



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik

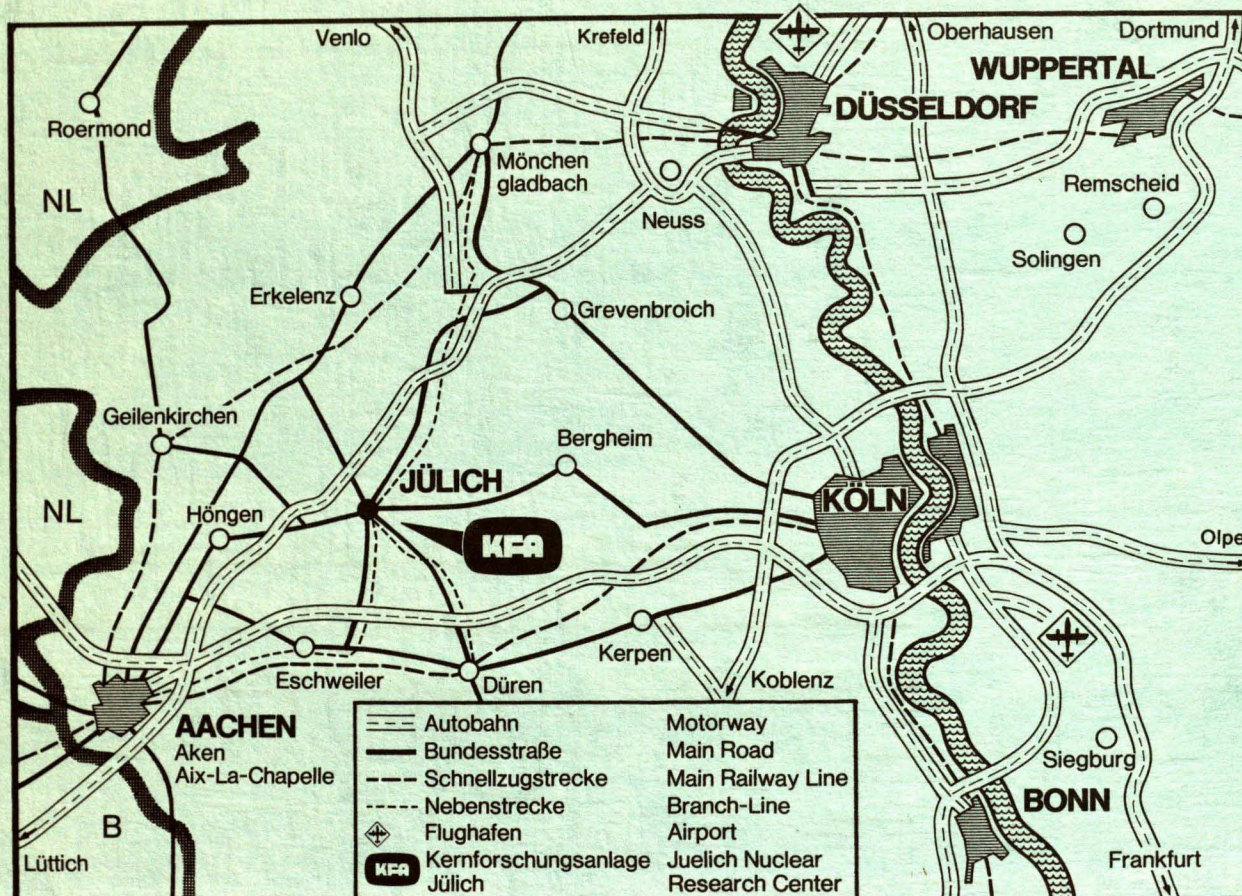
**Messung der Oberflächendiffusion von
Sauerstoff auf W (110) mit Hilfe einer neuen
ortsauflösenden Kelvin-Methode**

von

R. Butz

Jül - 1314
Juli 1976

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1314

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jülich - 1314

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

**Messung der Oberflächendiffusion von
Sauerstoff auf W (110) mit Hilfe einer neuen
ortsauflösenden Kelvin-Methode**

von

R. Butz

Inhalt

1.	Einleitung	1
2.	Oberflächendiffusion	3
2.1	Kinetik der Oberflächendiffusion	3
2.2	Zur Theorie des Diffusionskoeffizienten	5
2.3	Meßmethoden der Oberflächendiffusion	9
3.	Kelvin-Methode	10
3.1	Definition der Austrittsarbeit und des Kontaktpotentials	10
3.2	Prinzip der Kelvinmethode und ihre Anwendung zur Messung der Oberflächendiffusion	13
4.	Schwingdrahtmethode	16
4.1	Konstruktion und Aufbau	16
4.2	Die mechanische Schwingung des Meßkondensators	18
4.3	Das Kelvinsignal	22
4.4	Nachweiselektronik	28
4.5	Eigenschaften der Methode	29
5.	Versuchsdurchführung	40
5.1	Aufbau des Systems	40
5.2	Probenpräparation	43
5.3	Messung des Bedeckungsgrades	45
5.4	Messung des Diffusionsprofiles	46
6.	Ergebnisse	51
6.1	Augersignale	51
6.2	Haftwahrscheinlichkeit	52
6.3	Austrittsarbeit	55
6.4	Diffusionsprofile	56
7.	Diskussion der Ergebnisse	67
7.1	Modell für das Verhalten von O auf W(110)	67
7.2	Diskussion des Haftkoeffizienten	69
7.3	Diskussion der Austrittsarbeit	72
7.4	Diskussion des Diffusionsverhaltens	79
8.	Zusammenfassung	85

1. Einleitung

Die Beschreibung der Diffusion auf Oberflächen ist zum erstenmal in ausführlicher Form von Vollmer und seinen Mitarbeitern /1-4/ vorgenommen worden. Die theoretischen Arbeiten von Lennard-Jones /5,6/ und Kossel-Stranski /7,8/, mit deren Hilfe anfangs vor allem mehr qualitative Aussagen über die Oberflächendiffusion gemacht werden konnten, ließen das Interesse an diesem Gebiet der Physik immer stärker werden. Die experimentellen Arbeiten jener Zeit befaßten sich im wesentlichen mit dem Kristallwachstum und der Verdampfung.

Als Folge der Entwicklung der experimentellen Technik - insbesondere der UHV Technik - in den letzten 15 Jahren, konnte die Oberflächendiffusion zunehmend quantitativ erfaßt werden /9,10/. Im gleichen Maße wuchs auch ihre Bedeutung auf zahlreichen technologisch wichtigen Gebieten. Das Spektrum reicht vom Sinterprozeß bei Metallen und Metalloxydpulvern bis hin zum noch weitgehend unerforschten Gebiet der Katalyse, bei der die Oberflächendiffusion die Reaktionskinetik beeinflussen kann. Gerade wegen dieses Prozesses, sowie wegen der großen praktischen Bedeutung von Oxydationsvorgängen, kommt der Oberflächendiffusion von Gasen auf Metallflächen eine besondere Bedeutung zu.

Die bisher verwendeten Methoden zur Messung der Oberflächendiffusion von Gasen auf Metallen waren entweder in der Wahl der Diffusionssysteme sehr eingeschränkt oder gestatteten es nicht, eine Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zu messen.

Das Ziel dieser Arbeit war es, eine Methode zu entwickeln, die, insbesondere für die Diffusion von Gasen auf Metallen, eine Messung konzentrationsabhängiger Diffusionsdaten erlaubt.

Die dafür notwendige Messung von Konzentrationsprofilen der diffundierenden Spezies erfolgte in 2 Schritten:

Mit einer speziellen, ortsauflösenden Kelvinmethode (Kapitel 4) konnte die Austrittsarbeit der bedeckten Fläche ortsabhängig gemessen werden.

In einem zweiten Schritt erfolgte die Eichung der Austrittsarbeit in Einheiten des Bedeckungsgrades, der mit Hilfe der Augerspektroskopie (AES) bestimmt wurde.

Zur Demonstration der Methode wurde die Diffusion von Sauerstoff in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung auf einer Wolfram (110)-Ebene ausgewählt. Folgende Gründe waren dafür ausschlaggebend:

1. O_2 auf W ist ein in der Literatur unter verschiedenen Aspekten mehrmals beschriebenes System, so daß z.T. Vergleiche mit bereits vorhandenen Daten und Strukturmodellen möglich sind.
2. Sauerstoff bewirkt auf Wolfram eine relativ große Austrittsarbeitserhöhung und ist daher mit der verwendeten Methode gut nachweisbar.
3. Sauerstoff läßt sich mit Hilfe der AES verhältnismäßig gut nachweisen. Damit wird eine Zuordnung zwischen Austrittsarbeitserhöhung und Bedeckungsgrad möglich.
4. Aufgrund der hohen Bindungsenergie von ca 126 kcal/mol /11/ verdampft praktisch kein Sauerstoff bei den verwendeten Glühtemperaturen. Außerdem wurde gezeigt /12/, daß Sauerstoff bei diesen Temperaturen nicht in Wolfram hineindiffundiert.
5. Die (110) Orientierung ergibt die am dichtesten gepackte Wolfram-Ebene. Wegen der relativ glatten Struktur dieser Fläche erwartet man verhältnismäßig große Diffusionslängen.
6. Das Reinigungsverfahren von Wolfram (110)-Proben ist gut bekannt und relativ leicht zu handhaben.

Wie bei den meisten Oberflächenuntersuchungen zeigt sich auch hier, daß die Kombination mehrerer Methoden notwendig ist, um hinreichend genaue Angaben über die Oberfläche machen zu können. So ermöglicht in diesem Fall die Messung des Bedeckungsgrades mit Hilfe der AES eine quantitative Auswertung der Diffusionsdaten und damit eine bessere Charakterisierung des Adsorptionssystems Sauerstoff auf Wolfram (110).

2. Oberflächendiffusion

2.1 Kinetik der Oberflächendiffusion

Das thermodynamische Gleichgewicht eines abgeschlossenen Systems ist erreicht, wenn die freie Enthalpie $G(p,T)$ bzw. die freie Energie $F(V,T)$ ein Minimum einnehmen. Liegt ein Gradient des chemischen Potentials vor, so versucht das System den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Dies ist die Ursache für Diffusionsvorgänge. Die Nernst-Einstein Beziehung /13/ verknüpft die mittlere Driftgeschwindigkeit v_i der Teilchensorte i mit dem sich in x -Richtung ändernden chemischen Potential $\mu_i(x)$ durch die folgende Gleichung:

$$v_i = - \frac{D_i}{kT} \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (2.1)$$

Dabei ist D_i [cm^2/sec] der Diffusionskoeffizient der Teilchensorte i , k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Als Teilchenstrom J_i erhält man

$$J_i = C_i \cdot v_i = - \frac{C_i D_i}{kT} \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (2.2)$$

wobei C_i die Konzentration der diffundierenden Teilchensorte ist. Geht man nun zu dem speziellen Fall der Diffusion einer Teilchensorte auf einer ebenen Oberfläche über und erlaubt nur eine Bedeckung der Oberfläche mit Fremdatomen bis hin zu einer Atomlage, so gilt für den Bedeckungsgrad θ , mit $0 \leq \theta \leq 1$:

$$C = \theta \cdot N_o \quad (2.3)$$

hierbei ist N_o die Anzahl der möglichen Adsorptionsplätze/ cm^2 . Für das chemische Potential erhält man für nicht wechselwirkende Teilchen /14/

$$\mu(x) = \mu_o + k \cdot T \cdot \ln \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (2.4)$$

Anstelle von Gleichung (2.4) wird im allgemeinen die vereinfachte Gleichung

$$\mu(x) = \mu_0 + kT \cdot \ln \theta \quad (2.5)$$

verwendet, obgleich diese nur im Bereich $\theta \ll 1$ eine gute Näherung ist. Der zweite Term in Gleichung (2.4) bzw. (2.5) rührt von der Mischungsentropie her, während μ_0 alle konzentrationsunabhängigen Beiträge enthält. Mit Gleichung (2.5) und (2.3) erhält man aus (2.2):

$$J = - D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.6)$$

Dies ist das 1. Fick'sche Gesetz. Mit (2.3) ergibt sich:

$$J = - N_0 \cdot D \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} \quad (2.7)$$

Hierbei ist D in den meisten Fällen eine Funktion von θ . Dies folgt auch schon, wenn man die nur für $\theta \ll 1$ streng gültige Gleichung (2.5) bis in den Bereich $\theta \approx 1$ hinein verwendet. Die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \operatorname{div} J = 0 \quad (2.8)$$

liefert mit (2.6) schließlich die Differentialgleichung für die Oberflächendiffusion (eindimensional):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.9)$$

Dies ist das 2. Fick'sche Gesetz. Die Anwendung dieser Gleichung wird in Kapitel 6 beschrieben.

2.2 Theorie des Diffusionskoeffizienten

Die Verknüpfung des Diffusionskoeffizienten mit atomaren Größen geht auf ein von Kossel und Stranski /7,8/ entwickeltes Modell, das sogenannte TLK-Modell (Terrace, Ledge, Kink) zurück. Diese Vorstellungen sollen beim System Sauerstoff auf Wolfram herangezogen werden:

Man unterscheidet verschiedene Atomlagen, die durch die Zahl der sie umgebenden Nachbaratome charakterisiert sind. Die Periodizität des Kristallgitters im Volumen erzwingt auch für das Oberflächenpotential eine Periodizität. Die Atome nehmen in diesem Oberflächenpotential verschiedene Gleichgewichtslagen minimaler Energie ein. Atome in verschiedenen Oberflächenlagen haben unterschiedliche Bindungsenergien. Die Bindungen können auf Grund zugeführter Energie soweit gelöst werden, daß die Atome auf der Oberfläche entlangwandern können, bis sie eine neue Gleichgewichtslage einnehmen. Diese Oberflächendiffusion ist ein Prozeß, der in mehreren Schritten vor sich geht: Wie Abbildung 2.1 zeigt, können die Atome nacheinander folgende Gleichgewichtslagen einnehmen: Terrassenlage (a), Stufenlage (b), Halbkristallage (c), Anlagerung an die Stufe (d), Adatom (e).

Man nimmt nun zunächst an, daß nur die Adatome auf der Oberfläche diffundieren und damit den wesentlichen Materialtransport darstellen. Ihre Bindungsenergie ist kleiner als die von Ober-

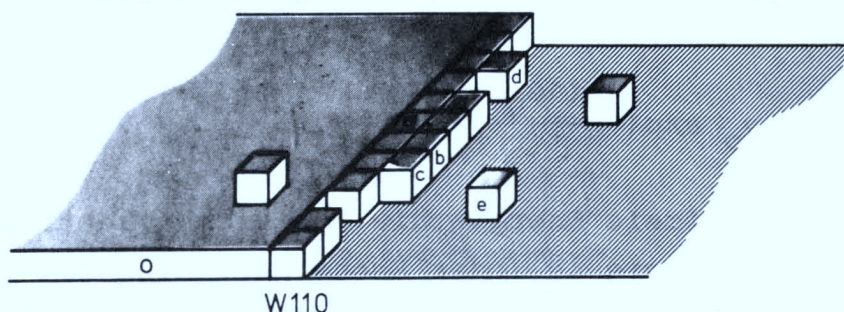


Abb. 2.1: Schematische Darstellung von Atomlagen auf der Oberfläche

flächenatomen in anderen Atomlagen. Um ein Adatom in eine benachbarte Gleichgewichtslage zu bringen, ist eine gewisse Energie ΔE_D nötig. Sie entspricht der Höhe des Potentialwalls (Sattelpunkt) zwischen benachbarten Gleichgewichtslagen. Während der thermisch angeregten Schwingung des Atoms um seine Gleichgewichtslage läuft das Atom v_0 mal pro Sekunde gegen den Potentialwall an.

Die Sprungfrequenz eines Adatoms von einer Gleichgewichtslage in die benachbarte läßt sich durch die Formel

$$f = z \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{kT}\right) \quad (2.10)$$

wiedergeben. z ist hier die Zahl der gleichwertigen benachbarten Positionen in die das Adatom springen kann.

Auf einer realen Oberfläche diffundieren nun viele Atome gleichzeitig. Sofern zwischen den Adatomen in den verschiedenen Gleichgewichtslagen ein durch die Boltzmannverteilung gegebenes Gleichgewicht herrscht, gilt für die charakteristische Sprungfrequenz aller diffundierender Atome /48/:

$$f = z \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right) \quad (2.11)$$

ΔG_D ist die Zunahme der freien Energie, wenn 1 Mol Adatome aus der Gleichgewichtslage in die Sattellage gebracht werden. Wenn zur Bildung von 1 Mol Adatomen die freie Energie ΔG_f nötig ist, so verkleinert sich die Sprungfrequenz auf:

$$f = z \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{(\Delta G_D + \Delta G_f)}{RT}\right) \quad (2.12)$$

Setzt man für die freie Energie die Aktivierungsentropie ΔS und Aktivierungsenergie ΔH (oder Enthalpie; dies ist beim Festkörper möglich, da $\Delta(PV)$ vernachlässigbar klein ist) ein, so wird aus (2.12)

$$f = z \cdot v_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_D + \Delta S_f}{R}\right) \exp\left(-\frac{(\Delta H_D + \Delta H_f)}{RT}\right) \quad (2.13)$$

Mit dieser Vorstellung berechnet man nun die Diffusionsrate in einer Dimension. Dazu nimmt man auf einem einfachen Gitter Adatome in parallelen Reihen mit der Länge l und dem Abstand d an (s. Abbildung 2.2). Die Adatomkonzentration in den Reihen A und B sei C_A bzw. C_B . Es gilt:

$$C_A = \frac{N \cdot \theta_A}{l \cdot d}$$

mit $0 \leq \theta_A \leq 1$, wobei $\theta_A \cdot N$ (bzw. $\theta_B \cdot N$) die Zahl der Adatome in der Reihe A (bzw. B) ist. Auf der Fläche $l \cdot d$ stehen den Adatomen insgesamt N Adsorptionsplätze zur Verfügung. Der resultierende Diffusionsstrom J_{AB} von A nach B hat folgende Form, wobei f die Sprungfrequenz ist:

$$J_{AB} = \frac{1}{2} \cdot f \cdot (\theta_A \cdot (1 - \theta_B) - \theta_B \cdot (1 - \theta_A)) \cdot N = \frac{1}{2} \cdot f d l \cdot (C_A - C_B) \quad (2.14)$$

Wegen der Möglichkeit der Atome, in 2 Richtungen zu springen, tritt der Faktor $\frac{1}{2}$ auf. Wenn man für d die mittlere Sprungweite einsetzt, dann gilt definitionsgemäß:

$$\frac{C_A - C_B}{d} = - \frac{dc}{dx}$$

und der auf die Längeneinheit bezogene Teilchenfluß J wird

$$J = \frac{1}{l} \cdot J_{AB} = - \frac{1}{2} \cdot f d^2 \cdot \frac{dc}{dx} \quad (2.15)$$

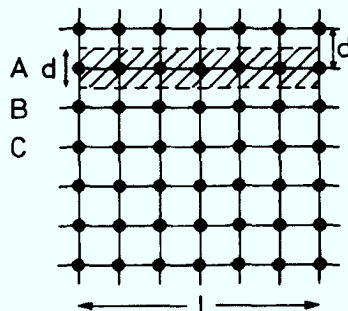


Abb. 2.2: Modell zur Berechnung der Diffusionsrate

Vergleicht man diesen Ausdruck mit Gl. (2.6), so erhält man

$$D = \frac{1}{2} \cdot f d^2. \quad (2.16)$$

Daraus wird mit Gl. (2.13), in der $z = 2$ gesetzt wird,

$$D = v_o \cdot d^2 \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_D + \Delta S_f}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-(\Delta H_D + \Delta H_f)}{RT}\right) \quad (2.17)$$

Gleichung (2.17) läßt sich auch in der Form schreiben:

$$D = D_o \cdot \exp\left(-\frac{\Delta Q}{RT}\right) \quad (2.18)$$

Man nennt D_o den Frequenzfaktor und ΔQ die Aktivierungsenergie.

Aus Gl. (2.18), der sog. "Arrhenius"-Beziehung, lassen sich der Frequenzfaktor und die Aktivierungsenergie für den Oberflächendiffusionsprozeß bestimmen (s. Kapitel 6 und 7), wenn der Diffusionskoeffizient bei verschiedenen Temperaturen bekannt ist. Wegen der möglichen Richtungsabhängigkeit von $\Delta S_{D,f}$, $\Delta H_{D,f}$ und d folgt aus Gl. (2.17), daß auch der Diffusionskoeffizient von der Diffusionsrichtung abhängen kann.

2.3 Meßmethoden

Betrachtet man nur die heterogene Oberflächendiffusion, also die Diffusion von Fremdatomen auf einer Oberfläche, so gibt es im wesentlichen zwei Gruppen von Meßmethoden:

Die erste Gruppe beruht auf der Beobachtung der Bewegung einzelner Fremdatome. Unter Verwendung der Formel (2.16) liefert sie einen "intrinsischen" Diffusionskoeffizienten. Sofern man annimmt, daß die Fremdatome nicht in das Grundmaterial eingelagert werden, sind diese Werte also unabhängig vom Bildungsprozeß der Adatome und beziehen sich auf "unendliche" Verdünnung, also extrem niedrige Fremdstoffkonzentration.

Die experimentelle Ausführung dieser Untersuchungen erfolgt mit dem Feldionenmikroskop (FIM). Die Nachteile dieser Methode bestehen darin, daß man die Oberflächendiffusion nicht konzentrationsabhängig messen kann und zudem in der Wahl der Metalle und der Ausdehnung gewisser kristallographischer Flächen eingeschränkt ist.

Bei der zweiten Gruppe wird die Konzentration der Fremdatome ortsabhängig gemessen. Unter Verwendung von Gleichung (2.6) liefert sie einen Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Konzentrationen. Inwieweit die Auswertung genaue, konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten ergibt, hängt in starkem Maße von der verwendeten Technik ab. Die zu dieser Gruppe gehörenden Diffusionsuntersuchungen mit Hilfe der radioaktiven Tracer wurden bisher nur an Metall/Metallsystemen vorgenommen.

Die neue Entwicklung der Raster-Auger-Mikroskope dürfte in Zukunft auch Untersuchungen an Gas/Metallsystemen ermöglichen. Schwierigkeiten sind bei dieser Technik durch die bei manchen Gasen relativ großen Wirkungsquerschnitte für elektronenstimulierte Desorption zu erwarten. Zu dieser zweiten Gruppe ist auch die in Kapitel 3 und 4 beschriebene modifizierte Kelvin-Methode zu rechnen.

3. Die Kelvin Methode

3.1 Definition der Austrittsarbeit und des Kontaktpotentials

Definition der Austrittsarbeit

Zur Definition der Austrittsarbeit geht man vom Potentialtopfmodell (Abbildung 3.1) aus. Das elektrochemische Potential $\bar{\mu}_i$ im Innern setzt sich aus dem chemischen Potential μ_i und der elektrostatischen Energie im Innern $-e \cdot \mathcal{Y}_i$ zusammen:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i - e \cdot \mathcal{Y}_i \quad (3.1)$$

Rechnet man die Energien entsprechend der in Abbildung 3.1 eingezeichneten Richtungen, dann erhält man für das elektrochemische Potential $\bar{\mu}_a$ im Außenraum: $\bar{\mu}_a = -e\phi - e \cdot \mathcal{Y}_a$, wobei $e\phi$ die Austrittsarbeit und $\mathcal{Y}_a$ das elektrostatische Potential im Außenraum bedeuten.

Da im thermodynamischen Gleichgewicht die elektrochemischen Potentiale gleich sind:

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_a \quad (3.2)$$

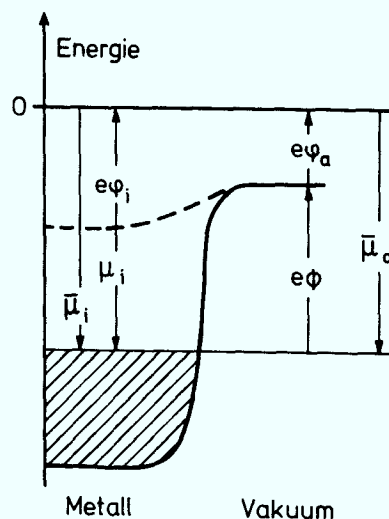


Abb. 3.1: Potentialmodell zur Definition der Austrittsarbeit

folgt für die Austrittsarbeit:

$$e \Phi = - e (\mathcal{J}_a - \mathcal{J}_i) - \mu_i \quad (3.3)$$

Nach Gl. (3.3) setzt sich die Austrittsarbeit aus 2 Anteilen zusammen:

1. Einem Volumenanteil μ_i , der durch die Wechselwirkung der Elektronen mit den Ionen des Kristallgitters sowie der Wechselwirkung der Elektronen untereinander hervorgerufen wird.
2. Einem Oberflächenanteil $\Delta \mathcal{J} = e \cdot \mathcal{J}_i - e \cdot \mathcal{J}_a$. Dieser Anteil rührt von der Ladungsverteilung an der Grenzschicht Metall-Vakuum her. Da die Elektronen ein wenig über die durch die positiven Atomrümpfe definierte Oberfläche hinaus treten ergibt sich eine elektrische Doppelschicht mit negativen Überschußladungen auf der Seite des Vakuums und positiven auf der Metallseite. Das so entstandene Dipolmoment erschwert den Austritt der Elektronen und erhöht die Austrittsarbeit. Die Dipolschicht hängt von der Struktur der Atome im Gitter ab und damit auch von der Orientierung der Kristalloberfläche. Aus diesem Grund können verschiedene Kristallebenen unterschiedliche Austrittsarbeiten haben.

Durch Adsorption kann sich die Dipolschicht stark ändern. Der Elektronegativität des Adsorbates entsprechend gibt es zwischen Adsorbat und Metall einen Ladungsübertritt. Bei elektronegativen Adsorbaten (z.B. Sauerstoff) fließen negative Ladungen vom Metall zum Adsorbat und bauen so eine Dipolschicht auf, die die Austrittsarbeit erhöht. Entsprechend umgekehrt senken elektropositive Adsorbate (z.B. Alkalien) die Austrittsarbeit ab. Die Änderung der Austrittsarbeit pro Flächeneinheit durch die Dipole der Adsorbate ist durch die Helmholtz-Gleichung gegeben:

$$\Delta \Phi = 4\pi \cdot \mu_D \cdot N \quad (3.4)$$

Hierbei bedeuten μ_D das elektrische Dipolmoment pro Adsorbat-atom senkrecht zur Oberfläche und N die Zahl der adsorbierten Teilchen pro Flächeneinheit.

Das Kontaktpotential

Bei der Kelvin-Methode spielt das Kontaktpotential zwischen zwei Leitern eine wichtige Rolle. Zur Diskussion des Potentialverlaufs zweier in Kontakt stehender Metalle mit unterschiedlicher Austrittsarbeit geht man vom Verlauf des Potentials für zwei weit voneinander getrennten Metallen aus.

Abbildung 3.2 zeigt im oberen Teil den Potentialverlauf zweier Metallflächen unterschiedlicher Austrittsarbeit vor dem Kontakt. Die elektrochemischen Potentiale $\bar{\mu}$ liegen auf unterschiedlichen Niveaus. Werden nun beide Metalle in Berührung gebracht, so muß wegen $\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2$ die Potentialdifferenz zwischen den elektrochemischen Potentialen ausgeglichen werden. Es fließen gerade so viele Elektronen von dem Metall mit der energetisch höheren Fermikante zum anderen Metall ab, daß die Fermikanten beider Metalle den gleichen Energiewert einnehmen (Abbildung 3.2 unten). Durch den Übertritt von Elektronen vom Metall mit der niedri-

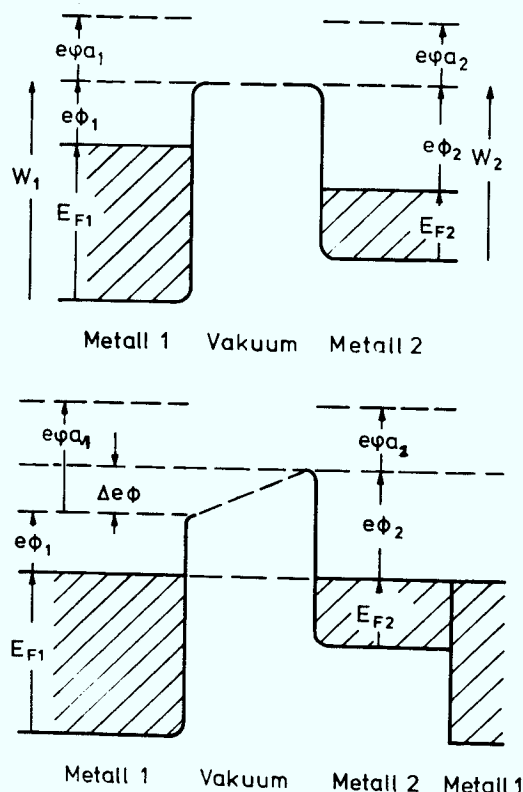


Abb. 3.2: Potentialverlauf vor und nach dem Kontakt zweier Metalle

gen Austrittsarbeit zum Metall mit der höheren Austrittsarbeit laden sich beide Metalle gegeneinander auf. Setzt man in die Bedingung $\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2$ Gl. (3.1) ein, so erhält man:

$$\mu_{i1} - e \cdot \mathcal{J}_{i1} = \mu_{i2} - e \cdot \mathcal{J}_{i2} \quad (3.5)$$

Da nach (3.3)

$$\begin{aligned} e\phi + e \cdot \mathcal{J}_a &= -(\mu_i - e \cdot \mathcal{J}_i) \quad \text{ist folgt aus (3.5)} \\ e\phi_1 + e \cdot \mathcal{J}_{a1} &= e\phi_2 + e \cdot \mathcal{J}_{a2} \\ e(\phi_2 - \phi_1) &= e(\mathcal{J}_{a1} - \mathcal{J}_{a2}) \end{aligned}$$

Das Metall mit der kleineren Austrittsarbeit hat durch Aufladungen einen Potentialzuwachs um

$$e\Delta\phi = e(\phi_2 - \phi_1) = e(\mathcal{J}_{a1} - \mathcal{J}_{a2}) = e V_k \quad (3.6)$$

erfahren. V_k wird Kontaktpotential oder Kontaktspannungsdifferenz genannt.

3.2 Prinzip der Kelvin-Methode und ihre Anwendung zur Messung der Oberflächendiffusion

Auf den parallel zueinander stehenden Oberflächen zweier leitend verbundener Metalle A und B entstehen wegen der Kontaktspannungsdifferenz (CPD) $V_{AB} = (\phi_A - \phi_B)$ Ladungen der Größe Q . Die Größe der Oberflächenladungen ist nur von der Kapazität C des Kondensators abhängig, solange die äußeren elektrostatischen Potentiale nicht geändert werden. Es gilt

$$Q = C \cdot V_{AB}$$

Eine zeitliche Änderung der Kapazität der Anordnung bewirkt einen Verschiebungsstrom J :

$$J = \frac{dQ}{dt} = \frac{d}{dt} (C \cdot V_{AB})$$

Bringt man eine Spannungsquelle V_E in die Verbindungsleitung beider Metalle, so gilt $Q = C(V_{AB} + V_E)$ und für den Verschiebungsstrom J :

$$J = \frac{dQ}{dt} = \frac{d}{dt} C(V_{AB} + V_E) \quad (3.7)$$

Mit V_E läßt sich die CPD kompensieren: das Feld zwischen dem Kondensator verschwindet wenn $V_{AB} = - V_E$ ist; damit verschwindet auch J .

Zisman /15/ und Mignolet /16,17/ erarbeiteten die auf das Prinzip von Lord Kelvin zurückgehende Vibrationsmethode. Hierbei läßt man eine der Leiterplatten der als Plattenkondensator gebauten Anordnung schwingen und ändert so die Kapazität periodisch. Wie aus dem Prinzipschaltbild (Abbildung 4.9) ersichtlich, erzeugt der Verschiebungsstrom am Widerstand R eine ihm proportionale Spannung U . Verschwindet diese Spannung U und damit der Verschiebungsstrom, dann gilt gerade:

$$V_E = - V_{AB}$$

Diese Meßmethode hat gegenüber anderen Methoden zur Bestimmung von Austrittsarbeitsdifferenzen einige bedeutende Vorteile:

1. Die Probenoberfläche wird durch die Methode in keiner Weise beeinflusst, z.B. muß die Oberfläche zur Messung nicht geheizt werden;
es werden keine elektrischen Felder verwendet;
die Probe wird weder mit Licht noch mit Teilchen beschossen.
Bewegungen, Umlagerungen und Reaktionen der Adsorbatatome durch die Meßmethode werden so vollständig ausgeschlossen.
2. In der Wahl des Diffusionssystems ist man kaum eingeschränkt.
Im Gegensatz zum Rasteraugermikroskop läßt sich prinzipiell also auch Wasserstoff und Helium als Adsorbat untersuchen.
3. Die Kelvin-Methode ist das genaueste Verfahren zur Bestimmung von Austrittsarbeitsdifferenzen.

Insbesondere sind die unter 1. genannten Vorteile wichtig, wenn eine durch eine Gasadsorption geänderte Austrittsarbeit einer Metallfläche bestimmt werden soll. Dann nämlich darf das verwendete experimentelle Verfahren die lokale Fremdstoffkonzentration durch den Meßprozeß nicht verändern. (Wegen dieser Forderung erweisen sich insbesondere beim Diffusionssystem Gas/Metall jene Verfahren nur bedingt brauchbar, bei

denen die Probe mit Partikeln, z.B. Elektronen, beschossen wird wie z.B. beim Raster-Auger-Mikroskop.)

Um die Änderung der Austrittsarbeit ortsabhängig messen zu können, mußte eine speziell für diesen Zweck modifizierte Kelvin-Methode entwickelt werden, deren Meßprinzip in Abbildung 3.3a dargestellt ist und die das in Abbildung 3.3b dargestellte Meßergebnis liefert (schematisch).

Die vom Adsorbat teilweise bedeckte Probenoberfläche bildet die eine Seite des Meßkondensators. Ein in geringem Abstand darüber senkrecht zur Oberfläche schwingender Draht stellt die andere Kapazität dar. Das Austrittsarbeitsprofil der Probenoberfläche wird nun durch Verschieben des Drahtes parallel zur Oberfläche gemessen. Die Austrittsarbeit bzw. der Bedeckungsgrad der Probe muß parallel zum Draht konstant sein. Es wird so ein eindimensionales Diffusionsprofil bestimmt. Anschließend wird in einem neuen Experiment die gesamte Probenoberfläche mit verschiedenen Sauerstoffdosen begast und die jeweilige Austrittsarbeitsänderung ortsunabhängig mit der Kelvin-Anordnung gemessen. Gleichzeitig wird bei jeder Begasung der Bedeckungsgrad bestimmt. In unserem Fall wurde dazu die AES zu Hilfe genommen. Wegen der Möglichkeit einer elektronenstimulierten Desorption wurde dabei mit großer Beschußfläche, also kleiner Strahlenbelastung gearbeitet. Damit läßt sich das Austrittsarbeitsprofil in das gewünschte Konzentrationsprofil überführen.

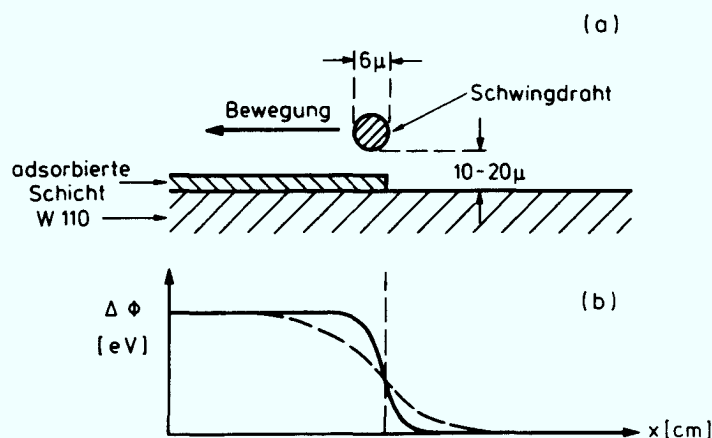


Abb. 3.3: Prinzip der Messung und Ergebnis

4. Schwingdrahtmethode

4.1 Konstruktion und Aufbau

Um eine möglichst hohe Ortsauflösung mit der Kelvin-Methode zu erreichen, war es nötig, die Referenzfläche (übliche Größe ca 1 cm^2) des Meßkondensators beträchtlich zu verkleinern. Die Schwingkondensatoranordnung besteht deshalb aus einem 6μ dicken Draht (siehe Zeichnung) der sich auf einer Länge von ca 4-5 mm im Ruhezustand in konstantem Abstand von etwa 10-20 μ über der Probe befindet. In dem durch die Permanentmagneten N,S (Abstand N - S ca 1 mm) erzeugten Feld schwingt der Draht dann senkrecht zur Probenoberfläche, wenn durch ihn ein Wechselstrom fließt. Die zur Schwingung benötigte elektrische Leistung ist am geringsten, wenn die Frequenz des Wechselstroms gleich der Resonanzfrequenz des Drahtes ist. Zwei Glasstäbe G mit einem Durchmesser von etwa 0,5 mm halten die Anordnung in konstantem Abstand zur Probe und isolieren gleichzeitig den Schwingdraht elektrisch gegen die Probe. Diese Glasstäbe werden an die Unterseite der Magnete geklebt. Durch Ätzen wird der Durchmesser dieser Glasstäbe in der Mitte auf einer Länge von 1-2 mm um ca 20-40 μ verkleinert. Diese verjüngte Stelle dient dem Schwingdraht als Auflage und garantiert gleichzeitig einen konstanten Abstand zwischen Draht und Probe bzw. Halterung. Abbildung 4.1 zeigt schematisch den Aufbau des Meßschlittens.

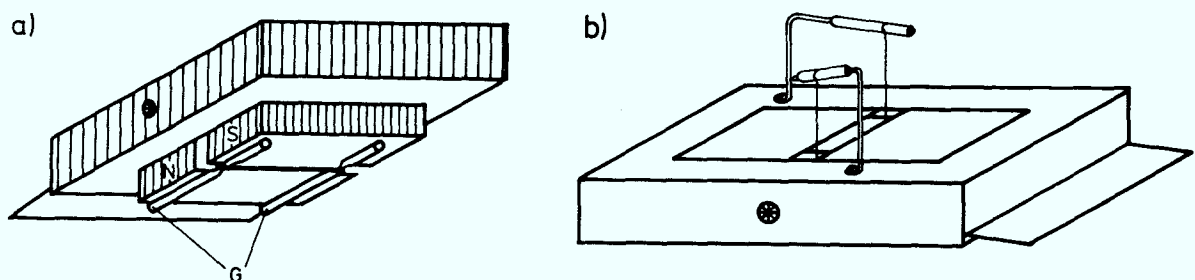


Abb. 4.1: Schematische Darstellung des Meßschlittens,
a) von unten b) von oben gesehen

Abbildung 4.2 stellt die photographische Aufnahme des am Gelenkarm montierten Meßschlittens dar.

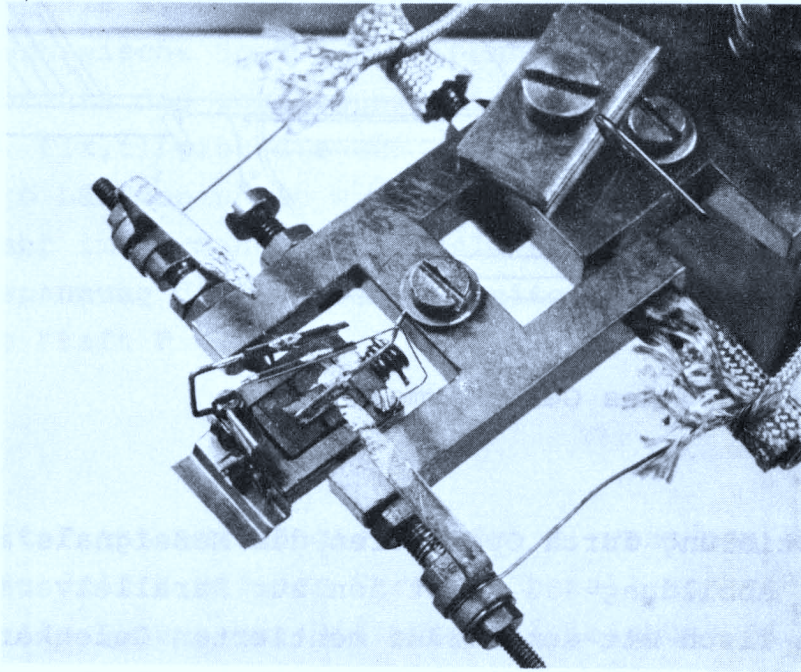


Abb. 4.2: Gelenkarm mit Meßschlitten

Durch den zwischen den Magneten am Rande freien Spalt von ca 1 mm wird der Draht nach oben geführt und auf der Oberseite der Halterung an jedem Ende über ein Glasröhrchen gewickelt und mit einem winzigen Tropfen Silberlot dort angeklebt. Der Faden erhält die notwendige mechanische Spannung durch zwei an der Halterung festgeschraubte und vorgespannte Federstahldrähte, über die jeweils eines der Glasröhrchen geschoben wird. Diese Art der Halterung der Referenzfläche hat gegenüber der üblichen Ausführung von Schwingkondensatoren den großen Vorteil, daß die Referenzfläche schwingt, während die Zuleitung vollkommen ruhig bleibt. Auf diese Weise werden Störsignale durch schwingende Zuleitungen, die die gleiche Frequenz und Phase wie das Meßsignal haben, vermieden. Voraussetzung für eine linienförmige Abtastung der Austrittsarbeit ist, daß der oben beschriebene Schlitten immer mit beiden Glasstäben, die als Kufen dienen, gleichzeitig auf der Probe aufliegt und parallel verschoben werden kann. Wie Abbildung 4.3 zeigt, bewirken zwei Spitzenlagerungen S_1 , S_2 des Gelenkarmes, daß zunächst mindestens ein Glasstab mit seiner ganzen Länge auf der Probenoberfläche liegt. Um auch den zweiten Glasstab zum Aufliegen auf die Probe zu bringen, kann der ganze Schlitten, mittels zweier Justierschrauben um eine senkrecht zur Drahttrichtung angeordnete Schneide S_3 gekippt werden. Vor der Evakuierung des Systems

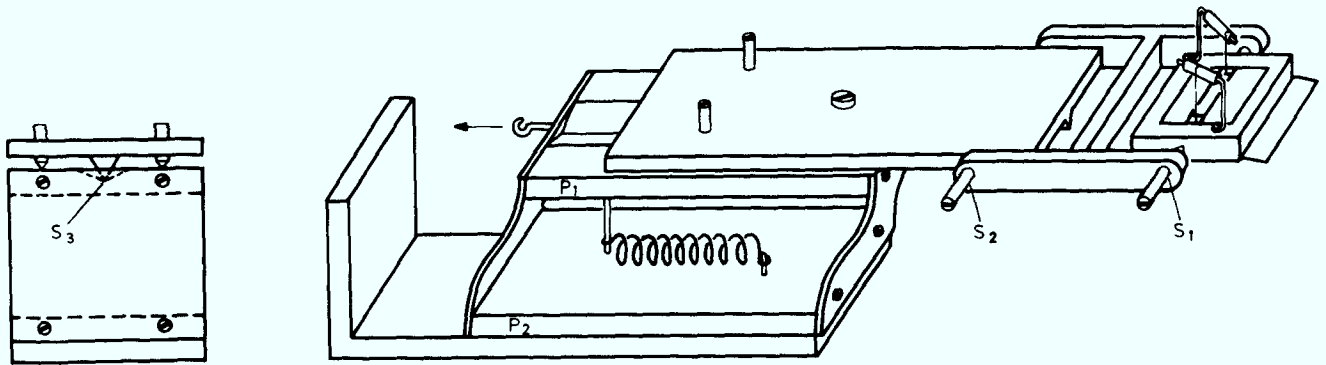


Abb. 4.3: Halterung des Gelenkarmes

muß diese Justierung durch Optimieren des Meßsignals ausgeführt werden. Abbildung 4.3 zeigt den zur Parallelverschiebung konstruierten Tisch mit dem darauf montierten Gelenkarm. Die obere Platte P_1 läßt sich durch zwei breite, an den Enden befestigte Blattfedern parallel gegen die untere Platte P_2 , die am Flansch fest montiert ist, verschieben. Die Verschiebung erfolgt gegen eine Feder über eine mit der oberen Platte verbundenen Schiebedurchführung (Varian Model 5049). Eine Schneide an der Stirnseite des Schlittens, die unter dem Mikroskop parallel zum Faden ausgerichtet ist, dient als begrenzende Abdeckung beim Aufdampfen des Diffusionsmaterials auf eine Halbebene der Probenoberfläche.

4.2 Die mechanische Schwingung des Meßkondensators

Die Bewegungsgleichung des schwingenden Fadens läßt sich verhältnismäßig einfach angeben, wenn man annimmt, daß der Faden an beiden Enden festgeklemmt ist. Die Krümmung der Auflagestützen wird also vernachlässigt.

Die Differentialgleichung für die schwingende Saite lautet:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + K \frac{\partial y}{\partial t} - c^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = F(x, t) \quad (4.1)$$

dabei wurde $c^2 = \frac{T}{\rho}$ gesetzt. y ist die Auslenkung des Drahtes an der Stelle x , ρ die Masse pro Längeneinheit des Drahtes und T die mechanische Spannung am Draht. K ist die Proportionalitätskonstante des zur Geschwindigkeit proportionalen Reibungsgliedes. $F(x,t)$ gibt die auf den Draht einwirkende äußere Kraft pro Längeneinheit wieder, die der vom Strom i durchflossene Draht im Permanentmagnetfeld erfährt. Wenn am Draht eine Wechselspannung der Frequenz ω anliegt, so wirkt pro Längeneinheit die Kraft F

$$F = F_0 \cdot \exp(i\omega t)$$

Die Kraft F ist unabhängig vom Ort x , wenn man annimmt, daß das Magnetfeld H und der Strom i überall senkrecht aufeinander stehen. Als Lösung der Differentialgleichung (4.1) erhält man einen Ausdruck in den der Strom i linear eingeht. Die Amplitude der Schwingung ist also proportional zu der am Draht liegenden Spannung. Diese Proportionalität wurde überprüft: Abbildung 4.4 gibt die mit dem Mikroskop gemessene Maximalamplitude y_0 des Drahtes in willkürlichen Einheiten als Funktion der Spannung $U_{\text{eff}} = U_0/\sqrt{2}$ wieder.

Abbildung 4.4 zeigt, daß im Bereich kleiner Amplituden, die Linearität zwischen Anregungsspannung und Amplitude tatsächlich auftritt. In diesem Bereich kann mit der Gültigkeit von Gleichung (4.1) und den entsprechenden Randbedingungen gerechnet werden.

Trägt man bei einem Schwingungssystem die Phase zwischen der Schwingung der anregenden Kraft und der des schwingenden Körpers über der Frequenz auf, so ist die Phasendifferenz bei der Eigenfrequenz ω_0 gerade $\pi/2$. In Abbildung 4.5 ist die Phasendifferenz als Funktion der Frequenz in der Nähe der Resonanz elektronisch aufgezeichnet. Die Phase zwischen Meßsignal (Drahtschwingung) und Anregungsspannung zeigt also den für eine erzwungene Schwingung typischen Verlauf.

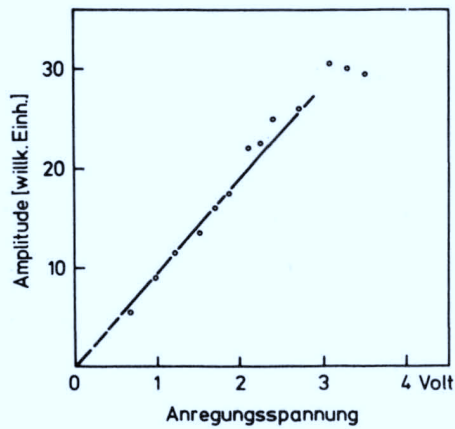


Abb. 4.4: Schwingdrahtamplitude als Funktion der angelegten Spannung

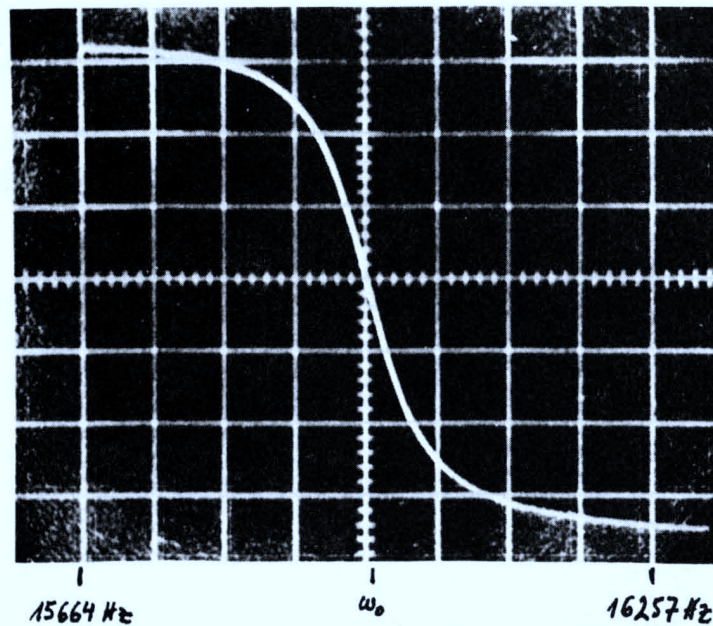


Abb. 4.5: Verlauf der Phase zwischen Schwingung und Anregung

Ein Maß für die Dämpfung einer Schwingung ist das sog. logarithmische Dekrement δ . Näherungsweise gilt für δ :

$$\delta = \frac{2\pi(\bar{\omega} - \omega_0)}{\omega_0}$$

wo $\bar{\omega}$ diejenige Frequenz ist, bei der die Phasendifferenz gerade $3\pi/4$ beträgt. Mit den Daten aus Abbildung 4.5 erhält man

für δ in diesem Fall den Wert: $\delta = 0,0173$ und der Gütefaktor g der Schwingung, definiert durch $g = \pi/\delta$ hat den Wert: $g = 181$.

Abbildung 4.6 zeigt die Aufzeichnung der Amplitude des Signals (und damit der Schwingung des Drahtes) als Funktion der Frequenz ω der anregenden Kraft. Die Variation von ω um die Resonanzfrequenz ω_0 betrug etwa $\pm 3\%$. Der schwingende Draht zeigt also das von der Mechanik her erwartete Verhalten.

Für die Eigenfrequenz ω_0 (Grundschiwingung) einer gespannten Saite der Länge l gilt die Formel:

$$\omega_0 = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{T}{\rho}}$$

Im Experiment lag ω_0 im Bereich von 15 KHz bis 27 KHz; das entspricht etwa einer Zugkraft T zwischen 1,0 p und 3,1 p. Die Grenze der Reißfestigkeit für Wolframdrähte der verwendeten Dicke von 6μ liegt bei etwa 3,2 p.

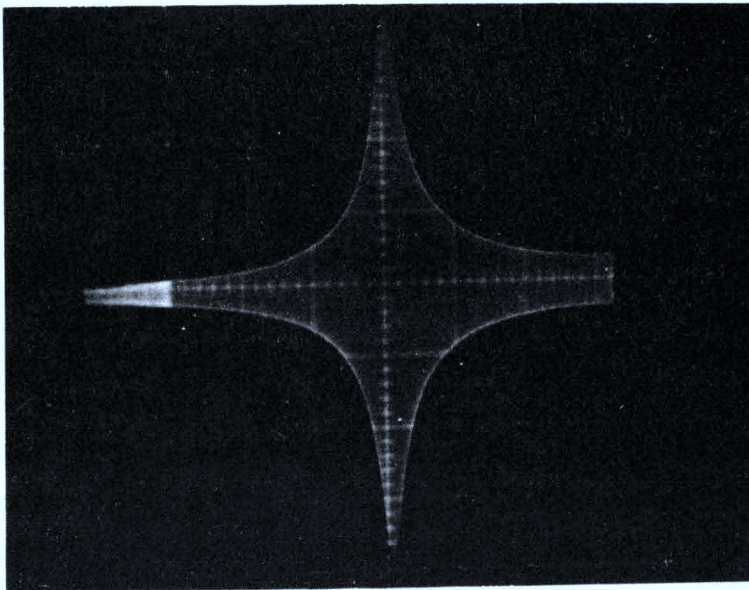


Abb. 4.6: Meßsignal als Funktion der Frequenz ω im Bereich der Resonanzfrequenz

4.3 Das Kelvinsignal

Der durch den Draht der Länge ℓ und die gegenüberstehende Probe gebildete Meßkondensator C_m hat folgende Kapazität:

$$C_m = \frac{2\pi\epsilon_0 \cdot \ell}{\ln\left[\frac{a}{R_0} + \sqrt{\left(\frac{a}{R_0}\right)^2 - 1}\right]} \quad (4.2)$$

ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Wenn für den Abstand a zwischen Drahtmitte und Probe und dem Radius R_0 des Drahtes gilt:

$$\frac{a}{R_0} \gg 1$$

dann vereinfacht sich die Formel für C_m auf:

$$C_m \approx \frac{2\pi\epsilon_0 \cdot \ell}{\ln \frac{2a}{R_0}} \quad (4.3)$$

Diese Näherung weicht selbst für ein Verhältnis $a/R_0 = 2$ nur um etwa 5% von der exakten Formel (4.2) ab. Setzt man für $\ell = 0.45$ cm an und für $a/R_0 = 4$ ein, so erhält man für die Kapazität des Meßkondensators C_m 0.3 pF.

Verständlicherweise spielen die Leitungskapazitäten bei dieser Größe von C_m eine große Rolle. Um die Frage beantworten zu können, durch welche Faktoren das Meßsignal bei homogener Austrittsarbeit der Probe beeinflusst werden kann, soll zunächst ein Ersatzschaltbild für die Meßanordnung aufgestellt werden. In Abbildung 4.7 ist C_m die zeitlich sich ändernde Kapazität des Meßkondensators und V_E die Kompensationsspannung der Batterie. ΔV_C stelle in diesem Bild die Kontaktspannungsdifferenz des Meßkondensators dar, die zur Berechnung des Ausgangssignals mit V_E in Reihe geschaltet ist. Die am Arbeitswiderstand R abfallende Spannung V_R ist diejenige Meßgröße, die weiterverarbeitet wird. C_R enthält alle Kapazitäten der Leitungen und der Probenhalterung.

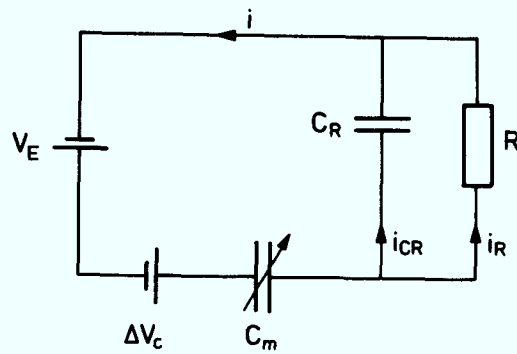


Abb. 4.7: Ersatzschaltbild der Meßanordnung

Zur weiteren Vereinfachung der Rechnung nimmt man an, daß sich der Abstand a zwischen Probe und Faden über der ganzen Länge zeitlich gleichförmig ändert.

Setzt man in Formel (4.3) für $a = a_0 + b \cos \omega t$, wo a_0 der Ruheabstand der Fadenmitte von der Probe und b die Schwingungsamplitude bedeutet, dann wird

$$C_m = \frac{2\pi\epsilon_0 \cdot l}{\ln \frac{2a_0}{R_0} \left(1 + \frac{b}{a_0} \cos \omega t\right)}$$

In 1. Näherung geht dieser Ausdruck über in

$$C_m = \frac{2\pi\epsilon_0 \cdot l}{\ln \frac{2a_0}{R_0}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{b}{a_0} \cdot \frac{1}{\ln \frac{2a_0}{R_0}} \cdot \cos \omega t} = \frac{C_0}{1 + \epsilon \cdot \cos \omega t}$$

mit

$$C_0 = \frac{2\pi\epsilon_0 \cdot l}{\ln \frac{2a_0}{R_0}} \quad \text{und} \quad \epsilon = \frac{b}{a_0} \cdot \frac{1}{\ln \frac{2a_0}{R_0}}$$

Nach den Kirchhoffschen Gesetzen folgt mit den im Bild eingezeichneten Größen für die Ströme:

$$i_R + i_{CR} = i$$

$$\text{oder } V_R + R \cdot C_R \cdot \frac{dV_R}{dt} = R \frac{dq}{dt}$$

und für die Spannungen

$$(\Delta V_C - V_E) + \frac{q}{C_m} + V_R = 0$$

Als Lösung dieses Gleichungssystems erhält man für die Arbeitsspannung V_R :

$$V_R(\omega) = \frac{\varepsilon \cdot \omega \tau (\Delta V_C - V_E)}{(1 + \omega^2 (\tau + \tau_R)^2)} \cdot [\omega (\tau + \tau_R) \cdot \cos \omega t - \sin \omega t]$$

wobei $\tau = R \cdot C_m$ und $\tau_R = R \cdot C_R$ gesetzt wurde. Man kann nun 2 Fälle unterscheiden:

1.) Die Zeitkonstanten sind klein: $\omega (\tau + \tau_R) \ll 1$, dann wird

$$V_R(\omega) \approx -\varepsilon \omega \tau (\Delta V_C - V_E) \cdot \sin \omega t$$

2.) Die Zeitkonstanten sind groß: $\omega (\tau + \tau_R) \gg 1$, dann wird

$$V_R(\omega) \approx \varepsilon \left(\frac{\tau}{\tau + \tau_R} \right) \cdot (\Delta V_C - V_E) \cdot \cos \omega t$$

Da die Arbeitsfrequenz ω zwischen 15 KHz und 27 KHz lag, kommt mit den Werten für C_m und C_R (in der Größenordnung pF) und einem später begründeten Wert des Arbeitswiderstandes von 12 M Ω nur Fall 2 in Betracht. Die Nebekapazitäten C_R sollten also möglichst klein sein. Aus diesem Grunde wurde der Vorverstärker zur Weiterverarbeitung des Signals ohne Zwischenleitungen direkt an die entsprechende Stromdurchführung des Vakuumsystems angeschlossen.

Bevor in 4.4 die weitere Signalverarbeitung beschrieben wird, soll noch auf Störungen, insbesondere auf das Rauschen und auf Streukapazitäten eingegangen werden, die bei der Anwendung der Kelvin-Methode häufig Schwierigkeiten bereiten. Das Rauschen des Signals setzt sich im wesentlichen aus zwei Anteilen zusammen: dem Verstärker-Rauschen und den elektromagnetischen Einstreuungen. Wegen der kleinen Abmessungen des schwingenden Systems ist das sonst auftretende Mikrophonie-Rauschen völlig vernachlässigbar.

Verstärker-Rauschen

Die Quelle für das Wechselspannungs-Nutzsignal ist sehr hochohmig, d.h. der Signalstrom ist sehr klein. Demzufolge wurde als Eingangstransistor ein FET benutzt, weil er das geringste Stromrauschen und einen sehr hohen Eingangswiderstand besitzt. Die wesentlichen Rauschquellen sind der Arbeitswiderstand R und das Kanalrauschen des FET. Hier erweist sich der Frequenzbereich des Schwingkondensators als recht günstig, weil er zwischen 1 KHz und 1 MHz liegt, in einem Bereich also, in dem das Rauschen des FET am geringsten ist.

Für den Effektivwert der Rauschspannung des FET gilt:

$$U_{\text{FET}} \sim 2 [\text{nV}] \sqrt{\frac{\Delta f}{[\text{Hz}]}}$$

D.h. bei einer Filterbandbreite Δf von 1000 Hz ist $U_{\text{FET}} \sim 200 \mu\text{V}$. Für das thermische Rauschen (Zimmertemperatur) des Ohm'schen Widerstandes gilt:

$$U_{R_0} = \sqrt{4kT \cdot R \cdot \Delta f} \sim 130 [\text{pV}] \cdot \sqrt{\frac{R}{[\Omega]} \cdot \frac{\Delta f}{[\text{Hz}]}}$$

Die wirksame Rauschspannung U_R wird damit nach der Rauschersatzschaltung Abbildung 4.8:

$$U_R = U_{R_0} \cdot \frac{1}{1 + \omega RC}$$

und für $\omega RC \gg 1$

$$U_R = \frac{\sqrt{4kT \cdot R \cdot \Delta f}}{\omega RC}$$

wo R den Arbeitswiderstand und C die Eingangskapazität darstellen.

Das Widerstandsrauschen sinkt hiernach proportional $1/\sqrt{R}$. R sollte also möglichst groß gewählt werden. Unter den hier gegebenen Bedingungen ($f \leq 30 \text{ KHz}$, $C < 50 \text{ pF}$) müßte $R > 10^9 \Omega$ sein, damit $U_R \ll U_{\text{FET}}$ wird. Dies ist wegen des Isolationswiderstandes nicht möglich (s. Abschnitt 4.4), so daß R die wesentliche Rauschquelle bildet.

Der Einfluß der elektromagnetischen Einstreuungen wurde durch Vermeiden von Erdschleifen, Verwenden möglichst kurzer Leitungen und durch mehrfaches Filtern möglichst gering gehalten.

Wegen der kapazitiven Koppelung des Meßkondensators mit der Umgebung (Streukapazität) enthält das Meßsignal immer auch eine Stör-Signal-Komponente, die die gleiche Frequenz wie das eigentliche Signal hat. Besonders störend wirken sich deshalb statische Aufladungen in der Nähe des Schwingdrahtes aus. Aus diesem Grunde wurde das Abstandsstück zwischen den Magneten, ein Wolframblech, geerdet (s. Abbildung 4.1). Dieses Abstandsstück und der Schwingdraht stellen ebenfalls einen Schwing-

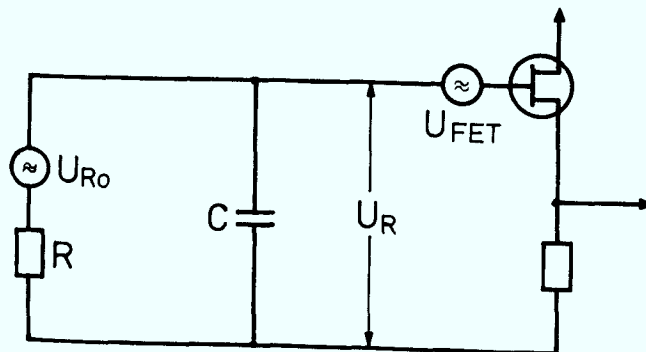


Abb. 4.8: Rauschersatzschaltung

kondensator dar, so daß auch dort ein Verschiebungsstrom fließt. Durch die anschließend beschriebene Erdung wird der eben erwähnte Störstrom kurzgeschlossen und von der Nachweiselektronik nicht erfaßt.

Im Gegensatz zum schwingenden Plattenkondensator muß bei der Schwingdrahtmethode der Spannungsabfall im stromdurchflossenen Draht berücksichtigt werden. Dazu betrachtet man nur die Kapazität des Schwingdrahtes und sieht von Leitungskapazitäten ab, da sie in diesem Zusammenhang keine Rolle spielen. Zur weiteren Vereinfachung soll sich der Draht für diese Betrachtung im Ruhezustand befinden, d.h. ω liege außerhalb der Resonanzfrequenz. Neben der Austrittsarbeitsdifferenz ΔV_C und der Kompensationsspannung V_E liegt die Anregungsspannung $V = V_0 \sin \omega t$ zwischen dem Draht und der Probe. Im Gegensatz zu ΔV_C und V_E nimmt die Anregungsspannung V längs des Drahtes mit der Länge l ab. Wählt man die Drahtrichtung als x -Koordinate und sei $V=0$ an der Stelle x_0 auf dem Draht, so gilt für die x -abhängige Spannung:

$$V(x) = \Delta V_C + V_E + \frac{(x - x_0)}{l} \cdot V_0 \cdot \sin \omega t$$

Für den gesamten Verschiebungsstrom j erhält man:

$$\begin{aligned} j &= \int_0^l j_x dx = \int_0^l \frac{d}{dt} (C \cdot V(x)) dx = C \frac{d}{dt} \int_0^l V(x) dx \\ &= -C \cdot \omega \cdot \frac{V_0 \cdot \cos \omega t}{l} \cdot \left(\frac{l^2}{2} - x_0 \cdot l \right) \end{aligned}$$

Der Verschiebungsstrom j verschwindet also im nicht abgeglichenen Zustand, wenn $x_0 = l/2$, d.h. wenn die Mitte des Drahtes auf Erdpotential gelegt wird. Im Experiment ändert man dazu das Brückenverhältnis an R_E (s. Abbildung 4.9) solange, bis bei "ruhendem" Draht (etwas außerhalb der Resonanzfrequenz) das "Meßsignal" verschwindet. Geht man dann zur Resonanzfrequenz über, so kann auch bei schwingendem Draht die Anregungsspannung keinen Einfluß mehr auf das Meßsignal haben.

4.4 Nachweiselektronik

Die elektronische Verarbeitung des Meßsignals läßt sich an Hand der schematischen Schaltung (Abbildung 4.9) erklären: Da die Kontaktspannungsquelle ΔV_C eine hochohmige Quelle darstellt, erfolgt die Verarbeitung des Signals über eine Spannungsverstärkung. Dabei sind die Rauschquellen auch kleiner als bei einer Stromverstärkung. Die am Eingang anliegende Gleich-Spannung (Meßspannung) wird am Ausgang des Operationsverstärkers (Op) gemessen. Wegen seines hohen Eingangswiderstands ($10^{11} \Omega$) ist der angezeigte Spannungswert unabhängig von der Größe des Isolationswiderstands (LR) und des Arbeitswiderstands (AR). Das durch den Schwingkondensator erzeugte Wechsignal wird außerdem über einen FET einem Verstärker (V) zugeführt. Danach werden im Bandfilter (B) Störfrequenzen ausgefiltert.

Der sich anschließende Minimum Regler verändert die Kompensationsspannung V_k so lange, bis das am Regler eintreffende Signal ein Minimum erreicht. Die am Ausgang des Operationsverstärkers gemessene Spannung V_E ist dann gerade die Kontaktspannungsdifferenz ΔV_C . Die Kompensationsspannung V_k hängt im Gegensatz zur Meßspannung V_E von der Größe des Arbeits- und des Isolationswiderstands ab.

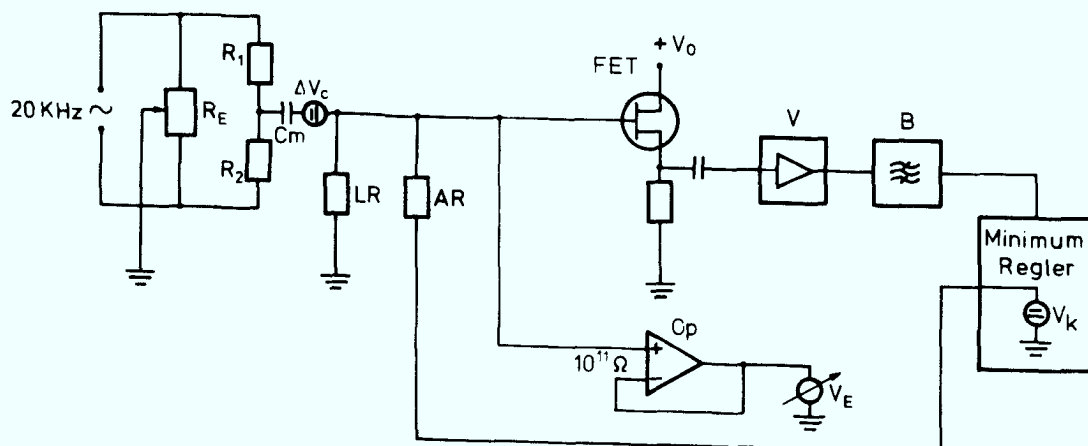


Abb. 4.9: Prinzipschaltbild der Nachweiselektronik

Die Größe des Arbeitswiderstandes (AR) von $12 \text{ M}\Omega$ resultierte aus folgenden Überlegungen: Einerseits soll der Arbeitswiderstand möglichst groß sein, um eine hohe Verstärkung zu erhalten. Andererseits soll er wesentlich kleiner als der Isolationswiderstand sein, weil der Spannungsteiler, bestehend aus AR und LR die Verstärkung im Verhältnis AR/LR herabsetzt.

4.5 Eigenschaften der Methode

In diesem Abschnitt soll der Einfluß des Potentialverlaufs an der Oberfläche der Probe auf das Meßsignal und das lokale Auflösungsvermögen der Methode diskutiert werden.

Probe mit homogenem Potentialverlauf:

Das lokale Auflösungsvermögen ist durch die Feldverteilung zwischen Draht und Probe bestimmt. Dieses Feld entspricht genau demjenigen, das zwischen zwei entgegengesetzt gleich geladenen Zylindern besteht, sofern man es auf den Raum zwischen einem Zylinder und der Symmetrieebene ($x=0$) beschränkt. Aus dem Feld zweier langer entgegengesetzt geladener linienförmiger Ladungen kann nun leicht das Feld zweier paralleler zylindrischer Elektroden (mit Radius R_0) abgeleitet werden. Hierzu sind nur zwei der zylindrischen Äquipotentialflächen mit gleichem Radius, die die beiden Linienquellen umschließen, mit dünnen Metallflächen zu belegen. Dabei erleidet das äußere Feld keine Änderung. Zwischen den Äquipotentialflächen mit Radius R_0 (= Draht) und der Linienladung Q besteht mit den in Abbildung 4.10 verwendeten Größen die Beziehung /18/:

$$a^2 - R_0^2 = \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad (4.4)$$

Den Feldverlauf $\mathcal{V}$ zwischen 2 Punktladungen Q_1 und Q_2 mit den Koordinaten: $Q_1 (d/2, 0)$, $Q_2 (-d/2, 0)$ erhält man wie folgt: Für das Potential $\mathcal{V}$ im Punkt $P(x, y)$ der zu Q_1 den Abstand r_1 , und zu $Q_2 = -Q_1$ den Abstand r_2 hat, gilt der Ausdruck:

$$\mathcal{V} = \frac{Q}{2\pi\epsilon\ell} \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}$$

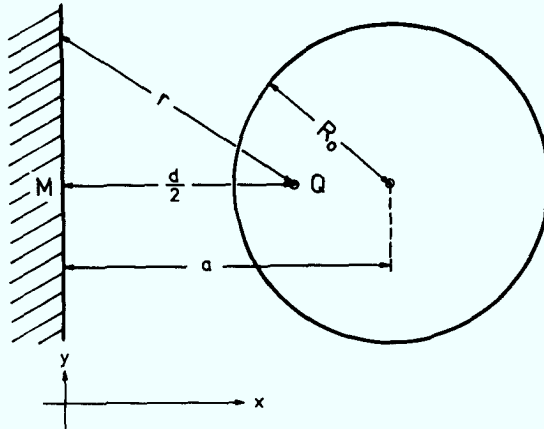


Abb. 4.10: Äquipotentialfläche (Radius R_0) um linienförmige Ladung Q

Setzt man r_1, r_2 in xy Koordinaten ein:

$$r_1 = \sqrt{\left(\frac{d}{2} - x\right)^2 + y^2}, \quad r_2 = \sqrt{\left(\frac{d}{2} + x\right)^2 + y^2}$$

so erhält man für $\varphi = -\text{grad}\varphi$ an der Stelle $x=0$

$$\varphi_{x=0} = \frac{Q}{2\pi\epsilon l} \left[\frac{d}{\frac{d^2}{4} + y^2} \right] \quad \text{und mit Gl. (4.4)}$$

$$\varphi_{x=0} = \frac{Q}{2\pi\epsilon l} \left[\frac{2 \cdot \sqrt{a^2 - R_0^2}}{a^2 - R_0^2 + y^2} \right] \quad (4.5)$$

In Abbildung 4.11 ist die Feldstärke $\mathcal{E}_{x=0}$ für verschiedene Werte von R_0 und a bzw. $h=a-R_0$ in Abhängigkeit von der Entfernung vom Mittelpunkt M (s. Abb. 4.10) eingetragen. Der eingezeichnete Wert α gibt diejenige Grenze an, innerhalb welcher $\alpha\%$ der induzierten Ladung liegen. α ist definiert durch:

$$\frac{\int_0^\alpha \mathcal{E} \cdot dy}{\int_0^\infty \mathcal{E} \cdot dy} = \frac{\alpha}{100}$$

Alle in Abbildung 4.11 gezeigten Kurven sind im Maximum normiert worden, um die Kurvenformen besser miteinander vergleichen zu können. Alle Kurven sind symmetrisch zur Mittelkurve; aus Platzgründen ist jedoch immer nur eine Hälfte eingezeichnet. Auf der linken Seite der Graphik ist der Einfluß des Radius R_0 bei konstanter Höhe $h = 12\mu$ auf die Kurvenform dargestellt. Für kleine Radien ändert sich die Kurve nur wenig. Eine Verbreiterung der Kurvenform tritt erst bei größeren Radien

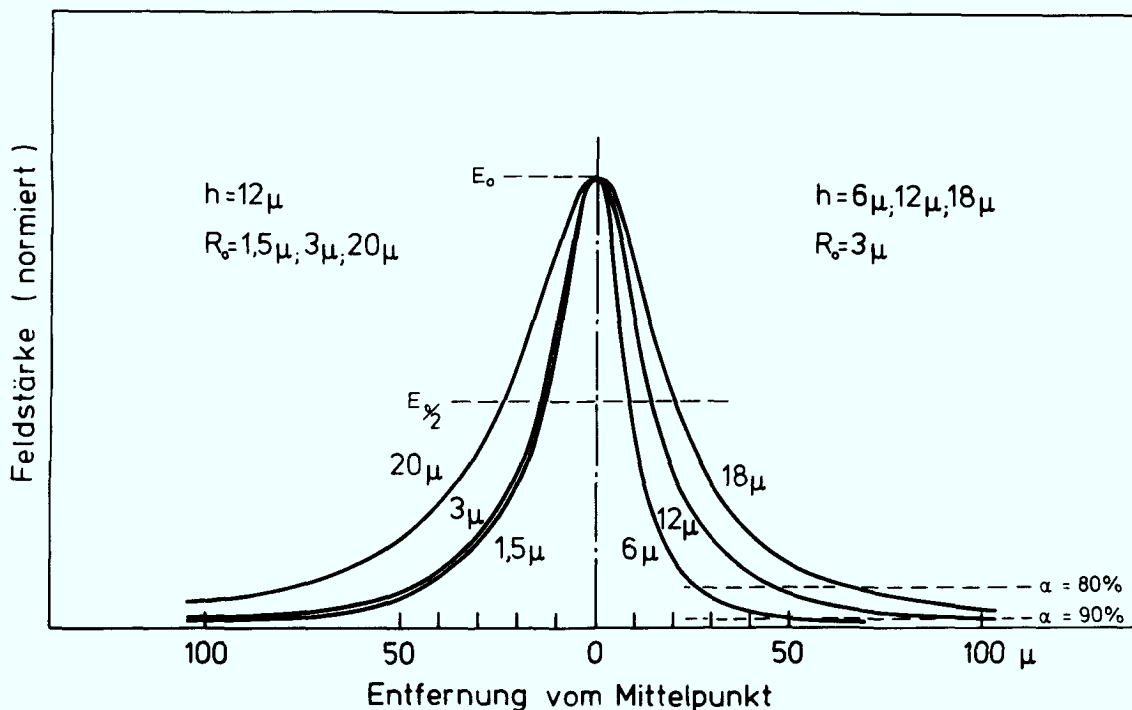


Abb. 4.11: Feldstärke in der Symmetrieebene ($x=0$) als Funktion der Entfernung vom Mittelpunkt M für verschiedene Drahtabstände $h=a-R_0$ und Drahtdurchmesser R_0 .

(vergleichbar mit dem Abstand) ein. Die rechte Seite der Zeichnung zeigt bei konstantem Radius $R_0 = 3 \mu$ den Einfluß der Höhe h . Hier ist bei relativ geringer Vergrößerung des Abstandes schon deutlich eine Ausdehnung des Feldverlaufs zu beobachten. Definiert man die Ortsauflösung als diejenige Breite der Feldverteilung, die sich beim halben Wert der maximalen Feldstärke ergibt, so erhält man einen Wert von $40 - 50 \mu$ ($R_0 = 3 \mu$, $h = 12 - 18 \mu$). Nimmt man dagegen denjenigen Bereich innerhalb dessen 80% der induzierten Ladungen liegen, so erhält man mit den im Experiment gewählten Größen $R_0 = 3 \mu$ und $h = 12 - 18 \mu$ einen Wert von $90 - 130 \mu$. Verbesserungsmöglichkeiten der lokalen Auflösung sind also im wesentlichen dadurch möglich, daß der Abstand Probe - Draht noch kleiner gewählt wird. Solange $R_0 < h$ ist, wird die Auflösung nur unwesentlich durch eine weitere Verkleinerung des Drahtdurchmessers gesteigert.

Potentialverlauf in der Umgebung eines Potentialsprungs:

Um den aus einer Ladungsverteilung resultierenden Potentialverlauf über einer Fläche mit einem Potentialsprung zu beschreiben, muß man die Poisson'sche Gleichung mit den entsprechenden Randbedingungen lösen. Das hier in Betracht kommende Problem wurde von Dirichlet gelöst und heißt deshalb allgemein das "Dirichlet'sche Problem für die Halbebene". Gesucht ist die in der Halbebene $x > 0$ harmonische Funktion $U(x,y)$ deren Randwerte $f(y)$ auf der Ebene $x=0$ vorgegeben sind. Randbedingung soll sein:

$$f(y) = U_1 \quad \text{für } y < 0; x=0$$

$$f(y) = 0 \quad \text{für } y \geq 0; x=0$$

Nach Dirichlet ist dann das Potential $U(x_0, y_0)$ im Punkte x_0, y_0 gegeben durch

$$U(x_0, y_0) = \frac{x_0}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(y)}{(y - y_0)^2 + x_0^2} dy \quad (4.5)$$

bzw. mit den obigen Randbedingungen:

$$U(x_o, y_o) = \frac{x_o}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{U_1}{(y - y_o)^2 + x_o^2} dy$$

oder

$$U(x_o, y_o) = \frac{U_1}{\pi} \cdot \arctan \frac{y - y_o}{x_o} \Big|_0^{\infty} = \frac{U_1}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} + \arctan \frac{y_o}{x_o} \right) \quad (4.6)$$

Diese Formel gibt das Potential in einem mathematischen Punkt wieder. Gemessen wird jedoch das Potential das der ausgedehnte Draht mit dem Radius R_o und der Höhe h über der Metallfläche einnimmt. Um Anhaltspunkte über Abweichungen des Potentials des Drahtes von dem an einem "Punkt" zu erhalten, wurden Messungen des Potentials an maßstabsgetreu vergrößerten Verhältnissen im Potentialtrog durchgeführt. Abbildung 4.12 zeigt eine schematische Darstellung der Potentialtrogmessung.

Um Polarisierungseffekte möglichst klein zu halten, wurden für U und ΔU Wechselspannungen (50 Hz) von einem Transformator abgegriffen. Der Sonde D (Durchmesser 3 cm) entspricht im aktuellen Experiment der Schwingdraht (Durchmesser 6μ). Der Elektrode S entspricht das in Abschnitt 4.3 beschriebene Ab-

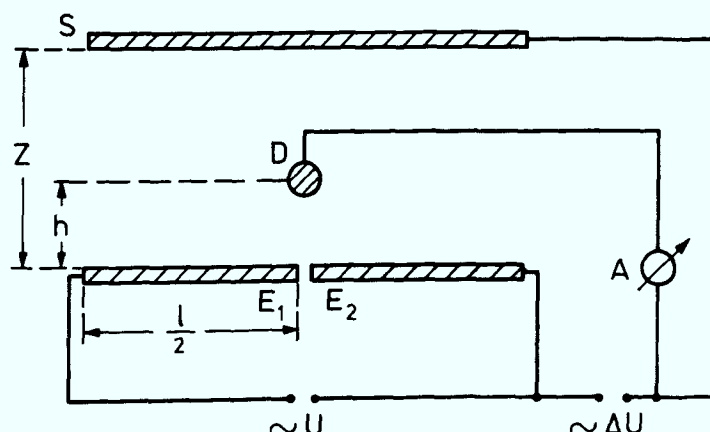


Abb. 4.12: Potentialtrog-Schaltbild (schematisch)

standsstück zwischen den Magneten. D und S wurden auf gleiches Potential gelegt, da sie beide im Experiment auf Erdpotential liegen. Außerdem war z (100 cm) $\gg h$ (8 cm) und l (100 cm) $\gg h$ (8 cm). Der Spalt zwischen E_1 und E_2 betrug etwa 0,5 cm.

Zur Bestimmung des Potentials von D wurde der in A gemessene Strom mittels der Spannung ΔU auf Null reguliert. Die Potentialdifferenz zwischen E_1 und D ist dann gerade gleich ΔU . Zuerst wurde nun geprüft, inwieweit das mit der Sonde D gemessene Potential von der Dirichlet'schen Lösung für einen mathematischen Punkt abweicht. Als Randbedingung U wurde der in Abbildung 4.13 unten wiedergegebene Potentialverlauf vorgegeben. Die durchgezogene Linie in Abbildung 4.13 gibt den nach Gleichung (4.6) berechneten Potentialverlauf wieder. Die Kreise (o)

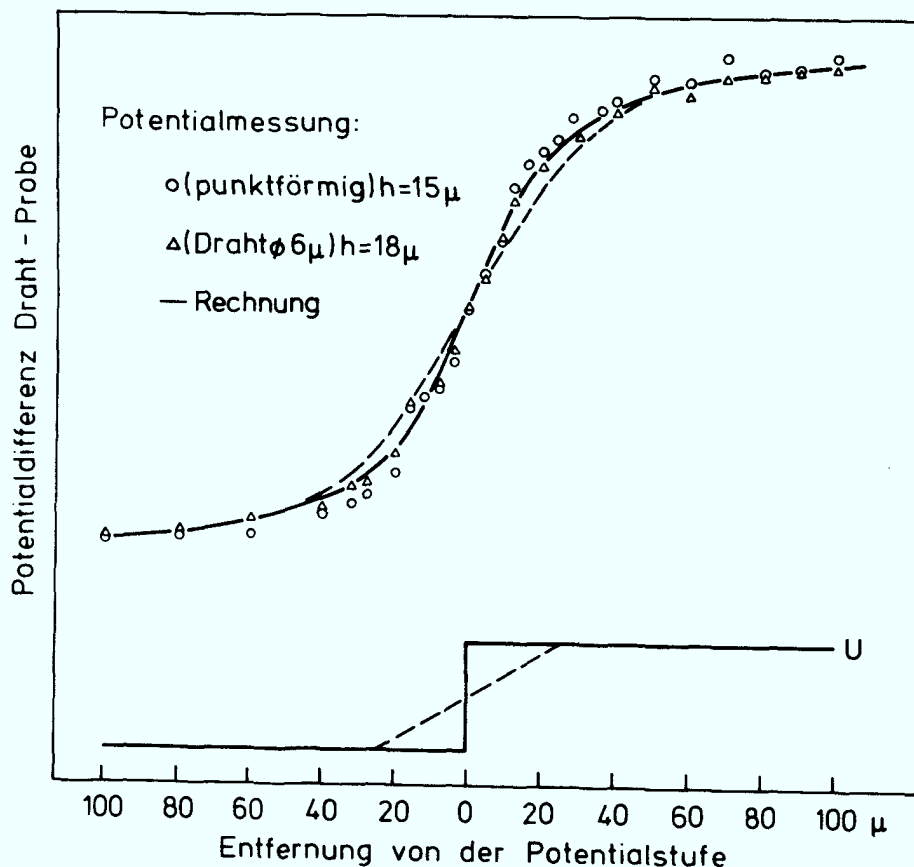


Abb. 4.13: Potential des Drahtes (oben) mit dazugehöriger Randbedingung (unten)

zeigen das mit einer nahezu punktförmigen Sonde (Draht mit $\varnothing = 1 \text{ mm}$) gemessene Potential im Trog in einer Entfernung $h = 9 \text{ cm}$ (entspricht $h = 18\mu$ im Experiment) von der Ebene E_1E_2 . Als Dreiecke (Δ) sind die im Trog gemessenen Potentiale eines Drahtes mit 3 cm ($\hat{=} 6\mu$) Durchmesser eingezeichnet. Der Drahtmittelpunkt ist dabei $10,5 \text{ cm}$ ($\hat{=} 21\mu$) von der Ebene E_1E_2 entfernt.

Die Übereinstimmung des berechneten mit dem gemessenen Potentialverlaufs ist befriedigend. Die theoretischen Vorstellungen stimmen also mit den mit Trog gemessenen recht gut überein. Es besteht kaum ein Unterschied zwischen dem mit dem Draht und der punktförmigen Sonde gemessenen Potentialverlauf. Dieses Ergebnis erwartet man auch als Folge der in Abbildung 4.11 (linke Seite) dargestellten Kurven: Der Verlauf der Feldstärke auf der Probenoberfläche von Drähten verschiedener nicht zu großer Durchmesser ($\varnothing < h$) ist fast identisch). An dieser Stelle kann auch die Frage geklärt werden, wie sich das Potential des Drahtes ändert, wenn an Stelle der stufenförmigen Randbedingung U ein kontinuierlicher Übergang des Randpotentials von E_1 nach E_2 vorgegeben wird. Dieser Fall entspricht den experimentellen Gegebenheiten besser, da beim Aufdampfen der Sauerstoffkante immer gewisse Abweichungen von einer mathematischen Potentialstufe auftreten. Diese "Verschmierung" der Potentialstufe wurde im Potentialtrog dadurch erreicht, daß das Potential über einige Widerstände auf einer Länge von 25 cm ($\hat{=} 50\mu$) kontinuierlich und linear zwischen E_1 und E_2 geändert wurde (in Abb. 4.13 unten, gestrichelt). Das bei dieser Randbedingung mit dem Draht gemessene Potential (in Abb. 4.13 oben, gestrichelt) zeigt gegenüber dem stufenförmigen Randpotential nur geringfügige Änderungen. Es tritt im wesentlichen eine Verflachung in der Mitte zwischen E_1 und E_2 ein. Wie erwartet ist die Schwingdrahtmethode also unempfindlich gegenüber Potentialänderungen, die in einem Bereich, der kleiner als die "lokale Auflösung" ist, auftreten.

Diese statischen Feldverhältnisse treffen im Experiment nur näherungsweise zu. Man muß berücksichtigen, daß der Draht

schwingt und damit senkrecht zur Oberfläche verschiedene Potentiale durchläuft. In der folgenden Betrachtung soll nun untersucht werden, von welchen Größen die Kompensationsspannung, die zum Abgleich des Signals angelegt wird, abhängt.

$C(x)$ sei die Kapazität des Systems Draht - Probe als Funktion der Höhe x über der Probe. Dann gilt für die Ladung Q auf dem Draht näherungsweise:

$$Q = C(x) \cdot [U(x,y) - V]$$

Dabei sind V das Potential des Drahtes in Bezug auf die Probe und $U(x,y)$ das Potential über der Probe am Punkte $P(x,y)$, das sich bei einem Austrittsarbeitsprofil an der Oberfläche $\phi(y)$ einstellt. Bei einer zeitlichen Änderung der Kapazität fließt ein Wechselstrom:

$$j = \frac{dQ}{dt} = \left[(U(x,y) - V) \cdot \frac{dC}{dt} + C \cdot \frac{dU}{dt} \right]$$

Entwickelt man nun $U(x,y)$ und $C(x)$ an einer Stelle x_0 so erhält man:

$$U(x,y) = U(x_0,y) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n U}{\partial x^n} \right) (x-x_0)^n \quad (4.8)$$

$$\text{und } C(x) = C(x_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n C}{\partial x^n} \right) (x-x_0)^n \quad (4.9)$$

Die Zeitabhängigkeit der Größe $(x-x_0)$ werde mit dem Ansatz $(x-x_0) = x_1 e^{i\omega t}$ (4.10)

beschrieben. Setzt man (4.8-4.10) in (4.7) ein, so erhält man bei der Frequenz ω einen Wechselstrom $j_{(\omega)}$:

$$j_{(\omega)} = \left[(U(x_0,y) - V) \cdot \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x_0} + C(x_0) \cdot \left(\frac{dU}{dx} \right)_{x_0,y} \right] \cdot i\omega x_1 e^{i\omega t} \quad (4.11)$$

Um den Verschiebungsstrom $j_{(\omega)}$ zum Verschwinden zu bringen, muß für $V(x_0, y)$ folgende Gleichung erfüllt sein:

$$V(x_0, y) = C(x_0) \cdot \left(\frac{dU}{dx} \right)_{x_0} \cdot \frac{1}{\left(\frac{dC}{dx} \right)_{x_0}} + U(x_0, y) \quad (4.12)$$

Dies ist also die Abgleichbedingung für die Kompensationsspannung V . V hängt damit nicht nur von dem durch die Randbedingung $U(y)$ (entspricht der Austrittsarbeit Φ) vorgegebenen Potential ab. Gleichung 4.12 enthält noch einen Ausdruck, der u.a. vom Gradienten des Potentials senkrecht zur Oberfläche abhängt. Solange dieser Term längs der Oberfläche nahezu konstant, also unabhängig von y ist, gibt V die relative Änderung von U entlang der Oberfläche (y -Richtung) wieder. Ändert sich jedoch dU/dx entlang der Oberfläche, so gibt V einen von U verschiedenen Verlauf als Funktion von y wieder. Dieser Fall soll am Beispiel einer Potentialstufe demonstriert werden:

Setzt man in Gleichung 4.12 das sich als Folge eines stufenförmigen Randpotentials über der Probe einstellende Potential aus Gleichung 4.6 ein, so erhält man für V den Ausdruck:

$$V(x_0, y) = \frac{U_1}{\pi} \cdot \left(\ln \left(\frac{2x_0}{R_0} \right) \cdot \frac{z}{1+z^2} + \frac{\pi}{2} + \arctan z \right) \quad (4.13)$$

wo $z = y/x_0$ ist. In Abbildung 4.14 ist der Verlauf von V für die Werte $x_0 = 20\mu$, $R_0 = 3\mu$ eingezeichnet.

Charakteristisch ist das Überschwingen auf beiden Seiten der Potentialstufe. Dieses Verhalten wird auch im Experiment festgestellt. Die gestrichelte Kurve gibt den experimentellen Verlauf der Kompensationsspannung an einer aufgedampften Mo-Stufe wieder. Wegen der in Abschnitt 5.4 beschriebenen Schwierigkeit eine scharfe Potentialstufe durch Adsorption von Gas (z.B. O_2) herzustellen, wurde in diesem Fall, bei dem es auf die Überprüfung des Potentialverlaufs ankam, eine Mo-Stufe aufgedampft. Mo hat gegenüber Gas den Vorzug, daß der Haftkoeffizient 1 ist und die Oberflächendiffusion bei niedrigen Temperaturen vollständig vernachlässigt werden kann. Qualitativ stimmen die Kurven überein. Die Extremwerte der Gleichung 4.13 liegen bei

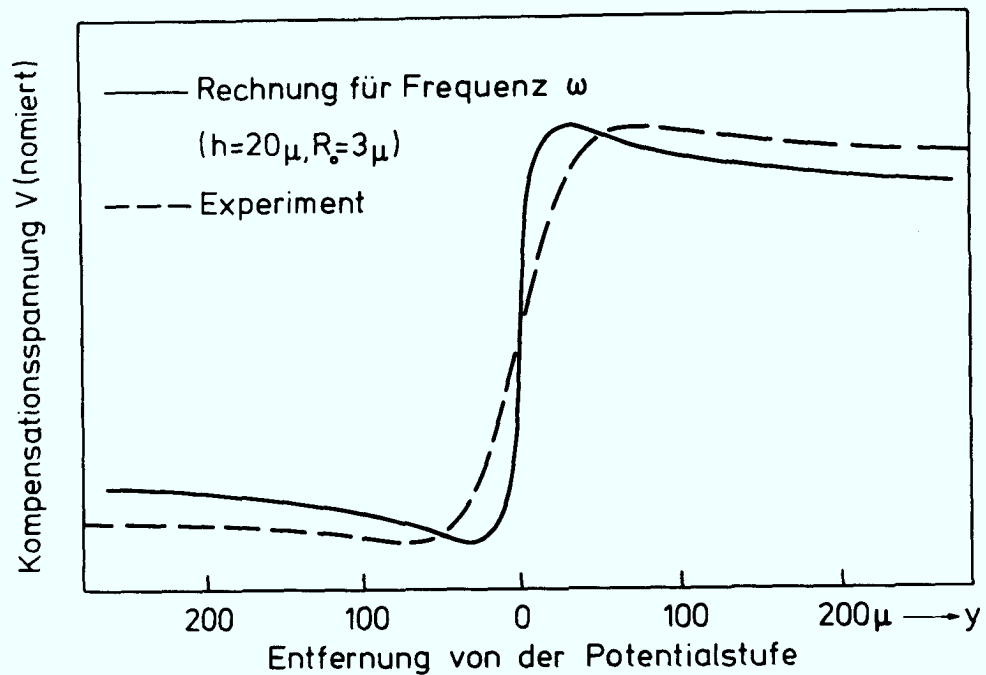


Abb. 4.14: Potentialdifferenz V in der Umgebung einer Potentialstufe

$$z = \pm 1,5 \text{ also } y = \pm 1,5 x_0.$$

Aus der experimentellen Kurve erhält man einen Wert

$$y = \pm 3,4 x_0$$

Die Verbreiterung um etwa den Faktor 2 liegt vermutlich daran, daß die aufgedampfte Kante Abweichungen von einer geraden Linie aufweist und außerdem die Parallelität zwischen der Abdeckblende und dem Schwingdraht während des Betriebes des Systems, z.B. beim Ausheizen, an Genauigkeit verliert. Außerdem muß man berücksichtigen, daß Gleichung 4.13 nur eine Näherung darstellt.

Berücksichtigt man beim Einsetzen von Gleichung 4.8 und Gleichung 4.9 in Gleichung 4.7 nur die Ausdrücke mit der doppelten Grundfrequenz, so erhält man bei der Frequenz 2ω einen Wechselstrom $j_{(2\omega)}$:

$$j_{(2\omega)} = \left[(U(x_0, y) - V) \cdot \left(\frac{d^2 C}{dx^2} \right)_{x_0} + C(x_0) \cdot \left(\frac{d^2 U}{dx^2} \right)_{x_0, y} + \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x_0} \cdot \left(\frac{dU}{dx} \right)_{x_0} \right] \cdot 2i\omega x_1^2 e^{2i\omega t} \quad (4.14)$$

Setzt man auch hier das, sich als Folge einer Potentialstufe einstellende Potential nach Gleichung 4.6 ein, so verschwindet der Verschiebungsstrom $j_{(2\omega)}$ wenn für V :

$$V(x_0, y) = \frac{U_1}{\pi} \left\{ \frac{\left(\ln \frac{2x_0}{R_0} \right) \cdot y \cdot x_0}{(y^2 + x_0^2) \cdot \left(\ln \frac{2x_0}{R_0} + 2 \right)} \cdot \left[\frac{2x_0^2 \ln \frac{2x_0}{R_0}}{(y^2 + x_0^2)} + 1 \right] + \frac{\pi}{2} + \arctan \frac{y}{x_0} \right\} \quad (4.15)$$

gilt.

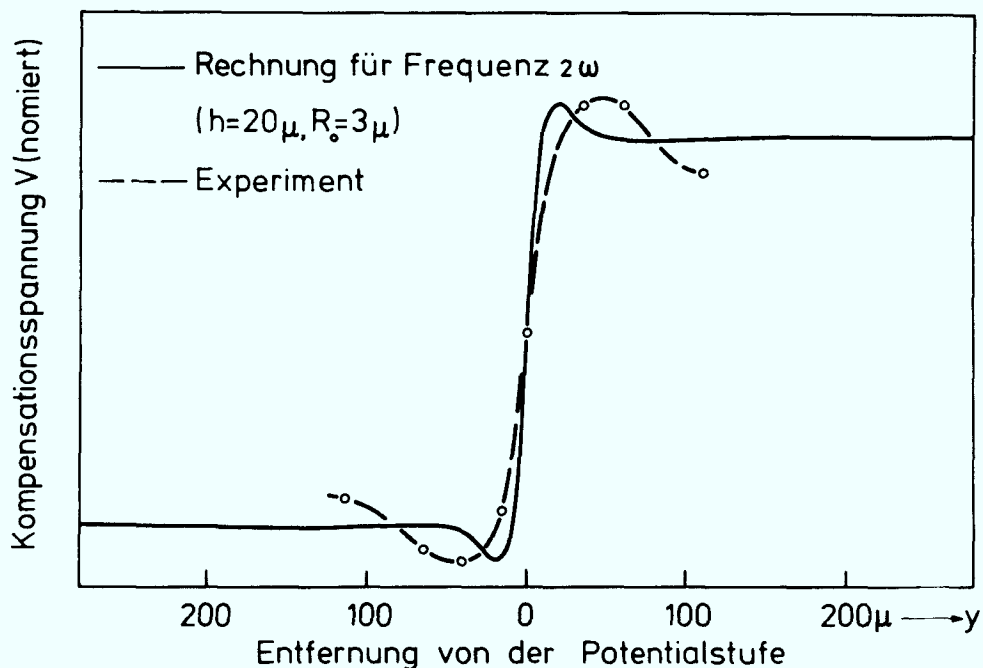


Abb. 4.15: Potentialdifferenz V in der Umgebung einer Potentialstufe

Der Verlauf der durch Gleichung 4.15 gegebenen Abhängigkeit von $V(x_0, y)$ ist zusammen mit experimentellen Daten in Abbildung 4.15 eingetragen. In diesem Fall wurde zur Messung des Nullstromes bzw. der Spannung V ein auf die Frequenz 2ω eingestelltes AC-Voltmeter verwendet, dessen Empfindlichkeitsbereich bei $2\omega \pm 10\%$ liegt. Auch hier stimmt der qualitative Verlauf der experimentell gemessenen Kompensationsspannung V mit der Rechnung überein, wodurch der Ansatz in Gleichung 4.7 - 4.9 bestätigt wird. Im Experiment verschwindet der Überschwingeffekt sehr schnell, wenn die aufgedampfte Stufe durch kurzes Glühen etwas ausgeschmiert wird. dU/dx ändert sich dann pro Längeneinheit weniger stark und gibt kaum noch Anlaß zum Überschwingen.

5. Versuchsdurchführung

5.1 Aufbau des Systems

Voraussetzung der Diffusionsversuche ist eine gute Definition der zu untersuchenden Oberfläche, die sich während der Meßzeit nicht unkontrolliert verändern darf; das bedeutet: Anwendung der UHV-Technik. Für die Untersuchungen stand ein durch eine zusätzliche Ionengetterpumpe (Triode) verbessertes Ultrahochvakuumsystem der Firma Varian zur Verfügung (VT-109). Abbildung 5.1 und 5.2 zeigen schematisch die Versuchsanordnung im Vakuumsystem. Im Zentrum des Rezipienten war die Probenhalterung montiert. Sie ermöglichte die Probe von Meßplatz M_1 (waagerechte Stellung: Aufdampfung und Messung des Diffusionsprofils) zum Meßplatz M_2 (senkrechte Stellung: Augerspektroskopie) zu schwenken. Das Lager bestand aus isolierenden Keramikröhrchen. Die Probe selbst wurde seitlich durch 3 Wolframstifte auf dem Probentisch gehalten. Die direkt unter der Probe installierte Elektronenbeschußheizung konnte von M_1 nach M_2 mitgeschwenkt werden. Mit dieser Heizung war es möglich, in kurzer Zeit Probentemperaturen von ca 2500°C zu erreichen.

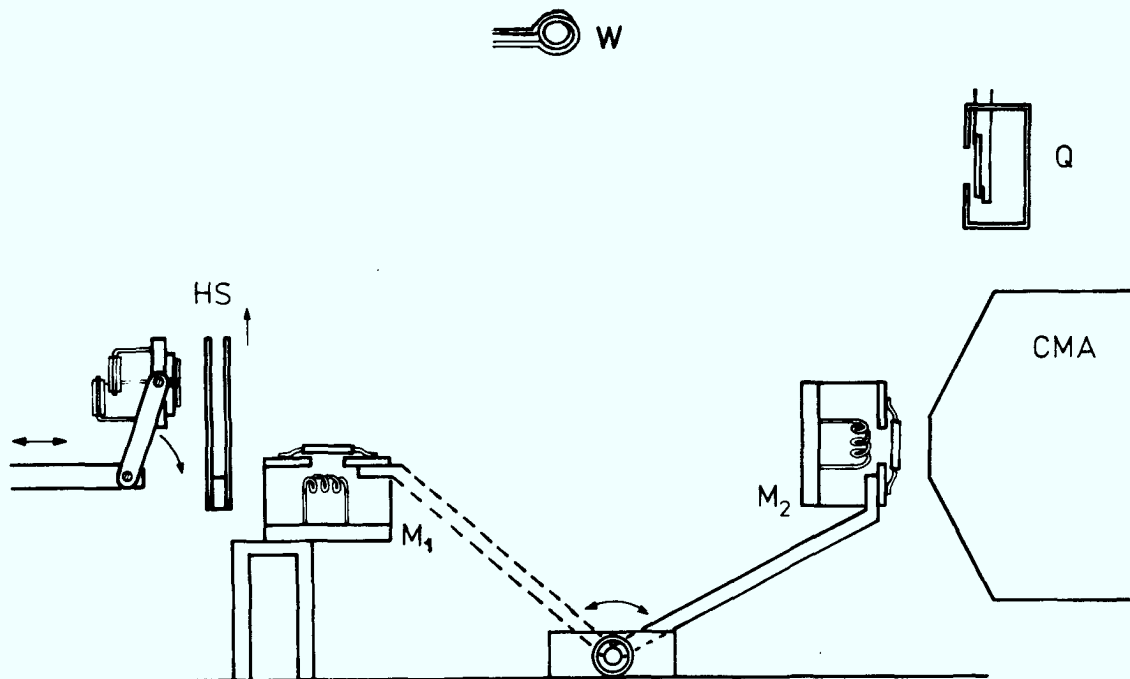


Abb. 5.1: Seitenansicht der Versuchsanordnung (schematisch)

Zur Temperaturmessung wurde ein W-W Re Thermoelement in eine Bohrung im Rand der Probe eingeführt.

Während der Diffusions- und der Reinigungsglühungen mußte die Kelvin-Anordnung wegen der beiden Permanentmagnete vor der Strahlungswärme geschützt werden. Deshalb wurde die Kelvin-Anordnung über einen Seilzug von der waagerechten Meßstellung in eine senkrechte Ruhestellung gekippt und gleichzeitig ein Hitzeschild (HS) vor die Probe geschoben.

Als Verdampfungsquelle für die in 5.3 beschriebene Aufdampfung eines W-Films diente eine Wolframwendel W. Ihr Abstand über der Probe (ca 15 cm) war genau so groß wie der zur Oberfläche eines zur Schichtdickenmessung verwendeten Schwingquarzes.

Die in Abbildung 5.2 eingezeichneten Durchführungen haben im einzelnen folgende Bedeutung:

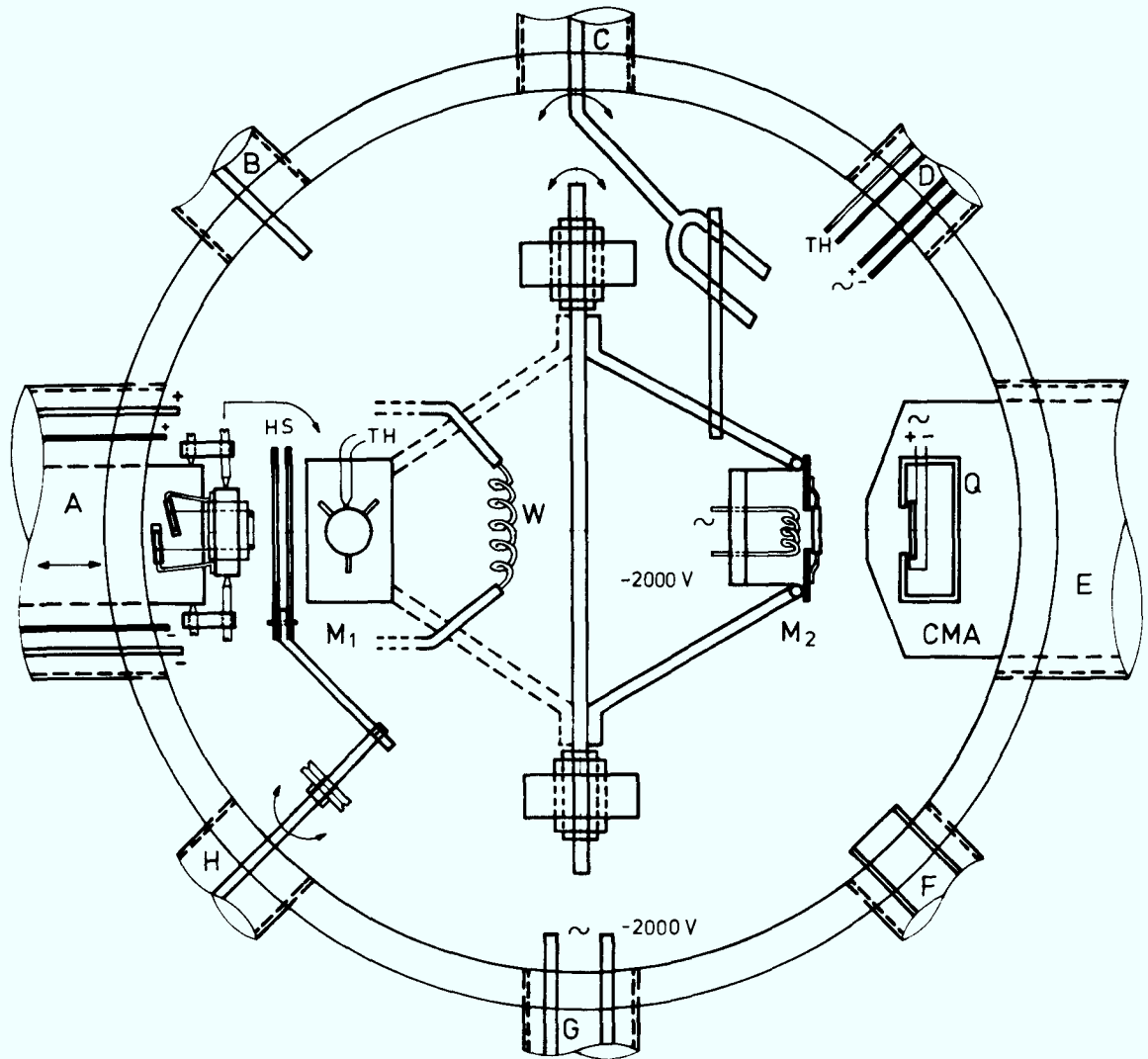


Abb. 5.2: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung (Aufsicht)

- A: Schiebedurchführung zur Bewegung der Kelvin-Anordnung.
Zusätzlich sind vier elektrische Durchführungen vorhanden:
zwei für die Wechselspannung des Schwingdrahtes, sowie zwei
weitere zur Heizung des Wolframfadens W
- B: elektrische Durchführung für das Meßsignal
- C: mechanische Drehdurchführung zum Schwenken der Probe
- D: elektrische Durchführungen für das Thermoelement sowie die
Schwingquarzversorgung
- E: Zylinderaugerspektrometer (Varian 3 kV)
- F: Gaseinlaß
- G: Hochspannungsdurchführung für die Probenheizung

H: mechanische Drehdurchführung für die Bewegung des Hitzeschildes und das Kippen der Kelvin-Anordnung.

In der Haube des Rezipienten waren neben den Druckmeßröhren zwei Fenster sowie ein Quadrupolmassenspektrometer untergebracht. Der Arbeitsdruck des Systems war kleiner als $1 \cdot 10^{-10}$ Torr und stieg etwa bis auf $8 \cdot 10^{-9}$ Torr an, wenn die Probe kurzzeitig zur Reinigung bis auf Temperaturen von ca 2400°C geheizt wurde.

5.2 Probenpräparation

Als Ausgangsmaterial für die bei den Untersuchungen verwendete Wolfram-Probe stand ein zonengeschmolzener zylindrischer Einkristall von ca 12 mm ($\sim 1/2"$) Durchmesser und 30 mm Länge und einer durchschnittlichen Reinheit von 99,999% der Firma Materials Research zur Verfügung. Von diesem, mit einer (110) Fläche vororientierten Kristall, wurde eine ca 2 mm dicke Scheibe auf der Funkenerosionsmaschine abgesägt und auf einen Goniometerschleifkopf /19/ geklebt. Der Vorteil dieses Schleifkopfes besteht darin, daß die Probe bei den nun folgenden Orientierungen und verschiedenen Bearbeitungen auf dem Kopf befestigt bleibt und dabei Fehlorientierungen durch Umkleben vermieden werden. Abbildung 5.3 zeigt einen Schnitt durch den Schleifkopf. Der gesamte Bearbeitungsprozeß besteht aus folgenden Schritten /20/:

1. Orientieren auf dem Goniometerschleifkopf (Laueverfahren /21/)
2. Planerodieren
3. Läppen mit Elektrokorund von 18μ , 10μ , 5μ , 3μ Körnung (jeweils ca 1,5 h)
4. Polieren mit Diamant von 6μ , 1μ , $1/4\mu$ Körnung (jeweils ca 1-3 h)
5. Orientierungskontrolle.

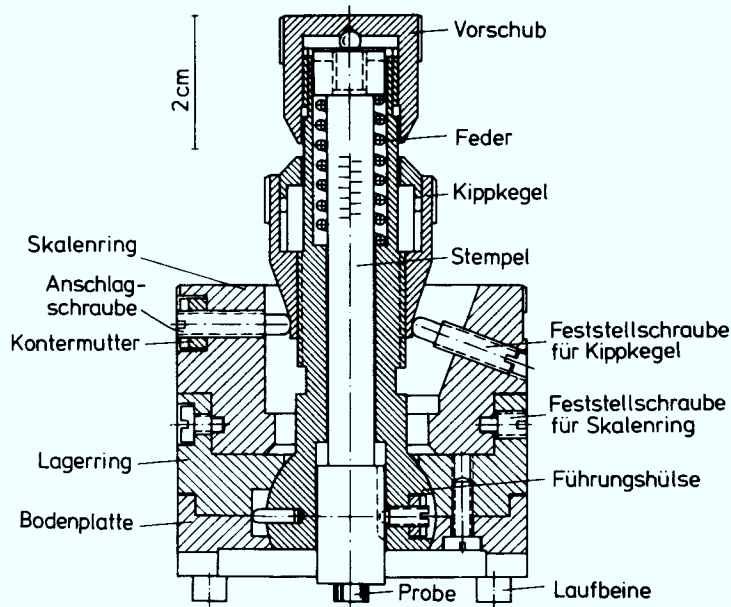


Abb. 5.3: Goniometerschleifkopf

Diese so polierte Wolfram-Probe weist eine Zerstörungstiefe von etwa 1μ auf. Die Abweichung von der (110) Orientierung betrug weniger als $15'$. Über die gesamte Oberfläche konnte eine Ebenheit von etwa $1/5$ einer Wellenlänge der Na-D-Linie erzielt werden. Die Oberflächenrauigkeit war kleiner als $0,05\mu$.

Baut man die so präparierte W-Probe in den Rezipienten ein und untersucht die Reinheit der Oberfläche mit Hilfe der Augerspektroskopie, so findet man starke Verunreinigungen, die vorwiegend aus Kohlenstoff bestehen. Der Kohlenstoff befindet sich im gesamten Volumen der Wolframscheibe. Bei hohen Temperaturen diffundiert er an die Oberfläche, bleibt aber dort, selbst noch bei Temperaturen von 2200°C , gebunden. Ein mehrstündiges Glühen (10-20 h) der Probe bei ca 2000°C und einem Sauerstoff-Partialdruck von ca $1 \cdot 10^{-7}$ Torr führt den Kohlenstoff der Oberfläche in das leicht desorbierbare Kohlenmonoxid über. Dadurch verarmt die gesamte Probe an Kohlenstoff. Gleichzeitig rekristallisiert die durch die Bearbeitung zerstörte Oberflächenschicht. Am Ende dieses Reinigungsprozesses wird die Probe kurz auf 2400°C geheizt, um auch Sauerstoffatome von der Oberfläche zu desorbieren. Dieser Reinigungszyklus wird so oft

wiederholt, bis im Augerspektrum der Oberfläche keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden können.

5.3 Messung des Bedeckungsgrades

Aus den im folgenden Abschnitt 5.4 erläuterten Gründen war es notwendig, den Bedeckungsgrad einer W(110)-Fläche mit Sauerstoff zu kennen. Da es sich als vorteilhaft erwies, Sauerstoff mit Hilfe von aufgedampftem W aufzubringen, - worauf in Abschnitt 5.4 näher eingegangen wird - mußte auch der W-Bedeckungsgrad bekannt sein. Zur Bestimmung der auf einer W(110) Fläche aufgedampften Wolframmenge genügte eine grobe Abschätzung, während der Sauerstoffbedeckungsgrad möglichst genau bestimmt werden sollte.

Durch Heizen der Wolframwendel W wurde eine Wolframschicht auf die Probe gedampft. Mit der in Abbildung 5.1 eingezeichneten Schwingquarzwaage Q ließ sich die Aufdampftrate messen. Als Nachteil muß man allerdings eine Temperaturabhängigkeit der Quarzfrequenz in Kauf nehmen, so daß die Strom-Spannungswerte der Wendelheizung erst nach längerer Einlaufzeit als Funktion der Abdampftrate geeicht werden konnten. Die aufgedampften W-Schichten hatten eine Dicke bis zu etwa 2 Monolagen. Dabei betrug die Aufdampftrate etwa 2 AE/min.

Der Sauerstoff konnte über ein Nadelventil mit angeschlossener O₂-Gasflasche kontrolliert in den Rezipienten eingelassen werden. Auf der Probenoberfläche gebundener Sauerstoff läßt sich durch Augerelektronenspektroskopie nachweisen; dazu wurde der Augerübergang bei 510 eV benutzt. Als Spektrometer stand ein Zylinderanalysator der Firma Varian (3 kV) zur Verfügung. Die Intensität wurde der maximalen Amplitude des einmal differenzierten Signals (Peak zu Peak) proportional gesetzt. Dabei wurde ein linearer Zusammenhang zwischen dem Augersignal und der Sauerstoffkonzentration angenommen. In Übereinstimmung mit anderen Autoren /24/ wird diejenige Sauerstoffmenge, bei der

das Augersignal die Sättigung erreicht, einer Monolage O auf einer W(110) Fläche zugeordnet.

Fehler in der Intensitätsmessung können auftreten, wenn die Sauerstoffkonzentration durch Elektronenstoßdesorption vermindert wird. Bei den verwendeten Daten: Beschleunigungsspannung 2 kV, Probenstrom $10\mu\text{ A}$, Modulationsspannung $V_{SS} = 5\text{ V}$, Meßzeit ca 30 sec. wurde keine Änderung des Sauerstoffsignals festgestellt. Bei langen Beschußzeiten von 15-20 min nahm die Intensität der Sauerstofflinie bei hohen Bedeckungen jedoch um ca 10% ab.

5.4 Messung des Diffusionsprofils

Am Anfang der Bestimmung der Diffusionsprofile von Sauerstoff auf W bzw. der entsprechenden Austrittsarbeitsprofile stand die Aufgabe, das Ausgangsprofil der halbseitig begasten Probenoberfläche zu ermitteln. Wie Abbildung 5.4 zeigt, ergab die Austrittsarbeitsmessung keinen stufenförmigen Verlauf, wie das bei einem halbseitigen Abdecken der Probe eigentlich erwartet worden war.

Die Kante, parallel zur $[100]$ -Richtung in der (110)-Kristallebene, ist auf einer Breite von ca 500μ verschmiert; zudem läßt sich ein allmählicher Anstieg des Signals, also ein Anstieg der Sauerstoffbedeckung auf der zunächst sauberen, unbegasten W(110) Fläche feststellen. Die Ursache für diesen Verlauf der Sauerstoffkonzentration ist in der geometrischen Anordnung der Abdeckkante zu suchen: Während der Begasung wird der Schlitten mit der Abdeckkante so auf die Probe gesetzt, daß diese zur Hälfte verdeckt ist. Das Abdeckblech berührt dabei nicht die Probe; es bleibt ein enger Spalt (ca $\leq 100\mu$) offen. Sauerstoff-Atome die schräg auf die Probenoberfläche fallen, können durch diesen Spalt gelangen, so daß sich eine Verschmierung des Profils ergibt. Da der Schlitten beim Begasen auf den Glasstäben ruht, ergibt sich auf der dem Abdeck-

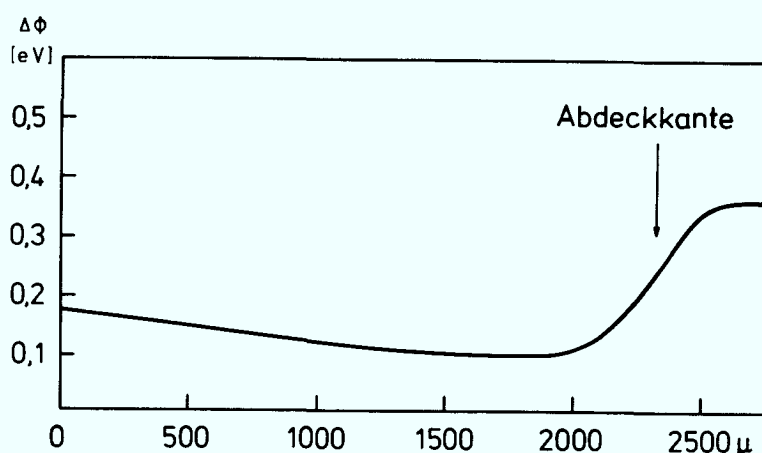


Abb. 5.4: Austrittsarbeitsänderung bei halbseitiger Abdeckung (Begasungsdosis etwa 3L)

blech entgegengesetzten Seite am Ende der Probe ein Spalt, der so breit wie der Durchmesser der Glasstäbchen ist. Durch diesen Spalt können dann ebenfalls Sauerstoffatome gelangen und auf der abgedeckten Probenoberfläche den langsamen Anstieg der Sauerstoffbedeckung verursachen.

Um diese Sauerstoffadsorption an der abgedeckten Seite der Probe zu verringern, an der nicht abgedeckten Seite jedoch möglichst noch zu erhöhen, wurde folgendes Verfahren angewendet:

Die Menge des störenden Sauerstoffs auf der abgedeckten Seite der Probe läßt sich sicher verringern, wenn die gesamte Begasungsdosis erniedrigt wird. Um aber auf der nicht abgedeckten Seite dann noch genügend Sauerstoff zu adsorbieren, ist es notwendig, den Haftkoeffizienten dort zu erhöhen. Nun ist bekannt, daß der Haftkoeffizient bei einer atomar rauhen Fläche größer ist als bei einer glatten /22/. Eine Aufrauung der Fläche läßt sich aber auch durch Aufdampfen eines Films erzielen. Deshalb wurde vor der Begasung eine dünne, höchstens monoatomare, Wolframschicht auf die freie Seite der Probe aufgedampft und dann erst - ohne das Abdeckschild zu verändern - die Begasung mit Sauerstoff, aber mit wesentlich geringeren Raten, durchgeführt.

Hierbei ist jedoch ein Nebeneffekt zu berücksichtigen: Auf Metall aufgedampfte Filme des Probenmaterials erniedrigen auf Grund der Dipolmomente der Adatome die Austrittsarbeit der Probe. Deshalb ist das Ausgangsniveau der Austrittsarbeit vor der Sauerstoffadsorption auf der nicht abgedeckten Seite um 0,2 - 0,5 eV niedriger als dort, wo kein Wolfram aufgedampft wurde. Abbildung 5.5 zeigt im oberen Teil die schematische Darstellung der Aufdampf- und Begasungsschritte, im unteren Teil die dazugehörigen Austrittsarbeitsprofile.

Die mit der Quarzwaage abgeschätzten Werte für die aufgedampften Wolframmengen und die zugeordneten Austrittsarbeitserniedrigungen stimmen mit den von Besocke /23/ gemessenen Werten innerhalb der Meßfehler überein. Der Wolframbedeckungsgrad liegt demnach zwischen 0,2 und 1.

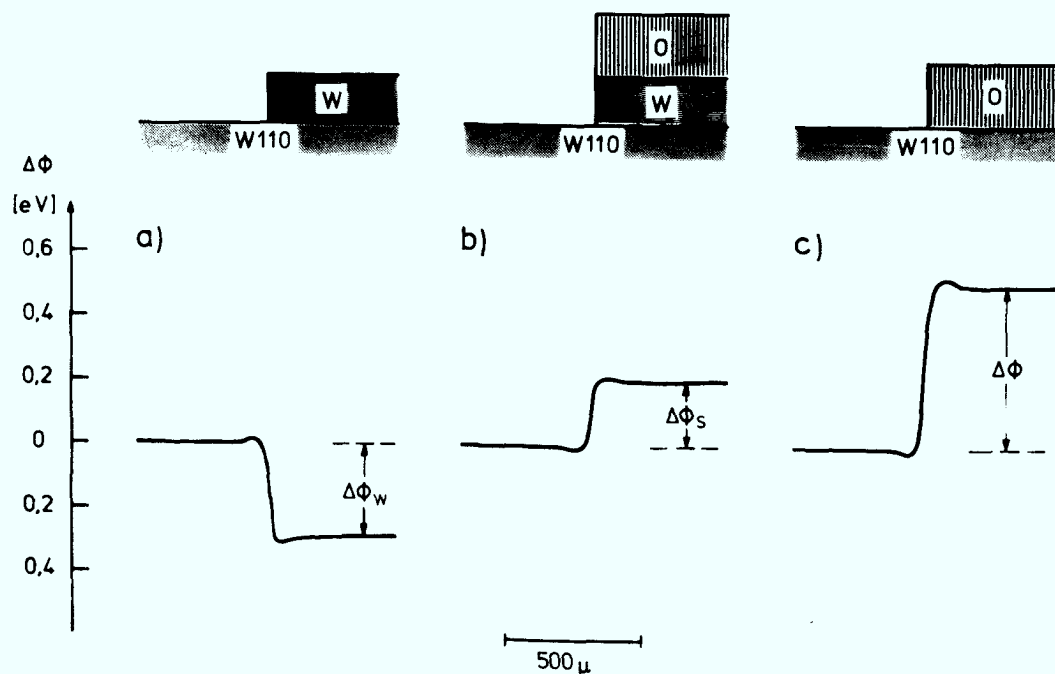


Abb. 5.5: Bedampfungsschritte und Austrittsarbeitsänderungen

Nimmt man an, daß die Krümmung der Aufdampfkante klein ist gegen das Auflösungsvermögen, so erhält man für letzteres aus Abbildung 5.5a einen Wert von 120μ . Dies entspricht den in 4.5 gemachten Angaben.

Entscheidend bei der Aufdampfung eines W-Films ist nun, daß ein kurzes Glühen (ca 3 min) auf $600-700^{\circ}\text{C}$ genügt, um die aufgedampften Adatome an statistisch verteilte Kristallfehler und Stufen der glatten (110)-Ebene anzulagern /23/. Gleichzeitig geht auch die Austrittsarbeit wieder auf den Wert der glatten Oberfläche zurück und der Unterschied zwischen der abgedeckten und der freien Probenseite ist verschwunden.

Abbildung 5.5b zeigt das Austrittsarbeitsprofil nachdem die rechte Probenseite mit Wolfram bedampft und anschließend einer Sauerstoffbegasung (3L) ausgesetzt wurde. Der Anstieg der Austrittsarbeit durch Sauerstoffadsorption $\Delta\phi_s$ ist größer als die Erniedrigung der Austrittsarbeit $\Delta\phi_w$ durch den aufgetragenen Wolframfilm. Damit erklärt sich die resultierende Austrittsarbeitserhöhung:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_s + \Delta\phi_w$$

Heizt man nun die Probe für ca 3 min auf $600-700^{\circ}\text{C}$ auf, so ändert sich die Austrittsarbeit in der in Abbildung 5.5c wiedergegebenen Weise: Dort, wo Sauerstoff und Wolfram adsorbiert wurden, erhöht sich die Austrittsarbeit nochmals. Sie liegt dort jetzt 0,5 eV über dem Anfangsniveau. Diese Tatsache ist verständlich, wenn man annimmt, daß sich die W-Adatome auch bei Anwesenheit von O_2 auf der Probe beim Tempern an vorhandene natürliche Unregelmäßigkeiten der Kristalloberfläche anlagern. Die durch die Adatome verursachte Austrittsarbeitsabsenkung verschwindet damit, d.h. es wird $\Delta\phi_w = 0$. Der verbleibende angehobene Wert der Austrittsarbeit rührt nur noch vom Sauerstoff her. Die Wolframoberfläche ist dann offenbar wieder so glatt geworden wie vor der W-Aufdampfung; sie wurde nur kurzzeitig zur Sauerstoffadsorption atomar aufgerauht.

Die Ergebnisse von Niehus /24/ zeigen, daß auch in Anwesenheit von Sauerstoff beim Anlagern von Wolframadatomten an Imperfek-

tionen der Oberfläche keine Sauerstoffatome in das W-Gitter eingebaut werden. Nach dem Aufdampfen von WO_3 auf eine W-Fläche und anschließendem Tempern, fand Niehus mit keiner der von ihm verwendeten Analysenmethoden (LEED, ESD, AA) einen Unterschied zu einer reinen O-Schicht. Eine durch diese Aufdampftechnik verursachte Rekonstruktion der Oberfläche kann also ausgeschlossen werden.

Experimentell bestand der Versuchsablauf bei der Aufnahme eines Diffusionsprofils aus folgenden Schritten:

1. Reinigen der Probe (s. 5.2)
2. Aufsetzen des Kelvinschlittens und damit: Abdecken einer Halbebene
3. Aufdampfen einer W-Schicht
4. Begasung der Probe mit O_2
5. Messung der Austrittsarbeit zur Überprüfung der Kantenstruktur
6. Anheben des Kelvinschlittens hinter den Hitzeschild
7. Tempern der Probe (3 min 650°C)
8. Aufsetzen des Kelvinschlittens zur Messung des Austritts-arbeitsprofils als Anfangsprofil
9. Anheben des Kelvinschlittens (s. 6)
10. Diffusionsglühung
11. Aufsetzen des Kelvinschlittens zur Messung des Diffusionsprofils.

Die Schritte 9-11 wurden mit verschiedenen Diffusionszeiten mehrmals wiederholt.

Für die Messung des Austrittsarbeitsprofils (8 bzw. 11) wurde der Schlitten auf einer Seite der Probe aufgesetzt und dann mit Hilfe eines an die Schiebedurchführung angekoppelten Motors langsam über die Probe gezogen. Die etwa 1-3 mm lange Strecke wurde mit einer Geschwindigkeit von ca $125 \mu/\text{min}$ durchfahren. Ein an den Motor gekoppeltes Potentiometer lieferte eine dem Weg proportionale Spannung, die der x-Koordinate eines X-Y Schreibers zugeführt wurde. Die dazugehörige y-Koordinate - die Austrittsarbeitendifferenz - wurde direkt dem Regler (s. 4.4) entnommen.

6. Ergebnisse

6.1 Augersignale

In Abbildung 6.1 sind die gemessenen Augerintensitäten (in willkürlichen Einheiten) über der Sauerstoffbegasungsdosis in halblogarithmischer Darstellung aufgetragen. Die Begasungszeiten lagen i.allg. bei 100 sec und waren nur bei den sehr hohen Begasungsraten höher.

Die eingetragenen Werte geben die Intensitäten nach kurzem Tempern der Probe (ca 3 min bei 600°C) wieder. Bei hohen Bedeckungen ($> 15L$) ergeben die Messungen vor und nach dem Tempern unterschiedliche Werte. In diesem Bereich geht das Signal durch den Temperprozeß um 5-10% zurück.

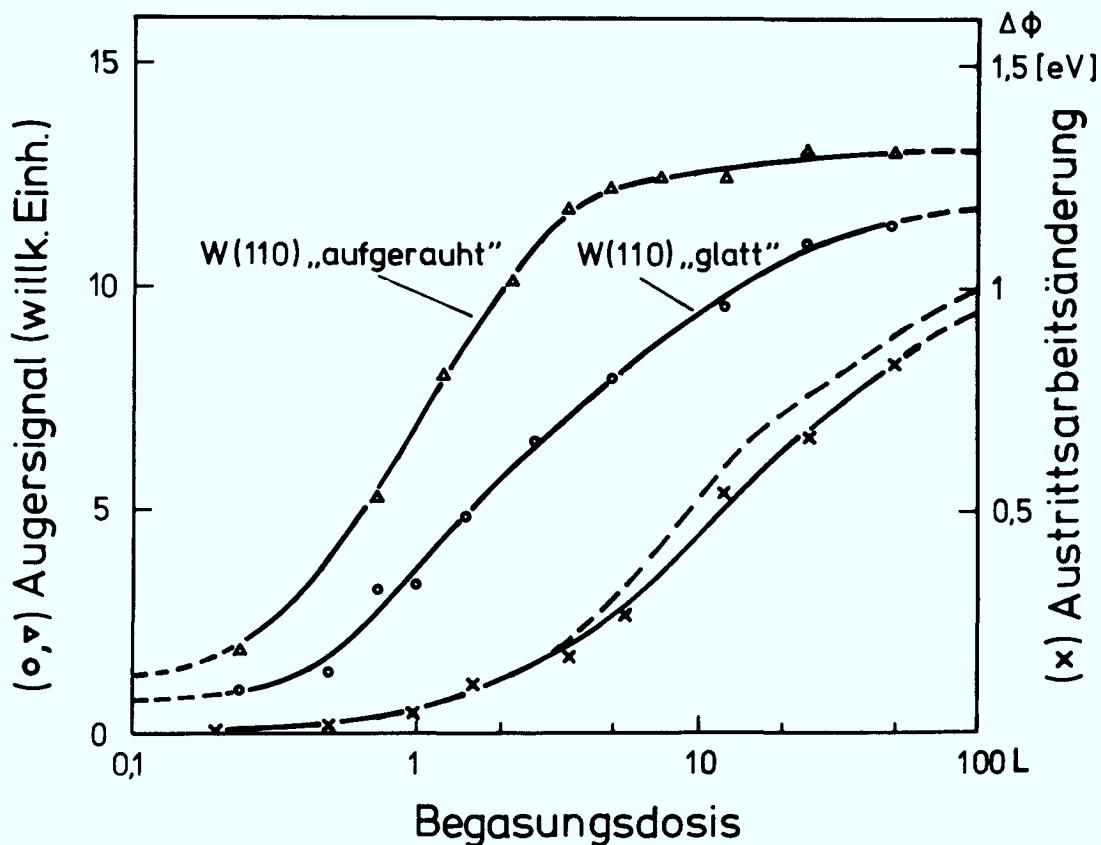


Abb. 6.1: Austrittsarbeitsänderung (Kreuze und gestrichelte Kurven beziehen sich auf den rechten Ordinatenmaßstab) und O-Augersignale (Dreiecke und Kreise beziehen sich auf den linken Ordinatenmaßstab) bei Sauerstoffbegasung

Größere Augerintensitäten (bei Sauerstoff-Begasungsdosen $> 40\text{L}$) als sie in Abbildung 6.1 eingetragen sind, wurden nur bei vorherigem Aufdampfen einer W-Schicht erhalten und können deshalb nicht demselben Abszissenmaßstab ($0,1 - 100$ Langmuir) zugeordnet werden. Sie sind jedoch für die Eichung der Austrittsarbeit als Funktion der Bedeckung von Bedeutung und ergeben den rechten Teil ($\theta > 0,5$) der in Abbildung 6.3 eingetragenen Eichkurve. Die mittlere Kurve (Kreise) in Abbildung 6.1 gibt die Intensität der Sauerstoff-Auger-Linie auf einer glatten (110) W-Fläche wieder. Die obere Kurve (Dreiecke) stellt die entsprechende Sauerstoff-Intensität einer zuvor mit Wolfram bedampften W(110) Probe dar, wobei die Wolfram-Schichtdicke weniger als eine Monolage betrug. Bei kleinen Intensitäten und Bedeckungen sind die Meßfehler größer, weil hier das Signal-Rauschverhältnis ungünstiger ist. Zusätzlich sind in Abbildung 6.1 die Werte der Austrittsarbeitsänderung (Kreuze) bei verschiedenen Begasungsdosen ($0,1 - 100$ Langmuir) eingetragen.

6.2 Haftwahrscheinlichkeit

In einem Gasraum mit dem Druck p treffen pro Zeit und Flächeneinheit J Moleküle auf die Oberfläche: Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich für J :

$$J = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

wo m die Masse der Gasmoleküle und T die Gastemperatur ist. Die von der Temperatur und der Bedeckung abhängige Haftwahrscheinlichkeit S wird definiert durch die Beziehung:

$$S(\theta, T) = N_0 \cdot \frac{\partial \theta}{\partial E} \quad (6.1)$$

wobei E die Zahl der Teilchen ist, die in der Zeit t_0 auf die Probe fallen. Die Einheit der Begasungsrate E ist "Langmuir": $1[\text{L}] = 10^{-6}$ Torr sec. Einer Begasungsdosis von 1 L entsprechen bei einer Gastemperatur von 300°K $3,6 \cdot 10^{14}$ Sauerstoff-Teilchen,

die auf die Probenfläche fallen. Bei Sauerstoff muß allerdings berücksichtigt werden, daß jedes Teilchen, d.h. Molekül, 2 Atome enthält.

N_O ist die Zahl der bei $\theta = 1$ adsorbierten Sauerstoffatome. Für das System O-W(110) ist N_O die Anzahl der W-Atome in einer Atomlage einer 110-Ebene. Deshalb erhält man für N_O den Wert:

$$N_O = 14,2 \cdot 10^{14}$$

Die Haftwahrscheinlichkeit S läßt sich durch Differentiation der in Abbildung 6.1 aufgetragenen Augerintensitäten berechnen. Auf Grund der Definition liegt der obere Grenzwert der Haftwahrscheinlichkeit bei $S = 1$. Diese Tatsache kann zur Überprüfung des Begasungsmaßstabs herangezogen werden. Die am Ionisationsmanometer abgelesene O-Dosis ergab für den größten Wert der gemessenen Haftwahrscheinlichkeit - nämlich für die Adsorption von O auf einer mit W bedampften W(110) Fläche - den Anfangswert $S_{OW} = 2$. Die Dosis muß also mit einem Faktor ≥ 2 multipliziert werden, um einen Anfangswert $S_{OW} \leq 1$ zu erhalten. Bei den in Abbildung 6.2 eingetragenen Kurven wurde die Dosis mit dem Faktor 2 multipliziert.

Für diese Maßstabskorrektur sprechen folgende Gründe:

- 1.) Der Wert des Haftkoeffizienten von Sauerstoff auf aufgedampften Wolframfilmen beträgt $S_{OW} = 1/58$.
- 2.) Die damit gewonnenen Haftkoeffizienten der glatten Fläche stimmen mit den von Niehus /24/ angegebenen Werten sehr gut überein. (Diese sind in Abbildung 6.2 als Kreise (o) angegeben.)
- 3.) Es ist bekannt, daß O_2 in der Ionisationsmeßröhre am W-Heizfaden zu atomarem O dissoziiert, das sehr viel schneller als O_2 adsorbiert wird. Die Röhre stellt somit eine O-Pumpe dar. Daher ist der Druck in der Röhre kleiner als im Rezipienten.
- 4.) Die Geometrie der Versuchsanordnung läßt vermuten, daß der zur Meßröhre gelangende Sauerstoffstrom geringer ist, als der auf die Probe treffende.

Abbildung 6.2 gibt S als Funktion der Bedeckung wieder. Die untere Kurve gibt die Haftwahrscheinlichkeit auf einer glatten $W(110)$ -Ebene wieder, wobei die eigenen Meßwerte als Kreuze eingezeichnet sind. Die obere Kurve stellt die Haftwahrscheinlichkeit auf einer, zuvor mit einer submonoatomaren W -Schicht versehenen $W(110)$ -Ebene dar. Bei beiden Kurven ist der steile Abfall mit zunehmendem Bedeckungsgrad bemerkenswert: Die lineare Extrapolation der Kurve für die Haftwahrscheinlichkeit auf der glatten Fläche schneidet die θ -Koordinate bei $\theta = 0,52$, die für die mit W bedampfte Fläche bei $\theta = 0,82$.

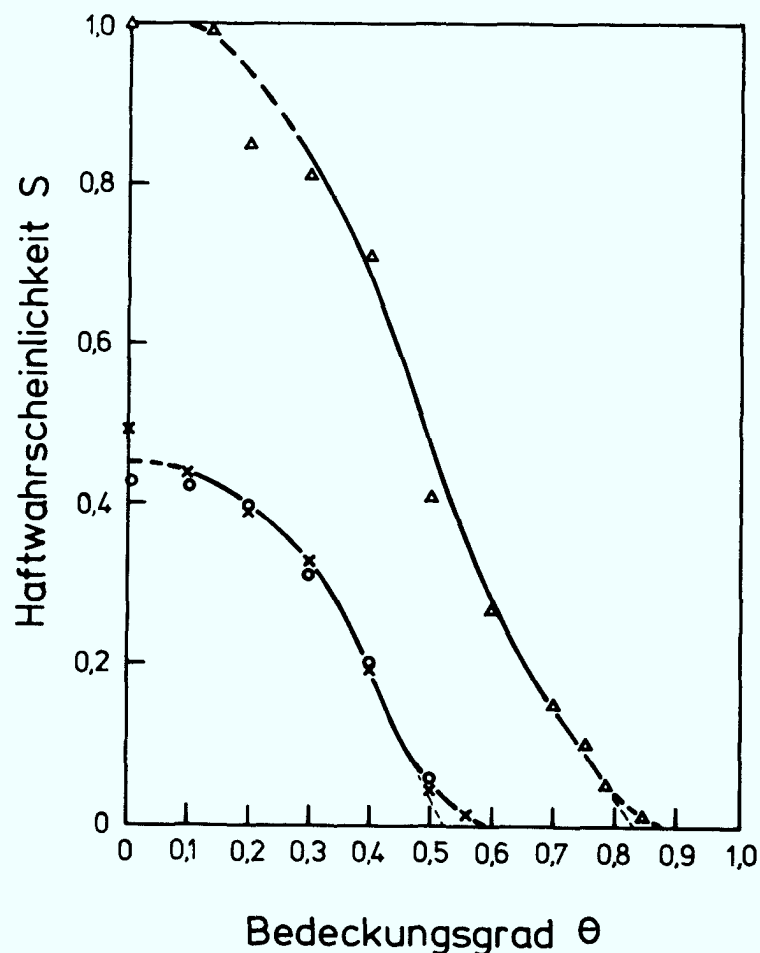


Abb. 6.2: Haftwahrscheinlichkeit als Funktion der Sauerstoffbedeckung für eine glatte (untere Kurve) und eine atomar aufgerauhte (obere Kurve) $W(110)$ Oberfläche. Bei der unteren Kurve geben die Kreuze eigene Messungen wieder, die Kreise Messungen von Niehus /24/.

6.3 Austrittsarbeit

Die Austrittsarbeiten wurden als Funktion der Sauerstoffbegasungsdosis mit der Kelvin Sonde gemessen. Die so erhaltenen Daten sind in Abbildung 6.1 eingetragen (Kreuze). Jedem Meßpunkt entspricht folgender Vorgang:

Nach der Begasung wird die Probe kurz getempert, dann die Kelvinsonde auf den Kristall gesetzt und die Austrittsarbeit differenz bestimmt. Die Referenzelektrode (Schwingdraht) hat eine von der Begasung unabhängige Austrittsarbeit. Es zeigt sich nämlich, daß sich nach kurzem Heizen der Probe auf sehr hohe Temperaturen (2400°C) wieder der gleiche Austrittsarbeitwert der Probe einstellt, wie vor der Begasung. Offensichtlich ist der Schwingdraht, der ja nicht ausgeheizt wird, vollkommen mit Sauerstoff gesättigt. Durch das Tempern der Probe geht die Austrittsarbeit der begasten Probe um ca 10% zurück. Die gestrichelte Kurve in Abbildung 6.1 zeigt die vor dem Tempern gemessenen Austrittsarbeit differenzen, die ausgezogene die danach gemessenen.

Wie in 6.1 erwähnt, wurden die hohen Sauerstoffbedeckungen mit einer atomar aufgerauhten Fläche, die nach der Begasung getempert wurde, erhalten. Diese Austrittsarbeit differenzen sind in der rechten Spalte von Abbildung 6.1 eingezeichnet (Kreuze).

Der Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeitänderung und dem Bedeckungsgrad, der aus Abbildung 6.1 entnommen werden kann, ist in Abbildung 6.3 aufgetragen. Dem maximal erreichbaren O-Augersignal entspricht dabei der Bedeckungsgrad 1 (s. Abschnitt 5.3). Mit Hilfe von Gleichung 3.4 läßt sich aus dieser Kurve das Dipolmoment der Sauerstoffatome ausrechnen.

In Abbildung 6.3 kann man 2 Bereiche mit nahezu konstanter Steigung unterscheiden: Im Bereich $0 < \theta \leq 0,47$ erhält man ein Dipolmoment $\mu_D = 0,037 D$, im Bereich $0,47 < \theta \leq 1$ wird $\mu_D = 0,485 D$. ($1[D] = 10^{-18}$ el.st. Einheiten·cm). Das mittlere Dipolmoment $\bar{\mu}_D$ beträgt: $\bar{\mu}_D = 0,274 D$.

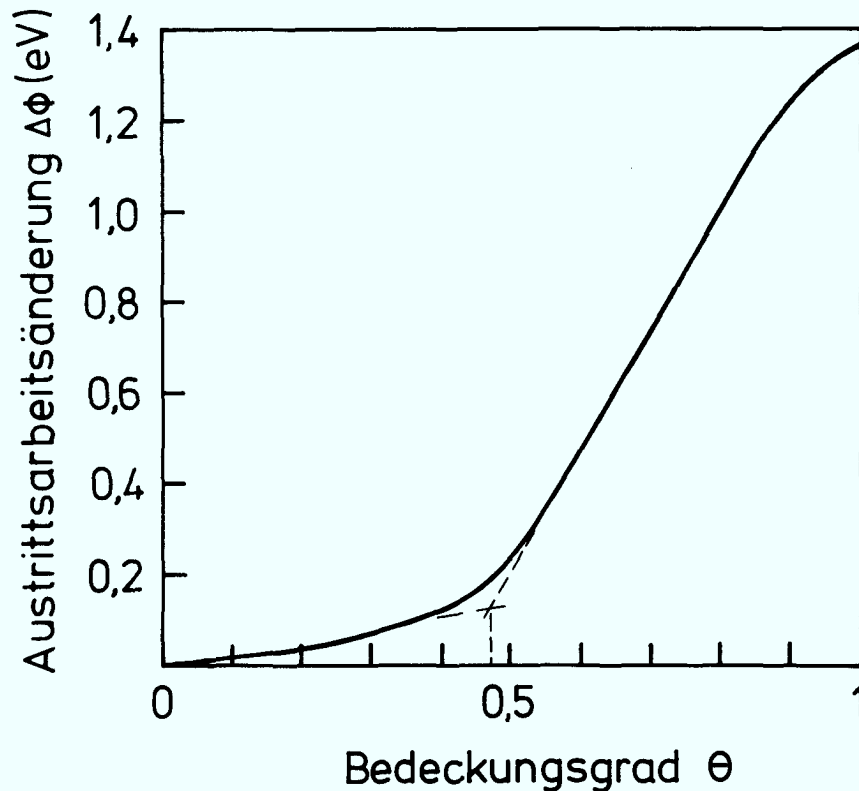


Abb. 6.3: Austrittsarbeitsänderung bei O-Bedeckung

Die Ableitung $\partial(\Delta\Phi)/\partial\theta$ der in Abbildung 6.3 aufgetragenen Kurve ergibt das Dipolmoment, das durch O-Atome verursacht wird, bei einem Bedeckungsgrad zwischen θ und $\theta + \partial\theta$ ist in Abbildung 6.4 aufgetragen.

6.4 Diffusionsprofile

Es seien zunächst noch einmal die wichtigsten bei diesen Untersuchungen angenommenen Voraussetzungen zusammengefaßt:

1. Diffusionsverhalten nach Gl. 2.9.
2. Randbedingungen: stufenförmiges Anfangsprofil.
3. Keine Verdampfung und kein Eindringen des Sauerstoffs in die Oberfläche mit anschließender Volumendiffusion.

Setzt man einen konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten D an, so erwartet man die in Bild 6.5 schematisch dargestellten Diffusionsprofile nach unterschiedlichen Glühzei-

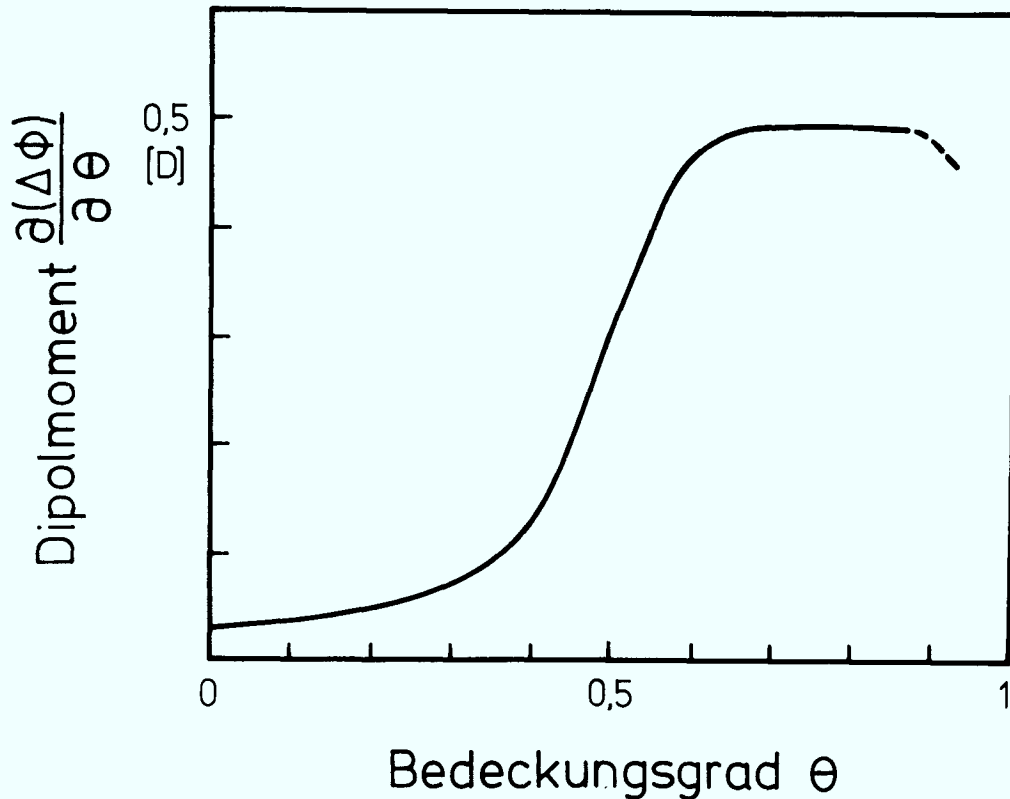


Abb. 6.4: Dipolmoment $\partial(\Delta\Phi)/\partial\theta$ als Funktion des Bedeckungsgrads θ

ten. C ist dann durch den Ausdruck $C(x,t) = (C_0/2) \cdot \text{erf}(x/2 \cdot \sqrt{D \cdot t})$ (6.2) gegeben. Abweichungen von diesen Diffusionsprofilen sind entweder auf einen konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten zurückzuführen, oder darauf, daß nicht alle aufgeführten Voraussetzungen erfüllt sind. Die experimentell ermittelten Diffusionsprofile unterscheiden sich nun sehr stark von dem in Abbildung 6.5 eingezeichneten Typ. Sie sind in Bild 6.6 am Beispiel einer bei 880°C geglühten Probe eingetragen. Nach Diffusionszeiten von 5, 15 und 45 Minuten erhält man Profile, die zunächst Austrittsarbeitswerte als Funktion des Ortes darstellen. Mit Hilfe der bereits ermittelten Eichkurve (Bild 6.3) ergeben sich Konzentrationskurven als Funktion des Ortes (Bild 6.7). Solche Kurven wurden für 5 Temperaturen zwischen 760°C und 880°C mit Diffusionszeiten zwischen 5 und 80 Minuten aufgenommen.

Im Konzentrationsverlauf $C(y)$ ist ein mehr oder weniger stark ausgeprägter Knick zu erkennen, der bei Bedeckungsgraden von

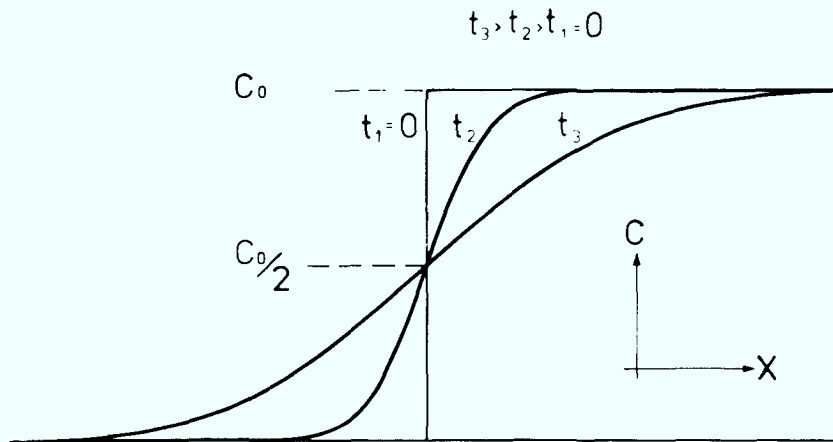


Abb. 6.5: Diffusionsprofile nach Glühungen verschieden langer Zeiten $t_3 > t_2 > t_1 = 0$

0,35 - 0,5 liegt. Dies ist ein für alle Messungen typisches Verhalten.

Zur Beurteilung des Diffusionsverhaltens überprüft man nun zuerst die Gültigkeit der Gl. 2.9. Sofern nun die bereits angeführten Anfangsbedingungen gültig sind, sollte sich $C(x,t)$ durch eine nur von einer variablen abhängigen Funktion $C(\eta)$ beschreiben lassen, wobei $\eta = x/\sqrt{t}$ ist.

In Abbildung 6.8 sind in dieser reduzierten Darstellung die Konzentrationsprofile von 3 verschiedenen Glühzeiten ($0 = 5$ min, $x = 15$ min, $\nabla = 35$ min) bei einer Glühtemperatur von 880°C eingetragen. Es zeigt sich, daß sich alle 3 Diffusionsprofile recht gut durch eine einzige Kurve wiedergeben lassen. Das bedeutet aber: der Diffusionsprozeß läuft nach Gl. 2.9 ab. Wegen des flachen Anstiegs der Eichkurve (Bild 6.3) ist der Fehler im Bereich $\theta < 0,4$ ziemlich groß. Um diesen Bereich abzutrennen und die Diffusion im genauer meßbaren Bereich $\theta > 0,4$ untersuchen zu können, wurden die Versuchsbedingungen folgendermaßen geändert:

Es wurde zunächst eine Sauerstoffsicht bis zu einer Bedeckung von $\theta \approx 0,5$ auf die gesamte Probenoberfläche aufgebracht und anschließend darauf eine Halbebene mit zusätzlichem Sauerstoff belegt. Für den zuletzt genannten Schritt wurde, entsprechend der in 5.4 beschriebenen Aufdampftechnik, eine aufgedampfte

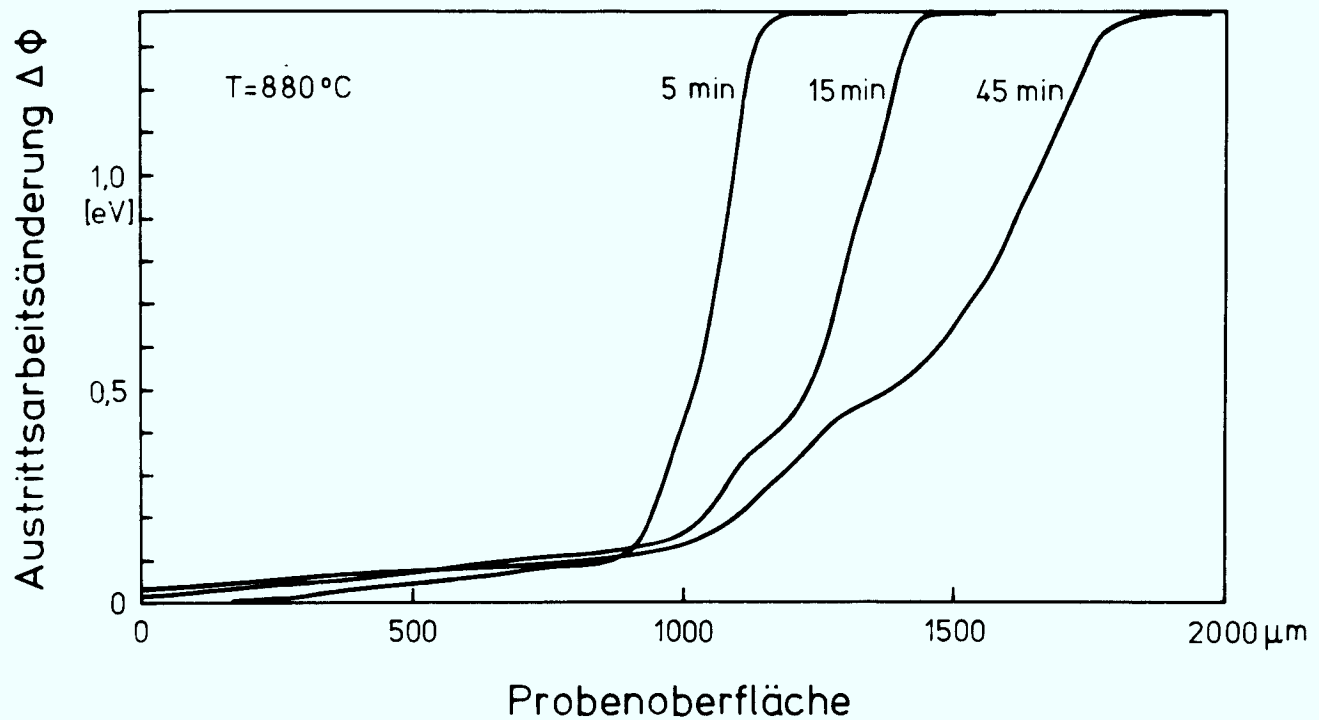


Abb. 6.6: Diffusionsprofile (Austrittsarbeitsänderung) bei 880°C

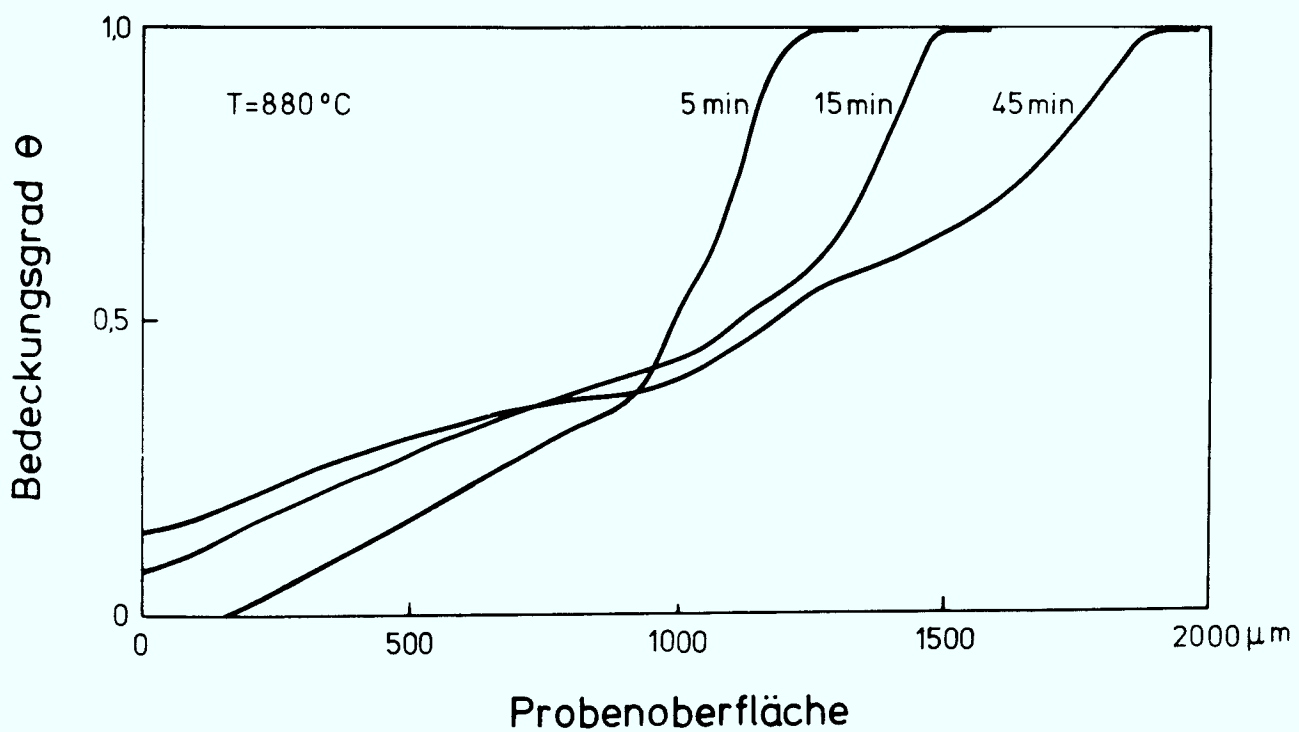


Abb. 6.7: Diffusionsprofile (Konzentration) bei 880°C

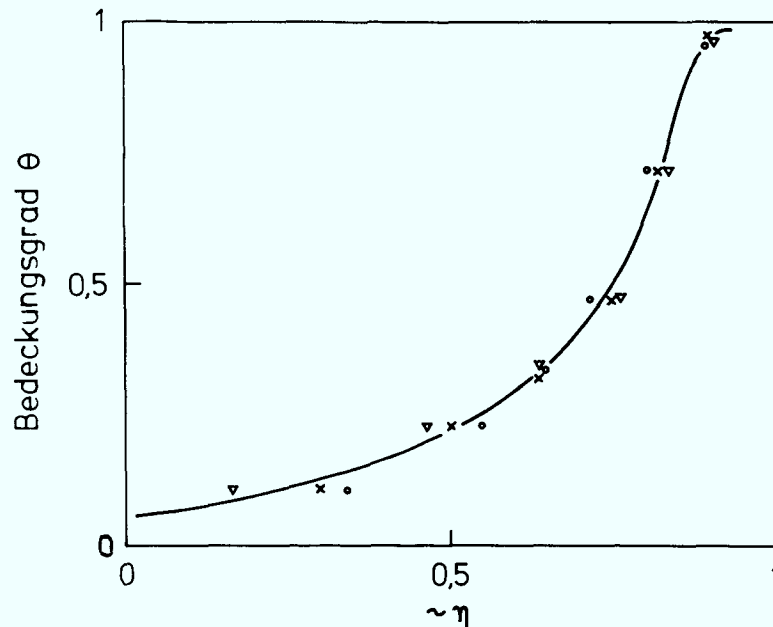


Abb. 6.8: Diffusionsprofil als Funktion der reduzierten Variablen

W-Zwischenschicht zu Hilfe genommen (s. Abbildung 6.9). Neben der Erhöhung des Haftkoeffizienten durch diese Zwischenschicht verbessert sich die Schärfe des Stufenprofils in diesem Fall auch deshalb, weil die Haftwahrscheinlichkeit auf der mit $\theta \approx 0,5$ bedeckten Probe bei weiterer Begasung vernachlässigbar klein wird (s. Abb. 6.2). Damit erfolgte die Diffusion überall in einem Bereich $\theta \geq 0,5$ d.h. oberhalb des in Abbildung 6.6 bzw. 6.7 beobachteten Knicks. Abbildung 6.10 zeigt die bereits im Konzentrationsmaßstab aufgetragenen Diffusionsprofile für 3 verschiedene Diffusionszeiten. Sie ähneln nun, wegen der fehlenden Diffusion im Bereich $\theta < 0,5$, den in Bild 6.5 gezeigten Diffusionsprofilen, da die durch den Knick bei $\theta \approx 0,4$ hervorgerufene Verzerrung verhindert wurde. Die Reduktion der

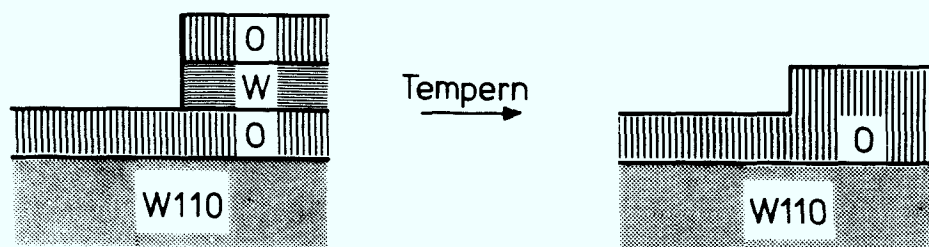


Abb. 6.9: Aufdampftechnik für O-Stufen hoher Konzentration

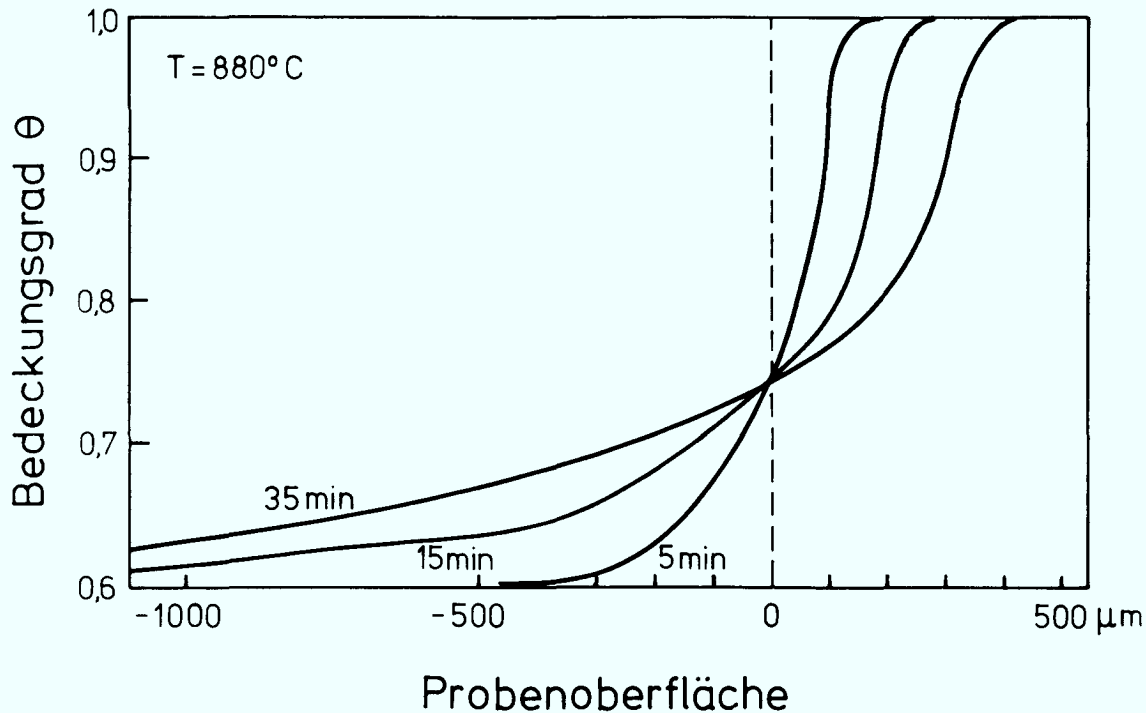


Abb. 6.10: Diffusionsprofile im Bereich $0,6 \leq \theta \leq 1$

Variablen $C(\eta)$ ergibt auch in diesem Fall ein befriedigendes Ergebnis (s. Abbildung 6.11). Die reduzierten Werte der nach 15 min (V) und 35 min (x) erhaltenen Diffusionsprofile lassen sich sehr gut durch eine einzige Kurve darstellen; die entsprechenden Werte der nach 5 min (o) gemessenen Diffusionsprofile weichen von dieser Kurve nur bei hohen Konzentrationen etwas ab. Dies liegt vermutlich an den nur näherungsweise erfüllten Anfangsbedingungen (leicht verschmiertes Stufenprofil!), die sich natürlich auf die kürzeste Diffusionszeit am stärksten auswirken. Das gleiche gilt für die Meßfehler, die durch die Aufheiz- und Abkühlzeit entstehen.

In diesem hohen Konzentrationsbereich wurde die Diffusion bei 3 Temperaturen und jeweils 3 Zeiten durchgeführt.

Die Auswertung der Diffusionsprofile erfolgte auf folgende Weise:

Zwei Abschätzungen über die Größe des Diffusionskoeffizienten lassen sich ziemlich einfach den Meßkurven entnehmen: Nimmt man in grober Näherung zunächst an, daß es sich um konzentra-

tionsunabhängige Diffusionskoeffizienten handelt, so erhält man nach Gl. 6.2 für $x/\sqrt{4Dt} = 1$ die Konzentration $C = 0,08 C_0$ bzw. für $x/\sqrt{4Dt} = -1$ die Konzentration $C = 0,92 C_0$. Setzt man die Meßwerte von x, t bei $C = 0,92 C_0$ ein, so ergibt sich $D = 7,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Dieser unter der Annahme eines konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten berechnete Wert kann als Anhaltspunkt für die Größenordnung des Diffusionskoeffizienten dienen.

Neben diesem groben Mittelwert des Diffusionskoeffizienten läßt sich mit Hilfe der Änderung des Diffusionskoeffizienten D am Knick bei $\theta \approx 0,45$ (s. Abbildung 6.7) folgende Abschätzung (Gl. 6.3) gewinnen. Wegen Gl. 2.6 muß an der Stelle des Knickpunktes des Diffusionskoeffizient gelten:

$$j_L = D_L \cdot \frac{\partial C_L}{\partial x} = D_R \cdot \frac{\partial C_R}{\partial x} = j_R \quad (6.3)$$

Die Indizes L und R bezeichnen die Stellen links (L) und rechts (R) des Knickpunktes. Also ist

$$V_D = \frac{D_L}{D_R} = \frac{\partial C_R / \partial x}{\partial C_L / \partial x}$$

Aus Abbildung 6.7 entnimmt man als Mittelwert der 3 Kurven für V_D : $V_D = 3,6$. Der Diffusionskoeffizient muß sich also bei $\theta \approx 0,45$ "sprunghaft" um den Faktor 3,6 ändern.

Zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bietet sich die bisher nur bei der Volumendiffusion verwendete Boltzmann-Matano-Analyse an. Sie erlaubt die Berechnung von konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten. Ausgangspunkt ist die Gl. 2.9 für die Diffusion:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

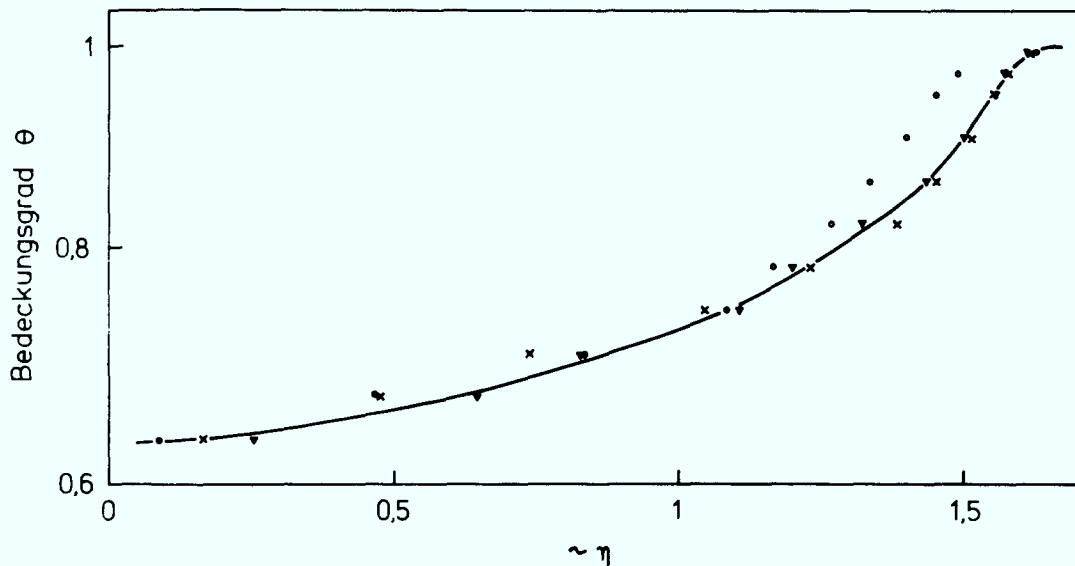


Abb. 6.11: Diffusionsprofil als Funktion der reduzierten Variablen

mit den Randbedingungen: $C = C_0$ für $x > 0$ } zur Zeit $t=0$
 $C = C_1$ für $x < 0$ }

$C = C_0$ für $x \rightarrow +\infty$ } zur Zeit $t > 0$
 $C = C_1$ für $x \rightarrow -\infty$ }

Führt man in die Gl. 2.9 die Variable

$$\eta = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (6.4)$$

ein (Boltzmann Transformation), so erhält man folgende gewöhnliche Differentialgleichung 2. Ordnung:

$$-\frac{\eta}{2} \cdot \frac{dC}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \cdot \left(D \cdot \frac{dC}{d\eta} \right) \quad (6.5)$$

mit den Randbedingungen: $C = C_0$ für $\eta = +\infty$
 $C = C_1$ für $\eta = -\infty$

In diesem System gilt:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \text{ für } C = C_1 \\ \text{und } \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \text{ für } C = C_0 \end{array} \right\} \text{ für } t \geq 0.$$

Eine partielle Integration von Gl. 6.5 liefert schließlich einen Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten:

$$D(C) = - \frac{1}{2t} \cdot \frac{\int_{C_0}^C x \cdot dC'}{(dC'/dx)_{C'=C}} \quad (6.6)$$

Außerdem gilt:

$$\int_{C_0}^{C_1} x \cdot dC' = 0 \quad (6.7)$$

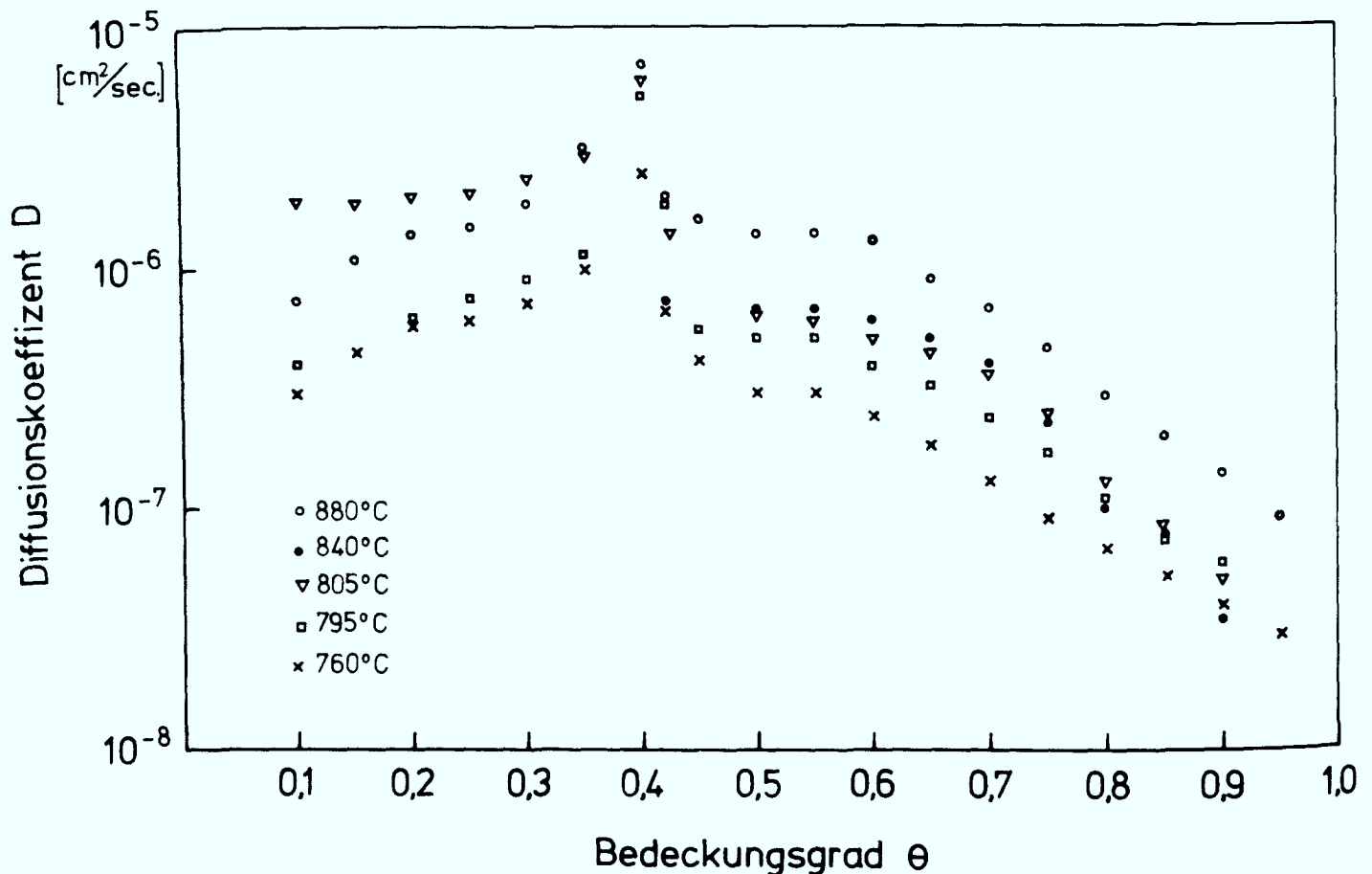


Abb.6.12: Diffusionskoeffizienten als Funktion des Sauerstoff-Bedeckungsgrades. Die Aktivierungsenergie ΔQ für den Oberflächendiffusionsprozeß entnimmt man der Arrhenius-Beziehung Gl. 2.18. In der Auftragung von $\ln D$ über $1/T$ (s. Abbildung 6.13) erhält man ΔQ aus der Steigung der Geraden.

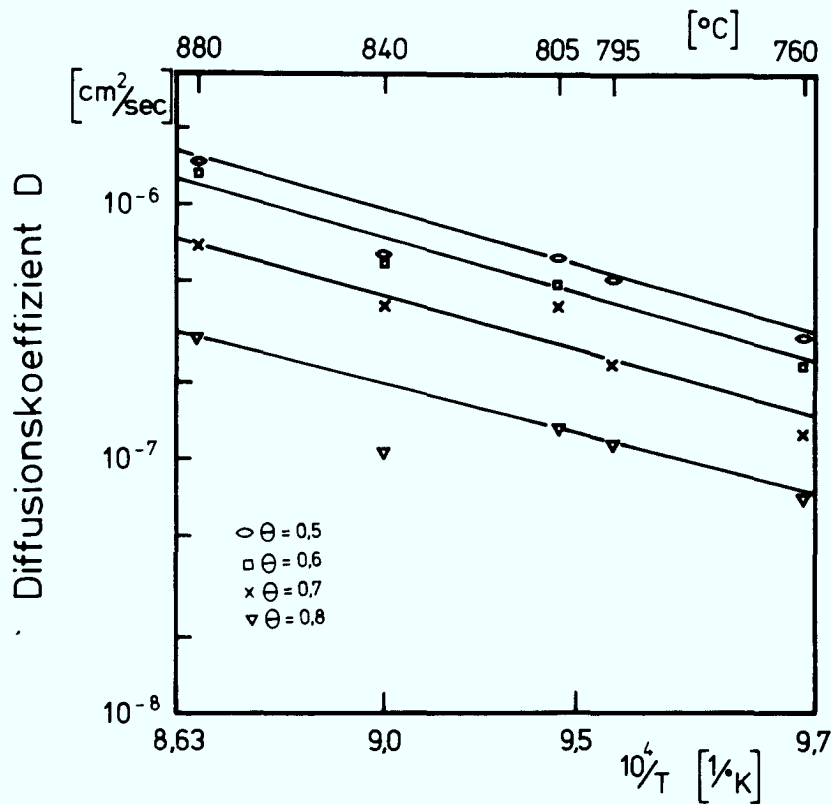


Abb. 6.13: Diffusionskoeffizienten als Funktion von $1/T$ (Arrhenius-Beziehung)

Durch 6.7 wird der Nullpunkt des Systems festgelegt, der mit der Stufe übereinstimmt. Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich deshalb der Ort der Stufe nachträglich aus dem Diffusionsprofil ermitteln. Gl. 6.6 ist zwar keine Lösung der Gl. 2.9 für $C(x)$, sie liefert aber einen Ausdruck für $D(C)$. Das Integral und die Ableitung in Gl. 6.6 lassen sich numerisch oder graphisch aus den experimentell bestimmten Konzentrationsprofilen $C(x)$ bestimmen. Alle Meßkurven wurden gemäß diesem nach Boltzmann-Matano benannten Verfahren mit dem Computer ausgewertet.

Die in Form von 60-120 Meßpunkten in den Computer eingegebene Meßkurve wurde zunächst nach dem Fourier Verfahren zerlegt. Für die mit Hilfe der Fourier-Koeffizienten analytisch dargestellten Kurve wurde anschließend der Nullpunkt, d.h. die Lage der Stufe berechnet. Nach einer Integration und Differentia-

tion entsprechend Gl. 6.6 wurden die berechneten Diffusionskoeffizienten von einem Plotter graphisch dargestellt. Die in Abbildung 6.12 wiedergegebenen Diffusionskoeffizientenwerte sind Mittelwerte aus den 3 bis 6 Diffusionsprofilen, die bei einer Temperatur gemessen wurden.

Der Verlauf von $D(C)$ im Bereich $\theta < 0,4$ ist aus den bereits angedeuteten Gründen mit einem größeren Fehler behaftet. An den Enden des Diffusionsprofils, d.h. in der Nähe der Randwerte, sind die Diffusionskoeffizienten der Unsicherheit des Produktes

$$\left(\frac{dx}{dC'} \right) \cdot \int_{C_0}^C x dC'$$

entsprechend ungenau.

Der nahezu parallele Verlauf des Diffusionskoeffizienten für verschiedene Temperaturen (Abbildung 6.13) läßt schon erkennen, daß die Aktivierungsenergie im Meßbereich ($0,45 < \theta < 0,9$) nahezu konzentrationsunabhängig ist. Man erhält Werte zwischen 24,2 Kcal und 30,08 Kcal und einem Mittelwert von $27,3 \pm 2$ Kcal. Aus den Ordinaten der Kurven in Abbildung 6.13 lassen sich die präexponentiellen Faktoren D_0 berechnen: es ergeben sich Werte zwischen $D_0 = 0,02$ und $D_0 = 0,38$ für $0,4 < \theta < 0,9$. Mit dem berechneten Mittelwert: $Q = 27,3 \pm 2$ Kcal läßt sich der Diffusionskoeffizient für die $[1\bar{1}0]$ -Richtung der $W(110)$ -Ebene im Bereich $0,5 < \theta < 0,9$ durch die folgende Formel darstellen:

$$D(C) = D_0(C) \exp (- 27,3 \text{ Kcal}/RT)$$

7. Diskussion der Ergebnisse

7.1 Modell für das Verhalten von O auf W (110)

Bei den Untersuchungen des Systems Sauerstoff auf Wolframeinkristallflächen nimmt die W(110) Ebene eine besondere Stellung ein. Während bei den anderen Flächen die Übereinstimmung der Ergebnisse verschiedener Autoren verhältnismäßig gut ist, differieren die Resultate bei der (110) Ebene in hohem Maße. Das ist ein Grund, weswegen gerade diese Fläche so häufig und mit den unterschiedlichsten Methoden untersucht wurde. So wurden LEED /27-31/, RHEED /32/, AES /26,28,32/, Austrittsarbeitsmessungen /26,28,29,33,34/, UPS /35/, Ellipsometrie /36/, ESD /26,37,38/, FEM, FIM /33,39,40,41/ und thermische Desorption /42,43/ zur Charakterisierung des Systems herangezogen. Das experimentell gefundene Verhalten von O auf W(110) läßt sich durch ein "Inselbildungs"-Modell sowie mehrere Adsorptionsmodelle beschreiben. Durch den Vergleich von gemessenen und gerechneten LEED-Intensitäten /25,54/ konnten in jüngster Zeit diejenigen Adsorptionsmodelle ausgeschlossen werden, die eine Umlagerung (Rekonstruktion) der Oberfläche annehmen. Aus diesem Grunde soll neben dem Modell der "Inselbildung" nur dasjenige Adsorptionsmodell, das keine Umlagerung annimmt, kurz vorgestellt werden.

Modell zur "Inselbildung"

Nach Tracy und Blakely /29/ wird in diesem Modell angenommen, daß molekularer Sauerstoff bei Zimmertemperatur physisorbiert wird und an die Ränder von vorher aus chemisorbierten Atomen gebildeten Inseln diffundiert. Solange der Abstand $2s$ zwischen den Inseln kleiner ist als die Diffusionslänge L d.h. für $\theta \lesssim 0,2$ sind die Inseln im wesentlichen getrennt voneinander. L ist hier definiert durch den Gl. 2.16 ähnlichen Ausdruck: $L = \sqrt{2Dt}$. Atome, die sich in einem Abstand $\leq L$ vom Inselrand entfernt adsorbiert werden, können an den Inseln angelagert werden. Die von den Autoren gemessene Haftwahrscheinlichkeit ist proportional zu $\sqrt{\theta}$, also proportional der Länge der Inselränder. Es liegt ungestörtes Inselwachstum vor. Im Bereich $\theta \gtrsim 0,2$ wird jedoch $2s \sim L$ und die Haftwahrscheinlichkeit bleibt konstant.

Die Inseln beginnen sich zu vereinigen. Diese von Tracy et al. angegebene Abhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit vom Bedeckungsgrad konnte weder von Niehus /24/ noch in dieser Arbeit bestätigt werden.

Adsorptionsmodell

Bei diesem zuerst von Bauer /44/ vorgeschlagenen Modell wird angenommen, daß Sauerstoff auf der W-Fläche gebunden wird. Die Adsorptionsplätze bilden dabei eine Reihenstruktur, so daß bei einem Bedeckungsgrad von $\theta = 0,5$ die Oberfläche mit Sauerstoffatomreihen bedeckt ist, zwischen denen jeweils eine Reihe frei bleibt. Die im LEED-Bild als $p(2 \times 1)$ erkennbare Struktur baut sich wie neuere LEED-Intensitätsmessungen /25,56/ gezeigt haben entsprechend Abbildung 7.1a auf. In einer Arbeit von Engel, Niehus und Bauer /26/ wird dieses Modell auf den Bereich $0,1 < \theta < 0,5$ (bei Zimmertemperatur) eingeschränkt. Bei kleinerer Bedeckung ($\theta \leq 0,1$) finden die Autoren eine Abnahme der Austrittsarbeit bei Sauerstoffadsorption und führen dies auf eine Rekonstruktion (Umlagerung) in der Oberfläche zurück.

Für den Bereich $\theta \leq 0,5$ lassen sich die gewonnenen Ergebnisse folgendermaßen zusammenfassen: bei 300°K adsorbiert O mit einem mittleren Haftkoeffizienten von 0,3. Er ist bei kleinen Bedeckungen nahezu konstant und fällt bei $\theta = 0,5$ auf sehr

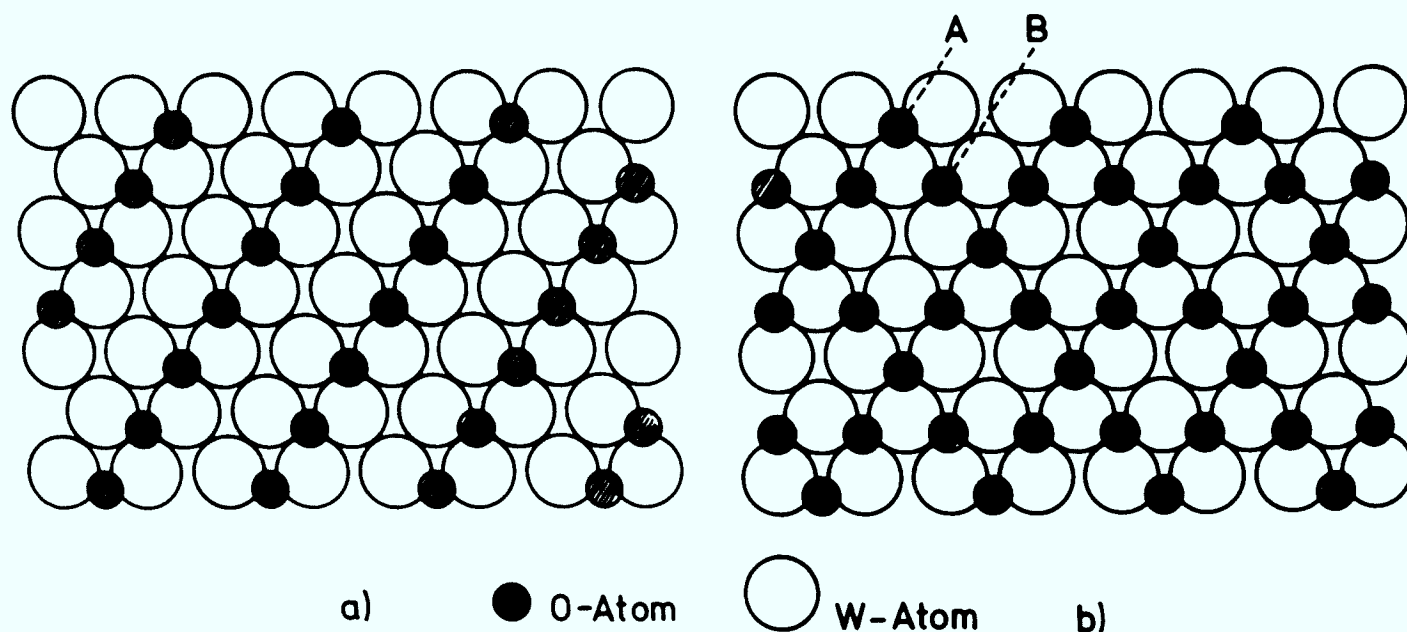


Abb. 7.1: Adsorptionsmodell (Aufsicht)
a) für $\theta = 0,5$ b) für $\theta = 0,75$

kleine Werte ab. Die Austrittsarbeit nimmt mit zunehmender Bedeckung zu; im Bereich $0,15 < \theta < 0,5$ besteht eine nahezu lineare Abhängigkeit. Beim Heizen der mit θ bedeckten Probe wird nur θ als Desorptionsprodukt beobachtet.

Für den Bereich $\theta > 0,5$ gibt es wesentlich weniger Untersuchungen. Ein Grund dafür ist der übereinstimmend beobachtete sehr kleine Haftkoeffizient, welcher eine saubere Monolagenbedeckung sehr erschwert. In diesem Bereich wird die Adsorption als aktivierter Prozeß /38/ beschrieben.

7.2 Diskussion der Haftkoeffizienten

In Tabelle I sind die zu einigen Bedeckungen gehörenden Begasungsraten und die Haftwahrscheinlichkeiten nach Angaben verschiedener Autoren eingetragen. Die Haftwahrscheinlichkeiten S_0 liegen abgesehen von der Angabe bei Germer und May zwischen 0,2 und 0,45. Übereinstimmend liegt der Haftkoeffizient S für $\theta > 0,5$ etwa bei 0,003. Diese Werte werden durch die vorliegende Untersuchung erneut bestätigt. Bei $\theta = 0,5$ wird von allen Autoren ein starker Abfall von S beobachtet. Betrachtet man diesen Wert des Bedeckungsgrades als eine Art "Eichpunkt", so läßt der Verlauf von S in Abbildung 6.2 den Schluß zu, daß der Fehler in der Angabe des Bedeckungsgrades weniger als 10% beträgt.

Die Haftwahrscheinlichkeit für Chemisorption von zweiatomigen Molekülen kann durch den Ausdruck

$$s \sim \frac{z \cdot (1-\theta)^2}{z - \theta}$$

wiedergegeben werden /34,57/. z gibt die Zahl der ein Atom umgebenden Nachbarn an. Unter Berücksichtigung der Tatsache daß die Haftwahrscheinlichkeit bei $\theta = \frac{1}{2}$ vernachlässigbar klein wird, erhält man im System O_2 auf W(110):

$$s \sim \frac{4(1-2\theta)^2}{4-2\theta}$$

Tabelle I

$\theta = 0,5$	$\theta = 0,75$	$\theta = 1$	Methode	S_0	$S(\theta > 0,5)$	Autoren
1,6 L	160 L	> 300 L	LEED	1	0,0034	L.H. Germer, J.W. May (27) 1966
		> 20000 L	Ret. Pot.			T.E. Madey, J.T. Yates (54) 1967
5 L		600 L	LEED	0,2/0,4		J.J. Carroll, A. Melmed (36) 1969
5,8 L			LEED	$\sim \sqrt{\theta} (\theta < 0,2)$		J.C. Tracy, J.M. Blakely (29) 1969
6 L	25 L	250-500 L	AES	0,23		R.G. Musket, J. Ferrante (61) 1970
		7 L (50°K)	FEM	0,35		C. Kohrt, R. Gomer (43) 1970
20 L			LEED	0,25	0,003	B.J. Hopkins, C.B. Williams, P.C. Wilmer (30) 1971
6 L		> 200 L	Photoem.			J.M. Baker, D.E. Eastman (35) 1973
2 L			RHEED			Matysik (32) 1973
			AES	0,43		H. Niehus (24) 1975
4,2 L	60 L		AES	$\leq 0,46$	0,003	diese Arbeit: 1975

Angaben verschiedener Autoren für die Haftwahrscheinlichkeiten $S_0 (\theta < 0,5)$ und $S(\theta > 0,5)$ sowie die, für bestimmte Bedeckungsgrade notwendigen Begasungsraten.

Der in Abbildung 6.2 wiedergegebene Verlauf von S stimmt damit nicht überein. Die wesentliche Voraussetzung zur Berechnung des Ausdrucks ist eine Chemisorption von Molekülen an statistisch verteilten freien Oberflächenplätzen. Da im System O_2 auf $W(110)$ jedoch bei $\theta = \frac{1}{2}$ ein stark geordneter Zustand vorliegt, ist eine Übereinstimmung auch nicht zu erwarten. Der gemessene Verlauf von S stimmt dagegen qualitativ gut mit berechneten Haftwahrscheinlichkeiten überein, bei denen dissoziative Adsorption in Zusammenhang mit einem "precursor state" angenommen wird /60/. Danach wird in der ersten Adsorptionsstufe ein Sauerstoffmolekül physisorbiert (precursor state). Es diffundiert mit einer Lebensdauer τ auf der Oberfläche, um dann zu desorbieren, oder - wenn es ein Paar noch freier benachbarter Oberflächenplätze findet - zu dissoziieren.

Der auf der atomar aufgerauhten Fläche gemessene Haftkoeffizient wird auf Grund der reichlich vorhandenen Kantenplätze am Anfang der Begasung wesentlich größer sein als auf einer glatten Fläche. Es kann mit einem Wert von $S_0 \approx 1$ gerechnet werden. Dies erscheint sinnvoll, da auch der Haftkoeffizient S_0 von aufgedampften Wolframfilmen /58/ sowie der Haftkoeffizient der im Verhältnis zur $W(110)$ -Fläche "rauen" $W(100)$ -Fläche einen Wert von $S_0 \approx 1$ hat /59/. Wegen der durch die aufgedampften W-Atome gestörten $p(2 \times 1)$ Struktur kann die Haftwahrscheinlichkeit S auch im Bereich $\theta > 0,5$ beträchtlich über dem entsprechenden Wert für die glatte Fläche liegen.

Die Angaben über die zum Erreichen der Sättigung notwendigen Begasungsraten sind unter anderem wegen der verschiedenen Nachweismethoden für den Bedeckungsgrad und wegen des kleinen Haftkoeffizienten ($\theta > 0,5$) bei den einzelnen Autoren recht unterschiedlich. Sie reichen von 7 L (bei 70°K) /43/ bzw. 250 L (300°K) /33/ bis zu 20000 L (300°K) /54/. Wegen der für hohe O_2 -Bedeckung verwendeten W-Aufdampftechnik lassen sich die in dieser Arbeit gewonnenen Raten nicht mit denjenigen anderer Autoren vergleichen; sie dienen nur der Eichung in Bezug auf die Austrittsarbeit.

Die in 6.1 erwähnte Verminderung des W Augersignals um ca 10% und das entsprechende Anwachsen des O-Signals nach dem Tempern der Probe läßt sich mit einer Umordnung an der Oberfläche erklären: Vor dem Tempern können kleine Gebiete existieren, wo W auf bereits gebildeten W-Inseln adsorbiert. Während des Temperns können die aufgedampften W-Atome an natürliche W-Stufen und Fehlstellen des W-Kristalls laufen bzw. selbst Inseln bilden und damit den O-Atomen erlauben, eine mehr oder weniger zusammenhängende glatte monoatomare Schicht zu bilden. Bei reiner W-Adsorption (ohne Sauerstoff) wurde dieser Mechanismus von Besocke /23/ untersucht und ausführlich diskutiert. Berücksichtigt man die geringe Austrittstiefe der Augerelektronen von ca 5-10 AE bei 250 - 500 eV /47/, so sollten die Atome einer glatten Sauerstoffschicht an der Oberfläche ein größeres Augersignal ergeben, als die gleiche Anzahl O-Atome in einer rauhen Schicht. Entsprechendes gilt im umgekehrten Sinne für das W-Signal.

7.3 Diskussion der Austrittsarbeit

In Tabelle II sind die aus der Literatur entnommenen Austrittsarbeitswerte bei verschiedenen Bedeckungsgraden eingetragen. Zwischen den einzelnen Werten sind große Unterschiede zu erkennen. Dort wo Austrittsarbeitswerte bei $\theta = 0,5$ und der Sättigung vorhanden sind, zeigt sich, daß für das Dipolmoment μ des Sauerstoffs

$$\mu_{\theta < 0,5} \leq \mu_{\theta \geq 0,5}$$

gilt. Die aus Abbildung 6.3 gewonnenen Werte:

$$\mu_{\theta < 0,5} = 0,037 \text{ D} \quad \text{und} \quad \mu_{\theta > 0,5} = 0,485 \text{ D}$$

bestätigen diese Tatsache. Im Gegensatz zu einigen Autoren /26/ wurde bei kleinen Bedeckungen kein Minimum der Austrittsarbeit gefunden. Die Erniedrigung der Austrittsarbeit nach dem Tempern der gasbedeckten Probe, wie es bei dieser Untersuchung

Tabelle II

Austrittsarfsänderung bzw.
Austrittsarfsarbeit in eV bei

$\theta = 0$	$\theta = 0,5$	$\theta \geq 1$	Methode	Temperatur	Autoren
5,11 eV		1,15	Kelvin	300°K(?)	B.J. Hopkins, K.R. Pender (52) 1966
5,9		1,0	FEM	78°K (Probe 78°K)	A.E. Bell, L.W. Swanson, L.C. Cronser (41) 1967
		1,7	FEM	(Probe 1000°K)	" " " " "
	0,29	0,8	Ret.Pot.	300°K	V.S. Ageikin, Y.G. Ptushinskii (46) 1967
	0,7	1,28	Ret.Pot.	(Probe 1060°K)	
			Kelvin	300°K	J.C. Tracy, J.M. Blakely (29) 1969
		1,24	FEM	90°K	C. Workowski, J. Czyzewski (53) 1969
		0,85	Ret.Pot.	300°K	J.P. Zingermann, V.A. Ischuk (38) 1965
		1,2	Ret.Pot.	300°K	T.E. Madey, J.T. Yates (54) 1967
5,7		0,6	FEM	100°K	T. Engel, R. Gomer (33) 1969
5,17	0,42	0,85	Kelvin	300°K	B.J. Hopkins, C.B. Williams, P.C. Wilmer (30) 1970
	0,42	0,42	Kelvin	80°K	C.J. Workowski (53) 1972
		1,22	FEM	90°K	H. Niehus (24) 1975
	0,2-0,24		Kelvin	300°K	diese Arbeit: 1975
	0,23	1,36	Kelvin	300°K	

Angaben verschiedener Autoren über die Grundaustrittsarfsarbeit der W(110)-Fläche und die Austrittsarfsänderungen bei bestimmten Sauerstoffbedeckungsgraden.

beobachtet wurde (s. Abbildung 6.1), ist aus der Literatur z.B. vom System N_2 auf W(210) /49/ bekannt. In beiden Fällen kann als Erklärung eine mit der Temperatur zunehmende Ordnung der Struktur angenommen werden. Im System N_2 auf W(210) beobachteten die Autoren /49/ die Änderung der Ordnung direkt mit Hilfe von LEED. Die Zunahme der Ordnung macht, ähnlich wie im Falle W auf W (s. Abschnitt 5.4), die Austrittsarbeitsänderung bis zu einem gewissen Grade rückgängig.

Um den Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Austrittsarbeitsänderung (Abb. 6.3) und der Struktur der O-Atome auf der W(110) Fläche detaillierter aufzuzeigen, ist es notwendig, auf die bisher mit LEED gewonnenen Strukturdaten näher einzugehen. Die LEED Bilder verschiedener Autoren stimmen recht gut überein. Für die folgende Darstellung werden die von Germer /27/ veröffentlichten Beobachtungen herangezogen.

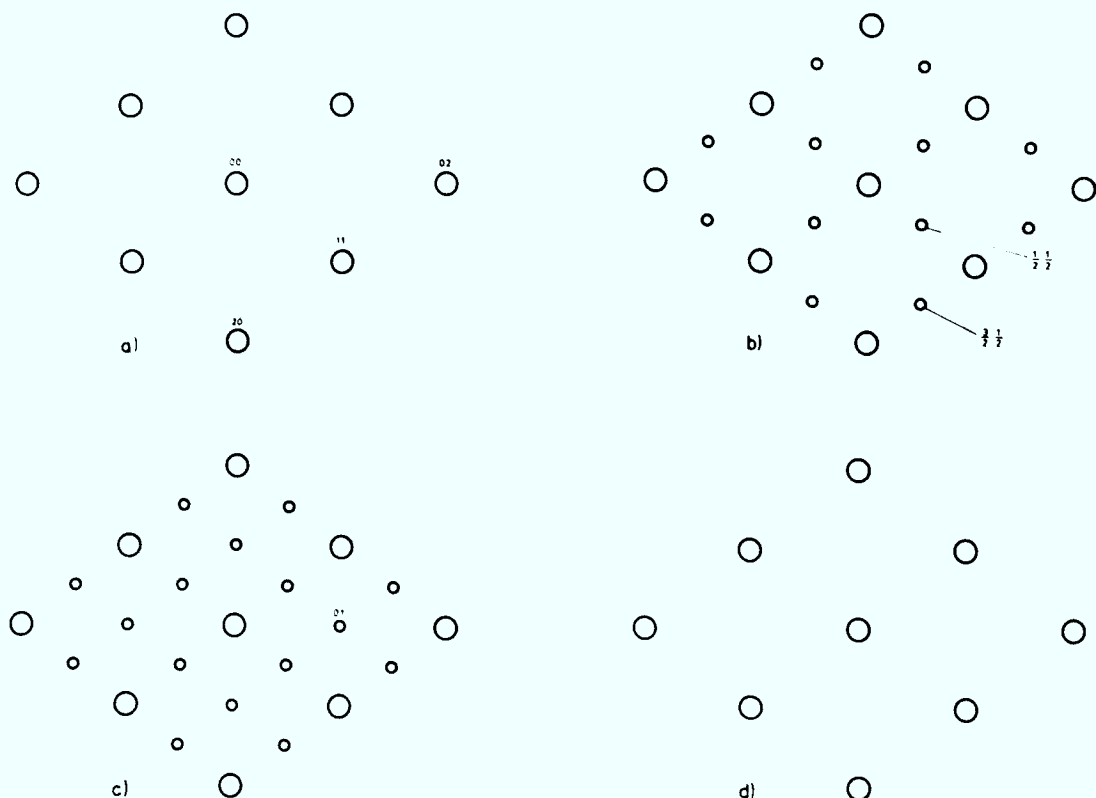


Abb. 7.2: LEED-Bilder der Grundstrukturen

a) $\theta = 0$, b) $\theta = 1/2$, c) $\theta = 3/4$, d) $\theta = 1$

Nach dem Tempern auf 1300°K ergeben sich verschiedene LEED-Bilder:

Bereich $0 \leq \theta \leq 0,5$: Ausgehend von der $p(1 \times 1)$ -Struktur (s. Abbildung 7.2a) bei $\theta = 0$ erscheint mit zunehmender Bedeckung die $p(2 \times 1)$ Struktur (s. Abbildung 7.2b), sie ist bei $\theta = 0,5$ voll ausgebildet und die Folge einer Atomanordnung wie sie in Abbildung 7.1 dargestellt wurde. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität in den Zusatzreflexen $(1/2, 0)$ in dem Maße ab, in dem die Zahl und Größe der Inseln abnimmt. Bei $1000\text{--}1200^{\circ}\text{K}$ sind aber noch 10-15% der bei 300°K gemessenen Intensität in den Reflexen vorhanden /25,26,27/.

Bereich $0,5 \leq \theta \leq 1$: Bei $\theta = 0,75$ erscheint eine Koinzidenzstruktur im LEED-Bild, deren Grundreflexe eine $p(2 \times 2)$ Struktur darstellen (s. Abb. 7.2c). Man kann diese Grundstruktur so deuten, daß neben den bei $\theta = 0,5$ bereits vollständig gefüllten Reihen nun die bei $\theta = 0,5$ leeren Reihen zur Hälfte besetzt sind, wie es Abbildung 7.1b zeigt. Auf Grund der großen Einheitsmasche der Koinzidenzstruktur müssen die O-Atome zusätzlich noch etwas gegenüber dem Wolframgitter verzerrt sein. Während im Bereich $\theta = 0$ bis $0,5$ angenommen werden kann, daß das Auffüllen der Reihen A (in Abb. 7.1a) kontinuierlich erfolgt, ist dies beim Auffüllen der Reihen B (in Abb. 7.1b) im Bereich $\theta = 0,5$ bis 1 nicht der Fall, da hierbei die bei $\theta = 0,75$ beobachtete Zwischenstruktur (s. Abb. 7.2c) eingenommen wird.

Bei der Sättigung der $W(110)$ Fläche mit Sauerstoff erscheint als LEED-Bild eine der $p(1 \times 1)$ Struktur ähnliche Koinzidenzstruktur. Sie läßt sich auf eine Anordnung zurückführen, bei der die Sauerstoff-Atome ungefähr auf den entsprechenden Wolframgitterplätzen sitzen, jedoch (wegen der großen Einheitsmasche der Koinzidenzstruktur von $152 \text{ \AA} \times 71 \text{ \AA}$) zusätzlich geringfügig verschoben sind. Die Intensitäten der Koinzidenzreflexe ändern sich zwischen $\theta = 0,97$ und $\theta = 1,05$ nur noch schwach.

Im Folgenden soll untersucht werden, ob die aus den LEED-Bildern erhaltenen Strukturmodelle in den einzelnen Bereichen mit dem Verhalten der Austrittsarbeit korreliert werden können.

Bereich $0 \leq \theta \leq 0,5$:

Im Anfangsstadium der Begasung müssen die einzelnen Atome in Form von Adatomen mit dem Dipolmoment μ_a , auf der Oberfläche gebunden sein. Das Erscheinen der $p(2 \times 1)$ Struktur im LEED Bild läßt auf das Wachstum von Inseln mit dieser Struktur schließen. Den zu den Inseln gehörenden Atomen kann man ein Dipolmoment μ_i zuschreiben. Die temperaturabhängige Messung der Intensitäten von LEED-Reflexen /26,29/ zeigt jedoch, daß es neben den zu Inseln gehörenden Atomen auch noch einzelne Adatome auf der Oberfläche gibt. Bei $\theta = 0,5$ ist die $p(2 \times 1)$ Struktur voll ausgebildet, d.h. die Inseln sind zu einer geschlossenen Schicht zusammengewachsen. Beide Arten von Atomanordnungen sind mit ihren jeweiligen Dipolmomenten die Ursache für die gemessene Austrittsarbeitsänderung. Mit den beiden Randbedingungen:

$0 < \theta \ll 0,5$: es existieren nur Adatome und keine Inseln

$\theta = 0,5$: es existieren keine Adatome, sondern nur Inselatome

läßt sich folgender Zusammenhang zwischen Adatomen und Inselatomen formulieren:

Aus der Anzahl der in Inseln gebundenen Atome n_i (mit dem Dipolmoment μ_i) ergibt sich der Bedeckungsgrad $\theta_i = n_i/N_o$. Entsprechend folgt bei n_a Adatomen (mit dem Dipolmoment μ_a) ein Bedeckungsgrad $\theta_a = n_a/N_o$. Da die Gesamtzahl der adsorbierten Atome $n = n_a + n_i$ ist, gilt:

$$\theta = \theta_i + \theta_a$$

Unter Verwendung von Gl. 3.4 erhält man:

$$\Delta\phi[\text{eV}] = 4 \cdot \pi \cdot 300 \cdot N_o \cdot (\theta_i \cdot \mu_i + \theta_a \cdot \mu_a) \quad [\text{Volt}]$$

Die bereits genannten Randbedingungen:

$$\frac{d(\Delta\phi)}{d\theta} \left(\begin{array}{l} \theta_i=0 \\ \theta=0 \end{array} \right) = 4 \cdot \pi \cdot 300 \cdot N_o \cdot \mu_a$$

und

$$\Delta\Phi \left(\begin{matrix} \theta_a=0 \\ \theta=0,5 \end{matrix} \right) = \theta \cdot N_O \cdot 4 \cdot \pi \cdot 300 \cdot \mu_i$$

ergeben aus der Abbildung 6.3 die Werte $\mu_a = 0,03$ D und $\mu_i = 0,074$ D. Damit wird

$$\theta_a = \frac{\theta \cdot \mu_i - \Delta\Phi / (4 \cdot \pi \cdot 300 \cdot N_O)}{\mu_i - \mu_a}$$

Der Verlauf von θ_a und $\theta_i = \theta - \theta_a$ ist in Abbildung 7.4 als Funktion von θ eingetragen, wobei berücksichtigt wurde, daß die mit $n = N_O/2$ Atomen besetzte Fläche die $p(2 \times 1)$ Struktur bei $\theta = 0,5$ bildet.

Während die Atome bis zu $\theta = 0,1$ fast ausschließlich als Ad-atome vorliegen, wächst θ_i von etwa $\theta = 0,2$ auf Kosten von θ_a stark an. Bei $\theta = 0,37$ sind ebensoviel Atome als Adatome wie als Inselatome gebunden.

Diese Ergebnisse sind mit denjenigen von Tracy /29/ und Engel /26/ in guter Übereinstimmung. Nach dem bereits in Abschnitt 7.1 kurz erläuterten Inselmodell beginnen sich die In-

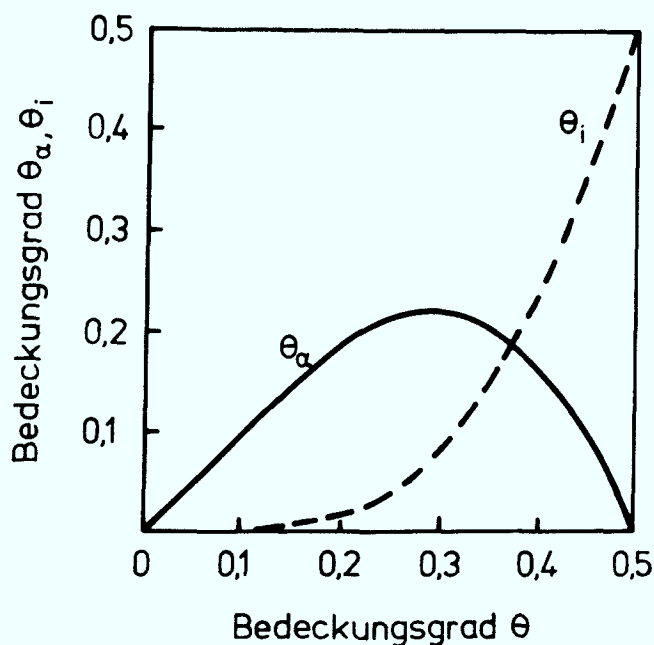


Abb. 7.3: Bedeckungsgrad θ_a und θ_i als Funktion von θ

seln von einem Bedeckungsgrad $\theta = 0,2$ an zu vereinigen. Engels Messungen ergaben, daß bei $\theta = 0,1$ nur 25% des Sauerstoffs in Inseln gebunden sind. Bei $\theta = 0,25$ hat die Verschmelzung der Inseln bereits begonnen. Inselatome werden also im Bereich $\theta > 0,2$ den wesentlichen Anteil der Austrittsarbeitserhöhung verursachen.

Eine weitere Stützung der Vorstellungen über den Zusammenhang zwischen Austrittsarbeitsänderung und Oberflächenstruktur ergibt sich, wenn das anschauliche Modell über die Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Oberflächenstruktur von Smoluchowski /46/ auf das System O auf W angewandt wird. Smoluchowski unterscheidet zwei Fälle: Das "spreading" beschreibt eine Elektronendichterelaxation senkrecht zur Oberfläche. Das daraus resultierende Dipolmoment ist so gerichtet, daß sich die Austrittsarbeit erhöht.

Beim "smoothing" erfolgt die Elektronendichterelaxation parallel zur Oberfläche in die "Löcher" der positiven Ladungsverteilung. Das resultierende Dipolmoment führt zu einer Austrittsarbeitserniedrigung und tritt vor allem bei "offenen" Oberflächenstrukturen auf.

Beim System O auf W(110) läßt sich der Verlauf der Austrittsarbeit als Funktion des Bedeckungsgrades mit den Vorstellungen von Smoluchowski deuten, wenn man für $\theta = 0,5$ die Reihenstruktur annimmt. Danach muß für die offene Reihenstruktur bei $\theta = 0,5$ ein starker "smoothing" Effekt vorhanden sein. D.h. die Elektronendichte wird zu einem gewissen Grad über die nicht von O-Atomen besetzten Adsorptionsplätze ausgeschmiert. Bei zusätzlicher Sauerstoffadsorption wird dieser "smoothing" Effekt verschwinden, die Fläche wird immer "glatter". Nach Smoluchowski ist aber ein Rückgang des "smoothing" gleichbedeutend mit einer Austrittsarbeitserhöhung. Neben diesem strukturellen Effekt erhöht sich die Austrittsarbeit außerdem durch die von den O-Atomen auf der Oberfläche gebildeten Dipolmomente. Diese Deutung ermöglicht es den steilen Anstieg der Austrittsarbeit durch die beiden, sich addierenden Effekte im Bereich $0,5 \leq \theta \leq 1$ zu verstehen.

Die Auswirkungen der Einebnung von Flächen auf die Austrittsarbeit lassen sich mit dem Modell von Smoluchowski in ganz analoger Weise bei der Sauerstoffadsorption auf einer W(112) Fläche zeigen. Die W-Atome der W(112) Ebene bilden eine offene Reihenstruktur. Wird Sauerstoff adsorbiert, dann werden die Atome am Anfang ($0 \leq \theta \leq 0,5$) so gebunden, daß sie die Täler zwischen den W-Reihen auffüllen /49/. Nach der oben erläuterten Vorstellung verringert sich dabei einmal das "smoothing", zum anderen kommt ein Dipolmoment der O-Atome hinzu. Entsprechend steigt die Austrittsarbeit am Anfang stark an. Das Dipolmoment der O-Atome beträgt dort $\mu = 0,42$ D. Von dem Bedeckungsgrad an, von dem an die Reihen aufgefüllt sind, d.h. die Fläche relativ "glatt" ist, bleibt bei weiterer O-Adsorption die Austrittsarbeit nahezu konstant. Die Interpretation der Änderung der Austrittsarbeit durch O-Adsorption auf der (110)-Fläche im Bereich $0,5 \leq \theta \leq 1$ läßt sich also folgerichtig auf die Austrittsarbeitsänderungen der (112)-Fläche im Bereich $0 \leq \theta \leq 0,5$ übertragen.

7.4 Diskussion des Diffusionsverhaltens

Als Orientierung für die Größenordnung des Diffusionskoeffizienten D der Oberflächendiffusion in dem untersuchten Temperaturbereich gilt als Erfahrungswert /48/: $10^{-7} < D < 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Die Frequenzfaktoren D_0 haben dabei Werte zwischen 1 und $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Die Oberflächendiffusion von Sauerstoff auf der W(110) Fläche wurde bisher nur von Gomer und Hulm /51/ mit der FEM-Technik untersucht. Die Autoren beobachteten ein unterschiedliches Diffusionsverhalten in 2 verschiedenen Bereichen:

- 1.) Für Bedeckungsgrade $\theta > 1$ und bei tiefen Temperaturen erfolgt die Diffusion so, daß physisorbierter Sauerstoff in einer zweiten oder in höheren Schichten auf der chemisorbierten unteren Schicht diffundiert. Die Aktivierungsenergie Q ist sehr niedrig und beträgt etwa 1 Kcal/mol.
- 2.) Für Bedeckungsgrade $0,3 < \theta < 1,0$ und im Temperaturbereich von 400-500°K diffundieren die chemisorbierten O-Atome auf

der Oberfläche. Die gemessene Aktivierungsenergie beträgt 24,8 Kcal/mol, der Frequenzfaktor hat einen Wert von $D_0 = 0,03$. Verwendet man diese Daten auch in dem höheren Temperaturbereich von 760°-880°C, so erhält man damit Diffusionskonstanten von $D \sim 6 \cdot 10^{-7} \text{ [cm}^2/\text{sec}]$.

Vergleicht man die in dieser Arbeit gemessenen Daten (s. Abbildung 6.13) mit den von Gomer /51/ angegebenen, so stellt man fest, daß sowohl der Wert für den Frequenzfaktor D_0 als auch der Wert der Aktivierungsenergie befriedigend übereinstimmen.

Die große Änderung des Wertes des Diffusionskoeffizienten, die zwischen $\theta = 0,4 - 0,5$ beobachtet wird, legt die Vermutung nahe, daß sich der Diffusionsmechanismus bei $\theta = 0,5$ ändert.

Da man auch bei hohen Temperaturen und einem Bedeckungsgrad von $\theta = 0,5$ mit kleinen Bereichen rechnen kann in denen eine $p(2 \times 1)$ Struktur vorliegt (s. Abschnitt 7.3), liegt es nahe anzunehmen, daß sich mit dem Auftreten dieser Struktur auch der Diffusionsmechanismus ändert. Der Einfluß dieser Struktur auf die Diffusion läßt sich abschätzen, wenn man den Entropie-term in Gl. 2.4 entsprechend ändert. Berücksichtigt man nämlich, daß den O-Atomen nur $N_0/2$ Plätze zur Verfügung stehen, so muß Gl. 2.4 umgeformt werden in:

$$\mu(x) = \mu_0 + kT \ln \cdot \frac{2\theta}{1-2\theta} \quad (7.1)$$

Setzt man diese Gleichung in Gl. 2.2 ein, so erhält man

$$J = - N_0 \cdot \bar{D} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x}$$

Ein Vergleich mit Gl. 2.7 ergibt:

$$\bar{D} = D/(1-2\theta)$$

(mit $0 \leq \theta \leq 0,5$)

(7.2)

Durch die Aufhebung der in Gl. 2.5 gemachten Näherung erhält man einen Diffusionskoeffizienten, der für $\theta \rightarrow 0,5$ stark ansteigt (s. Abb. 7.5). Hierbei wird allerdings vorausgesetzt, daß sich die O-Atome statistisch auf der Oberfläche verteilen können, wobei sie nur die durch die Reihenstruktur vorgegebenen Plätze einnehmen, ohne Inseln zu bilden.

In dem Maße, wie die tatsächlichen Verhältnisse der obigen Voraussetzung nahekomen, läßt sich der Anstieg des Diffusionskoeffizienten durch die Änderung des Entropieterms verstehen.

Während genauere Vorstellungen über den tatsächlichen Einfluß des Entropieterms noch nicht vorliegen, läßt sich der Grund für den Abfall des Diffusionskoeffizienten bei hohen Bedeckungen qualitativ verstehen:

Bei höheren Bedeckungen wird eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den Atomen wirksam, die eine weitere Zunahme der Adsorbatdichte erschwert. Diese Abstoßungskraft wird durch 2 experimentelle Ergebnisse belegt:

- 1.) Auf Grund der in Abschnitt 7.3 beschriebenen LEED-Strukturen muß man annehmen, daß während des Auffüllens der Reihen B (s. Abb. 7.1b) eine gewisse Abstoßung der Atome untereinander in diesen Reihen auftritt, die die regelmäßige Struktur bei $\theta = 0,75$ und Zimmertemperatur zur Folge hat.
- 2.) Aus Messungen von LEED-Intensitäten haben Buchholz et al. /25/ eine Energiedifferenz zwischen dem Zustand der Ordnung und dem der Unordnung ausgerechnet und erhalten hierfür einen Wert $\Delta E = 12 \text{ Kcal/mol}$. Dies bedeutet, daß für den Übergang eines Atoms aus einer bei $\theta = 0,5$ gebildeten Reihe (z.B. Reihe A in Abbildung 7.1b) eines geordneten Bereiches in eine noch leere, benachbarte Reihe die Energie ΔE aufgebracht werden muß.

Diese abstoßende Wechselwirkung wird je nach dem Grad der Ordnung bei niedrigeren oder höheren Bedeckungsgraden wirksam werden. Im Falle niedriger Temperaturen, wo im wesentlichen geordnete Bereiche vorliegen, wird sich der Einfluß der abstoßen-

den Wechselwirkung von Bedeckungsgraden $\theta > 0,5$ an zeigen, da erst bei weiterer Adsorption Oberflächenplätze zwischen den Reihen eingenommen werden müssen. Bei hohen Temperaturen, bei denen kleine geordnete und große ungeordnete Bereiche existieren, wird der Einfluß der Abstoßungskraft zwischen den Adsorbatatomen bereits bei Bedeckungsgraden $\theta < 0,5$ eine Rolle spielen.

Bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Temperaturen muß mit der Existenz sehr kleiner Inseln gerechnet werden, da nach einer Abschätzung von Buchholz et al. /25/ der Durchmesser der Inseln bei 600°C bereits nur ca 10 AE beträgt.

Um den Einfluß der abstoßenden Wechselwirkung auf den Diffusionskoeffizienten qualitativ zu erfassen, kann man folgende Abschätzung durchführen:

Man betrachtet den resultierenden Diffusionsstrom J , der sich entsprechend der Herleitung von Gl. 2.14 in Abschnitt 2.2 aus 2 Anteilen j_1 und j_2 zusammensetzt. j_1 stellt den Teilchenstrom in der einen Richtung (x), j_2 den in der entgegengesetzten Richtung ($-x$) dar. An einer gedachten Linie L senkrecht zur Flußrichtung kann der resultierende Teilchenstrom $J = j_1 - j_2$ wie folgt berechnet werden. Es ergibt sich für j_1 :

$$\left. \begin{aligned} j_1 &= \frac{1}{2} f \cdot \theta(-a) \cdot (1 - \theta(a)) \cdot (1 - \alpha \cdot \theta(3a)) \cdot N \\ \text{und für } j_2: \\ j_2 &= \frac{1}{2} f \cdot \theta(a) \cdot (1 - \theta(-a)) \cdot (1 - \alpha \cdot \theta(-3a)) \cdot N \end{aligned} \right\} \quad (7.2)$$

a ist die halbe Gitterkonstante in x -Richtung (s. Abb. 7.4) und $\theta(a)$ N die Zahl der O-Atome an der Stelle a . f stellt die Sprungfrequenz dar. α gibt den Einfluß der zweitnächsten Nachbarn auf den Diffusionsschritt eines Atoms von der Stelle $-a$ nach $+a$ wieder. α hat einen Wert zwischen 0 und 1. Während der Ausdruck $\theta(-a) (1 - \theta(a))$ besagt, daß ein Teilchen von $(-a)$ nach $(+a)$ nur dann dorthin springen kann, wenn der Platz an der Stelle $(+a)$ frei ist, wird durch den 3. Term in j_1 und j_2 der

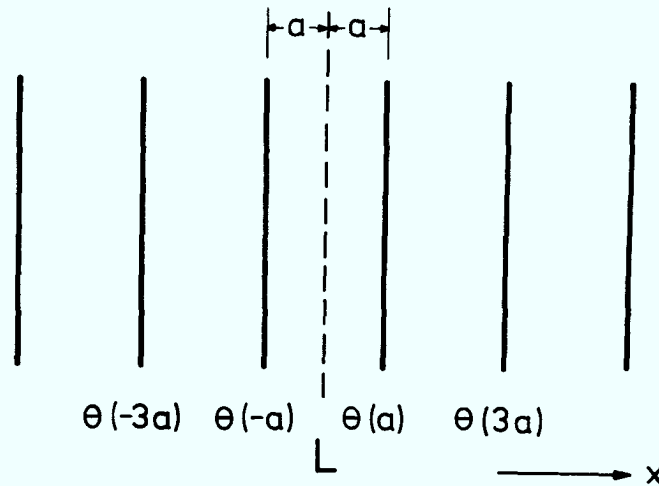


Abb. 7.4: Zur Ableitung der Diffusionsgleichung (7.1)

Einfluß des zweitnächsten Nachbarn auf die Sprungwahrscheinlichkeit berücksichtigt. $\alpha = 1$ bedeutet, daß der Sprung eines O-Atoms von der Stelle $-a$ nach $+a$ nicht erfolgt, wenn an der Stelle $+2a$ bereits ein O-Atom adsorbiert ist. α beschreibt also den oben beschriebenen Abstoßungseffekt. Setzt man $\theta(a) = \theta + \frac{d\theta}{dx} a$ und vernachlässigt die Beiträge der Form:

$$\left(\frac{d\theta}{dx}\right)^2 \cdot a^2$$

so erhält man den folgenden, von θ abhängigen Wert für den Diffusionskoeffizienten:

$$\bar{D} = D [1 + \alpha(2\theta - 1) \cdot (5 - 6\theta)] \quad 0,5 \leq \theta \leq 1 \quad (7.3)$$

In Abbildung 7.5 ist diese Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Bedeckungsgrad für verschiedene Werte α eingetragen. In dieser Darstellung wurde der Abstoßungseffekt von einem Bedeckungsgrad $\theta = 0,5$ an berücksichtigt. Bei hohen Temperaturen dürfte sich die Abstoßung bereits bei etwas niedrigeren Bedeckungsgraden bemerkbar machen. Dies hat aber auf den qualitativen Verlauf des Diffusionskoeffizienten als Funktion der Bedeckung keinen Einfluß. Der Abfall des Diffusionskoeffizienten läßt sich unabhängig davon durch die abstoßende Wechselwirkung verstehen.

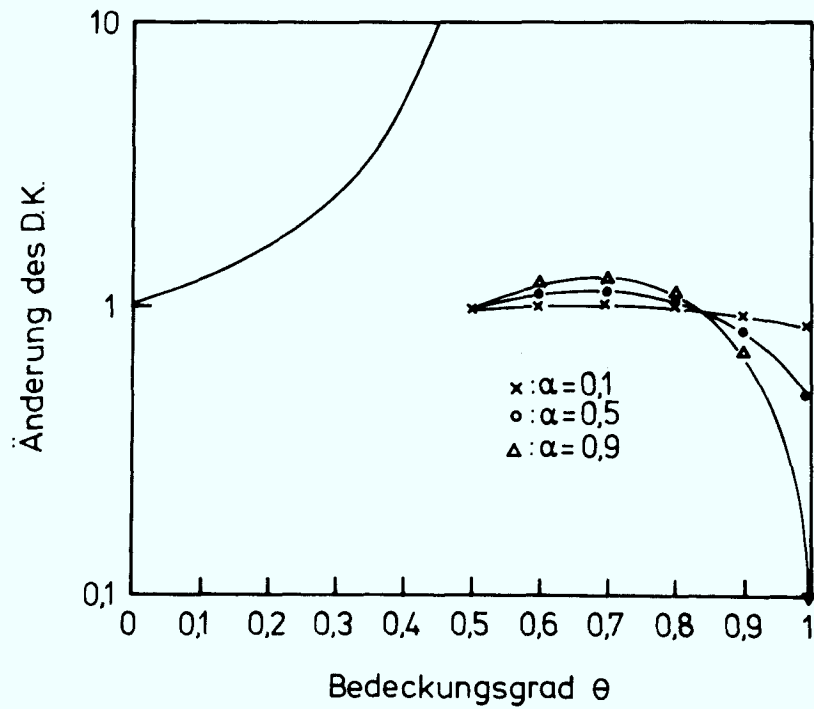


Abb. 7.5: Änderung des Diffusionskoeffizienten als Funktion des Bedeckungsgrades nach Gl. 7.1 und Gl. 7.2

Die Messung des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten erlaubt somit eine zusätzliche Charakterisierung des Adsorbatsystems.

8. Zusammenfassung

Neben den bekannten Oberflächenanalysenverfahren (z.B. LEED, AES) stellt die Diffusion von Gasen auf Metalloberflächen eine zusätzliche Möglichkeit zur Charakterisierung von Adsorptionssystemen dar. Die für diesen Zweck entwickelte modifizierte Schwingkondensatormethode ist im Gegensatz zu bisherigen Methoden in der Lage, konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Die bezüglich der Oberfläche zerstörungsfreie Messung stellt einen besonderen Vorteil der Methode dar. Das auf das Oberflächenpotential bezogene Auflösungsvermögen beträgt ca 0,02 eV. Das lokale Auflösungsvermögen von ca 50 μ ist, wie in Abschnitt 4.5 beschrieben noch verbesserungsfähig.

Die Schwingdrahtmethode eignet sich insbesondere für Adsorptionssysteme, die mit einer großen Austrittsarbeitsänderung verbunden sind. Von dieser Einschränkung abgesehen können alle Elemente untersucht werden, insbesondere lassen sich als Adsorbat auch Helium und der für viele Anwendungen wichtige Wasserstoff auf ihr Diffusionsverhalten untersuchen.

Am System O-W (110) wurde - unter Zuhilfenahme der Augerspektroskopie - eine beträchtliche Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gefunden. Zur Auswertung wurde die bisher auf die Volumendiffusion beschränkte Boltzmann-Matano Analyse herangezogen. Die Werte des Diffusionskoeffizienten reichen von $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ bis $9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ bei 880°C. Es zeigt sich in diesem Fall, daß sich Änderungen der Adsorptionsstruktur nicht nur in der Austrittsarbeit und dem Haftkoeffizienten, sondern auch im Diffusionskoeffizienten widerspiegeln. Da die Entropie als Ordnungsparameter explizit die Größe des Diffusionskoeffizienten mitbestimmt, eröffnen sich hier Möglichkeiten, Strukturänderungen und Ordnungsphänomene zu erforschen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Technische Physik der Kernforschungsanlage Jülich begonnen und im neugegründeten Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik fortgesetzt und beendet.

Herrn Prof. Dr. H. Ibach danke ich dafür, daß er mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte und sie durch kritische Diskussionen förderte.

Herrn Prof. Dr. E.A. Niekisch möchte ich für seine stete Unterstützung und klärende Diskussionen danken.

Für viele Anregungen und fruchtbare Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beitrugen, möchte ich mich bei Herrn Dr. H. Wagner bedanken.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn W. Müller für seine Assistenz bei der Durchführung der experimentellen Arbeit, Frau U. Müller für die sorgfältige Herstellung des Manuskriptes, sowie allen Mitgliedern des Instituts für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik für ihre stets freundliche Hilfsbereitschaft.

Literatur

1. M. Volmer und J. Estermann: Z. Phys. 7, 1, 13 (1921)
2. M. Volmer und S. Adhikari: Z. Phys. 35, 170 (1925)
3. M. Volmer: Trans. Farad. Soc. 28, 359 (1932)
4. M. Volmer: Kinetik der Phasenbildung, Steinkopff-Verlag, Leipzig (1939)
5. J.E. Lennard-Jones: Trans. Farad. Soc. 28, 333 (1932)
6. J.E. Lennard-Jones: Proc. Phys. Soc. (London) 49 (Extra Part), 140 (1937)
7. W. Kossel: Nachr. Ges. wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. 135 (1927)
8. J.N. Stranski: Z. phys. Chem. 136, 259 (1928)
9. H.P. Bonzel und N.A. Gjostein: in Molecular Processes on Solid Surfaces, McGraw-Hill Book Co., New York (1969)
10. P. Wynblatt and N.A. Gjostein: Surface Sci. 12, 109 (1968)
11. C. Kohrt und R. Gomer: J. Chem. Phys. 52, 3283 (1970)
12. J.C. Buchholz, G.C. Wang and M.G. Lagally: Surface Sci. 49, 508 (1975)
13. W.W. Mullins: J. Appl. Phys. 28, 333 (1957)
14. Everett: Trans. Farad. Soc. 46, 942 (1950)
15. W.A. Zisman: Rev. Sci. Instr. 3, 367 (1932)

16. J.C.P. Mignolet: Disc. Faraday Soc. 8, 326 (1950)
17. J.C.P. Mignolet: J. Chem. Phys. 20, 341 (1952)
18. E. Philippow: Grundlagen der Elektrotechnik, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig (1967)
19. R. Butz, B. Krahel-Urban und K. Mench: Rev. Sci. Instr. 44, 485 (1973)
20. R. Butz, B. Krahel-Urban, E. Preuss und D. Bruchmann: phys. stat. sol. 27, 205 (1975)
21. B. Krahel-Urban, R. Butz und E. Preuss: Acta Cryst. A29, 86 (1973)
22. R. Dorn, H. Lüth und H. Ibach: Surface Sci. 42, 583 (1974)
23. K. Besocke und H. Wagner: Phys. Rev. B 8, 4597 (1973)
24. H. Niehus: Diss. TU Clausthal (1975)
25. J.C. Buchholz und M.G. Lagally: Phys. Rev. Letters 35, 442 (1975)
26. T. Engel, H. Niehus und E. Bauer: Surf. Sci. 52, 237 (1975)
27. L.H. Germer und J.W. May: Surface Sci. 4, 452 (1966)
28. E. Bauer and G. Turner: Reports, NASA Contr. R-05-030-001 (1966-1969)
29. J.C. Tracy and J.M. Blakely: Surface Sci. 15, 257 (1969)
30. B.J. Hopkins, C.B. Williams and P.C. Wilmer: Surface Sci. 25, 633 (1971)

31. N. Avery: Surface Sci. 33, 107 (1972)
32. K.J. Matysik: Surface Sci. 38, 93 (1973)
33. T. Engel, R. Gomer: J. Chem. Phys. 52, 1832 (1970)
34. Y.P. Zingermann, V.A. Ischuk: Sov.Phys.-Sol. State 8, 728 (1966)
35. J.M. Baker, D.E. Eastmann: J. Vac. Sci. Techn. 10, 223 (1973)
36. J.J. Carrol, A. Melmed: Surface Sci. 16, 251 (1969)
37. T.E. Madey, J.T. Yates, D.A. King, C.T. Uhlander: J. Chem. Phys. 52, 5215 (1970)
38. Y.P. Zingermann, V.A. Ischuk: Sov.Phys.-Sol. State 7, 2078 (1965)
39. G.K.L. Cranston, J.S. Anderson: Surface Sci. 32, 397 (1972)
40. K.D. Rendulic: Surface Sci. 21, 401 (1970)
41. A.A. Bell, L.W. Swanson, L.C. Cranser: Surface Sci. 10, 154 (1968)
42. N.P. Vasko, Y.G. Ptushinskii, B.A. Chuinikov: Surface Sci. 14, 448 (1967)
43. C. Kohrt, R. Gomer: J. Chem. Phys. 52, 3283 (1970)
44. E. Bauer: Surface Sci. 5, 152 (1966)
45. J.W. May: Surface Sci. 18, 431 (1969)
46. V.S. Ageikin, Y.G. Ptushinskii: Ukrainian Phys. Journ. 13, 554 (1968)

47. J.C. Rivière: Contemp. Phys. 14, 513 (1973)
48. R. Smoluchowski: Phys. Rev. 60, 661 (1941)
49. J.C. Tracy, J.M. Blakely: in "The Structure and Chemistry of Solid Surfaces", Ed.: G.A. Somorjai, John Wiley (1969)
50. G.A. Somorjai: Principles of Surface Chemistry, Prentice Hall (1972)
51. R. Gomer, J.K. Hulm: J. Chem. Phys. 27, 1363 (1957)
52. B.J. Hopkins, K.R. Pender: Surface Sci. 5, 155 (1966)
53. C. Workowski, J. Czyzewski: Acta Physica Polonica 36, 1095 (1969)
54. T.E. Madey, J.T. Yates: Suppl. al Nuovo Cimento 5, 483 (1967)
55. C.J. Workowski: Acta Physica Polonica A42, 9 (1972)
56. M.A. Van Hove, S.Y. Tong: Phys. Rev. Letters 35, 1092 (1975)
57. B.M.W. Trapnell: Chemisorption (BSP London). (1955)
58. A.M. Horgan, D.A. King: Surface Sci. 23, 259 (1970)
59. T.E. Madey: Surface Sci. 33, 355 (1972)
60. D.A. King, M.G. Wells: Proc. Roy. Soc. London A 339, 245 (1974)
61. R.G. Musket, J. Ferrante: Journal of Vac. Sci. and Techn. 7, 14 (1970)