Sonderdruck aus der Broschüre

# Erforschung kondensierter Materie und Atomphysik

hier:

Kapitel 13

Oberflächen und Grenzflächen

Förderung der Grundlagenforschung durch den Bundesminister für Forschung und Technologie September 1989

# 13. Oberflächen und Grenzflächen

Dort, wo Festkörper und Flüssigkeiten begrenzt sind, an ihren Oberflächen und Grenzflächen, nehmen sie Eigenschaften an, die von denen ihres Inneren vollkommen verschieden sein können. Innerhalb einer oder mehrerer Atomlagen gehen diese Eigenschaften kontinuierlich oder diskontinuierlich in die des massiven Materials über. An Oberflächen reagieren Festkörper und Flüssigkeiten chemisch mit ihrer Umgebung, dort spielen sich Reibung, Reflexion von Licht, Auflösung des Verbandes durch Verdampfen und vermutlich auch erstes Schmelzen ab: durch Grenzflächen werden Elektronen und Löcher in Halbleiterbauelemente injiziert, an Oberflächen werden in der heterogenen Katalyse chemische Prozesse beschleunigt und gesteuert, ohne daß der Festkörper sich dabei selbst verbraucht.

Sowohl die experimentelle als auch

die theoretische Behandlung der Oberfläche ist deutlich schwieriger als die des Volumens. Experimentell ist höchste Reinheit, wie sie nur im besten Ultrahochvakuum erreicht wird, gefordert. Das oft zitierte "Weltraumvakuum" ist unzulänglich im Vergleich zu Bedingungen modernen Apparaturen der Oberflächenphysik. Wenige Fremdatome oder geringste Änderung des Präparationsprozesses bringen eine Oberfläche bereits zum "Umkippen", und ihre Eigenschaften ändern sich drastisch.

Mit Synchrotronstrahlung im harten und weichen Röntgenbereich steht eine Sonde zur Verfügung, bei der die Oberflächenempfindlichkeit durch Variation der Experimentierbedingungen in weiten Grenzen verändert und gesteuert werden kann. Dies ermöglicht viele neue Untersuchungen zur geometrischen Ordnung von Oberflächen

mit harter Röntgenstrahlung und führt zur Aufklärung elektronischer Eigenschaften und chemischer Reaktionen vornehmlich mit weicher Röntgenstrahlung.

# Analyse der Struktur von Oberflächen

Die Methode der Röntgenstrahlung unter Totalreflexion stellt die Verbindung zwischen rein oberflächenselektiven Methoden, wie Beugung langsamer Elektronen (LEED), Analyse der Feinstruktur in der Röntgenoberflächenabsorption (SEXAFS) und Volumenmethoden wie röntgen- und Neutronenbeugung her. Unter Ausnutzung der Totalreflexion läßt sich die "Informationstiefe" von einigen nm bis tief ins Volumen variieren. Dadurch lassen sich Phänomene beobachten, die einer Untersuchung bisher nicht zugänglich waren. Das Meßprinzip ist im Kasten näher erläutert.

# Beugung von Röntgenstrahlen unter Totalreflexion

Trifft ein wohldefinierter Röntgenstrahl ke (Wellenlänge λ<sub>0</sub>, gute Kollimation) auf die Oberfläche eines Kristalls oder einer Flüssigkeit, so tritt Totalreflexion auf, falls der Einfallswinkel ae gleich oder kleiner dem kritischen Winkel ac ist. Totalreflexion tritt auf, weil für Röntgenstrahlung anders als in der Lichtoptik Vakuum optisch "dichter" als der Festkörper ist. α<sub>c</sub> hat eine typische Größenordnung von 0.2°. Der Strahl wird spiegelnd reflektiert,  $\alpha_r = \alpha_e$ , und in den Kristall dringt eine quergedämpfte Welle ein, die sich parallel zur Oberfläche ausbreitet. Sie wird von den Gitteratomen gestreut und liefert eine gebeugte Welle  $k_g$ . Diese unter Totalreflexionsbedingungen gebeugte Welle liefert Informationen aus einem oberflächennahen Bereich, dessen Ausdehnung sich durch Wahl des Einfallswinkels  $\alpha_e$  und des Winkels  $\alpha_g$ , unter dem der gebeugte Strahl beobachtet wird, typischerweise zwischen 2 und 100 nm variieren läßt.

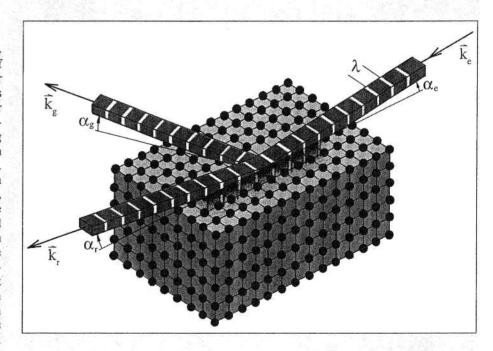


Bild 1

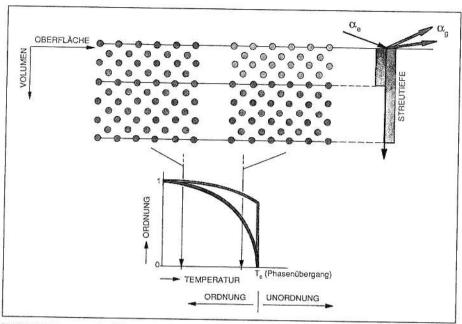


Bild 2: Untersuchung von oberflächennahen Phasenübergängen. Ein Legierungskristall befindet sich bei tiefen Temperaturen im geordneten Zustand (links), oberhalb einer Temperatur  $T_0$  im ungeordneten Zustand. Kurz vor Erreichen von  $T_0$  bildet sich an der Oberfläche bereits eine wenige Atomlagen dicke, ungeordnete Schicht (rechts), d. h. die Positionen sind statistisch mit den beiden Atomsorten der Legierung besetzt. Dies führt dazu, daß der Ordnungs-Unordnungs-Phasen-Übergang in Oberflächennähe kontinuierlich abläuft (blaue Kurve), während er im Volumen den bekannten diskontinuierlichen Verlauf zeigt (violette Kurve). Diese Oberflächeneigenschaft wurde an einer Cu $_3$ Au-Oberfläche mittels Röntgenbeugung unter Totalreflexion nachgewiesen, wobei die Oberflächenempfindlichkeit durch Variation des Einfallswinkels  $\Omega_{\rm e}$  und des Ausfallwinkels  $\Omega_{\rm e}$  eingestellt wurde.

Bei der Untersuchung von oberflächennahen Strukturen wie rekonstruierten Oberflächen, Adsorbatschichten auf Oberflächen oder auch Schichten atomarer Dicke auf Flüssigkeiten und Festkörpern läßt sich das Signal aus dem Volumen stark unterdrücken. Die Ergebnisse sind im allgemeinen leichter zu interpretieren, als diejenigen aus LEED, da Vielfachstreuprozesse hier keine so wesentliche Rolle spielen. Hier sind Strukturuntersuchungen an vielen Systemen, darunter auch an Halbleiter- und Metalloberflächen, durchgeführt worden. Für eine Monolage von CF<sub>3</sub>H-Molekülen, die ein permanentes Dipolmoment besitzen, konnten auf einem Substrat elektrisch geordnete Phasen beobachtet werden: zweidimensionale Ferround Antiferroelektrika.

An ultradünnen Schichten auf Wasseroberflächen konnte durch Röntgenbeugungsund Reflexionsexeperimente eine ganze Reihe wichtiger Ergebnisse erzielt werden. Hervorzuheben sind die Resultate an Lipidschichten auf Wasser, wo Phasen kurzreichweitiger Positions- und langreich-

weitiger Orientierungsordnung gefunden wurden, die hexatischen Phasen entsprechen. Unter Druck, d.h. Zusammenschieben entlang der Wasseroberfläche, wandeln sich diese Phasen in solche höherer Ordnung um. Die dabei auftretenden Dicken-und Dichteänderungen konnten quantifiziert werden. Ein im Hinblick auf biologische Membranen interessantes Ergebnis sind Informationen über die Kettenorientierung und deren Einheitlichkeit und über mögliche Ordnungsprozesse. Die Untersuchung von Flüssigkeitsoberflächen erfordert besondere experimentelle Raffinessen bei der Strahlführung, da die Probenoberfläche naturgemäß horizontal liegt. Diese Probleme sind weitgehend gelöst, allerdings kann die Polarisierung der Strahlung nicht frei gewählt werden. Hier könnten in Zukunft Undulatoren mit variabler Polarisation von großer Bedeutung sein.

# Phasenübergänge in halbunendlichen Systemen

Phasenübergänge werden gewöhnlich in zwei- oder dreidimensionalen Systemen

unendlicher Ausdehnung betrachtet. Eir dreidimensionales System mit einer Oberfläche entspricht weitaus mehr der Realität. Eine Fragestellung, die spezielles Interesse gefunden hat, ist folgende: Was passiert in der Nähe einer Oberfläche auf Grund der dort veränderten bzw. fehlenden Kopplungen, wenn im Volumen eines Systems ein Phasenübergang stattfindet? Theoretische Arbeiten an der Universität München haben klare Vorhersagen gemacht, die nun experimentell bestätigt wurden. So wurde vorhergesagt, daß unter bestimmten Voraussetzungen ein Phasenübergang, der in drei Dimensionen eine diskontinuierliche Änderung des Ordnungsparameters im Volumen bei der Übergangstemperatur  $T_0$  zeigt, in Oberflächennähe ein kontinuierliches Verschwinden des Ordnungsparameters zeigen soll. Von speziellem Interesse ist dabei, wie die neue Phase an der Oberfläche entsteht und dann nach bestimmten Gesetzen ins Volumen hineinwächst.

Röntgenbeugung unter Totalreflexion zeigt sich hier als ideale experimentelle Methode. Mit ihr der klassische Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang einer Cu<sub>3</sub>Au-Legierung untersucht. Unterhalb der Ordnungstemperatur  $T_0 = 633$  K befindet sich ein Cu<sub>3</sub>Au-Kristall im geordneten Zustand. Oberhalb  $T_0$  sind im ungeordneten Zustand die Plätze im Gitter willkürlich besetzt. Das allmähliche Auftreten einer zusätzlichen Ordnung unterhalb  $T_0$  macht sich in einem Röntgenbeugungsexperiment durch das Auftreten von zusätzlichen Beugungsmaxima, sogenannten Überstrukturreflexen, bemerkbar. Die Intensität eines solchen Beugungsmaximums ist ein Maß für die langreichweitige Ordnung im Legierungskristall. Der Ordnungsparameter ist 1 für vollkommene Ordnung und 0 für vollkommene Unordnung. Das entscheidende Ergebnis ist der Gegensatz zwischen dem diskontinuierlichen Verschwinden der Ordnung im Volumen (analog zum Schmelzen eines Kristalls) und dem kontinuierlichen Verschwinden der Ordnung an der Oberfläche nach einer ganz bestimmten Gesetzmäßigkeit, die mit der Theorie verglichen werden kann.

Natürlich ist es jetzt interessant, weitere

Phasenübergänge zu studieren. So ist ein wichtiger Phasenübergang wie fest-flüssig, d.h. das Schmelzen, weitgehend unverstanden. Theoretische Konzepte, wie sie jetzt vorliegen, und Experimente der hier beschriebenen Art könnten den Schlüssel zum Verständnis liefern.

### Defekte in Oberflächennähe

Die Kenntnis von Perfektion und Struktur dünner Schichten oder oberflächennaher Bereiche in Halbleitern ist für die Technologie von Bauelementen von großer Bedeutung. So wird das elektrische Verhalten von ionenimplantierten Halbleitern von Defekten bestimmt, die während des Beschusses mit den energiereichen Ionen entstehen. Die Eigenschaften von Heterostrukturen (künstlich erzeugte Schichtsysteme aus unterschiedlichen Halbleitern) hängen entscheidend von ihrer Struktur und der Qualität ihrer Grenzflächen ab.

Auch hier erlaubt es die Methode der Totalreflexion, die Röntgenstreuung auf oberflächennahe Probleme anzuwenden. Mit Oberflächenbeugung werden "vergrabene" Implantationsschichten charakterisiert und die Dicke der bei starkem Ionenbeschuß entstehenden amorphen Oberflächenschicht ausgemessen. Werden diese amorphen Schichten rekristallisiert, so bleiben Defekte zurück, welche die Güte von Bauelementen stark beeinträchtigen können. Diese Defekte erzeugen diffuse Verzerrungsstreuung, welche erstmals unter Totalreflexionsbedingungen beobachtet werden konnte.

# Elektronenzustände an Oberflächen und Grenzflächen

Machen wir nun den Übergang von der geometrischen Anordnung der Atome zur Besetzung der Elektronenzustände. Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung stellt ein hervorragendes Hilfsmittel zum Studium der Elektronenzustände in Oberflächen, Adsorbatschichten und Grenzflächen dar. Dazu trägt insbesondere die Durchstimmbarkeit der Photonenenergie, ihre Intensität und auch der hohe Grad an Polarisation bei.

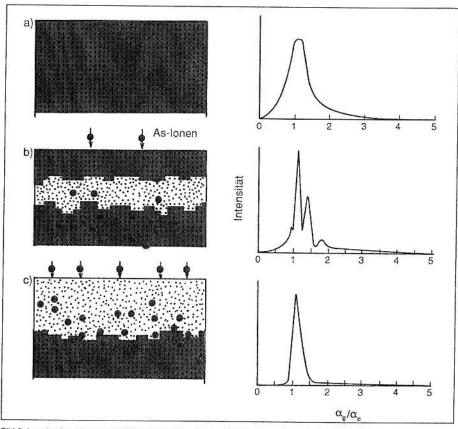


Bild 3: Ionenimplantation in Halbleitem. Ein perfekter Siliziumkristall wird durch Beschuß mit 80 keV Arsen-Ionen dotiert. Die bei unterschiedlicher Dosis entstehenden oberflächennahen Strukturen werden mittels Röntgenbeugung unter Totalreflexion nachgewiesen. Dazu wird die gestreute Bragg-Intensität als Funktion des Verhältnisses Austallswinkel zu Grenzwinkel der Totalreflexion  $\Omega_g/\Omega_c$  gemessen (rechte Seite): Gegenüber der Messung an der reinen Probe (a) zeigt die Streuintensität nach Ionenbeschuß (b) deutliche Strukturen, die von einer "vergrabenen" ungeordneten (amorphen) Schicht im Inneren der Probe verursacht werden. Wird die Ionendosis stark erhöht, so wird der Kristall bis zu einer Tiefe von ca. 145 nm amorph, die von derselben Größenordnung ist wie die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung unter Totalreflexion. Deshalb verschwindet die Bragg-Intensität für  $\Omega_g < C_c$  (s. a. Kasten).

### Rumpfelektronenspektren der Oberfläche

Die von der Oberflächenschicht ausgesandten Photoelektronen aus scharfen Rumpfniveaus geben anhand von Verschiebungen der Bindungsenergie direkte Information über die Chemie der Oberfläche. Mit durchstimmbarer Synchrotronstrahlung wird die von K. Siegbahn ursprünglich bei der Röntgen-Photoemission eingeführte ESCA-Methode (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) zu einem wichtigen Hilfsmittel der Oberflächenforschung. Dabei können durch geeignete Wahl der Photonenenergie hv entweder maximale Oberflächenempfindlichkeit eingestellt werden oder durch Ausnutzung von Resonanzmaxima bzw. sogenannten Cooper-Minima im Photoemissionswirkungsquerschnitt Signale von

bestimmten Elektronenorbitalen oder Elementen eindeutig identifiziert werden. Mit dieser Spektroskopie lassen sich beispielsweise technisch relevante Ätzprozesse an Siliziumoberflächen untersuchen, wie das in der Chipfertigung wichtige Plasmaätzen mit Fluor. Die verschiedenen sich dabei an der Ätzoberfläche bildenden Si-Fluoride (SiF, SiF<sub>2</sub>, SiF<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub>) weisen Unterschiede von ca. 1 eV in der Si-2p Bindungsenergie auf. Das Ziel ist eine vollständige Aufklärung dieses technisch so wichtigen Ätzprozesses.

In vielen Fällen bieten Rumpfniveaulinien die Möglichkeit zu einer direkten Unterscheidung der Atome in der äußersten oder den zwei äußersten atomaren Oberflächenschichten von jenen der darunterliegenden Schichten, da auflösbare Verschiebungen

# Oberflächenempfindliche Photoelektronenspektroskopie

Beim Auftreffen eines Photons der Energie hv auf eine Festkörperoberfläche kann ein mit der Bindungsenergie  $E_B$  im Festkörper gebundenes Elektron als Photoelektron mit der kinetischen Energie  $E_k$  ausgelöst werden. Falls die Photoelektronen auf dem Weg durch das Material keine Energieverluste erleiden, spiegelt ihre Energieverteilung (das Photoelektronenspektrum) die Zustandsdichte der besetzten

Elektronenzustände im Festkörper wider. Die Oberflächenempfindlichkeit der Methode beruht auf der Tatsache, daß Elektronen beim Durchgang durch Materie Energieverluste erleiden, so daß nur oberflächennahe Bereiche, charakterisiert durch eine mittlere Austrittstiefe L, vom Photoelektronenspektrum erfaßt werden. In erster Näherung hängt L nach einer materialunabhängigen "universellen Kurve" von  $E_k$  ab, so daß bei gegebener Bindungsenergie die gewünschte Oberflächenempfindlichkeit durch Wahl von hv eingestellt werden kann.

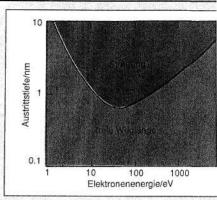


Bild 4

in der Bindungsenergie auftreten, die in günstigen Fällen zu getrennten Signalen führen. Ursache dieser Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung ist die reduzierte Koordination (Zahl der Nachbaratome) von Oberflächenatomen. Besonders große Verschiebungen werden an 4f-Rumpfniveaus der 5d-Übergangselemente (z.B. Wolfram (W), Iridium (Ir) und der Seltenen Erden (z.B. Thulium (Tm), Ytterbium (Yb)) beobachtet.

# Oberflächenzustände

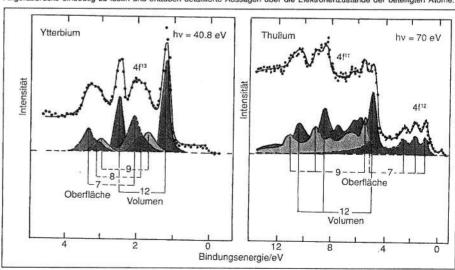
Mit den im Beitrag 12 beschriebenen Methoden der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie läßt sich aufgrund der Oberflächenempfindlichkeit auch die elektronische Struktur in der obersten atomaren Lage einer sauberen oder adsorbatbedeckten Oberfläche bestimmen. Aufgrund der zweidimensionalen Symmetrie der Oberfläche werden dabei häufig Oberflächenzustände beobachtet, die im Volumen des Festkörpers nicht vorhanden, für die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche aber sehr wichtig sind. So besitzt beispielsweise die (111)-Oberfläche des Halbleiters Si aufgrund eines besetzten Oberflächenzustands metallische Eigenschaften.

Bei Adsorption von Atomen oder Molekülen an der Oberfläche werden die Oberflächenzustände unterdrückt, und es bilden sich stattdessen adsorbatinduzierte elektronische Zustände heraus. Beim Kontakt von zwei verschiedenen Festkörpern mit unterschiedlichen elektronischen Strukturen werden die Eigenschaften der Grenzfläche durch spezielle Grenzflächenzustände bestimmt. Diese Grenzflächenzustände können mit Photoelektronenspektroskopie studiert werden, falls die Photonenenergie so gewählt wird, daß die aus der Grenzfläche emittierten Photoelektronen durch eine dünne aufgebrachte Schicht des anderen Materials ohne Energieverlust hindurchtreten können.

### Metall/Halbleiter-Grenzflächen

Die beschriebene Methode wird erfolgreich beim Studium von Halbleiter-Heterostrukturen wie auch vor Metall/Halbleiter-Kontakten angewandt wobei die Verfügbarkeit durchstimmbaren und hoch monochromatischer Photonenstrahlung besonders bedeutsam ist: Zum einen, um genügend tief in den Festkörper hinein "schauen" zu können (verborgene

Bild 5: Photoelektronenspektren von Ytterbium- und Thulium-Metallfilmen, die bei den Temperaturen von 96 K bzw. 13 K hergestellt wurden. Oberflächenatome mit 3 verschiedenen Koordinationszahlen (Zahl der Nachbaratome) lassen sich jeweils unterscheiden. Bei Yb-Metall (linkes Spektrum) nimmt die Verschiebung der 4f-Rumpfnivaaulinien zu größerer Bindungsenergie mit abnehmender Koordinationszahl zu. Die größte Verschiebung wird für die Koordinationszahl 7 beobachtet. Derart stark reduzierte Koordinationszahlen treten an rauhen Oberflächen auf, wie sie bei Tieftemperaturwachstumsprozessen entstehen. Im Falle des bei 13 K aufgewachsenenen Tm-Metallifilms (rechtes Spektrum) zeigen die Atome mit der Koordination 7 sogar das Phänomen einer Valenzänderung an der Oberfläche zu zweiwertigem Tm, während Tm-Metall im Volumen (Koordinationszahl 12) und an glatten Oberflächen (Koordinationszahl 9) dreiwertig ist. Dies zeigt sich im Auftreten eines 4f<sup>12</sup>-Signals. Diese sogenannten Multiplettstrukturen sind für den Fachmann wie Fingerabdrücke eindeutig zu lesen und erlauben detaillierte Aussagen über die Elektronenzustände der beteiligten Atome.



Grenzflächen) und zum anderen, um die scharfen Rumpfniveaus der Halbleiterund Metallatome mit ausreichender Genauigkeit spektroskopieren zu können. Aus den Bindungsenergien dieser Rumpfniveaus läßt sich die Lage des Ferminiveaus in der Bandlücke des Halbleiters mit hoher Genauigkeit bestimmen.

Die Lage des Ferminiveaus  $E_F$  ist die entscheidende Größe, welche die elektrischen und elektronischen Eigenschaften solcher Grenzflächenkontakte festlegt. So bestimmt  $E_F$  z.B., ob ein Kontakt gleichrichtende Eigenschaften hat, ob er als Photodetektor im Sichtbaren oder Infraroten geeignet ist und vieles mehr. Auch die Höhe der technisch so wichtigen Schottky-Barriere hängt unmittelbar damit zusammen. Während man aus Strom-Spannungs-Kennlinien die Höhe dieser Barriere nur an fertigen Bauelementen bestimmen kann, ist man mit Photoelektronenspektroskopie in der Lage, sie im Entstehen bereits messend zu verfolgen.

Das mikroskopische Verständnis der Bildung von Schottky-Barrieren wird noch immer kontrovers diskutiert. Das rührt unter anderem daher, daß bereits wenige an die Grenzfläche gebundene Ladungsträger zu drastischen Verschiebungen in den Potentialverhältnissen führen. Systematische Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie bei variabler Photonenenergie haben jedoch gerade in jüngster Zeit große Fortschritte hinsichtlich eines verbesserten Verständnisses der Schottky-Kontakte gebracht.

# Moleküle auf Oberflächen

Die Untersuchung der Adsorption und des Reaktionsverhaltens von Molekülen an Festkörperoberflächen ist für verschiedene anwendungstechnisch relevante Bereiche von großem Interesse. Hierzu gehören: Dünnschichttechnologie, molekulare Elektronik, heterogene Katalyse, Korrosion und Umwelttechnik, um nur einige Beispiele mit direktem Anwendungsbezug zu nennen. Indirekt sind in vielen anderen Bereichen des täglichen Lebens Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Festkörperoberflächen wesentlich: So ist z.B. die Wechselwirkung von Polymer-

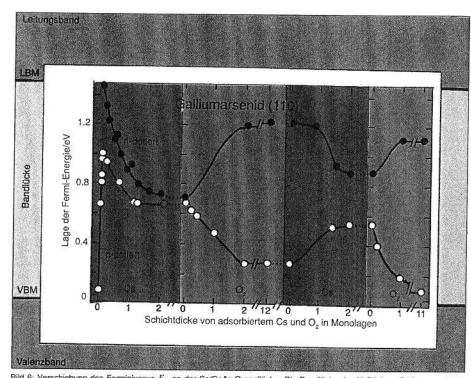


Bild 6: Verschiebung des Ferminiveaus  $E_F$  an der Cs/GaAs-Grenzfläche. Die Bandlücke des Halbleiters Galliumarsenid ist links an der vertikalen Achse markiert (VBM = Valenzbandmaximum, LBM = Leitungsbandminimum). Ohne Bedeckung liegt  $E_F$  bei p-dotiertem GaAs nahezu beim VBM und bei n-dotiertem GaAs beim LBM. Bruchteile einer Monolage (ML) von Cs reichen aus, um  $E_F$  bei p-GaAs, nicht jedoch bei n-GaAs. um etwa 1.0 eV zu verschieben. Ab einer ML erreicht  $E_F$  bei beiden Substraten (n und p) bereits den Wert in der Nähe der Mitte der Bandlücke, den es auch für einen massiven Metallkontakt annimmt. Durch Oxidation von Cs läßt sich die Verschiebung (teilweise) rückgängig machen und sogar durch erneutes Bedampten mit Cs (teilweise) wiederherstellen. Diese Beobachtungen sind deutliche Hinweise für die Bedeutung von metall-induzierten Grenzflächenzuständen bei der Bildung der Schottky-Barriere.

schichten mit Metalloberflächen für die Haftung dieser Polymere und somit etwa für die Qualität implantierbarer Prothesen in der Medizin von besonderer Bedeutung.

In den letzten 15 Jahren hat man mit Hilfe verschiedener Untersuchungsmethoden molekulare Adsorbate hinsichtlich ihrer statischen, geometrischen und elektronischen Struktur, aber auch im Hinblick auf die Dynamik chemischer, thermisch induzierter Reaktionen untersucht und damit Einblick in die Natur der Molekül-Festkörper-Wechselwirkung genommen. In allerjüngster Zeit wurden neben thermischen auch photochemisch induzierte Reaktionen an Oberflächen in Betracht gezogen.

# Aktivierung adsorbierter Moleküle

Man hat begonnen zu verstehen, welche Einflüsse die Adsorption eines Moleküls an einer Festkörperoberfläche auf seine elektronische Struktur und damit auf sein

Reaktionsverhalten hat. Nicht selten sind die Einflüsse so stark, daß Moleküle, die in der Gasphase erst bei sehr hohen Temperaturen und damit unter Aufwendung großer Energiemengen zerfallen, an reinen Oberflächen bereits bei tiefer Temperatur unter Adsorption dissoziieren und für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen. Ein Beispiel ist die N2-Adsorption an Fe-Oberflächen, technisch besonders relevant für die Ammoniaksynthese. Die Adsorption von N2, einem Molekül mit einer der höchsten Dissoziationsenergien in der Gasphase, führt in diesem Fall bereits bei 150 K zur Dissoziation. Die Photoelektronenspektroskopie gerade auch unter Ausnutzung der Synchrotronstrahlung ist eine der Methoden, die wesentlich zum Verständnis dieser und anderer verwandter Fragestellungen beigetragen hat. Erst die als Synchrotronstrahlung zur Verfügung stehende energetisch kontinuierlich durchstimmbare VUV-Strahlung ermöglicht es, in Kombination mit winkelauflösenden

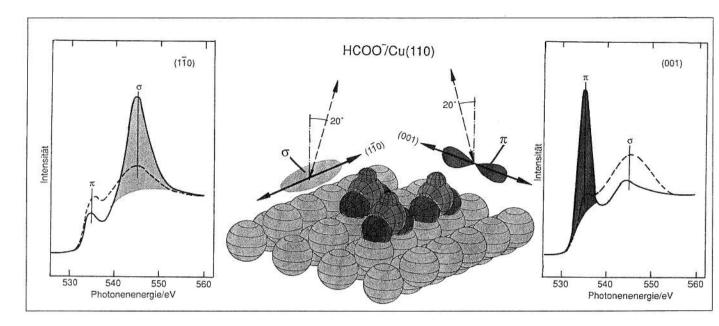


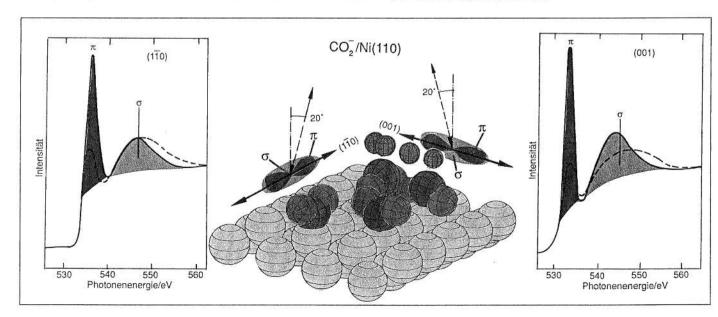
Bild 7: Nahkanten-Spektrum (NEXAFS) an der 01s-Kante von HCO<sub>2</sub> (Formiat) des Reaktionsprodukts von CO<sub>2</sub> und Wasserstoff, adsorbiert auf einer Cu(110)-Oberfläche. Mit den Symbolen der Art (110) werden Flächen und Richtungen im Kristall eindeutig gekennzeichnet. Das Kugelmodell zeigt schematisch die aus den links und rechts dargestellten NEXAFS-Spektren abgeleitete Anordnung des Formiatmoleküls HCOO auf der Oberfläche (H = orange, C = blau, O = grün). Die (110)-Oberfläche hat zweizählige Symmetrie, man muß also zwischen zwei möglichen Azimuten (110) und (001) für die Anordnung des planaren HCOO unterscheiden. Planare Moleküle können unbesetzte Valenzzustände von σ- und π-Symmetrie haben. Diese Zustände sind blau und rot markiert. Anregungen von Elektronen aus der inneren Schale in

Planare Moleküle können unbesetzte Valenzzustände von σ- und π-Symmetrie haben. Diese Zustände sind blau und rot markiert. Anregungen von Elektronen aus der inneren Schale in unbesetzte π-Zustände sind senkrecht zur Molekülebene, solche in die unbestzten σ-Zustände in der Molekülebene polarisiert. Die energetische Lage der σ- und π-Strukturen in den NEXAFS-Spektren ist bekannt. Wird der Polarisationsvektor der anregenden Strahlung im linken Spektrum parallel zu (110) gerichtet, dominiert die σ-Struktur. Zur Kontrolle wird (gestrichelt gezeichnet) jeweils ein Spektrum bei einer nahezu senkrecht zur Oberfläche liegenden Polarisation gemessen. Im rechten Spektrum lag der Polarisationsvektor parallel zum (001)-Azimut. Die Dominanz der π-Struktur bestätigt die richtige Anordnung des Formiats auf einem "kurzen" zweifachen Brückenplatz in (110)-Richtung.

Bild 8: Adsorbiertes Formiat kann durch Reaktion von chemisorbiertem CO<sub>2</sub> mit atomarem Wasserstoff hergestellt werden. Diese Reaktion ist insofern interessant, als ein recht inertes Molkül wie CO<sub>2</sub>, das z. B. in der Natur eine "thermodynamische Senke", d. h. das Endprodukt oxidativer Vorgänge, darstellt, bei tiefer Temperatur, etwa bei 100 K, aktiviert und zur Reaktion geführt werden kann. Dargestellt ist aktiviertes CO<sub>2</sub> auf einer (110)-Nickel-Oberfläche, die die gleiche Geometrie wie dien in Bild 7 dargestellte Cu-Fläche hat.

Was bei dieser Aktivierung geschieht, ist schematisch dargestellt. Durch Hinzunahme von Ergebnissen anderer spektroskopischer Methoden kann geschlossen werden, daß CO<sub>2</sub>, ein in

der Grasphase lineares Molekül, abwinkelt und entweder über den Kohlenstoff oder über die Sauerstoffatome, gebunden auf der Ni(110)-Oberfläche, adsorbiert. Die NEXAFS-Spektren dieser Spezies zeigen keine Unterschiede in den beiden Azimuten und weisen in diesem Fall darauf hin, daß keine Vorzugsorientierung vorliegt.



Spektrometern alle Möglichkeiten dieser Methode auszuschöpfen. Dies beinhaltet nicht nur die Untersuchung der Molekül-Festkörper-Wechselwirkungen, sondern in einigen Fällen auch das Studium der lateralen intermolekularen Wechselwirkung über die experimentelle Bestimmung der quasi-zweidimensionalen Adsorbatbandstrukturen. Kohlenmonoxidadsorbate haben in diesem Zusammenhang als Testsysteme fungiert und gelten - manchmal nicht ganz zu recht - als weitgehend verstanden. Es liegt auf der Hand, daß man ein Verständnis der intermolekularen Wechselwirkungen benötigt, um die Reaktion adsorbierter Teilchen verstehen zu lernen. Auch den für die heterogene Katalyse so wichtigen sogenannten Promotorund/oder Inhibitoreffekten koadsorbierter Teilchen (z.B. Katalysatorgifte) kommt man über solche Studien auf die Spur. Den größten energetischen Beitrag zur Molekül-Festkörper- sowie zur intermolekularen Wechselwirkung steuern natürlich die Valenzelektronen bei. Daher sind Anregungen im Bereich der Valenzelektronen vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen.

# Übergänge aus atomaren Niveaus

Auch die fester gebundenen inneren Elektronen sind geeignete Sonden, um Information über die elektronische und geometrische Struktur von Adsorbaten zu erhalten. Innere Elektronen sind hochlokalisiert, d.h. sie halten sich hauptsächlich in der Nähe eines Atoms im Molekül auf. Diese Eigenschaft kann man z.B. ausnutzen, um die räumliche Verteilung der Valenzelektronen zu untersuchen, weil die Bindungsenergien der lokalisierten inneren Elektronen wesenlich durch die Ladungskonzentration der Valenzelektronen an dem betreffenden Atom beeinflußt werden.

Nicht zuletzt durch die Verfügbarkeit der Synchrotronstrahlung sind in letzter Zeit Verfahren entwickelt worden, bei denen innere Elektronen bei unterschiedlichen Photonenenergien in unbesetzte Valenzorbitale angeregt werden. Diese Anregungen liegen energetisch in der Nähe der Ionisationsgrenze des betreffenden inneren Elektrons, also im Bereich weicher Röntgenstrahlung (XUV). Daher

bezeichnet man das auf der Auswertung der Photonenabsorptionswahrscheinlichkeit in diesen Nahkantenstrukturen basierende Verfahren als NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure). Eine Möglichkeit zur experimentellen Bestimmung der Absorptionswahrscheinlichkeit ist die Messung der Auger-Elektronenausbeute, eine Größe, die streng proportional zur Zahl der angeregten inneren Elektronen ist. Da Auger-Elektronen nur aus oberflächennahen Schichten stammen, ist diese Variante des NEXAFS-Verfahrens besonders oberflächenempfindlich. Für die Untersuchung der geometrischen und elektronischen Struktur nutzt man wesentlich die Polarisation der Synchrotronstrahlung aus. Das in den Bildern 7 und 8 erläuterte Beispiel soll an einem konkreten Fall die Möglichkeiten der Synchrotronstrahlung aufzeigen, über statische Spektroskopie verschiedene Stufen der Adsorption von Molekülen an Festkörperoberflächen zu untersuchen.

# **Photonenstimulierte Desorption**

An einem anderen Adsorbatsystem sei nun die Art von dynamischer Information, die man über Synchrotronstrahlungsstudien erhalten kann, diskutiert: Als Beispiel wurde eine photonenstimulierte Desorptionsstudie von H<sup>+</sup> aus Wasseradsorbaten ausgewählt. Wasseradsorbate sind besonders in Zusammenhang mit elektrochemischen Untersuchungen von Interesse. Bild 9 zeigt einige Ergebnisse aus der kondensierten Schicht im Vergleich zur Gasphase und zum Festkörper.

Das wichtigste Ziel derartiger Experimente ist die Klärung der Frage, ob primäre oder sekundäre Prozesse zum Bruch der chemischen Bindung im Molekül und somit zur Desorption des H<sup>+</sup> Ions führen. Mit primären Anregungen kann man die Spaltung des Moleküls gezielt steuern. Genauere Betrachtungen zeigen, daß der direkte Photodesorptionskanal in unserem Beispiel auf Anregungen von Sauerstoff 1s-Elektronen in das erste unbesetzte Orbital des H<sub>2</sub>O-Moleküls zurückzuführen ist.

Dieser Befund ist deshalb um so bemerkenswerter, als häufig davon ausgegangen wird, daß Moleküle, wenn sie in der Nähe

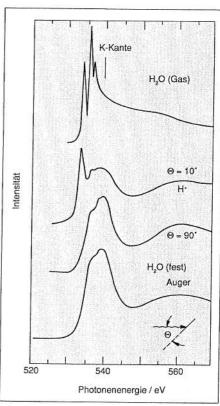


Bild 9: H+-Ausbeute von einer dicken, kondensierten H2O-Schicht auf einer Ruthenium(Ru)-(0001)-Oberfläche. Vergleich dazu ist das Absorptionsverhalten von gasförmigem H2O und die Sauerstoff-KLL-Auger-Ausbeute von Eis ("H2O(fest)") gezeigt. Die Proben werden mit Photonen, die eine Energie in der Nähe der O 1s-Kante aufweisen, bestrahlt. An den Oberflächen wird die Ausbeute an H<sup>+</sup>-Ionen richtungsaufgelöst mit einem Massenspektrometer bestimmt. Bei streifender Inzidenz  $(\Theta = 10^{\circ})$  zeigt der Polarisationsvektor des Lichts senkrecht zur Oberfläche, und man findet in Übereinstimmung mit der Gasphase (oben) eine scharfe, in die Oberflächennormale gerichtete Resonanz, die bei senkrechter Inzidenz Polarisation oberflächenparallel) vollständig unterdrückt wird. Diese Resonanz fehlt völlig, wenn man die Auger-Elektronenausbeute von festem Wasser (unten) betrachtet. In Analogie zur Gasphase führt man die Resonanz daher auf einen direkten photochemischen Dissoziationsprozeß im Adsorbat zurück, während die energetisch breiteren Strukturen als durch sekundäre Auger-Prozesse induzierte H<sup>+</sup>-Desorption gedeutet werden.

von Metalloberflächen elektronisch angeregt werden, die aufgenommene Energie schneller energetisch in die Unterlage dissipieren, als das Teilchen Translationsenergie zum Verlassen der Oberfläche aufnehmen kann.

In der Tat sind die Absolutwerte der Desorptionsausbeute bei einer Monoschicht etwa 300 mal kleiner als bei einer kondensierten Schicht, was aber nicht verhindert, daß diese Effekte dennoch mittels Synchrotronstrahlung nachweisbar sind. Derartige Untersuchungen tragen

photochemischer Prozesse an Oberflächen zu verstehen. Wenn man bedenkt, welche Rolle photochemische Prozesse z.B. in der Lithographie bei der Erzeugung integrierter Schaltungen spielen, fällt es leicht, sich die Bedeutung vor Augen zu führen, die derartigen Grundlagenuntersuchungen zukommen kann.

wesentlich dazu bei, unser Verständnis

# Literatur

☐ Laubschat, C.; Prietsch, M.; Domke.

Letters 62(1989)1306

M.; Weschke, E.: Mandel, T.: Remmers.

G.; Ortega, J.E.; Kaindl, G.: Switching of Band Bending at the Non-reactive

CsO<sub>r</sub>/GaAs(110) Interface. Phys. Rev.

ments in Desorption Induced by Electronic

Phys. A47 (1988) 3

Transitions. In: "Desorption Induced by

Electronic Transitions, DIET III" (R.M.

Stulen, M.L. Knotek, eds.) Springer Series in Surface Science Vol. 13 (1988) 2

☐ Freund, H.J.; Neumann, M.: Photo

emission of Molecular Adsorbates. Appl

☐ Menzel, D.: Some Recent Develop-