

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
GARCHING BEI MÜNCHEN

Unbesetzte elektronische Zustände
von adsorbierten Xenonfilmen

Unoccupied electronic energy levels
of adsorbed Xenon films

Wolfgang Jacob

IPP 9/67

Mai 1988

*Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über die
Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.*

Mai 1988

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die unbesetzten elektronischen Zustände von adsorbierten Xenon-Filmen mittels der winkelaufgelösten inversen Photoemission (IPE) untersucht. Dazu wurde Xenon bei Temperaturen unter 50 K auf reinen und alkalimetall-dotierten Ag(110)- und Pd(110)-Oberflächen kondensiert. Auf diesen Oberflächen wachsen fcc Xenon-Filme epitaktisch in (111)-Richtung auf. Die winkelaufgelösten IPE-Messungen an kristallinem Xe(111) zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit der Xenon-Bandstruktur. Die Unterkante des Xenon-Leitungsbandes liegt 0.5 eV unter dem Vakuum-Niveau, die Oberkante 1.2 eV darüber. Auf alkali-vorbelegten Oberflächen wurde ein Übergang von benetzendem zu nicht benetzendem Filmwachstum gefunden. Diese Ergebnisse wurden mittlerweile mit anderen Meßmethoden bestätigt.

Bei der Adsorption von Xenon auf Proben mit unterschiedlicher Austrittsarbeit wurde festgestellt, daß die durch Xenon-Adsorption induzierte Austritts-
beitsänderung von der Austrittsarbeit der untersuchten Probe abhängig ist. Dieses Verhalten wird im Rahmen bestehender Modelle zur Beschreibung von Schottky-Kontakten diskutiert und kann damit zumindestens qualitativ gedeutet werden.

¶ Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im Dezember 1987 bei der Bayerischen Julius-Maximilian-Universität in Würzburg eingereicht wurde.

Abstract

In this work the unoccupied energy levels of adsorbed Xenon films have been studied by inverse photoemission (IPE). Xenon has been adsorbed on clean and alkali-metal precovered Ag(110) and Pd(110) surfaces at temperatures below 50 K. On these surfaces fcc Xenon films grow epitactically in the Xe(111) direction. The angle-resolved IPE measurements from the (111) surface of crystalline Xenon can be successfully interpreted using existing bandstructure calculations. The bottom of the Xenon conduction band is located 0.5 eV below the vacuum level, the top is 1.2 eV above it. On alkali-metal precovered surfaces a wetting to non-wetting phase transition is inferred from dramatic changes in the IPE spectra. These results have meanwhile been confirmed by other methods.

Adsorbing Xenon on substrates with different workfunctions we found that the Xenon induced workfunction change itself depends on the workfunction of the substrate. This behavior is interpreted in the framework of Schottky-barrier theory.

¶ This report is identical with a dissertation under the same title which was submitted to the Bayerische Julius-Maximilian-Universität Würzburg in December 1987.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Experimentelles	5
2.1.	APPARATUR	5
2.2.	PROBENPRÄPARATION	6
2.3.	INVERSE PHOTOEMISSION (IPE)	8
2.4.	TARGET-CURRENT-SPECTROSCOPY (TCS)	12
3.	Xenon-Bandstruktur	17
3.1.	EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE	17
3.2.	INTERPRETATION DER MESSUNGEN FÜR DICKE XENONSCHICHTEN	22
3.3.	XENON-MONOLAGE	29
4.	Xenon-Phasenübergang	35
5.	Die Xenon-Metall-Grenzschicht	41
5.1.	THEORIE DER SCHOTTKY-KONTAKTE	41
5.2.	EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE	47
5.3.	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	49
6.	Zusammenfassung	57
	Literaturverzeichnis	59

1. Einleitung

Aus den Untersuchungen der Bindungsenergie elektronischer Niveaus von Molekülen, die auf Metalloberflächen chemisorbiert sind, ist seit langer Zeit bekannt, daß beträchtliche Bindungsenergieverschiebungen zwischen den entsprechenden Molekülen in der Gasphase und im adsorbierten Zustand bestehen. Die Ursache für diese Verschiebungen liegt einerseits darin begründet, daß es zur Ausbildung von chemischen Bindungen des adsorbierten Moleküls mit dem Metall kommt, andererseits beeinflußt die nahe Metalloberfläche mit ihren relativ frei beweglichen Elektronen die Endzustände der Meßprozesse, mit denen diese Niveaus untersucht werden.

Zum Beispiel bleibt bei der Messung von Bindungsenergien mit der Photoelektronen-Spektroskopie (PES) das untersuchte Molekül in einem positiv geladenen Endzustand zurück. Das auslaufende Elektron und das zurückgelassene Loch üben aufeinander eine Wechselwirkung aus, die die gemessene Bindungsenergie beeinflusst. Bei einem adsorbierten Molekül kann dieses Loch durch die Metallelektronen sehr effektiv abgeschirmt werden. Diese Abschirmung verändert natürlich die *gemessene* Bindungsenergie im Vergleich zum Molekül in der Gasphase. In der englischsprachigen Literatur wird dieser Effekt mit 'relaxation' oder häufiger mit 'screening' bezeichnet.

Die bei der Chemisorption durch Ausbildung einer chemischen Bindung zwischen Adsorbat und Substrat auftretenden Verschiebungen betreffen den Grundzustand des untersuchten Systems, d.h. i.a. den Anfangszustand für die Messung, und werden daher als Anfangszustandseffekte bezeichnet. Auch bei der Physisorption, bei der Adsorbat und Substrat durch Van der Waals-Kräfte gebunden sind, treten Anfangszustandseffekte auf. Durch die schwache Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung, die in der gegenüber Chemisorptionssystemen wesentlich geringeren Bindungsenergie zum Ausdruck kommt, ist das Bezugsniveau für die Energiezustände des Adsorbats das Vakuumniveau des Substrats. Darauf wird in dieser Arbeit noch ausführlich eingegangen werden. Da bei der Photoemission und der inversen Photoemission (IPE) üblicherweise die Energie bezogen auf das Fermi-Niveau angegeben wird, führt die Physisorption auf Proben mit unterschiedlicher Austrittsarbeit zu unterschiedlichen Bindungsenergien (bezogen auf

das Fermi-Niveau). Diese Verschiebungen fallen ebenfalls unter den Begriff Anfangszustandseffekte. Hingegen wird im Zusammenhang mit der Wechselwirkung der Metalloberfläche mit dem Endzustand, der i.a. ein angeregter Zustand ist, von Endzustandseffekten gesprochen.

Für ein tieferes Verständnis der Adsorption ist die Unterscheidung der Beiträge von Anfangs- und Endzustandsverschiebungen von grundlegender Bedeutung. Bei einem chemisorbierten Molekül kann man diese Beiträge jedoch nicht klar trennen, insbesondere deshalb nicht, weil sie im einzelnen davon abhängen können, welches Orbital betroffen ist, oder auf welcher Oberfläche das Molekül adsorbiert wurde. Ein möglicher Weg, etwas über die einzelnen Beiträge zu lernen, ist der, Systeme zu untersuchen, bei denen die chemische Wechselwirkung mit der Unterlage vernachlässigbar ist. Darum gewann in der Oberflächenphysik die Untersuchung von Physisorptionssystemen, und hier besonders die Adsorption von Edelgasen, schnell an Bedeutung. Vor allem adsorbiertes Xenon hat sich dabei zu einem Modellsystem entwickelt und wurde bereits in einer großen Zahl von PES-Experimenten auf den verschiedensten Metalloberflächen untersucht.

Im Zuge solcher Untersuchungen wurde von *Wandelt* (1984) die PAX-Technik (Photoemission of Adsorbed Xenon) entwickelt, bei der die Bindungsenergieverschiebung der Xenon-Niveaus auf verschiedenen Metalloberflächen und/oder verschiedenen Adsorptionsplätzen ausgenutzt wird zur Messung des lokalen Oberflächenpotentials am Ort des adsorbierten Xenonatoms. Grundlage dieser Technik ist, daß die Xenon-Niveaus bei konstanter Energie — bezogen auf das Vakuumniveau am Adsorptionsplatz — liegen. Die Verschiebung der Bindungsenergien — bezogen auf das Fermi-Niveau — ist somit ein direktes Maß für die Änderung des lokalen Oberflächenpotentials.

Eine Verschiebung der Xenon-Bindungsenergie relativ zum Fermi-Niveau wird auch bei sukzessiver Adsorption von mehreren Xenon-Lagen auf Metallen beobachtet. Diese Verschiebung wird von einigen Autoren im Rahmen des PAX-Modells als Verschiebung des Anfangszustandes gedeutet. D.h. sie ergibt sich aus der Veränderung der Austrittsarbeit, die durch die jeweils vorher adsorbierten Xenon-Lagen verursacht wird /*Behm et al.* (1986), *Wandelt* (1984), *Jacobi et al.* (1982 a,b)/. Ein zweites Modell jedoch schreibt die unterschiedlichen Bin-

dungsenergien Endzustandseffekten zu, indem daß Xenonatome in höheren Lagen eine geringere Abschirmung durch die Metallelektronen erfahren, weil sie weiter von der Metalloberfläche entfernt sind, und daß aus diesem Grund eine andere Bindungsenergie gemessen wird /*Kaindl et al.* (1980), (1982), *Chiang et al.* (1986)/.

Die von beiden Modellen vorhergesagten Verschiebungen sind für die besetzten Energieniveaus in etwa gleich, d.h. die Modelle können in PES-Experimenten nicht unterschieden werden. Für die unbesetzten Zustände haben die vorausgesagten Verschiebungen jedoch unterschiedliche Vorzeichen. Wir haben deshalb die unbesetzten Zustände von Xenon auf Ru(001) mit IPE untersucht. Die in diesen Messungen beobachtete Verschiebung der unbesetzten Niveaus von Xenon /*Wandelt et al.* (1986)/ konnte durch eine Verschiebung des Anfangszustandes gedeutet werden und schien damit die Annahmen des PAX-Modells zu bestätigen. In einer gleichzeitig erschienenen IPE-Studie von *Horn et al.* (1986), in der Xenon auf Au(110) untersucht wurde, wurde eine Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung gefunden und durch Endzustandseffekte gedeutet. Diese konträren Ergebnisse machten zusätzliche Untersuchungen notwendig.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Xenon-Adsorption auf Ag(110) und auf Pd(110) mit IPE untersucht. Die Ergebnisse in Bezug auf die lagenabhängigen Verschiebungen können an dieser Stelle vorweg genommen werden. Weder auf Ag(110) noch auf Pd(110) konnte eine lagenabhängige Verschiebung beobachtet werden. Daß sie nicht zu beobachten ist könnte daran liegen, daß die xenon-induzierten Strukturen in der Monolage nur sehr geringe Intensitäten aufweisen und noch durch Strukturen der Metalloberflächen, die bei Xenon-Adsorption gedämpft werden, überlagert sind. Allerdings zeigen die Ergebnisse aus Kap.3.2. für die Endzustände von PES und IPE in dicken Xenon-Filmen exakt die gleiche Energie. Da im ersten Fall ein Loch im Valenz- und ein Elektron im Leitungsband erzeugt wird (neutraler Endzustand), bei IPE jedoch nur ein zusätzliches Elektron ins Leitungsband gesetzt wird (negativer Endzustand), muß auf eine vollständige Abschirmung der beiden Endzustände geschlossen werden. Eine so gute Abschirmung auch ohne Teilnahme des metallischen Substrates am Abschirmprozeß läßt sich durch die hohe Polarisierbarkeit der Xenonatome einerseits und die starke Delokalisierung des Elektrons im Leitungsband andererseits erklären. Dementsprechend ist aber auch eine lagenabhängige Verschiebung aufgrund unterschiedlicher Abschirmung

in IPE nicht zu erwarten.

Hingegen gibt es andere Mechanismen die zu Peakverschiebungen führen können, wie zum Beispiel die Ausbildung einer 2- oder 3-dimensionalen Bandstruktur oder der Übergang zwischen beiden. Da die gemessene Dispersion der unbesetzten Bänder größer ist als die der besetzten (Kap. 3), müßte diesen Effekten bei der Diskussion von Peakverschiebungen der unbesetzten Niveaus größere Bedeutung beigemessen werden als in PES. In Bezug auf die beiden bereits angesprochenen IPE-Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß die gegensätzlichen Interpretationen auf der fehlerhaften Zuordnung der Xenon-Niveaus zu den gemessenen IPE-Strukturen beruhen. Der scheinbar verschobene Peak ist einem Oberflächen- oder Defektzustand von Xenon zuzuordnen, der erst bei dicker werdender Xenon-Lage sichtbar wird.

Der Schwerpunkt der Arbeit lag in der Untersuchung der unbesetzten elektronischen Niveaus von Xenon und ihrer Veränderung unter dem Einfluß unterschiedlicher Substrate. Besonderes Gewicht wurde dabei auf die Abhängigkeit der Xenon-Niveaus von der Austrittsarbeit des Substrats, also auf Anfangszustandseffekte gelegt. Eine wichtige Voraussetzung dafür war die hier erstmals gelungene Interpretation der xenon-induzierten Strukturen in den IPE-Spektren. Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Nach einer kurzen Beschreibung des Experimentes und der Meßmethoden im zweiten Kapitel wird im dritten Kapitel auf die Interpretation der xenon-induzierten Strukturen in den IPE-Spektren eingegangen. Im vierten Kapitel wird die Beobachtung eines Phasenüberganges im adsorbierten Xenon-Film beschrieben. Die Phänomene in der Xenon-Metall-Grenzschicht, welche die Verschiebung der Xenon-Niveaus relativ zur Fermi-Energie bewirken, werden im fünften Kapitel auf der Grundlage der Theorie der Schottky-Kontakte diskutiert. Die Ergebnisse werden dann im Kapitel sechs zusammengefaßt.

2. Experimentelles

2.1. APPARATUR

Die Experimente wurden in einer Ultra-Hoch-Vakuum-Apparatur durchgeführt, die mit Turbomolekularpumpe, Ionengetterpumpe, Titansublimator und Kühlfalle ausgerüstet war. Nach dem Ausheizen wurde routinemäßig ein Druck kleiner als 1×10^{-8} Pa erreicht.

Als präparative und analytische Hilfsmittel standen eine 3-Gitter LEED-Optik, ein Quadrupol-Massenspektrometer, eine Sputterkanone und eine Alkali-Verdampferquelle zur Verfügung. Die LEED-Optik konnte zusammen mit der LEED-Kanone für Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) eingesetzt werden, doch war die Empfindlichkeit für kleine Verunreinigungskonzentrationen zu gering, so daß zur Überprüfung der Probenreinheit Thermische-Desorptions-Spektroskopie (TDS) und die IPE-Messungen herangezogen wurden.

Die Proben befanden sich an einem x,y,z-Manipulator (z-Hub = 165 mm), der mit einer differentiell gepumpten Drehdurchführung bestückt war. Durch die Drehdurchführung wurde ein Edelstahlrohr eingeführt, an das ein Kupferendstück mit einem Gewinde zum Anschrauben des Probenhalters angelötet war. Die Proben waren so montiert, daß die Drehachse in der Probenoberfläche lag. Der große z-Hub war nötig, um alle Probenpositionen in der Meßebeine und der 85 mm tieferliegenden Präparationsebene erreichen zu können.

Zum Kühlen der Probe konnte in das Edelstahlrohr flüssiger Stickstoff eingefüllt werden. Die mit dieser Anordnung erreichbare Temperatur betrug 85 K. Die Temperatur wurde über ein Cromel-Alumel (NiCr-NiAl)-Thermoelement, das am Rand der Probe angepunktet war, gemessen. Die Probenheizung erfolgte durch direkten Stromfluß über die Haltedrähte aus Tantal. Die gewählte Proben-aufhängung erlaubte es innerhalb von ca. 5 min nach dem Heizen der Probe auf ca. 1200 K wieder Temperaturen unter 100 K zu erreichen.

Für die Adsorption von mehr als einer Monolage Xenon waren Probentemperaturen von ≤ 50 K erforderlich. Bei Kühlung der Probe mit flüssigem Helium, das durch eine Kapillare in das Kühlreservoir eingefüllt wurde, konnten an der Probe 45 K erreicht werden.

TDS-Messungen wurden mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) durchgeführt. Um das Störsignal der von den Haltedrähten, bzw. von Probenrand und -rückseite desorbierenden Teilchen gering zu halten, wurde der Eingang des QMS mit einer Glaskalotte abgeschirmt. Eine 6 mm große Eintrittsöffnung im Scheitel der Kalotte erlaubte lediglich den von der Probenvorderseite desorbierenden Teilchen den direkten Weg ins QMS. Die Probe wurde zur Messung ca. 1 mm vor die Eintrittsöffnung gebracht und über die Haltedrähte aufgeheizt. Das QMS-Signal bei der gewünschten Masseneinheit wurde dann am x-y-Schreiber in Abhängigkeit von der Probentemperatur aufgezeichnet.

2.2. PROBENPRÄPARATION

Für die Messungen standen ein Ag(110)- und ein Pd(110)-Kristall zur Verfügung. Die Proben wurden durch Beschuß mit Argon-Ionen von 500 eV (ca. 10 min, 3–4 μA) gereinigt. Zum Ausheilen der Oberfläche wurde die Probe anschließend für kurze Zeit aufgeheizt und zwar die Silberprobe auf 800 K und die Palladiumprobe auf 1300 K.

Die Ag(110)-Oberfläche wurde als sauber angesehen, nachdem die aus der Literatur bekannten ($n \times 1$)-Überstrukturen bei Adsorption von Sauerstoff / *Engelhardt und Menzel* (1976) / mit LEED beobachtet werden konnten. Die LEED-Aufnahmen der reinen Ag(110)-Oberfläche zeigten eine scharfe (1×1)-Struktur. Die von der sauberen Ag(110)-Oberfläche gemessenen IPE-Spektren sind in guter Übereinstimmung mit den von *Altmann et al.* (1986) publizierten Daten.

Bei Pd(110) erwies sich Kohlenstoff als hartnäckigste Verunreinigung. Er wurde beseitigt durch Heizen der Probe bei Sauerstoff-Hintergrunddruck von 1×10^{-5} Pa bei 1200 K für etwa 2 Stunden. Um die Probe nach jedem Sputtern und Ausheilen von Kohlenstoff-Verunreinigungen zu reinigen, wurde Sauerstoff adsorbiert und die Probe aufgeheizt. Kohlenstoff bildet mit adsorbiertem Sauerstoff Kohlenmonoxid und kann thermisch desorbiert werden. Die Probenreinheit wurde überprüft durch Kontrolle des CO-Signals (Masse 28) bei TDS nach Sauerstoffadsorption.

Der von *Goschnik und Mitarbeitern* (1986) beobachtete Effekt, daß CO-Desorptionsspektren nach Adsorption von CO auf einer mit Kohlenstoff verunreinigten Pd(110)-Oberfläche drastische Änderungen gegenüber der Desorption

von der sauberen Unterlage zeigen, konnte in dieser Arbeit reproduziert werden. Die TDS-Spektren für CO-Desorption von der sauberen Probe sind in sehr guter Übereinstimmung mit den von *Goschnik et al.* (1986) publizierten Daten.

Wenn es auf der untersuchten Probe einen elektronischen Oberflächenzustand gibt, kann man anhand der IPE-Spektren indirekt auch die Probenreinheit beurteilen, da die Intensität von solchen Oberflächenzuständen sehr sensibel auf die Beschaffenheit der Oberfläche reagiert. Auf Pd(110) konnte ein Oberflächenzustand identifiziert werden /*Jacob et al.* (1987 a)/, der auch die erwartete Empfindlichkeit bei Gas-Adsorption zeigte. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde daher auch die Intensität dieses Oberflächenzustandes im IPE-Spektrum zur Kontrolle der Probenreinheit herangezogen.

Für die gezielte Adsorption von Gasen auf den Proben wurden über Feindosierventile technische Gase mit der höchsten erhältlichen Reinheit (Xe:4.0;O₂:4.5) in die Meßkammer eingelassen. Die Exposition ergibt sich aus dem Produkt des Gasdruckes und der Zeit, über die dieser Druck aufrecht erhalten wurde, und wird in der üblichen Einheit Langmuir ($1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ torr} \cdot \text{s} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) angegeben. War es nötig, die Probe größeren Expositionen auszusetzen, so wurde bei einem Druck größer als $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ die Ionengetterpumpe ausgeschaltet, um die Produktion von Verunreinigungen in der Pumpe zu verhindern. Das System wurde dann nur mit der Turpopumpe evakuiert. Die Reinheit der Gase wurde von Zeit zu Zeit während der Adsorption mit dem Massenspektrometer überprüft.

Zum Aufdampfen von Alkali-Metallen wurden Alkali-Dispenser der Firma SAES-Getters verwendet, die in einem heizbaren Glaskollimator mit einer Austrittsöffnung von ca. 10 mm montiert waren. Die Dispenser lieferten nach sorgfältigem Ausgasen bei konstantem Heizstrom (ca. 4.5 bis 5.5 A) einen relativ konstanten, verunreinigungsfreien Teilchenfluß. Zur Bedeckungseichung kann die durch Adsorption von Alkali-Metallen induzierte Austrittsarbeitsänderung, die mit Target-Current-Spectroscopy (TCS, Kap.2.4.) gemessen wurde, herangezogen werden. Zur Präparation einer bestimmten Probenbedeckung wurde i.a. erst eine größere Menge Alkali-Metall deponiert und dann durch Aufheizen der Probe das überschüssige Alkali-Metall desorbiert. Die Präparation der Alkali-Schichten wird von *N. Memmel und Mitarbeitern* (1987) genauer beschrieben.

Die Austrittsenergieänderung durch Kalium-Adsorption auf Pd(110) ist in Abb.2.1. im linken Teilbild dargestellt und zeigt den für Alkali-Adsorption typischen Verlauf. Das rechte Teilbild zeigt die gemessene Austrittsenergie aus vielen verschiedenen Meßserien nach teilweiser, thermischer Desorption durch kurzes Aufheizen auf eine bestimmte Temperatur. Die so präparierten Schichten waren sehr gut zu reproduzieren. Die Adsorption von Cäsium auf Pd(110) führt zur praktisch identischen Abhängigkeit der Austrittsenergie von der Bedeckung. Ergebnisse für die Kalium-Adsorption auf Ag(110) findet man in der Veröffentlichung von *Jacob und Mitarbeitern* (1987 b).

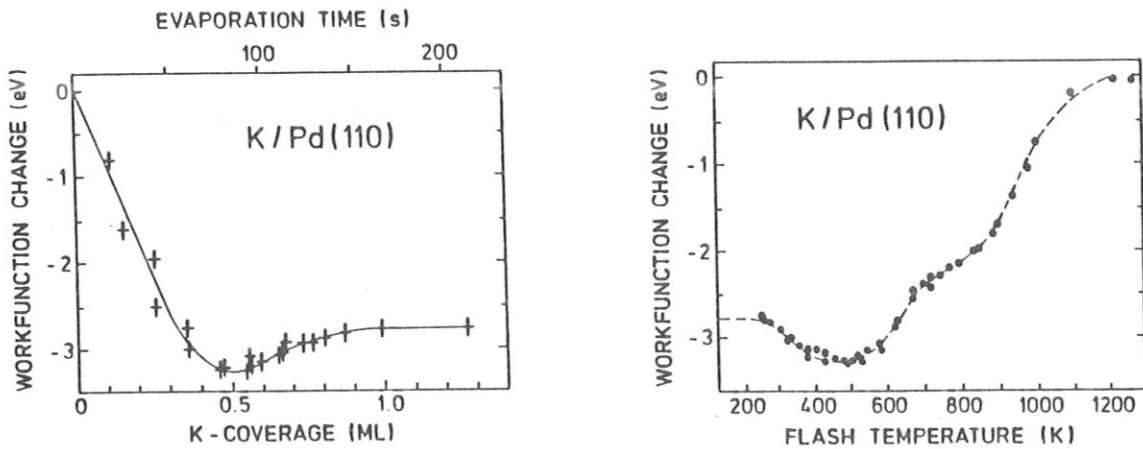


Abb.2.1. Im linken Teilbild ist für Pd(110) die Abhängigkeit der K-induzierten Austrittsenergieänderung von der Bedampfungszeit aufgetragen (obere Skala). Für die Umrechnung in Bedeckungen wurde angenommen, daß die Bedeckung im Minimum einer halben Monolage entspricht. Rechts ist die in mehreren verschiedenen Meßserien gemessene Austrittsenergieänderung nach teilweiser, thermischer Desorption in Abhängigkeit von der maximalen Aufheiztemperatur dargestellt.

2.3. INVERSE PHOTOEMISSION (IPE)

Die in dieser Arbeit hauptsächlich angewendete Meßmethode war die inverse Photoemission (IPE). Die Methode wurde an anderer Stelle bereits ausführlich beschrieben / *V. Dose (1985) und darin enthaltene Referenzen*/. Sie wird deshalb an dieser Stelle nur sehr kurz und im Vergleich zu der komplementären Meßmethode, der Photo-Elektronen-Spektroskopie (PES), vorgestellt.

Bei PES werden durch Einstrahlung monochromatischer Lichtquanten Elek-

tronen aus besetzten Anfangszuständen $|i\rangle$ angeregt in vorher unbesetzte Endzustände $|f\rangle$. Abb.2.2. zeigt einen solchen Übergang in einem schematischen Bandstrukturmodell. Liegen die so angeregten Endzustände oberhalb der Vakuum-Energie E_V , so kann das Elektron den Kristall verlassen. Die kinetische Energie des Elektrons wird im Außenraum mit einem energieselektivem Detektor gemessen. Die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand ist gleich der Energie der eingestrahlten Lichtquanten. Dadurch können mit PES

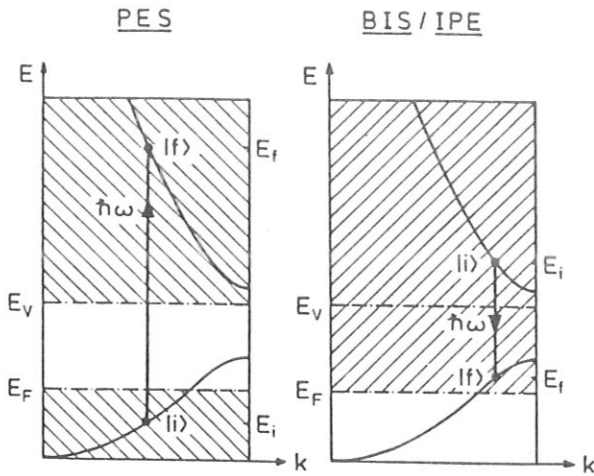


Abb.2.2. Schematische Darstellung von direkten Übergängen bei PES und IPE.

besetzte Anfangszustände, die also unterhalb der Fermi-Energie liegen, sowie unbesetzte Zustände oberhalb von E_V untersucht werden. Der Bereich zwischen E_F und E_V kann mit PES nicht untersucht werden, da dort einerseits keine besetzten Anfangszustände existieren und andererseits Elektronen, die in unbesetzte Zustände unterhalb von E_V angeregt werden, den Festkörper nicht verlassen können.

Bei IPE läuft der zeitlich umgekehrte Prozeß ab. Elektronen einer bestimmten Anfangsenergie E_i fallen auf die zu untersuchende Probe und können dort nach der Ankopplung an unbesetzte Energieniveaus des Festkörpers unter Emission eines Strahlungsquants in ein tieferliegendes, ebenfalls unbesetztes Niveau übergehen. Mit IPE können somit alle unbesetzten Bänder, d.h. Bänder die über E_F liegen, untersucht werden. Die Energiebereiche, die mit den beiden Methoden untersucht werden können, sind in Abb.2.2. schraffiert dargestellt.

Die von der Probe emittierte Strahlung wird in unserem Fall in einem Geiger-Müller-Zählrohr /Dose (1977)/ bei einer festen Energie von 9.6 eV nachgewiesen. Die Bandpaßcharakteristik des Zählrohrs ist gegeben durch die Kombination der Eigenschaften des Füllgases Jod mit denen des Eintrittsfensters CaF_2 . Die Photoionisation von Jod setzt bei ca. 9.2 eV ein und die Absorptionskante von CaF_2 ($\lambda = 1220 \text{ \AA}$) verhindert, daß Quanten mit Energien größer als 10.2 eV in das Zählrohr gelangen können. Der Schwerpunkt des optischen Nachweises liegt bei

9.6 eV, die Halbwertsbreite beträgt 0.57 eV /Dose et al. (1986)/.

Durch Austausch des CaF_2 -Fensters gegen ein SrF_2 -Fenster mit einer Absorptionskante von $\lambda = 1260\text{\AA}$ verschiebt sich die Schwerpunktsenergie auf 9.4 eV und die Halbwertsbreite verkleinert sich auf 0.27 eV. Zusammen mit der Energieverbreiterung der Elektronen, die von der mit einer BaO-Kathode ausgerüsteten Elektronen-Kanone emittiert werden, ergibt sich für die gesamte Apparatefunktion eine Halbwertsbreite von 0.7 eV für CaF_2 und 0.4 eV für SrF_2 /Dose et al. (1986)/.

Aus dem Nachweis der Strahlung bei konstanter Quantenenergie ergibt sich der ebenfalls häufig benutzte Name, Bremsstrahlungs-Ischromaten-Spektroskopie (BIS), für diese Meßmethode. In Abb.2.3 ist schematisch der Versuchsaufbau für die IPE-Messungen skizziert. Die Elektronen-Kanone, die mit einer BaO-Kathode und einer elektrostatischen Einzellinse ausgerüstet

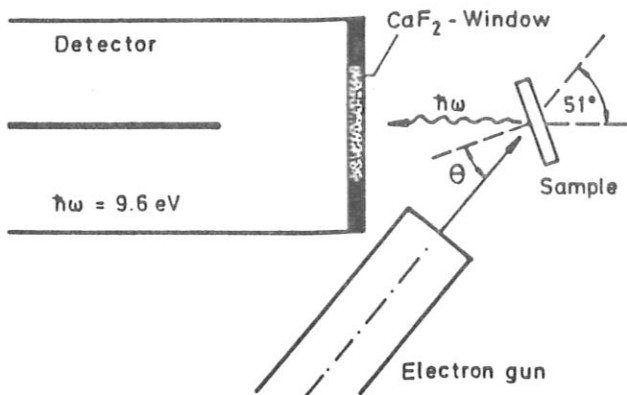


Abb.2.3. Schematischer Versuchsaufbau für IPE-Messungen der Elektroneneinfallswinkel θ , der zur Oberflächennormalen gemessen wird, kann durch drehen der Probe, um eine Achse, die in der Probenebene liegt, verändert werden. Der Winkel zwischen Detektor und Elektronenstrahl beträgt 51° .

ist, liefert einen monoenergetischen, parallelen Elektronenstrahl. Der Öffnungswinkel des Elektronenstrahls ist kleiner als $\pm 3^\circ$, die typische Energieverbreiterung des Elektronenstrahls ist 0.3 eV (Halbwertsbreite) /Dose et al. (1986)/. Der Elektroneneinfallswinkel wird relativ zur Probennormalen gemessen und mit θ bezeichnet. θ kann durch Drehen der Probe variiert werden. Die von der Probe emittierte Strahlung wird im Zählrohr nachgewiesen.

Der Winkel der vom Elektronenstrahl und der Achse des Detektors eingeschlossen wird, ist fest und beträgt 51° . Für Elektroneneinfallswinkel θ kleiner als ca. 35° kann die Messung in zwei unterschiedlichen Geometrien durchgeführt werden. In Geometrie 1 wird θ so eingestellt, daß die Probennormale und die Sichtlinie des

Detektors einen kleineren Winkel als 51° einschließen. Der Nachweiswinkel beträgt dann $\alpha = 51^\circ - \theta$. In Geometrie 2 schließen die Sichtlinie des Detektors und die Probennormale einen Winkel ein, der größer als 51° ist. In diesem Fall beträgt der Nachweiswinkel $\alpha = 51^\circ + \theta$.

Im weiteren werden die Winkel für Geometrie 1 mit einem positiven Vorzeichen (positive Kipprichtung) und die Winkel für Geometrie 2 mit einem negativen Vorzeichen (negative Kipprichtung) versehen. Der Vergleich von Spektren, die für denselben Einfallswinkel θ , aber in den beiden unterschiedlichen Geometrien aufgezeichnet wurden, läßt Rückschlüsse auf die Polarisation der emittierten Strahlung zu, da in Geometrie 2 (neg. Winkel) bevorzugt z-polarisiertes Licht, in Geometrie 1 dagegen bevorzugt x-y-polarisiertes Licht nachgewiesen wird. Größere Einfallswinkel als 35° konnten nur in Geometrie 1, also für positive θ realisiert werden.

Da die elektronischen Zustände im Festkörper vom Elektronenimpuls und damit von \vec{k} abhängig sind, erwartet man bei Variation von θ und damit von \vec{k} , daß sich die in den Spektren auftretenden Strukturen ändern. Neben Intensitätsänderungen beobachtet man auch Dispersion, d.h. eine Änderung der energetischen Lage, in Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ und damit in Abhängigkeit von \vec{k} .

Durch den Einfluß des Kristallpotentials unterscheiden sich die Wellenvektoren \vec{k} im Innen- und Außenraum. Wegen der 2-dimensionalen Periodizität des Potentials parallel zur Oberfläche bleibt aber die Parallelkomponente \vec{k}_{\parallel} beim Eintritt in den Kristall bis auf Addition eines reziproken Gittervektors der Oberfläche \vec{g}_{\parallel} erhalten /Kane (1964)/.

$$\vec{k}_{\parallel, \text{Kristall}} = \vec{k}_{\parallel, \text{Vakuum}} + \vec{g}_{\parallel}$$

Bei hinreichend kleinen Endzustandsenergien spielen Oberflächenumklappprozesse, wie die Addition eines Oberflächengittervektors \vec{g}_{\parallel} auch genannt wird, keine Rolle /Dose (1985)/. Für den Betrag von \vec{k}_{\parallel} erhält man mit $\vec{g}_{\parallel} = 0$

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m}(E_f + \hbar\omega - \Phi)} \cdot \sin\theta$$

Dabei bezeichnet E_f die Endzustandsenergie bezogen auf die Fermi-Energie, $\hbar\omega$ ist die Nachweisenergie, Φ die Austrittsarbeit der Probe und θ der Einfallswinkel

der Elektronen. Die senkrechte Komponente k_{\perp} des Wellenvektors im Innenraum, ist der Messung nicht zugänglich, weil das Kristallpotential nicht bekannt ist.

In den in dieser Arbeit gezeigten IPE-Spektren ist immer die Intensität der von der Probe emittierten Strahlung gegen die Endzustandsenergie aufgetragen. Im allgemeinen werden nur die Originalmeßdaten gezeigt. In einigen Fällen sind, aus Gründen der Übersichtlichkeit, geglättete Kurven als durchgezogene Linien eingezeichnet. Die Glättung erfolgte dabei durch Faltung der Meßdaten mit einer Gaußfunktion (Halbwertsbreite = 0.2 eV).

2.4. TARGET-CURRENT-SPECTROSCOPY (TCS)

TCS wurde in dieser Arbeit im wesentlichen zur Bestimmung von Austrittsenergieänderungen angewendet. Als Stromquelle diente die auch für die IPE-Messungen eingesetzte Elektronenkanone. Den prinzipiellen Versuchsaufbau zeigt Abb.2.4.a. Die von der Elektronenkanone emittierten Elektronen treffen senkrecht auf die Probe auf, dabei wird der in die Probe fließende Strom in Abhängigkeit von der an die Probe angelegten Bremsspannung U_B gemessen. Die an die Kathode angelegte Spannung U_0 bleibt konstant.

Abbildung 2.4.b zeigt die Potentialverhältnisse. Die an die Kathode angelegte Spannung betrug bei allen Messungen -10 V. Damit haben die von der Kathode emittierten Elektronen, bezogen auf Masse, eine Energie $E = e \cdot U_0 + \Phi_K \approx 12$ eV (BaO-Kathode, $\Phi \approx 2$ eV). Damit die Elektronen in die Probe eindringen können,

Target - Current - Spectroscopy (TCS)

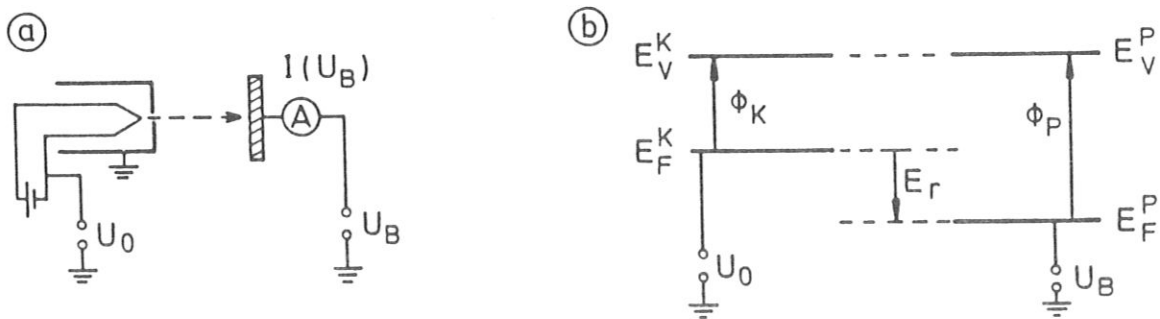


Abb.2.4. a) Meßaufbau für TCS: Das Potential der Kathode U_0 liegt auf fester Spannung. Der Strom J in die Probe wird in Abhängigkeit von der angelegten Bremsspannung U_B gemessen. b) Potentialdiagramm für TCS: E_r ist die Relativ-Energie bezogen auf die Fermi-Niveaus von Probe und Kathode. Im Bild sind die Potentialverhältnisse dargestellt, die gerade an der Einschwellen des Stromes vorliegen, d.h. $E_r = E_r^* = \Phi_P - \Phi_K$.

müssen sie mindestens die Energie $E = e \cdot U_B + \Phi_P$ besitzen. U_B ist zu Anfang der Messung so gewählt, daß die Elektronen noch nicht in die Probe eindringen können (i.a. $U_B(t=0) = U_0$). Wird dann U_B verkleinert, so haben die Elektronen bezogen auf E_F eine Relativ-Energie $E_r = e \cdot |U_0 - U_B|$. Ab einer Einsatzschwelle $E_r^* = \Phi_P - \Phi_K$ kann dann Strom in die Probe fließen. Typische Meßströme lagen im Bereich von einigen μA .

Ändert man die Austrittsarbeit der Probe, z. B. durch Aufdampfen von Alkali-Metallen oder durch Adsorption von Gasen, so macht sich das in einer Verschiebung der Einsatzschwelle bemerkbar. Die Verschiebung entspricht exakt der Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi$. Die Genauigkeit für deren Bestimmung beträgt etwa 0.1 eV. Hingegen läßt sich der Absolutwert der Austrittsarbeit mit dieser Methode nicht messen, da Φ_K nicht genau bekannt ist.

Für die Form der Stromkurven könnte man in nullter Näherung eine Stufenfunktion erwarten. Die gemessenen Stromkurven weichen jedoch in zwei wesentlichen Punkten ab:

1. Die Einsatzschwelle ist nicht beliebig steil, sondern hat nur eine endliche Steigung.
2. Auch oberhalb des Anstiegs ist der Probenstrom nicht konstant, sondern besitzt noch eine ausgeprägte Struktur.

Die Erklärung für den 1. Punkt ist recht einfach. Zum einen ist nicht anzunehmen, daß die Transmissionswahrscheinlichkeit für die Elektronen bei E_r^* sprunghaft von Null auf Sättigung ansteigt, zum anderen hat der Elektronenstrahl eine gewisse Energieverbreiterung. Die Elektronen werden in der Kanone durch thermische Emission erzeugt. Das führt dazu, daß in der Energiebilanz für die emittierten Elektronen noch die mittlere thermische Energie zu berücksichtigen ist und daß die Elektronenenergie um diesen Mittelwert verteilt ist. Wenn man in einfachster Näherung für diese Energieverteilung eine Maxwellverteilung annimmt, erhält man für die mittlere Energie ungefähr 0.15 eV, die experimentell ermittelte Halbwertsbreite ist 0.3 eV /Dose et al. (1986)/. Beide Effekte führen zu einer Verbreiterung des Anstiegs der Stromkurve.

Die Ursache für die Struktur oberhalb des Anstiegs ist die Energieabhängigkeit der Reflektivität R der Probe. R setzt sich zusammen aus einem elastischen Anteil

R_e und einem inelastischen Anteil R_{in} . R_e ist die bekannte LEED-Reflektivität und kann im Prinzip berechnet werden/*Kisker et al.* (1985)/. Inelastische Elektronenstreuung kann auch dazu führen, daß die Elektronen nach einem Streuprozess den Kristall wieder verlassen und somit nicht zum Strom in die Probe beitragen. Dieser Anteil wird durch R_{in} beschrieben.

Die relative Gewichtung der Beiträge von R_e und R_{in} zu R wird in verschiedenen Arbeiten unterschiedlich beurteilt. In einem Übersichtsartikel von *Komolov und Chadderton* (1979) werden beide, elastische und inelastische Streuprozesse, für die Interpretation der Feinstruktur herangezogen.

Kisker und Mitarbeiter (1985) haben den elastischen Reflexionskoeffizienten von Fe(100) mit dynamischer LEED-Rechnung berechnet und mit gemessenen TCS-Kurven verglichen. Sie konnten durch den Vergleich von Experiment mit Theorie und Bandstrukturdaten zeigen, daß alle Strukturen im TCS-Spektrum durch Bandstruktureffekte erklärt werden können und inelastische Prozesse keine signifikanten Strukturen erzeugen.

Bei der Untersuchung der unbesetzten Bandstruktur von Graphit mit IPE und TCS haben *Schäfer et al.* (1987) eine sehr gute Übereinstimmung der Strukturen in winkelabhängigen TCS-Messungen mit den gerechneten unbesetzten Bändern von Graphit festgestellt. Einige Bänder konnten sowohl mit IPE als auch mit TCS untersucht werden und beide Methoden lieferten übereinstimmende Ergebnisse.

Dittmar-Wituski und Mitarbeiter (1985) haben ebenfalls winkelabhängige TCS-Messungen an Graphit durchgeführt und kommen zu dem Schluß, daß der Teil der Strukturen, der $E(k_{\parallel})$ -Dispersion zeigt, von Elektronen herrührt, die nicht gestreut wurden, die also direkt an Blochzustände des Festkörpers ankoppeln.

Ein Konsens der drei letztgenannten Arbeiten besteht darin, daß die Reflektivität von kristallin-geordneten Festkörpern im wesentlichen durch die Bandstruktur des Festkörpers bestimmt ist. Kann das einlaufende Elektron direkt an Blochzustände des Festkörpers ankoppeln, so wird es in den Festkörper eindringen und zum Strom beitragen. Fällt die Energie in eine Bandlücke des Festkörpers, so steigt die Reflektivität der Probe und der Strom geht zurück.

Um die der Strommessung aufgeprägte Feinstruktur besser sichtbar zu machen, wird bei TCS-Messungen meist die erste oder zweite Ableitung des Stroms

gemessen. Hier wurde für die Darstellung die negative 2. Ableitung gewählt. Wenn im weiteren von einem TCS-Spektrum die Rede ist, ist damit immer die negative zweite Ableitung des gemessenen Stromes gemeint. Im TCS-Spektrum wird damit aus einem Maximum im Strom auch wieder ein Maximum und ein Minimum des Stroms führt zu einem Minimum im TCS-Spektrum. Die Stromkurven wurden numerisch durch Faltung der Meßdaten mit einer zweifach abgeleiteten Gaußfunktion (Halbwertsbreite 0.4 eV) differenziert.

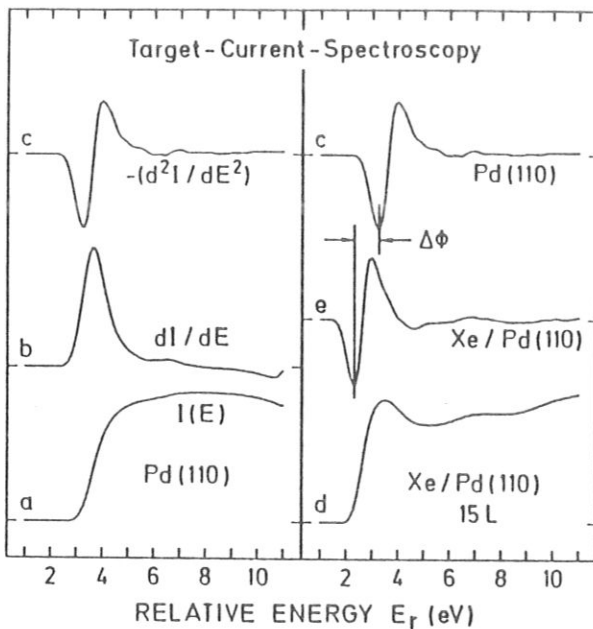


Abb.2.5. Beispiele für Stromkurven und TCS-Spektren: a) ist die Stromkurve für Pd(110), b) die erste und c) die negative zweite Ableitung. Die Stromkurve für 15 L Xenon auf Pd(110) zeigt d), e) ist das zugehörige TCS-Spektrum. Die Austrittsenergieänderung $\Delta\Phi_{Xe}$ macht sich in der Verschiebung des Oberflächenpeaks zwischen den Kurven c) und e) bemerkbar.

Ein Beispiel für TCS-Kurven ist in Abb.2.5. gezeigt. Kurve a) ist der in Abhängigkeit von der Relativ-Energie gemessene Strom, b) ist die erste Ableitung und c) das TCS-Spektrum für die saubere Pd(110)-Oberfläche. Der Anstieg in der Stromkurve erzeugt im TCS-Spektrum den starken negativen und positiven Ausschlag, der meist als Oberflächenpeak bezeichnet wird. Kurve d) zeigt eine Stromkurve der mit 15 L Xenon bedeckten Pd(110)-Oberfläche und e) das entsprechende TCS-Spektrum. Zum Vergleich ist auch noch einmal Kurve c) eingezeichnet. Man kann sehr gut die Verschiebung des Oberflächenpeaks erkennen. Diese Verschiebung kommt hier durch die xenon-induzierte Änderung der Austrittsarbeit zustande.

Zur Bestimmung relativer Verschiebungen der Einsatzkante wurde der negative Peak im TCS-Spektrum herangezogen. Dieser neg. Peak liegt an derselben energetischen Position, wie sie sich aus der Extrapolation des Anstiegs der Stromkurve auf Null ergibt. Da der Einsatz in der Stromkurve durch Elektronen erzeugt

wird, deren Energie größer ist als die mittlere Energie, liegt das Vakuumniveau etwas höher. Der Anstieg der Stromkurve ist aber nicht nur durch die Energieverbreiterung des Elektronenstrahls gegeben, sondern er hängt auch von der Energieabhängigkeit der Transmission (bzw. der Reflektivität) ab, daher ist auch der Wendepunkt im Anstieg der Stromkurve, der dem Nulldurchgang im TCS-Spektrum entspricht, kein genaues Maß für die Lage des Vakuumniveaus (Der Wendepunkt entspräche genau dem Vakuumniveau, wenn die Energieverteilung im Elektronenstrahl symmetrisch und die Transmission stufenförmig wäre).

Wie sich bei Messung an verschieden präparierten Proben zeigte, variiert das Verhältnis der negativen und positiven Auslenkung des Oberflächenpeaks und damit verschiebt sich auch die Lage des Nulldurchganges in den TCS-Spektren. Auf alle Fälle stellt der Nulldurchgang eine obere Grenze für die Lage des Vakuumniveaus dar. Die Differenz zwischen dem neg. Ausschlag und dem Nulldurchgang beträgt etwa 0.3 eV bis 0.4 eV. Die Lage des Vakuumniveaus wurde deshalb 0.2 eV oberhalb des negativen Ausschlags des Oberflächenpeaks festgelegt. Diese Festlegung ist natürlich in einem gewissen Maße willkürlich. Die mit dieser Festlegung bestimmten Energien von TCS-Peaks sind jedoch in sehr guter Übereinstimmung mit anderen Ergebnissen (siehe Kap.3.2.).

3. XENON-Bandstruktur

Dieses Kapitel behandelt die Untersuchung der Bandstruktur von XENON mit der inversen Photo-Emission (IPE). Nach Vorstellung der Messungen von der Xenon-Adsorption auf Pd(110) und Ag(110) im ersten Teil, werden im zweiten Abschnitt die Ergebnisse für dicke Xenon-Schichten im Vergleich mit der Photo-Elektronen-Spektroskopie (PES) und mit Hilfe einer gerechneten Bandstruktur interpretiert. Die Untersuchung der unbesetzten elektronischen Zustände einer Monolage Xenon auf Pd(110) wird im dritten Abschnitt behandelt.

3.1. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

In Abb.3.1. sind die IPE-Messungen für die Adsorption von Xenon auf Pd(110) dargestellt. Die Messungen wurden bei senkrechtem Elektroneneinfall durchgeführt. Die Temperatur des Pd(110)-Substrats betrug 45 K. Das Xenon-Angebot ist in Langmuir an den einzelnen Meßkurven angegeben.

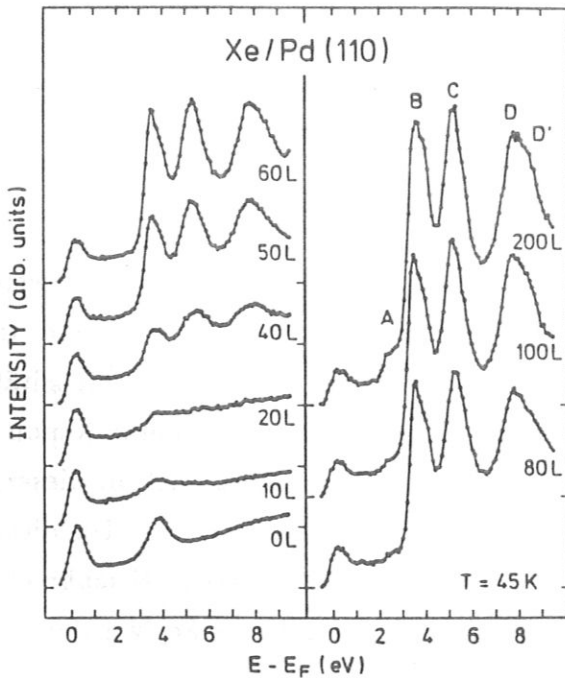


Abb.3.1. IPE-Messungen für die Xenon-Adsorption auf Pd(110) bei senkrechtem Elektroneneinfall. Das Xenon-Angebot ist jeweils an den Spektren in Langmuir angegeben. Die Spektren sind bezüglich einer gemeinsamen Intensitätsskala normiert.

Xenon-Angebot ist in Langmuir an den einzelnen Meßkurven angegeben. Das Spektrum der sauberen Pd(110)-Oberfläche (links unten) zeigt einen Peak direkt oberhalb der Fermi-Energie und einen zweiten Peak bei ca. 4 eV. Die wesentliche Änderung beim Angebot geringer Xenon-Dosen (10 L, 20 L) ist eine starke Abschwächung des Peaks bei 4 eV. Nach einem Angebot von 40 L Xenon treten oberhalb von ~ 4 eV drei neue Strukturen hervor, die bei weiterer Erhöhung des Xenon-Angebots zur dominierenden Struktur anwachsen. Deutlich sichtbar in den Spektren ist die Asymmetrie des mit B bezeichneten Peaks bei 3.9 eV sowie der relativ zu B und C recht breiten Struktur um

8 eV, die hier mit D und D' bezeichnet wurde. Bei hohem Xenon-Angebot (100 L und 200 L) wächst bei etwa 2.5 eV eine weitere Struktur heraus (Peak A).

Abbildung 3.2. zeigt die im Prinzip gleichen Messungen an Ag(110). Allerdings lag hier die Probentemperatur bei der Xenon-Adsorption bei ca. 50 K und der Einfallswinkel der Elektronen betrug 5° . Das Spektrum von der

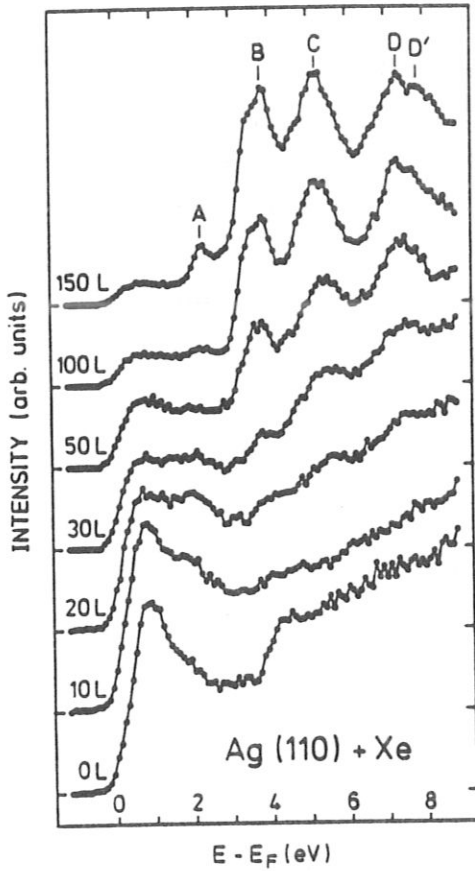


Abb.3.2. IPE-Messungen für die Xenon-Adsorption auf Ag(110). Der Einfallswinkel der Elektronen betrug 5° . Das Xenon-Angebot ist an den Spektren angegeben. Die Spektren sind auf ihr jeweiliges Maximum normiert.

sauberen Oberfläche zeigt kurz oberhalb der Fermi-Energie zwei Strukturen (einen Peak bei 0.9 eV und eine Schulter bei ca. 1.9 eV), die direkten Übergängen in der Volumenbandstruktur von Silber zugeordnet werden können und außerdem eine Stufe bei 4.1 eV, ein sogenannter bildkraftinduzierter Oberflächenzustand / *Altmann et al. (1986)*/. Wie auf Pd(110) führt die Adsorption von Xenon zur Abschwächung der Emissionen von der Unterlage und bei Angeboten von mehr als 20 L wachsen die Xenon-Peaks (A...D') wieder stark an. Die Strukturen D und D' sind hier deutlich getrennt und können gut unterschieden werden. Im Vergleich zu den Spektren in Abb.3.1. fällt hier die höhere Intensität des Peaks A gegenüber den anderen Xenon-Peaks auf. Der Peak B ist auch in diesem Beispiel deutlich asymmetrisch. Da diese Asymmetrie in allen Spektren bei senkrechter Inzidenz festzustellen war, wurden einige Messungen mit verbesserter Auflösung durchgeführt.

Abbildung 3.3. zeigt Spektren einer dicken Xenon-Lage (80 L) auf Pd(110) mit verbesserter Auflösung (SrF₂-Fenster) / *V. Dose et al. (1986)*/. Bei senkrechtem Elektroneneinfall erscheint auf der hochenergetischen Seite von Peak B deutlich abgesetzt eine Schulter. Variiert man den Einfallswinkel der Elektronen leicht um 0° ,

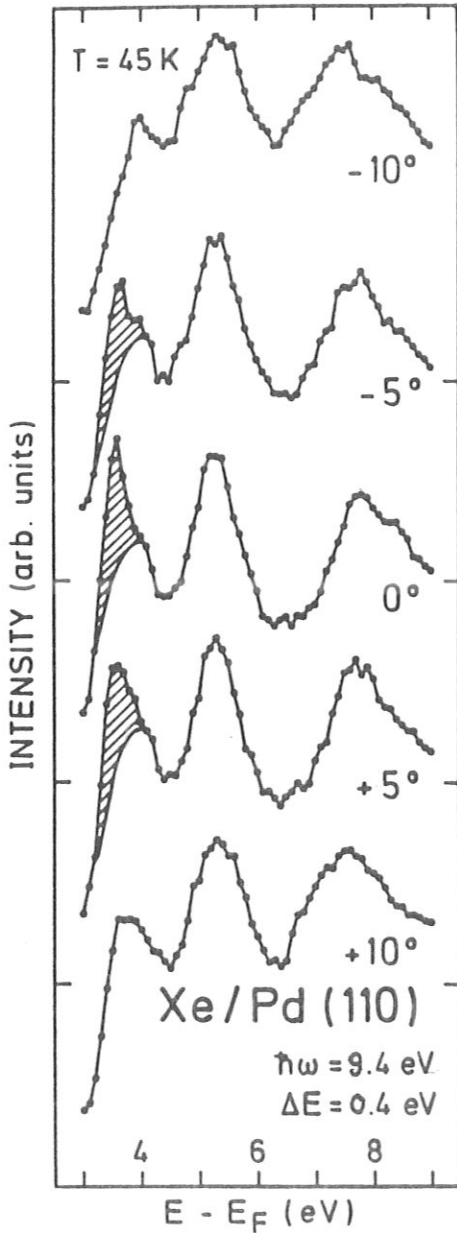


Abb.3.3. IPE-Messungen für 80 L Xenon auf Pd(110) mit verbesserter Auflösung (SrF_2 -Fenster).

verschwindet der sehr scharfe Peak bei 3.6 eV (angedeutet durch die Schraffur in Abb.3.3.), während der etwas breitere Peak bei 3.9 eV erhalten bleibt. Bemerkenswert an dem Peak bei 3.6 eV ist die geringe Halbwertsbreite von 0.4 eV, die genau der Breite der Apparatefunktion entspricht, und die starke Abhängigkeit vom Elektroneneinfallswinkel. Dieses Verhalten deutet stark darauf hin, daß es sich um einen direkten Übergang zwischen zwei Energiebändern von Xenon handelt. Die Struktur DD' scheint ebenfalls aus zwei Peaks zu bestehen. Der niederenergetische Teil (Peak D) dispergiert offensichtlich zu niedrigerer Energie, wie in den Spektren für $+10^\circ$ und -10° in Abb.3.3. zu sehen ist.

Die Dispersion der Xenon-Peaks wurde über einen Winkelbereich von ca. 80° ($+50^\circ$ bis -30° , siehe Kap.2.3.) untersucht. Ein Teil dieser Ergebnisse ist in Abb.3.4. und 3.5. zusammengefaßt. In Abb.3.4. sind die Spektren für 0° und die für positive Einfallswinkel (siehe Kap.2.3.) durch die Original-Meßpunkte dargestellt. Für negative Einfallswinkel ist eine geglättete Meßkurve als durchgezogene Linie eingezeichnet. Zum Glätten wurde das Spektrum mit einer Gaußfunktion gefaltet. Intensitätsunterschiede in den beiden Kipprichtungen geben Hinweise auf die Polarisation der von der Probe emittierten Strahlung

(siehe Kap.2.3.). Die relativistischen Auswahlregeln /Borstel et al. (1981)/ für direkte Übergänge entlang Γ - Λ - L lassen aber keine ausgeprägten Polarisations Effekte erwarten.

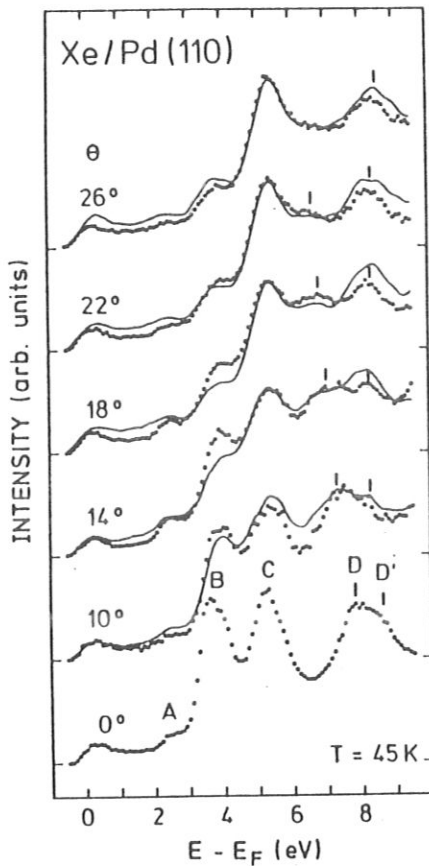


Abb.3.4. IPE-Messungen für 200 L Xenon auf Pd(110) bei Variation des Elektroneneinfallswinkels θ . Die Punkte sind die Originalmeßpunkte für positive Kipprichtungen, die durchgezogenen Linien sind geglättete Meßkurven für negative Kipprichtung. Die Spektren sind auf ihr jeweiliges Maximum normiert.

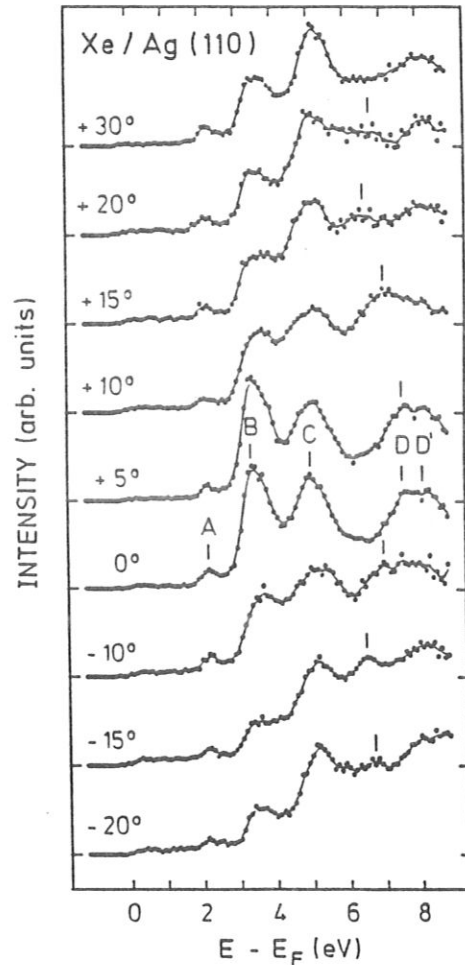


Abb.3.5. IPE-Messungen für 200 L Xenon auf Ag(110) bei Variation des Elektroneneinfallswinkels θ . Die Spektren sind auf ihr jeweiliges Maximum normiert.

Abbildung 3.5. enthält die im wesentlichen gleiche Information für den Fall der Adsorption auf der Ag(110)-Oberfläche. Das Ergebnis aus beiden Meßserien kann man folgendermaßen zusammenfassen:

- Peak D dispergiert bei Vergrößerung des Elektroneneinfallswinkels zu niedrigerer Energie, während D' im wesentlichen unbeeinflusst bleibt.
- Peak B zeigt starke Intensitätsänderungen, seine energetische Lage bleibt aber konstant.
- Peaks A und C zeigen keine Dispersion und nur eine geringe Variation der Intensität.

Die Abhängigkeit der energetischen Lage der gemessenen Endzustandsenergien von der Komponente des Elektronenimpulses parallel zur Probenoberfläche ist in Abb.3.6. dargestellt. Da, wie im Kap. 5. gezeigt werden wird, das natürliche Referenzniveau für die energetische Lage der Xenon-Zustände das Vakuumniveau der xenon-bedeckten Oberfläche ist, wurde nicht die Fermi-Energie E_F , sondern die Vakuumenergie E_V als Referenz gewählt. Die Lage des Vakuumniveaus erhält man aus den bekannten Austrittsarbeitswerten von Ag(110) ($\Phi = 4.52$ eV / *Altmann et al.* (1986)/) und Pd(110) ($\Phi = 5.2$ eV / *Wandelt* (1984)/) sowie aus der mit TCS gemessenen Änderung der Austrittsarbeit bei Xenon-Adsorption von -0.50 eV bzw. -1.10 eV. Die Lage von E_V ist für Ag(110) somit 4.0 eV und für Pd(110) 4.1 eV. Damit können die Ergebnisse für das Pd(110)-Substrat (gefüllte Kreise in Abb.3.6.) und das Ag(110)-Substrat (offene Kreise) in einer Darstellung direkt miteinander verglichen werden. Bei einigen Meßpunkten sind die Fehlerbalken eingezeichnet. Die Übereinstimmung der Ergebnisse ist im Rahmen dieser Fehlergrenzen sehr gut.

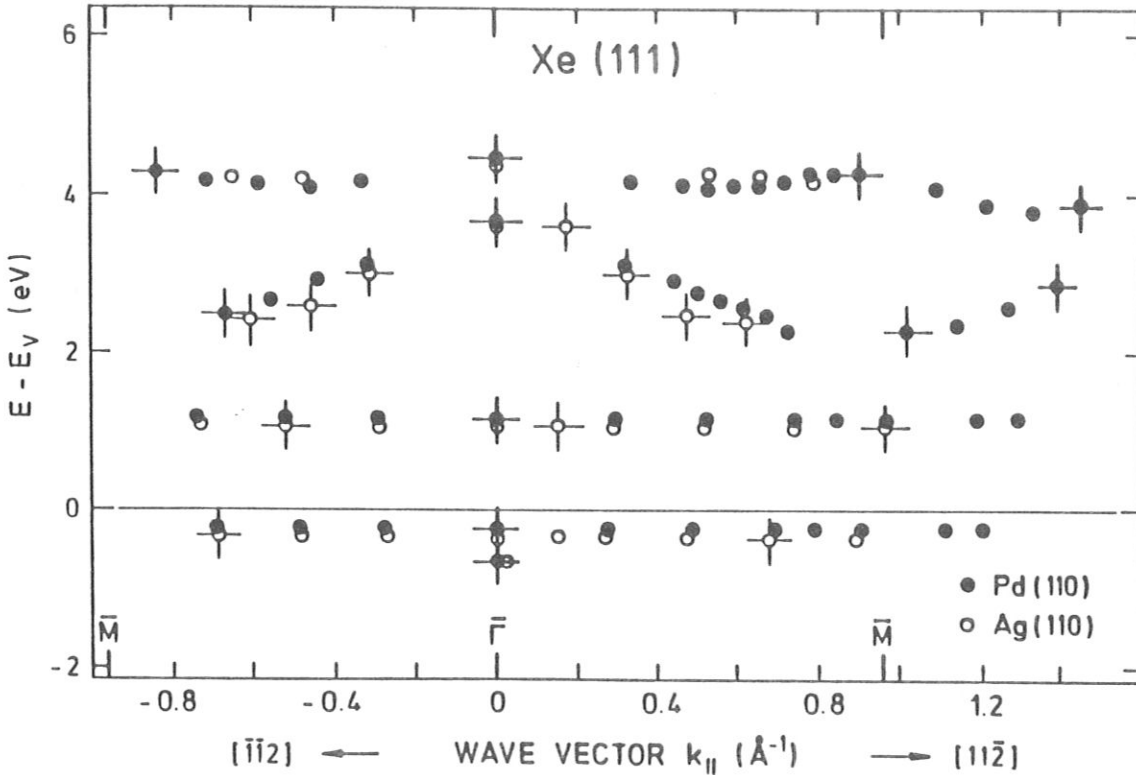


Abb.3.6. $E(k_{\parallel})$ -Darstellung der Dispersion der Xenon-Bänder. Die Endzustandsenergie ist bzgl. E_V aufgetragen. Für einige Meßpunkte sind typische Fehlerbalken miteingezeichnet (gefüllte Kreise: Pd(110)), (offene Kreise: Ag(110)). k_{\parallel} wurde entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ bzw. $\bar{\Gamma}\bar{M}'$ variiert.

Wir finden in dieser Darstellung die beiden nichtdispergierenden Strukturen B und C bei -0.2 eV bzw. $+1.2$ eV, bezogen auf E_V , D dispergiert stark von 3.7 eV bei $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ bis nach ca. 2.4 eV bei $k_{\parallel} \approx 0.8 \text{ \AA}^{-1}$, D' zeigt nur geringe Dispersion und Peak A, der ebenfalls nicht dispergiert, wurde in diese Darstellung nicht mitaufgenommen.

3.2. INTERPRETATION DER MESSUNGEN FÜR DICKE XENON-SCHICHTEN

Bei einer Vielzahl von untersuchten Xenon-Metall-Adsorptionssystemen wurde festgestellt, daß die erste Monolage Xenon auf der einkristallinen Metallunterlage eine hexagonal-dichtgepackte (hcp) Struktur besitzt. Diese Tatsache ist dadurch zu erklären, daß die Struktur in der Monolage wegen der geringen Wechselwirkung mit der Unterlage im wesentlichen durch die Wechselwirkung der Xenonatome untereinander bestimmt wird.

Abhängig davon, wie gut die Gitterkonstanten der Metalloberfläche zu den Abständen in der (111)-Oberfläche eines idealen Xenon-Kristalls passen ($a_{Xe,bulk} = 6.20 \text{ \AA}$) / *Ashcroft und Mermin* (1976)/ und wie das Gleichgewicht zwischen Xenon-Substrat- und Xenon-Xenon-Wechselwirkung beschaffen ist, kommt es zur Ausbildung commensurabler oder incommensurabler Überstrukturen für die Xenon-Monolage. Weicht der Xenon-Xenon-Abstand in der ersten Lage nicht zu stark vom Abstand im Xenon-Volumenkristall ab, so kann weiteres Xenon Lage für Lage adsorbiert werden und es wächst ein Xenon-Kristall in [111]-Richtung auf. Solch ein epitaktisches Wachstum von Xe(111)-Kristallen wurde z. B. von *Kessler et al.* (1987) auf Pt(111), Pd(111) und Ir(111), von *Frank et al.* (1987) auf Ag(111), von *Mandel et al.* (1985) auf Al(111) und von *Horn et al.* (1982) auf Ni (110), beobachtet.

Die Adsorption von Xenon auf Pd(110) wurde von *Küppers et al.* (1979) untersucht. Die LEED-Messungen zeigen eine Periodizität der Xenon-Überstruktur die, bezogen auf die [001]-Richtung des Substrats, zweimal so groß ist wie die der Pd-Oberfläche. Xenon bildet dichtgepackte Ketten in den in $[1\bar{1}0]$ -Richtung verlaufenden Gräben der Pd(110)-Oberfläche. Innerhalb der Xenon-Ketten besteht keine Übereinstimmung der Periodizität mit der Unterlage, aber jeweils übernächste Xenon-Reihen sitzen auf identischen Plätzen über der Pd(110)-Oberfläche, so daß sich für die Xenon-Monolage auf Pd(110) eine hexagonal-

dichtgepackte Struktur ergibt. Die Abweichung der Xenon–Xenon–Abstände vom "idealen" Wert im Xenon–Kristall ist dabei gering (2.5 %), so daß auch weitere Xenon–Lagen in $[111]$ –Richtung aufwachsen können.

Die Ausrichtung bezüglich der Unterlage ergibt, daß die $[001]$ –Richtung von Pd ($\bar{\Gamma}\bar{Y}$) mit der $[11\bar{2}]$ –Richtung des Xenon–Kristalls übereinstimmt. Bei den winkelabhängigen Messungen wurde k_{\parallel} in der $[001]$ –Richtung ($\bar{\Gamma}\bar{Y}$) der Pd(110)–Oberfläche variiert. Dies entspricht der $[11\bar{2}]$ –Richtung auf Xe(111) ($\bar{\Gamma}\bar{M}$ bzw. $\bar{\Gamma}\bar{M}'$)*. LEED–Messungen an der Monolage ergaben die schon von *Küppers et al.* (1979) beobachtete Struktur, für dicke Xenon–Schichten wurde das LEED–Bild der Xe(111)–Oberfläche gemessen.

Eine ähnliche Struktur wie auf Pd(110) wurde von *Jaubert et al.* (1981) für die Xenon–Adsorption auf Cu(110) gefunden. Ausgehend von einer $c(2 \times 2)$ Überstruktur, die sich bei einer Xenon–Bedeckung von ca. 0.9 Monolagen bildet, wird der Abstand der Xenonatome in den in $[1\bar{1}0]$ –Richtung verlaufenden Gräben der Cu(110)–Oberfläche bei weiterer Adsorption kontinuierlich kleiner, während der Abstand dieser Reihen untereinander konstant bleibt. Die uniaxiale Kompression führt bei Erreichen der Monolagensättigung zur Ausbildung einer pseudohexagonalen Struktur. *Chesters et al.* (1973) haben die Oberflächenstrukturen von verschiedenen Xenon–Metall–Systemen untersucht. U. a. fanden sie für Xe/Cu(110) und Xe/Ag(110) pseudohexagonale Strukturen, wie sie von *Jaubert et al.* (1981) für Xe/Cu(110) mit größerem Aufwand vermessen wurde. Es erscheint daher gerechtfertigt anzunehmen, daß Xenon auf Ag(110) in der gleichen Weise wie auf Pd(110) aufwächst.

Neben den von unserer Gruppe veröffentlichten Messungen von Xenon auf Ag(110) /*Bertel et al.* (1987 a,b); *Jacob et al.* (1987 c)/, wurden auch von *Frank et al.* (1987) IPE–Messungen für senkrechten Elektroneneinfall an Xe(111), aufgewachsen auf Ag(111), publiziert, die mit den hier vorgestellten Ergebnissen sehr gut übereinstimmen.

In einer kürzlich erschienen Arbeit von *Kessler et al.* (1987) wurde die elektronische Bandstruktur von Xe(111) durch PES entlang Γ – Λ – L im Bereich oberhalb

*Die Richtungen $\bar{\Gamma}\bar{M}$ und $\bar{\Gamma}\bar{M}'$ entsprechen zwar verschiedenen Richtungen in der Volumenbrillouinzone, aber in den Experimenten wurde kein Unterschied für beide Richtungen festgestellt.

Tabelle 3.1.: Bandstrukturdaten von XENON

Gemessene und gerechnete Bandbreiten für die $5p_{1/2}$ - und $5p_{3/2}$ - abgeleiteten Valenzbänder sowie für das $6s$ -abgeleitete Leitungsband von Xenon. Ebenfalls angegeben ist die Größe der Spin-Bahn-Aufspaltung (SB) der $5p$ -Bänder am Γ -Punkt und die gesamte Valenzbandbreite (VB). Die Bandlücke von Xenon beträgt 9.9 eV /Sonntag (1977)/, und die Oberkante des Valenzbandes liegt 9.8 eV unter E_V /Schwentner et al. (1975)/. Alle Energiewerte sind in eV angegeben.

$5p_{1/2}$	SB	$5p_{3/2}$	VB	6s	Referenz
Experimentelle Werte					
1.0	1.6	0.9	2.6	1.7*	Kessler et al. (1987)
1.7			3.0	≈ 2	Schwentner et al. (1975)
≈ 0.7	1.3	≈ 1.0	2.0		Horn et al. (1979)
				1.7	diese Arbeit
Theoretische Werte					
0.5	1.3	0.7	1.8	1.35	Rössler (1976)
0.95	1.44	0.9	2.4	1.35	Hermann und Noffke (1987)
			2.6	1.8	Timmer und Borstel (1987)

*) berechnet aus der gemessenen Lage des L_6^+ -Punktes bei $E_V + 1.2 \text{ eV}$ und der Elektronenaffinität von Xenon $\chi = 0.5 \text{ eV}$.

des Vakuumniveaus untersucht. Dies ist mit PES möglich, wenn die Anfangszustände bekannt sind. Die Anfangszustände wurden einer von Hermann und Noffke (1987) berechneten Bandstruktur entnommen. In dieser Bandstrukturechnung wird die Dispersion der Xe($5p$)-abgeleiteten Bänder recht gut reproduziert. Gemessene und berechnete Bandparameter für die Xenon-Valenzbänder sind in Tabelle 3.1. zusammengefaßt.

Da die Rechnung von Hermann und Noffke die Dispersion der unbesetzten Bänder gut beschreibt aber die absolute energetische Lage schlecht reproduziert, haben Kessler et al. (1987) für die Xenon-Leitungsbander eine semiempirische Bandstruktur konstruiert. Durch die Berücksichtigung der von Timmer und Borstel (1987) berechneten energieabhängigen Selbstenergiekorrektur werden alle unbesetzten Bänder zu höherer Energie verschoben, so daß die Bandlücke ($\Gamma_8^- - \Gamma_6^+$) richtig reproduziert wird. Der L_6^+ -Punkt des $6s$ -Bandes und Γ_7^+/Γ_8^+ ($5d$ -Bänder) rücken zusätzlich gegenüber der Leitungsbandunterkante (Γ_6^+) zu höherer Energie, so daß die Bandbreite des $6s$ -Bandes etwas vergrößert wird und die höherliegenden

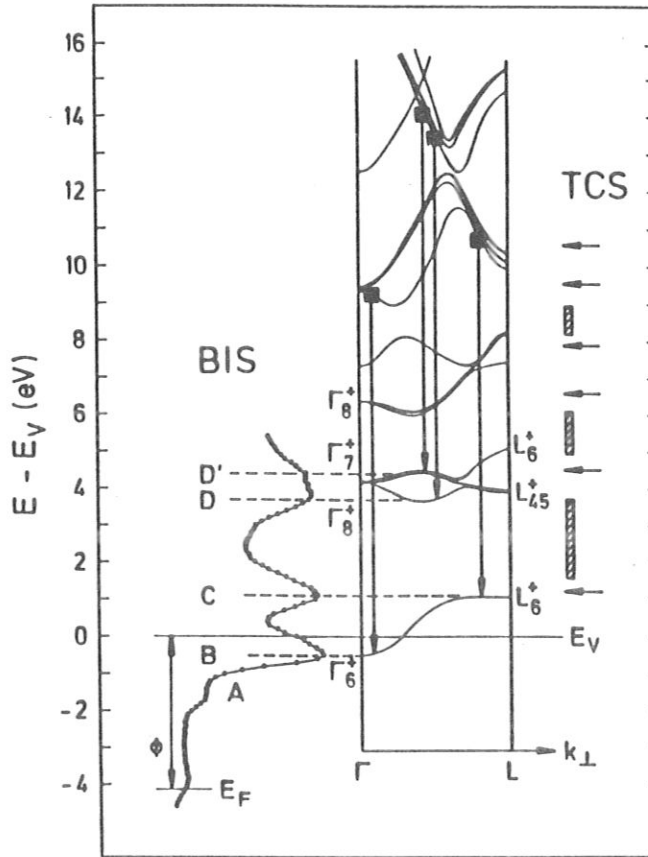


Abb.3.7. Vergleich der Ergebnisse von IPE und TCS mit einer semiempirischen Bandstruktur /Kessler et al. (1987)/. Die eingezeichneten Pfeile sind mögliche direkte Übergänge für IPE. Näheres siehe Text.

Bänder noch einmal starr nach oben verschoben werden.

In Abb.3.7. wird das IPE-Spektrum für senkrechten Elektroneneinfall (300 L Xe auf Pd(110)) mit dieser semiempirischen Bandstruktur entlang der Γ - Λ - L -Symmetrielinie der fcc-Brillouinzone verglichen. Als Energienullpunkt wurde dabei das Vakuumniveau gewählt. Es ist hier besonders darauf hinzuweisen, daß die relative Eichung der Energieskalen keinen freien Parameter enthält, da das Vakuumniveau sowohl für die PES- als auch für die IPE-Messungen bekannt ist. Die Festlegung des Vakuumniveaus für die IPE-Messung ergibt sich aus der bekannten Austrittsarbeit von Pd(110) ($\Phi = 5.20$ Wandelt (1984)) und der mit TCS gemessenen Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi_{Xe} = -1.10$ eV für Xenon-Adsorption.

Die Übereinstimmung mit dieser Bandstruktur und mit den PES-Ergebnissen ist erstaunlich gut und die Peaks B bis D' können damit in folgender Weise gedeutet werden:

- Peak B ist der Leitungsbandunterkante, d.h. dem Γ_6^+ -Punkt, zuzuordnen. Die beobachtete starke Abhängigkeit von B vom Einfallswinkel der Elektronen (Abb.3.3.) deutet darauf hin, daß es sich dabei um einen direkten Übergang aus einem um 9.6 eV höherliegenden unbesetzten Band handelt.
- Peak C wird als Zustandsdichte-Emission aus dem flachen Teil der Leitungsbandoberkante am L_6^+ -Punkt interpretiert, da er in den winkelabhängigen Messungen von Abb.3.4. und Abb.3.5. keine Dispersion und keine Intensitätsvariation zeigte.
- Peak D, der auch starke Dispersion (> 1.3 eV) zeigt, wird wie Peak B einem direkten Übergang zugeordnet.
- Peak D', für den nur eine geringe Dispersion von ca. 0.2 eV gemessen wurde, könnte durch einen direkten Übergang und/oder durch Zustandsdichte-Emission aus dem flachen Teil der 5d-Bänder erklärt werden.

Die Breite des Leitungsbandes ergibt sich aus der Differenz der energetischen Lagen von Peak B und C zu (1.7 ± 0.2) eV. Die weicht zwar von der von *Hermann und Noffke* (1987) berechneten Bandbreite von 1.35 eV ab, aber auch die PES-Ergebnisse von *Kessler et al.* (1987) und die selbstenergiekorrigierte Bandstrukturrechnung von *Timmer und Borstel* (1987) zeigen, daß die tatsächliche Bandbreite größer ist. *Kessler et al.* lokalisieren den L_6^+ -Punkt (Leitungsbandoberkante) bei +1.2 eV. Dies stimmt mit den IPE-Messungen von 1.2 eV sehr gut überein. Peak A kann im Rahmen der Bandstruktur von Xenon nicht erklärt werden. Er liegt ca. 1 eV unter der Leitungsbandunterkante in der Bandlücke von Xenon. Auf eine Interpretation von A wird im Kap.4 eingegangen.

Wie bereits erwähnt, wurden zur Bestimmung der xenon-induzierten Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi_{Xe}$ TCS-Messungen durchgeführt. Bei Adsorption von Xenon zeigte sich dabei eine sehr starke Variation des gemessenen Stromes. Ähnlich starke Stromvariationen wurden von *Bader und Mitarbeitern* (1984) für Edelgasfilme auf polykristallinem Platin beobachtet. *Bader et al.* nehmen an, daß ihre Filme polykristallin aufgewachsen sind und deuten daher die TCS-

Strukturen durch elastische Streuung der Elektronen vor allem an Korngrenzen und der Abhängigkeit dieser Streuprozesse von der Bandstruktur der Kristallite. Für unseren Fall der Untersuchung kristallin-geordneter Xenon-Schichten können die meisten Strukturen im TCS-Spektrum sehr gut erklärt werden, wenn man nur ungestreute Elektronen, d.h. Elektronen die direkt an Blochzustände des Festkörpers ankoppeln, in Betracht zieht. Ab 8 eV setzt inelastische Elektron-Elektron-Streuung ein, was zu einem starken Anstieg des Stromes in die Probe führt. Bei 8 eV hat das einlaufende Elektron bezüglich der Leitungsbandunterkante 8.5 eV Energie, das entspricht gerade der Energie für die Anregung des ersten Excitons von Xenon (*Sonntag (1977)*). Für Energien über 8.5 eV kann das einlaufende Elektron ein Exciton anregen und in einen Zustand an der Leitungsbandunterkante gestreut werden, für kleinere Energien gibt es für das so gestreute Elektron keine erlaubten Endzustände. Für Energien größer als die Bandlücke von Xenon (9.3 eV, *Sonntag(1977)*) werden auch Interbandübergänge möglich, was zu einer verstärkten Elektron-Elektron-Streuung führt.

In Abb.3.8. wird ein gemessenes IPE-Spektrum mit dem an der Einsatzkante gemessenen Probenstrom und seiner negativen 2. Ableitung verglichen (=TCS-Spektrum). Das TCS-Spektrum zeigt einen starken negativen und positiven Peak an der Einsatzkante des Probenstromes. Das Maximum 1.2 eV über E_V fällt zusammen mit dem flachen Band am L_6^+ -Punkt und mit Peak C im IPE-Spektrum. Im folgenden Energiebereich, in dem entlang Γ - Λ - L im Xenon-Kristall eine Bandlücke existiert, geht der Probenstrom stark zurück und das TCS-Spektrum wird negativ. Das nächste Maximum liegt bei 4.4 eV und fällt mit dem Peak D' im IPE-Spektrum zusammen. Die ab ca. 8 eV einsetzenden inelastischen Effekte führen zu einem starken Anstieg des Stromes, dennoch ist die Feinstruktur in diesem Bereich, d.h. die Maxima und Minima des TCS-Spektrums, in guter Übereinstimmung mit der Bandstruktur.

Die Strukturen im Bereich des ersten Minimums bei etwa 2 und 3 eV tauchen systematisch bei allen TCS-Spektren von dicken Xenon-Filmen unabhängig von der Filmdicke auf. Sie könnten hervorgerufen werden durch elastisch gestreute Elektronen, die über einen anderen Bereich der Brillouinzone mitteln. Die in Abb.3.8. markierten Positionen für die Maxima (Pfeile) und Minima (schraffierte Balken) des TCS-Spektrums sind zum Vergleich mit der Bandstruktur auch

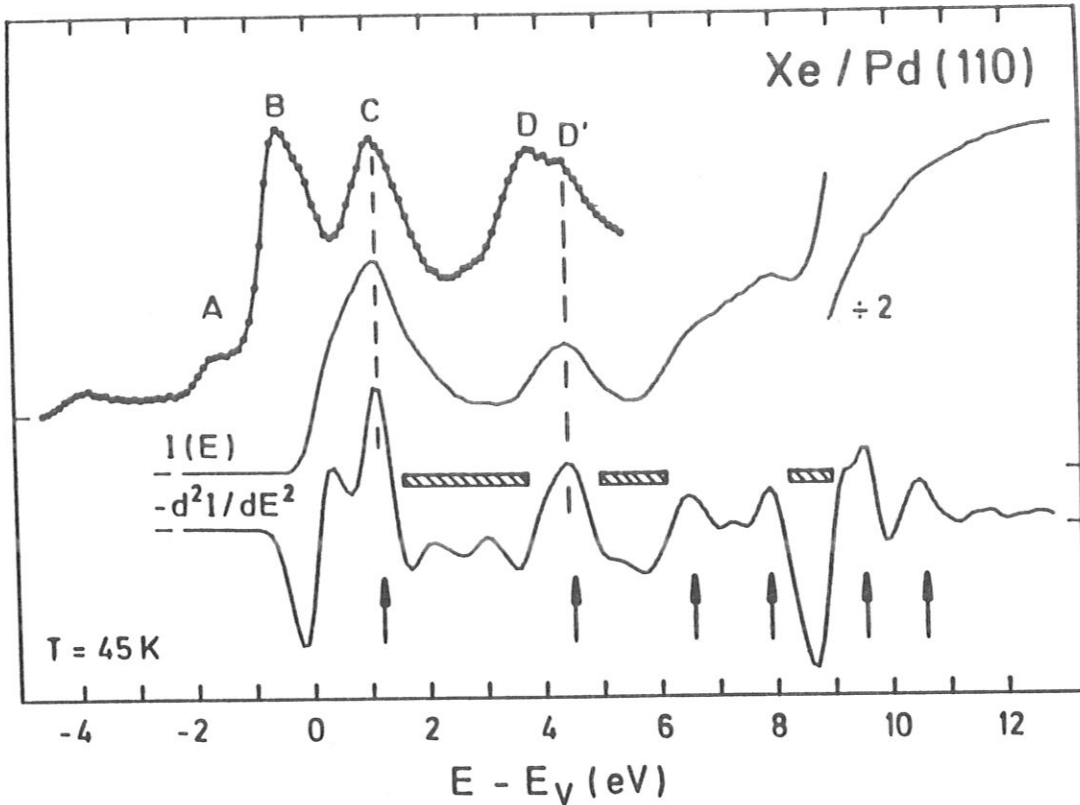


Abb.3.8. Vergleich von IPE, Stromkurve und TCS-Spektrum für 300 L Xenon auf Pd(110): Ein Teil der IPE-Strukturen taucht auch im TCS-Spektrum auf. Die Positionen der Maxima (Pfeile) und Minima (schraffierte Balken) sind zum Vergleich mit der Bandstruktur in Abb.3.7. miteingezeichnet.

auf der rechten Seite von Abb.3.7. miteingezeichnet. Dieser Vergleich zeigt, daß TCS im wesentlichen als ein Abbild der eindimensionalen Zustandsdichte entlang der Ausbreitungsrichtung der Elektronen interpretiert werden kann und somit in Ergänzung zu IPE weitere Information über die Lage unbesetzter Bänder enthält. Im Rahmen ihrer Fehlergrenzen zeigen alle hier verglichenen Meßmethoden (optische Messungen, PES, IPE, TCS) eine exzellente Übereinstimmung und liefern uns ein konsistentes Bild der Xenon-Bandstruktur entlang Γ -A-L.

Eine wichtige zusätzliche Folgerung ergibt sich aus dem Vergleich von PES und IPE. Da beide Spektroskopien unterschiedliche Endzustände produzieren — PES erzeugt ein Elektron in einem unbesetzten Zustand und gleichzeitig ein Loch in den besetzten Bändern, während IPE nur ein Elektron in einem vorher unbesetzten

Band erzeugt — ihre Ergebnisse aber übereinstimmen, folgt daraus, daß bei PES die Wechselwirkung des angeregten Elektrons mit dem von ihm erzeugten Loch von vernachlässigbarer Größe sein muß. Das bedeutet aber auch, daß die Abschirmung des Lochs im 5p-Band des Isolators Xenon ähnlich effektiv ist wie in Metallen durch die relativ frei beweglichen Leitungselektronen.

3.3. XENON-MONOLAGE

Die höchste bisher gemessene Adsorptionsenergie in einem Xe/Metall-System wurde auf Pd(110) gefunden / *Wandelt und Hulse (1984)* /, daher ist es möglich, die Xenon-Adsorption für Bedeckungen bis zu einer Monolage bei relativ hohen Temperaturen zu untersuchen. Die Desorptionstemperatur für die Xenon-Monolage liegt hier bei etwa 140 K, während Xenon-Multilagen schon bei 65 K desorbieren. Die tiefste Temperatur, die bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff an der Probe erreicht wurde, betrug 85 K. Das ist tief genug, um bis zu einer Monolage Xenon zu adsorbieren, und hoch genug, um Multilagen-Adsorption zu verhindern. Dementsprechend wurde die stickstoffgekühlte Pd(110)-Oberfläche als Substrat für die Untersuchung der Xenon-Monolage herangezogen.

Die Intensitäten der xenon-induzierten Strukturen im Monolagenbereich sind im Vergleich zu denen von Multilagen sehr gering. In den Spektren der Abb.3.1. und 3.2. zeigten sich, nach einem ersten Angebot von 20 L Xenon daher noch keine deutlichen neuen Strukturen. Bei höheren Xenon-Vorbedeckungen aber brachte eine zusätzliche Adsorption von 10 L Xenon beträchtliche Intensitätssteigerungen der xenon-induzierten Strukturen (z. B. Abb.3.1. Unterschied zwischen Angeboten von 40 L, 50 L und 60 L).

Die geringen IPE-Intensitäten von Xenon in der ersten Lage waren sehr überraschend, da in der Photoemission ohne größere Probleme Bedeckungen von weniger als 0.1 Monolagen nachweisbar und die Intensitäten von Xenon-Multilagen denen der Monolage vergleichbar sind /siehe z. B. bei *Mandel et al. (1985)*/.

IPE-Intensitäten für die Xenon-Multilagen waren etwa einen Faktor 5 bis 10 höher als für vergleichbare Messungen an reinen Metalloberflächen. Eine plausible Erklärung dafür ist, daß Konkurrenzprozesse für den strahlenden Übergang (hier ist vor allem Elektronen-Loch-Paarbildung zu nennen), die in Metallen eine große Rolle spielen, in einem Xenon-Kristall, wegen der großen Bandlücke, viel unwahr-

scheinlicher sind. Durch die hohe Zustandsdichte von besetzten und unbesetzten Bändern im Bereich der Fermi-Energie, kann das Elektron im Anfangszustand durch Elektron-Loch-Paarbildung praktisch beliebig kleine Energiemengen an das Metall abgeben und in vielen solchen Schritten seine kinetische Energie abbauen. In einem Xenon-Kristall mit einer Bandlücke von 9.3 eV ist dies nicht möglich. Der geringste mögliche Energieverlust durch Elektron-Loch-Paarbildung ist die Anregung des ersten Excitons von Xenon mit einer Energie von 8.5 eV.

Für Xenon in der Monolage kann man sich eine Art Resonanzneutralisationsprozeß vorstellen, in dem die Elektronen aus dem angeregten Zustand im Xenon in unbesetzte Zustände des Metalls übergehen, wo sie ihre Energie wieder sehr schnell abgeben können. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Resonanzneutralisationsprozeß nimmt mit dem Abstand zur Metalloberfläche stark ab und spielt wahrscheinlich schon in der 2. Xenon-Lage keine große Rolle mehr. Ein anderer denkbarer Prozeß, der die geringen Intensitäten in der ersten Monolage erklären könnte, ist der, daß Elektronen der ersten Xenon-Lage in der nahen Metalloberfläche Elektron-Loch-Paare erzeugen können, somit kinetische Energie abbauen und für den IPE-Prozeß verloren sind.

In Abb.3.9. sind die Ergebnisse für die Adsorption von Xenon auf Pd(110) bei 85 K zusammengefaßt. Das linke Teilbild zeigt Spektren bei senkrechtem Elektronen-Einfall für verschiedene Xenon-Bedeckungen. Das Spektrum der sauberen Probe weist 2 Peaks auf, einen direkt am Fermi-Niveau und einen bei 3.9 eV. Adsorption geringer Xenon-Mengen (2 L, 4 L) führt zu einer Abschwächung des Peaks bei 3.9 eV; der Peak bei E_F ändert sich nicht. Im Bereich des Minimums zwischen den beiden Peaks ist eine geringe Intensitätszunahme festzustellen, deren Schwerpunkt (M_1) bei ca. 2.3 eV liegt. Bei Angeboten von 6 L und mehr wird auch die Intensität des ersten Pd-Peaks gedämpft; bei 2.3 eV ist aber keine weitere Intensitätszunahme zu beobachten. Nach einem Angebot von 10 L scheint die Sättigung erreicht zu sein, da sich die Spektren dann nicht mehr ändern. Dabei ist der höherliegende Peak noch nicht vollständig unterdrückt, jedoch etwas zu niedrigerer Energie verschoben und liegt jetzt bei 3.8 eV (M_2).

Die winkelabhängigen Messungen, die im rechten Teil von Abb.3.9. gezeigt werden, machen deutlich, daß es sich bei der Intensitätszunahme bei 2.3 eV (M_1)

nicht um eine Zunahme des Untergrunds handelt, da M_1 Dispersion zeigt. M_2 dispergiert erst zu höherer Energie, um bei ca. 15° umzukehren und wieder zu niedrigeren Energien zu verschieben. Die Dispersion von M_2 entspricht nicht der Dispersion des Pd-Peaks, der bei senkrechtem Elektroneneinfall bei 3.9 eV liegt. Dies wird demonstriert in Abb.3.10. und Abb.3.11., in denen IPE-Spektren für $\theta = -15^\circ$ bzw. $\theta = -25^\circ$ nach verschiedenen Xenon-Angeboten gezeigt werden.

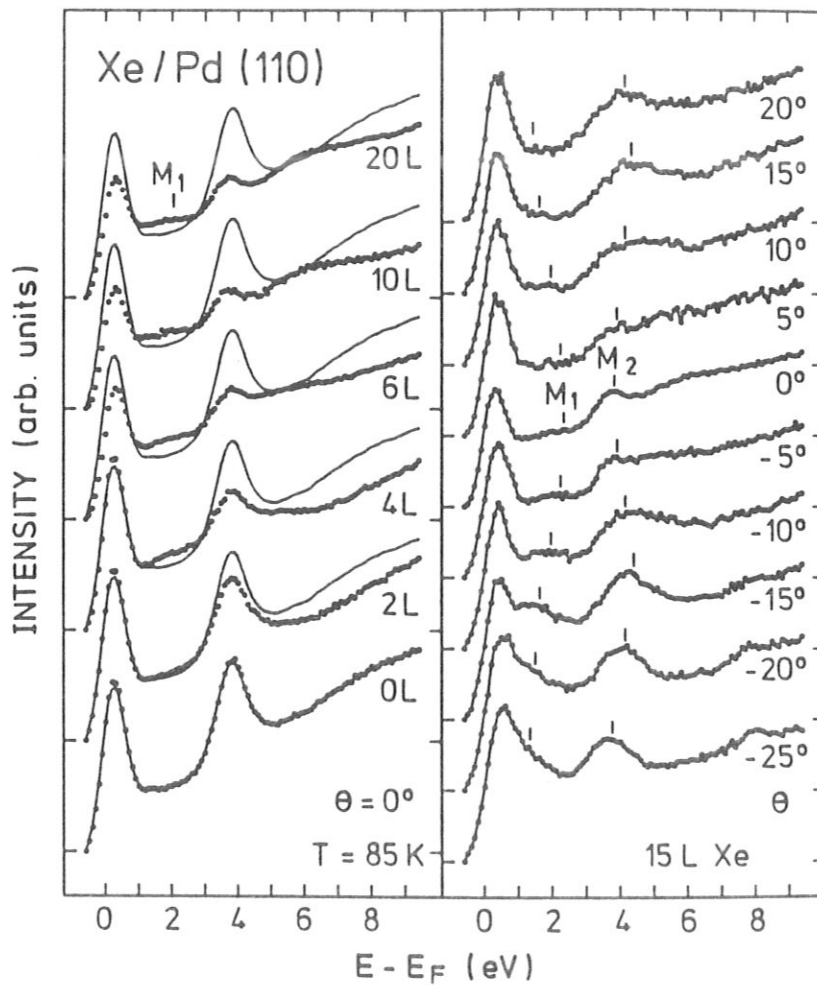


Abb.3.9. Xenon-Adsorption im Monolagenbereich: Im linken Teil sind die Spektren für steigende Xenon-Bedeckung bei senkrechtem Elektroneneinfall dargestellt. Das geglättete Spektrum der sauberen Pd(110)-Oberfläche ist jeweils als Referenz miteingezeichnet. Der rechte Teil zeigt Spektren für die Xenon-Monolage (15 L) bei verschiedenen Elektroneneinfallswinkeln.

Auf der sauberen Pd(110)-Oberfläche taucht bei Vergrößerung von θ ein neuer Peak auf, der Dispersion zu niedrigerer Energie zeigt. In den Spektren für $\theta = -15^\circ$ ist er bei 2.9 eV zu sehen, für $\theta = -25^\circ$ liegt er bei 2.0 eV. Betrachten wir zuerst die Spektren für $\theta = -15^\circ$ in Abb.3.10. Nach einem Xenon-Angebot von 3 L ist der erste Pd-Peak fast unverändert, die Peaks bei 2.9 eV und 3.9 eV sind deutlich gedämpft. Nach 6 L sind diese beiden Peaks völlig verschwunden, dafür sind bei 1.5 eV (M_1) und 4.3 eV (M_2) zwei neue Strukturen aufgetaucht. Nach 20 L ist der Peak am Fermi-Niveau etwas stärker gedämpft und M_1 und M_2 sind deutlicher ausgeprägt. Für $\theta = -25^\circ$ wächst der Peak bei E_F mit wachsender Xenon-Bedeckung kontinuierlich heraus. Nach einem Xe-Angebot von 20 L hat

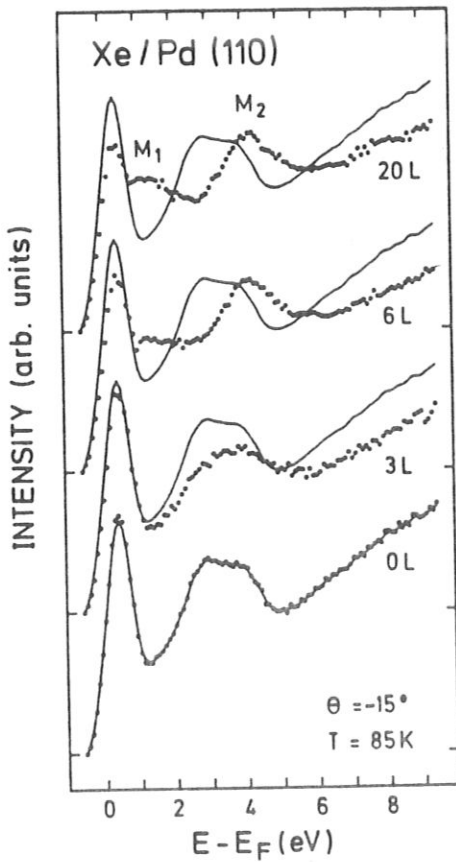


Abb.3.10. Xenon-Adsorption im Monolagenbereich: IPE-Spektren für verschiedene Bedeckungen bei $\theta = -15^\circ$. Als Referenz ist jeweils das geglättete Spektrum der sauberen Oberfläche eingezeichnet.

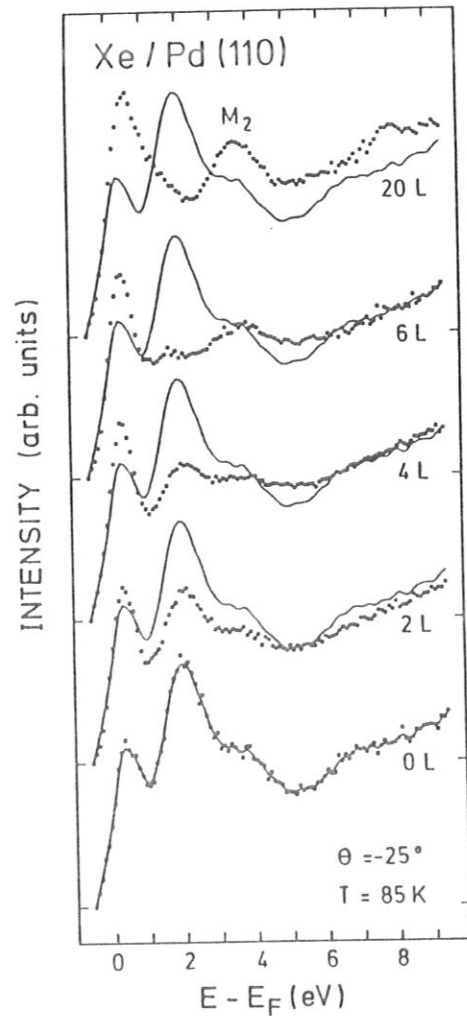


Abb.3.11. wie Abb.3.10. nur für $\theta = -25^\circ$.

er an der hochenergetischen Seite eine Schulter die wahrscheinlich von M_1 herrührt. Der Peak bei 2.0 eV wird mit zunehmender Bedeckung immer stärker unterdrückt, während der Peak bei 3.7 eV zunächst gedämpft wird (2 L, 4 L), dann aber an der selben energetischen Position wieder herauswächst (M_2).

Die Dispersion der Monolagenpeaks M_1 und M_2 ist in Abb.3.12. in Abhängigkeit von k_{\parallel} aufgetragen. Ebenfalls eingezeichnet sind die beiden nicht-dispergierenden Strukturen A und B aus den Xenon-Multilagen-Spektren (gestrichelte Linien) sowie die Dispersion von Strukturen der reinen Pd(110)-Oberfläche (durchgezogene Linien). Das Intensitätsverhalten und die Dispersion von M_1 und M_2 schließen eine Interpretation sowohl durch Energiebänder des Pd-Kristalls, als auch durch Bänder des Xe-Kristalls aus; das bedeutet, wir haben es hier mit Bändern zu tun, die typisch für die Xenon-Monolage sind. Da M_1 1.3 eV unter der Leitungsbandunterkante in der Bandlücke des Xenon-Kristalls lokalisiert

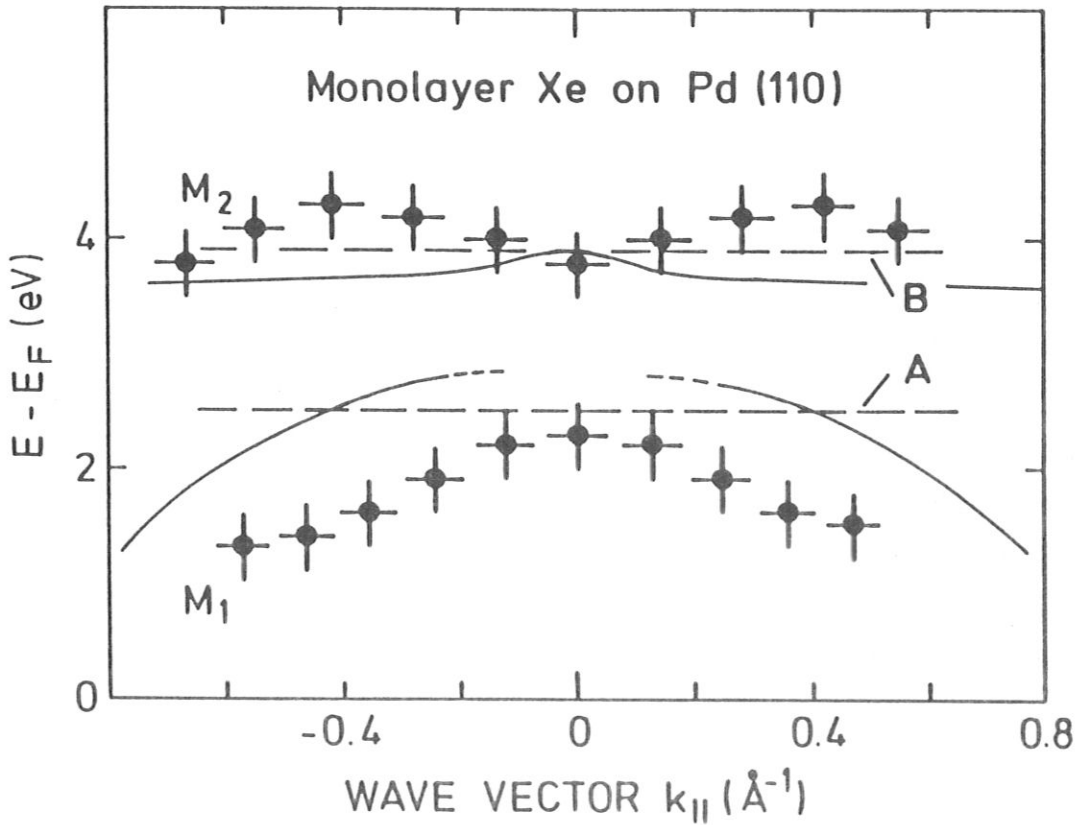


Abb.3.12. Dispersion der Peaks in der Xenon-Monolage in Abhängigkeit von k_{\parallel} : Die gestrichelten Linien geben die Lage der Strukturen A und B für Xe(111) wieder (Abb.3.6.). Durchgezogene Linien zeigen die Dispersion von Bändern der reinen Pd(110)-Oberfläche /Jacob et al.(1987 a)/.

ist, ist eine Erklärung durch ein Band einer 2-dimensionalen, freitragenden Xenon-Lage nicht sehr wahrscheinlich, da die Ausbildung einer 2-dimensionalen Bandstruktur wohl kaum zu einer Verkleinerung der Bandlücke um 1.3 eV führen würde. Außerdem ist die Dispersion von M_1 negativ. Ein s-abgeleitetes Band muß aber positive Dispersion zeigen wie sie für das Leitungsband im Xe-Kristall auch beobachtet wird.

Von *Wandelt und Hulse* (1984) wurde die Xenon-Adsorption im Monolagenbereich auf den drei niedrigindizierten Pd-Flächen mit PES untersucht. In den winkelintegrierenden Messungen stellen sie bei allen drei untersuchten Oberflächen eine Zunahme der Intensität im Bereich 1 eV bis 2 eV unter der Fermi-Energie fest. Diese Änderung der Intensität unter E_F deuten sie als Anzeichen für die Ausbildung einer chemischen Bindung. Diese Interpretation wird durch die oben vorgestellten Beobachtungen stark unterstützt. In den winkelaufgelösten Messungen konnte hier gezeigt werden, daß diese durch die Xenon-Palladium-Wechselwirkung entstandenen Bänder dispergieren. Die Polarisierungseffekte sind zwar nur schwach ausgeprägt, doch scheint M_1 für negative Winkel etwas stärker zu sein, als für positive Winkel (siehe Abb.3.9.). Das heißt, daß M_1 z-polarisiert ist.

Bei der Interpretation von M_1 ist auch die Möglichkeit eines Oberflächenumklapp-Prozesses in Betracht zu ziehen. Aus Gründen der Energieerhaltung kann die Parallelkomponente des Wellenvektors \vec{k} im Kristall höchstens gleich dem Betrag von \vec{k} sein. Da die kleinsten austauschbaren Gittervektoren der Oberfläche im Energiebereich bis etwa 5 eV über E_F etwa 60% bis 70% des Betrages von \vec{k} ausmachen, ist ein solcher Umklapprozeß zwar nicht generell auszuschließen, aber als sehr unwahrscheinlich anzusehen.

Zur Erklärung der Flächenspezifität und der entsprechenden PES-Daten der Xenon-Adsorption auf den drei niedrig-indizierten Pd-Oberflächen / *Wandelt und Hulse* (1984)/ wurde von *Wandelt und Gumhalter* (1984) eine s-Resonanz postuliert. Demnach wird das Xenon 6s-Niveau durch Wechselwirkung mit dem Palladium s,p-Band zu einer Resonanz verbreitert, die bis unter E_F reicht. Das mit IPE gemessene unbesetzte Band M_1 , das Dispersion zeigt und wesentlich näher an E_F liegt als das Xenon 6s-Niveau könnte man als den unbesetzte Anteil einer solchen 6s-Resonanz interpretieren.

4. Xenon-Phasenübergang

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, lassen sich die IPE-Ergebnisse von Xenon adsorbiert auf Ag(110) und Pd(110) sehr gut im Rahmen der Xenon-Bandstruktur interpretieren. Bringt man nun vor der Adsorption von Xenon auf die entsprechenden Oberflächen Alkali-Metalle auf, so bewirkt die induzierte Austrittsarbeiterniedrigung eine Verschiebung der Xenon-Niveaus in Richtung auf das Fermi-Niveau E_F , da das Bezugsniveau für Xenon das Vakuumniveau E_V ist. Auf diese Verschiebungen wird im nachfolgenden Kapitel eingegangen werden.

Die Alkali-Adsorption bewirkt schon bei kleinen Bedeckungen eine Erniedrigung der Austrittsarbeit der Probe. Bei Bedeckungen von einer halben Monolage erreicht die Austrittsarbeit ihr Minimum (siehe Abb.2.1.) und die

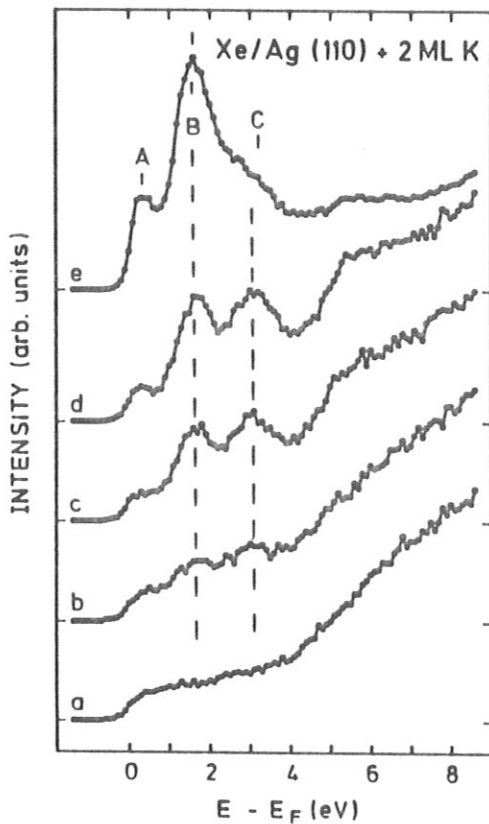


Abb.4.1. IPE-Spektren für Xenon adsorbiert auf einer mit ca. 2 ML Kalium vorbelegten Ag(110)-Oberfläche: a) kaliumbedeckte Oberfläche; b) 270 L Xe; c) 320 L Xe; d) 380 L Xe; e) 1000 L Xe.

Alkali-Schicht ändert ihre Eigenschaften. Der bei kleinen Bedeckungen mehr ionische Charakter der Alkali-Bindung geht zurück und die Schicht zeigt bei Bedeckungen von mehr als einer halben Monolage wieder vornehmlich metallischen Charakter /Jacob et al. (1987 b)/. Überschreitet die Alkali-Vorbelegung der Oberfläche eine Bedeckung von einer halben Monolage, so ändert sich die spektrale Intensitätsverteilung in den IPE-Spektren der xenon-bedeckten Oberfläche erheblich.

Abb.4.1. zeigt IPE-Spektren für die Adsorption von Xenon auf einer mit 2 Lagen Kalium vorbelegten Ag(110)-Oberfläche. Das fast strukturlose Spektrum a) stammt von der mit 2 Monolagen Kalium bedeckten Oberfläche. Die Spektren b), c) und d) wurden gemessen nach Xenon-Dosierungen von 270 L, 320 L und 380 L. Diese Spektren haben noch starke

Ähnlichkeit mit jenen, die nach Adsorption auf der sauberen Oberfläche gemessen wurden (siehe Abb.3.2.). Die Strukturen A, B, C und auch DD' sind zu erkennen. Jedoch war ein etwa zehnmals höheres Xenon-Angebot notwendig, um auf der kalium-bedeckten Oberfläche xenon-induzierte Strukturen gleicher Intensität wie auf der ursprünglich reinen Oberfläche zu erhalten. Dies läßt auf einen bei gleicher Temperatur geringeren Haftkoeffizienten von Xenon auf Kalium schließen. Durch die geänderte Austrittsarbeit liegen alle Strukturen näher am Fermi-Niveau.

Bei weiterer Erhöhung des Xenon-Angebots bleibt die energetische Lage der Strukturen zwar konstant, die Intensitätsverteilung ändert sich jedoch drastisch.

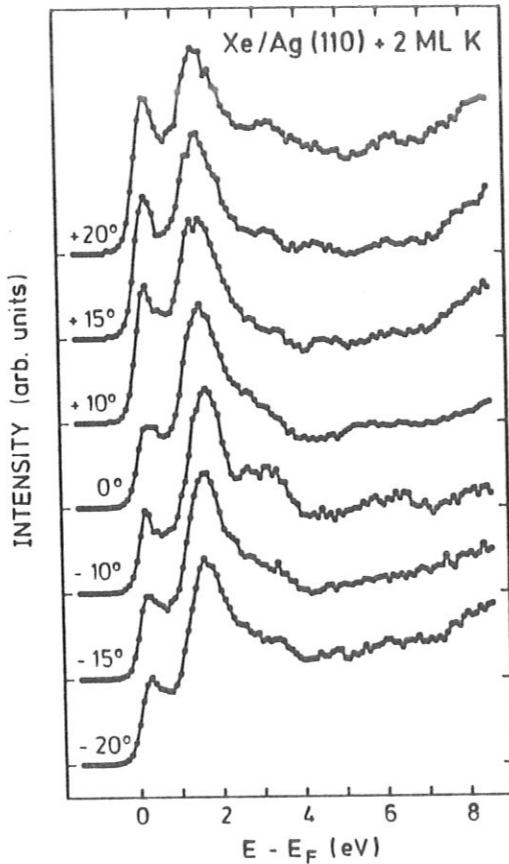


Abb.4.2. IPE-Spektren bei Winkelvariation für 1000 L Xe auf Ag(110) + 2 ML Kalium.

Spektrum e) wurde gemessen nach einem Xenon-Angebot von 1000 L. Am weitaus intensivsten erscheint jetzt Peak B. Peak A, der ja in der Bandlücke des Xenon-Kristalls liegt, hat ebenfalls stark an Intensität gewonnen und ist fast genauso intensiv wie die nur noch als breite Schulter vorhandene Struktur C. Peaks D und D' sind fast völlig im Untergrund verschwunden.

Bei der Adsorption von Xenon auf der mit Kalium und Cäsium vorbelegten Pd(110)-Oberfläche war genau das gleiche Verhalten zu beobachten. Bei geringen Vorbedeckungen schieben die Xenon-Peaks mit dem Vakuumniveau auf E_F zu und ab Bedeckungen von etwa einer halben Monolage ändern sich die Spektren wieder drastisch. Beispiele dafür werden in Kapitel 5 gezeigt.

Untersucht man die Winkelabhängigkeit der IPE-Spektren dieser neuen Xenon-Phase so stellt man fest, daß bis auf kleinere relative Intensitätsänderungen die Spektren winkelunabhängig sind (Abb.4.2.). Da die Peaks D und D' im Un-

tergrund verschwunden sind, ist deren Dispersion nicht mehr beobachtbar. Auffallend ist das Verhalten von Peak B, der auf der reinen Ag(110)- bzw. Pd(110)-Oberfläche bei Winkelvariation eine sehr starke Änderung der Intensität zeigte (Abb.3.3. bis 3.5.), was auf den alkali-vorbelegten Oberflächen jedoch nicht mehr der Fall ist.

Aus der Ähnlichkeit der Spektren für die ersten Xenon-Lagen auf der reinen bzw. alkali-belegten Ag(110)-Oberfläche kann man schließen, daß diese ersten Lagen in der gleichen Art und Weise aufwachsen. Das weitere Verhalten bei dicker werdender Xenon-Schicht legt aber nahe, daß auf der alkali-dotierten Oberfläche ein Phasenübergang stattfindet, der die Xenon-Schicht in eine ungeordnetere Struktur überführt. Dieser Phasenübergang wurde von *Bertel, Jacob und Dose* (1987 b) als ein Übergang von benetzendem zu nicht-benetzendem Wachstum interpretiert. Da die Messung elektronischer Zustände natürlich nur sehr indirekt Aufschluß über die geometrischen Strukturen gibt, lassen sich die Einzelheiten des Phasenüberganges allerdings nicht aus den IPE-Spektren ableiten. Jedoch können folgende Argumente für die Interpretation als Übergang zu nicht-benetzendem Wachstum angeführt werden:

Einen fest-flüssig Phasenübergang kann man aufgrund der niedrigen Proben-temperatur von 50 K ausschließen. Der Tripelpunkt von Xenon liegt bei $T_t = 161.4$ K, für eine 2-dimensionale Xenon-Lage auf Graphit fanden *Thomy et al.* (1983) zwar eine erniedrigte Tripelpunkttemperatur von 100 K, aber bei 50 K muß auf alle Fälle eine feste Xenon-Phase vorliegen. Einen Phasenübergang der zu einer Zunahme der Unordnung in der Oberfläche führt (Roughening-Transition) kann man ebenfalls ausschließen, da dieser erstens substratunabhängig und zweitens bei einer Temperatur von ca. $0.8 \cdot T_t$ auftreten sollte /*Zhu und Dash* (1986)/. Im vorliegenden Experiment konnte der Phasenübergang aber gerade durch Änderung der Substrateigenschaften induziert werden und die Proben-temperatur lag weit unter $0.8 \cdot T_t$.

Wie bereits erwähnt, konnte der Phasenübergang auch auf kalium- und cäsium-vorbelegtem Pd(110) nachgewiesen werden. Bei der Adsorption auf der reinen Pd(110)-Oberfläche tritt dieser Phasenübergang auf, wenn die Xenon-Bedeckungen sehr groß werden. Der allmähliche Übergang von der benetzenden Phase, die im Kap. 3 untersucht wurde, zu der nicht-benetzenden Phase,

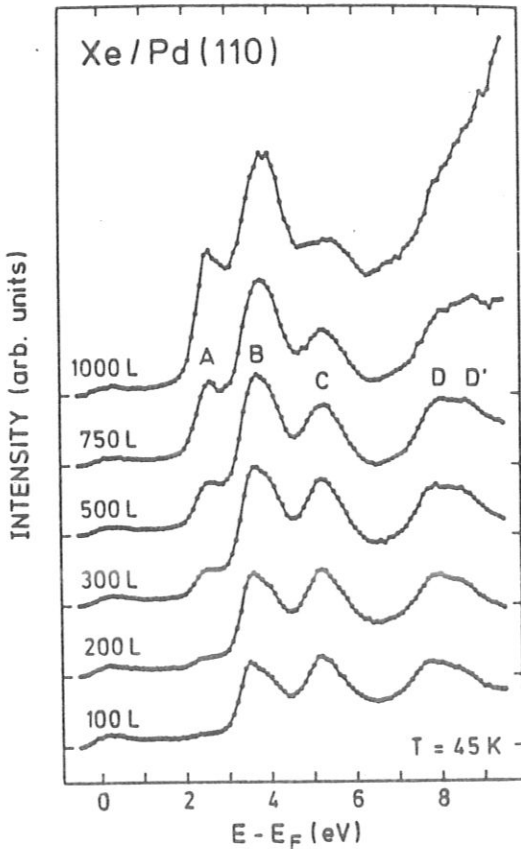


Abb.4.3. IPE-Spektren nach großen Xenonangeboten auf Pd(110). Die Spektren zeigen den Übergang vom vollständig benetzenden zum unvollständig benetzenden Film.

den letzten Jahren vom Wachstum dünner Filme erreicht hat. Übersichtsartikel zu diesem Thema wurden z.B. von *Venables et al.* (1984) und *Bienfait* (1985) verfaßt. Sowohl theoretische als auch experimentelle Arbeiten zeigen, daß das Wachstum von vollständig benetzenden Filmen (Frank-Van der Merwe-Wachstum) eigentlich die Ausnahme ist. Viel häufiger zu beobachten ist eine unvollständige Benetzung (Stranski-Krastanov-Wachstum), bei der anfangs eine oder mehrere Lagen benetzend aufwachsen, die weitere Adsorption aber zum Wachstum dreidimensionaler Kristallite führt oder ein nicht-benetzendes Wachstum mit sofortiger Ausbildung von Kristalliten (Insel- oder Vollmer-Weber-Wachstum).

Die detaillierten mikroskopischen Prozesse, die dieses Filmwachstum kontrollieren, sind bisher nur zum Teil verstanden. Ein wichtiger Parameter aber ist die relative Stärke der Adsorbat-Adsorbat- (AA) im Vergleich zur Adsorbat-

ist in Abb.4.3. dargestellt. Die Spektren bis zu einem Angebot von 200 L sind in Abb.3.1. zu sehen. Für ein Xenon-Angebot von mehr als 100 L wird Peak A sichtbar und B wächst stärker an als die restlichen Peaks (C,D,D'). Nach einem Angebot von 1000 L ist Peak A von vergleichbarer Intensität wie Peak C; die Peaks D und D' sind in dem oberhalb von ca. 7 eV stark ansteigenden Untergrund verschwunden. Bis auf den starken Untergrundanstieg gleicht dieses IPE-Spektrum dem in Abb.4.1., welches von Xenon auf der mit 2 Monolagen Kalium bedeckten Ag(110)-Oberfläche stammt.

Die Beobachtung dieses Phasenüberganges sowohl auf einem schwachbindendem Substrat wie Kalium, als auch auf einem starkbindendem Substrat wie Pd(110), ist durchaus in Einklang mit dem allgemeinen Verständnis, das man in

Substrat-Wechselwirkung (AS). Nur für einen kleinen Bereich des Quotienten $R = AS/AA$, etwa um 1, ist vollständig benetzendes Wachstum zu erwarten. Sowohl für $R < 1$ als auch für $R \gg 1$ wurde bisher unvollständig benetzendes Wachstum beobachtet, wenn auch die zugrundeliegenden Mechanismen für $R < 1$ und $R \gg 1$ unterschiedlich sind /*Bienfait et al.* (1984)/.

Einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf das Filmwachstum, der in der Theorie bisher noch nicht in befriedigender Weise berücksichtigt werden konnte, scheinen strukturelle Effekte auszuüben. In Helium-Streuexperimenten von *Kern et al.* (1986) wird für die Adsorption von Xenon auf Pt(111) Frank-Van der Merwe-Wachstum für mindestens 25 Lagen beobachtet, obwohl für den in diesem Fall vorliegenden Wert $R \approx 4$ eigentlich Stranski-Krastanov-Wachstum zu erwarten wäre. Ebenso weisen die Beobachtungen von *Bienfait et al.* (1984), daß die Kristallite, die beim Stranski-Krastanov-Wachstum entstehen, in einer Vorzugsrichtung orientiert sind, auf die Bedeutung struktureller Einflüsse hin.

Die Interpretation der IPE-Spektren für den unvollständig benetzenden Film ist noch nicht geklärt, doch scheint die Orientierung in [111]-Richtung im wesentlichen erhalten zu bleiben. Dafür spricht, daß das Gap oberhalb des C-Peaks, das in der Volumenbandstruktur von Xenon nur entlang Γ - Λ - L existiert, allem Anschein nach erhalten bleibt, und daß die TCS-Messungen, die für Γ - Λ - L typische Strukturen aufweisen, bei beiden Filmtypen äquivalent sind. Für beliebige Orientierungen der Kristallite würde man ein Spektrum erwarten, das über alle Richtungen in der Volumen-Brillouin-Zone mittelt, d. h. man würde ein Abbild der Zustandsdichte messen. Zur Zustandsdichte tragen aber flache Bänder an den Rändern der Brillouin-Zone wesentlich stärker bei, als Bänder am Γ -Punkt. Da Peak B mit dem Fußpunkt des Leitungsbandes am Γ -Punkt identifiziert wurde, Peak C dagegen mit flachen Bändern am Zonenrand (L_6^+ -Punkt), ist die Intensitätszunahme von B mit Zustandsdichte-Beiträgen nicht zu erklären. In einem solchen Fall sollte Peak C wesentlich stärker zunehmen als B.

Die Intensität von Peak A korreliert offensichtlich mit der Zunahme entweder der Unordnung oder der Oberfläche beim Übergang zum unvollständig benetzenden Wachstum. Da Peak A in der Bandlücke der Xenon-Volumenbandstruktur liegt, könnte er als Oberflächenzustand oder als Grenzflächenzustand zwi-

schen Xenon-Kristalliten interpretiert werden. Für die Interpretation als Oberflächenzustand sprechen die Experimente von *Frank et al.* (1987), in denen Peak A durch Adsorption von einer Monolage Krypton auf Xe(111) vollständig unterdrückt wurde, für die Interpretation als Grenzflächenzustand spricht die Tatsache, daß Peak A nach Adsorption einer nicht zu dicken Xenon-Schicht ($\sim 5\text{--}10$ ML) auf Pd(110) praktisch gar nicht sichtbar ist, seine Intensität jedoch beim Phasenübergang sehr stark zunimmt. Diese Zunahme könnte durch die Entstehung vieler Korngrenzen beim Aufwachsen von Kristalliten bedingt sein. Die genaue Natur von Peak A ist bislang aber noch ungeklärt.

Hier ist noch anzumerken, daß in der Literatur bereits Indizien für einen solchen Phasenübergang vorliegen. *Onellion und Erskine* (1986) haben zur Interpretation der von *Mullins et al.* (1986), bei der Koadsorption von Xenon und Kalium auf Ni(110) gemessenen PES-Spektren vorgeschlagen, daß bei Kalium-Bedeckungen von mehr als einer halben Monolage der Xenon-Film unvollständig benetzend aufwächst. Als Grund für diesen Phasenübergang führen sie die Schwächung der Xenon-Substrat-Wechselwirkung durch die Kalium-Adsorption an.

Der Phasenübergang auf der reinen Pd(110)-Oberfläche wurde auch mit LEED untersucht. Für den vollständig benetzenden Xenon-Film war eine gut ausgeprägte hexagonale Struktur, die der Xe(111)-Oberfläche zuzuordnen ist, zu sehen. Nach dem Phasenübergang zum unvollständig benetzenden Film, der mit IPE detektiert wurde, war mit LEED immer noch die hexagonale Struktur zu sehen, allerdings überlagert von Zusatzreflexen, die auf eine Facettierung der Oberfläche hinweisen. Die Qualität der LEED-Bilder läßt leider keine genauere Charakterisierung der geometrischen Strukturen nach dem Phasenübergang zu, aber die entstehenden Kristallite haben so große (111)-Oberflächen, daß davon immer noch LEED-Bilder zu beobachten sind. Wenn die Kristallite aber so groß werden, daß LEED-Reflexe zu sehen sind, würde man auch winkelabhängige Effekte in den IPE-Spektren erwarten. Diese Erwartung trifft jedoch nicht zu. Andererseits lassen sich, wie bereits diskutiert, die Intensitäten der Peaks A und B auch nicht durch Zustandsdichte-Beiträge der Xenon-Volumenbandstruktur erklären, somit bleibt die Möglichkeit, diese beiden Übergänge lokalisierten Ober- oder Grenzflächenzuständen zuzuordnen, deren Natur allerdings noch unklar ist.

5. Die Xenon–Metall–Grenzschicht

Bei der Adsorption mehrerer Xenon–Schichten auf Metallen wird eine Metall–Isolator–Grenzschicht aufgebaut. Da ein Isolator wie Xenon grundsätzlich als Halbleiter mit großer Energielücke aufgefaßt werden kann, sollte die Theorie der Schottky–Barrieren auf die vorliegenden Messungen anwendbar sein. Daraus ergibt sich ein ganz neuer Blickwinkel für das Verständnis der Resultate. Andererseits stellt die Xenon–Metall–Grenzschicht ein gewissermaßen ideales Modellsystem für Halbleiter–Metall–Kontakte dar, da die Grenzschicht erstens völlig abrupt verläuft und zweitens keine Defekte enthält, die zu einer nennenswerten Zustandsdichte am Fermi–Niveau beitragen könnten. Demgemäß besteht die Hoffnung, aus dem Studium dieses Systems auch neue Einsichten in die Physik der Schottky–Kontakte im Allgemeinen zu gewinnen.

Im ersten Teil soll kurz der Stand der theoretischen Beschreibung von Schottky–Kontakten im hier interessierenden Rahmen zusammengefaßt werden. Im zweiten Teil werden die mit BIS und TCS erzielten Meßergebnisse beschrieben. Die Interpretation dieser Messungen im Rahmen der in Teil 1 vorgestellten Theorie wird im dritten Teil vorgenommen.

5.1. THEORIE DER SCHOTTKY–KONTAKTE

Diesem Abschnitt sei ein Zitat aus einer Veröffentlichung von *J. Tersoff* (1985) vorangestellt. Es vermittelt einen Eindruck vom Stand des Verständnisses, den man heutzutage bezüglich Schottky–Barrieren erreicht hat:

“After decades of intensive study, even the most elementary aspects of Schottky–barrier formation at metal–semiconductor interfaces remain controversial. Many different theoretical models have been proposed. Attempts to correlate barrier heights with other measurable quantities have revealed many suggestive qualitative regularities, without elucidating the underlying mechanisms.”

Die wichtigste Kenngröße eines Schottky–Kontaktes ist die Barrierenhöhe Φ_B , die gegeben ist durch die Differenz zwischen dem Fermi–Niveau E_F und der Unterkante des Halbleiter–Leitungsbandes E_{CB} in der Grenzschicht. Ein Ziel der Theorie ist es nun, diese Barrierenhöhe Φ_B mit anderen meßbaren Eigenschaften des Metalls und des Halbleiters zu verknüpfen, so daß aus der Kenntnis der einzel-

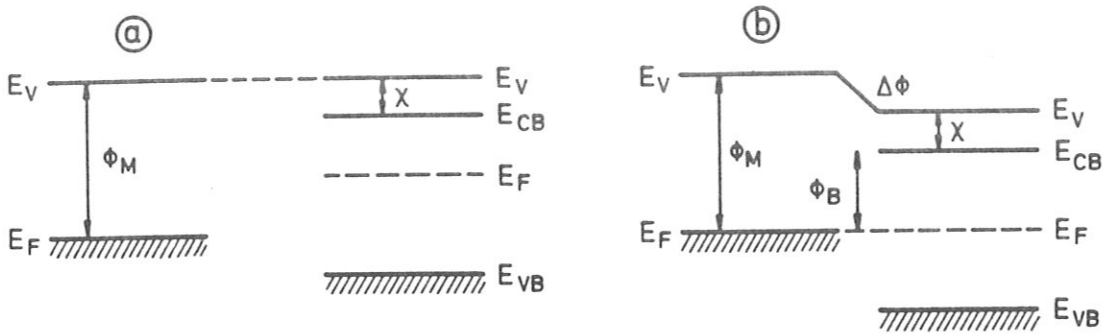


Abb.5.1. a) Metall und Halbleiter vor dem Kontakt: Das gemeinsame Bezugsniveau ist E_V , dadurch sind i.a. die Fermi-Niveaus verschieden. b) nach dem Kontakt: Die Angleichung der Fermi-Niveaus führt zu einem Ladungsübertrag und zur Ausbildung einer Dipolschicht ($\Delta\Phi$).

nen Komponenten die Eigenschaften des zusammengesetzten Systems vorhergesagt werden können.

In Abb.5.1. sind die energetischen Verhältnisse in einem Metall-Halbleiter-Kontakt dargestellt. Sind das Metall und der Halbleiter noch weit entfernt voneinander, kann das Vakuumniveau als Referenzniveau herangezogen werden. Bringt man sie in Kontakt, so gleichen sich, wie in Abb.5.1. dargestellt, die Fermi-Niveaus von Metall und Halbleiter aneinander an. Dies geschieht durch einen Ladungsübertrag (für den gezeichneten Fall, n-Halbleiter) an das Metall, der zum Aufbau einer Dipolschicht führt, die zweierlei bewirkt: erstens wird das Vakuumniveau auf der Halbleiterseite und damit alle Energieniveaus des Halbleiters relativ zu den Metallniveaus abgesenkt und zweitens wird die Fermi-Energie innerhalb der Bandlücke des Halbleiters verschoben.

Wie stark die Fermi-Energie in der Bandlücke verschoben wird, bzw. ob sie dort fixiert ist ("fermi-level pinning"), hängt von der Zustandsdichte in der Bandlücke des Halbleiters ab. Auf die Herkunft dieser Zustandsdichte, erzeugt durch die Störung der Periodizität senkrecht zur Oberfläche bzw. durch Defekte in der Grenzschicht, wird später noch etwas genauer eingegangen werden.

Die Barrierenhöhe Φ_B kann man aus Abb.5.1.b ablesen. Man erhält

$$\Phi_B = \Phi_M - \chi + \Delta\Phi \quad (5.1)$$

Dabei ist Φ_M die Austrittsarbeit des Metalls, χ bezeichnet die Elektronenaffinität

des Halbleiter und $\Delta\Phi$ ist das von der Dipolschicht erzeugte Potentialgefälle, welches zu einer Verschiebung des Vakuumniveaus relativ zum Fermi-Niveau führt. Für einen gegebenen Halbleiter ist χ konstant. Außerdem wird zunächst angenommen, daß der Ladungsübertrag, der den Potentialsprung $\Delta\Phi$ hervorruft, bei gegebenem Halbleiter nur von der Metallaustrittsarbeit Φ_M abhängt. Dann kann Φ_B in eine Taylorreihe nach Φ_M entwickelt werden. Als Ausgangspunkt dieser Entwicklung wird jene Metallaustrittsarbeit Φ_M^0 herangezogen, für welche die Lage der Fermi-Niveaus schon vor Herstellung des Kontaktes übereinstimmt und daher bei der Kontaktierung auch kein Ladungsübertrag stattfindet. In diesem Fall ist $\Delta\Phi = 0$ und nach Gl. (5.1) gilt dann:

$$\Phi_B^0 = \Phi_M^0 - \chi \quad (5.2)$$

Die Reihenentwicklung von Φ_B um die Stelle Φ_B^0 lautet:

$$\Phi_B = \Phi_B^0 + \frac{d\Phi_B}{d\Phi_M} \cdot \Delta\Phi_M + \dots \quad (5.3)$$

Mit

$$\Delta\Phi_M = \Phi_M - \Phi_M^0 \quad , \quad \frac{d\Phi_B}{d\Phi_M} = S$$

erhalten wir

$$\Phi_B = \Phi_B^0 + S(\Phi_M - \Phi_M^0) + \dots$$

Einsetzen von Gl. (5.2) und Abbruch der Reihe nach dem linearen Glied liefert schließlich

$$\Phi_B = S(\Phi_M - \chi) + (1 - S)\Phi_B^0 \quad (5.4)$$

In dieser linearisierten Beschreibung des Schottky-Kontaktes hängt die Barrierenhöhe Φ_B über die Proportionalitätskonstante S linear von der Austrittsarbeit des Metalls Φ_M ab. Mit den Gln. (5.1, 5.4) erhalten wir in dieser Näherung:

$$\Delta\Phi = (S - 1)(\Phi_M - (\Phi_B^0 + \chi)) \quad (5.5)$$

für die Potentialbarriere aufgrund der Dipolschicht. Aus der Lösung der Poisson-Gleichung für die Dipolschicht erhält man für $\Delta\Phi$:

$$\Delta\Phi = e \cdot \frac{Q_{GS}}{\epsilon_0} \cdot \delta_{eff}$$

Wobei Q_{GS} die in der Grenzschicht (GS) übertragene Ladung pro Flächeneinheit und δ_{eff} die effektive Dicke der Grenzschicht ist. Q_{GS} ist gegeben durch die Zahl der Zustände pro Flächeneinheit, die zwischen Φ_B^0 und Φ_B liegen, multipliziert mit der Elementarladung e und kann näherungsweise durch die Zustandsdichte um Φ_B^0 ausgedrückt werden: $Q_{GS} = e \cdot D_{GS}(\Phi_B^0) \cdot (\Phi_B^0 - \Phi_B)$. Die Gleichung gilt streng nur wenn die Zustandsdichte D_{GS} im betrachteten Energiebereich konstant ist. Somit erhält man mit Gl. (5.4)

$$\begin{aligned}\Delta\Phi &= e^2/\epsilon_0 \cdot \delta_{eff} \cdot D_{GS} \cdot (\Phi_B^0 - \Phi_B) = \alpha \cdot (\Phi_B^0 - \Phi_B) \\ &= \alpha \cdot [\Phi_B^0 - S(\Phi_M - \chi) - (1 - S)\Phi_B^0] \\ &= -\alpha S[\Phi_M - (\Phi_B^0 + \chi)]\end{aligned}$$

Der Vergleich mit Gl. (5.5) liefert

$$\alpha S = 1 - S \quad \Rightarrow \quad S = \frac{1}{1 + \alpha}$$

$$S = \frac{1}{1 + \frac{e^2}{\epsilon_0} \cdot D_{GS} \cdot \delta_{eff}} \quad (5.6)$$

Die Gln. (5.4, 5.6) wurden erstmals von *Cowley und Sze* (1965) auf einem etwas anderen Weg abgeleitet.

In Gl. (5.4) sind zwei ältere Modelle als Grenzfälle enthalten. Geht die Zustandsdichte in der Bandlücke gegen 0, reicht schon ein verschwindend kleiner Ladungsübertrag aus, um das Fermi-Niveau des Halbleiters bis an das Fermi-Niveau des Metalls zu verschieben. Demzufolge wird dann auch nur ein vernachlässigbar kleiner Grenzflächendipol erzeugt. S geht dann gegen 1 und Gl. (5.4) wird zu $\Phi_B = \Phi_M - \chi$. Diese Gleichung wurde von *Mott* (1938) vorgeschlagen und wird als Schottky-Mott-Relation bezeichnet. Der andere Grenzfall tritt ein, wenn bei Φ_B^0 eine sehr große Zustandsdichte vorliegt. Bei sehr großer Zustandsdichte führt auch ein großer Ladungsübertrag in der Grenzschicht zu keiner merklichen Verschiebung des Fermi-Niveaus. Der Faktor S geht dann gegen 0 und Gl. (5.4) wird zu $\Phi_B = \Phi_B^0$. Das entspricht der von *Bardeen* (1947) vorgeschlagenen Relation. Dieser Fall ist in Abb.5.2. dargestellt.

Durch experimentelle und theoretische Ergebnisse der letzten Jahre werden vor allem zwei Modelle favorisiert, die die Ursache der in der Bandlücke entstehenden Zustandsdichte erklären können.

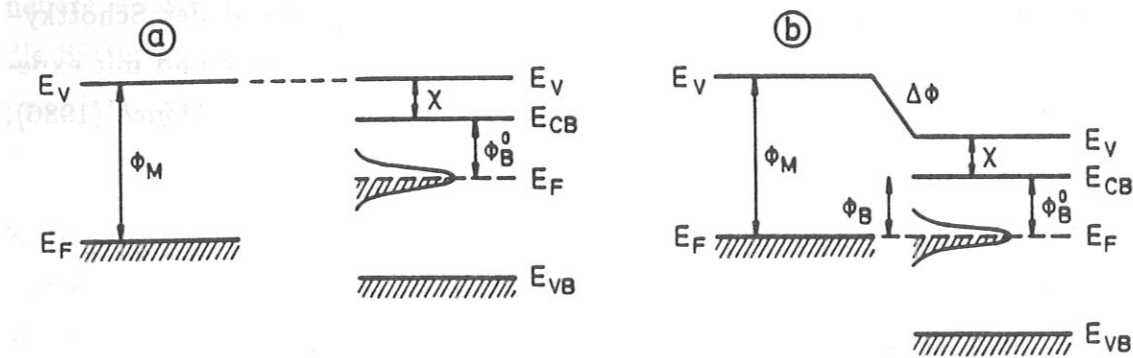


Abb.5.2. Bardeen-Modell des Metall-Halbleiter-Überganges a) vor dem Kontakt, b) nach dem Kontakt. Durch die hohe Zustandsdichte von Oberflächenzuständen des Halbleiters bleibt E_F in der Bandlücke fixiert.

1. Unified Defect Model (UDM)

Bei der Ausbildung des Kontaktes zwischen dem Metall und dem Halbleiter entstehen in der Grenzschicht Defekte. Diskutiert werden hier vor allem Gitterleerstellen und in mehrkomponentigen Halbleitern 'antisites', d.h. Defekte die dadurch entstehen, daß Atome der Sorte A auf einem Platz für Atome der Sorte B sitzen und umgekehrt. Die Defekte verteilen sich in einer Schicht, die mehrere Atomlagen umfaßt. Die so erzeugten Defektniveaus können in der Halbleiterbandlücke liegen und somit das Fermi-Niveau in der Bandlücke fixieren. Da diese Defektniveaus durch lokale Wechselwirkungen in der Grenzschicht erzeugt werden, hängt die Barrierenhöhe in diesem Modell nur unwesentlich von den Eigenschaften der Volumenphasen des Halbleiters und des Metalls ab.

2. Induced Density of Interface States Model (IDISM)

In der Grenzschicht reichen die Wellenfunktionen des Metalls in die Bandlücke des Halbleiters und koppeln dort an exponentiell abfallende Eigenzustände der komplexen Bandstruktur des Halbleiters (Virtuelle Zustände) an. Die in der Bandlücke induzierte Zustandsdichte hängt dabei im wesentlichen von den intrinsischen Eigenschaften des Halbleiters ab. Die Dicke der Grenzschicht kann man mit der Abklinglänge λ für die Grenzflächenzustände abschätzen. Berechnete Werte für λ liegen im Bereich von 3 bis 10 Å.

Einen Überblick über die Entwicklung und den heutigen Stand der Schottky-Theorie sowie einen Vergleich dieser beiden Modelle miteinander und mit experimentellen Ergebnissen findet man in den Übersichtsartikeln von *Mönch* (1986), *Flores und Tejedor* (1987) sowie *Lindau und Kendelewicz* (1986).

Gemäß Gl. (5.4) können die untersuchten Halbleiter durch den Parameter S klassifiziert werden. Für kleine Werte von S ($S \leq 0.1$; große Zustandsdichte, d.h. starke Fixierung des Fermi-Niveaus) beanspruchen sowohl das IDISM wie das UDM gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Im UDM ist Φ_B^0 dann zu identifizieren mit der Lage der Defektniveaus /siehe z. B. bei *Lindau und Kendelewicz* (1986)/.

Auf der Grundlage des IDISM hat *Tersoff* (1984 a,b) (1985) Φ_B^0 aus den Bandstrukturdaten für eine Anzahl von Halbleitern berechnet. Φ_B^0 ist dann das Ladungsneutralniveau des Halbleiters, d.h. das Niveau, bis zu dem die Zustände in der Bandlücke aufgefüllt sein müssen, damit lokale Ladungsneutralität vorliegt. Die von *Tersoff* berechneten Werte für Φ_B^0 sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten für $S < 0.1$. Für größere Werte von S gibt es Anzeichen dafür, daß die Zustandsdichte in der Bandlücke nicht nur von den Eigenschaften des Halbleiters sondern auch von denen des Metalls abhängt. *Tersoff* argumentiert, daß dafür in solchen Fällen die schwächere Bindung der Partner in der Grenzschicht verantwortlich ist.

Kurtin et al. (1970) haben als erste für ca. 20 verschiedene Verbindungs-Halbleiter und Isolatoren die gemessenen Barrierenhöhen verglichen. Dazu haben sie den Parameter $S_x = d\Phi_B/dX$, wobei X die Pauling-Elektro negativität des Metalls ist, aufgetragen gegen die Elektro negativitätsdifferenz ΔX der Atome, die den Halbleiter bzw. Isolator aufbauen. Da zwischen der Elektro negativität und der Austrittsarbeit empirisch ein linearer Zusammenhang gefunden wurde /*Gordy und Thomas* (1956), *Frese* (1979)/ entspricht S_x bis auf einen konstanten Faktor dem in Gl. (5.6) abgeleiteten Wert S [$S = S_x/A$; $A = 1.79$]. Als Ergebnis dieser Auswertung wurde bei $\Delta X = 0.8$ eV ein steiler Anstieg der Werte von S_x gefunden. Für $\Delta X < 0.8$ eV erhält man kleine Werte für S_x , d.h. das Fermi-Niveau ist in der Bandlücke mehr oder weniger fixiert. Oberhalb von $\Delta X = 0.8$ eV ergab die Auswertung von *Kurtin et al.* (1970) eine Sättigung von S_x bei 1. Eine

neuere Auswertung der Originaldaten von *Schlüter* (1978) zeigt allerdings, daß die Sättigung tatsächlich bei Werten von S_x im Bereich 1.5 bis 2 auftritt. Über den oben angegebenen Zusammenhang zwischen S und S_x erhält man damit eine Sättigung von S bei etwa 1, wie sie für verschwindende Zustandsdichte in der Bandlücke zu erwarten ist.

Die Verwendung der Metallelektronegativität X anstelle von Φ_M zur Bestimmung von S_x basiert auf der Überlegung, daß die Metallaustrittsarbeit Φ_M nicht nur von dem Metall selbst, sondern auch von der untersuchten Oberfläche des Metalls abhängig ist. Φ_M setzt sich zusammen aus dem elektrochemischen Potential des Metalls und einer Oberflächendipolbarriere, die eine komplizierte Funktion der elektronischen und der geometrischen Struktur an der Oberfläche ist*. Auf welche Weise diese Dipolbarriere die Ausbildung eines Schottky-Kontaktes beeinflusst, ist aber nicht bekannt. *Tejedor und Flores* (1977) haben versucht, einen oberflächenspezifischen Beitrag in ihrem Modell zu berücksichtigen und erhalten eine Gleichung für Φ_B , die bis auf einen Term D_J der Gl. (5.4) entspricht.

$$\Phi_B = S(\Phi_M - \chi + D_J) + (1 - S)\Phi_B^0 \quad (5.7)$$

In dem Zusatzterm D_J sind alle Änderungen der Oberflächendipolbeiträge von Metall und Halbleiter enthalten. Eine theoretisch überzeugende Herleitung von D_J aus den Eigenschaften der Konstituenten des Schottky-Kontaktes existiert allerdings nicht.

Nach dieser kurzen Zusammenfassung der theoretischen Beschreibung werden im nächsten Abschnitt zunächst die Meßergebnisse vorgestellt.

5.2. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Die Grundlage des schon in der Einleitung erwähnten PAX-Modells (Photoemission of Adsorbed Xenon) von *Wandelt* (1984) ist, daß die Xenon-Niveaus bei konstanter Energie bezogen auf das Vakuumniveau E_V liegen. Um diese Hypothese zu testen, wurde Xenon auf Proben mit unterschiedlicher Austrittsarbeit adsorbiert. Wie in Abb.2.1. gezeigt, kann man durch Adsorption von Alkali-Metallen die Austrittsarbeit der Probe über einen großen Bereich variieren.

*In der Literatur wird die Austrittsarbeit auch oft anders definiert (siehe z.B. bei *Wandelt* (1987 a))

Die Adsorption von Kalium auf der Pd(110)-Oberfläche (siehe Abb.2.1.) führt ebenso wie Cäsium-Adsorption zu einer Austrittsarbeiterniedrigung von maximal 3.3 eV. Auf Ag(110) beträgt die maximale Austrittsarbeiterniedrigung bei Kalium-Adsorption 2.4 eV. Durch Adsorption von 500 L Sauerstoff bei 50 K auf der Ag(110)-Oberfläche kann man die Austrittsarbeit um 0.5 eV erhöhen. Der Sauerstoff liegt bei diesen Bedingungen in einer assoziativ chemisorbierten Form als O_2^{2-} -Molekül vor /Prince et al. (1986)/. Im O_2^{2-} -Molekül ist das im neutralen Zustand nur halbbesetzte $1\pi_g$ -Orbital des O_2 -Moleküls voll besetzt, so daß

nur vollständig besetzte oder vollständig leere Orbitale vorliegen. Durch diese abgeschlossene Schalenstruktur sollte der adsorbierte Sauerstoff die Grenzschicht zwischen Ag(110) und Xenon nur wenig stören /Jacob et al. (1987 c)/.

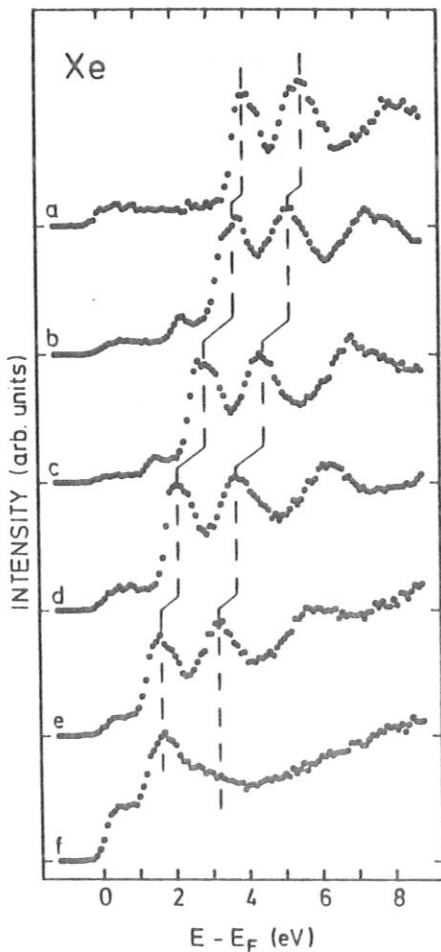


Abb.5.3. IPE-Spektren für Xenon-Multilagenauf verschiedenen präparierten Ag(110)-Oberflächen: a) Ag(110) + 500 L O_2 ; b) Ag(110); c) Ag(110) + 0.16 ML K; d) 0.30 ML K; e) 0.42 ML K und f) 0.5 ML K.

In Abb.5.3. sind IPE-Spektren für die Xenon-Adsorption auf derart präparierten Ag(110)-Oberflächen dargestellt. Spektrum b) wurde gemessen nach einem Xenon-Angebot von 150 L auf der reinen Ag(110)-Oberfläche (siehe auch Abb.3.2.). Für die Aufzeichnung von Spektrum a) wurde vor der Xenon-Adsorption Sauerstoff adsorbiert, was zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit führt. Für die Spektren c) bis f) wurden auf das Substrat verschiedene Mengen Kalium aufgebracht. Die Kalium-Bedeckung bei Spektrum f), das von einem Xenon-Film nach dem Phasenübergang stammt, war eine halbe Monolage, das entspricht dem Minimum der kalium-induzierten Austrittsarbeit auf Ag(110) ($\Delta\Phi_K = -2.4$ eV). Der Phasenübergang im Xenon-Film hat, wie

in Abb.4.1. und 4.3. zu sehen war, keinen Einfluß auf die energetische Lage der Peaks.

Die Xenon-Bedeckungen können nur anhand der Peakintensitäten in den Spektren abgeschätzt werden. Da der Haftkoeffizient auf den verschiedenen präparierten Oberflächen unterschiedlich ist, führen gleiche Xenon-Angebote zu unterschiedlichen Bedeckungen. Die Spektren sind aber alle charakteristisch für dicke Xenon-Filme, und da keine schichtdickenabhängigen Peakverschiebungen zu beobachten waren, sind die genauen Bedeckungen für die weitere Auswertung auch nicht von Bedeutung. Die mit TCS gemessene Austrittsarbeitsänderung durch Xenon-Adsorption $\Delta\Phi_{Xe}$ war ab einer Filmdicke von etwa 2 bis 3 Xenon-Lagen konstant.

In Abb.5.3. ist die starre Verschiebung aller Xenon-Peaks bei Variation der Austrittsarbeit sehr schön zu sehen. Ein genauer Vergleich der Peakverschiebungen in den IPE-Spektren und den Austrittsarbeitsänderungen am unterschiedlich präparierten Substrat ergibt jedoch Abweichungen von bis zu 0.5 eV. Die Ursache hierfür ist, daß die Xenon-Adsorption selbst auch noch zu einer Austrittsarbeitsänderung führt, die ihrerseits von der Austrittsarbeit des Substrats abhängig ist. Berücksichtigt man die xenon-induzierte Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi_{Xe}$ bei Berechnung des Vakuumniveaus, so ergibt sich, daß die Xenon-Peaks bei fester Energie bezüglich E_V liegen.

Diese Tatsache wird deutlich in Abb.5.4. und 5.5. in denen die Spektren bezogen auf E_V aufgetragen sind. Xenon wurde dabei auf der kalium- bzw. cäsium-vorbelegten Pd(110)-Oberfläche adsorbiert. Die Verschiebung des Vakuumniveaus wurde mit TCS für den jeweils gleichen Probenzustand gemessen. Die den Schottky-Kontakt kennzeichnende Größe, die Barrierenhöhe Φ_B läßt sich aus den Spektren direkt ablesen. Φ_B ist gegeben durch den Abstand des Peaks B (Leitungsbandunterkante) von E_F .

5.3. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Ergebnisse aus Kap. 5.2. liefern zwei komplementäre Meßgrößen des Schottky-Kontaktes, nämlich Φ_B und $\Delta\Phi_{Xe}$. Der Zusammenhang dieser beiden Größen ist durch Gl. (5.1) gegeben. Für $\Delta\Phi_{Xe}$ erhält man nach Gl. (5.5):

$$\Delta\Phi_{Xe} = (S - 1) \left(\Phi_M - (\Phi_B^0 + \chi) \right)$$

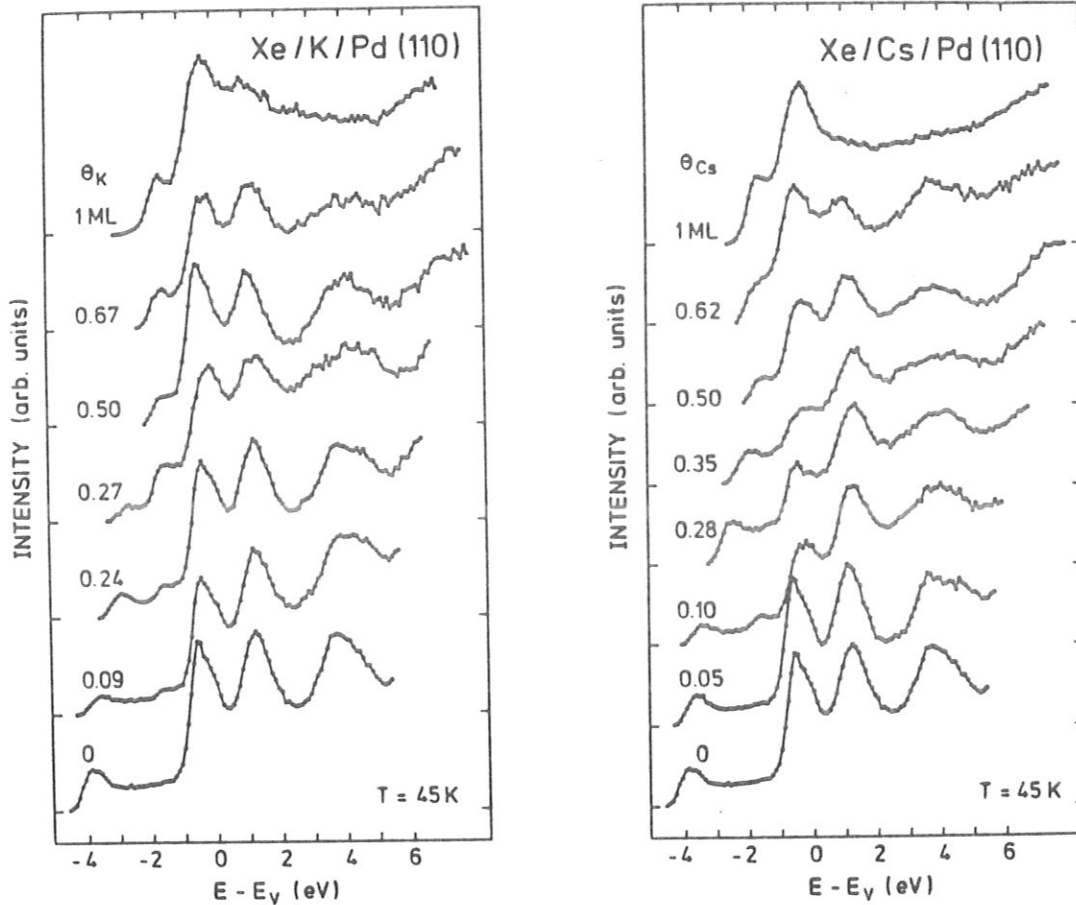


Abb.5.4. und 5.5. IPE-Spektren für Xenon-Multilagen auf Pd(110) mit verschiedenen K bzw. Cs Vorbedeckungen. Die Energieskalen sind bezogen auf das Vakuumniveau E_V der xenon-bedeckten Oberfläche. Die Spektren für Θ_K bzw. $\Theta_{Cs} = 1$ sind typisch für unvollständig benetzende Filme.

In Abb.5.6. und 5.7. ist $-\Delta\Phi_{Xe}$ bzw. Φ_B in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit der Probe Φ_M für alle hier untersuchten Systeme aufgetragen. Über einen großen Bereich besteht tatsächlich ein linearer Zusammenhang, aber ab $\Phi_M \approx 3$ eV knicken die Kurven deutlich ab. In dem linearen Bereich oberhalb von 3 eV kann man an die Meßdaten eine Gerade anpassen. Die Daten für Xe/K/Pd(110) bzw. Xe/Cs/Pd(110) liegen auf einer gemeinsamen Geraden, für die man die folgenden Parameter erhält :

$$S = 0.49 \quad \Phi_B^0 = 2.5 \text{ eV}$$

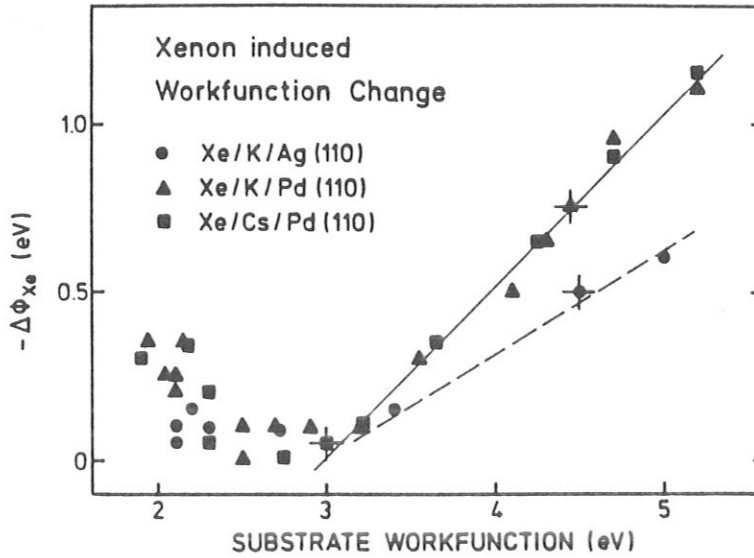


Abb.5.6. Xenon-induzierte Austrittsrechtsänderung in Abhängigkeit von der Austrittsrecht des Substrats.

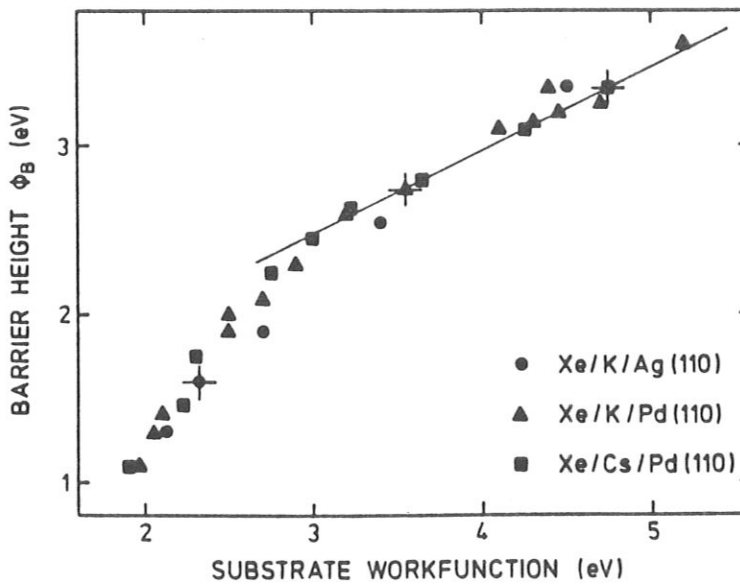


Abb.5.7. Barrierenhöhe Φ_B im Xenon-Metall-Kontakt in Abhängigkeit von der Austrittsrecht des Substrats.

Für Xe/K/Ag(110) liegen zu wenige Punkte oberhalb von 3 eV, als daß eine Anpassung Sinn ergäbe, man kann S jedoch abschätzen zu etwa 0.7 (bei gleichem Φ_B^0 , gestrichelte Gerade in Abb.5.6.).

Um aus Gl. (5.4) und S die Zustandsdichte berechnen zu können, benötigt man noch die effektive Dicke der Grenzschicht δ_{eff} . Sie ist nicht exakt bekannt, kann aber abgeschätzt werden mit etwa dem doppelten Abstand der Xenon-Lagen da die xenon-induzierte Austrittsarbeitsänderung nach Adsorption von 2 Lagen sättigt und auch in den IPE-Spektren keine Änderung der Peaklagen zu beobachten ist. Der Abstand der Xenon-Lagen in [111]-Richtung beträgt 3.6 Å, damit erhält man für die Zustandsdichte im Fall von Pd(110) einen Wert von $8 \cdot 10^{12} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ und $3 \cdot 10^{12} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ für Ag(110). Für Substrat-Austrittsarbeiten Φ_M kleiner als 2.8 eV ergibt der Fit von Φ_B die Werte $S = 1.4$ und $\Phi_B^0 = 2.3$ eV. Da Werte von $S > 1$ im Zusammenhang mit Gl. (5.6) nicht mehr sinnvoll gedeutet werden können, manifestiert sich in diesen Daten der Zusammenbruch der linearisierten Theorie: Höhere Glieder in der Reihenentwicklung von Φ_B als Funktion von Φ_M sind nicht mehr vernachlässigbar.

In Bezug auf die vorgestellten Modelle lassen sich aus diesen Ergebnissen folgende Schlüsse ziehen:

Da Φ_B stark von Φ_M abhängt, lassen sich die Daten nicht innerhalb des UD-Modells beschreiben. Ein grundsätzliches Problem des UDM ist die Zustandsdichte der Defektniveaus, die nötig ist, um das Fermi-Niveau in der Bandlücke zu fixieren. Nach Berechnungen von *Zur et al.* (1983) und von *Duke et al.* (1985) ist dazu eine Defektflächendichte von ca. 10^{14}cm^{-2} nötig (zum Vergleich: 1 Monolage Xe = $5.2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$). Wegen der hohen Beweglichkeit der Xenonatome bei den Temperaturen, die im Experiment vorlagen, sind aber gut geordnete, defektfreie Grenzschichten zu erwarten. Zwar könnten die adsorbierten Alkaliatome als Defekte interpretiert werden, jedoch reicht die durch sie induzierte Zustandsdichte bei weitem nicht aus, um das Fermi-Niveau in der Bandlücke zu fixieren.

Über die Geometrie der Grenzschicht selbst ist nichts bekannt, aber die Adsorption von Alkali-Metallen auf (110)-Oberflächen von fcc-Metallen ist gut untersucht. Alkali-Adsorption führt schon bei geringen Bedeckungen zu einer (1x2)-Rekonstruktion des Substrats, die am besten durch ein Missing-Row-Modell, bei dem jede zweite, dichtgepackte Reihe der (110)-Oberfläche fehlt, zu beschreiben ist. Die Alkaliatome sitzen in den Gräben zwischen den noch verbliebenen Substratreihen und der Abstand der Alkaliatome wird durch die abstoßende Alkali-Alkali-Wechselwirkung bestimmt. Die sich so ergebende alkali-bedeckte

Oberfläche ist relativ glatt und erlaubt daher schon in der ersten Lage eine gut geordnete Xenon-Adsorption. Für die hier untersuchten Proben wurde diese (1x2)-Rekonstruktion für die Adsorption von Li, K und Cs auf Ag(110) von *Hayden et al.* (1983), für K/Ag(110) von *Frenken et al.* (1987) und für Cs und Na auf Pd(110) von *Barnes et al.* (1985) gefunden. Welchen Einfluß zusätzlich adsorbiertes Edelgas auf diese rekonstruierte Oberfläche hat, ist nicht bekannt. Die experimentellen Ergebnisse geben jedenfalls keinen Hinweis darauf, daß bei den untersuchten Xenon-Metall-Kontakten Defekte eine wesentliche Rolle spielen.

Der lineare Zusammenhang zwischen Φ_M und $\Delta\Phi_{Xe}$ bzw. Φ_B^0 ist im Prinzip im Rahmen des IDIS-Modelles zu verstehen. Jedoch treten auch hier Schwierigkeiten in der Interpretation auf. Nach dem IDISM sollte die Zustandsdichte in der Bandlücke im wesentlichen durch den Halbleiter bestimmt sein und nur unwesentlich vom Metall abhängen. Dies ist gut erfüllt für die mit K bzw. Cs belegte Pd(110)-Oberfläche im Bereich oberhalb von 3 eV. Die gute Linearität ist erstaunlich, da man eigentlich erwarten würde, daß man durch die auf der Oberfläche befindlichen Alkali-Ionen die Grenzschicht stört. Da in Gl. (5.4) von den Eigenschaften des Metalls nur die Austrittsarbeit Φ_M eingeht, sollten die Werte für K/Ag(110) auf derselben Geraden liegen. Da dies hier nicht der Fall ist muß die Zustandsdichte in der Bandlücke auch von dem betreffenden Metall abhängig sein. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wurde schon darauf hingewiesen, daß die Annahme, für die Zustandsdichte seien nur die Halbleiter-Eigenschaften maßgeblich, nur im Falle $S < 0.1$ zutrifft, wenn die Bindung zwischen Halbleiter und Metall stark ist. Ausgehend von der Hypothese von *Tersoff* (1985), daß schwache Bindungen in der Grenzschicht große Werte von S bedingen, kann der relativ große Wert von $S = 0.49$ als eine Folge der schwachen Wechselwirkung von Xenon mit der Unterlage angesehen werden. Da die Bindungsenergie von Xenon auf Silber (Xe/Ag(111): 0.2 eV/Atom, *Behm et al.* (1986), für Ag(110) liegen keine Daten vor) kleiner ist als auf Palladium (Xe/Pd(110): 0.4 eV/Atom, *Wandelt und Hulse* (1984)), ist qualitativ zu verstehen, daß man für Ag(110) einen größeren Wert für S erhält. Wenn aber die Zustandsdichte in der Bandlücke und damit auch S vom Metall abhängig sind, dann ist der Ansatz, der zu den Gln. (5.4, 5.6) geführt hat, nicht mehr ausreichend.

Das Abknicken der Kurven für $\Phi_M < 3$ eV passiert in einem Bereich von Alkali-

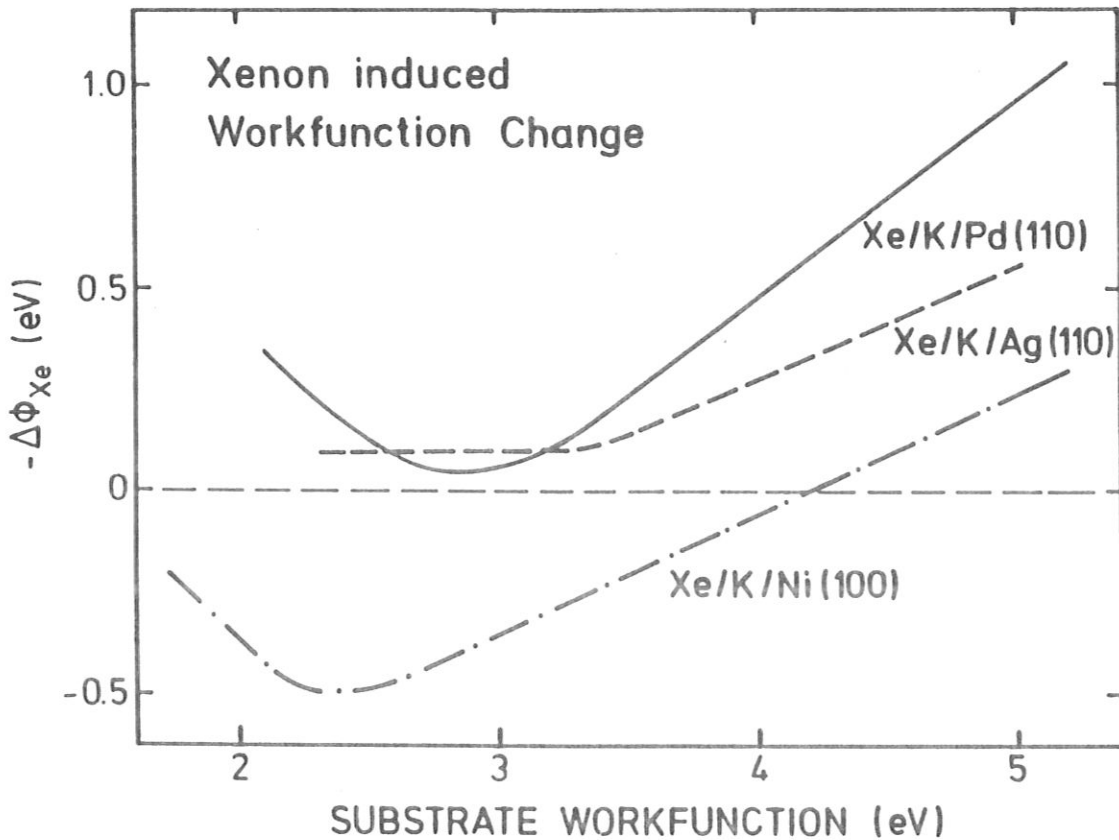


Abb.5.8. $-\Delta\Phi_{Xe}$ in Abhängigkeit von Φ_M aus Abb.5.6. im Vergleich mit Messungen von Mullins et al. (1986) für $Xe/K/Ni(100)$.

Bedeckungen, in dem die Alkali-Schicht ihre Eigenschaften ändert (Übergang von 'ionischen' in den 'metallischen' Zustand). Wenn auch keine Literaturdaten über die Bindungsenergie von Xenon auf Alkali-Metallen gefunden wurden, so existieren doch Indizien dafür, daß die Bindungsenergie von Xenon auf Alkali-Metallen deutlich niedriger ist als auf $Ag(110)$ /Wandelt (1987 b)/ (siehe auch Kap. 4). Nimmt man an, daß bei diesen Bedeckungen ($\approx 1/3$ Monolage) die Bindungsenergie schon deutlich von den Alkaliatomen bestimmt wird, ist zwar ein Wert für S größer als der für $Ag(110)$ qualitativ zu verstehen, aber Werte von S größer als 1 sind im Rahmen des diskutierten Ansatzes physikalisch nicht mehr sinnvoll zu deuten.

Ähnliche Ergebnisse wie hier wurden von Mullins et al. (1986) bei der Untersuchung der Xenon-Adsorption auf kalium-vorbelegtem $Ni(100)$ gefunden. Die von Mullins et al. gemessene xenon-induzierte Austrittsenergieänderung in

Abhängigkeit von der Substrataustrittsarbeit ist in Abb.5.8. zusammen mit den in Abb.5.6. gezeigten Ergebnissen dargestellt. Auch hier ist über einen großen Bereich ein linearer Zusammenhang festzustellen. Die Steigung und damit S entspricht in etwa dem Wert für Ag(110). Auch hier ist für kleinere Werte von Φ_M , wenn die Kalium-Schicht ihren Charakter ändert, ein Abknicken zu beobachten. Die Meßkurve für Xe/K/Ni(100) ist gegenüber den anderen beiden aber in der Vertikalen verschoben, so daß sich das Vorzeichen der Austrittsarbeit sogar umkehrt.

Daß die Daten für Palladium und Nickel so stark von einander abweichen, während die für Palladium und Silber ähnlich sind, ist überraschend, da sich die elektronische Struktur von Palladium und Nickel vielmehr ähnelt als die von Palladium und Silber. Das zeigt deutlich, daß die Austrittsarbeit der Unterlage nicht der einzige wichtige Parameter sein kann, der die Barrierenhöhe bestimmt. Nach Abb.5.8. liegt es nahe, zu vermuten, daß die Abweichungen von der unterschiedlichen Orientierung der Metalloberflächen herrühren. Die Nickelmessungen wurden an der (100)-Oberfläche durchgeführt, bei Palladium und Silber wurde die (110)-Oberfläche untersucht.

Der Einfluß der Oberflächenstruktur auf die xenon-induzierte Austrittsarbeitsänderung wird in Abb.5.9. durch den Vergleich von Literaturdaten untersucht. Da die meisten Werte in der Literatur für Xenon-Monolagenbedeckungen angegeben sind, ist in Abb.5.9. $\Delta\Phi_{Xe}$ für verschiedene Metalle auf den (111)-, (110)- und (100)-Oberflächen bei Adsorption von einer Monolage Xenon verglichen. Wenn auch die Streuung der Daten relativ groß ist, so sind doch zwei deutliche Trends zu erkennen:

1. Bei einem gegebenen Metall ist $\Delta\Phi_{Xe}$ immer am größten für die offenste Oberfläche. Das ist bei Kristallen mit fcc-Struktur (Cu, Ni, Pd) die (110)-Oberfläche, bei Kristallen mit bcc-Struktur (W) ist es die (111)-Oberfläche. Dementsprechend ist $\Delta\Phi_{Xe}$ am kleinsten bei den am dichtesten gepackten Oberflächen (fcc: (111); bcc: (110)). Da auch die Austrittsarbeit Φ_M für die offenste Oberfläche am geringsten ist, ergibt sich für ein und dasselbe Metall der Trend, daß $\Delta\Phi_{Xe}$ für kleiner werdendes Φ_M zunimmt.

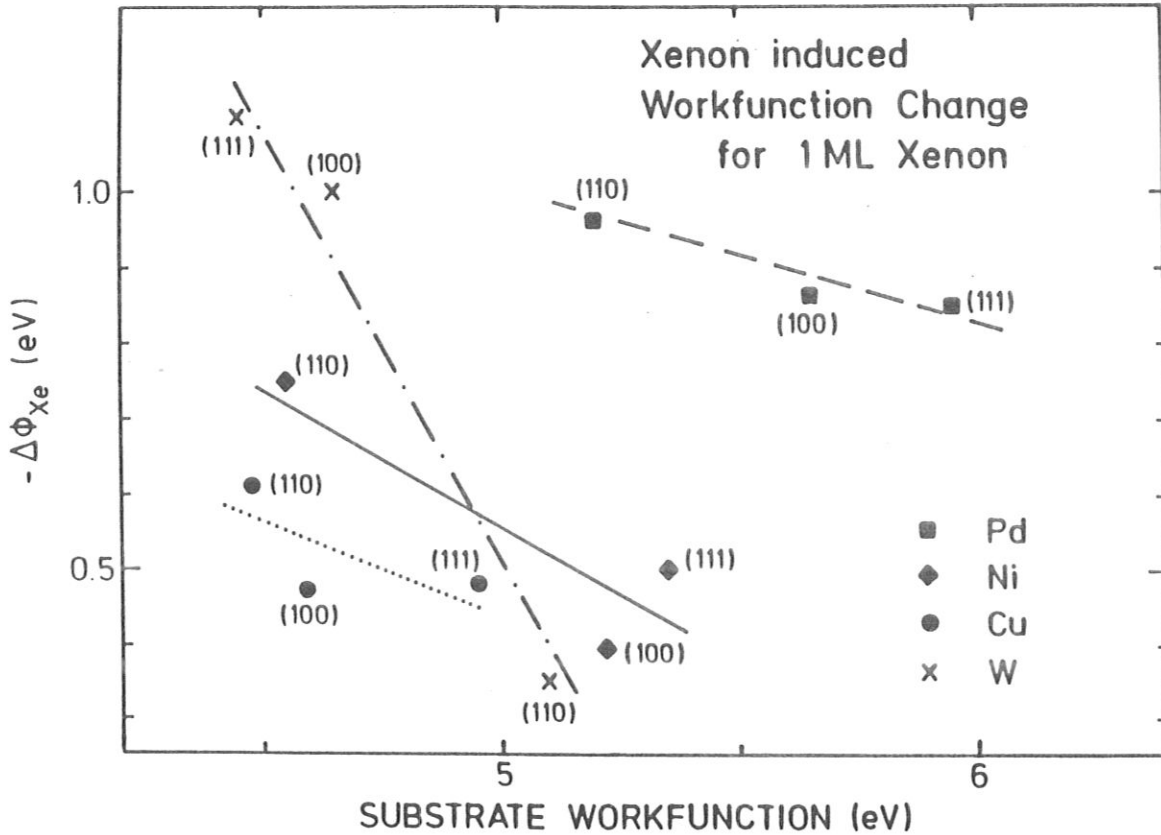


Abb.5.9. $-\Delta\Phi_{Xe}$ bei Adsorption von einer Monolage Xenon auf Metall-Einkristallen. Pd: Wandelt und Hulse (1984); Cu: Chesters et al. (1979); Ni(100): Christmann und Demuth (1982); Ni(110): Steinberger und Wandelt (1987); Ni(111): Tapping und Norton (1976); W(100): Wacławski und Herbst (1975); W(110): Opila und Gomer (1989); W(111): Dresser et al. (1974). Die eingezeichneten Geraden sollen den Trend für verschiedene Oberflächen des gleichen Metalls andeuten.

2. Für die gleiche Oberfläche verschiedener Metalle nimmt $\Delta\Phi_{Xe}$ mit kleiner werdendem Φ_M ab.

Für die Fälle, in denen $\Delta\Phi_{Xe}$ auch für Multilagen gemessen wurde, beträgt die durch die erste Xenon-Lage induzierte Austrittsarbeit etwa 80% bis 90% der gesamten Austrittsarbeit, so daß man folgern kann, daß dieser Trend auch für dicke Xenon-Lagen und somit auch für Xenon-Metall-Kontakte zutrifft. Diese Messungen zeigen, daß bei Änderung der Oberflächenstruktur auch ein Ansteigen von $\Delta\Phi_{Xe}$ mit abnehmendem Φ_M eintreten kann. Diese Tatsache kann im Prinzip den Anstieg von $\Delta\Phi_{Xe}$ in Abb.5.6. und 5.8. für $\Phi_M < 2.5$ eV erklären. Der Mechanismus, der zu einem solchen Verhalten führt, läßt sich allerdings aus den vorliegenden Daten noch nicht aufklären.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die unbesetzten Zustände von adsorbiertem Xenon mit der inversen Photoemission (IPE) untersucht. Dazu wurde Xenon bei tiefen Temperaturen (< 50 K) auf reinen und kalium- bzw. cäsium-vorbelegten Ag(110)- und Pd(110)-Oberflächen adsorbiert. Als begleitende Meßmethoden standen die Beugung langsamer Elektronen (LEED) zur Untersuchung der geometrischen Struktur der Oberfläche sowie die Target-Current-Spectroscopy (TCS), die im wesentlichen zur Messung von Austrittsarbeitsänderungen der Probe eingesetzt wurde, zur Verfügung.

Bei Adsorption von Xenon-Multilagen auf den reinen Ag(110)- und Pd(110)-Oberflächen wächst kristallines Xenon in [111]-Richtung auf, was durch LEED-Messungen verifiziert wurde. Die meisten Strukturen in den IPE-Spektren lassen sich durch den direkten Vergleich mit der Xenon-Bandstruktur interpretieren. Die Unterkante des Xenon-Leitungsbandes liegt 0.5 eV unter der Vakuumenergie E_V . Der L_6^+ -Punkt (Oberkante des Leitungsbandes) wurde 1.2 eV über E_V lokalisiert und ist damit in perfekter Übereinstimmung mit neueren Photoemissionsdaten. Daraus ergibt sich eine Bandbreite von 1.7 eV für das Leitungsband. Aus der guten Übereinstimmung von IPE, PES und theoretischen Ergebnissen zur Xenon-Bandstruktur folgt, daß die Endzustände der unterschiedlichen Meßprozesse (IPE und PES) vollständig abgeschirmt sind. Eine zusätzliche Struktur in den IPE-Spektren, die in der Xenon-Bandlücke liegt, wird als Oberflächen- oder Defektzustand interpretiert.

In winkelabhängigen IPE-Messungen an Xe(111) entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$, das entspricht der $[11\bar{2}]$ -Richtung auf der Xe(111)-Oberfläche, wurde die Dispersion der Xenon-Strukturen in Abhängigkeit von k_{\parallel} gemessen. Da bisher nur Bandstrukturrechnungen für die Hochsymmetrierichtungen von Xenon veröffentlicht wurden, können diese Messungen nicht mit theoretischen Ergebnissen verglichen werden.

Auf der Pd(110)-Oberfläche wurde die Xenon-Adsorption auch für Bedeckungen von nur einer Monolage eingehend untersucht. Die Intensitäten xenon-induzierter Strukturen in der Monolage sind um einen Faktor 5 bis 10 geringer als die für dicke Xenon-Filme, trotzdem konnten für die Xenon-Monolage zwei Strukturen identifiziert werden, die bei Variation des Elektroneneinfallswinkels deutliche

deutliche Dispersion zeigen. Das LEED-Bild der Xenon-Monolage auf Pd(110) zeigt eine dem Grundgitter überlagerte hexagonale Struktur.

Bei der Adsorption auf alkali-vorbelegten Oberflächen wurde ein Phasenübergang von benetzendem zu nichtbenetzendem Filmwachstum gefunden. Die IPE-Spektren vom nichtbenetzenden Film zeigen eine drastisch veränderte Intensitätsverteilung und praktisch keine Winkelabhängigkeit. Die LEED-Untersuchungen zeigen eine Facettierung der Oberfläche an, wie sie für die Ausbildung kleiner Kristallite bei nichtbenetzendem Wachstum zu erwarten ist.

Bei der Variation der Austrittsarbeit der Probe durch Adsorption von Alkaliatomen hat sich gezeigt, daß die Xenon-Niveaus bei konstanter Energie bezogen auf die Vakuumenergie der xenon-bedeckten Oberfläche liegen. Somit ist das Bezugsniveau das Vakuumniveau der xenon-bedeckten Oberfläche. Die xenon-induzierte Austrittsarbetsänderung hängt von der Austrittsarbeit der Unterlage ab. Dieser Effekt wurde auf der Grundlage der bestehenden Modelle zur Beschreibung von Schottky-Kontakten diskutiert. Das gefundene Verhalten des Xenon-Metall-Kontaktes konnte damit zumindest qualitativ gedeutet werden, wenn dabei auch einige Fragestellungen unbeantwortet bleiben müssen.

Den Xenon-Metall-Kontakt kann man als Modellfall für einen Schottky-Kontakt mit fast idealer Grenzschicht betrachten. Ideal heißt in diesem Zusammenhang, daß die Grenze zwischen dem Halbleiter bzw. Isolator und dem Metall abrupt und nahezu defektfrei ist. Der Vergleich der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse mit Literaturdaten zu Xenon-Metall-Grenzflächen hat gezeigt, daß zumindest für den hier vorliegenden Fall der schwachen Kopplung in der Grenzschicht strukturelle Einflüsse von großer Bedeutung für die Ausbildung des Schottky-Kontaktes sind.

Literaturverzeichnis

- Altmann W., Dose V., Goldmann A., (1986)
Z. Phys. B 65, 171
- Ashcroft N. W., Mermin N. D., (1976) 'Solid State Physics'
Holt Sanders International Editions, Philadelphia
- Bader G., Perluzzo G., Caron L. G., Sanche L., (1984)
Phys. Rev. B 30, 78
- Bardeen J., (1947)
Phys. Rev. 71, 717
- Barnes C. J., Ding M. Q., Lindroos M., Diehl R. D., King D. A., (1985)
Surf. Sci. 162, 59
- Behm R. J., Brundle C. R., Wandelt K., (1986)
J. Chem. Phys. 85, 1061
- Bertel E., Jacob W., Dose V., (1987 a)
Appl. Phys. A 44, 93
- Bertel E., Jacob W., Dose V., (1987 b)
Phys. Rev. B 36, 2421
- Bienfait M., Seguin J. L., Suzanne J., Lerner E., Krim J., Dash J. G., (1984)
Phys. Rev. B 29, 983
- Bienfait M., (1985)
Surf. Sci. 162, 411
- Borstel G., Neumann M., Wöhlecke M., (1981)
Phys. Rev. B 23, 3131
- Chesters M. A., Hussain M., Pritchard J., (1973)
Surf. Sci. 35, 161
- Chiang T.-C., Kaindl G., Mandel T., (1986)
Phys. Rev. B 33, 695
- Christmann K., Demuth J. E., (1982)
Surf. Sci. 120, 291
- Cowley A. M., Sze S. M., (1965)
J. Appl. Phys. 36, 3212
- Dittmar-Wituski A., Napartny M., Skonieczny J., (1985)
J. Phys. C 18, 2563
- Dose V., (1977)
Appl. Phys. 14, 117
- Dose V., (1985)
Surf. Sci. Reports 5, 337
- Dose V., Fauster T., Schneider R., (1986)
Appl. Phys. A 44, 203
- Dresser M. J., Macky T. E., Yates J. T., (1974)
Surf. Sci. 42, 533
- Duke C. B., Mailhot C., (1985)
J. Vac. Sci. Technol. B 3, 1170

- Engelhardt H. A., Menzel D., (1976)
Surf. Sci. 57, 591
- Flores F., Tejedor C., (1987)
J. Phys. C 20, 145
- Frank K. H., Horn K., Wilder J., Koch E.E., (1987)
Appl. Phys. A 44, 97
- Frenken J. W. M., Krans R. L., van der Veen J. F., Holub-Krappe E.,
Horn K., (1987)
Phys. Rev. Lett. 59, 2307
- Frese K. W., (1979)
J. Vac. Sci. Technol. 16, 1042
- Gordy W., Thomas W. J. O., (1956)
Phys. Rev. 24, 439
- Goschnick J., Wolf M., Grunze M., Unertl W. N., Block J. H.,
Loboda-Cackovic J., (1986)
Surf. Sci. 178, 831
- Hayden B. E., Prince K. C., Davie P. J., Paolucci G., Bradshaw A. M., (1983)
Solid State Com. 48, 325
- Hermann K., Noffke J., (1987)
Persönliche Mitteilung
- Horn K., Bradshaw A. M., (1979)
Solid State Com. 30, 545
- Horn K., Bradshaw A. M., Noffke J., Hermann K., (1982)
VUV-6 Charlottesville, Book of Abstracts I-32
- Jacob W., Bertel E., Memmel N., (1987 a)
unveröffentlichte Ergebnisse
- Jacob W., Bertel E., Dose V., (1987 b)
Phys. Rev. B 35, 5910
- Jacob W., Bertel E., Dose V., (1987 c)
Europhys. Lett. 4, 1303
- Jacobi K., Hsu Ya-po, Rotermund H. H., (1982 a)
Surf. Sci. 114, 683
- Jacobi K., Rotermund H. H., (1982 b)
Surf. Sci. 116, 435
- Jaubert M., Glachant A., Bienfait M., Boato G., (1981)
Phys. Rev. Lett. 46, 1679
- Kane E. O., (1964)
Phys. Rev. Lett. 12, 97
- Kaindl G., Chiang T.-C., Eastman D. E., Himpsel F. J., (1980)
Phys. Rev. Lett. 45, 1808
- Kaindl G., Chiang T.-C., Eastman D. E., (1982)
Phys. Rev. B 25, 7846
- Kern K., David R., Palmer R. L., Comsa G., (1986)
Phys. Rev. Lett. 56, 2823

- Kessler B., Eyers A., Horn K., Müller N., Schmiedeskamp B., Schönhense G., Heinzmann U., (1987)
Phys. Rev. Lett. **59**, 331
- Kisker E., Kirby R. E., Garwin E. L., King F. K., Tamura E., Feder R., (1985)
J. Appl. Phys. **57**, 3021
- Komolov S. A., Chadderton L. T., (1979)
Surf. Sci. **90**, 359
- Küppers J., Nitschké F., Wandelt K., Ertl G., (1979)
Surf. Sci. **87**, 295
- Kurtin S., McGill T.C., Mead C.A., (1970)
Phys. Rev. Lett. **22**, 1433
- Lindau I., Kendelewicz T., (1986)
Critical Rev. Solid State Mat. Sci. **13**, 27
- Mandel T., Kaindl G., Domke M., Fischer W., Schneider W. D., (1985)
Phys. Rev. Lett. **55**, 1638
- Memmel N., Jacob W., Bertel E., Dose V., (1987)
Zur Veröffentlichung vorgesehen
- Mönch W., (1986)
Festkörperprobleme XXVI, 27
- Mott N. F., (1938)
Proc. Cambridge Philos. Soc. **34**, 568
- Mullins D. R., White J. M., Luftman H. S., (1986)
Surf. Sci. **167**, 39
- Onellion M., Erskine J. L., (1986)
Surf. Sci. **177**, L983
- Opila R., Gomer R., (1983)
Surf. Sci. **127**, 569
- Prince K. C., Paolucci G., Bradshaw A. M., (1986)
Surf. Sci. **175**, 101
- Rössler U., (1976) in 'Rare Gas Solids' Vol.I
Eds. Klein M. L., Venables J. A., Academic Press, London, Kap. 8
- Schäfer I., Schlüter M., Skibowski M., (1987)
Phys. Rev. B **35**, 7663
- Schlüter M., (1978)
Phys. Rev. B **17**, 5044
- Schönhense G., (1986)
Appl. Phys. A **41**, 39
- Schwentner N., Himpfel F.-J., Saile V., Skibowski M., Steinmann W., Koch E. E., (1975)
Phys. Rev. Lett. **34**, 528
- Sonntag B., (1977) in 'Rare Gas Solids' Vol.II
Eds. Klein M. L., Venables J. A., Academic Press, London, Kap. 17
- Steinberger I. T., Wandelt K., (1987)
Phys. Rev. Lett. **58**, 2494

- Tapping R. L., Norton P. R., (1976)
Chem. Phys. Lett. 41, 252
- Timmer M., Borstel G., (1987)
Persöhnliche Mitteilung
- Tejedor C., Flores F., Louis E., (1977)
J. Phys. C 10, 2163
- Tersoff J., (1984 a)
Phys. Rev. Lett. 52, 465
- Tersoff J., (1984 b)
Phys. Rev. B 30, 4874
- Tersoff J., (1985)
Phys. Rev. B 32, 6968
- Thomy A., Duval X., Regnier J., (1983)
Surf. Sci. Reports 1, 1
- Venables J. A., Spiller G. D. T., Hanbüken M., (1984)
Rep. Prog. Phys. 47, 399
- Waclawski B. J., Herbst J. F., (1975)
Phys. Rev. Lett. 35, 1594
- Wandelt K., (1984)
J. Vac. Sci. Technol. A 2, 802
- Wandelt K., Gumhalter B., (1984)
Surf. Sci. 140, 355
- Wandelt K., Hulse J. E., (1984)
J. Phys. C 80, 1340
- Wandelt K., Jacob W., Memmel N., Dose V., (1986)
Phys. Rev. Lett. 57, 1643
- Wandelt K. (1987 a) in 'Thin Metall Films and Gas Chemisorption'
Ed. WittmannP., Elsevier, Amsterdam
- Wandelt K., (1987 b)
Persöhnliche Mitteilung
- Zhu Da-Ming, Dash J. G., (1986)
Phys. Rev. Lett. 57, 2959
- Zur A., McGill T. C., Smith D. L., (1983)
Phys. Rev. B 28, 2060

Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. V. Dose zum Teil am Physikalischen Institut der Universität Würzburg und zum Teil am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik (IPP) in Garching durchgeführt und dabei aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und durch das IPP gefördert, was hier dankbar anerkannt wird.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. V. Dose für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können sowie für das stete Interesse am Fortgang und am rechtzeitigen Abschluß der Arbeit.

Herrn Dr. E. Bertel danke ich sehr herzlich für die vielen klärenden Diskussionen, die moralische und tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Experimente und für die Hilfe bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Herrn Dipl. Phys. N. Memmel danke ich für die gute Zusammenarbeit an der Apparatur, besonders für den in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Bertel und Herrn R. Hippele durchgeführten Umbau des LEED-Systems.

Herrn Prof. Dr. K. Wandelt danke ich für die erste Anregung zur Untersuchung von adsorbiertem Xenon, die vielen Diskussionen und die Überlassung des Pd(110)-Kristalls, an dem ein Großteil der Messungen durchgeführt wurde.

An dieser Stelle sei auch allen Mitgliedern der "Würzburger Gruppe" gedankt für die freundschaftliche Atmosphäre und die stetige Hilfsbereitschaft. Sie alle haben in irgendeiner Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bedanken möchte ich mich auch bei all denen, die der Abteilung Oberflächenphysik am IPP angehören, für die freundschaftliche Aufnahme. Ich bin zwar immer einer der "Würzburger" geblieben, hatte aber niemals Grund mich hier als Fremdkörper zu fühlen.

Herrn R. Hippele danke ich für die fachmännische Ausführung vieler möglicher und 'unmöglicher' mechanischer Arbeiten beim Aufbau und den vielen Umbauten an der Apparatur.

Den Beschäftigten der Institutswerkstätten am Physikalischen Institut in Würzburg und am IPP sei für die schnelle und präzise Ausführung der Arbeiten gedankt.

Bei Frau Luise Hirschinger bedanke ich mich für die sorgfältige und blitzschnelle Ausführung der Zeichnungen.

Zum Schluß möchte ich mich noch bei meiner Frau für ihre Geduld während der Fertigstellung des Manuskriptes und für ihre tatkräftige Hilfe beim Tippen der Arbeit recht herzlich bedanken.

Lebenslauf

Familienname: **Jacob**
Vornamen: Wolfgang, Franz
geboren am: 16. Januar 1958

Staatsangehörigkeit: deutsch
Konfession: römisch-katholisch
Familienstand: verheiratet seit dem 27.06.1985
Ehefrau: Jacob, Gudrun, geb. 26. April 1960
Eltern: Jacob Kurt, Rentner, geb. 02. Aug. 1902
Jacob Charlotte, Rentnerin, geb. 28. Juli 1914

Schulausbildung: Sept. 1964 – Juli 1968, Volksschule
Walterschule, 8700 Würzburg
Sept. 1968 – Juni 1977, Gymnasium
Röntgengymnasium, 8700 Würzburg

Schulabschluß: Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife
vom 24. Juni 1977

Studium: Okt. 1979 Aufnahme des Physikstudiums
an der Universität Würzburg
22. April 1985, Abschluß der Diplomprüfung
Mai 1985 – Dez. 1987
Anfertigung der Doktorarbeit,
wiss. Hilfskraft bei Herrn Prof. Dr. V. Dose