

TEIL B – BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE

1. Das UHV-System

1.1. Warum UHV?

Voraussetzung zur Durchführung der Experimente ist, daß unter Hochvakuumbedingungen (UHV) gearbeitet wird, damit zwei Bedingungen erfüllt sind:

Zum Ersten muß gewährleistet werden, daß die Elementarteilchen, die sich bei den Versuchen durch den Rezipienten bewegen (Elektronen, Atome, aber auch Strahlung), nicht mit Gasteilchen wechselwirken. Die mittlere freie Weglänge für diese Teilchen sollte also mindestens im Bereich der Ausmaße der Apparatur liegen. Da man bei Normaldruck von einem Wert von 3×10^6 Teilchen/cm³ (6×10^{23} Teilchen/mol. Volumen) ausgehen kann, benötigt man für eine mittlere freie Weglänge der Teilchen von 10 bis 30 cm einen Druck, der niedriger ist als $3 \dots 1 \times 10^{-8}$ mbar.

Zum Zweiten ist eine möglichst geringe Kontamination der Probe und der gesamten Versuchsanordnung für die Güte und die Reproduzierbarkeit der Messungen entscheidend. Nach der kinetischen Gastheorie läßt sich die Zeit berechnen, nach der jeder Adsorptionsplatz kontaminiert ist. Meßzeiten von 1 h erfordern also einen Druck, der niedriger ist als 3×10^{-10} mbar (wenn man einen Haftkoeffizienten von $S = 1$ annimmt).

Letztlich kann auch nur im Hochvakuum garantiert werden, daß bestimmte technische Einrichtungen, wie Filamente, Hochspannungsheizungen, Elektronenvervielfacher, Elektronenkanone und Röntgenröhre fehlerfrei oder überhaupt arbeiten können.

1.2. Pumpsystem / Basisdruck

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, war die verwendete Apparatur mit drei Pumpsträngen ausgestattet. Den ersten Strang bildete eine Turbomolekularpumpe BALZERS TURBO-V-240 A (Saugleistung 240 l/s), die in Reihe an eine Öldiffusionspumpe, Typ EDWARDS DIFF STAK MK2/63 (Saugleistung 135 l/s) und letztlich an eine zweistufige Drehschieberpumpe, Typ VARIAN SD-200 (Saugleistung 2,8 l/s) angeschlossen war. Den zweiten Strang bildete eine Ionengetterpumpe Typ VARIAN 929 0066 (Saugleistung 400 l/s) und den letzten eine Titansublimationspumpe (die nur in experimentierfreien Zeiten betrieben wurde), beide von der Firma VARIAN.

Durch dieses System konnte ein **Basisdruck von 6×10^{-11} mbar** erreicht werden, allerdings erst, nachdem das gesamte UHV-System 18 h ... 24 h bei einer Temperatur von 150°C ... 200°C ausgeheizt worden war. Überprüft wurde der Druck mittels eines Ionisationsmanometers ICG 26 der Firma VACUUM GENERATORS in Verbindung mit einem Massenspektrometer, s. Kap. 4.1.1. Das Restgas-Massenspektrum zeigte keine Besonderheiten, das Restgas selbst bestand hauptsächlich aus dem H₂ und CO, neben kleinen Anteilen von H₂O und CO₂. In Spuren ließen sich auch HF und verschiedene Pumpenölfragmente (MZ = 62; 73; 92) nachweisen.

Allerdings stieg dieser Basisdruck beim Betrieb der verschiedenen Meßgeräte und Aufdampfeinrichtungen an. Es kam hauptsächlich zu einem Ausstoß von H₂ und etwas CO. Beim Betrieb aller vorhandenen Heizquellen stellte sich ein **Arbeitsdruck von 5×10^{-10} ... 1×10^{-9} mbar** ein.

1.3. Proben- und Meßgeometrien

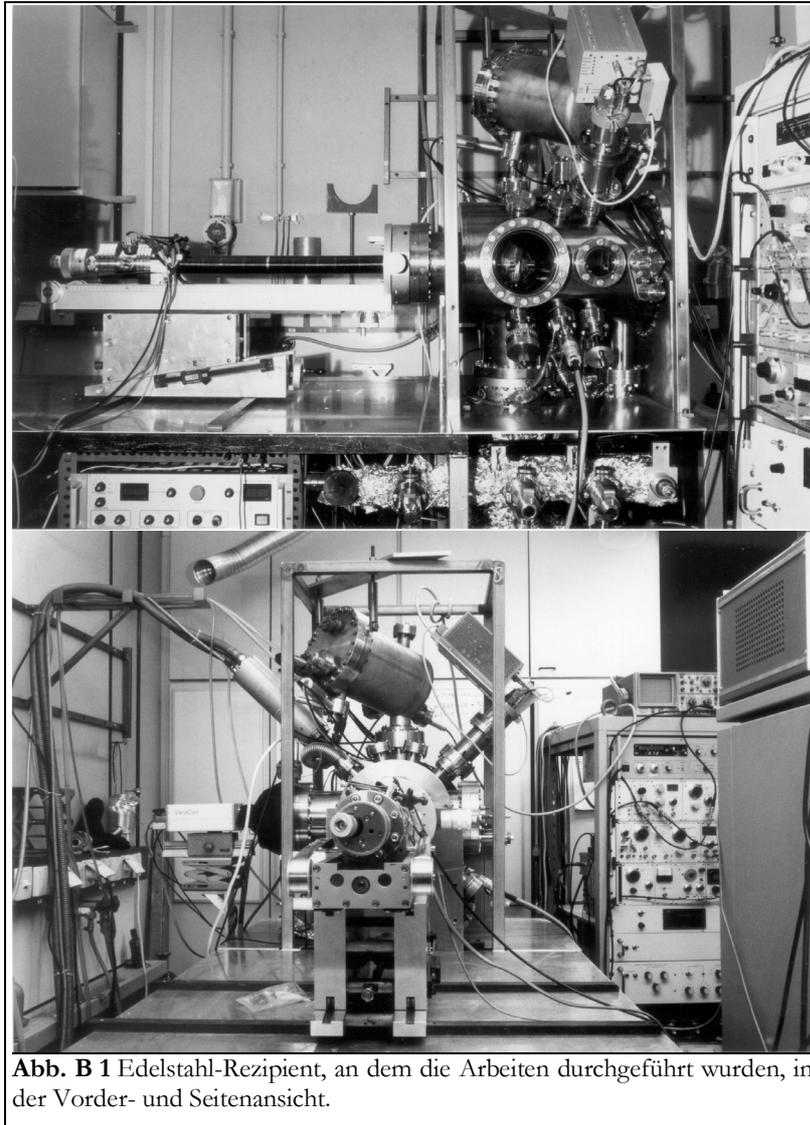


Abb. B 1 Edelstahl-Rezipient, an dem die Arbeiten durchgeführt wurden, in der Vorder- und Seitenansicht.

Die Messungen wurden in einem (modifizierten Standard-) Ganzmetallrezipienten der Firma VACUUM GENERATORS durchgeführt, an dem die Meßmethoden

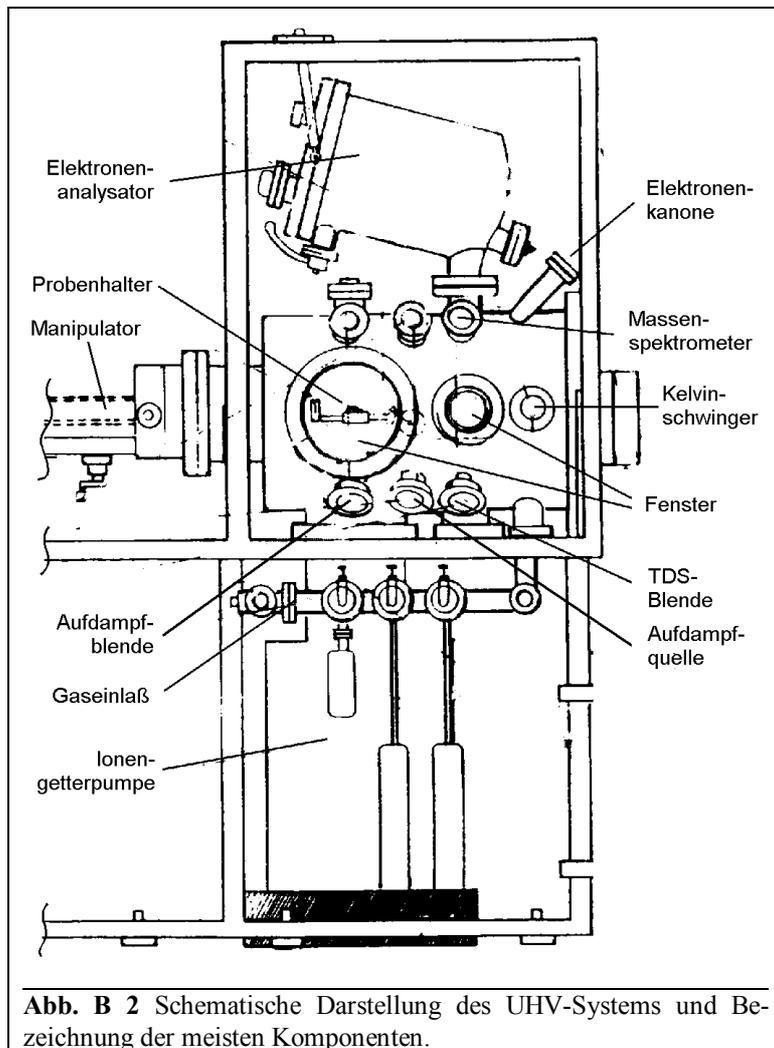
- Thermodesorptionsspektroskopie,
- Beugung langsamer Elektronen,
- Röntgenphotoemissionsspektroskopie,
- Augerelektronenspektroskopie und
- Messung der Änderung der Elektronenaustrittsarbeit

zur Verfügung standen, s. **Abb. B 1** und **Abb. B 2**. Neben den dazu nötigen Einrichtungen (s. Kap. 4) war die UHV-Kammer mit folgenden apparativen Einrichtungen ausgerüstet:

Die zur Probenpräparation benötigten Gase Wasserstoff und Sauerstoff sowie Argon und Kohlenmonoxid (der Firma LINDE) konnten über einen Gasrechen durch Ganzmetall- (Leak-) Ventile in Verbindung mit dem Ionisationsmanometer, s. o., dosiert werden.

Die achsnah montierte Probe konnte vor alle Komponenten des UHV-Systems mittels eines Manipulators (VACUUM GENERATORS HPLT 650) bewegt werden. Dieser bestand aus ei-

nem Manipulatorarm, der am einen Ende die Probenhalterung (s. Kap. 2.1) trägt und am anderen Ende in mehreren Flanschen mit Faltenbälgen und Drehdurchführungen gelagert ist, die die geradlinige Beweglichkeit der Probe in alle drei Raumrichtungen und zusätzlich Drehbewegungen um die Manipulator- und um die Probenhalterachse gestatten. Eingestellt wurden die horizontalen Verfahrswege über Mikrometerschrauben (1/200 mm) und die Rotationswinkel über die Drehdurchführungen (1°). Der vertikale Verfahrsweg wurde durch einen äußerst präzisen, selbstgebauten z-Linearhub mit digitalem Anbaumeßschieber realisiert, der auf dem Prinzip der Keilwirkung basiert (1/500 mm) [Wag97/d].



2. Die Proben

Zum Einsatz kamen zwei Proben. Beide Proben bestanden aus zylindrischen Rhenium-Einkristallen (Probe 1 – \varnothing 10 mm x 2,5 mm; Probe 2 – \varnothing 10 mm x 1 mm) der Reinheit 5.9 (99,999 %). Probe 1 wies eine atomar glatte (0001)-Oberfläche auf.

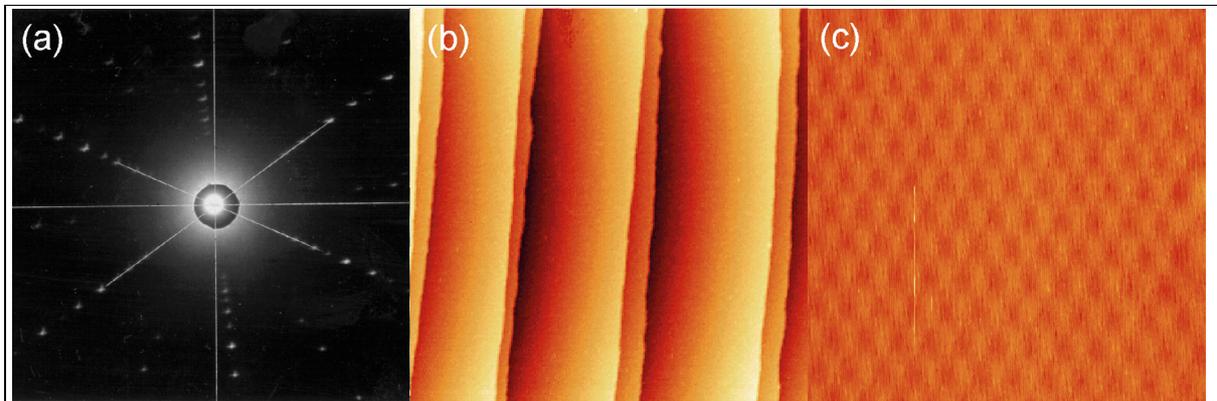


Abb. B 3 Atomar glatte Re(0001)-Oberfläche: **(a)** Laue-Aufnahme; **(b)** STM-Bild (2530 Å x 2530 Å, 0,4 nA, 4 mV) [Par96/d]; **(c)** STM-Bild, atomar aufgelöst (33 Å x 33 Å, 1,36 nA, 3 mV) [Par96/d].

In **Abb. B 3 (b)** sind bis zu 1000 Å breite und mehrere 1000 Å lange Stufen zu erkennen, die durch schmale Doppelstufen in einer Richtung terminiert sind. Auf den so gebildeten Terrassen sind die Atome in der (hexagonal) dichtesten Kugelpackung angeordnet. Die Korrugation entlang der dicht gepackten Reihen beträgt 0,1 Å [Par96/d].

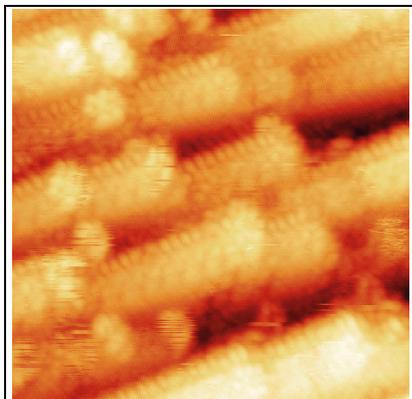


Abb. B 4 STM- Bild der stark gestuften Re-Oberfläche, atomar aufgelöst (211 Å x 211 Å, 0,44 nA, 59 mV) [Wei01/s].

Die Probe wurde durch Funkenerosion geschnitten, mit Diamantschleifpaste einer Körnung von $< 1 \mu\text{m}$ poliert und mittels Röntgenbeugung auf $< 0.5^\circ$ orientiert. Auf die Güte des Kristalls weisen die scharfe Intensitätsmaxima hin, die in **Abb. B 3 (a)** zu erkennen sind. Die Reflexe zwischen den Hauptrichtungen des Kristalls deuten auf die Bildung sehr großer Domänen hin.

Bei Probe 2 sollte es sich ursprünglich ebenfalls um einen Re(0001)-Kristall handeln. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Oberfläche komplett rekonstruiert war. Höchstwahrscheinlich ist diese Rekonstruktion bereits beim Schneiden und Polieren aufgetreten. In **Abb. B 4** ist die Probe als stark gestuft zu erkennen. Es haben sich (0001)-Terrassen gebildet, die etwa 5 Atome breit und 15 Atome lang sind.

2.1. Die Probenhalterung

Die Proben waren auf einer selbstgebauten Probenhalterung befestigt, die mit dem o. a. Horizontalmanipulator verbunden war (s. **Abb. B 5**).

Dazu wurden die Re-Kristalle an den gegenüberliegenden Außenseiten an zwei Ta-Drähte (\varnothing 0,25 mm) angeschweißt und so mit den Mo-Stehern eines Schwenktisches (ebenfalls Mo) verbunden, der über den Manipulator ferngesteuert werden konnte und sich auf isolierten Rollen bewegt. Die Probe konnte also mittels des Manipulators frei in alle drei Raumrichtungen bewegt

und zusätzlich um die Manipulatorachse gedreht werden. Eine Schwenkbewegung um die senkrecht zu dieser Achse liegende Probenachse konnte durch den oben beschriebenen Flip realisiert werden.

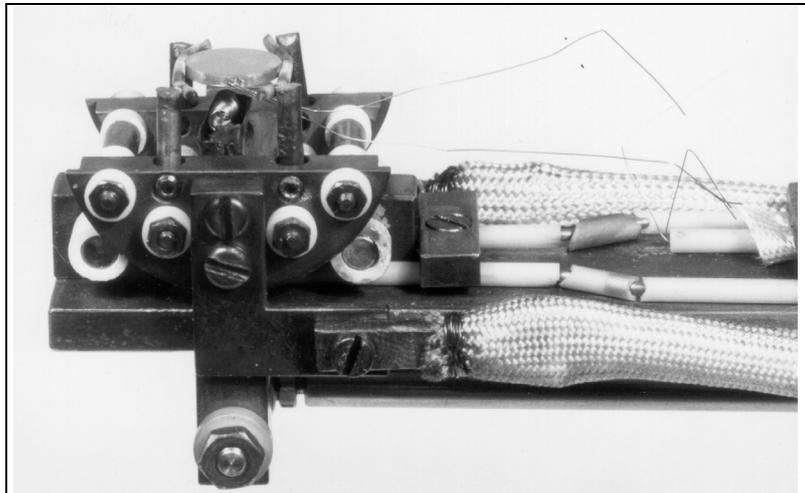


Abb. B 5 Re(0001)-Probe 2, montiert auf dem Probenhalter mit angeschlossenem Thermoelement und unterhalb positionierter Heizwendel.

2.2. Die Probenheizung

Zwei unterschiedliche Arten der Probenheizung standen am Versuchssystem zur Verfügung. Mittels Widerstandsheizung (über die Ta-Drähte) konnte der Kristall auf eine Temperatur von etwa 900°C ... 1000°C gebracht werden. Dies wurde teilweise bei Temperversuchen angewendet.

Meistens (Probenpräparation und TDS) wurde die Probe jedoch durch eine selbstgebaute Elektronenstoßheizung erhitzt, die vom Rechner aus über einen PID-Regler HERZ TRM 1D und ein Mittelspannungsnetzgerät FUG NCN 700-2000 gesteuert wurde. Dabei konnten nicht nur äußerst lineare Heizrampen eingestellt werden, sondern es war auch möglich, Flashtemperaturen von bis zu 2000°C zu erreichen.

Die Heizung der Probe wurde praktisch dadurch erreicht, daß direkt ca. 1 mm unter dem Kristall eine Heizwendel aus thoriertem W-Draht positioniert und über ein Niederspannungsnetzgerät mit konstantem Strom geheizt wurde. Zwischen Kristall (+) und Wendel (-) wurde eine steuerbare Hochspannung von bis zu 1200 V (bis zu 200 W) angelegt. Damit wurden die aus der Wendel austretenden Elektronen auf den Kristall fokussiert, was zur Erhitzung des Kristalls führte. Damit nicht auch der ebenfalls auf hohem elektrischem Potential liegende Teil des Probenhalters mit erwärmt wurde, war um die Heizwendel ein Käfig aus Ta-Blech angeordnet, der nur den Sektor für den Elektronenaustritt freiließ, der in Richtung des Kristalls lag.

Zur Temperaturmessung wurde ein W/Re-Thermoelement (W97Re3/W75Re25) an der äußeren Seite des Kristalls angeschweißt. Direkt gemessen und zur Regelung benutzt wurde die Thermospannung, da die Kennlinie des verwendeten Thermoelementes im Meßbereich nahezu linear ist. Geeicht wurde die Thermospannung auf Raumtemperatur, indem der vom Referenzpunkt 0°C abweichende Wert von 20 K nachträglich berücksichtigt wurde. Aus dem Vergleich verschiedener TDS-Messungen nach wiederholten Probenmontagen konnte ein maximaler Offset-Temperaturfehler von ± 20 K abgeschätzt werden. Aus quantitativen Desorptionsrechnungen von KREUZER kann über einen Temperaturgradienten auf der Probe in einer Größenordnung von 10 K gemutmaßt werden [PLM02/1]. Hinweise auf weitere systematische oder zufällige Fehler wurden nicht gefunden, so daß der Gesamtfehler sich im Untersuchungsbereich auf etwa 1 % belaufen dürfte.

2.3. Die Probenpräparation

Bevor Experimente mit den Rheniumkristallen durchgeführt wurden, mußten diese präpariert werden. Diese **einmalige Probenpräparation** geschah direkt nach dem erstmaligen Einbau der Kristalle (nach dem Schneiden und Polieren) durch langsames Erhitzen im UHV bis 2000°C. Bei dieser mehrere Tage dauernden Prozedur wurde darauf geachtet, daß der Kristall nicht zu schnell erhitzt wurde, um segregierenden Substanzen genügend Zeit zu geben, an die Oberfläche zu gelangen. Der Restgasdruck wurde unter 10^{-7} mbar gehalten. Nachdem dieser bei den erforderlichen Temperaturen niedriger als 10^{-8} mbar war, wurden die Kristalle in Zeitintervallen von 2 ... 10 min bei 1500°C in 2×10^{-8} bar O_2 und 850°C in 2×10^{-7} bar H_2 geglüht.

Zusätzlich zu dieser einmaligen wurde eine **tägliche Probenpräparation** zu Beginn jeder Meßreihe durchgeführt, und zwar folgendermaßen:

1. kurzes Erhitzen auf 2000°C,
2. 2 min Glühen bei 1500°C in 2×10^{-8} mbar O_2 ,
3. erneutes Erhitzen auf 2000°C,
4. 10 min Glühen bei 850°C in 2×10^{-7} mbar H_2 ,
5. abschließendes Erhitzen (ca. 10 sec) auf 2000°C.

Der aus dem Restgas (speziell aus dem darin enthaltenen Kohlenmonoxid) abgeschiedene bzw. aus dem Inneren des Kristalls an die Oberfläche segregierte Kohlenstoff wurde durch das Glühen in der Sauerstoffatmosphäre oxidiert. Reduzierbare Verschmutzungen sowie der größte Teil der im oxidativen Reinigungsprozeß gebildeten Rheniumoxide konnten durch das Glühen in der Wasserstoffatmosphäre beseitigt werden. (Re_2O_7 zerfällt in H_2 -Atmosphäre bei 300°C in ReO_2 , welches sich in H_2 ab 700°C in metallisches Re umsetzt [BEN73/1].) Letzte Spuren von Sauerstoff wurden durch das abschließende Glühen beseitigt. (Das gebildete ReO_2 ist ab 700°C nicht beständig.)

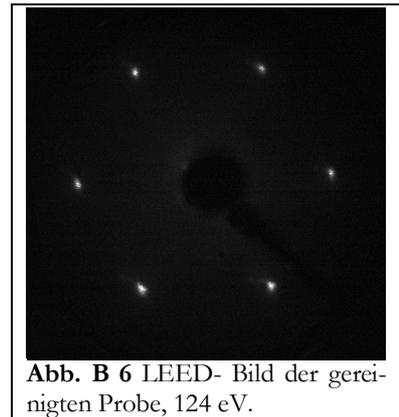


Abb. B 6 LEED- Bild der gereinigten Probe, 124 eV.

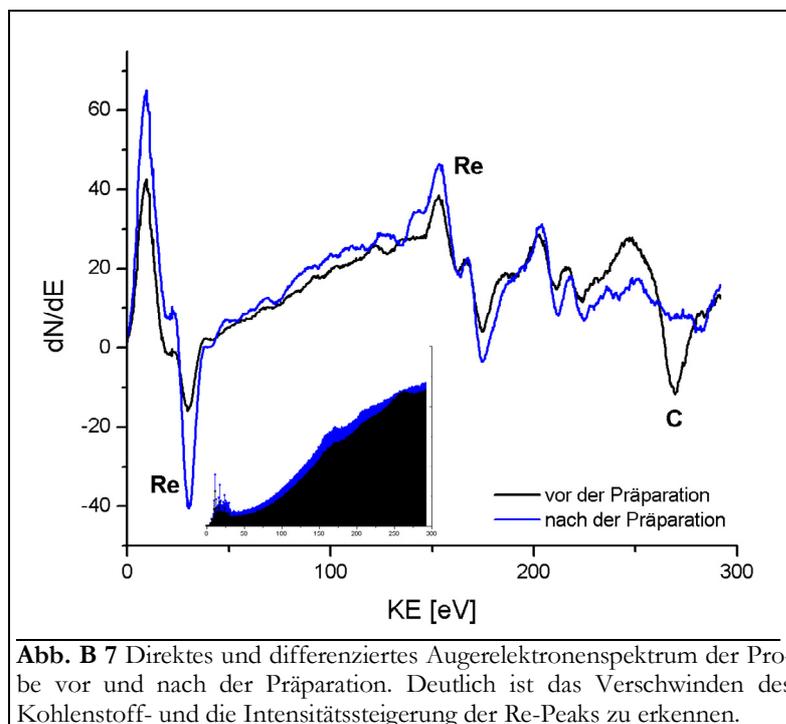


Abb. B 7 Direktes und differenziertes Augerelektronenspektrum der Probe vor und nach der Präparation. Deutlich ist das Verschwinden des Kohlenstoff- und die Intensitätssteigerung der Re-Peaks zu erkennen.

Der so präparierte, reine Re-Kristall zeigte ein LEED-Bild ohne Untergrund mit scharfen (1x1)-Reflexen (vgl. Abb. B 6). Im Augerspektrum waren weder Kohlenstoff, Schwefel noch Sauerstoff nachweisbar (Abb. B 7).

Die Reinheit des Kristalls wurde regelmäßig durch Augerelektronenspektroskopie überprüft. Wurde der Kristall nicht schon durch die Messung sehr stark erhitzt, schloß sich an jeden Meßzyklus ein Glühen bei 1500°C an (speziell bei Messungen mit Ag).

3. Aufbringen der Adsorbate

Die zu untersuchenden Metall-auf-Metall-Systeme wurde dadurch gebildet, daß das gewünschte Adsorbat verdampft und aus dem so erzeugten Metall-Dampfstrahl (nicht etwa Partialdruck wie bei Gasen!) auf die Probe niedergeschlagen wurde (gerichtete Sublimation). Dabei kam es darauf an, die Abscheidung auf der Substratoberfläche möglichst reproduzierbar und homogen zu gestalten.

Um eine konstante Verdampfungsrate zu gewährleisten, muß die Temperatur des Metallreservoirs konstant gehalten werden. Aus Gleichung (A23) kann man entnehmen, daß ein reziprok-exponentieller Zusammenhang zwischen der Verdampfungs- (Desorptions-) Rate und der Temperatur besteht. Genauso wichtig für die Konstanz der Rate ist die Einhaltung des Gleichgewichtszustandes zwischen Gasphase und Kondensat. Ideal läßt sich dieser Zustand nur in einem geschlossenen Behälter realisieren. Eine gute Näherung stellt jedoch auch ein Behälter dar, der im Vergleich zu seinem Volumen bzw. zur Oberfläche des Sublimates eine nur sehr (vernachlässigbar) kleine Öffnung hat. Das Gleichgewicht Verdampfung - Kondensation wird durch die entnommene Teilchenzahl hier kaum gestört. Solch ein Behälter wird **Knudsenzelle** genannt.

3.1. Konstruktion der Knudsenzelle

Zur Verdampfung der Metalle wurden Eigenbau-Knudsenzellen verwendet. Hierbei wurde auf Gehäuse der kommerziellen Zelle der Firma WA TECHNOLOGIES zurückgegriffen. Wichtig war die Nutzung der von einem mit Wasser gekühlten Mantel umgebenden Kammer, die mit einem fernbedienbaren Deckel versehen ist. Außerdem konnten die vorhandenen elektrischen und mechanischen Vakuumdurchführungen verwendet werden, vgl. **Abb. B 8**.

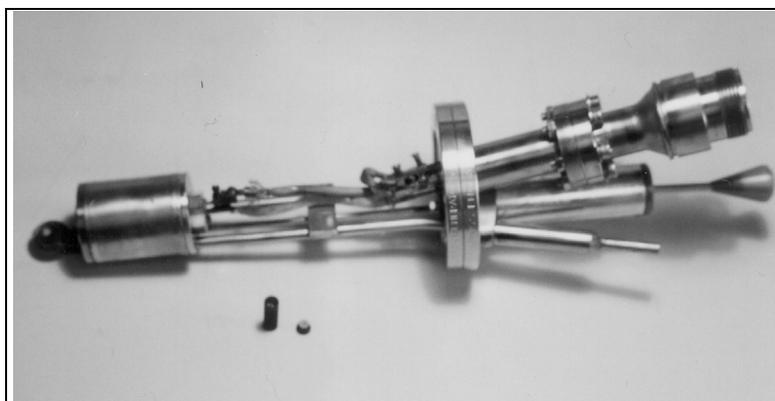


Abb. B 8 WA-TECHNOLOGIES-Gehäuse der Knudsenzellen mit Eigenbau-Graphiteinsatz.

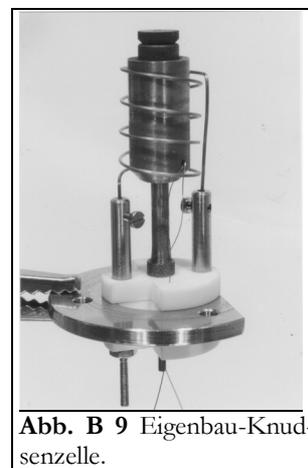


Abb. B 9 Eigenbau-Knudsenzelle.

Wie in **Abb. B 9** zu erkennen ist, besteht die eigentliche Zelle aus einer Edelstahl-Grundplatte, auf der zentriert und durch Aluminiumoxid Al_2O_3 elektrisch isoliert ein Mo-Tiegel auf einem Fuß montiert ist. Dieser nimmt wiederum einen Graphit-Hohlzylinder mit Deckel auf, die eigentliche Knudsenzelle. Im Deckel befindet sich ein 1 mm großes Loch zum Ausströmen des jeweiligen Metalls. (Neuere Bauformen weisen keinen Mo-Tiegel mehr auf. Hier ist der Graphit-Einsatz direkt auf den Mo-Steher geschraubt.) Weiterhin befinden sich auf der Grundplatte ein isolierter und ein nicht isolierter Edelstahlsteher zur Aufnahme einer Heizwendel aus 0,1 mm starkem W-Draht. Dieser führt in einem Abstand von ca. 1 mm spiralförmig um den Tiegel herum.

Geheizt wird der Mo- (bzw. direkt der Graphit-) Tiegel durch Elektronenstoßheizung, vgl. Kap. 2.2. Durch die Wendel wird ein konstanter Heizstrom geleitet, und die emittierten Elektronen werden durch eine Hochspannung zwischen Tiegel (+) und Wendel (-) auf den Tiegel be-

schleunigt. Die Kanten des Tiegels sind abgerundet, um Feldstärkespitzen zu vermeiden. Die Temperatur wird über ein W/Re-Thermoelement, das im Tiegel festgeklemmt ist, gemessen und kann von einem PID-Regler in Verbindung mit einem Mittelspannungsgerät auf einen konstanten programmierbaren Temperaturwert (± 1 K) geregelt werden.

3.2. Filmpräparation

Zur Herstellung von homogenen Filmen ist es erforderlich, daß die Probe möglichst gleichmäßig bedampft wird. Auf Grund der Verteilung des Dampfstrahls sollte sich zwar zunächst ein Unterschied in der Schichtdicke vom äußeren Rand der Probe zum Zentrum ergeben, der allerdings sehr gering ist und durch die Diffusion auf der Oberfläche ausgeglichen wird. Damit nicht der Probenhalter mitbedampft wird, war zwischen Zelle und Probe eine Lochblende angeordnet, s. **Abb. B 10**.

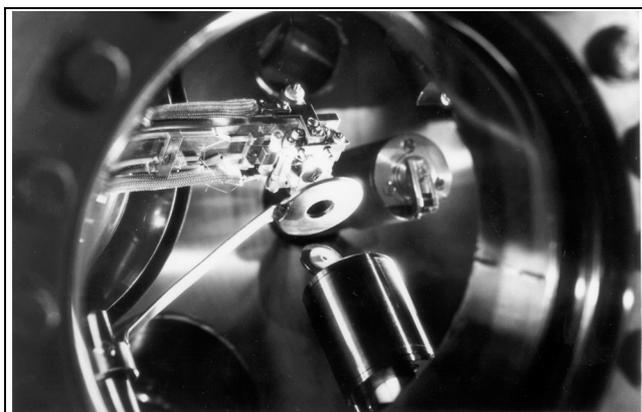


Abb. B 10 Anordnung zum Aufdampfen des Adsorbates. Der Teilchenstrom führt aus dem geöffneten Knudsenzellengehäuse durch die Blende auf den Kristall.

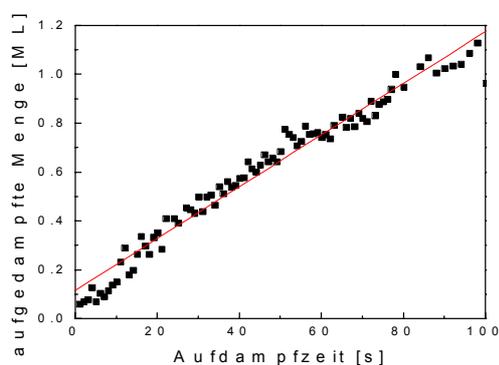


Abb. B 11 Lineare Aufdampfcharakteristik der Knudsenzelle über ca. 100 Messungen (Aufdampftrate 0,64 ML/min).

Um zu gewährleisten, daß die Ausströmung des Metalls aus der Knudsenzelle atomar und nicht in *clustern* erfolgt, darf nicht bei zu hoher Temperatur gearbeitet werden. Die Temperatur sollte so gewählt werden, daß der Dampfdruck des potentiellen Adsorbates in der Knudsenzelle kleiner als 10^{-2} mbar ist. Es wurde in den Experimenten bei Verdampfungstemperaturen gearbeitet, bei denen sich der jeweilige Metall-Dampfdruck auf etwa 10^{-4} mbar einstellte (nach [Wea74]).

Die Zellentemperatur wurde elektronisch konstant gehalten. Durch geringe Änderungen der Temperaturvorgabe konnte die Aufdampftrate variiert werden. Typische Aufdampfraten lagen bei 0,5 bis 2 ML/min. Die Aufdampfcharakteristik ist in **Abb. B 11** gezeigt. Die Monolageneichung geschah anhand von integrierten Thermodesorptionsspektren, s. Kap. A 4.2, und wurde durch die Erkenntnisse aus Auger- und XP-Spektren unterstützt.

Bei den verwendeten Adsorbat-Metallen handelte es sich um Material aus Vakuumdichtungen (Cu, Au), bzw. um ultrareine Laborchemikalien, alle mit dem Reinheitsgrad 4.9 (99,99 %).

Adsorbat	Kupfer	Silber	Gold	Palladium
Verdampfungstemperatur	1030°C	810°C	1200°C	1250°C

Meistens wurde, je nach Adsorbat, bei Probertemperaturen von 150°C ... 250°C gearbeitet (die i. A. hier mit RT (Raumtemperatur) bezeichnet wird). Bei Temperversuchen lagen die Temperaturen bis knapp (ca. 100 K) unterhalb der jeweiligen Desorptionstemperaturen.

4. Untersuchungsmethoden

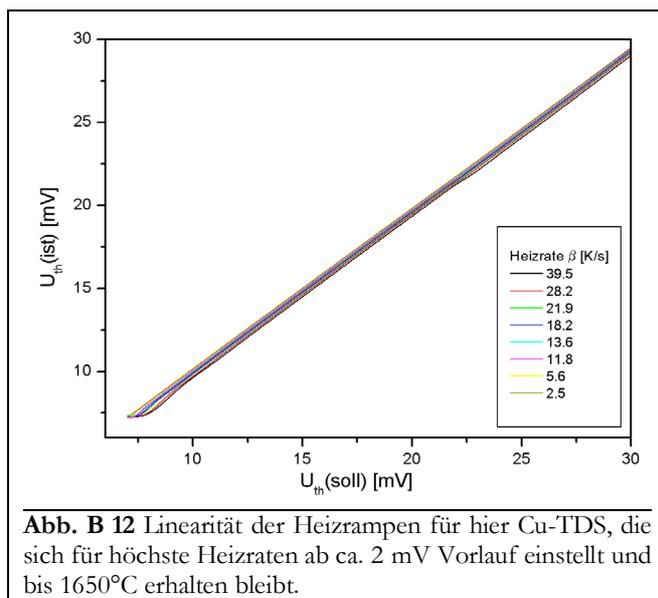
4.1. TDS

4.1.1. Meßtechnik

Die Thermodesorptionsspektren wurden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) BALZERS QMA 125 (+ QME 125, EP 112, QMG 112A) aufgenommen.

Zur Durchführung der TDS-Messungen wurde die Probe ca. 10 cm unter der Eintrittsöffnung des Massenspektrometers positioniert. Mit einer konischen Blende, die ein Fenster mit einem Radius von 4 mm in 1 mm Entfernung zur Kristalloberfläche öffnete, wurde garantiert, daß nur ein definierter, zentraler Teil der Probenoberfläche (ca. 15 %) untersucht wurde und nicht Teilchen, die von den Randbereichen der Probe oder gar vom Probenhalter desorbieren, erfaßt werden [Sch98/d].

Die Teilchen (hier Atome), die die Eintrittsöffnung des QMS passieren, werden (zumeist einfach, selten auch zweifach) ionisiert, und im Quadrupolfeld entsprechend ihres Verhältnisses Masse/Ladung selektiert. Bei TDS-Messungen wird die Intensität nur einer Massenzahl (bezogen auf die Ladung 1 e) gemessen.



Das Massenspektrometer wurde auf die Masse der jeweils häufigsten Isotope eingestellt, um höchstmögliche Intensitäten zu erhalten: ^{107}Ag (52 %), ^{197}Au (100 %), ^{106}Pd (27 %), ^{63}Cu (31 %). (Die Ausnahme bildete Kupfer, wo nicht das häufigere ^{63}Cu vermessen wurde, da das QMS-Signal bei dieser Masse einen zu starken Untergrund aufwies.)

Die linearen Heizrampen (von 3 K/s bis zu 50 K/s, s. **Abb. B 12**) wurden vom Computer gesteuert und über einen PID-Regler an die Mittelspannungsversorgung der Elektronenstoßheizung übertragen. Die am häufigsten verwendete Heizrate war $\beta = 7,7$ K/s, ein Wert, der ein Optimum in bezug auf Auflösung und Intensität (bzw. Intensität/Rausch-Verhältnis) darstellt.

4.1.2. Datenerfassung

Simultan zum Massenspektrometersignal wurde der Thermospannungswert (Proben temperatur) direkt in einen Rechner eingelesen. Je nach Meßmodus wurde dann aus 20 bis 60 Meßwerten während der Messung ein Mittelwert gebildet. Ein resultierendes Spektrum bestand aus rund 1000 Meßpunkten. Diese Daten bildeten die Rohspektren, die zur weiteren Auswertung folgendermaßen aufbereitet wurden:

- Diejenigen Spektren, die sich wegen zufälliger Störeinflüsse nicht in die Serie einfügten, wurden vernachlässigt.
- Die eingelesenen Werte der Thermospannung wurden durch Extrapolation auf eine Wertetabelle (Thermospannung/Temperatur [°C], Schrittweite 0,1 mV/10 grd) und Addition von 273,15 K in absolute Temperaturwerte umgeformt.

- Von allen Spektren wurde ein durch die Mittelwerte der Vorlauf- und Restteile der Spektren bestimmter linearer Untergrund abgezogen.
- Alle Spektren wurden auf den Nullpunkt der Thermospannungsfunktion berichtigt.

Die zunächst dimensionslose QMS-Intensität wurde durch Integration der $I(T)$ -Spektren, Normierung auf die Monolage und Rückdifferenzierung in die Desorptionsrate R [ML./K] umgewandelt. Als Normierfaktor diente das bestimmte Integral mit dem größten Wert aus der Schar der Spektren, die ausschließlich einen Zustand beinhalteten. Die jeweilige physikalische Bedeutung des Monolagendefinition ist den Ergebnisteilen zu entnehmen.

4.2. LEED

4.2.1. Meßtechnik

Die LEED-Bilder wurden mit einer 4-Gitter LEED-Optik der Firma OMICRON aufgenommen, die in **Abb. B 13** schematisch dargestellt ist. Es handelte sich dabei um eine *reverse-view*-Optik, d. h., die Beugungsreflexe konnten von der Rückseite der Optik aus betrachtet werden, ohne daß sie vom Probenhalter überschattet wurden.

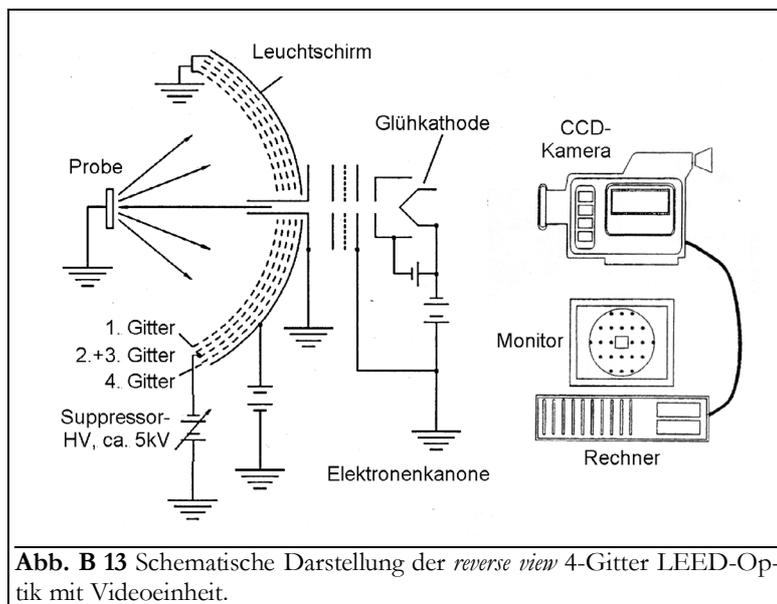


Abb. B 13 Schematische Darstellung der *reverse view* 4-Gitter LEED-Optik mit Videoeinheit.

Die Elektronen, die nach senkrechtem Einfall von der Probe zurückgestreut werden, bewegen sich im feldfreien Raum bis zum ersten Gitter. Am zweiten und dritten Gitter (Suppressor) werden Gegenspannungen zur Unterdrückung unelastisch gestreuter Elektronen angelegt. Alle elastisch gestreuten Elektronen passieren diese Gitter, werden mit einer Hochspannung nachbeschleunigt und auf der Fluoreszenzschicht des Leuchtschirmes sichtbar gemacht.

Durch Variation der Elektronenenergie des Primär-Elektronenstrahls konnten die jeweiligen LEED-Bilder erhalten werden. Die zweite Variable der Messung war der Bedeckungsgrad, der nachträglich per TDS ermittelt wurde, die dritte die (Temper-) Temperatur.

4.2.2. Datenerfassung

Die LEED-Bilder wurden direkt mittels einer CCD-Kamera in den Computer eingelesen.

Bei Video-LEED-Messungen wurde das Signal der Kamera direkt an das Meßprogramm übergeben. Gleichzeitig wurde vom Programm die Elektronenenergie des Primärstrahles gesteuert und überprüft. Dadurch, daß das Programm die Intensität eines bestimmten LEED-Reflexes

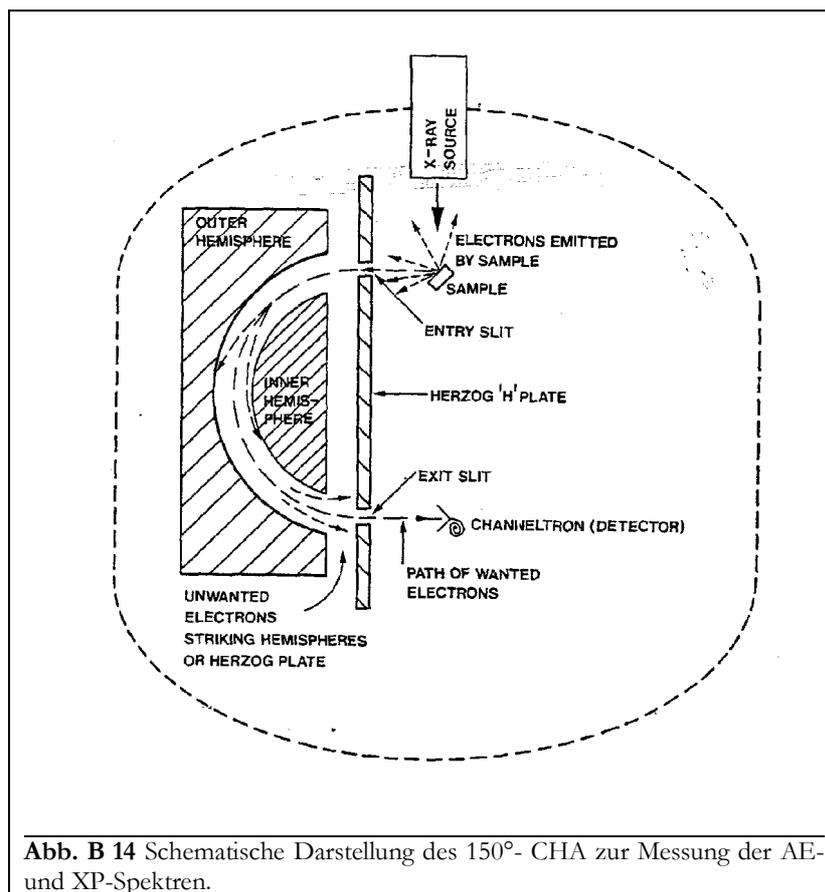
unabhängig von seiner örtlichen Lage im LEED-Bild aufnehmen konnte, war es möglich, diese als Funktion der Elektronenenergie zu messen. Solche LEED-(I,V)-Messungen, allerdings lediglich im qualitativen Rahmen, wurden an den (00)- und (01)-Reflexen vorgenommen.

4.3. Elektronenspektroskopien (XPS / AES)

4.3.1. Meßtechnik

Zur Aufnahme der XP-Spektren war es nötig, die Probe mit Röntgenlicht zu bestrahlen. Dazu diente eine Doppelanoden-(Al/Mg)-Röntgenröhre RQ20/63 (+ PS-XR20, HV-XR20) der Firma LEYBOLD. Die Probe wurde mit Al-K α -Strahlung (1486,6 eV) im Winkel von ca. 45° bestrahlt.

Mit dieser Strahlung wurden teilweise auch die Augerelektronen produziert. Andererseits wurden AES auch elektronenstrahlinduziert aufgenommen. Der dafür benötigte Primärelektronenstrahl wurde von einer Elektronenkanone EQ 22/35 (ELECTRON GUN POWER SUPPLY 10 866 910) von SPECS erzeugt und durch die DEFLECTION UNIT 10 866 911 (SPECS) auf die Probe fokussiert. Die für die Aufnahme der Augerspektren notwendigen Primärelektronen hatten eine Energie von 2,8 keV und wurden aus einem Winkel von 30° auf die Probe geschossen.



Gemessen wurde die Energieverteilung der Elektronen von einem 150° sphärischen Elektronenenergieanalysator (*cylindrical hemisphere analyzer*, CHA) CLAM 2, der mit einem *channeltron* ausgestattet war (s. **Abb. B 14**), und sich ca. 10 cm senkrecht über der Probe befand. Dieser wurde von einer Meßelektronik, einer SCU 362, einer LENS SUPPLY 356 und einem RATE METER 243, alle von der Firma VACUUM GENERATORS, angesteuert.

Bei einem solchen Analysator werden zuerst alle Elektronen, die aus der Probe emittiert werden und zu wenig kinetische Energie besitzen, durch eine durchstimmbare Bremsspannung abgewiesen. Die verbleibenden Elektronen durchlaufen ein System aus zwei 150° gebogenen Hemi-sphären, zwischen denen die Analysatorspannung anliegt. Durch dieses Feld werden die Elektro-nen abgelenkt, und es erreichen nur Elektronen mit einer ganz bestimmten Energie (in der Band-breite der Analysatorspannung) den Detektor, der durch Elektronenvervielfältigung das Signal verstärkt.

Die Auflösung des Analysators ist mit 200 meV angegeben. Tatsächlich muß ein Wert von ca. 1 eV angenommen werden, außerdem war der Analysator nicht besonders energiestabil, was Messungen der chemischen Verschiebung für die gewählten Systeme unmöglich machte.

XP-Spektren wurden mit einer konstanten Analysatorspannung (*constant analyzer energy, CAE-mode*) von 50V aufgenommen, bei der AES-Messung betrug die Analysatorspannung 1/4 der Elektronenenergie (*constant retard ratio, CRR-mode*).

Untersucht wurden jeweils die stärksten Zustände [Cha71/1]:

Element	XPS	AES
Re	4f _{7/2} (40,3 eV); 4d _{5/2} (260 eV)	OOO (33 eV); NOO (176 eV)
Cu	2p _{3/2} (932,7 eV)	MMM (60 eV); LMM (920 eV)
Ag	3d _{5/2} (368,3 eV)	MNN (356 eV)
Au	4f _{7/2} (84,0 eV); 4d _{5/2} (330 eV)	NOO (69 eV)
Pd	3d _{5/2} (335,1 eV)	MNN (320 eV)

4.3.2. Datenerfassung

Gleichzeitig zur Anzeige auf dem *rate meter* wurde die verstärkte Elektronenzählrate sowie die kinetische (AES) bzw. die Bindungsenergie (XPS) in den Computer eingelesen. Die Bremsspannung des Analysators wurde durch den Computer gesteuert.

4.4. Änderung der Elektronenaustrittsarbeit

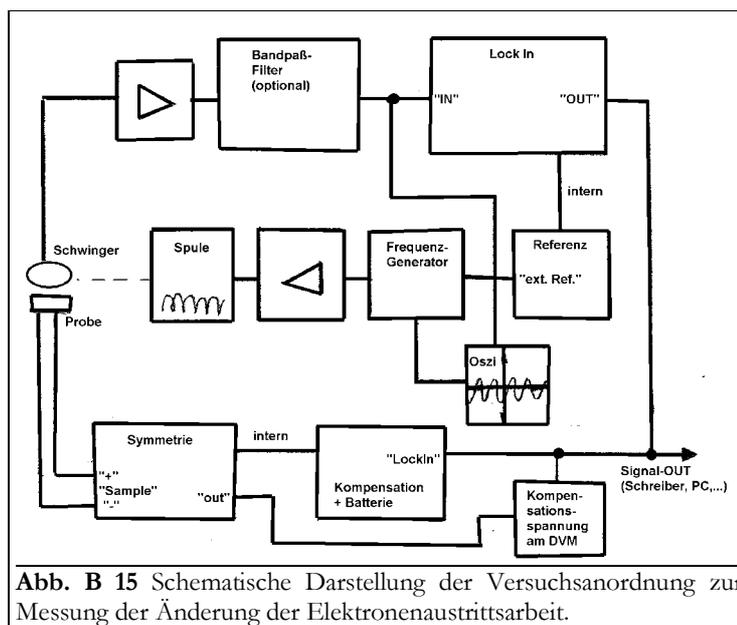
4.4.1. Meßtechnik

Wie schon in Kap. A 5.3 beschrieben, kam zur Messung der Änderung der Elektronenaus-trittsarbeit die Kelvin-Methode zum Einsatz. Dazu wurde die Probe in einem Abstand von ca. 1 mm mittig unter der oxidierten Ta-Drahtschleufe des Schwingarms (inerte Gegenelektrode) positioniert. Den Versuchsaufbau zeigt **Abb. B 15**.

Nachdem die Resonanzfrequenz des Schwingers (124 Hz) gefunden worden war, wurde mit-tels der Kompensationseinrichtung das Schwinger-Probe-System feldfrei gemacht und als Refe-renzpunkt (Elektronenaustrittsarbeit der reinen Re(0001)-Oberfläche) definiert. Dieser Referenz-punkt konnte auch nach mehreren Meßzyklen mit guter Reproduzierbarkeit ($\pm 1\%$) wieder er-reicht werden.

4.4.2. Datenerfassung

Die nun nach Aufdampfen oder Tempern mit einem Millivoltmeter gemessene Spannungsabweichung zum Referenzpunkt wurde als Meßwert aufgenommen. Es wurde auch versucht, die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit als Funktion der Temperatur zu messen. Es stellte sich aber heraus, daß durch die Probenheizung zu große elektrische Störungen auftraten.



5. Datenverarbeitung

Die TD-, AE- und XP-Spektren wurden mit einem Computer aufgenommen, auf dem drei Meßprogramme zur Steuerung und/oder zur Datenaufnahme installiert waren. Dieser PC war über einen Meßbus mit der Apparatur verbunden. Dieser verfügte für die Kommunikation PC→Versuchssteuerung über einen D/A- Wandler, für die Kommunikation Meßtechnik→PC über einen achtfach-Multiplexer und A/D- Wandler sowie über einen Inverter und einen zehnfach-Verstärker zur Anpassung an die analogen Signale. Gleichzeitig besaß der PC eine Zählerkarte, mit der parallel zum *rate meter* die Elektronenzählrate der AE- und XP-Spektren aufgenommen wurde.

Die Steuerung und die Aufnahme der TD-Spektren wurde von einem TURBO PASCAL-Programm „PASMESS“ übernommen [Rec97/s]. XP- und AE-Spektren wurden mit einem VISUAL BASIC-Programm gemessen [Sch98/s].

Zur Steuerung der CCD-Kamera diente das Programm CENTRONICS READ/STORE CCIR 23 [www_02]. Für die Aufnahme der LEED-(I,V)-Spektren war die Kamera an einen Monitor und an einen weiteren Meßbus mit D/A- und A/D-Wandler mit Multiplexer angeschlossen. Mit dem Programm AUTOLEED 1.35 [GeS89/s] wurde die Elektronenenergie und die Lage der Meßfenster gesteuert sowie die Intensität der Reflexe eingelesen.

Die weitere Verarbeitung aller Spektren geschah über selbstverfaßte CSHELL-, AWK- oder FUDGIT 1.4-Programme [Lac93/s], die sich auf die Grundlagen aus Kap. A 3.4, A 4 und 4.1.2 (TDS), Kap. A 5.1.3 (LEED-(I,V)) und A 5.2.3 (AES und XPS) beziehen sowie MICROCAL ORIGIN 6.0 [www_03] zur Darstellung der Ergebnisse. Die LEED-Bilder wurden mit ADOBE PHOTOSHOP 5.5 [www_04] bearbeitet.

