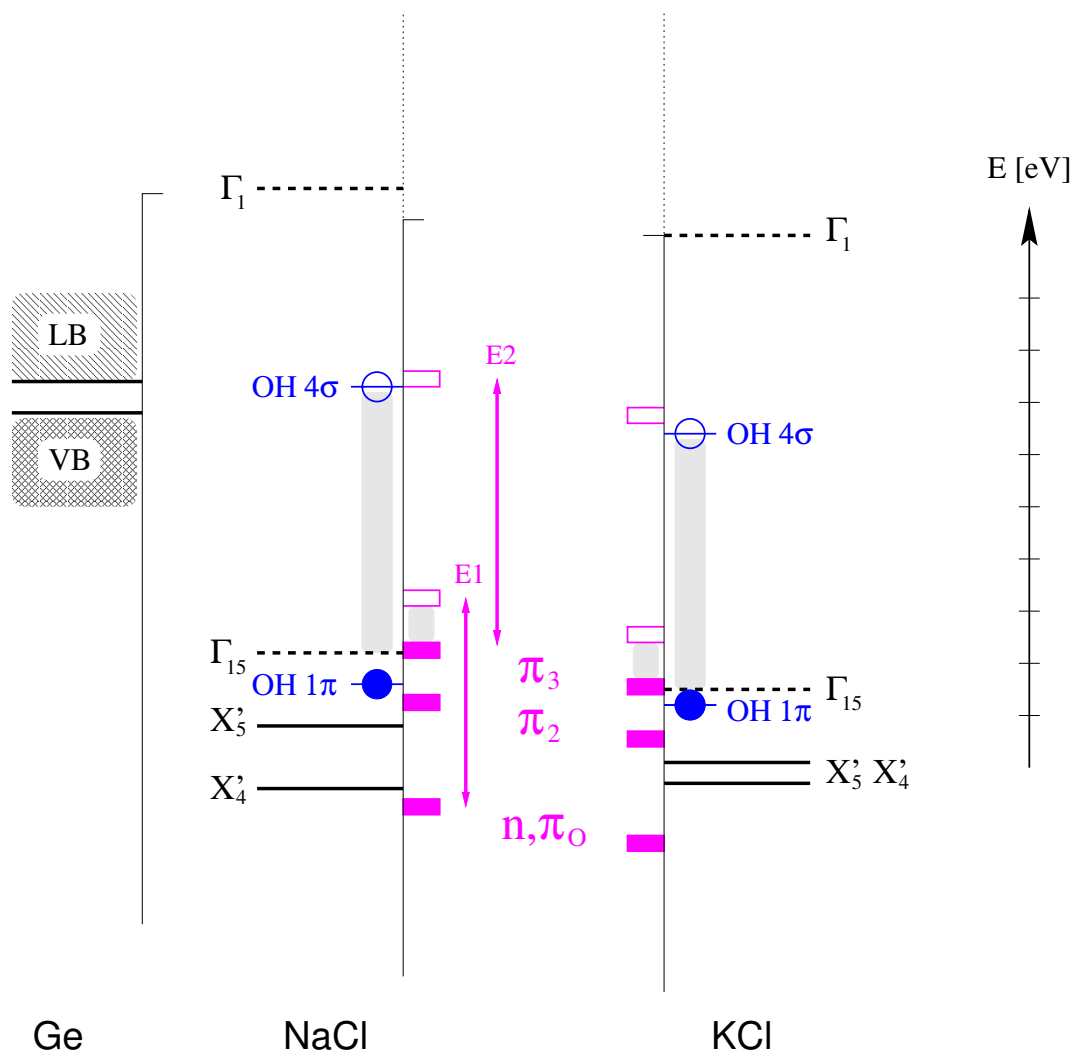


Abbildung 7.9: Termschema der in dieser Arbeit untersuchten heteroepitaktischen Alkalichloride mit Angabe aller ermittelten Adsorbatzustände. Ausgefüllte Symbole bezeichnen besetzte, offene Symbole unbesetzte Zustände, schattierte vertikale Balken geben die durch das jeweilige Adsorbat verringerte Oberflächen-Bandlücke an.  $E1, E2$ : niedrigste EELS-Verluste der Salicylsäure.

Bandverbiegung [38, 121] während der Messung gegeben. Ihre Schichtdickenabhängigkeit läßt für KCl aufgrund des darunter liegenden NaCl-Films keine aufladungsfreie Messung zu. Dicke Schichten ( $\Theta_{NaCl+KCl} > 8$  ML) zeigen für KCl bis zu 2 eV größere Valenzband-Vakuumniveau-Abstände. Hier wurden die Werte einer 3 ML dicken KCl-Schicht auf 2 ML NaCl eingetragen, für NaCl die eben jener Doppellage.

Bei Betrachtung der relativen Lagen der Terme von NaCl und Germanium zueinander fällt auf, daß sich die elektronische Struktur des epitaktischen NaCl gerade so einstellt, daß seine Bandlücken-Mitte mit dem Fermi-Niveau des Germaniums zu-

sammenfällt. Geleitet von den Verhältnissen in einem undotierten, idealen Halbleiter, dessen Fermi-Energie auch gerade in der Mitte des Gaps liegt, könnte man dies als Auszeichnung eines thermodynamischen Gleichgewichtszustandes im NaCl verstehen. Da ein Ladungsaustausch zwischen Valenz- und Leitungsband bei vernünftigen Temperaturen jedoch nicht möglich ist, kann dies wohl eher als Aufprägung oder Durchgriff der Besetzungsverhältnisse des Germanium-Substrats eventuell mittels zusätzlicher Bandlückenzustände am Interface angesehen werden.

In das Termschema der Abbildung 7.9 wurden weiter die Energieniveaus der  $\text{OH}^-$ -Zentren auf beiden Salzen eingetragen. Ausgefüllte Kreise bezeichnen besetzte, offene unbesetzte Zustände. Die Lage des  $4\sigma$ -Molekülorbitals wurde durch Addition der EELS-Verlustenergie zur  $1\pi$ -Bindungsenergie festgelegt. Wie man sieht, reduziert sich für beide Alkalihalogenide der Abstand höchster besetzter (VB-Maximum) zu niedrigsten unbesetzten Zuständen ( $\text{OH } 4\sigma$ ) durch die OH-Adsorption drastisch auf rund 5 eV (NaCl: 5.1 eV, KCl: 4.9 eV, schattierte Balken im Termschema), während sich an der Schwellenenergie, dem Abstand höchster besetzter Zustände zum Vakuum-Niveau, nichts ändert. Damit ist die wesentliche Änderung der elektronischen Struktur auf die Einführung eines zusätzlichen unbesetzten Zustands in der Bandlücke beschränkt und wegen seines großen energetischen Abstands zur Valenzband-Oberkante ist das Fermi-Niveau immer noch unbestimmt. —

Das Termschema zeigt auch besetzte und unbesetzte Zustände der adsorbierten Salicylsäure. Als Energiewerte wurden die der physisorbierten Monolage gewählt, sie repräsentieren jedoch wegen ihrer geringen Abweichungen zum Chemisorbat und zu den Adsorbat-Spezies an Farb- und  $\text{OH}^-$ -Zentren auch deren Termlagen. Die vertikalen Doppelpfeile stellen die beiden niedrigstenergetischen Verlust-Peaks der EELS-Messungen dar (vgl. Abb. 7.7 u. 7.8). Ihre Zuordnung zu den besetzten Anfangszuständen ergibt sich unmittelbar aus der Überlegung, daß Dipolübergänge zwischen Zuständen zweier verschiedener zyklischer  $\pi$ -Systeme sehr viel unwahrscheinlicher sind als innerhalb eines Systems. Die jeweiligen Zuordnungen des Abschnitts 5.1 zur elektronischen Struktur führen so zu einer Oberflächen-Bandlücke von rund 1 eV auf beiden Alkalihalogeniden. Dieser geringe Wert läßt die Existenz eines Fermi-Niveaus an der Oberfläche bei Raumtemperatur zu. Es liegt für beide Salze gleichweit über der Valenzbandkante. Bei Berührung beider Oberflächen könnte sich so eine Kontaktspannung der Größe der Schwellenenergie-Differenz der adsorbatfreien Salze ausbilden. Wegen des geringeren Werts der Schwellenenergie für KCl wäre die Polarität dieser Kontaktspannung derart, daß ein Ladungsübergang zum NaCl erfolgte. Dies steht im Widerspruch zum beobachteten Aufladungssinn der Salicylsäure-konditionierten Alkalihalogenide bei der ESTA<sup>®</sup>-Trennung. —

Wie man sieht lassen die energetischen Verhältnisse der adsorbatbedeckten Oberflächen in beiden Fällen ( $\text{OH}^-$  und Salicylsäure) keine befriedigende Erklärung der Kontaktaufladung zu. Im Fall der  $\text{OH}^-$ -Belegung, die für das Hochtemperatur-

Trennverfahren relevant sein sollte, sind die Fermi-Niveaus nicht ausreichend definiert, im Fall der Salicylsäure-Adsorption kommt das falsche Vorzeichen heraus.

Offensichtlich spielen noch weitere Zustände eine Rolle. Diese müssen mit der Existenz von Defekten verknüpft sein. Als ihre Ursache sind zwei unterschiedlich starke mechanische Einwirkungen zu nennen, die – auch das ist wichtig – zu unterschiedlichen Zeitpunkten erfolgen. Hierbei handelt es sich um den Mahlprozeß, der die wohl stärkste vorstellbare Störung eines kristallin gewachsenen Minerals darstellt, und um die spätere fortwährende gegenseitige Reibung der ermahlenden Kristallit-Partikel während des Transports zur Trennung und der Durchmischung mit dem Konditionierungsmittel.

Beim Mahlen des Rohsalzes sollten in erster Linie strukturelle Defekte, wie Versetzungen, Verkippen und Korngrenzen, entstehen, die tief im Volumen stabilisiert sind. Obwohl es keine Untersuchungen der elektronischen Struktur eines bestimmten solcher Defekttypen gibt, zeigen LCAO-Rechnungen eines dünnen NaCl-Kristalls von KISIEL [71], daß Störungen der strukturellen Ordnung zu zusätzlichen besetzten Zuständen unmittelbar oberhalb des Valenzbandes führen, die mit zunehmender Stärke der Störung als breites Band in Richtung Gap-Mitte verschoben. Auch Photoemission-Yield-Messungen von ERNST an nicht ausgeheilten NaCl-Spaltflächen zeigen die Existenz zusätzlicher, besetzter Zustände, sogar bis 4 eV unter Vakuum-Niveau [29, 30]. Auch für die in dieser Arbeit verwendeten epitaktischen KCl-Filme wurde in den EELS-Untersuchungen des Abschnitts 4.1 eine verringerte Bandlücke aufgrund innerer Verzerrungen der Schicht festgestellt.

Die durch die Reibung der Kristallite aneinander entstehenden Störungen sollten dagegen eher oberflächennah, im wesentlichen lokalen Charakters und vor allen Dingen schwächer sein. Sie erscheinen am geeignetsten die für die Konditionierung der Alkalihalogenide nötigen ausgezeichneten Adsorptionsplätze zur Verfügung zu stellen, für deren Prototyp, das Oberflächen-Farbzentrum, die diesbezügliche Wirksamkeit in diesem Kapitel bereits nachgewiesen wurde. Ihr direkter Einfluß auf die Bandstruktur beider Salze ist als weitaus geringer anzusehen.

Beide Defektarten sollten hinsichtlich ihrer Konzentration auf den Oberflächen einer gewissen Kinetik unterliegen. Dabei ist es als wahrscheinlich anzunehmen, daß die strukturellen, weil langreichweitigeren, Störungen langsamer wieder ausheilen als die Punktdefekte, die durch einfache Platzwechsel-Vorgänge an der Oberfläche vernichtet oder umgewandelt werden können.<sup>4</sup> Die Untersuchungen des Abschnitts 6.5 zeigten als wichtigstes Ergebnis ein materialabhängig unterschiedliches zeitliches Ausheilverhalten auf beiden Salzen. Dieses wurde zwar in erster Linie aus Daten durch Elektronenbeschuß erzeugter Farbzentren ermittelt, ist jedoch in seiner Tendenz (*KCl heilt schneller als NaCl*) sicher auch auf die durch den Mahlprozeß erzeugten starken Störungen der Kristallite übertragbar. Darüber hinaus erwies sich KCl auch als wesentlich

---

<sup>4</sup>In dem dahinterstehenden Bild wird von Leerstellen, Stufen, Ecken, Kinken und auch Farbzentren als Modelldefekten ausgegangen.

störepfindlicher als NaCl.

Mithilfe der bis hier gemachten Annahmen und Betrachtungen läßt sich nun ein konsistentes mögliches Bild der Kontaktaufladung der Alkalihalogenide sowohl für die Hochtemperatur-Trennung als auch für das ESTA<sup>®</sup>-Verfahren beschreiben. Die Aussagen sind nicht als ultimative Erklärung der zugrundeliegenden Mechanismen aufzufassen, sondern vielmehr als ein Modell zu verstehen, das durch die Meßergebnisse dieser Arbeit und durch die im Einklang mit den verfahrenstechnischen Prozeßschritten begründeten Annahmen nahegelegt wird.

Die Temperbehandlung des Rohsalzes bis knapp unter den Schmelzpunkt der Rohsalz-Komponenten bei der **Hochtemperatur-Trennung** läßt nahezu alle durch den Mahlprozeß erzeugten Defekte ausheilen. NaCl und KCl rekristallisieren und liegen als kleine Partikel mit ihren intrinsischen Bandlücken bzw. Schwellenenergien vor. Während des Transport zur Scheiderstation entstehen durch fortwährende Reibung der Kristallite aneinander Punktdefekte auf den Oberflächen. Diese können unmittelbar durch zu OH<sup>-</sup>-Zentren dissoziierendes Wasser (Luftfeuchtigkeit) abgesättigt werden, auf NaCl in gleicher Weise wie auf KCl. Die Bandlücken beider Salze sind aufgrund des unbesetzten OH 4 $\sigma$ -Adsorbatzustandes bereits auf rund 5 eV verringert. Daneben kommt es zur Ausbildung weiterer oberflächennaher Defekte, die besetzte Zustände oberhalb der Valenzband-Kante induzieren. Die damit verbundene weitere Verringerung der Bandlücke ermöglicht die Einstellung thermischen Gleichgewichts zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen, also eines Fermi-Niveaus. Dieses liegt auf KCl energetisch höher als auf NaCl, da auf ihm Defekte in größerer Zahl erzeugt wurden. Die derart konditionierten Oberflächen lassen die Ausbildung einer Kontaktspannung zu, die KCl positiv auflädt.

In diesem Bild ist auch verständlich, daß Gemische chemisch reiner Komponenten, die aus Lösung kristallisiert sind und nicht gemahlen wurden, eine wesentlich geringere Temper-Temperatur von 590 K erfordern<sup>5</sup> [82].

Beim **ESTA<sup>®</sup>-Verfahren** hingegen liegen zum Zeitpunkt der Konditionierung mit den Adsorbaten für beide Alkalihalogenide noch hohe Defektkonzentrationen des Mahlprozesses vor, die sich wegen der vergleichsweise geringen Prozeßtemperatur (300–350 K) nur wenig reduzieren konnten. KCl ist aufgrund der höheren Mobilität seiner Defekte allerdings schon besser relaxiert als NaCl. Seine defektinduzierten Zustände liegen tiefer als die des NaCl, seine Bandlücke und Schwellenenergie sind demzufolge größer. Beide Salze sind aber immer noch so stark gestört, daß die durch die gegenseitige Reibung der Kristallite entstehenden Defekte nicht mehr wesentlich zur Zustandsdichte in der Bandlücke beitragen. Es werden nur noch weitere Adsorptionsplätze für die Konditionierung mit Salicylsäure, zusätzlich zu bereits entstandenen

---

<sup>5</sup>Ein Wert, der übrigens auch für die meisten epitaktischen Natriumchlorid-Epi-Schichten der vorliegenden Arbeit ausreichte die durch den Aufdampfschritt bei tiefen Temperaturen eingebauten Fehler auszuheilen.



$\text{OH}^-$ -Zentren, geschaffen. Die Salicylsäure-Adsorption selbst führt nun zu einer Festlegung der Fermi-Energie nur wenig oberhalb der jeweils höchsten besetzten Zustände. Die so eingestellten energetischen Verhältnisse ermöglichen schließlich die Ausbildung einer Kontaktspannung, die NaCl positiv auflädt.



## Kapitel 8

# Lokale Geometrie adsorbierten $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{OH}^-$ — NEXAFS-Messungen am Synchrotron

Nachdem in den bisherigen Kapiteln dieser Arbeit im wesentlichen die elektronische Struktur adsorbierter Moleküle im Blickpunkt der Untersuchungen stand, sollen nun Messungen vorgestellt werden, die es ermöglichen detaillierte Aussagen über die lokale Bindungsgeometrie der Adsorbate zu treffen. Der Umfang der Untersuchungen erstreckt sich dabei auf die in Anionen-Leerstellen gebundenen  $\text{OH}^-$ -Ionen auf  $\text{NaCl}(100)$ , wie sie im letzten Kapitel vorgestellt wurden, und eine langreichweitig  $c(4 \times 2)$  geordnete 2D-Phase molekularen Wassers bei Temperaturen um 140 K und  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdrücken von  $5 \cdot 10^{-7}$  Pa ebenfalls auf  $\text{NaCl}$ , wie sie von FÖLSCH [38, 41] gefunden wurde.

Für letzteres System unterstützen moleküldynamische (MD) Rechnungen von WASERMANN ET AL. [131] zwar FÖLSCH's Modell einer hexagonalen Doppellage mit sechs Wasser-Molekülen pro Einheitsmasche und leicht veränderten Bindungswinkeln gegenüber freien Molekülen, eine direkte experimentelle Verifizierung steht jedoch noch aus. Im Fall der  $\text{OH}^-$ -Zentren auf  $\text{NaCl}(100)$  liegen nach eigenem Kenntnisstand bislang keine Informationen über die Bindungsgeometrie vor. Ihre laterale Wechselwirkung ist so klein, daß sie keine geordneten Strukturen ausbilden. Aus diesem Grund sind Methoden, die auf einer langreichweitigen Ordnung basieren, wie konventionelle LEED-I-V-Messungen, nicht anwendbar. Zudem läßt auch der überaus geringe Elektronen-Streuquerschnitt des Wasserstoffs eine entsprechende Analyse als wenig aussichtsreich erscheinen. Daher sind winkelabhängige Messungen der Nahkanten-Röntgenabsorptionsfeinstruktur (NEXAFS) von besonderem Interesse, da diese Methode nicht nur chemisch selektiv ist, sondern auch eines der wenigen Analyse-Verfahren darstellt, das generell auf die Konfiguration von Molekülorbitalen und somit auch auf Wasserstoff-Bindungen sensitiv ist (vgl. Abschn. 2.3).

## 8.1 Sauerstoff K-Kanten NEXAFS — Überblick und Datenaufbereitung

NEXAFS-Spektren werden im Vergleich zu den Daten der übrigen Spektroskopie-Methoden dieser Arbeit in einem gänzlich anderen Verfahren aufgenommen und dargestellt. Der Analysator registriert bei festgehaltener Nachweisenergie die Intensität der von der Probe emittierten Elektronen als Funktion der variierenden Energie der anregenden Röntgen-Photonen. Ein solcher Meßmodus wird auch als *Constant Final State (CFS)*-Spektroskopie bezeichnet [56].

Im vorliegenden Fall sollte als Maß für die energieabhängige Absorption der Röntgen-Strahlung die als Folge des Zerfalls der Anregung auftretende Emission von Auger-Elektronen detektiert werden. Für die zu untersuchenden Adsorbate wurde also die kinetische Energie des Sauerstoff Auger-Übergangs von rund 510 eV als Nachweisenergie am Spektrometer eingestellt.<sup>1</sup> Die Aufnahme des NEXAFS-Spektrums erfolgte dann durch Variation der Photonen-Energie von etwa 10 eV unterhalb bis mehrere 10 eV oberhalb der Sauerstoff-K-Absorptionskante (= Ionisierungsenergie des O-1s-Rumpfniveaus).

Trotz sauerstoff-freier Oberflächen von Ge und NaCl zeigten sich in diesem Energiefenster bereits vielfältige Emissionsstrukturen (vgl. Abb. 8.1), die Photoemissionspeaks der Substrate zugeordnet werden können. Ihr Auftreten ergibt sich, wenn die Differenz aus momentaner Photonen-Energie und Analysator-Nachweisenergie gerade ihrer Bindungsenergie entspricht. Sie können leicht identifiziert werden, indem man die Nachweisenergie verändert. Sie sind dann bei entsprechend anderen Photonen-Energien zu beobachten, während die eigentlichen NEXAFS-Resonanzen unbeeinflusst bleiben, da ihre Lage unabhängig von der Analysator-Energie ist.<sup>2</sup>

Abbildung 8.1 zeigt auch die Spektren der adsorbatbedeckten Oberflächen. Im Fall des in Anionenlücken gebundenen OH<sup>-</sup> ist als einzige adsorbatbedingte Struktur ein scharfer Peak bei 534.5 eV Photonen-Energie zu beobachten. Er kann Anregungen der 1σ→4σ\*-Resonanz chemisorbierten OH<sup>-</sup> zugeordnet werden. Nach der in den Spektren bereits angebrachten Energiekalibrierung (s.u.) liegt das 4σ\*-Molekülorbital energetisch noch gerade unter dem Vakuum-Niveau, ganz im Einklang mit der geringen Halbwertsbreite des Übergangs.

Die Resonanzen bei rund 539 eV im darüber dargestellten Spektrum der langreichweitig geordneten Monolage molekularen Wassers sind dagegen wesentlich breiter. Ihre Endzustände liegen oberhalb des Vakuum-Niveaus. Das Spektrum ähnelt nur wenig dem einer molekularen Monolage wie sie auf Übergangsmetallen beobachtet wird

---

<sup>1</sup>Die genauen Werte wurden aus jeweils vorher aufgenommenen XAES-Spektren der adsorbatbedeckten Oberflächen ermittelt.

<sup>2</sup>Ein Vergleich der Spektren der Abbildung 8.1, die mit 510 eV Nachweisenergie aufgenommen wurden, mit denen der Abbildung 8.4 (513 eV Nachweisenergie) macht dies deutlich.

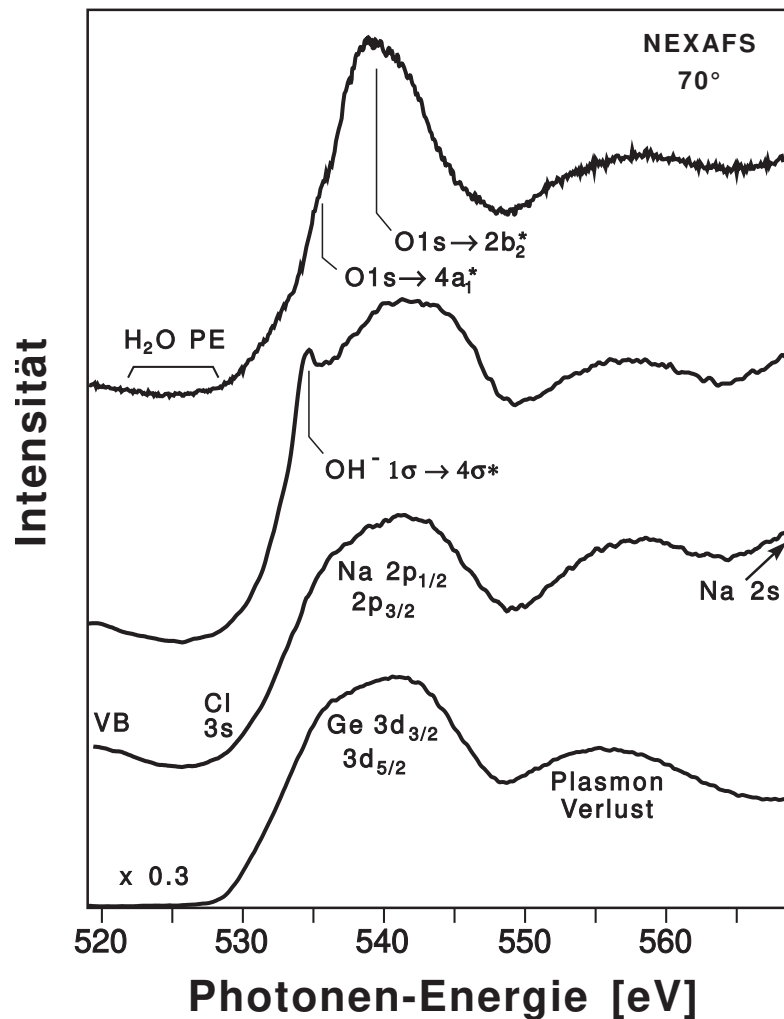


Abbildung 8.1: NEXAFS-Spektren an der Sauerstoff K-Kante bei einem Einfallwinkel von  $70^\circ$ . Von unten nach oben: sauberes Ge(100), sauberes NaCl(100)/Ge(100),  $\text{OH}^-/\text{NaCl}(100)\text{-F}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(100)$ . Die breiten Strukturen sind Photoemissionspeaks von Natrium und Germanium wie angegeben.

[18, 98]. Viel eher gleicht es dem einer kondensierten Phase auf diesen Oberflächen. Diese qualitative Übereinstimmung gibt im wesentlichen die schwächere Wechselwirkung mit dem NaCl-Substrat im Vergleich zu den stärker polarisierbaren Metall-Oberflächen wieder und ist daher nicht überraschend. Es können zunächst zwei Peaks bei Photonenenergien von 535.5 eV und 538.8 eV aus dem Spektrum aufgelöst werden. Ein Vergleich mit dem NEXAFS-Spektrum von Gasphasen-Wasser [113] legt eine Zuordnung zu Übergängen von O 1s nach  $4a_1/3s$  und  $2b_2/3p$  nahe. Die jeweilige Atomorbital-Notation hinter den Molekülorbital-Bezeichnungen des Wasser-Moleküls gibt an, daß die betreffenden Endzustände nicht rein sind, sondern mit Rydberg-Zuständen mischen. Beide Gesamtzustände besitzen jedoch eindeutig überwiegend  $\sigma$ -Charakter,

was für die Analyse der Winkelabhängigkeit im nächsten Abschnitt von Bedeutung ist. Anhand der dort vorgestellten Differenzspektren werden dann weitere Einzelheiten diskutiert.

An dieser Stelle müssen zunächst noch einige Erläuterungen zur Datenaufbereitung gemacht werden. Für die Bestimmung der lokalen Orientierung (Kippwinkel relativ zur Oberflächen-Normalen) adsorbierter Moleküle ist es nötig Spektren unter verschiedenen Einfallswinkeln der anregenden Röntgen-Strahlung aufzunehmen, wie schon in Abschnitt 2.3 dargelegt wurde. Hieraus ergibt sich ein prinzipielles Problem. Die verschiedenen Spektren sind nicht direkt miteinander vergleichbar, da sich sowohl apparative als auch physikalische Parameter winkelabhängig ändern. Dies gilt nicht zuletzt auch deshalb, da sich wegen des festen Winkels zwischen Beamline und Analysator mit dem Einfallswinkel der Strahlung auch der Ausfallwinkel der detektierten Elektronen ändert. Zu dieser räumlichen Nicht-Vergleichbarkeit kommt eine zeitliche. Sie ist zum einen auf den in nullter Näherung exponentiell abklingenden Strahlstrom im Speicherring zurückzuführen, d.h. die Primärintensität variiert von Spektrum zu Spektrum, und zum anderen ändert sich mit der Photonen-Energie auch die Transmittanz des Monochromators, der zudem mit unterschiedlich stark absorbierenden Verunreinigungen behaftet ist, d.h. die Primärintensität variiert auch innerhalb eines Spektrums.

Die zeitliche Variation ist auf einfache Weise durch Messung des totalen Photostroms eines hinter dem Austrittsspalt des Monochromators angebrachten Goldgitters zu registrieren (vgl. Abschn. 3.1.2). Die Division der Rohdaten durch dieses  $I_0$ -Signal ist der erste Schritt der Datenaufbereitung und wurde an den Spektren der Abbildung 8.1 schon durchgeführt, ebenso wie der nächste, die Eichung der Monochromator-Energie. Sie kann durch Messung der energetischen Lage eines bekannten Substrat-Photopeaks erfolgen. Im vorliegenden Fall wurde dazu die Energie der Na- $2s$ -Emission einmalig bestimmt und mit den charakteristischen Absorptionsminima der Monochromator-Transmission korreliert, anhand derer dann die Energieeichung für alle weiteren Spektren ohne zusätzlichen Meßaufwand möglich war. Die Subtraktion des sauberen Substrats zur Isolierung der eigentlichen NEXAFS-Resonanzen gestaltete sich dagegen aufwendiger. Wegen der Temperaturabhängigkeit der photoneninduzierten Bandverbiegung mußten die Spektren des sauberen und des adsorbatbedeckten Substrats auch bei gleichen Temperatur gemessen werden, da sonst unterschiedliche energetische Abstände zwischen NaCl- und nicht vollständig abgeschirmten Germanium-Emissionen die Substrat-Messung unbrauchbar gemacht hätten. Außerdem verblieb eine Restunsicherheit bezüglich einer korrekten Skalierung des Substrats, die so gewählt wurde, daß für verschiedene Einfallswinkel Differenzspektren mit qualitativ identischem Intensitätsverlauf oberhalb der Absorptionskante erhalten wurden.

Den letzten Schritt der Datenaufbereitung stellt die sogenannte Kantensprung-Normierung dar. Weit weg von den eigentlichen Resonanzen oberhalb der Absorptionskante sollte das Meßsignal nur von der atomaren Absorption ins Kontinuum herrühren,

also winkelunabhängig sein. Die Spektren werden nun durch Skalierung auf gleiche Höhe dieses *Kantensprungs normiert* und somit letztendlich vergleichbar gemacht. Die Bestimmung des Energiebereichs wo keine Resonanzintensität mehr liegt ist jedoch ziemlich willkürlich, denn NEXAFS- und EXAFS-Bereich gehen fließend ineinander über und beide enthalten Modulationen des Absorptionssignals (vgl. auch Abschn. 2.3) [123].

Die eigentliche Auswertung kann nun mittels Kurvenanpassung an Gleichung 2.31 oder mittels  $I_0/I_{70}$ -Methode erfolgen und wird in den nächsten beiden Abschnitten für die  $H_2O$ -Doppellage und die  $OH^-$ -Zentren-Bedeckung auf NaCl(100) vorgestellt.

## 8.2 Winkelabhängigkeit der $H_2O$ -2D-Phase

Wie eingangs bereits erwähnt, ist die Adsorption molekularen Wassers auf defektfreien NaCl(100)-Oberflächen im Temperaturbereich um 140 K und bei  $H_2O$ -Partialdrücken von  $10^{-6}$  Pa mit der Existenz einer zweidimensionalen Adsorbatphase verknüpft [38, 41, 50, 51], deren langreichweitigem Ordnungscharakter aufgrund von LEED-Untersuchungen eine  $c(4 \times 2)$ -Symmetrie zuzuschreiben ist. Das von FÖLSCH vorgeschlagene Modell einer verzerrten hexagonalen Doppellage [38, 41], das an ähnliche Strukturen von  $I_c$ - und  $I_h$ -Eis [27] angelehnt ist und mit anderen Abständen auch für die molekulare Wasser-Adsorption auf (110)-Metalloberflächen angenommen wird [125], enthält  $H_2O$ -Moleküle mit unterschiedlichen polaren Orientierungen.

Aus winkelabhängigen NEXAFS-Untersuchungen kann in einem solchen Fall daher nur ein gewichteter Mittelwert gewonnen werden. Dies macht die Analyse zwar von vornherein im Hinblick auf eine Verifizierung dieses Struktur-Modells weniger aussagekräftig, jedoch können mit großer Sicherheit immerhin mögliche extreme Orientierungen des Adsorbats ausgeschlossen werden.

Vor einer Auswertung der Winkelabhängigkeit der Resonanzen gilt es noch diese hinsichtlich ihrer Zuordnung zu Molekülorbital-Endzuständen näher zu diskutieren. Dazu wurden an den unter zwei extremen Winkeln ( $0^\circ$  und  $70^\circ$ ) gemessenen Absorptionsspektren die im letzten Abschnitt aufgeführten Korrekturen und Eichungen angebracht. Die resultierenden normierten Differenz-Spektren zeigt die Abbildung 8.2. Im Vergleich zu dem das Substratsignal noch enthaltenden Spektrum der Abbildung 8.1 ist nun noch eine weitere Schulter oberhalb der dominierenden  $2b_2^*$ -Resonanz zu erkennen. Eine Zuordnung zu einem  $3p^*$ -Rydberg-Zustand ist, wie schon für die beiden anderen Resonanzen, wieder durch den Vergleich mit dem NEXAFS-Spektrum von Gasphasen-Wasser [113] nahegelegt. Betrachtet man allerdings die dort gemessenen Übergangsenergien der drei niedrigstenergetischen Resonanzen, die den hier beobachteten Peaks entsprechen sollten, so ist eine Verschiebung zu höheren Energien und ein größerer Abstand zwischen ihnen in den eigenen Messungen festzustellen. Die Peak-Verschiebung ist eine bekannte Folge der Kondensation [98, 111] und ist auf den

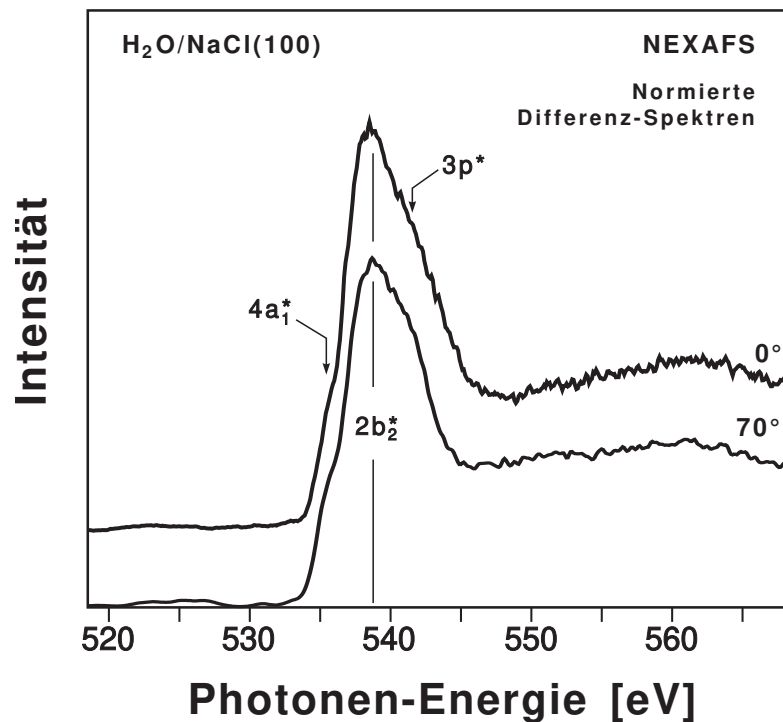


Abbildung 8.2: Sauerstoff-K-Kanten NEXAFS der  $\text{H}_2\text{O}$ -2D-Phase auf  $\text{NaCl}(100)$  bei Einfallswinkeln von  $0^\circ$  und  $70^\circ$ . Nach Subtraktion der Substrat-Photoemissionspeaks wurden die Spektren auf gleiche Höhe der nicht-resonanten Absorptionskante normiert.

stärkeren Überlapp der Resonanz-Zustände zurückzuführen. Der geänderte energetische Abstand zwischen den  $4a_1^*$ - und  $2b_2^*$ -Endzuständen kann als weitere Modifizierung dieser Zustände aufgrund einer von Volumen-Eis stark abweichenden Struktur der hier vorliegenden 2D-Phase interpretiert werden.

Oberhalb der  $3p^*$ -Resonanz wird in den Gasphasen-Spektren noch eine ganze Folge weiterer Rydberg-Zuständen meist gemischter Symmetrie mit abklingenden Intensitäten beobachtet. Sie sind jedoch in den Spektren hier nicht mehr auflösbar.

Für die Auswertung der eigentlichen Winkelabhängigkeit der Spektren wurde nun die Intensität der  $2b_2^*$ -Resonanz, die auch die Gasphasen-Spektren dominiert, herangezogen. Mittels der  $I_0/I_{70}$ -Methode ergibt sich unter Annahme eines Polarisationsgrades der Synchrotron-Strahlung von  $P = 0.85$  ein mittlerer Kippwinkel dieses  $\sigma$ -artigen Molekülorbitals von  $57^\circ \pm 6^\circ$  relativ zur Oberflächen-Normalen.<sup>3</sup> Der Wert ist durchaus kompatibel mit dem von FÖLSCH vorgeschlagenen Modell einer eis-ähnlichen hexagonalen Doppellagen-Struktur, das auch die MD-Rechnungen von WASSERMANN ET AL. [131] unterstützen. In diesem Modell existieren für jede der beiden Lagen pro Einheitsmasche drei unterschiedliche azimuthale Orientierungen. Berücksichtigt man das

<sup>3</sup>Dies liegt zwar dicht beim magischen Winkel (vgl. Abschn. 2.3, S. 18), jedoch schließt die im LEED beobachtete  $c(4 \times 2)$ -Symmetrie der Adsorbatphase eine statistisch verteilte Orientierung aus.



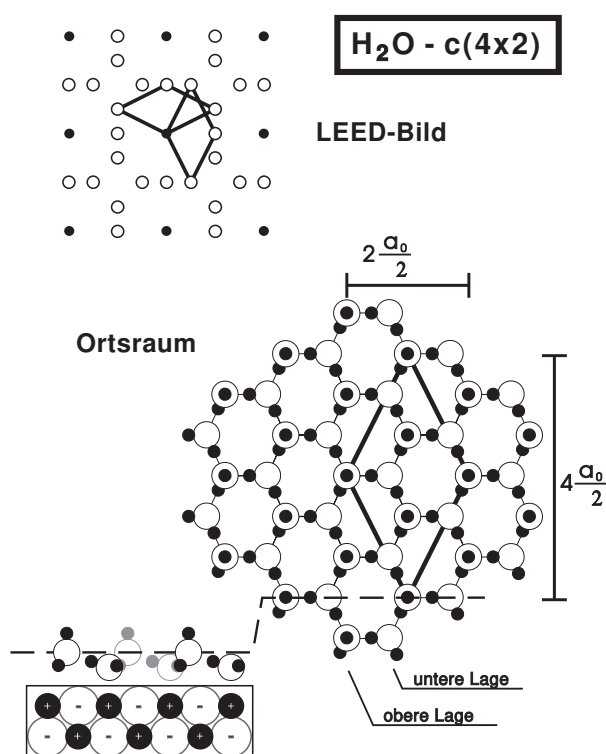


Abbildung 8.3: Schematisches LEED-Bild und mit den NEXAFS-Messungen verträgliches Modell der H<sub>2</sub>O-2D-Lage auf NaCl(100).

Vorliegen zweier um 90° zueinander gedrehter Domänen auf der Oberfläche, so ist auch die in Abschnitt 2.3 vorgenommene Mittelung über verschiedene Azimuth-Winkel, die zu der hier angewendeten  $I_0/I_{70}$ -Methode führte, voll gerechtfertigt.

Nimmt man einen Winkel von 52° für ein H<sub>2</sub>O-Molekül der oberen Lage an, d.h. eine O-H-Bindung steht senkrecht zur Oberfläche mit Bindungswinkel und Orientierung wie in hexagonalem Eis [27], so ergibt sich ein gewichteter Mittelwert zwischen 60° und 70°, der auch in den MD-Rechnungen [131] ermittelt wurde. Im Rahmen der Fehlergrenzen stimmt er mit dem hier gefundenen gut überein. Dieses Zahlenspiel dient jedoch nur einer groben Orientierung, denn letztlich zeigt die Ausbildung einer c(4 × 2)-Struktur gerade beträchtliche Abweichungen von der hexagonalen Eises. Eine ideale Eis-Einheitszelle müßte in einer Richtung um 17 % gedehnt und in der anderen um 1.5 % gestaucht werden um sich dem Substrat anpassen zu können. So bleiben eine Vielzahl möglicher Winkelkombinationen offen, die den hier erhaltenen Mittelwert ergeben.

### 8.3 OH<sup>-</sup>-Winkelabhängigkeit

Im Gegensatz zu den Daten der kondensierten 2D-Phase molekularen Wassers sind die NEXAFS-Spektren des in Anionen-Leerstellen chemisorbierten OH<sup>-</sup> wesentlich leichter zu interpretieren, wie schon in Abschnitt 8.1 dargelegt wurde. Es tritt nur ein adsorbatinduzierter Peak auf, der aufgrund seiner Energie Übergängen  $1\sigma \rightarrow 4\sigma^*$

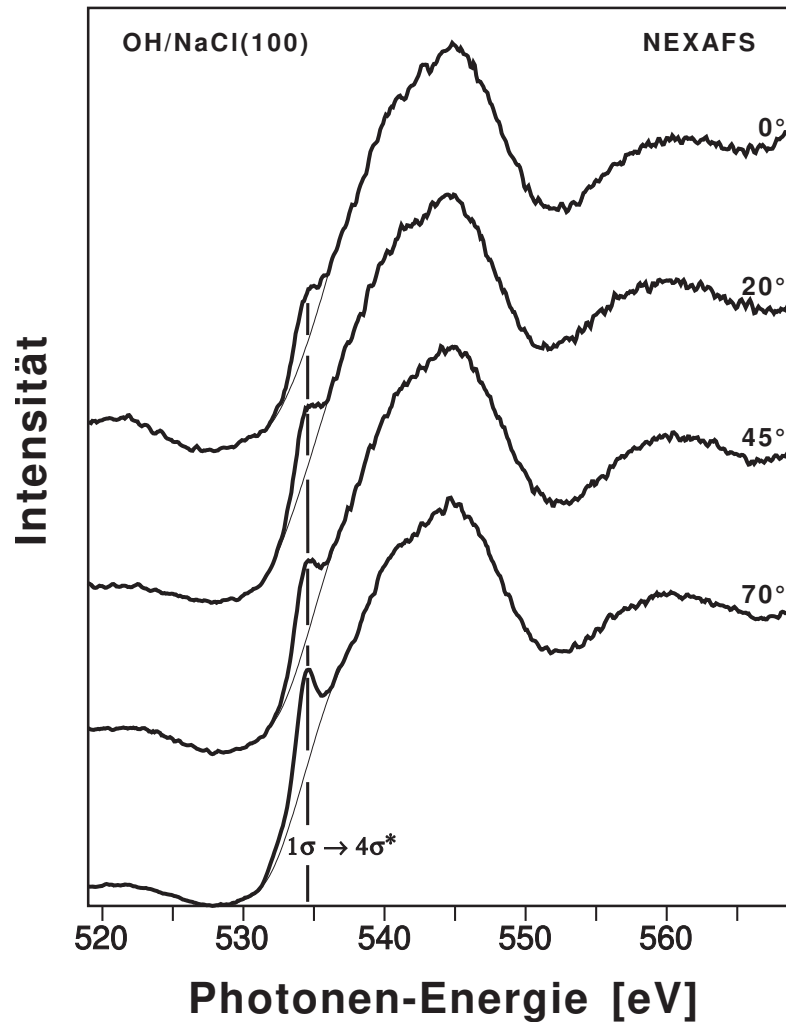


Abbildung 8.4: Sauerstoff-K-Kanten NEXAFS chemisorbierter  $\text{OH}^-$ -Zentren auf NaCl(100) bei verschiedenen Einfallswinkeln und einer Nachweisenergie von 513 eV.

zuzuordnen ist. Ebenso ist seine Winkelabhängigkeit wesentlich stärker als bei den Messungen des molekularen  $\text{H}_2\text{O}$  ausgeprägt, wie die in Abbildung 8.3 für verschiedene Einfallswinkel dargestellten Spektren zeigen.

Die Auswertung gestaltet sich dennoch nicht ganz so einfach wie zunächst angenommen werden könnte, denn die übliche Datenaufbereitung (Subtraktion des sauberen Substrat-Spektrums und Normierung auf gleiche Höhe der nicht-resonanten Absorptionskante) war nicht möglich. Der Grund lag in der hohen Reaktivität der durch Elektronenbeschuss erzeugten Oberflächen-Farbzentren, die die Aufnahme eines sauberen Substrat-Spektrums mit akzeptabler Statistik vereitelten. Die Verwendung von Spektren der ungestörten Probe hatte ebenso keinen Erfolg, da diese zu denen des  $\text{OH}^-$ -belegten NaCl unterschiedliche Abstände zwischen den Na- und Ge-Photopeaks aufwiesen, ein Effekt der auf eine durch die Störungen der Schicht geänderte photo-

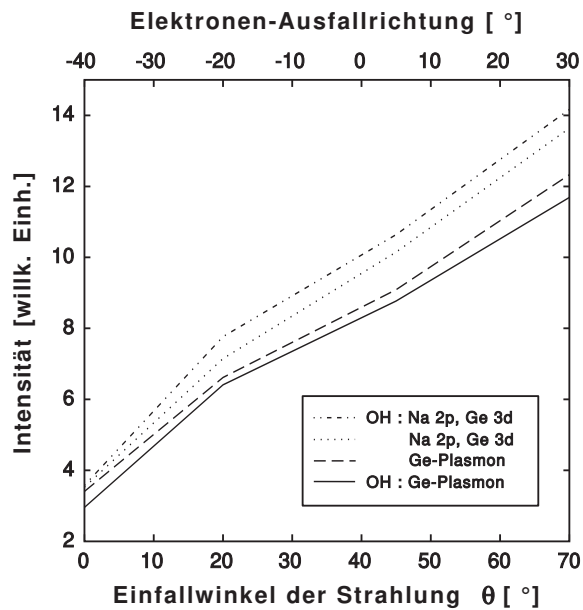


Abbildung 8.5: Winkelabhängigkeit einiger Substrat-Photopeaks der sauberen und der OH<sup>-</sup>-belegten NaCl-Oberfläche, deren Intensität in erster Linie vom Einfallswinkel der Strahlung abhängt. Die obere Abszisse gibt die Richtung des Elektronennachweises an.

neninduzierte Bandverbiegung (vgl. [38], S. 59) zurückzuführen ist.

So wurden zwei alternative Normierungsverfahren gewählt. Die eine bestand in der Verwendung der winkelabhängigen Daten der Wasser-Doppellage auf defektfreiem NaCl. Unter der Annahme, daß die Winkelabhängigkeit der Sauerstoff-K-Absorptionskante weit weg von den NEXAFS-Resonanzen für H<sub>2</sub>O und OH<sup>-</sup> gleich ist und sich die unterschiedliche Winkelabhängigkeit des Auger-Zerfalls für H<sub>2</sub>O und OH<sup>-</sup> aufgrund des großen Nachweisenergiefensters wegmittelt, können die aus den I<sub>0</sub>-skalierten Rohdaten gewonnenen 4σ\*-Resonanz-Intensitäten direkt mit den Kantensprung-Höhen der Wasser-Doppellage normiert werden.

Die zweite Möglichkeit benutzt die Intensitäten der Substrat-Photopeaks zur Normierung und ist gerechtfertigt durch die Tatsache, daß zum einen keine Änderung in der Winkelabhängigkeit dieser Peaks nach OH<sup>-</sup>-Adsorption zu beobachten war, und zum anderen alle Peak-Intensitäten gleichermaßen mit dem Einfallswinkel variieren, sowohl für die reinen als auch für die OH<sup>-</sup>-belegten Flächen. Dies ist in Abbildung 8.5 dargestellt. Ge- und Na-Photopeaks und der Ge-Plasmon-Verlust steigen in beiden Fällen mit dem Einfallswinkel der Strahlung (untere Abszisse) streng monoton an, während der Ausfallwinkel der nachgewiesenen Photoelektronen (obere Abszisse) sogar durch Null läuft.

Beide Arten der Normierung wurden für die Analyse der Winkelabhängigkeit benutzt. Zusätzlich zur Kurvenanpassung an Gleichung 2.31 wurde auch die einfachere I<sub>0</sub>/I<sub>70</sub>-Methode für verschiedene Polarisationsgrade  $P = 0.8 \dots 0.9$  angewandt. Der Wert von  $P$  beeinflusste dabei das Ergebnis um weniger als 0.5°. Die Fits sind in Abbildung 8.6 für beide Normierungsarten dargestellt. Die Fit-Ergebnisse sind mit den mittels I<sub>0</sub>/I<sub>70</sub>-Methode gewonnenen Werten in Tabelle 8.1 zusammengefaßt.

Mit Ausnahme des mit der I<sub>0</sub>/I<sub>70</sub>-Methode bei H<sub>2</sub>O-K-Kantensprung-Normierung

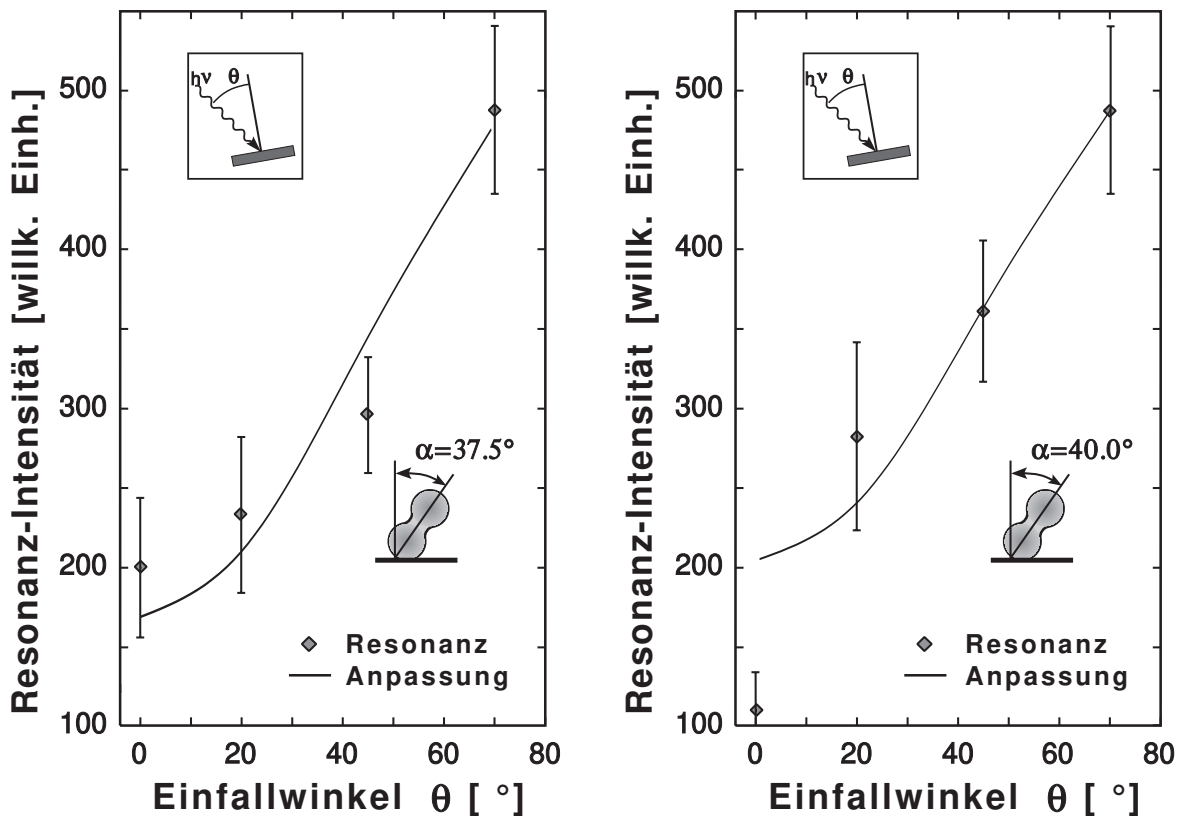


Abbildung 8.6: Ergebnisse eines 2-Parameter-Fits der gemessenen  $\text{OH}^- 1\sigma \rightarrow 4\sigma^*$ -Resonanzintensitäten an Gl. 2.31. Die Polarisation wurde zu  $P = 0.85$  angenommen. Links: Normierung mittels Substrat-Intensität; Rechts: Normierung mittels O-K-Absorptionskante der  $\text{H}_2\text{O}$ -Doppellage auf defektfreiem  $\text{NaCl}(100)$ . Durchgezogene Linien geben die optimale Anpassung an.

erhaltenen zu kleinen Wertes, welcher darauf zurückzuführen ist, daß nur ein Spektrum mit geringer Resonanzintensität bei  $0^\circ$ -Einfall gemessen wurde, liegen die Winkel beider Normierungen erstaunlich dicht beieinander. Die gekoppelte Winkelabhängigkeit der Substrat-Photoemissionen und des Elektronennachweises scheint der der NEXAFS-Auger-Elektronen sehr ähnlich zu sein, obwohl jeder der beiden Prozesse selbst eine sehr unterschiedliche Winkelabhängigkeit aufweist. Offenbar mittelt das große Analysator-Energiefenster (10 eV) und die damit verbundene hohe Winkelakzeptanz diese Unterschiede weg.

$\text{OH}^- 4\sigma^*$ Kippwinkel $\alpha$		
Normierung mittels	$I_0/I_{70}$	Fit
Substrat-Intensität	$40.8^\circ$	$37.5^\circ$
$\text{H}_2\text{O}$ K Kantensprung	$32.5^\circ$	$40.0^\circ$

Tabelle 8.1: Kippwinkel  $\alpha$  des  $\text{OH}^- 4\sigma^*$ -Molekülorbitals relativ zur Oberflächennormalen für verschiedene Normierungen und Auswertemethoden.

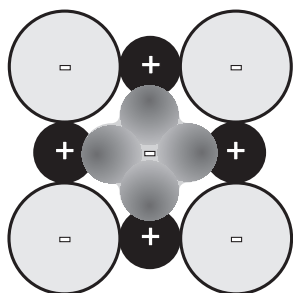


Abbildung 8.7: Ladungsdichteverteilung eines  $F_S$ -Zentrums.

Aus den Einträgen 1, 2 und 4 der Tabelle 8.1 ergibt sich ein Mittelwert von  $39^\circ$  als Kippwinkel des OH<sup>-</sup>-Ions bezogen auf die Oberflächen-Normalen. Aufgrund der Unsicherheit bei der Bestimmung der richtigen Höhe der Absorptionskante und des Abzugs der Resonanzintensitäten vom Substrat-Signal kann der Fehler zu  $\pm 10\%$  oder auch  $\pm 4^\circ$  abgeschätzt werden.

Zunächst ist es nicht ohne weiteres zu verstehen, daß das chemisorbierte OH<sup>-</sup>-Molekül auf der Oberfläche verkippt orientiert sein soll. Der Adsorptionsplatz ist von eindeutig vierzähliger Symmetrie, daher ist unter Berücksichtigung der überwiegend ionischen Bindung an das Substrat, wie es der in XPS-Messungen auftretende *Chemical Shift* (s. z.B. [14]) nahelegt, und der Ladungsneutralität der Oberfläche eine eher senkrechte Orientierung zu erwarten. In diesem Bild sind jedoch nur Monopol-Anteile des effektiven Adsorptionspotentials enthalten. Wie die nicht-sphärisch symmetrische Ladungsdichteverteilung des Oberflächen-F-Zentrums zeigt (Abb. 8.7), ist das offensichtlich nicht korrekt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des in der Anionen-Leerstelle gebundenen Elektrons ist in der Nähe eines Na-Kations deutlich höher als in der Mitte der Leerstelle. Unter der Annahme einer ähnlichen räumlichen Verteilung für die äußerste Ladung des in der Leerstelle gebundenen OH<sup>-</sup>-Ions ist davon auszugehen, daß auch höhere Multipolterme berücksichtigt werden müssen. Aufgrund seines starken Dipolmoments sollte das OH-Molekül mit diesem Multipolfeld wechselwirken, so daß beträchtliche Dipol-Dipol- und Dipol-Quadrupol-Anteile im Bindungspotential zu erwarten sind, die eine nicht-senkrechte Adsorptionsgeometrie bewirken. Eine direkte Beobachtung des Charakters der Bindung mittels Photoemission scheint allerdings kaum möglich, da die zu erwartenden Energieverschiebungen höchstens in der Größenordnung der Stärke einer Wasserstoff-Brückenbindung von etwa 0.1 eV liegen und so wohl nicht aufgelöst werden können.

Abbildung 8.8 zeigt einen Modell-Vorschlag eines tief in der Anionen-Leerstelle chemisorbierten OH<sup>-</sup>-Moleküls. Das Molekül ist leicht aus der Mitte der Leerstelle heraus verrückt und  $39^\circ$  zur Oberflächen-Normalen geneigt. Wie man aus der Abbildung sehen kann ist auch eine direkte Wechselwirkung zwischen dem OH-Wasserstoff und einem gegenüberliegenden Chlor-Ion in [11]-Richtung möglich, die zur Ausbildung einer Wasserstoff-Brückenbindung zwischen OH und Cl führte. Dies erklärte eine Verkipfung ganz zwanglos.

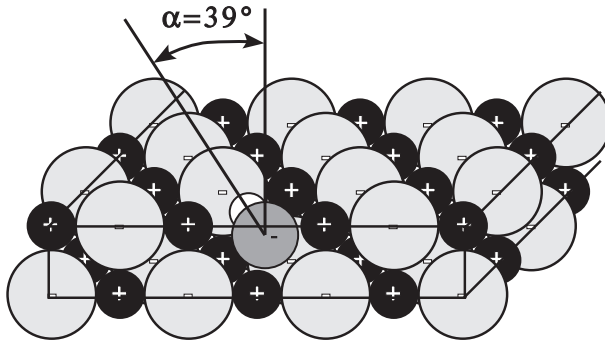


Abbildung 8.8: Modell der lokalen Geometrie des in einer Anionen-Leerstelle chemisorbierten  $\text{OH}^-$  auf  $\text{NaCl}(100)$ .

Letztlich kann auch die Möglichkeit eines kovalenten Anteils an der Bindung des  $\text{OH}^-$  zur Oberfläche nicht ganz ausgeschlossen werden. Die Lage des obersten besetzten  $\text{OH}$   $1\pi$ -Orbitals (vgl. Abschn. 7.1.2) läßt eine Wechselwirkung mit den  $\Delta_1$ - oder  $\Delta_5$ -Valenzbändern des  $\text{NaCl}$  schon aus energetischen Gründen möglich erscheinen. Ein derartiger Bindungstyp könnte ebenfalls für den beobachteten Kippwinkel verantwortlich sein.

# Kapitel 9

## Schlußbetrachtung und Ausblick

Die Charakterisierung der (100)-Ausgangsflächen der epitaktischen NaCl- und KCl-Schichten konnte in wesentlichen Punkten im Einklang mit den Ergebnissen früherer Arbeiten [38, 121] durchgeführt werden. Aufgrund verbesserter Meßbedingungen und Auswerteverfahren zeigten sich jedoch nicht nur mehr Details der elektronischen Struktur beider Alkalihalogenide, sondern im Fall des epitaktischen Kaliumchlorids auch geringfügige Abweichungen von Ergebnissen optischer Absorptionsmessungen an Spaltkristallen [110, 126]. Die von STOCK [121] postulierte Äquivalenz epitaktischer KCl-Schichten auf NaCl(100) zu KCl-Einkristallen kann daher nicht in der gleichen Weise wie für den epitaktischen NaCl-Film bestätigt werden. Schon das Temperaturverhalten des langreichweitigen Ordnungscharakters schließt einen solchen Vergleich aus. Vielmehr ist bei Raumtemperatur von einer erhöhten Defektdichte im Innern der Schicht und einer mittleren Größe der geordneten Bereiche von rund  $10 \times 10$  KCl-Molekülen auszugehen. Dies führt zu einer um 0.3 eV gegenüber Spaltkristallen verringerten Bandlücke.

Wollte man diese von der Gitterfehlpassung zum NaCl(100) verursachten Störungen vermeiden, wäre die Wahl eines Substrats mit geringerem Gitter-Misfit erforderlich. Hierfür böten sich die (100)-Oberflächen von Zinn und Galliumarsenid an. Allerdings ist mit einem Wechsel zu diesen Materialien auch ein erheblicher zusätzlicher präparativer Aufwand verbunden.

Die Abweichungen von perfekter Morphologie und idealer elektronischer Struktur beeinflussen jedoch die Oberflächen-Eigenschaften des KCl als inertem Adsorbenten in keiner Weise. Die Konzentration reaktiver intrinsischer Defekte ist gegenüber Natriumchlorid nicht erhöht. Wasser adsorbiert bei Raumtemperatur auf keinem der beiden Alkalichloride. Der Bedeckungsgrad mit Salicylsäure (SA) liegt bei 300 K nahe der XPS-Nachweisgrenze (0.01 ML atomar).

Die UPS- und EELS-Messungen an bei Temperaturen unter 200 K kondensierter SA ermöglichten eine Identifizierung des Adsorbats unter Zuhilfenahme der Gasphasenspektren von Anthranilsäure, Anilin und Phenol. Charakteristische Intensitätsände-

rungen einer physisorbierten SA-Monolagenbedeckung bei 220 K zeigten sowohl auf NaCl(100) als auch auf KCl(100) die Möglichkeit einer Interpretation im Zusammenhang mit der Ausbildung einer Nahordnung. Für eine Klärung dieses Sachverhalts wäre der Einsatz polarisationsaufgelöster Methoden von großem Vorteil. Messungen mit der Fouriertransformierten Infrarot-Spektroskopie, wie sie schon an Salicylsäure auf NaCl-Spaltkristall-Oberflächen durchgeführt wurden [3], erscheinen hier genauso aussichtsreich wie polarisations- und winkelaufgelöstes UPS.

Die Untersuchungen zur Erzeugung von Oberflächen-Punktdefekten mittels Elektronenbeschuß ergaben für NaCl(100) in wesentlichen Punkten Klärung der bisher widersprüchlichen Interpretation der auftretenden Defekttypen [14, 38], für KCl(100) stellen sie die ersten dieser Art überhaupt dar, die unter kontrollierten UHV-Bedingungen durchgeführt wurden. Erstmals konnten an der Oberfläche lokalisierte  $F_S$ - und  $M_S$ -Zentren auf kristallinem Kaliumchlorid nachgewiesen und ihre Absorptionsenergien bestimmt werden. Hinsichtlich ihrer Reaktivität bezüglich einer dissoziativen Wasser-Adsorption mit nachfolgender Bindung eines  $\text{OH}^-$ -Ions erwiesen sie sich zu denen des NaCl als völlig äquivalent. Wichtigster Unterschied zum Natriumchlorid ist ihre höhere Mobilität und rund dreimal kürzere Zerfallszeit. Umgekehrt gelingt ihre Erzeugung bei gleichen Beschußparametern ebenso in wesentlich höherer Zahl. Eingehendere Untersuchungen mit einem hochauflösenden ELS-LEED-Instrument, wie sie an epitaktischem NaCl(100) durchgeführt wurden [135], sollten insbesondere im Vergleich mit den NaCl-Ergebnissen interessante Details hervorbringen können. Einen Hinweis darauf gibt die offensichtliche Existenz eines zweiten unterschiedlich koordinierten Adsorptionsplatzes des  $\text{OH}^-$ -Ions auf KCl(100).

Die Adsorption von Salicylsäure an den durch Elektronenbeschuß erzeugten Farbzentren und  $\text{OH}^-$ -Zentren führte auf beiden Alkalichlorid-Oberflächen in gleicher Weise zu einer bei Raumtemperatur drastisch gegenüber den ungestörten Flächen erhöhten Bedeckung. Abschätzungen ergaben eine Zahl von mindestens einem SA-Molekül pro Defekt. Weder im Fall der  $F_S$ - und  $M_S$ -Zentren noch im Fall des  $\text{OH}^-$  kommt es dabei zu Änderungen der elektronischen Struktur des adsorbierten Moleküls, aus denen auf eine Dissoziation einer Bindung des Grundgerüsts der Säure geschlossen werden könnte. Die Bindung zum  $\text{OH}^-$  kann vielmehr als über Wasserstoff-Brücken vermittelt angesehen werden, während für die Adsorption an Farbzentren die Bindung eines Salicylat-Anions in der Leerstelle anzunehmen ist.

Schließlich zeigten die unter Berücksichtigung aller experimentellen Daten gemachten Betrachtungen zu möglichen Mechanismen der Kontaktaufladung von Isolatoren, wie sie großtechnisch zur Trennung von Rohsalz-Gemischen in der Kali-Industrie eingesetzt wird, daß die beobachteten Effekte mit der alleinigen Existenz der in dieser Arbeit untersuchten Adsorbate auf den Salzpartikel-Oberflächen nicht erklärt werden können. Auch das Vorhandensein von Punktdefekten in hoher Zahl reicht nicht aus die energetischen Voraussetzungen zu schaffen, die zur Ausbildung einer Kontakt-



spannung des richtigen Vorzeichens im thermodynamischen Gleichgewicht nötig sind. Mögliche Erklärungsansätze unter Einbeziehung weiterer struktureller Defekte extrem hoher Konzentrationen, deren Entstehung beim Mahlen des Rohsalzes vermutet werden kann, sind zwar beim gegenwärtigen Kenntnisstand noch als weitgehend spekulativ zu bezeichnen, jedoch steht einer experimentellen Verifizierung sowohl unter Verwendung epitaktischer Schichten als auch mittels Untersuchungen an Einkristallen prinzipiell nichts im Wege. Einen ersten Schritt in diese Richtung stellen die Messungen zur elektronischen Struktur gestufter Natriumchlorid-Oberflächen auf vizinal geneigten Germanium-Substraten dar [124]. Weitere Untersuchungen könnten an Oberflächen durchgeführt werden, die durch mechanische Einwirkungen in ihren strukturellen Eigenschaften verändert wurden. Hierbei kann der Einsatz der Raster-Kraftmikroskopie wertvolle Erkenntnisse liefern.

# Literaturverzeichnis

- [1] S. Antoci und L. Mihich, *Band structures and charge densities of KCl, NaF, and LiF obtained by the intersecting-spheres model*, Physical Review B **21** (1980), 799–804.
- [2] L.S. Cota Ariza und B.D. Powell, *Study of surface dissociation in KCl and LiF by observation of plasmon losses associated with K and Li*, Surface Science **51** (1975), 504–12.
- [3] A. Backhaus, *Spektroskopische Untersuchungen am System Salicylsäure/-NaCl(100)*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1996.
- [4] M. Bammerlin, R. Lüthi, E. Meyer, A. Baratoff, J. Lü, M. Guggisberg, Ch. Gerber, L. Howald, und H.-J. Güntherodt, *True atomic resolution on the surface of an insulator via ultrahigh vacuum dynamic force microscopy*, Science (1996), im Druck.
- [5] U. Barjenbruch, *Adsorbatinduzierte Oberflächenzustände auf NaCl- und KCl-Flächen*, Dissertation, Universität Hannover, 1988.
- [6] U. Barjenbruch, S. Fölsch, und M. Henzler, *Surface states on epitaxial thin films of NaCl and KCl*, Surface Science **211/212** (1989), 749–58.
- [7] P.B. Barraclough und P.G. Hall, *The adsorption of water vapour by lithium fluoride, sodium fluoride and sodium chloride*, Surface Science **46** (1974), 393–417.
- [8] T.T. Basiev und S.B. Mirov, *Room temperature tunable color center lasers*, Laser Science and Technology, Bd. 16, Harwood Academic Publishers GmbH, Chur, Schweiz, 1994.
- [9] Beilstein-Institut für Literatur der Organischen Chemie (Hrsg.), *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 10, Teil 1, Viert. Ergänzungswerk, Springer, Berlin, 1983, System Nr. 1057.
- [10] A.J. Bennett, *Influence of the electron charge distribution on surface-plasmon dispersion*, Physical Review B **1** (1970), 203–7.
- [11] V.M. Bermudez, *Electronic structure of point defects on insulator surfaces*, Progress in Surface Sciences **11** (1981), 1–64.
- [12] H. Beyer, *Lehrbuch der organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1973.

- [13] P.M. Blass, X.-L. Zhou, und J.M. White, *Carbonate formation and decomposition on KOH/Ag(111)*, Journal of Vacuum Science and Technology A **7** (1989), 2009–12.
- [14] M. Böhl, *Elektronenspektroskopische Untersuchungen zur Wirkung von Farbzentren auf die Adsorption von Wasser auf NaCl(100)-Oberflächen*, Dissertation, Universität Hannover, 1993.
- [15] H.P. Bonzel, G. Pirug, und A. Winkler, *Adsorption of H<sub>2</sub>O on potassium films*, Surface Science **175** (1986), 287–312.
- [16] T. Boutboul, A. Akkerman, A. Breskin, und R. Chechik, *Electron inelastic mean free path and stopping power modelling in alkali halides in the 50 eV – 10 keV energy range*, Journal of Applied Physics **79** (1996), 6714–6721.
- [17] J.A. Connor, M. Considine, und I.H. Hillier, *Low energy photoelectron spectroscopy of solids. Aspects of experimental methodology concerning metals and insulators*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **12** (1977), 143–59.
- [18] D. Coulman, A. Puschmann, U. Höfer, H.-P. Steinrück, W. Wurth, P. Feulner, und D. Menzel, *Excitation, deexcitation, and fragmentation in the core region of condensed and adsorbed water*, Journal of Chemical Physics **93** (1990), 58–75.
- [19] P.A. Cox und A.A. Williams, *Surface excitons on ionic crystals*, Surface Science **175** (1986), L782–6.
- [20] M. Creuzburg, *Energieverlustspektren der Alkalihalogenide und der Metalle Cu, Ag und Au und Vergleich mit optischen Messungen*, Zeitschrift für Physik **196** (1966), 433–63.
- [21] P.D. DeCicco, *Self-consistent energy bands and cohesive energy of potassium chloride*, Physical Review **153** (1967), 931–8.
- [22] L. Doub und J.M. Vandenberg, *The continuity of the ultraviolet bands of benzene with those of its derivatives. Application to certain trisubstituted derivatives*, Journal of the American Chemical Society **77** (1955), 4535.
- [23] J. Duan, G.G. Bishop, E.S. Gillman, G. Chern, S.A. Safron, und J.G. Skofronick, *Epitaxial growth of KBr onto NaCl(001) by high-resolution He atom scattering*, Surface Science **272** (1992), 220–8.
- [24] P. Duwe, *SPA-LEED-Untersuchungen zur Epitaxie von NaCl(100) auf Ge(100)*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1991.
- [25] K. Eichas, *Triboelektrische Sortierung im Feinstkornbereich*, Dissertation, TU Clausthal, 1993.
- [26] A. Einstein, Annalen der Physik **17** (1905), 132.

- [27] D. Eisenberg und W. Kauzman, *The structure and properties of water*, Oxford University Press, New York, 1969.
- [28] H.-P. Engelke, *Photolektronenspektroskopie an adsorbatbedeckten NaCl(100)-Schichten*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1989.
- [29] L. Ernst, *Band-gap photoemission-yield spectroscopy of alkali chloride (100) faces*, Surface Science **176** (1986), L825–34.
- [30] L. Ernst, *Zur Ursache und zum Mechanismus der Kontaktaufladung von NaCl- und KCl-Kristallen bei der elektrostatischen Rohsalztrennung*, Kali u. Steinsalz **9** (1986), 275–86.
- [31] L. Ernst, *The mechanism of near-UV photoemission from H<sub>2</sub>O-induced electron states on alkali fluoride (100) faces*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **48** (1989), c1–c6.
- [32] L. Ernst, *The surface-vacancy bonded H<sub>2</sub>O molecule on an alkali halide (100) crystal face and a model of the stimulated contact charging in the electrostatic potash salt processing*, Ber. Bunsenges. Phys. Chemie **93** (1989), 857–63.
- [33] L. Ernst, *Electrostatic processing of mineral salt mixtures: The selectively-stimulated contact charging of kieserite (MgSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O). An interpretation*, Ber. Bunsenges. Phys. Chemie **94** (1990), 1435–9.
- [34] G. Ertl und J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1985.
- [35] J. Estel, H. Hoinkes, H. Kaarmann, H. Nahr, und H. Wilsch, *On the problem of water adsorption on alkali halide cleavage planes, investigated by secondary ion mass spectroscopy*, Surface Science **54** (1976), 393–418.
- [36] H.W. Etzel und D.A. Patterson, *Optical properties of alkali halides containing hydroxyl ions*, Physical Review **112** (1958), 1112–6.
- [37] S. Fölsch, *Epitaktische Alkalihalogenidschichten*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1987.
- [38] S. Fölsch, *Elektronenspektroskopische Untersuchungen zur H<sub>2</sub>O-Adsorption auf der NaCl(100)-Oberfläche*, Dissertation, Universität Hannover, 1991.
- [39] S. Fölsch, U. Barjenbruch, und M. Henzler, Thin Solid Films **127** (1989), 123.
- [40] S. Fölsch und M. Henzler, *Water adsorption on the NaCl surface*, Surface Science **247** (1991), 269.
- [41] S. Fölsch, A. Stock, und M. Henzler, *Two-dimensional water condensation on the NaCl(100) surface*, Surface Science **264** (1992), 65–72.
- [42] W.B. Fowler (Hrsg.), *Physics of color centers*, Academic Press Inc., New York · London, 1968.

- [43] R. Fuchs, *Theory of the beta band in alkali halides crystals*, Physical Review **111** (1958), 387–9.
- [44] W. Gellermann, *Color center lasers*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **52** (1991), 249–97.
- [45] H. Gobrecht (Hrsg.), *Aufbau der Materie*, 2 Aufl., Bergmann-Schäfer Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. IV, W. de Gruyter, Berlin - New York, 1981.
- [46] A. Goldmann, *Zur Anwendung von Polarisierungseffekten bei der Photoemission*, Vakuum-Technik **31** (1982), 204–15.
- [47] F. Gołek und E. Bauer, *ESD from ionic crystals*, Surface Science **365** (1996), 547–56.
- [48] S. Grabowski, M.E. Garcia, und K.H. Bennemann, *Theory for optical absorption in small clusters: Dependence on atomic structure and cluster size*, Physical Review Letters **72** (1994), 3969–72.
- [49] H. Haefke, R. Mattheis, und M. Krohn, *Thin film growth of AgCl on NaCl(100)*, Thin Solid Films **195** (1991), 225–35.
- [50] W. Häser, *FTIR-spektroskopische Untersuchungen zur Thermodynamik und Struktur des Adsorbats D<sub>2</sub>O an NaCl*, Dissertation, Universität Hannover, 1992.
- [51] J. Heidberg und W. Häser, *FTIR-spectroscopy of water vapor adsorbed on NaCl(100)*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **54/55** (1991), 971.
- [52] G. Held und D. Menzel, *The structure of the  $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  bilayer of D<sub>2</sub>O on Ru(001)*, Surface Science **316** (1994), 92–102.
- [53] K.-H. Hellwege (Hrsg.), *Strukturdaten organischer Kristalle*, Landolt-Börnstein · Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Neue Serie, Bd. III/5a, Springer, Berlin, 1971.
- [54] K.-H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, 3 Aufl., Springer Verlag, Berlin, 1988.
- [55] M. Henzler, *Growth modes in homo- and heteroepitaxial growth*, Progress in Surface Science **42** (1993), 297–316.
- [56] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Studienbücher, B.G. Teubner, Stuttgart, 1991.
- [57] M. Henzler, C. Homann, U. Malaske, und J. Wollschläger, *Misfit accommodation in heteroepitaxy by inclined stacking faults*, Physical Review B **52** (1995), R17060–2.
- [58] R.O. Herzog und W. Jancke, *Vergleich von Röntgenogrammen organischer Stoffe im festen und flüssigen Zustand*, Zeitschrift für Physik **45** (1928), 195–9.

- [59] F.-J. Himpsel und W. Steinmann, *Angle and energy dependence of photoemission from NaCl and KCl single crystals*, Physical Review Letters **35** (1975), 1025–8.
- [60] F.-J. Himpsel und W. Steinmann, *Angle-resolved photoemission from the NaCl (100) face*, Physical Review B **17** (1978), 2537–44.
- [61] F.J. Himpsel, *Inverse photoemission from semiconductors*, Surface Science Reports **12** (1990), 1–48.
- [62] C. Homann, *SPA-LEED-Untersuchungen am heteroepitaktischen System KCl(100) auf NaCl(100)*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1994.
- [63] L.P. Howland, *Band structure and cohesive energy of potassium chloride*, Physical Review **109** (1958), 1927–43.
- [64] J. Hrbek, G.-Q. Xu, T.K. Sham, und M.L. Shek, *Interaction of alkali-metal overlayers with oxygen*, Journal of Vacuum Science and Technology A **7** (1989), 2013–5.
- [65] J.E. Inglesfield und E. Wikborg, *Surface plasmons in metal overlayers*, Journal of Physics F **5** (1975), 1706–12.
- [66] S. Iwata und A. Ishizaka, *Electron spectroscopic analysis of the SiO<sub>2</sub>/Si system and correlation with metal-oxide-semiconductor device characteristics*, Journal of Applied Physics **79** (1996), 6653–713.
- [67] H.H. Jaffé und M. Orchin, *Theory and applications of ultraviolet spectroscopy*, J. Wiley and Sons, Inc., New York, 1962.
- [68] W.L. Jorgensen und L. Salem, *Orbitale organischer Moleküle*, Oxford University Press, New York, 1969.
- [69] L.N. Kantorovich und A.L. Shlyuger, *Adsorption of a water molecule on alkali halide crystal surface*, Soviet Journal of Chemical Physics **1** (1984), 2277–89.
- [70] S.R. Kelemen und C.A. Mims, *The interaction of KOH with the basal surface of graphite*, Surface Science **133** (1983), 71–88.
- [71] W. Kisiel und B. Stankiewicz, *Surface electronic structure of NaCl (LCAO slab calculations)*, Surface Science **231** (1990), 32–5.
- [72] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, München, 1983.
- [73] A. Klekamp, *Physisorption von SF<sub>6</sub> und Xe auf Metallen, Halbleitern und Isolatoren: Kinetik, Abschirmung und Dissoziation*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1992.
- [74] A. Klekamp und E. Umbach, *Physisorption on an epitaxial NaCl(100) double-layer: SF<sub>6</sub> and xenon*, Surface Science **284** (1993), 291–304.
- [75] K.L. Kliewer, *Space charge in ionic crystals. II. The electronic affinity and impurity accumulation*, Physical Review **140** (1965), A1241–46.

- [76] K.L. Kliewer und J.S. Koehler, *Space charge in ionic crystals. I. General approach with application to NaCl*, Physical Review **140** (1965), A1226–40.
- [77] T. Kubo, A. Okano, J. Kanasaki, K. Ishikawa, Y. Nakai, und N. Itoh, *Emission of Na atoms from undamaged and slightly damaged NaCl (100) surfaces by electronic excitation*, Physical Review B **49** (1994), 4931–7.
- [78] A.B. Kunz, *Application of the orthogonalized-plane-wave method to lithium chloride, sodium chloride, and potassium chloride*, Physical Review **175** (1968), 1147–55.
- [79] C. Kunz, *Messung charakteristischer Energieverluste von Elektronen an leichtoxidierbaren Metallen im Ultrahochvakuum*, Zeitschrift für Physik **196** (1966), 311–31.
- [80] T. Kurobori, S. Taniguchi, und N. Takeuchi, *Influence of OH<sup>-</sup> ions on the 420 nm emission band in NaCl:Cu<sup>+</sup> single crystals*, Physica Status Solidi (b) **172** (1992), K77–80.
- [81] L. Lang (Hrsg.), *Absorption spectra in the ultraviolet and visible region*, Bd. 1, Akadémia Kiadó, Budapest, 1959.
- [82] I.M. LeBaron und W.C. Knopf, *Application of electrostatics to potash beneficiation*, Mining Engineering **10** (1958), 1081–3.
- [83] M. Lewandowska, A. Janowski, und W. Lewandowski, *Spectroscopic investigation of lanthanide complexes with salicylic acid*, Canadian Journal of Spectroscopy **29** (1984), 87.
- [84] W. Lewandowski und H. Barańska, *The influence of selected metals on the aromatic system of salicylic acid*, Applied Spectroscopy **41** (1987), 976.
- [85] N.O. Lipari und A.B. Kunz, *Energy bands for KCl*, Physical Review B **4** (1971), 4639–40.
- [86] U. Malaske, *Elektronenspektroskopische Untersuchungen am System Salicylsäure/NaCl(100)*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1992.
- [87] U. Malaske, H. Pfnür, M. Bäßler, M. Weiß, und E. Umbach, *Adsorption geometry of OH adsorbed at F centers on a NaCl(100) surface*, Physical Review B **53** (1996), 13115–20.
- [88] P. Mazur und T. Lewowski, *UPS studies of KOH layers on Si(100) surface*, Vacuum **46** (1995), 417–8.
- [89] J. Meeks, A. Wahlborg, und S.P. McGlynn, *Photoelectron spectroscopy of carbonyls: Benzoic acid and its derivatives*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **22** (1981), 43–52.
- [90] T. Miyata, *Line shape analysis of the  $\Gamma$ -exciton spectra of NaCl, NaBr, and NaI single crystals*, Journal of the Physical Society of Japan **31** (1971), 529–51.

- [91] L.F. Mollenauer, Color Center Lasers, Topics in Applied Physics, Bd. 59, ch. 6, pp. 225–77, Topics in Applied Physics, Springer-Verlag, Berlin, 1987, pp. 225–77.
- [92] A. Natori, A. Tanaka, und H. Yasunaga, *Heteroepitaxy of KCl on KBr substrate*, Thin Solid Films **281/282** (1996), 39–42.
- [93] M. Needles, C. Payne, und J.D. Joannopoulos, *High-order reconstructions of the Ge(100) surface*, Physical Review B **38** (1988), Nr. 8, 5543–6.
- [94] T. Ohta, T. Fujikawa, und H. Kuroda, *Core-electron spectra of mono-substituted benzenes obtained by gas-phase X-ray photoelectron spectroscopy*, Bulletin of the Chemical Society of Japan **48** (1975), 2017–24.
- [95] H. Onuki und T. Saito, *Valence-band structure of NaCl along the  $\Delta$ -direction determined by angle-resolved photoemission*, Journal of the Physical Society of Japan **54** (1985), 2797–9.
- [96] G. Paasch und E. v. Faber, *Connections between work functions, Schottky barriers, and heterojunction band offsets*, Progress in Surface Science **35** (1991), 19–33.
- [97] L.J. Page und E.H. Hygh, *Calculation of energy bands in alkali halides*, Physical Review B **1** (1970), 3472.
- [98] N. Pangher, A. Schmalz, und J. Haase, *Structure determination of water chemisorbed on Ni(110) by use of X-ray absorption fine-structure measurements*, Chemical Physics Letters **221** (1994), 189–93.
- [99] E. Paparazzo und N. Zema, *Reflected electron energy loss microscopy and scanning Auger microscopy studies of electron irradiated alkali halide surfaces*, Surface Science **372** (1997), L301–8.
- [100] R.L. Park und M.G. Lagally, Solid State Physics: Surfaces, Methods of Experimental Physics, Bd. 22, Methods of Experimental Physics, Academic Press, Orlando, 1985.
- [101] L.G. Parratt und E.L. Jossem, *X-ray spectroscopy of the solid state: Potassium chloride*, Physical Review **97** (1955), 916–26.
- [102] S. Picaud und C. Girardet, *Adsorption of polar molecules on substrates with strong electric surface fields: from aggregates to monolayers*, Chemical Physics Letters **209** (1993), 340–346.
- [103] R.B. Poeppel und J.M. Blakeley, *Origin of space charge potentials in ionic crystals*, Surface Science **15** (1969), 507–23.
- [104] W. Pong und J.A. Smith, *Photoemission studies of LiCl, NaCl, and KCl*, Physical Review B **9** (1974), 2674–8.



- [105] V.E. Puchin, A.L. Shluger, und N. Itoh, *Theoretical studies of atomic emission and defect formation by electronic excitation at the (100) surface of NaCl*, Physical Review B **47** (1993), 10760–8.
- [106] R. Püttner, *Elektronenspektroskopische Untersuchungen über die Adsorption von Phtalsäure an epitaktischen NaCl(100)- und KCl(100)-Oberflächen*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1993.
- [107] H. Raether, *Excitation of plasmons and interband transitions by electrons*, Springer Tracts in Modern Physics, Bd. 88, Springer-Verlag, Berlin, 1980.
- [108] R.D. Ramsier und J.T. Yates, *Electrons-stimulated desorption: Principles and application*, Surface Science Reports **12** (1991), 243–378.
- [109] M. Rocca, *Low-energy EELS investigation of surface electronic excitations on metals*, Surface Science Reports **22** (1995), 1–71.
- [110] D.M. Roessler und W.C. Walker, *Electronic spectra of crystalline NaCl and KCl*, Physical Review **166** (1968), 599–606.
- [111] R.A. Rosenberg et al., *K-shell excitation of D<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O ice: Photoion and photoelectron yield*, Physical Review B **28** (1983), 3026–30.
- [112] G. Roy, G. Singh, und T.E. Gallon, *The electron energy loss spectra of some alkali halides in the band gap region*, Surface Science **152/153** (1985), 1042–1050.
- [113] J. Schirmer et al., *K-shell excitation of the water, ammonia, and methane molecules using high-resolution photoabsorption spectroscopy*, Physical Review A **47** (1993), 1136–47.
- [114] C. Schwennicke, *Adsorption von Xenon auf NaCl(100) und Ge(100)*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1992.
- [115] C. Schwennicke, J. Schimmelpfennig, und H. Pfnür, *Morphology of thin NaCl films grown epitaxially on Ge(100)*, Surface Science **293** (1993), 57.
- [116] A. Sennaroglu und C. Pollock, *Calculation of the transition energies of the F<sub>2</sub><sup>+</sup>:O<sup>2-</sup> laser active color centers in sodium chloride*, Journal of Luminescence **47** (1991), 217–225.
- [117] A.L. Shluger, A.L. Rohl, D.H. Gay, und R.T. Williams, *Atomistic theory of the interaction between AFM tips and ionic surfaces*, Journal of Physics: Condensed Matter **6** (1994), 1825–46.
- [118] W.W. Simons (Hrsg.), *The Sadtler handbook of ultraviolet spectra*, Sadtler Research Laboratories, Inc., USA, 1979.
- [119] A. Singewald, *Elektrostatik – neue umweltfreundliche Aufbereitung von Kalium- und Magnesiumrohstoffen*, Erzmetall **33** (1980), 19–27.
- [120] I. Stahl, *mündliche Mitteilung*, Januar 1997.

- [121] A. Stock, *Wasseradsorption auf epitaktischen Alkalihalogenidoberflächen*, Dissertation, Universität Hannover, 1992.
- [122] J. Stöhr und D.A. Outka, *Determination of molecular orientations on surfaces from the angular dependence of near-edge x-ray-absorption fine-structure spectra*, Physical Review B **36** (1987), 7891.
- [123] J. Taborski, *NEXAFS-Untersuchungen an organischen Adsorbaten auf verschiedenen (111)-Oberflächen*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1994.
- [124] C. Tegenkamp, Dissertation, Universität Hannover, in Vorbereitung.
- [125] P.A. Thiel und T.E. Madey, *The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects*, Surface Science Reports **7** (1987), 211–385.
- [126] T. Tomiki, *Optical constants and exciton states in KCl single crystals. III. The spectra of conductivity and energy loss*, Journal of the Physical Society of Japan **26** (1969), 738–58.
- [127] D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, und C.R. Brundle, *Molecular photoelectron spectroscopy*, Wiley-Interscience, London, 1970.
- [128] P. Väterlein, *Hochauflösende Augerspektroskopie mit Synchrotronstrahlung*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1991.
- [129] M. Venschott, *Untersuchung von Alkalimetall-Atom-Clustern auf NaCl(100) mit optischer und mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie*, Dissertation, Universität Hannover, 1992.
- [130] V. Volovšek, L. Colombo, und K. Furić, *Vibrational spectrum and normal coordinate calculations of the salicylic acid molecule*, Journal of Raman Spectroscopy **14** (1983), 347–52.
- [131] B. Wassermann, S. Mirbt, J. Reif, J.C. Zink, und E. Matthias, *Clustered water adsorption on the NaCl(100) surface*, Journal of Chemical Physics **98** (1993), Nr. 12, 10049–60.
- [132] R.C. Weast (Hrsg.), *Handbook of chemistry and physics*, 56. Aufl., CRC Press, Cleveland, Ohio, 1975.
- [133] B. Wedding und M.V. Klein, *Infrared absorption of the hydroxyl ion in alkali halide crystals*, Physical Review **177** (1968), 1274–88.
- [134] G. Weissmann, *Aspirin*, Scientific American (1991), 58–64.
- [135] V. Zielasek, *Strukturelle Untersuchungen epitaktischer Natriumchloridschichten mit gleichzeitig hoch impuls- und energieaufgelöster Elektronenbeugung*, Dissertation, Universität Hannover, 1997.

## Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. M. Henzler für die Ermöglichung dieser Arbeit am Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover und für die interessante Aufgabenstellung. Seine Geduld bei der immer wieder verzögerten Fertigstellung dieser Arbeit und sein Einsatz für die Fortführung des Projekts und der Industriekooperation weiß ich zu schätzen.

Herrn Prof. Dr. H. Pfnür verdanke ich wertvolle Hinweise und fruchtbare und klärende Diskussionen, die mir oft halfen mich neu zu orientieren. Seine unkomplizierte Förderung meiner Arbeit danke ich ihm ebenso wie die freundliche Übernahme des Koreferats.

Herrn Prof. Dr. E. Umbach, Würzburg, gilt mein Dank für die Ermöglichung der NEXAFS-Messungen am BESSY in Berlin. Ihm und der *Synchrotron-Crew*, allen voran Frau Dipl.-Phys. M. Bäßler, den Herren Dipl.-Phys. M. Weiß, T. Krause und P. Väterlein, sowie den Herren Drs. J. Schimmelpfennig und J. Taborski, verdanke ich einen interessanten und spannenden Einblick in die Welt einer Großforschungseinrichtung. Ihre Bereitschaft zur Diskussion, Zusammenarbeit und Hilfe bei allen Fragen war mir sehr wertvoll.

Den Herren Drs. I. Stahl, P.-M. Beier und Geißler vom Kali-Forschungsinstitut, Heringen, der Kali + Salz GmbH, Kassel, verdanke ich nicht nur überaus interessante Diskussionen in angenehmer Arbeitsatmosphäre, sondern auch einen tiefen Einblick in die produktionstechnischen und wirtschaftlichen Zusammenhänge eines Bergbau-Industriekonzerns, sowohl über- als auch untertage. Die finanzielle Unterstützung der Kali + Salz GmbH möchte ich dankbar anerkennen.

Herr Dipl.-Phys. A. Bierhals vom ISFH, Hameln-Emmerthal, stellte mir das von ihm entwickelte Programm *GIR v2.01* zur Kurvenanpassung zur Verfügung ohne welches ein Großteil der Auswertungen dieser Arbeit nicht durchführbar gewesen wären. Hierfür und für seine Hilfe bei der Anpassung des Codes an spezielle Problemstellungen bin ich ihm zu Dank verpflichtet.

Den Herren Dipl.-Phys. R. Bartels, K.-M. Schröder, C. Tegenkamp und V. Zielasek danke ich für hilfreiche Diskussionen, wertvolle Anregungen und Ideen, darüber hinaus K.-M. Schröder und C. Tegenkamp für die nette und angenehme Laboratmosphäre

Allen übrigen Mitarbeitern des Instituts gebührt mein besonderer Dank für die gute Zusammenarbeit und Arbeitsatmosphäre. Den Mitarbeiterinnen im Sekretariat Frau P. Hurling und Frau I. Joost danke ich für die Erledigung der nötigen Verwaltungsvorgänge, des Papierkrams und ihr unbürokratisches, freundschaftliches Verhalten, den Mitarbeitern der elektronischen und mechanischen Werkstätten, den Herren P.-J. Fachmann, K. Hartmann, G. Neuhaus und A. Ziesenis für die schnelle Hilfe bei technischen Problemen und die Anfertigungen meiner Sonderwünsche.

Für die kritische Durchsicht des Manuskripts und ihre Unterstützung bin ich Frau Dipl.-Ing. U. Kuhlmann und den Herren Dr. H.-L. Günther und Dipl.-Phys. C. Tegenkamp zu Dank verpflichtet.

Schließlich danke ich den Menschen meiner unmittelbaren Umgebung, namentlich Frank, Guido, Monika, Ulrike und Ursula, für ihr Verständnis und ihr geduldiges Ertragen meiner launischen Anwandlungen während dieser Arbeit.

# Lebenslauf

Ulrich Malaske

- 20.01.1964 geboren in Barsinghausen bei Hannover
- 1970 – 1974 Wilhelm–Stedtler–Grundschule Barsinghausen
- 1974 – 1976 Orientierungsstufe Barsinghausen
- 1976 – 1980 Kooperative Gesamtschule Barsinghausen
- 1980 – 1983 Gymnasiale Oberstufe des Schulzentrums Barsinghausen
- Mai 1983 Abitur
- 1984 – 1985 Bundeswehrdienst in Hamburg, Lüneburg und Idar–Oberstein
- 1986 – 1989 Studium der Geophysik und Physik an der TU Clausthal
- 1989 – 1992 Studium der Physik an der Universität Hannover
- Sept. 1992 Diplom  
Diplomarbeit am Institut für Festkörperphysik zum Thema  
*Elektronenspektroskopische Untersuchungen am System Salicylsäure/NaCl(100)*
- seit Okt. 1992 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover  
Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. M. Henzler

Veröffentlichungen:

M. Henzler, C. Homann, U. Malaske und J. Wollschläger, *Misfit accommodation in heteroepitaxy by inclined stacking faults*, Physical Review B **52** (1995), R17060-2.

U. Malaske, H. Pfnür, M. Bäbler, M. Weiß und E. Umbach, *Adsorption geometry of OH adsorbed at F centers on a NaCl(100) surface*, Physical Review B **53** (1996), 13115-20.