

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
GARCHING BEI MÜNCHEN

Zerstörungsfreie Energieverlust- und
Auger-Elektronenspektroskopie von
Adsorptionsschichten auf Wolfram-
Einkristallflächen

Non destructive Energy loss and Auger
electron spectroscopic measurements of
adsorbed layers on Tungsten crystal

J. Brunhuber

IPP 9/36

September 1981

*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.*

Zerstörungsfreie Energieverlust-
und Auger-Elektronenspektroskopie
von Adsorptionsschichten auf
Wolfram-Einkristallflächen

Non destructive Energy loss and
Auger electron spectroscopic
measurements of adsorbed layers
on Tungsten crystal

September 1981

(in German)

Abstract

Electron excited Auger spectra (EAES) and energy loss spectra (EELS) of CO, N₂, NO and O₂ adsorbed on W(100) and W(110) at 300 K and 100 K are presented. The spectra have been measured under conditions of very low primary electron currents (10^{-8} A/cm²) and electron doses (10^{-6} C/cm²). The analysis of the EAES and EELS spectra allows differentiation between molecular and dissociated adsorbed states. The EAES and EELS spectra are interpreted by comparison with published XPS and UPS measurements. The usefulness of the various methods for fingerprinting is also discussed.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG	1
2.	PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN	3
2.1	Auger-Spektroskopie	3
2.1.1	Auger-Effekt	3
2.1.2	Methoden zur Bestimmung der Auger-Energien	4
2.1.3	Auger-Übergangswahrscheinlich- keiten und Auswahlregeln	8
2.1.4	Ionisationsquerschnitte bei EAES und XAES	9
2.1.5	Nomenklatur der Auger-Spektren . .	10
2.2	Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie .	12
3.	MESSAPPARATUR	17
3.1	Vakuumsystem	17
3.2	Probenmanipulator und Kristallaufhängung	19
3.3	Vorbereitung der Kristalle	20
3.4	Elektronenkanone	21
3.5	Elektronenspektrometer	22
3.6	Durchführung der Messungen	26

4.	EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION.	27
4.1	Messungen an der sauberen W(100)-Oberfläche	27
4.1.1	Messungen der Auger-Linien von W(100)	27
4.1.2	Messungen der Energieverluste von W(100)	32
4.2	Messungen am Adsorbatsystem CO/W(100).	36
4.2.1	Auger-Spektren von CO/W(100)	38
4.2.2	EELS-Spektren von CO/W(100)	57
4.3	Messungen am Adsorbatsystem N ₂ /W(100).	68
4.3.1	Auger-Spektren von N ₂ /W(100).	69
4.3.2	EELS-Spektren von N ₂ /W(100).	81
4.4	Messungen am Adsorbatsystem NO/W(100).	86
4.4.1	Auger-Spektren von NO/W(100).	87
4.4.2	EELS-Spektren von NO/W(100).	89
4.5	EELS-Spektren von O/W(100)	93
4.6	Messungen an verschiedenen Adsorbatsystemen auf W(110)	96
5.	ZUSAMMENFASSUNG	97
	ANHANG	99
	LITERATUR	100

1. EINLEITUNG

Die Elektronenspektroskopie bietet die Möglichkeit, die elektronische Struktur von Festkörperoberflächen und Adsorbaten zu untersuchen. Sie gewann in den letzten Jahren in Grundlagenforschung und Technologie zunehmend an Bedeutung. Die Entwicklung ist gekennzeichnet durch eine rasch fortschreitende Verfeinerung der Meßmethoden. Hierbei fanden zwei Methoden eine besonders breite Anwendung. Bei der einen - der Photoelektronenspektroskopie - werden die durch Photoeffekt und Sekundärprozesse erzeugten Elektronen nachgewiesen. Die andere Methode benützt einen Elektronenstrahl zur Anregung und analysiert die rückgestreuten und die durch Sekundärprozesse erzeugten Elektronen.

Einer dieser Sekundärprozesse ist der im Jahr 1925 von P. Auger entdeckte und nach seinem Namen benannte Auger-Prozeß /1/.

Historisch gesehen hat sich die durch Elektronenstrahl induzierte Auger-Spektroskopie (EAES) zuerst entwickelt. Dies hatte einfache Gründe:

Elektronenkanonen lassen sich im Vergleich zu Röntgen und UV-Quellen relativ einfach und billig herstellen und handhaben. Elektronenstrahlen kann man leicht fokussieren, ablenken und in der Energie variieren. In der Energie durchstimmbare Photonenquellen mit ausreichender Intensität hat man in jüngerer Zeit erst mit der Verwendung von Synchrotronstrahlung erhalten.

Diese Umstände haben mit dazu beigetragen, daß die durch Elektronenstrahl induzierte Auger-Spektroskopie heute eine der weitverbreitetsten Oberflächenanalysemethoden ist. Sie wird meist dazu angewandt, um die chemische Zusammensetzung einer Oberfläche zu bestimmen. Die hierzu

verwendeten kommerziellen Auger-Apparaturen sind unter dem Gesichtspunkt von schneller und problemloser Einsatzmöglichkeit entwickelt worden. Demgegenüber wurden die Anforderungen hinsichtlich Auflösungsvermögen und Empfindlichkeit vernachlässigt. Dies hat zur Folge, daß Messungen mit diesen Apparaturen mit hohen Primärstromdichten (10^{-6} A/mm²) durchgeführt werden müssen und meist nur die erste oder zweite Ableitung der Energieverteilung der Elektronen gemessen werden kann.

Bei Adsorbaten verursachen hohe Primärströme erhebliche elektroneninduzierte Veränderungen der Adsorbatschicht /2/. Für detaillierte Untersuchungen erwiesen sich EAES-Spektren bisher als nicht sehr brauchbar /3/.

Es war das Ziel dieser Arbeit, diese Situation durch Messungen bei kleinen Primärstromdichten, erhöhter Auflösung und direkter Aufzeichnung der N(E)-Verteilung zu verbessern. Das hierzu verwendete Elektronenspektrometer ermöglicht, die Energieverteilung der Elektronen bei kleinen Stromdichten (5×10^{-10} A/mm²) im Zählbetrieb zu messen. Die oben beschriebenen Nachteile der elektroneninduzierten Spektroskopie können dadurch vermieden werden. Es werden Auger-Spektren und Elektronenenergieverlust-Spektren (EELS) verschiedener Adsorbatsysteme (Kohlenmonoxid, Stickstoff, Sauerstoff und Stickstoffoxid auf W(100) und W(110) Einkristallen) untersucht. Für die Auswahl dieser Adsorptionssysteme war entscheidend, daß bereits Informationen über verschiedene Adsorptionzustände vorlagen.

2. PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Auger-Spektroskopie

2.1.1 Auger-Effekt

Ein in einer inneren Schale A ionisiertes Atom befindet sich in einem angeregten Zustand, dem eine positive Energie, die Ionisierungsenergie E_A , zugeordnet wird. Dieses angeregte System geht innerhalb der mittleren Lebensdauer τ in einen energetisch niederen Zustand mit der Energie E_F über. Dabei wird entweder ein Röntgenquant mit der Energie

$$(2.1) \quad h\nu = E_A - E_F$$

emittiert, oder der Übergang erfolgt strahlungslos. In diesem Fall wird die Energie auf ein weiteres Elektron des gleichen Atoms übertragen, das dann das Atom mit der kinetischen Energie

$$(2.2) \quad E_{\text{kin}} = E_A - E_B - E_C$$

verläßt. E_B ist die Ionisierungsenergie des Elektrons, das das tiefer liegende Loch auffüllt. E_C ist die Ionisierungsenergie des emittierten Elektrons. Im Endzustand ist das Atom zweifach ionisiert (Abb. 1). Die emittierten und experimentell nachweisbaren Elektronen werden als Auger-Elektronen bezeichnet /1/. Für Niveaus mit Bindungsenergie kleiner 2 keV sind Auger-Übergänge im Gegensatz zur Röntgenfluoreszenz der dominierende Abregungsmechanismus /4/.

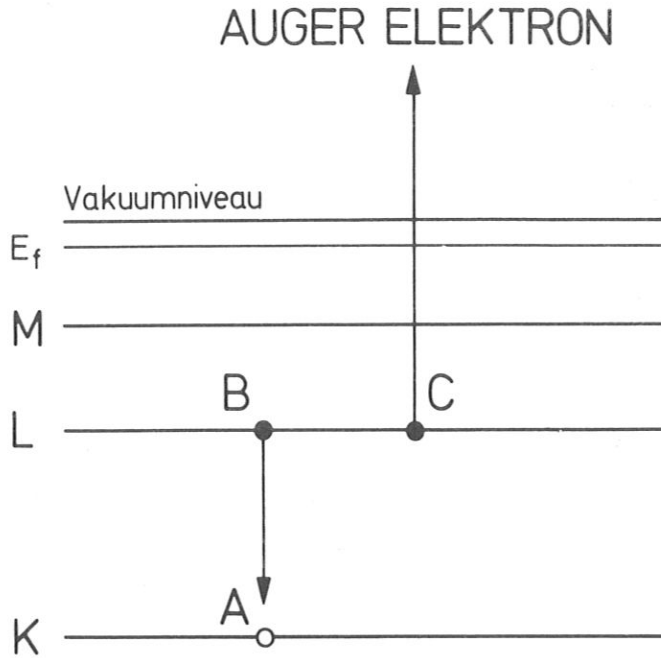


Abb. 1: Schematische Darstellung des Auger-Prozesses

2.1.2 Methoden zur Bestimmung der Auger-Energien

Die kinetische Energie der Auger-Elektronen ist durch Gleichung (2.2) bestimmt, wenn E_A , E_B und E_C bekannt sind. Dabei unterscheiden sich E_A , E_B und E_C von den Ein-elektronen-Bindungsenergien des neutralen Systems, weil zusätzliche Effekte - die Relaxation und die Wechselwirkung der beiden Löcher im Endzustand - berücksichtigt werden müssen.

Die Relaxation beinhaltet die Abschirmbewegung der verbleibenden $(N-1)$ Elektronen des angeregten Systems, welche ein Loch in einer inneren Schale hervorruft. Dies ist ein komplizierter Prozeß, der die Interpretation der Auger-spektren und die Berechnung der Auger-Energien erschwert. Im Folgenden werden einige Ansätze skizziert, die zur Berechnung von Auger-Energien Verwendung finden.

In erster Näherung werden für E_A und E_B die Einelektronenbindungsenergien eingesetzt und für E_C die entsprechende Bindungsenergie des nächsthöheren Elements ($Z \rightarrow Z + 1$) verwendet /5/.

$$(2.3) \quad E_{ABC} = E_A(Z) - E_B(Z) - E_C(Z+1) .$$

Damit wird berücksichtigt, daß sich das Auger-Elektron in einem schwächer abgeschirmten Kernpotential bewegt. Es findet zur Beschreibung auch die folgende Gleichung Verwendung /6/:

$$(2.4) \quad E_{ABC} = E_A(Z) - E_B(Z) - \Delta Z(E_C(Z+1) - E_C)$$

ΔZ kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen.

Die Näherung in Gl. (2.4) wird verbessert, wenn berücksichtigt wird, daß sich ein Übergang (ABC) energetisch nicht von dem Übergang (ACB) unterscheidet /7/. Damit ergibt sich

$$(2.5) \quad E_{ABC} = E_A(Z) - E_B(Z) - E_C(Z) - \frac{\Delta Z}{2} (E_B(Z+1) - E_B(Z) + E_C(Z+1) - E_C(Z))$$

Diese einfachen Näherungen finden oft zur Berechnung von Auger-Energien Verwendung /8-11/.

Eine detailliertere Methode zur Bestimmung der Auger-Energien findet bei semiempirischen Methoden Anwendung. Es werden gerechnete oder mit XPS- oder UPS-Messungen experimentell bestimmte Einelektronenbindungsenergien verwendet und Korrekturterme unter der Annahme berechnet, daß der Anfangszustand des Augerprozesses der voll relaxierte Endzustand des Ionisationsprozesses ist. Damit ergibt sich folgender Ausdruck /12/:

$$(2.6) \quad E_{ABC} = E_A - E_B - E_C - U(b, c, f)$$

Der Term $U(b,c,f)$ berücksichtigt sowohl die Wechselwirkungsenergie der Löcher im Endzustand f als auch die Relaxation. Es ist daher sinnvoll, diesen Term aufzuspalten.

$$(2.7) \quad U(b,c,f) = F(b,c,f) - R_{bc} - R_{bc}^{\text{ext}}$$

$F(b,c,f)$ beschreibt die Wechselwirkungsenergie der Löcher. Hierbei sind - je nach Kopplung der Löcher im Endzustand f - für einen Übergang, an dem die gleichen Elektronen beteiligt sind, verschiedene Energien möglich /13/.

R_{bc} berücksichtigt die Relaxation der Atomelektronen /14/. Bei Molekülen, Festkörpern und Adsorbaten tragen die Molekül- bzw. Metallelektronen zur Abschirmung bei. Dies wird mit dem Term $R_{b,c}^{\text{ext}}$ berücksichtigt. Dieser externe Relaxationsterm ist bei Adsorbaten wesentlich /15, 16/. Die Unterschiede in den Auger-Energien, die sich bei Adsorbaten im Vergleich zu Messungen an freien Molekülen ergeben, können auf Relaxations- und Abschirmeffekte und auf Bindungsverschiebungen, resultierend aus der Metall-Adsorbatbindung, zurückgeführt werden.

Diese aufgeführten Ansätze finden eine breite Anwendung, weil eine direkte Berechnung der Auger-Energien schwierig ist. Die Gesamtenergie von Anfangs- und Endzustand des Systems wird mit Hartree-Fock-Rechnungen bestimmt. Hierbei wird vorausgesetzt, daß der Anfangszustand des Auger-Prozesses ein voll relaxierter Zustand ist (statische Beschreibung).

Die Rechnungen können für zwei verschiedene Grenzfälle durchgeführt werden /17/.

Im ersten Fall wird angenommen, daß der Auger-Übergang derart schnell erfolgt, daß die verbleibenden Elektronen innerhalb der Lebensdauer τ nicht auf das geänderte Potential reagieren, also ihren Zustand nicht ändern. In diesem Fall

werden zur Berechnung des Anfangs- und Endzustands die gleichen Wellenfunktionen verwendet /17/. Diese Näherung wird als "frozen-core approximation" bezeichnet.

Im zweiten Fall wird vorausgesetzt, daß die Lebensdauer τ des Auger-Übergangs groß ist verglichen mit der Relaxationszeit des Systems.

Diese Annahme wird als adiabatische Näherung bezeichnet. Hier muß die Gesamtenergie von Anfangs- und Endzustand mit separaten HF-Rechnungen bestimmt werden. Larkins /18, 19/ führte Rechnungen für beide Grenzfälle durch. Er kam dabei zu dem Schluß, daß das adiabatische Modell die bessere Beschreibung gibt.

Bei den bisher diskutierten Ansätzen wurde ein voll relaxierter Anfangszustand vorausgesetzt. Das heißt, daß der Auger-Prozeß unabhängig von der Entstehung des primären Rumpfloches abläuft. Diese Annahme (statische Beschreibung) ist nur gültig, wenn die mittlere Lebensdauer des Auger-Prozesses wesentlich größer ist als die Relaxationszeit des Systems nach der Ionisierung. Dies ist nicht immer der Fall /20/.

Wenn jedoch die mittlere Lebensdauer τ in etwa der Relaxationszeit entspricht, können Anregungen, die während des Ionisierungsprozesses durch das plötzlich geänderte Potential entstehen /21, 22/, ihre Energie auf das Auger-Elektron übertragen.

Dies kann aber im Rahmen der bisher diskutierten Ansätze nicht berücksichtigt werden.

Es ist eine dynamische Beschreibung des Auger-Prozesses erforderlich, wie sie von Gunnarson und Schönhammer /23/ oder Ohno und G. Wendin /24/ entwickelt wurde. Hierbei werden Ionisierung und Auger-Übergang als ein "Ein-Stufenprozeß" behandelt. Mit diesen Modellen kann auch die für Adsorbate wichtige Abschirmung durch Metallelektronen berücksichtigt werden. Für Adsorbate liegen jedoch bisher noch keine Rechnungen vor.

2.1.3 Auger-Übergangswahrscheinlichkeiten und Auswahlregeln

In nicht relativistischer Näherung faßt man die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden am Auger-Übergang beteiligten Elektronen als kleine Störung auf. Infolge der Störung geht ein Elektron von einem gebundenen in einen ungebundenen Endzustand im Kontinuum über, wohingegen das andere Elektron das Loch in der tiefer liegenden Schale besetzt.

Sind χ_i und ψ_i die dem Anfangszustand und χ_f und ψ_f die dem Endzustand entsprechenden Wellenfunktionen der beiden Elektronen, so ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit W_{if} in Störungstheorie erster Ordnung folgender Ausdruck /5/:

$$(2.8) \quad W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \iint \psi_f^*(\vec{r}_2) \chi_f^*(\vec{r}_1) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi_i(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right|^2$$

Das Pauli-Prinzip fordert, daß die Wellenfunktionen bezüglich der Vertauschung von Teilchenpaaren antisymmetrisch sind /25/.

Es wird $\chi_i(r_1) \psi_i(r_2)$ durch $\sqrt{2}[\chi_i(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_2) - \chi_i(\vec{r}_2)\psi_i(\vec{r}_1)]$ ersetzt. Dasselbe gilt analog für $\chi_f(r_1) \psi_f(r_2)$.

Dadurch erhält Gl. (2.6) die Form

$$(2.9) \quad W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |A-B|^2 \quad ,$$

wobei A das Integral aus Gl. (2.6) ist, und

$$(2.10) \quad B = \iint \chi_f(\vec{r}_2) \psi_f(\vec{r}_1) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi_i(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

ein Term ist, der die Austauschwechselwirkung berücksichtigt.

Die in nicht relativistischer Näherung gerechneten Übergangswahrscheinlichkeiten sind - wie schon von Wentzel /26/ in der ersten Arbeit hierüber gezeigt werden konnte - nahezu unabhängig von der Kernladungszahl Z und liegen in der Größenordnung von 10^{15} sec^{-1} . Dies ist bei relativistischen Rechnungen nicht mehr der Fall /27/.

Die Symmetrieeigenschaften des Operators $e^2/r_1-r_2/$ aus Gl. (2.8) ergeben für den Fall der Russel-Sounders (L-S)-Kopplung folgende Auswahlregeln /28/:

$$(2.11) \quad \Delta S = \Delta L = \Delta M_S = \Delta M_L = \Delta J = 0; \\ \pi_i = \pi_f .$$

Bahndrehimpuls, Spin und Gesamtdrehimpuls und Parität müssen also erhalten bleiben. Selbst im Fall der $j-j'$ -Kopplung gilt noch /29/:

$$(2.12) \quad \Delta M = 0 \quad ; \quad \Delta J = 0 \quad ; \quad \pi_i = \pi_f$$

Diese Bedingungen lassen sich aber fast immer erfüllen /30/, da der Endzustand eine Wellenfunktion aus dem Kontinuum enthält /30/.

2.1.4 Ionisationsquerschnitte bei EAES und XAES

Der Auger-Prozeß ist im Prinzip unabhängig davon, ob die Ionisation des Rumpfniveaus durch ein Röntgenquant (XAES) oder ein Elektron (EAES) erzeugt wurde. Dennoch können XAES und EAES Spektren Unterschiede aufweisen, die auf für Elektronen und Röntgenquanten unterschiedliche Ionisationswirkungsquerschnitte zurückgeführt werden können. Die Wirkungsquerschnitte für Elektronen nehmen zu höheren Bindungsenergien hin ab, die für Röntgenquanten steigen an. Abbildung 2 veranschaulicht diesen Sachverhalt für Wirkungsquerschnitte von $1s$ -Niveaus.

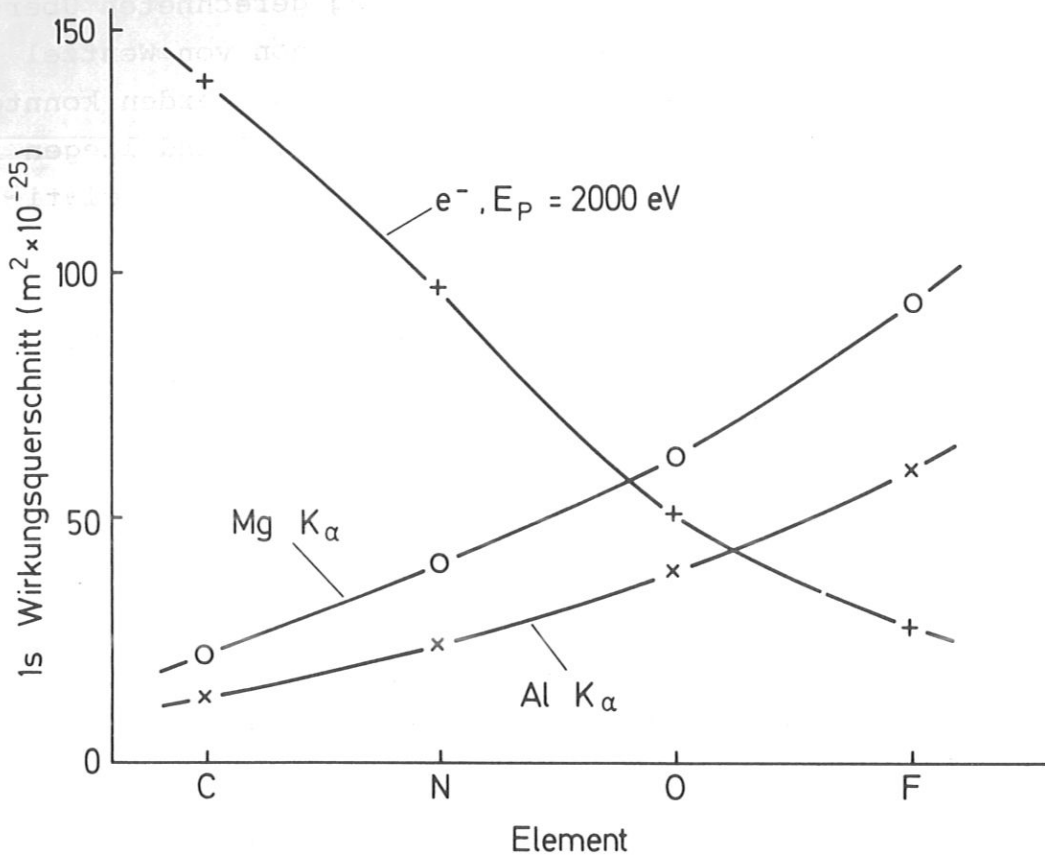


Abb. 2: Ionisationswirkungsquerschnitte von Elektronen und Photonen verschiedener Elemente /30/

2.1.5 Nomenklatur der Auger-Spektren

Auger-Übergänge werden gewöhnlich durch die Angabe der Elektronenschalen, deren Elektronen an dem Prozeß beteiligt sind, klassifiziert. Man bedient sich dabei meistens der Bezeichnungsweise aus der Röntgenspektroskopie, d.h.:

$$K \rightarrow 1s ; \quad L_1 \rightarrow 2s ; \quad L_2, L_3 \rightarrow 2p \quad \text{usw.}$$

Da ein Übergang vom Typ $KL_1, L_{2,3}$ von einem $KL_{2,3} L_1$ Übergang ununterscheidbar ist, wurde festgelegt, die Unter-

schalen nach steigendem Index anzuschreiben. Die Schreibweise der Röntgenspektroskopie ist nur für den Fall der j-j Kopplung korrekt, d.h. für hohes Z /29/.

Für leichtere Atome mit kleinem Z überwiegt die L-S Kopplung (Russel-Saunders-Kopplung). Es kann in diesem Fall die Schreibweise der optischen Spektroskopie ($2^{(S+1)}L_J$) verwendet werden. Die beiden Grenzfälle der L-S und j-j Kopplung ergeben jeweils 6 Möglichkeiten für KLL-Auger-Übergänge, wobei mit der L-S-Kopplung nur fünf realisiert werden können, da Übergänge mit der Endzustandskonfiguration KL_3L_3 verboten sind /27/. Die zwischen den Grenzfällen vorhandene intermediäre Kopplung liefert neun erlaubte Übergänge /31/. Abbildung 3 veranschaulicht den Zusammenhang.

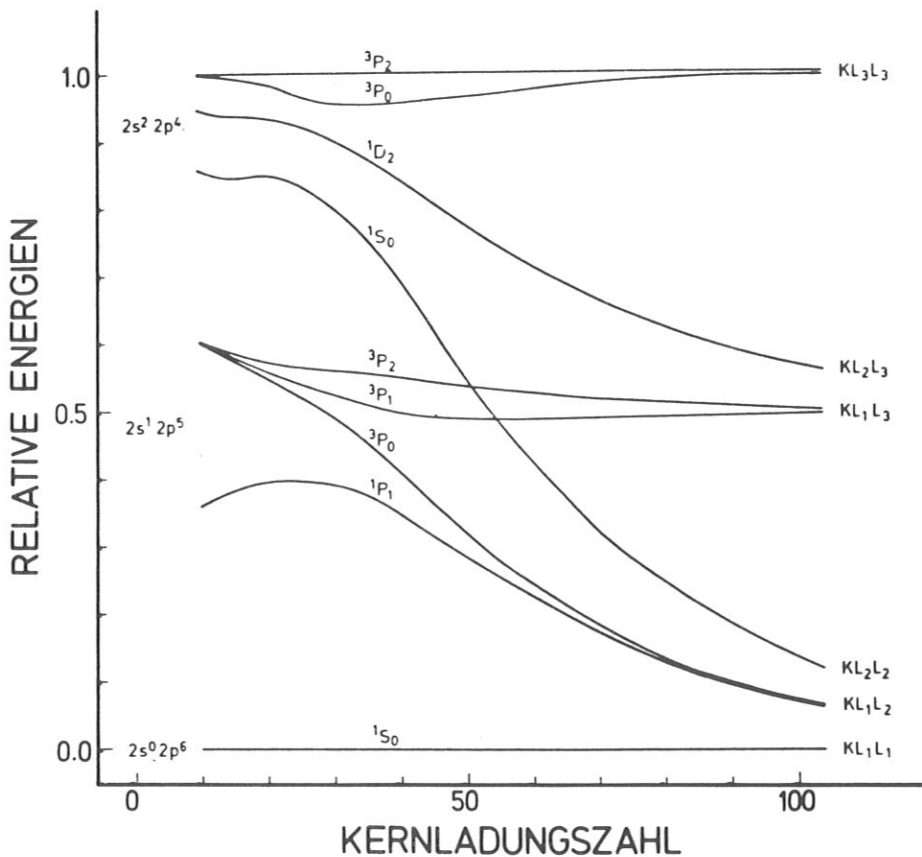


Abb. 3: Relative Energien der KLL Auger-Übergänge als Funktion von Z /31/

Bei Molekülen werden zur Bezeichnung der Übergänge oft die an der Endzustandskonfiguration beteiligten Orbitale angegeben, z.B. (3σ 4σ).

2.2 Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS)

Elektronen, die auf eine Oberfläche auftreffen, werden zum Teil inelastisch gestreut. Charakteristische Energieverluste erscheinen im Spektrum der rückgestreuten Elektronen im Abstand bis zu 50 eV von der Primärlinie. Die Energie der charakteristischen Energieverluste ist abhängig von der Primärenergie der einfallenden Elektronen. So können Energieverluste von Auger-Linien leicht unterschieden werden.

Die Energieverluste an sauberen Oberflächen sind im wesentlichen auf folgende Anregungsprozesse zurückzuführen:

Intrabandübergänge von besetzten zu unbesetzten Niveaus innerhalb des Leitungsbandes und Interbandübergänge zwischen Bändern.

Anregung von Volumenplasmonen. Für ein freies Elektronengas lautet die Plasmafrequenz

$$\omega_p = \left(\frac{n e^2}{\epsilon_0 m_0} \right)^{1/2} \quad /32/$$

wobei n die Elektronendichte pro Volumeneinheit, e die Elementarladung, m_0 die Ruhemasse des Elektrons und ϵ_0 die statische Dielektrizitätskonstante des Vakuums ist.

Neben den Volumenplasmonen können auch Oberflächenplasmonen angeregt werden. Im Fall des freien Elektronengases besitzen die Oberflächenplasmonen die Frequenz

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\epsilon_0}} \quad /33/$$

ω_p ist die Frequenz der entsprechenden Volumenplasmonen, ϵ_0 ist die statische Dielektrizitätskonstante des angrenzenden Mediums.

Anregungen von Gitterschwingungen der Oberflächenatome führen zu sehr kleinen Energieverlusten im Energiebereich bis zu 300 meV /34/.

Adsorbate bewirken zusätzliche Verluststrukturen, die den charakteristischen Verlusten einer sauberen Oberfläche überlagert sind. Die dominierenden Prozesse hierbei sind Elektronenanregungen im Adsorbatmolekül, Anregungen aus dem Leitungsband des Substrats in unbesetzte Molekülorbitale und Schwingungsanregungen der Moleküle.

Zur Beschreibung der Energieverluste an sauberen Oberflächen gibt es gut ausgearbeitete Theorien von Mills /35/, Duke et al. /36/ und Bauer /37/. Die Theorie von Mills beschreibt die Wechselwirkung langsamer Elektronen mit Phononen. Duke et al. verwenden eine erweiterte LEED-Theorie zur Beschreibung der inelastischen Streuung mittelschneller Elektronen ($E_p \sim 100$ eV). Bauer berechnet im selben Energiebereich die Energieverluste, die aufgrund von Eielektronenanregungen zustande kommen mit einem Zustandsdichte-Modell. Der Streuprozess wird in einen elastischen und einen inelastischen Prozess unterteilt. Der elastische

Prozeß bedingt die Rückstreuung des Elektrons. Der Impulsübertrag bei inelastischen Prozessen ist zu klein, um eine Rückstreuung zu bewirken.

Zur Beschreibung der Wechselwirkung schneller Elektronen ($300 \text{ eV} < E_{\text{kin}} < 10^5 \text{ eV}$) mit einem Festkörper erwies sich die Dielektrische Theorie als sehr erfolgreich. Sie ist in Arbeiten von Fermi /38, 39/, Hubbard /40, 41/, Fröhlich und Pelze /42/ sowie in einer Reihe von Arbeiten von Bohm und Pines /43, 44/ und Nozières und Pines /45-47/ entwickelt worden. Übersichtsartikel bezüglich dieser Arbeiten findet man bei H. Räter /33, 48/ und J. Geiger /49/.

In der Dielektrischen Theorie wird das Elektron, das gestreut wird, als Punktladung mit einer definierten Bahn betrachtet. Außerdem wird angenommen, daß sich die Energie und der Impulsbetrag des Elektrons im Vergleich zur Gesamtenergie und zum Gesamtimpuls nur wenig ändern.

Das vom Elektron induzierte Feld folgt aus der Poisson-Gleichung:

$$(2.11) \quad \epsilon(\vec{q}, \omega) \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) = 4\pi e \delta(\vec{r} - \vec{v} \cdot t)$$

Dieses Feld bedeutet für die Metallelektronen eine Störung und erzeugt Anregungen. Das schnelle Elektron erleidet dabei den Energieverlust $h\omega$ und die Impulsänderung \vec{q} . Aus Gleichung (2.11) läßt sich die an den Festkörper übertragene Energie und damit die Streuwahrscheinlichkeit $P(\vec{q}, \omega)$ in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon(\vec{q}, \omega)$ bestimmen.

Zerlegt man \vec{q} in Komponenten parallel ($q_{||}$) und senkrecht (q_{\perp}) zur Ausbreitungsrichtung, ergibt sich bei Transmission einer Folie der Dicke d für die Streuwahrscheinlichkeit:

$$(2.12) \quad P(q_{\perp}, \omega) = \frac{e^2}{\pi^2 h v^2} \frac{1}{|\vec{q}|^2} \left(d - \frac{2q_{\perp}}{|\vec{q}|^2} \right) \operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} \right] +$$

$$\frac{e^2}{\pi^2 h v^2} \frac{8 q_{\perp}}{\pi^2 h v_0^2} \operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(q_{\perp}, \omega) + 1} \right] \quad /50/$$

Der erste Teil der Gleichung überwiegt bei wachsender Schichtdicke. $\operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon} \right]$ wird deshalb als Volumenverlustfunktion bezeichnet. Der zweite Term $\operatorname{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon+1} \right)$ ist unabhängig von der Schichtdicke und wird als Oberflächenverlustfunktion interpretiert.

Die Dielektrizitätskonstante $\epsilon(q, \omega)$ läßt sich aus Rechnungen /51/ oder für sehr kleine \vec{q} aus einem Vergleich mit optischen Messungen bestimmen. Die Dielektrische Theorie ist bezüglich der Meßergebnisse von Transmissionsexperimenten entwickelt worden. Sie ist deshalb nicht uneingeschränkt auf Reflexionsmessungen übertragbar /52/.

Für die Wechselwirkung von Elektronen mit adsorbierten Molekülen bietet die Theorie zur Streuung an freien Molekülen /53, 54/ einen brauchbaren Ausgangspunkt. Der Einfluß der Oberfläche bewirkt, daß die adsorbierten Moleküle räumlich ausgerichtet sind, d.h. eine andere Symmetrie besitzen. Als zweites muß die Bildladung, die durch das streuende Elektron im Metall erzeugt wird und die ebenfalls auf den Streuprozeß wirkt, berücksichtigt werden. Eine ausführliche Diskussion der Energieverluste von Elektronen an adsorbierten Molekülen findet man bei Schindler /55/.

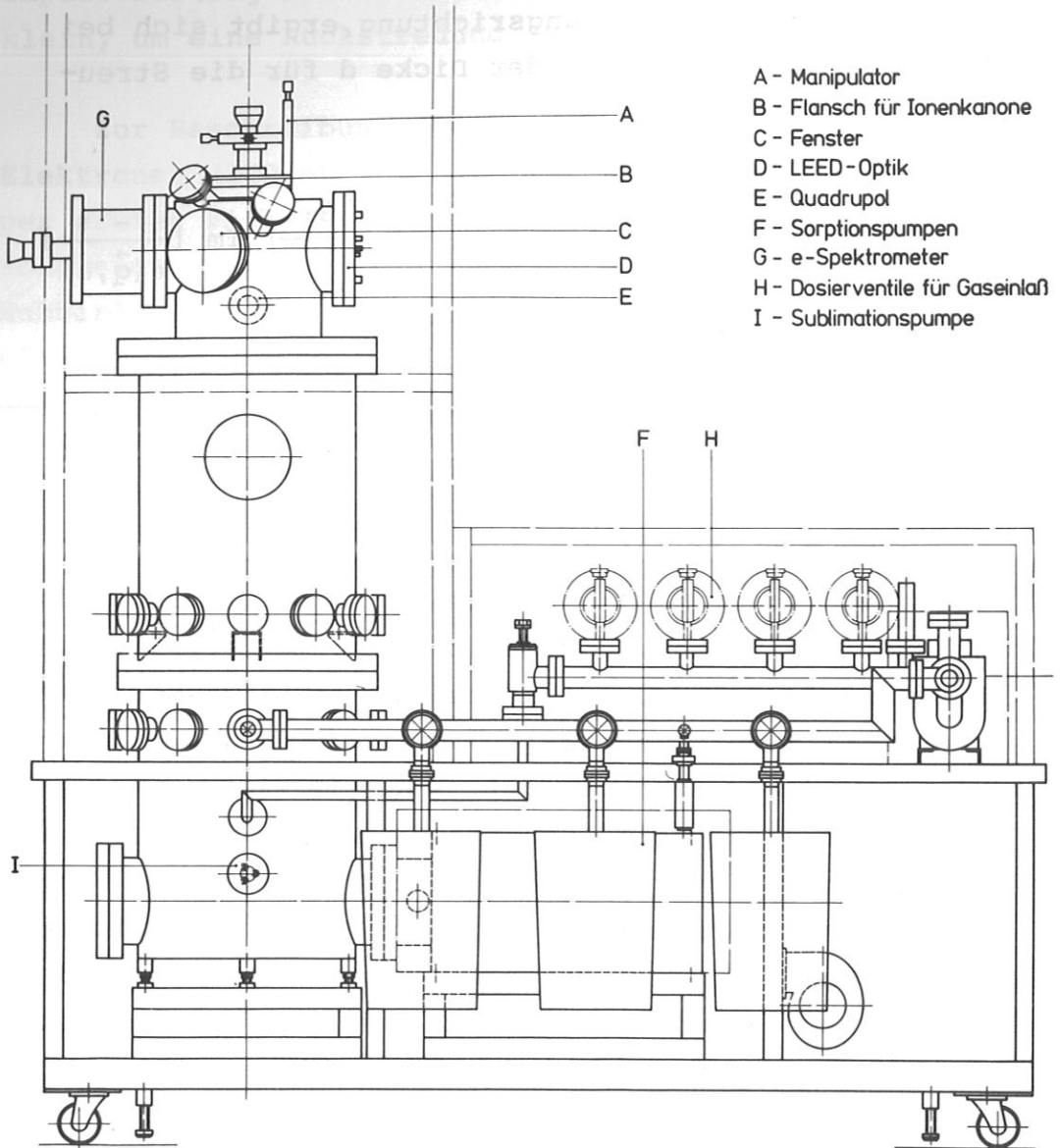


Abb. 4: Seitenansicht des Vakuumsystems

3. DIE MESSAPPARATUR

3.1 Vakuumsystem

Die Messungen der vorliegenden Arbeit wurden in einem UHV-System durchgeführt. Das Vakuumsystem ist bis 500 K ausheizbar. Zum Evakuieren der Apparatur sind eine Turbopumpe, eine Ionengetterpumpe und eine Titansublimationspumpe vorhanden. Zur Druckmessung steht ein Ionisationsmeter (Extraktorröhre der Firma Leybold), dessen Röntgengrenze mit 10^{-12} mbar angegeben ist, zur Verfügung. Das Ausgangssignal des Ionisationsmanometers wird bei Gasdosierung über die Zeit aufintegriert, um den Betrag der Gasdosierung besser bestimmen zu können. Der Gaseinlaß, vom Hauptvakuum durch ein Ventil getrennt, wird mit einer eigenen Ionengetterpumpe gepumpt und ist getrennt vom Hauptvakuumssystem ausheizbar.

Nach 24-stündigem Ausheizen wird im Hauptvakuumssystem ein Enddruck von $2 - 5 \times 10^{-11}$ mbar, im Gaseinlaßsystem von 2×10^{-10} mbar erreicht.

Zur Restgasanalyse wird ein Massenspektrometer (Balzers Q M 111) verwendet. Das Restgas enthält H_2 , H_2O , CH_4 , CO und CO_2 .

Abbildung 4 vermittelt ein Bild der räumlichen Anordnung der einzelnen Komponenten der Meßapparatur.

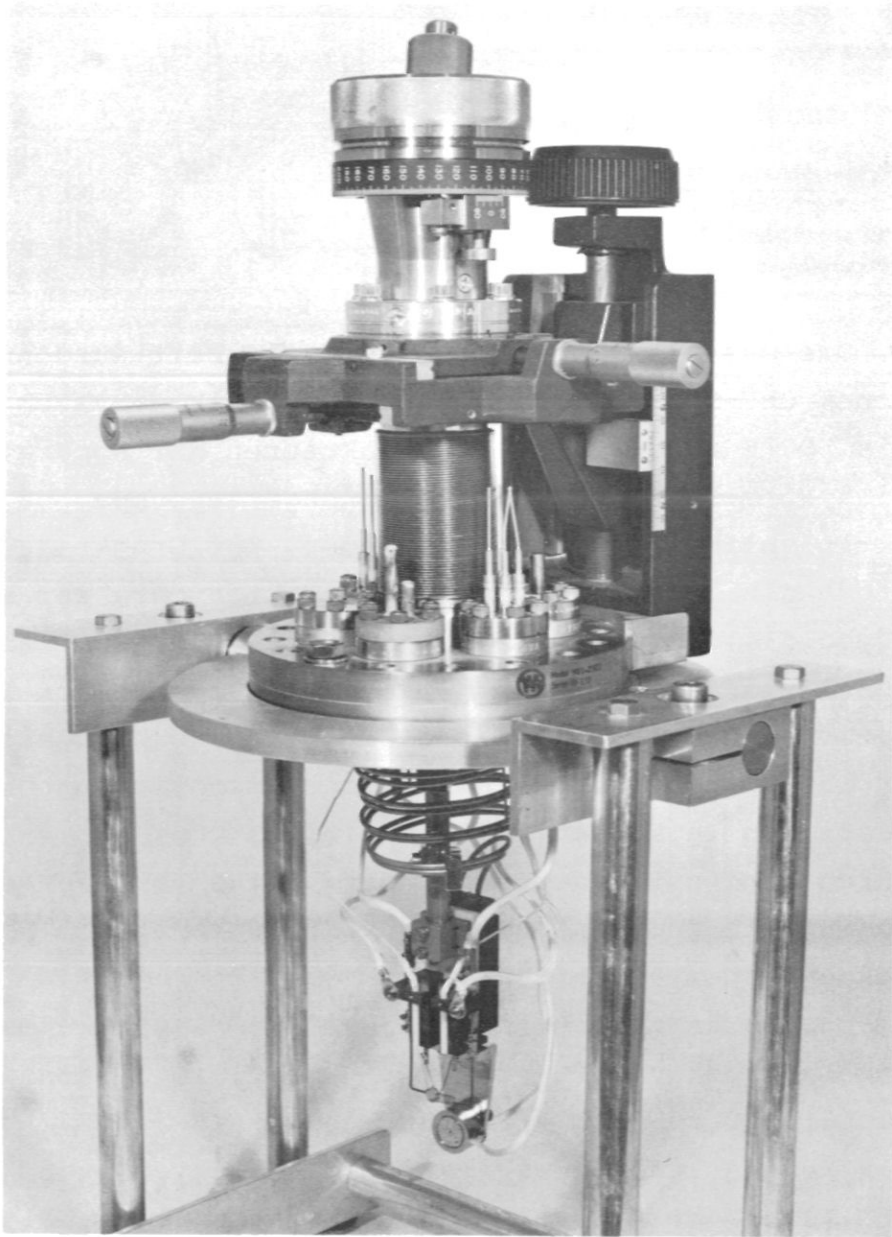


Abb. 5: Probenmanipulator und Kristallaufhängung

3.2 Probenmanipulator und Kristallaufhängung

Der Kristall ist auf einem Drehmanipulator (Firma Varian) montiert, kann um 180° gedreht und in x,y Richtung um ± 12 mm, in z-Richtung um ca. ± 20 mm verschoben werden. Er muß zur Reinigung auf 2600 K geheizt und anschließend binnen 2-3 Minuten auf 100 K abgekühlt werden. Das schnelle Abkühlen ist erforderlich, um zwischen Reinigung und Gasbelegung Verunreinigungen aus dem Restgas gering zu halten. Eine Kristallaufhängung, die diesen Anforderungen genüge, wurde nach einer erprobten Vorlage /56/ gebaut. Sie ist in Abb. 5 dargestellt.

Der Kristall wird von zwei Wolframbügeln mit 0.5 mm Durchmesser gehalten. Die beiden Wolframbügel sind in zwei Bohrungen am Kristall durch Ätzen und Preßsitz eingepaßt. Das obere Ende der Bügel ist an Wolframstäbe mit 2 mm Durchmesser angeschweißt. Letztere sind in zwei Kupferblöcken befestigt.

Die Kupferblöcke dienen außerdem zur Halterung von Thermoelementen und Heizwendel und sind auf einer Keramikplatte montiert. Die Kühlung mit flüssigem Stickstoff erfolgt über einen Kupferbehälter an der Rückseite der Keramik. Mit dieser Anordnung lassen sich Temperaturen von $100 \text{ K} \pm 15 \text{ K}$ erreichen.

Die Temperatur wird über die Thermospannung von $W_{97} \text{ Re}_3 - W_{75} \text{ Re}_{25}$ Thermoelementen, die einen Durchmesser von 0,125 mm besitzen, bestimmt. Die Thermoelemente sind am Kristallrand angeschweißt. Zur Eichung der Thermoelemente dient im Bereich niedriger Temperaturen ($T < 300 \text{ K}$) als Referenz ein Eisen-Konstantan-

Thermoelement. Für Temperaturen über 300 K wird die vom Hersteller der Thermoelemente erstellte Eich-tabelle verwendet.

Das Heizen des Kristalls erfolgt durch Elektronenbeschuß. In einem Abstand von ca. 2 - 3 mm befindet sich auf der Rückseite des Kristalls eine Heizwendel. Bei einer Spannung von 1000 V zwischen Kristall und Heizwendel genügt ein Emissionsstrom von 200 mA, um den Kristall in ca. 30 Sekunden auf 2600 K zu heizen.

3.3 Vorbereitung der Kristalle

Die verwendeten Wolframkristalle lagen als Rundmaterial mit einem Durchmesser von 6 mm vor. Mit einer Funkenerosionsmaschine wurden 1 mm starke Scheiben abgeschnitten. Die Orientierung der Kristalle in der Polierhalterung erfolgte mit Laue-Aufnahmen. Die Einkristallscheiben wurden auf Vorder- und Rückseite mit Schleifpapier und Diamantspray poliert. Unter Verwendung von Chromsäure bei der letzten Polierstufe (0.1 μ) konnte eine optisch einwandfreie Oberfläche erzielt werden.

Der polierte Kristall wurde im UHV-System in einer Sauerstoffatmosphäre bei einem Druck von 5×10^{-7} bis 10^{-6} mbar periodisch auf ca. 2000 K aufgeheizt, um vorhandene Kohlenstoffverunreinigungen zu reduzieren. Eine Heizperiode dauerte 6 Sekunden und wurde in Abständen von 30 Sekunden wiederholt. Nach 60 Stunden Heizen in Sauerstoffatmosphäre konnte im Auger-Spektrum kein Kohlenstoff mehr nachgewiesen werden.

Während des Heizens wurde die Stickstoffkühlung betrieben, um einer übermäßigen Erwärmung der Kristallhalterung vorzubeugen.

Der Kristall wurde während der Experimente in bestimmten Zeitabständen weiteren, aber wesentlich kürzeren Sauerstoffbehandlungen (5 Minuten) unterzogen. Damit sollte eine Kohlenstoffanreicherung der Oberfläche durch Diffusion aus dem Festkörper verhindert werden. Nach jeder Sauerstoffbehandlung wurde der Kristall bei einem Basisdruck von 5×10^{-11} mbar mehrmals auf 2600 K geheizt. Danach zeigten Auger-Messungen die für saubere Wolframoberflächen charakteristischen Spektren.

3.4 Elektronenkanone

Als Quelle für die Primärelektronen wird eine Elektronenkanone Modell 580 der Firma Riber benutzt. Elektronen können damit bis zu 5 keV beschleunigt werden. Der maximale Emissionsstrom beträgt 2 mA. Die Ablenkeinheit der Quelle wurde extern angesteuert, um den Elektronenstrahl über einen Bereich von 1,5 - 20 mm in x- und y-Richtung rastern zu können.

3.5 Elektronenspektrometer

Als Elektronenspektrometer wird ein Staib-Analysator /57/ verwendet. Die Vorteile dieses Analysators sind:

- ein konstantes, absolutes Auflösungsvermögen ($\Delta E = 0,8 - 1,2 \text{ eV}$) über einen Energiebereich von 1000 eV
- ein energieunabhängiges Transmissionsverhalten
- der Nachweis von Elektronen, die von einer Meßfläche bis zu 4 mm Durchmesser emittiert werden
- ein großer Akzeptanzwinkel.

Das Zusammenwirken dieser Eigenschaften ermöglicht eine hochauflösende Elektronenspektroskopie bei niedrigen Primärstromdichten ($I_p = 5 \times 10^{-10} \text{ A/mm}^2$).

Das Prinzip des Analysators ist in Abb. 6 dargestellt. Das Target befindet sich im Zentrum von zwei konzentrischen, sphärischen Gittern. Durch eine Eintrittsblende, die in Abb. 6 nicht abgebildet ist, können Elektronen, die in einem Kegel mit einem Öffnungswinkel von $28^\circ \pm 4^\circ$ vom Target emittiert werden, in das Spektrometer gelangen. Die Symmetrieachse des Kegels ist zugleich die Symmetrieachse des Spektrometers. Ein Gegenfeld, das zwischen den konzentrischen Gittern anliegt, bremst die Elektronen auf die Energie $E_s = E_{\text{kin}} - e V_G$ ab. Elektronen mit einer Energie, die kleiner ist als $e V_G$, gelangen nicht ins Spektrometer.

Von den verbleibenden Elektronen wird der Teil, der die Energie $E_1 = 1,4 \text{ eV}_F \pm \epsilon$ besitzt, durch die Spannung V_{F1} an dem zylinderförmigen Gitter, die Blende 4 und die Gitter 5 und 6 auf den Sekundärelektronenvervielfacher fokussiert. Die schnelleren Elektronen verlassen den Analysator durch das zylinderförmige Gitter. Das Spektrometer arbeitet demnach als Bandpaßfilter.

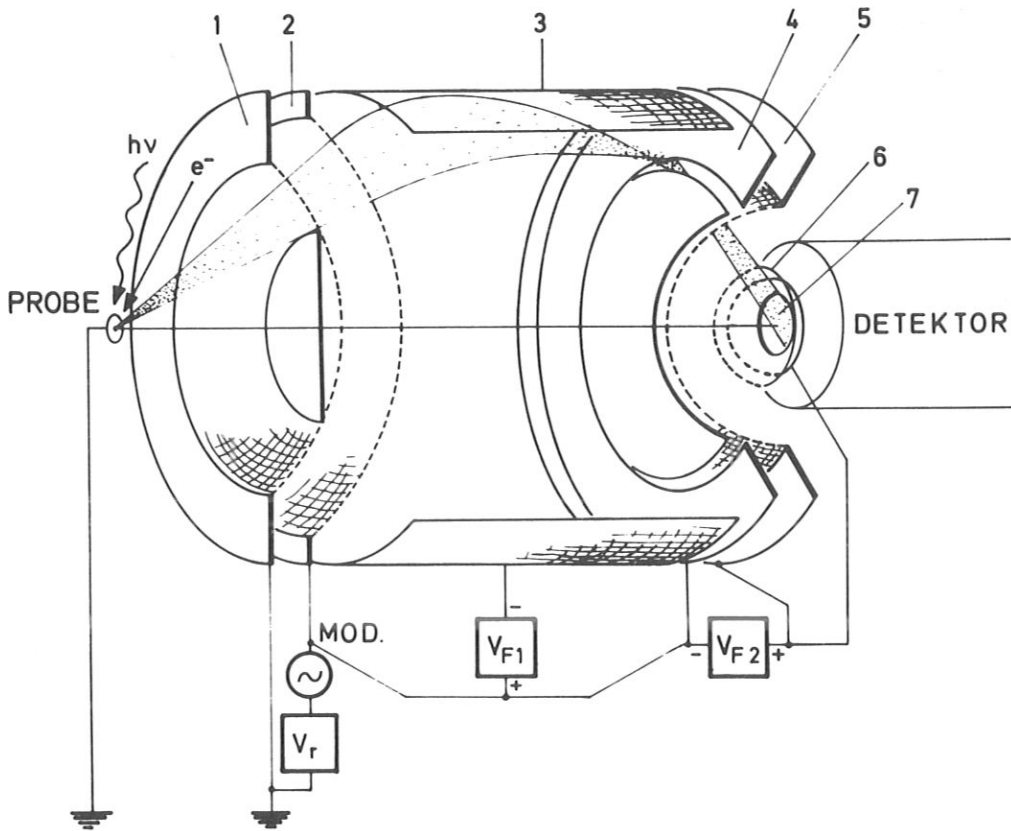


Abb. 6: Schematische Darstellung des Staub-Analysators

Mit dem Analysator kann wahlweise im Zähl- oder Modulationsbetrieb gearbeitet werden.

Im Zählbetrieb wird die Energieverteilung $N(E)$ der Elektronen direkt gemessen. Die bei dem verwendeten Sekundärelektronenvervielfacher maximal mögliche Zählrate beträgt 5×10^5 Elektronen/s.

Im Modulationsbetrieb wird an alle Gitter des Spektrometers - mit Ausnahme des geerdeten Eingangsgitters - eine sinusförmige Modulationsspannung (Amplitude ~ 4 V, Frequenz 10^3 Hz) gelegt. Durch die Modulation der Paßenergie erhält man bei diesem energiedispersiven

3.5 Elektronenspektrometer

Analysator, mit Hilfe eines Lock-in-Verstärkers, die erste Ableitung $\frac{dN(E)}{dE}$ der Energieverteilung der Elektronen /58/. Die Auflösung nimmt bei einer Modulationsamplitude von 4 eV auf 2,0 eV ab.

Abbildung 7 zeigt ein Blockschaltbild beider Betriebsweisen.

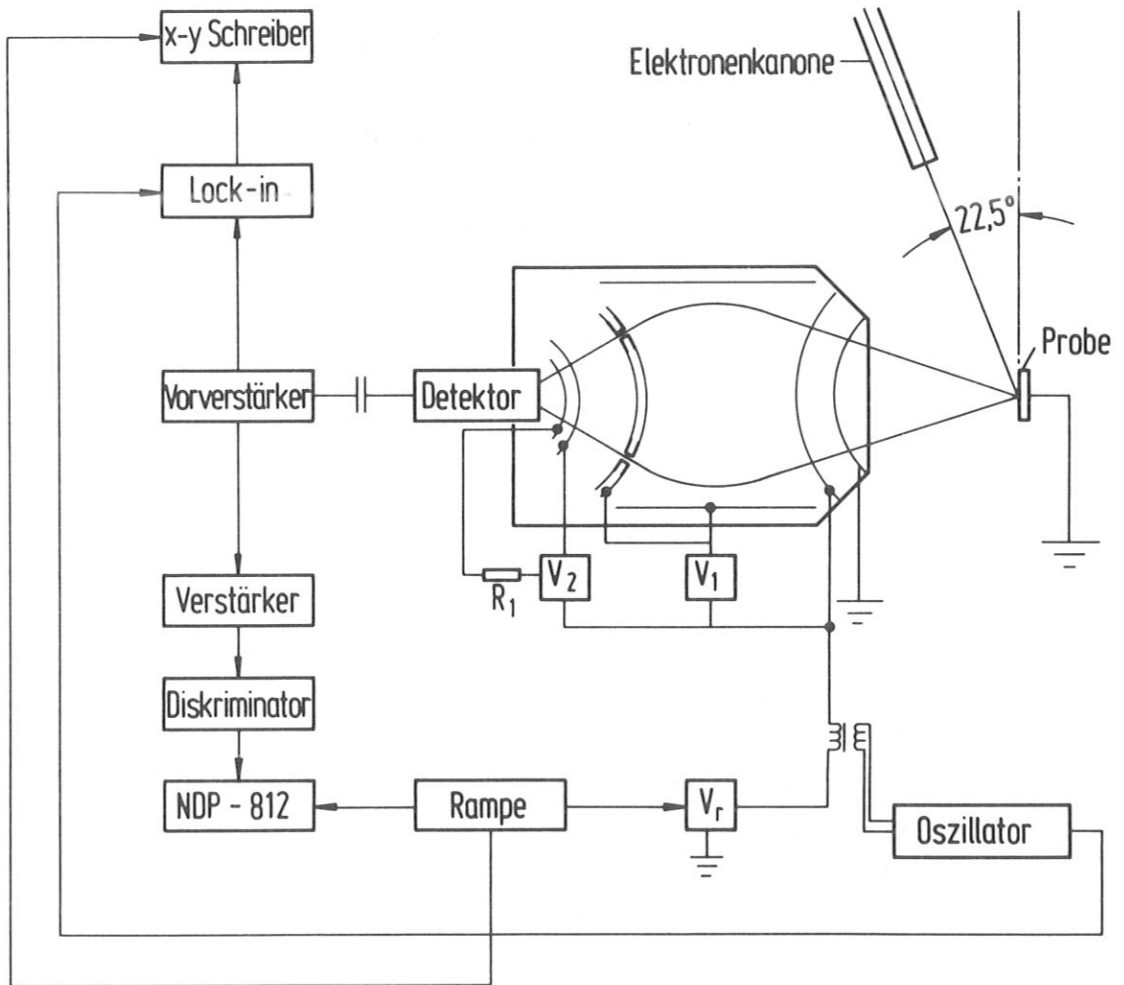


Abb. 7: Blockschaltbild des Elektronenspektrometers

Der Modulationsbetrieb ist für schnelle Oberflächenanalysen z.B. zum Testen der Reinheit einer Oberfläche gut geeignet. Aus der ersten Ableitung der Energieverteilung läßt sich die chemische Zusammensetzung rasch bestimmen. Diese Meßmethode weist jedoch zwei gravierende Nachteile auf:

Erstens sind hohe Primärstromdichten ($I_p = 10^{-6} \text{ A/mm}^2$) erforderlich.

Zweitens hängt die Linienform von der Phaseneinstellung des Lock-in-Verstärkers /30/ und der Höhe der Modulationsamplitude ab.

Der Modulationsbetrieb wurde in dieser Arbeit deshalb nur zu Testmessungen verwendet. Abbildung 8 zeigt ein $\frac{dN(E)}{dE}$ Spektrum einer sauberen Wolframoberfläche.

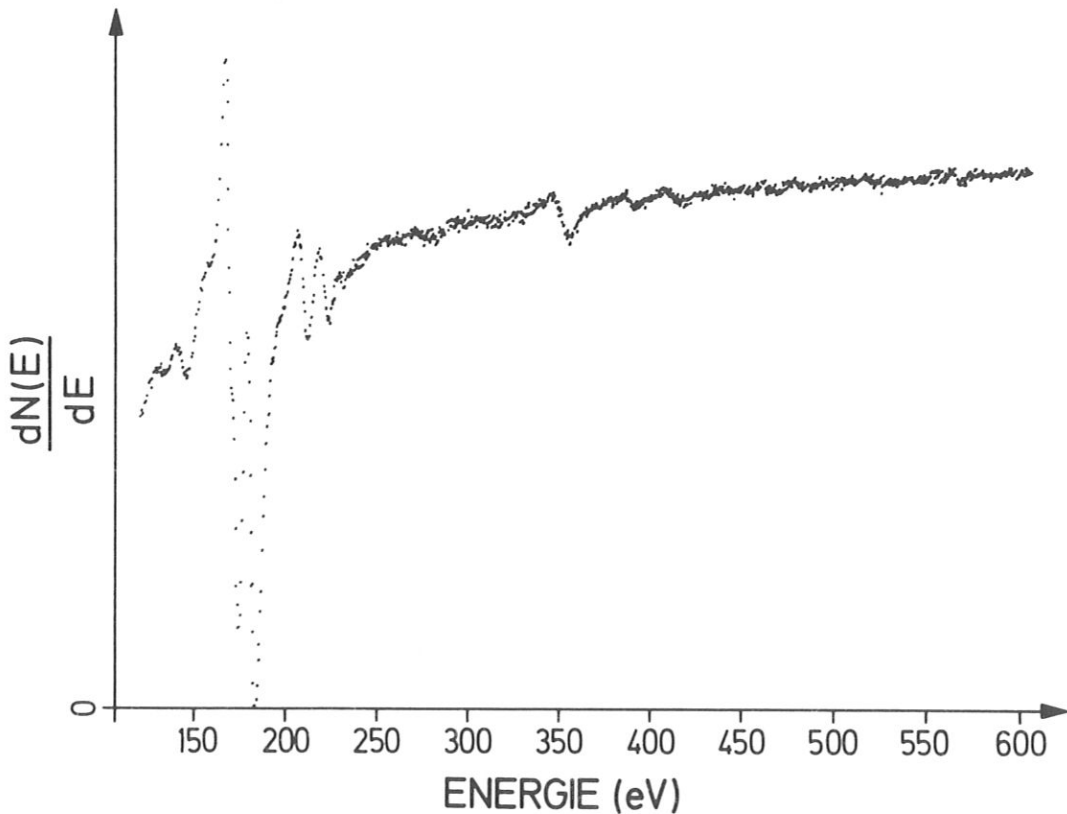


Abb. 8: Auger-Spektrum einer sauberen Wolframoberfläche

3.6 Durchführung der Messungen

Vor jeder Meßreihe wurde der Kristall durch mehrmaliges Heizen auf 2600 K gereinigt. Zu Testmessungen fand - wie im letzten Abschnitt ausgeführt - der Modulationsbetrieb Anwendung. Bei den Messungen an der sauberen Oberfläche betrug der Druck im Hauptvakuum 2×10^{-11} mbar.

Die Probe wurde jeweils nach 8 Minuten Meßzeit durch Heizen gesäubert. Das Gasangebot bei den Messungen an Adsorbaten betrug in der Regel 60 Ex.

Die Einheit Ex bedeutet 10^{14} Gasstöße/cm² /59/. Bei einem Gasangebot von 60 Ex von CO, N₂, O₂ und NO auf W(100) und W(110) ist die Sättigungsbedeckung mit Sicherheit erreicht. Bei einzelnen Messungen war das Gasangebot auch wesentlich höher (300 Ex). Dies ergab in den Spektren jedoch keine Unterschiede.

Nach hohen Gasangeboten, oder vielen einzelnen Gasdosierungen, stieg der Druck im Hauptvakuum in den Bereich von 10^{-10} mbar und konnte nur durch langes Pumpen (Tage) oder durch kurzes Ausheizen (3-4 Stunden) der Apparatur wieder in den Bereich von 10^{-11} mbar abgesenkt werden.

Die Messungen an Adsorbaten wurden bei Stromdichten von 6×10^{-10} A/mm² durchgeführt. Eine Einzelmessung dauerte 4 Minuten. Dies bedeutet, daß die Elektronendosis bei EAES und EELS 1.3×10^{-7} Cb/mm² betrug. Gegenüber üblichen Verfahren ist dies eine Verringerung um den Faktor 10^3 bis 10^4 .

Nach jeder Einzelmessung wurde der Kristall durch Heizen gesäubert und mit einer neuen Adsorbatschicht belegt. Bei den Auger-Spektren wurden jeweils 20 - 30 Einzelmessungen aufaddiert. Bei den EELS-Messungen genügten 2 - 3 Einzelmessungen, um ein brauchbares Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Vor dem Aufaddieren wurden die Spektren miteinander verglichen und auf Identität geprüft.

4. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Messungen an der sauberen W(100)-Oberfläche

Auger- und Energieverlustspektren der sauberen Oberfläche wurden aufgenommen. Die Kenntnis der Spektren der sauberen Oberfläche ist für die Diskussion der Adsorbatspektren erforderlich.

4.1.1 Messungen der Auger-Linien von W(100)

Abbildung 9 zeigt ein Auger-Spektrum einer sauberen Wolframoberfläche, das bei einer Primärenergie von 1700 eV und einem Primärstrom von 5×10^{-7} A aufgenommen wurde. Die Scangeschwindigkeit betrug 2 eV/sec. 10 Messungen wurden aufaddiert. Der Basisdruck betrug bei den Messungen ca. 5×10^{-11} mbar. Der Kristall wurde vor jeder Messung auf 2500 K geheizt, um Verunreinigungen aus dem Restgas zu entfernen.

Bei dem in Abb. 9 gezeigten Spektrum ist der Sekundärelektronenuntergrund numerisch abgezogen (siehe Anhang). Das Auger-Spektrum von Wolfram weist in dem betrachteten Energiebereich 9 Linien auf. Bei einer Primärenergie von 1700 eV kann bei Wolfram nur die N- oder die O-Schale ionisiert werden. Die niedrigste Energie der M-Schale beträgt bereits 1809.2 eV /60/.

Trotz dieser Einschränkung gibt es innerhalb und zwischen den N- und O-Schalen eine wesentlich größere Zahl theoretisch möglicher Übergänge /60/ als experimentell beobachtet werden. Einige der theoretisch mög-

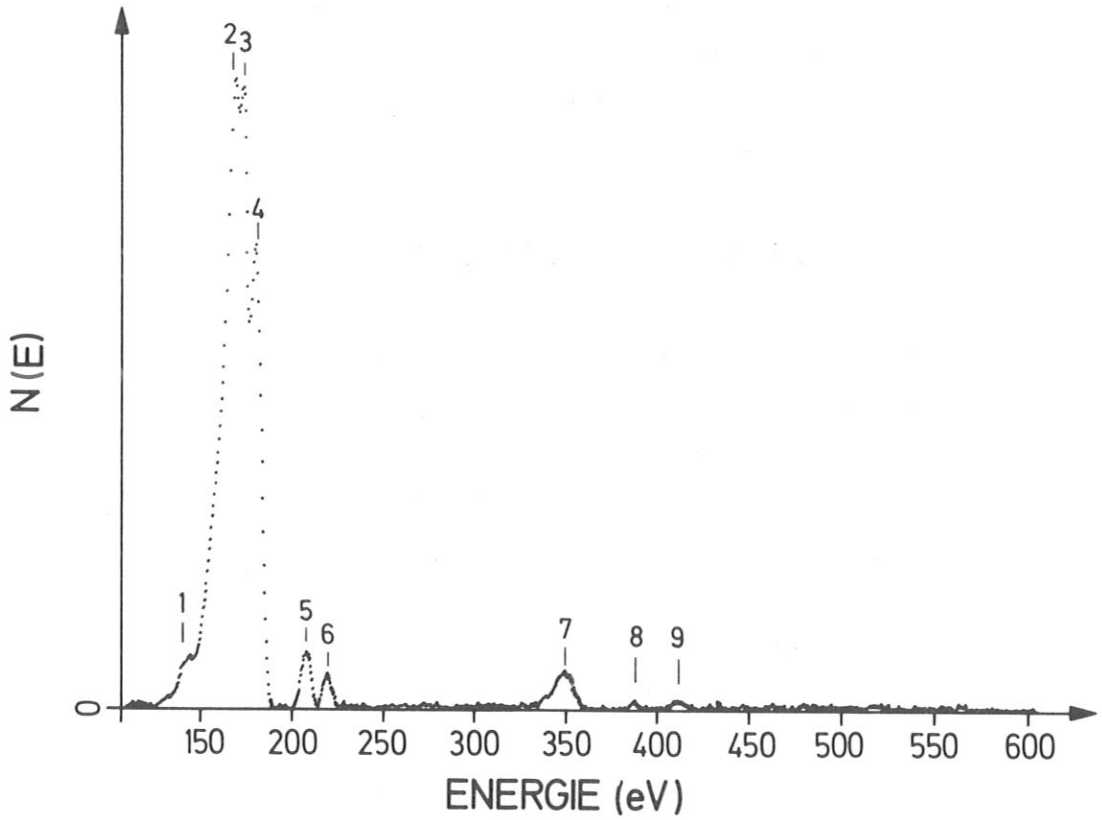


Abb. 9: Auger-Spektrum einer sauberen W(100)-Oberfläche.
Der Sekundärelektronenuntergrund wurde numerisch
abgezogen.

Tab. 1

Vergleich der experimentellen und theoretischen Auger-Energien für die Übergänge, die theoretisch die größte Intensität aufweisen. Die Energien beziehen sich auf E_f .

Peak Nr.	Energie (eV) (exp.)	Energie (theor.)	Auger- Übergang	$2 S + 1 L_J$
1	144	142	$N_3 N_5 N_7$	3H_6
		140	$N_3 N_5 N_7$	1G_4
2	166,5	165,8	$N_4 N_6 N_6$	1S_0
		166,6	$N_5 N_7 N_7$	3F_4
		165,5	$N_5 N_6 N_7$	3H_5
		166,0	$N_5 N_6 O_3$	3D_1
		166,4	$N_5 N_6 O_3$	3G_4
		166,9	$N_5 N_6 O_3$	3F_2
3	171,5	172,8	$N_4 N_6 N_6$	3P_2
		171	$N_4 N_7 O_2$	1G_4
		171,3	$N_4 N_7 O_2$	3D_3
4	179,2	178,9	$N_4 N_6 N_7$	3H_4
		179	$N_4 N_7 N_7$	3F_4
		179,4	$N_4 N_6 O_3$	3D_1
		179,8	$N_4 N_6 O_3$	3G_4
5	208	208,5	$N_5 N_6 O_{4/5}$	+
6	219	218,9	$N_4 N_6 O_{4/5}$	+
7	348,6	348,1	$N_3 N_7 N_7$	3H_6
8	386,6	384	$N_3 N_6 O_{4/5}$	+
9	411,2	415,7	$N_3 O_{4/5} O_{4/5}$	+

⁺ Diese Werte sind nach der Gl.(2.3) (Kap. 2.1.2) berechnet. Dabei wurden die von Larkins berechneten Einelektronenbindungsenergien verwendet /60/.

lichen Übergänge weisen dieselbe Energie auf, so daß die eindeutige Zuordnung der experimentellen Ergebnisse nur aufgrund einer Energiebetrachtung nicht möglich ist. Die Übergangswahrscheinlichkeiten der einzelnen Übergänge müssen mitbetrachtet werden.

Rechnungen von Mc.Guire /61/ ergaben, daß nach der Ionisation von $N_{4,5}$ Niveaus Super-Coster-Kronig- ($N_{4,5} N_{6,7} N_{6,7}$) und Coster-Kronig- ($N_{4,5} N_{6,7} O_{4,5}$) -Übergänge dominieren.

Mit den von Larkins /60/ berechneten Auger-Energien läßt sich eine Zuordnung nach Tabelle 1 finden. Die Auger-Energien sind von Larkins nur für abgeschlossene Schalen berechnet worden.

Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit den theoretischen Werten gut überein. Ein Vergleich mit anderen Messungen ist nur unter gewissen Einschränkungen möglich, da $N(E)$ -Spektren von Wolfram bisher noch nicht direkt gemessen wurden.

Rawlings et al. /62/ haben mit $E \cdot \frac{dN(E)}{dE}$ Messungen die Energien der Übergänge Nr. 2 - Nr. 5 und des Übergangs 7 bestimmt. Ein Vergleich mit den Werten dieser Arbeit führt zu einer guten Übereinstimmung.

Abweichungen treten jedoch bei der Betrachtung der Feinstruktur der Linien auf. Rawlings et al. /62/ sehen bei einer $E \cdot \frac{d^2N}{dE^2}$ Messung bei dem Übergang 4 eine Doubletstruktur (bei 179 eV und 182 eV). Aus der direkten Messung der $N(E)$ Verteilung ergibt sich dafür kein Hinweis.

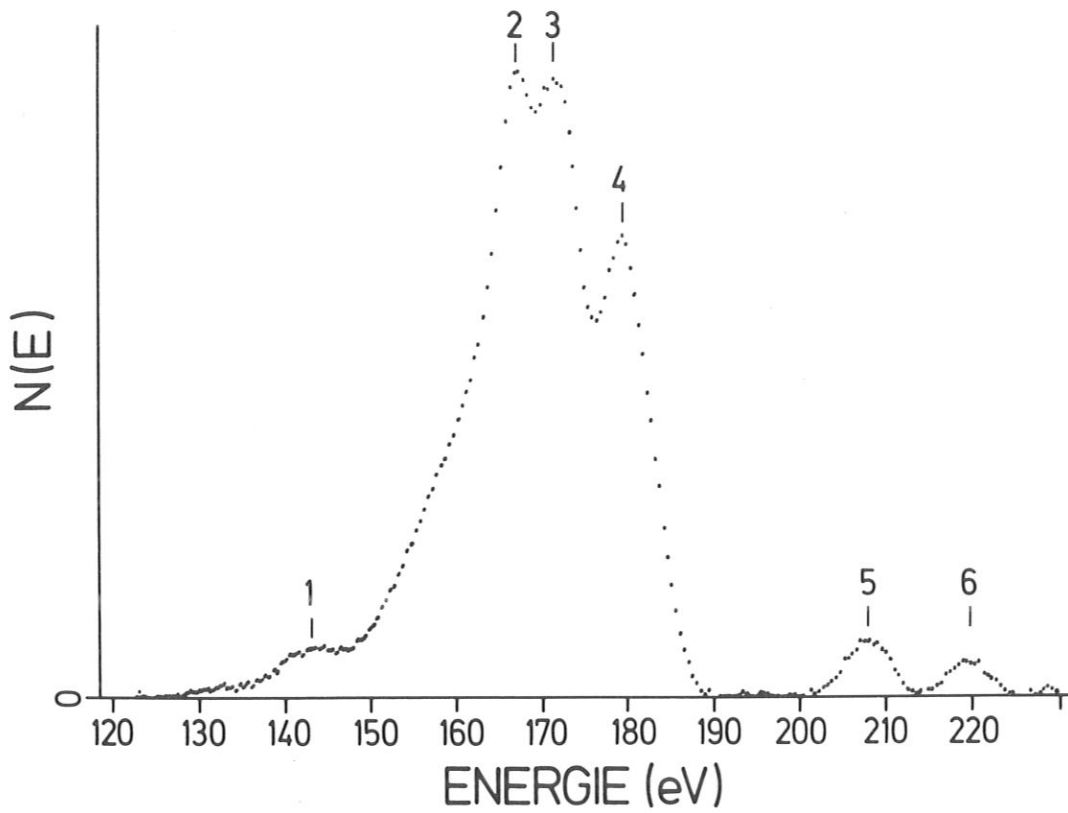


Abb. 10: Auger-Spektrum von Wolfram

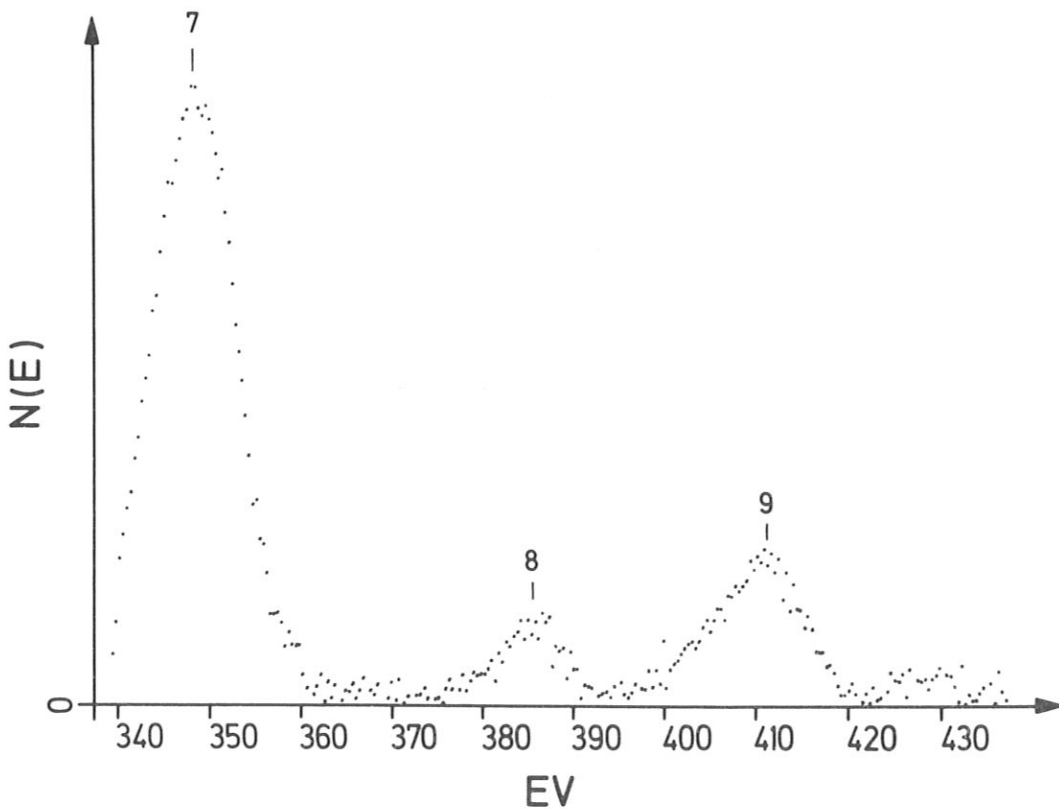


Abb. 11: Auger-Spektrum von Wolfram

Abbildung 10 zeigt einen Ausschnitt aus diesem Energiebereich.

Ebenso wird dem Übergang Nr. 7 eine Doubletstruktur zugeordnet.

Abbildung 11 zeigt ein Spektrum, das zusätzlich zu dem Spektrum in Abb. 9 gemessen wurde, da die Intensitätsunterschiede der einzelnen Linien bei der Messung von Abb. 9 zu groß waren. Es ergibt sich hierbei kein Hinweis auf eine Doubletstruktur. Die schwachen Strukturen, die der Peak der Linie 7 aufweist, liegen in der Größenordnung des Rauschens und sind nicht reproduzierbar.

4.1.2 Messungen der Energieverluste von W(100)

Die Energieverluste von sauberen Wolframoberflächen sind bereits in zahlreichen Arbeiten untersucht worden, z.B. /55, 63-69/. Sie eignen sich daher gut zu einem Vergleich mit eigenen Messungen.

Die Angaben über die Anzahl und Energie der Verluste stimmen in den einzelnen Arbeiten oft nicht ganz überein. Das liegt einerseits daran, daß bei den meisten Arbeiten das $\frac{dNE}{dE}$ - oder das $\frac{d^2NE}{dE^2}$ -Spektrum gemessen wurde. Hierbei ist die Festlegung der Nullstellen kritisch. Andererseits weisen die Energieverluste von Wolfram eine Winkelabhängigkeit auf, die man bei Vergleichen verschiedener Messungen berücksichtigen muß.

Um für die Messungen an Adsorbaten über geeignete Referenzspektren der sauberen Oberfläche zu verfügen, wurden eigene Messungen an einem W(100)-Einkristall durchgeführt.

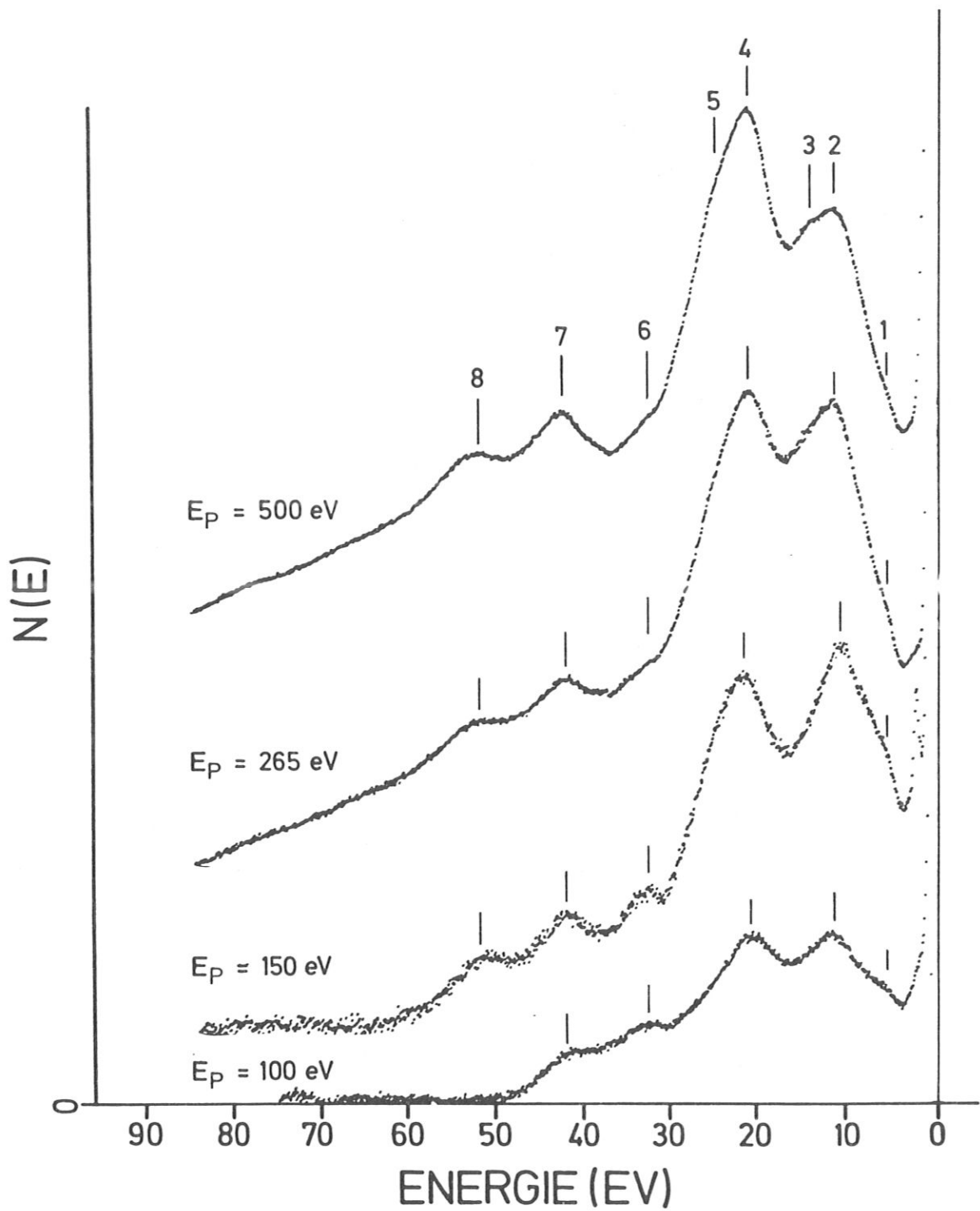


Abb. 12: EELS-Spektren von einer sauberen W(100) Oberfläche. Die Spektren sind auf den elastischen Peak normiert. Der Sekundärelektronenuntergrund wurde numerisch abgezogen.

Abbildung 12 zeigt auf den elastischen Peak normierte Spektren. Der Sekundärelektronenuntergrund, der bei den verschiedenen Primärenergien unterschiedlich stark ansteigt, wurde numerisch abgezogen, um eine einheitliche Darstellung zu ermöglichen. Die Energieverluste sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tab. 2:

Energieverluste von W(100) in Abhängigkeit von der Primärenergie

Primär- energie	Peak Nr.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
500 eV	5-6	12	14	22	24	32-36	42,5	52
265 eV	5-6	12	-	21,5	-	32-36	42	52
150 eV	5-6	10,5	-	21	-	33	41	51
100 eV	5-6	11,5	-	21	-	33	41	-

Die dominierenden Verluste liegen bei 11, 21, 33, 41 und 51 eV. Schwach erkennbar bei allen Spektren ist noch ein Verlust bei ca. 5-6 eV, der aber von dem 11 eV-Verlust stark überlagert wird. Seine Energie läßt sich nicht genau festlegen. Bei dem Spektrum der Primärenergie 500 eV erkennt man bei 24 eV und ca. 14 eV je eine deutliche Schulter.

Die Verluste entstehen bei Übergangsmetallen wie Wolfram durch ein Zusammenwirken von Plasmonen, Inter- und Intrabandübergängen. Eine eindeutige Zuordnung ist daher selten möglich. Weiter ist noch zu berück-

sichtigen, daß die Intensität und die Energie der Verluste winkelabhängig sein kann /63, 64/.

Trotz dieser Schwierigkeiten läßt sich aber in einem gewissen Rahmen eine Zuordnung finden.

Der Verlust bei 11 eV wird von verschiedenen Autoren übereinstimmend der Überlagerung eines Oberflächenplasmons mit einem Intrabandübergang zugeordnet /53, 55/. Die nur in dem mit einer Primärenergie von 500 eV gemessenen Spektrum deutlich erkennbare Verluststruktur bei 14 eV wird einem Oberflächenplasmon /67/ bzw. einem Intrabandübergang /64/ zugeordnet. Aus den in Abb. 12 gezeigten Spektren ergibt sich eine Zuordnung zu einem Intrabandübergang, da die Verluststruktur mit zunehmender Primärenergie stärker wird. Bei einem Oberflächenplasmon wäre bei niedrigeren Energien eine stärkere Intensität zu erwarten.

Dem Verlust bei 21 eV wird ein Oberflächenplasmon, der Schulter bei 24 eV ein Volumenplasmon zugeordnet /63/. Besonders bei den Messungen an Adsorbaten (Kap. 4.2.2) wird deutlich, daß der Verlust bei 21 eV stark oberflächenempfindlich ist. Die Schulter bei 24 eV gewinnt mit zunehmender Primärenergie, d.h. zunehmender Eindringtiefe der Elektronen, an Intensität, wie man es bei einem Volumenplasmon erwartet.

Dem Verlust bei 33 eV wird eine Kombination von Anregungen bei 32,4 eV, 34,6 eV und 38,1 eV zugeschrieben /65, 66, 69/.

Strukturen sind in diesen Arbeiten allerdings nur bei Messungen von $\frac{d^2N(E)}{dE^2}$ zu erkennen. Sie werden als Einelektronenanregungen aus dem $W4f_{7/2}$, $W4f_{5/2}$ bzw. $W5p_{3/2}$ Niveau in ein Niveau nahe über der Fermienergie interpretiert. Aus der direkten Messung der $N(E)$ -Verteilung läßt sich die Aufspaltung nicht erkennen. Die einzelnen Übergänge überlappen zu sehr. Bei den Messungen an Adsorbaten (Kap. 4.2.2) ergeben sich jedoch Hinweise für diese Übergänge. Die Verluste bei 42 eV und 52 eV können Interbandübergängen zugeordnet werden /66/.

4.2 Messungen am Adsorbatsystem CO/W(100)

Die Adsorption von CO auf W(100) oder W(110) führt bei niedrigen Substrattemperaturen ($T = 100$ K) zu einer molekularen Spezies, welche als virgin-CO (V-CO) bezeichnet wird /70, 71/. Bei der Adsorption von V-CO erhält man auf W(100) auch immer eine geringe Menge β -CO. Es wird allgemein angenommen, daß molekulares CO senkrecht zur Oberfläche adsorbiert /72/. Das C-Atom ist dabei der Oberfläche zugewandt /73/.

Beim Aufheizen einer V-CO-Schicht auf 400 K desorbieren 60 % der CO-Moleküle, der Rest wandelt sich in β -CO um /74/. Das β -CO ist dissoziativ chemisorbiert und desorbiert in einem Temperaturbereich von 950 K - 1550 K /75/.

Readsorption auf eine β -CO-Schicht bei einer Temperatur von 100 K bis 260 K führt wieder zu einem molekularen Adsorptionszustand, dem α -CO, das bei 265 K desorbiert.

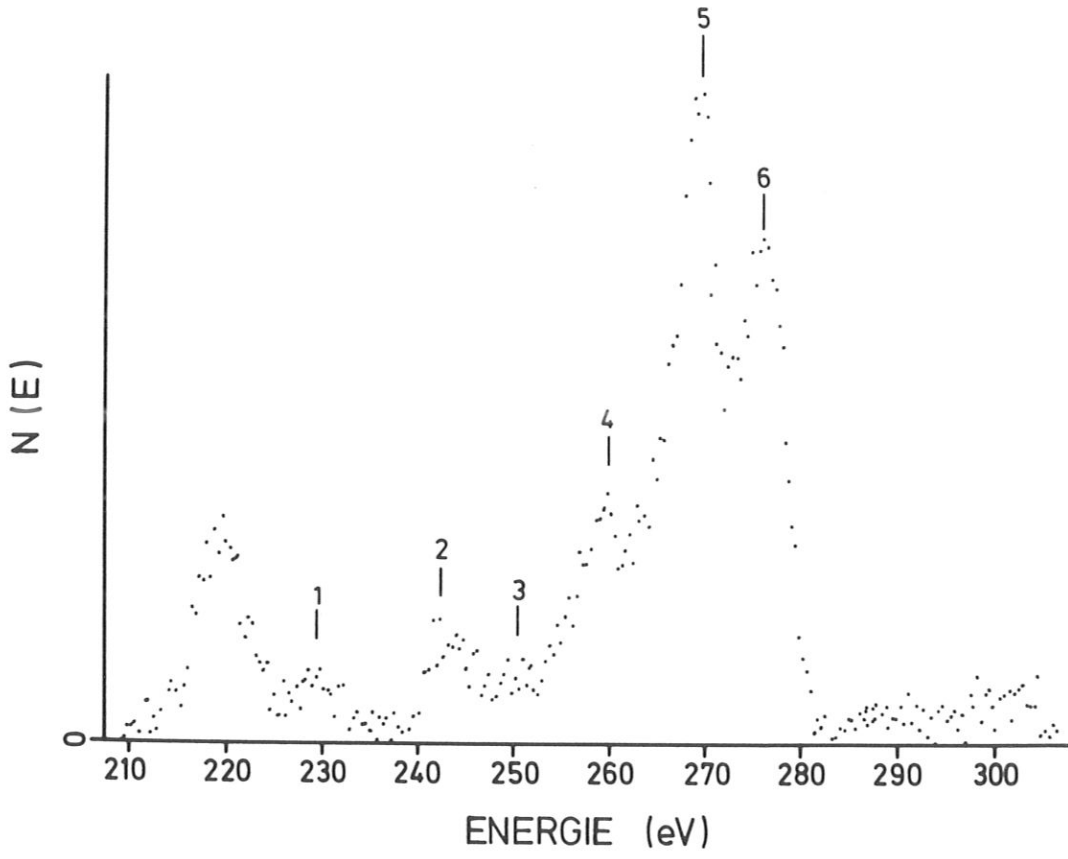


Abb. 13: C-Auger-Spektrum von V-CO/w(100)

An den oben beschriebenen Adsorbatsystemen wurden Auger- und EELS-Messungen durchgeführt.

4.2.1 Auger-Spektren von CO/W(100)

Das Kohlenstoff Auger-Spektrum

Abbildung 13 zeigt ein C-Auger-Spektrum von V-CO/W(100), das bei einer Temperatur von 100 K adsorbiert und unter Meßbedingungen wie in Kap. 3.6 beschrieben aufgenommen wurde. Es weist 6 Linien auf, die auf Übergänge im molekular adsorbierten CO zurückzuführen sind. Der intensive, nicht numerierte Übergang bei 219 eV ist als $N_{4/5} N_{6,7} O_{4/5}$ Coster-Kroning-Übergang von Wolfram zu interpretieren (Kap. 4.1.1).

Die schwach erkennbaren Strukturen zwischen den Übergängen Nr. 4, Nr. 5 und Nr. 6 sind auf geringe Mengen β -CO zurückzuführen, das bei der Adsorption von V-CO auf W(100) immer mit entsteht.

Die Übergänge Nr. 1 - Nr. 3 wurden bei bisher vorliegenden XAES- /76/ und EAES-Messungen /76/ nicht beobachtet.

Bei den XAES-Messungen kann dies durch den für Elektronen und Photonen unterschiedlichen Ionisationswirkungsquerschnitt der K-Schale (Kap. 2.1.4) erklärt werden.

Die EAES-Messungen /77/ sind im Modulationsbetrieb (Kap. 3.4) aufgenommen worden. Diese Meßtechnik erfordert hohe Primärströme, die zu elektronenstimulierter Desorption /78/ oder Konversion /2/ führen. Wahrscheinlich konnten deshalb die Linien Nr. 1 - Nr. 3 nicht gemessen werden.

Für die Interpretation des C-Auger-Spektrums von V-CO sind diese Linien jedoch wesentlich. Im Folgenden wird gezeigt, daß ein Vergleich mit dem entsprechenden Spektrum von gasförmigem CO sinnvoll ist und nicht die Analogie zum N-Augerspektrum von gasförmigem NO gesucht werden muß, wie Plummer et al. /79/ für den Fall von Carbonylen vorgeschlagen haben.

Vorher soll aber die Elektronenkonfiguration des freien CO-Moleküls und die CO-Metallbindung kurz beschrieben werden.

Die 14 Elektronen des freien neutralen CO-Moleküls weisen im Grundzustand folgende Konfiguration auf:



An der CO-Molekülbindung sind die Elektronen des 3σ und 1π Orbitals beteiligt. Das 1σ und das 2σ Orbital ist mit den C $1s$ bzw. O $1s$ Rumpfelektronen besetzt und nimmt an der Bindung nicht teil. Das 4σ und das 5σ Orbital enthält die "einsamen Elektronenpaare" des CO-Moleküls. Das erste unbesetzte Orbital ist das $2\pi^*$ Orbital.

Die Chemisorption von CO auf Übergangsmetallen kommt durch eine Abgabe von Elektronen des 5σ Orbitals an das Metall und durch eine Rückdonation von Metallelektronen in das unbesetzte $2\pi^*$ Orbital zustande /2/.

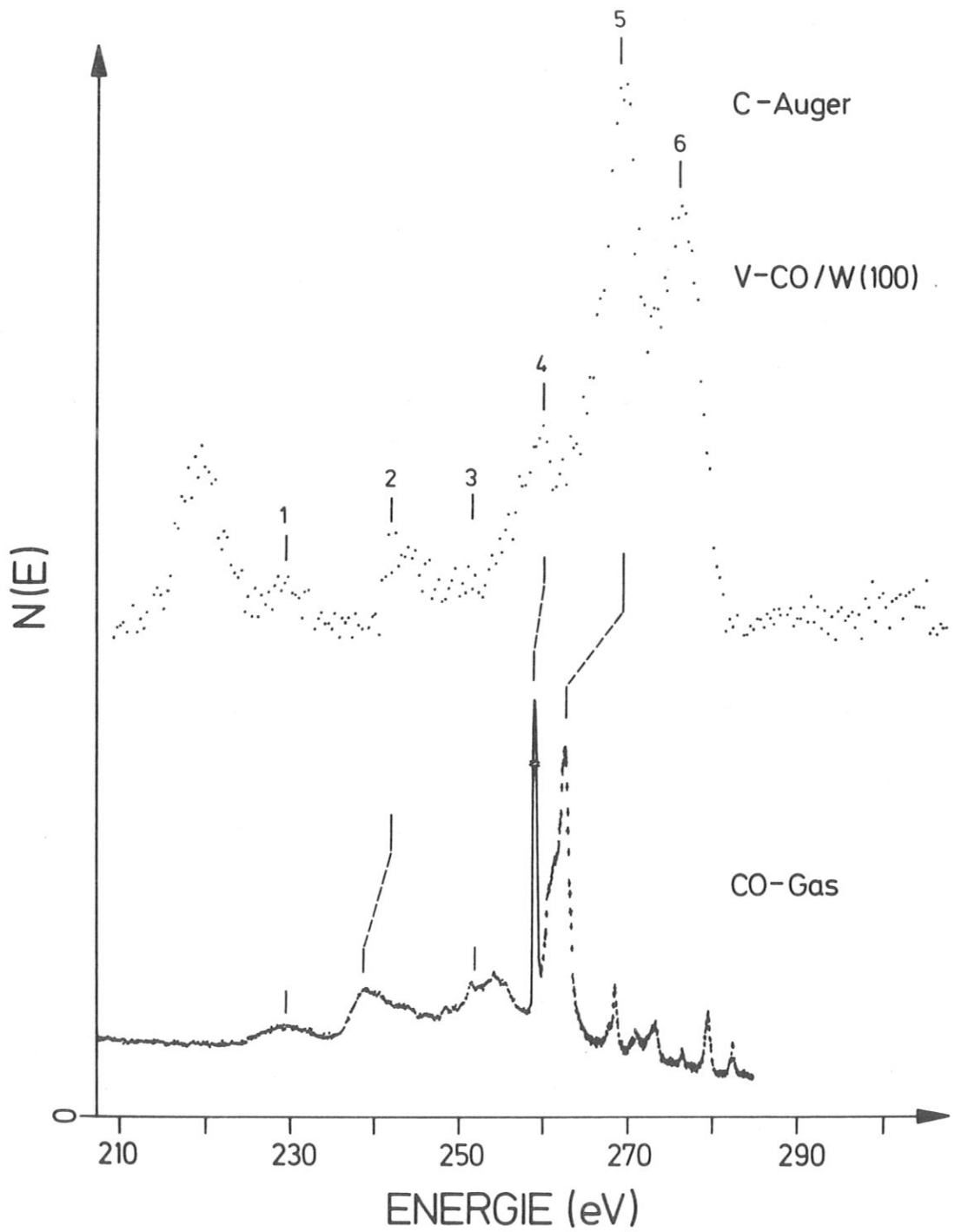


Abb. 14: Vergleich der C-Auger-Spektren von V-CO/W(100) und freiem CO-Molekül /80/. Das Gasphasenspektrum wurde dabei um 8 eV zu höheren Energien verschoben.

Abbildung 14 zeigt einen Vergleich der C-Auger-Spektren von V-CO/W(100) mit dem freien CO-Molekül. Das von Moddeman et al. /80/ gemessene Gasphasenspektrum wurde dabei um 8 eV zu höheren Energien verschoben. Die Verschiebung wurde so gewählt, daß die Linie Nr. 1, die in der Gasphase einem $(3\sigma\ 4\sigma)$ -Übergang /81/ zugeordnet wird, mit dem entsprechenden Übergang im Adsorbatspektrum übereinstimmt. Diese Zuordnung ist gerechtfertigt, weil das 3σ - und das 4σ -Orbital an der Metall-Adsorbatbindung nicht teilnehmen und deshalb nur eine geringe Beeinflussung durch das Substrat zu erwarten ist.

Der Peak 2 wird beim freien CO-Molekül als $(3\sigma\ 5\sigma)$ -Übergang interpretiert. Er besitzt im Adsorbatspektrum annähernd dieselbe Form wie in der Gasphase, ist jedoch um ca. 3 eV zu höheren Energien hin verschoben. Der Übergang 3 wird in der Gasphase einer Mischung von $(4\sigma^{-2})$ und $(4\sigma 1\pi)$ -Übergängen zugeordnet. Er ist im Adsorbatspektrum nur schwach zu erkennen, da er von den Übergängen Nr. 2 und Nr. 4 überlagert wird. Die Übergänge Nr. 1 und Nr. 3 besitzen im Gasphasenspektrum etwa denselben Energieabstand wie beim Adsorbat. Dies stimmt mit der Vorstellung überein, daß die beteiligten Valenzorbitale an der Adsorbatbindung nicht teilnehmen und deshalb vom Substrat wenig beeinflusst werden. Der Übergang 4 weist im Vergleich zum freien Molekül eine geringere Intensität auf, ist erheblich verbreitert und um 1,3 eV zu höheren Energien verschoben.

Der Übergang 5 besitzt die höchste Intensität und zeigt die stärkste Beeinflussung durch das Substrat. Er tritt bei einer um 6,7 eV höheren Energie auf als im freien Molekül. Bei genauer Betrachtung weist diese Linie dieselbe Asymmetrie auf, wie die entsprechende Linie des Gasphasenspektrums. Sie kann einer $(5\sigma^{-2})$ bzw.

(5σ 1π) Endzustandskonfiguration zugeordnet werden. Damit ist auch die starke Energieverschiebung zu verstehen. Das 5σ Orbital nimmt an der Adsorbatbindung teil, besitzt eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort und wird deshalb durch die Adsorbatbindung und den Relaxationsmechanismus, mit dem die Metallelektronen auf ein $C1s$ -Loch reagieren, am stärksten beeinflusst. Mit Hilfe der CO -Metallbindung und der Relaxation der Metallelektronen auf ein $C1s$ -Loch ist auch der Peak Nr. 6 zu interpretieren.

Wie bereits ausgeführt, erfolgt durch die Adsorbatbindung eine Rückdonation von Metallelektronen in das unbesetzte $2\pi^*$ Orbital. Das $2\pi^*$ Orbital hybridisiert dabei mit Metall d -Elektronen. Dieses Hybridorbital besitzt eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort. Ein C $1s$ Loch wird deshalb durch einen weiteren Ladungstransfer vom Metall in das 2π Orbital abgeschirmt. Damit ist ein zusätzlicher Auger-Übergang unter Beteiligung des 2π Orbitals möglich. Peak Nr. 6 kann demnach einem (5σ 2π)-Übergang zugeordnet werden.

Tab. 3

Vergleich Energien der C -Auger-Linien von $V-CO$ und der Gasphase. Die angegebenen Werte beziehen sich auf E_f

	Peak - Nr.					
	1	2	3	4	5	
$V-CO$	229,4	241,6	250-253	259,7	268,7	275,8
$CO-Gas + 8 eV$	229	238,3	256-257	258,4	262	-
Endzustand	3σ 4σ	3σ 5σ	$4\sigma^{-2}$, $4\sigma 1\pi$	4σ 5σ	$5\sigma^{-2}$	5σ 2π

Das Gasphasenspektrum zeigt im Energiebereich vom Peak Nr. 6 ebenfalls noch Linien, die eine geringere Intensität aufweisen. Sie werden beim freien Molekül Übergängen aus angeregten Molekülzuständen zugeordnet /80/. Im vorliegenden Fall spielen diese Übergänge beim Adsorbat jedoch keine Rolle, da die Lebensdauer der Anregung hier erheblich kürzer ist als die Zeitspanne, innerhalb der der Auger-Übergang erfolgt.

Aus den vorliegenden Meßergebnissen, der bisher diskutierten Zuordnung der Auger-Übergänge und experimentell bestimmten Einelektronenenergien /76, 82/ kann aus Gleichung (2.6) (Kap. 2.1.2)

$$E_{ABC} = E_A - E_B - E_C - U(b,c,f)$$

$U(b,c,f)$ bestimmt werden.

$U(b,c,f)$ berücksichtigt die Wechselwirkungsenergie der Löcher im Endzustand und die einzelnen Beiträge zur Relaxationsenergie des Metalladsorbatkomplexes.

E_A, E_B, E_C sind die mit Photoelektronenspektroskopie bestimmten Einelektronenbindungsenergien.

Tab. 4

UPS Bindungsenergien (relativ zu E_f) /76/

$E_{A,B,C}$	Bindungsenergie (eV)
5σ	7,8
1π	7,4
4σ	10,7
3σ	27,6 ⁺⁾
C 1s	285,5
O 1s	531,6

⁺⁾ Es wurde der Wert aus der Gasphasenmessung /79/ verwendet und angenommen, daß das 3σ Orbital durch die Adsorbatbindung dieselbe Verschiebung erleidet wie das C 1s Niveau.

Damit ergeben sich für die einzelnen Übergänge folgende Werte für $U(b,c,f)$

Tab. 5

Übergang	$U(b,c,f)$	$U(b,c,f)_{\text{Mol}}^*$
$3\sigma \rightarrow 4\sigma$	17,8 eV	16,5
$3\sigma \rightarrow 5\sigma$	8,5 eV	13,2
$4\sigma^{-2}$	10,1 eV	13,3
$4\sigma \rightarrow 1\pi$	10,4 eV	13,3
$4\sigma \rightarrow 5\sigma$	7,3 eV	10,9
$5\sigma^{-2}$	1,2 eV	10,9
$5\sigma \rightarrow 1\pi$	1,6 eV	7,6
$5\sigma \rightarrow 2\pi$	6,9 eV ⁺	-

⁺) Zur Bestimmung der Energie des $2\pi^*$ -Orbitals fanden die Ergebnisse der EELS-Messungen (Abschnitt 4.2.1) Verwendung. Die Energie des 2π -Orbitals wurde mit $E_f + 5$ eV angenommen.

^{*}) $U(b,c,f)_{\text{Mol}}$ sind die Werte des freien Moleküls. Sie wurden aus experimentell bestimmten Einelektronenbindungsenergien berechnet /106/.

Der Vergleich der Werte von Adsorbat und Gasphase spiegelt den Einfluß des Abschirm-Ladungstransfers wieder. Am stärksten wirkt sich dieser auf die schwächer gebundenen Orbitale aus. Die Auswirkung der Abschirmladung auf die Molekülorbitale ist noch nicht bekannt. Deshalb ist an dieser Stelle eine weitere Diskussion der Werte $U(b,c,f)$ nicht möglich.

Das O-Auger-Spektrum von V-CO/W(100)

Abbildung 15 zeigt ein an einer V-CO/W-Schicht aufgenommenes O-Auger-Spektrum im Vergleich mit dem entsprechenden Spektrum des freien Moleküls /80/. Das Spektrum des Adsorbats wurde bei einer Temperatur von $T = 100$ K unter denselben Bedingungen aufgenommen wie das C-KLL-Spektrum des vorigen Abschnitts.

Das O-KLL-Spektrum von molekular adsorbiertem CO besitzt in etwa die gleiche Form wie das entsprechende Spektrum der Gasphase. Die Diskussion kann deshalb in Analogie zur Gasphasenmessung durchgeführt werden.

Bei dem Vergleich in Abb. 15 wurde das Gasphasenspektrum um 19 eV zu höherer Energie verschoben. Die Verschiebung ist so gewählt, daß der Übergang 1, der in der Gasphase auf eine $(3\sigma 4\sigma)$ bzw. $(3\sigma 1\pi)$ -Endzustandskonfiguration zurückzuführen ist, im Gasphasen- und im Adsorbatspektrum die gleiche Energie aufweist.

Für diese Endzustandskonfiguration ist - wie bereits beim C-KLL-Spektrum diskutiert wurde - nur eine geringe Beeinflussung durch das Substrat zu erwarten. Die unterschiedlich starke Verschiebung der Gasphasenspektren von Kohlenstoff und Sauerstoff kann mit den bisher vorliegenden Informationen nicht erklärt werden. Unter Umständen ist der für ein C1s- und O1s-Loch unterschiedliche Abschirmladungstransfer dafür verantwortlich.

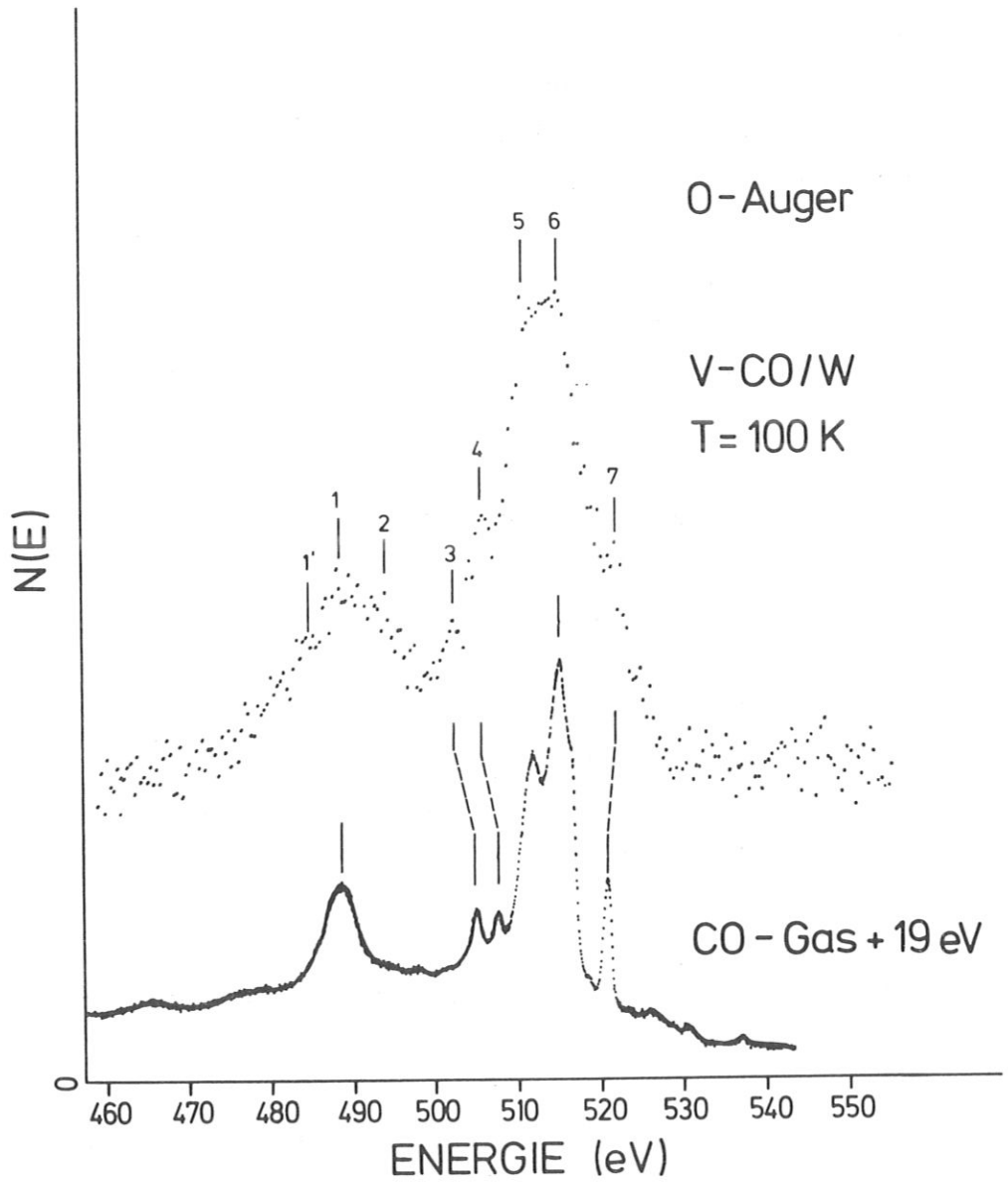


Abb. 15: Vergleich der O-Auger-Spektren von V-CO/W(100) und freiem CO-Molekül /80/

Die Linien Nr. 3 und Nr. 4 sind wie beim freien Molekül einer $4\sigma^{-2}$ -Endzustandskonfiguration, die mit $(4\sigma\ 5\sigma)$ - und $(1\pi\ 2\pi)$ -Endzuständen stark gemischt ist /81/ zuzuschreiben. Sie sind gegenüber dem verschobenen Gasphasenspektrum um 1,9 eV bzw. 0,8 eV zu niedrigeren Energien verschoben. Die Übergänge Nr. 5 und Nr. 6, die die größte Intensität besitzen, können als $(4\sigma\ 1\pi)$ - bzw. $(1\pi^{-2})$ -Übergang interpretiert werden. Sie weisen die gleiche Energie wie im Gasphasenspektrum auf.

Bei dem Vergleich von Adsorbat- und Gasphasenspektrum fallen zwei Abweichungen des Adsorbatspektrums auf:

Der Übergang 1 ist deutlich breiter als im Gasphasenspektrum und besitzt eine Schulter, die auf einen eigenen Übergang (Nr. 2) schließen läßt. Die im Gasphasenspektrum mit hoher Intensität vorhandene Linie 7 ist im Adsorbatspektrum stark unterdrückt.

Der nur im Adsorbatspektrum auftretende Übergang 2 kann durch die Metall-Adsorbatbindung erklärt werden. Die Tendenz der Metallelektronen, ein O 1s-Loch abzuschirmen, bewirkt - wie oben bereits ausgeführt - einen Ladungstransfer von Metallelektronen in das beim freien Molekül unbesetzte $2\pi^*$ -Orbital. Es liegt deshalb nahe, die zusätzliche Linie 2 einem Übergang unter Beteiligung des 2π -Orbitals zuzuordnen. Diese Interpretation wird

auch durch winkelabhängige Auger-Messungen gestützt. Umbach /76/ konnte mit diesen Messungen zeigen, daß an dem Übergang 2 ein π -Orbital beteiligt sein muß. Aus dem bisher Gesagten und aus der Energie der Linie 2 kann ein $(3\sigma\ 2\pi^*)$ -Übergang zugeordnet werden.

Tab. 6:

Vergleich der O-Auger-Linien von V-CO und der Gasphase. Die angegebenen Werte beziehen sich auf E_f .

	Peak Nr.						
	1	2	3	4	5	6	7
V-CO	488,4	494	502,2	505,8	510,1	514	521,5
CO-Gas ⁺) +19eV	488,4		504,1	506,6	510,5	513,5	519,4
Endzustand	$3\sigma\ 4\sigma$ $3\sigma\ 1\pi$	$3\sigma\ 2\pi$	$4\sigma^{-2}$	$4\sigma^{-2}$	$4\sigma\ 1\pi$	$1\pi^{-2}$	$5\sigma\ 2\pi$

⁺) Die Werte für das freie CO sind den Messungen von Moddeman et al. /80/ entnommen.

Der Vergleich der vorliegenden EAES-Messung mit den XAES-Messungen von Umbach /76/ führt zu einer guten Übereinstimmung bezüglich der Linienform und der Energie der Spektren. In diesem Zusammenhang soll besonders auf die schwache Struktur (Nr. 1') hingewiesen werden, die in den XAES-Messungen mit der gleichen Intensität beobachtet wird. Unterschiede ergeben sich nur im Verlauf

des Spektrums zwischen Peak 5 und Peak 6 und bei dem im XAES-Spektrum nicht erkennbaren Übergang Nr. 3. Bei diesen geringen Abweichungen kann die Winkelabhängigkeit der Auger-Spektren eine Rolle spielen.

Der im Adsorbatspektrum stark unterdrückte Übergang 7 wird beim freien Molekül einem $(5\sigma 1\pi)$ -Endzustand zugeordnet /81/. Beim Adsorbatspektrum ist dies energetisch nicht möglich. Mit den Einelektronenbindungsenergien von Tab. 4 würde $U(b,c,f)$ negativ werden. Demzufolge ist Peak 7 ein Übergang unter Beteiligung des 2π -Orbitals zuzuschreiben $(5\sigma 2\pi)$, $(1\pi 2\pi)$.

Die folgende Tabelle gibt die aus Gl. (2.6) und Tab. 4 berechneten Werte von $U(b,c,f)$ im Vergleich mit den aus Referenz /106/ berechneten Werten $U(b,c,f)_{Mol}$ des freien Moleküls wieder.

Tab. 7:

Übergang	$U(b,c,f)$	$U(b,c,f)_{Mol}$
$3\sigma 4\sigma$	4,9 eV	14,3
$3\sigma 1\pi$	8,2 eV	17,3
$4\sigma^{-2}$	8 eV	15,8
$4\sigma^{-2}$	11 eV	14,3
$4\sigma 1\pi$	3 eV	13,3
π^{-2}	2,2 eV	13,7
$5\sigma 2\pi$	7,3 eV	-
$1\pi 2\pi$	7,7 eV	-
$3\sigma 2\pi$	11,5 eV	-

⁺) Zur Bestimmung der Energie des 2π -Orbitals fanden die Ergebnisse der EELS-Messungen Verwendung. Die Energie des 2π -Orbitals wurde mit $E_f + 5$ eV angenommen.

Eine Interpretation der einzelnen Werte ist aus den gleichen Gründen wie beim Kohlenstoff noch nicht möglich.

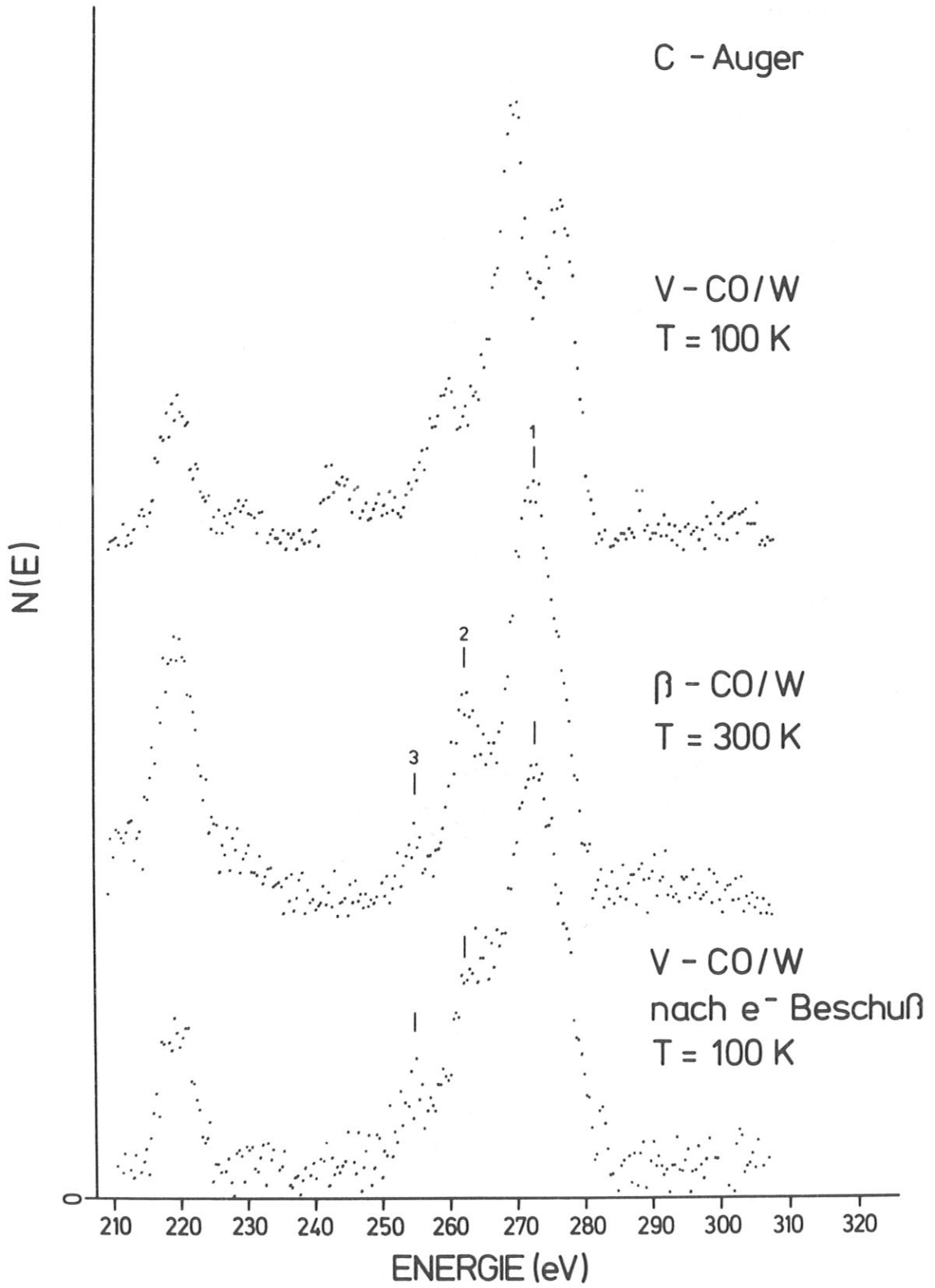


Abb. 16: Vergleich der C-Auger-Spektren von V-CO, β-CO und V-CO nach Elektronenbeschuß

Der Einfluß des Elektronenstrahls auf die Auger-Spektren
von V-CO/W(100)

Der Beschuß einer molekularen Adsorbatschicht mit Elektronen führt zur elektronenstimulierten Desorption. Der Desorptionsprozeß kann durch Anregungen der Valenzelektronen zustande kommen, was von Menzel und Gomer /83/ und Redhead /84/ beobachtet und interpretiert wurde. Es können aber auch die Ionisation einer inneren Schale und ein anschließender interatomarer oder intraatomarer Auger-Prozeß eine Desorption verursachen /85, 86/. Neben der Desorption kann der Elektronenstrahl auch eine Dissoziation der adsorbierten Moleküle bewirken /2/.

Abbildung 16 zeigt den Vergleich eines C-Auger-Spektrums von V-CO/W mit dem Spektrum von β -CO/W und dem Spektrum einer V-CO-Schicht, die 10 Minuten einem Elektronenbeschuß von $5 \times 10^{-6} \text{ A/mm}^2$ ausgesetzt war. Die Belegung der β -CO-Schicht erfolgte bei $T = 400 \text{ K}$, um sicher zu sein, daß das CO nur dissoziiert vorliegt. Die Meßtemperatur betrug 300 K .

Der Vergleich zeigt, daß eine Elektronendosis von $3 \times 10^{-3} \text{ C/mm}^2$, wie sie bei normalen EAES-Messungen im Modulationsbetrieb oft verwendet wird, zur vollständigen Dissoziation einer molekularen CO-Schicht führt. Die in dieser Arbeit bei Messungen an Adsorbaten verwendete Elektronendosis von $1.3 \times 10^{-7} \text{ C/mm}^2$ führt selbst bei Wirkungsquerschnitten von $\sigma = 10^{-17} / \text{cm}^2$ nur zu Veränderungen von 1,3 o/oo der Adsorbatschicht.

Das C-Auger-Spektrum von β -CO weist 3 charakteristische Linien auf, für die sich folgende Zuordnung finden läßt /31/:

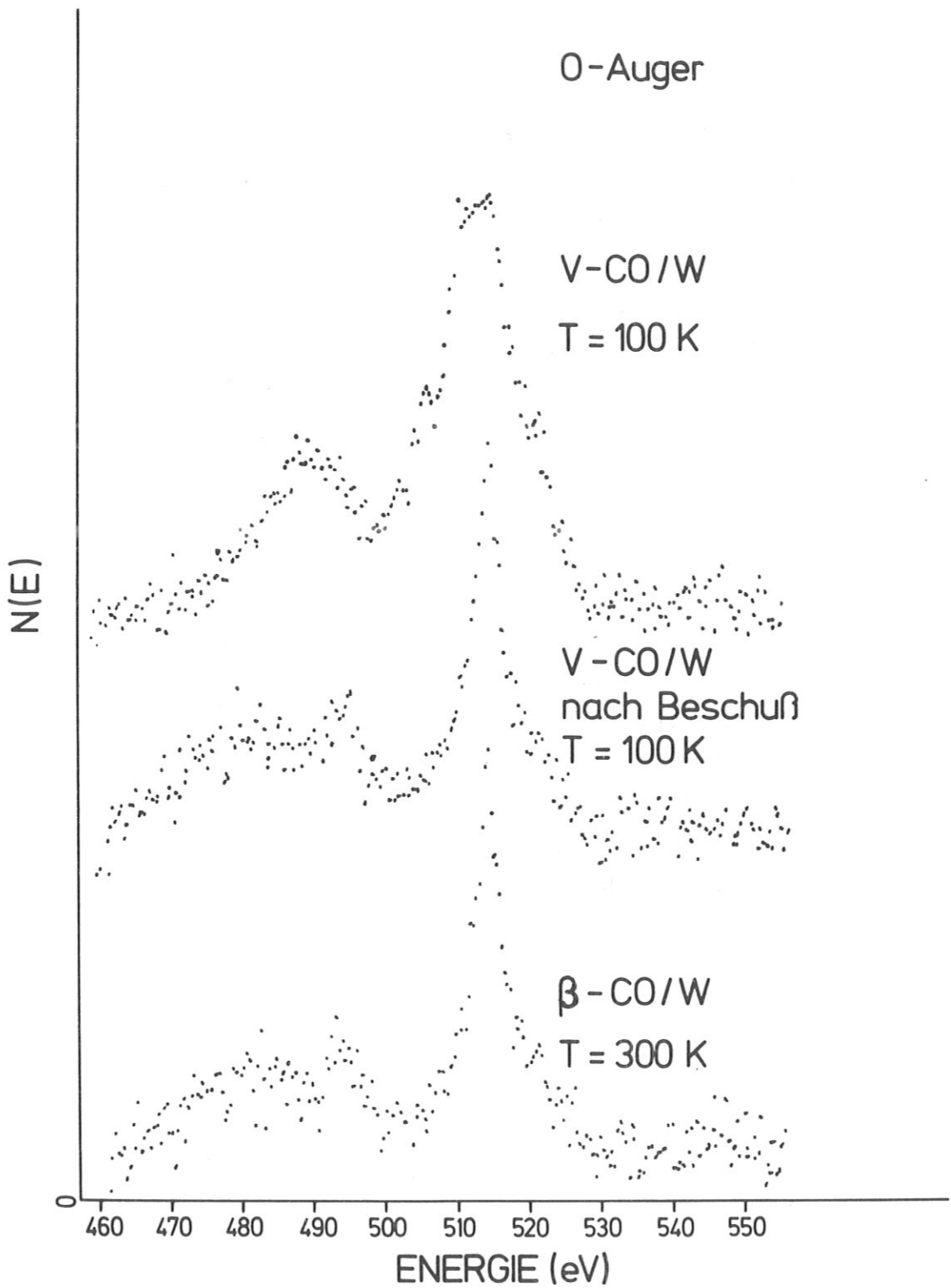


Abb. 17: Vergleich der O-Auger-Spektren von V-CO, V-CO nach Elektronenbeschuss und β -CO auf W(100)

Tab. 8:

C-KLL-Auger-Energien von β -CO.

Die Werte beziehen sich auf E_f .

	Peak Nr.		
	1	2	3
Energie	271,4	261,4	255,4
Endzustands- konfiguration	KL_2L_3	$KL_1L_{2/3}$	KL_1L_1

In Abbildung 17 sind O-Auger-Spektren von V-CO, β -CO und V-CO nach Elektronenbeschuss dargestellt. Auch die O-Auger-Spektren zeigen klar, daß Elektronenbeschuss zu Dissoziation führt.

Das O-Auger-Spektrum von β -CO wird im nächsten Abschnitt im Vergleich mit anderen Spektren diskutiert.

Das O-KLL-Auger-Spektrum von dissoziierten Adsorbaten

Abbildung 18 zeigt ein O-KLL-Auger-Spektrum von β CO/W im Vergleich mit O-Auger-Spektren von anderen dissoziierten Adsorbaten. Die Spektren sind bezüglich der Form und der Energie der Linien fast identisch. Sie gleichen - wie in anderen Arbeiten /76, 87/ bereits diskutiert wurde - dem Spektrum von Atomen mit abgeschlossenen L-Schalen, z.B. Neon /88/.

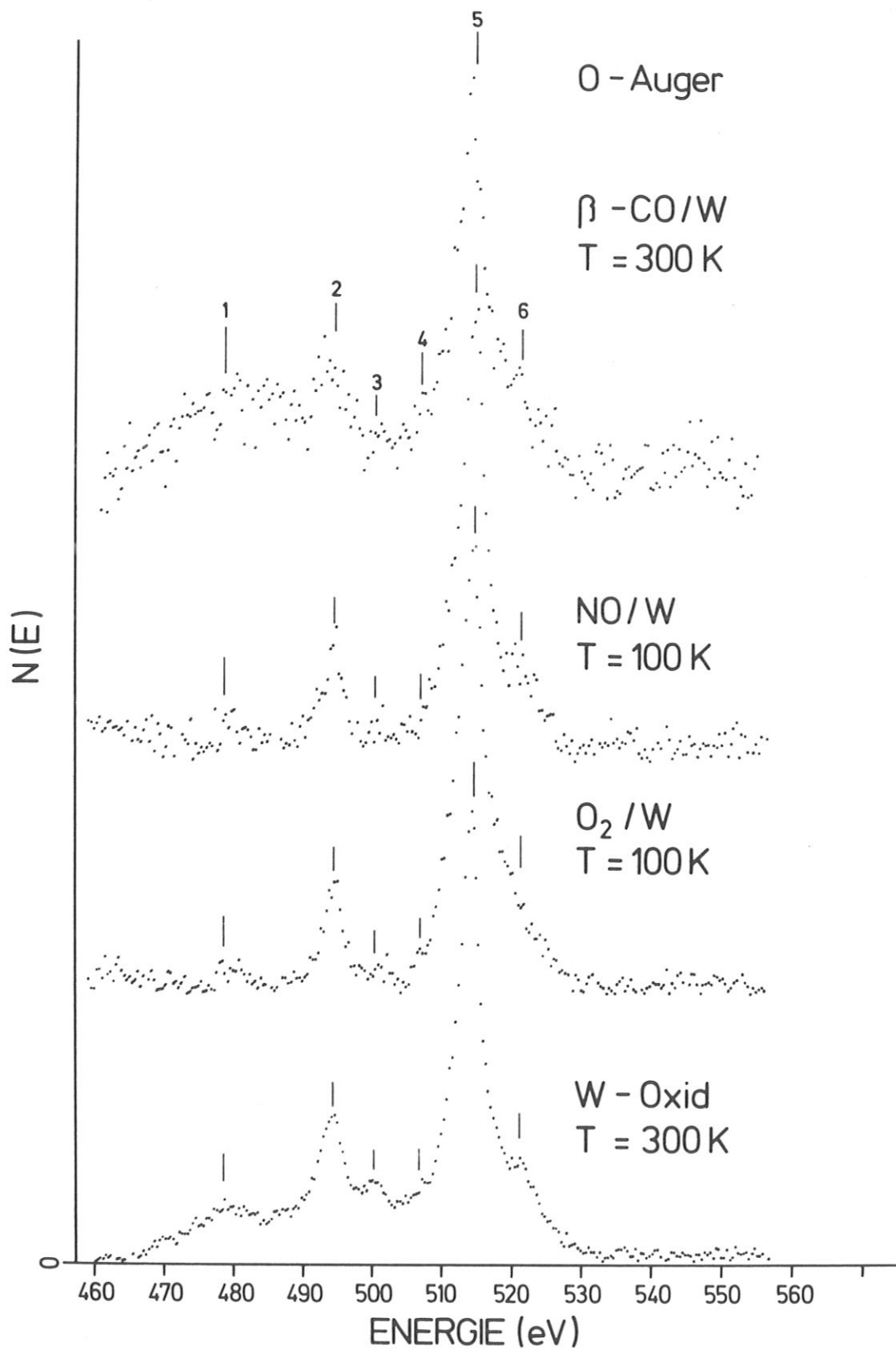


Abb. 18: Vergleich der O-Auger-Spektren verschiedener Adsorbate auf W(100)

Für eine abgeschlossene KLL-Schale sind, wie Abb.3 in Abschnitt 2.1.5 zeigt, 6 Übergänge möglich. Die Übergänge mit den Endzustandskonfigurationen KL_3L_3 sind wegen der Paritätserhaltung verboten /28/. Den Auger-Linien in Abb. 18 können also folgende Endzustandskonfigurationen zugeordnet werden:

$$1 S_0(KL_1L_1), \quad 1 P_1(KL_1L_2), \quad 1 S_0(KL_2L_2), \quad 3 P(KL_1L_3), \quad 1 D_2(KL_2L_3).$$

Diese Zuordnung behandelt den adsorbierten Sauerstoff als O^{-2} Ion. Dies trifft aber für adsorbierten Sauerstoff, der nur eine zusätzliche Ladung von 0,4 e besitzt /87/, nicht zu. Man kann diesen scheinbaren Widerspruch aber unter Berücksichtigung von Relaxationseffekten auflösen. Das Loch in der K-Schale bewirkt einen Ladungstransfer vom Metall zum Sauerstoffatom. Nach der Relaxation besitzt dann das Sauerstoffatom eine ähnliche Elektronenkonfiguration wie das O^{2-} -Ion /76/.

Die Energien der in Abb. 18 dargestellten Spektren sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tab. 9:

O-KLL Auger-Energien von dissoziierten Adsorbaten.
Die Werte beziehen sich auf E_f .

	Peak Nr.					
	1	2	3	4	5	6
Energie	479,4	493	500,4	507,4	514	521,5
Übergang	$1S_0(KLL)$	$1P_1KL_1L_2$	$3P KL_1L_3$	$1S_0 KL_2L_2$	$1D_2 KL_2L_3$	

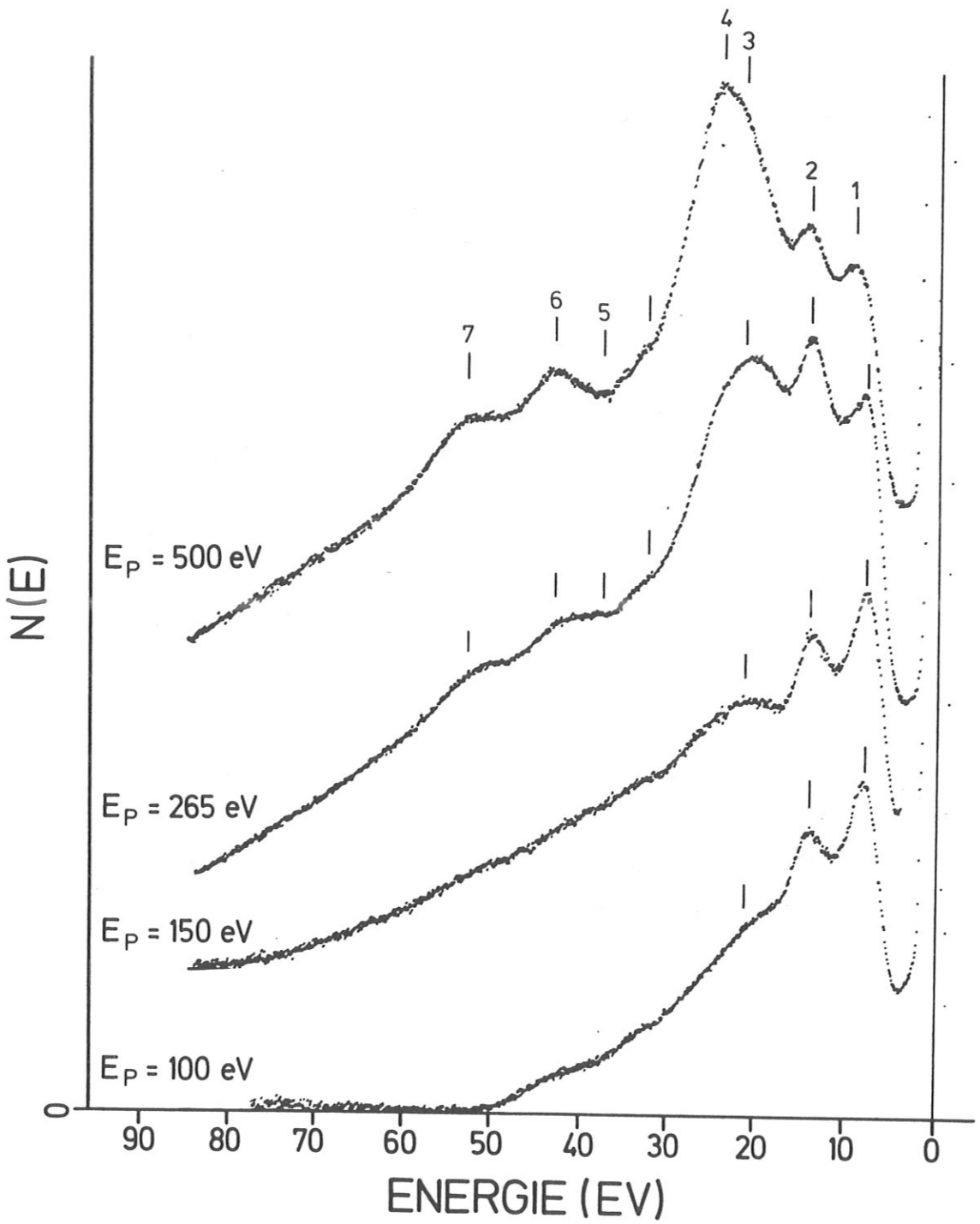


Abb. 19: EELS-Spektren von V-CO/W(100).

Die Spektren sind auf den elastischen Peak normiert.
Der Sekundärelektronenuntergrund wurde numerisch
abgezogen.

Die Energien der O-KLL-Spektren der verschiedenen Adsorbate stimmen - wie Abb. 18 zeigt - überein. Sie wurden deshalb nicht einzeln aufgelistet.

Der Peak Nr. 6 kann der Beteiligung eines im Grundzustand unbesetzten 2p-Orbitals, das mit Metall-d-Zuständen hybridisiert, zugeschrieben werden. Die Besetzung des Orbitals erfolgt durch einen Abschirm-Ladungstransfer nach der Ionisierung des O 1s-Niveaus /76/.

4.2.2 EELS-Spektren von CO/W(100)

EELS-Spektren von V-CO, α -CO₂ und β -CO werden dargestellt und diskutiert.

EELS-Messungen an V-CO

Abbildung 19 zeigt EELS-Spektren von V-CO, die bei verschiedenen Primärenergien aufgenommen wurden.

Die Verluste bei 8 eV (Nr. 1) und 14 eV (Nr. 2) sind - wie ein Vergleich mit EELS-Messungen von molekularem V-CO auf anderen Übergangsmetallen, z.B. Au /89/, Ni /90/ und Pt /91/ zeigt - charakteristisch für molekular adsorbiertes CO. Die Lage der Energieverlustmaxima hängt nur gering vom Substrat ab. Die leichte Verschiebung der beiden Linien mit zunehmender Primärenergie deutet auf ein durch das Adsorbat verändertes Wolframspektrum hin. Der Verlust bei 14 eV wurde von Schindler /55/ im Rahmen einer Dipolnäherung und daraus resultierenden Symmetriebetrachtungen als An-

regung innerhalb des Moleküls von 5σ , 1π -Orbital in das $2\pi^*$ -Orbital interpretiert. Der Verlust bei 8 eV wird von verschiedenen Autoren - Hesse et al. /92/, Akimoto et al. /93/ und Netzer /91/ - als Übergang von dem Metall d-Band in das $2\pi^*$ -Niveau des Adsorbatkomplexes interpretiert. Die Verluste 3 - 7 sind Energieverluste vom sauberen Wolfram, wie sie bereits in Kapitel 4.1.2 diskutiert wurden. Sie sind durch das Adsorbat abgeschwächt.

Bei dem Spektrum, das mit einer Primärenergie von 500 eV gemessen wurde, ist bei einem Vergleich mit dem Spektrum der sauberen Oberfläche, Abb. 12, direkt zu sehen, daß das Oberflächenplasmon bei 21 - 22 eV im Verhältnis zum Volumenplasmon bei 24 eV an Intensität verloren hat. Die Energien der einzelnen Verluste sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tab. 10:

Energieverluste von V-CO in Abhängigkeit von der Primärenergie

Primär- energie	Peak Nr.						
	1	2	3	4	5	6	7
500 eV	9,2	14,4	22	24,4	32-36	42	52
265 eV	8,4	14,2	21	-	32-36	42	52
150 eV	7,8	14,0	21	-	-	-	-
100 eV	7,8	14,0	21	-	-	-	-

Die Änderungen der Energieverluste durch das Adsorbat sind in den Differenzspektren Abb. 20 deutlicher zu erkennen. Dabei ergibt sich neben den für V-CO charakteristischen Übergängen bei 8 und 14 eV eine weitere Verluststruktur (Nr. 3) bei ca. 18 - 18,5 eV, die bisher nicht beobachtet wurde. Die Intensität des Verlustes nimmt mit steigender Primärenergie zu.

Durch einen Vergleich mit UPS-Messungen von V-CO/W /74, 76, 82/ läßt sich diesem Verlust ein Übergang vom 4σ -Orbital in das $2\pi^*$ -Orbital zuordnen. Bei dem Vergleich wurde berücksichtigt, daß die Einteilchenenergien um eine Relaxationsenergie ca. 2-3 eV unter gemessenen UPS-Energien liegt /93, 94/. Die im Vergleich zum $1\pi \rightarrow 2\pi^*$ -Übergang geringere Intensität läßt sich durch die Oberflächenauswahlregel verstehen, die für $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Übergänge nur 20 % der Intensität von $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen erwarten läßt /55/.

Das Minimum 4 kommt durch die Unterdrückung des Oberflächenplasmons zustande.

Ebenso sind die Strukturen 5-9 auf eine Abschwächung der Energieverluste vom sauberen Wolfram und auf einen veränderten Anstieg des Sekundärelektronenuntergrunds zurückzuführen. Bei dem Differenzspektrum mit der Primärenergie von 500 eV sind links und rechts von dem kleinen Minimum 7 bei 34 eV zwei weitere Minima, die bei einer Energie von 32 bzw. 38 eV liegen. Diese Minima sind der Abschwächung der Anregungen aus dem $4f_{7/2}$, $4f_{5/2}$ bzw. $5p_{3/2}$ -Niveau zuzuschreiben.

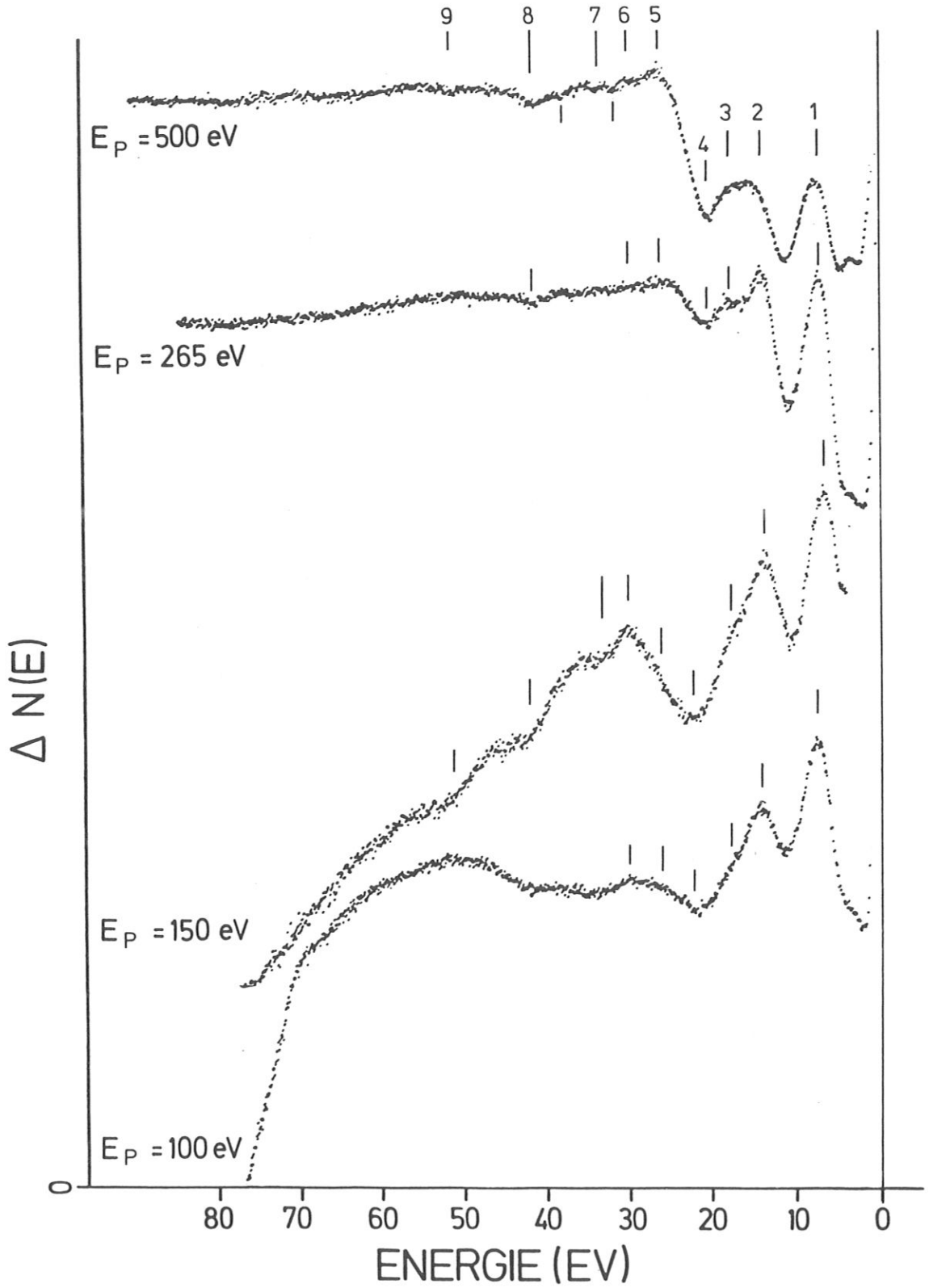


Abb. 20: Differenzspektren
(Spektrum von V-CO/W(100) minus Spektrum der
sauberen Wolframoberfläche)

Tab. 11:

Energie der Strukturen der Differenzspektren von V-CO/W(100)
in Abhängigkeit von der Primärenergie

Primär- energie	Peak Nr.								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
500 eV	8	14,5	18,5	20,4	26,4	-	34	41,5	-
265 eV	8	14,5	18,5	21	26,4	-	-	41,5	-
150 eV	7,5	14,3	18,5	22	-	36	34	42	52
100 eV	7,8	14	18,5	22	-	30	-	-	-

Die EELS-Messungen von β -CO

Abbildung 21 zeigt EELS-Spektren von β -CO/W(100).
Die Adsorption erfolgte bei einer Temperatur von 400 K.
Die Meßtemperatur betrug 300 K.

Die Spektren zeigen im Vergleich zu denen der sauberen Probe eine Verbreiterung in der Linienform. Die Abschwächung des Oberflächenplasmons bei 21 eV ist bei allen Spektren vorhanden.

Dies ist in den Differenzspektren Abb. 22 noch deutlicher zu erkennen.

Die Strukturen der Spektren im Bereich > 21 eV sind, wie bereits bei V-CO diskutiert wurde, auf eine Abschwächung der Energieverluste des sauberen Wolfram und eine Änderung des Sekundärelektronenuntergrunds zurückzuführen.

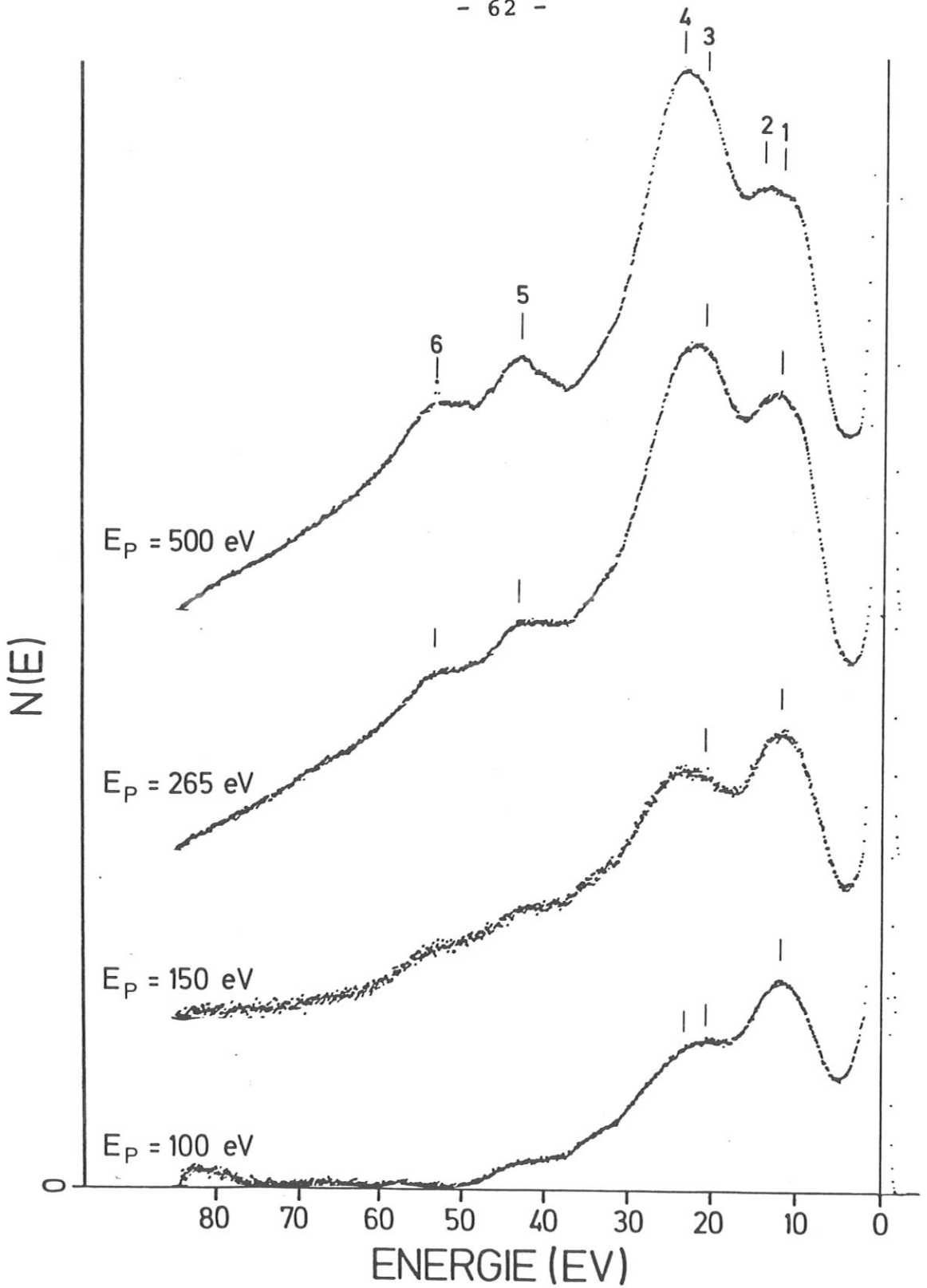


Abb. 21: EELS-Spektren von β -CO/W(100).

Die Spektren sind auf den elastischen Peak normiert, der Sekundärelektronenuntergrund wurde numerisch abgezogen.

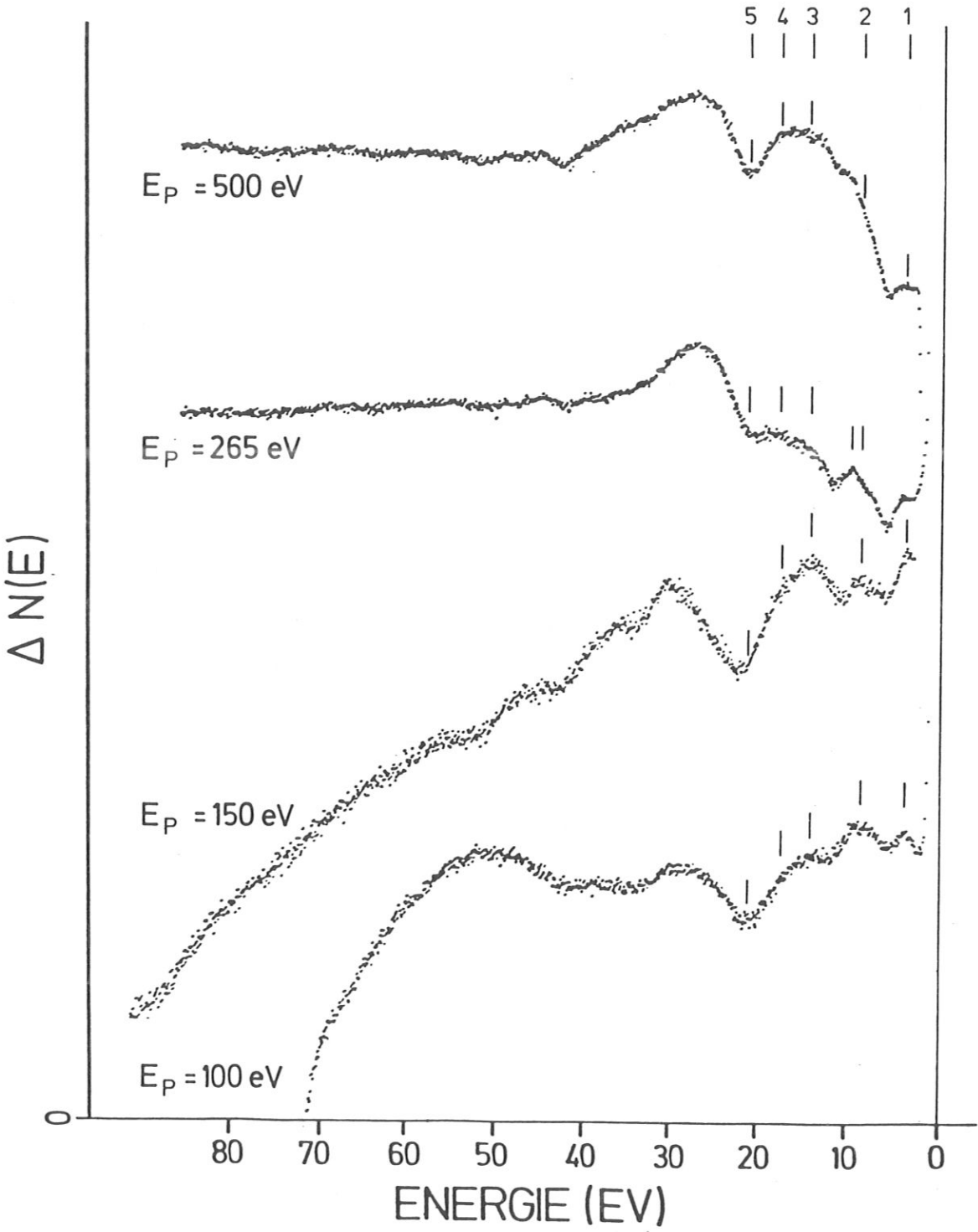


Abb. 22: Differenzspektren
(Spektrum von β -CO/W(100) minus Spektrum der
sauberen Wolframoberfläche)

Die Strukturen Nr. 1 bis Nr. 4 können ebenfalls eine Abschwächung der Energieverluste des Wolfram zur Ursache haben, da die Minima zwischen (1) und (2) und (3) mit den Energieverlusten des sauberen Wolfram zusammenfallen.

Wie ein Vergleich mit UPS-Messungen von β -CO auf W(100) (Steinkilberg /95, 96/, Vorburger /82/) zeigt, können die Maxima Nr. 1 bis Nr. 4 aber auch Verlusten von β -CO zugeordnet werden. Die Lage der Energieverluste ändert sich leicht mit zunehmender Primärenergie. Tabelle Nr. 12 gibt die einzelnen Zahlenwerte wieder.

Tab. 12:

Energie der Strukturen der Differenzspektren von β -CO/W(100)

E_p	1	2	3	4	5
100	3,7	8,5	14	17	
150	3,7	8,5	14	17	
265	3,7	9,1	14	-	
500	3,7	9,9	14	-	

Die UPS-Messungen von Steinkilberg ergeben für β -CO Maxima bei 6,1 eV, 4,7 eV, 3,6 eV und 1,5 eV unterhalb der Fermikante. Die Messungen von Vorburger lassen zusätzlich im Bereich von 11 - 14 eV unterhalb der Fermikante ein weiteres Maximum erkennen.

Der Verlust 2 läßt sich damit als Übergang von einem Anfangszustand bei -6 eV in einen Endzustand bei ca. + 3 eV interpretieren. Peak 3 und 4 sind dann durch einen Übergang aus dem Bereich zwischen 11 und 14 eV in den gleichen Endzustand zu erklären.

Das Maximum Nr. 1 ist unter Umständen nur durch das darauffolgende Minimum bedingt. Falls es sich aber um einen echten Verlust handeln sollte, kann dieser als Übergang von dem Niveau bei 3,6 eV in ein Niveau knapp über der Fermikante interpretiert werden.

EELS-Messungen an α -CO

Die Adsorption von α -CO erfolgt molekular, wie mit UPS-Messungen /74/ und Schwingungsspektroskopie /72, 97/ gezeigt werden konnte.

Abbildung 23 zeigt EELS-Messungen, die an einer bei 100 K auf β -CO readsorbierten α -CO-Schicht aufgenommen wurden. Dabei fällt im Vergleich zum V-CO (Abb.) auf, daß der Übergang bei 8 eV vom Metall d-Band in das unbesetzte $2\pi^*$ -Niveau geschwächt wird. Der 14 eV-Verlust, der beim V-CO auf eine Molekulanregung vom π -Orbital in das $2\pi^*$ -Orbital interpretiert wird, ist fast in der gleichen Intensität vorhanden. Die Lage des Verlustmaximums ist jedoch um 0,4 - 0.8 eV zu kleineren Energien verschoben. Die Energien der in Abb. 23 dargestellten Spektren sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Tab. 13:

EELS-Messungen an α -CO

Primärenergie	Peak Nr.			
	1	2	3	4
500 eV	8	13,9	22	24,4
265 eV	8	13,8		
150 eV	8	13,4		
100 eV	8	13,2		

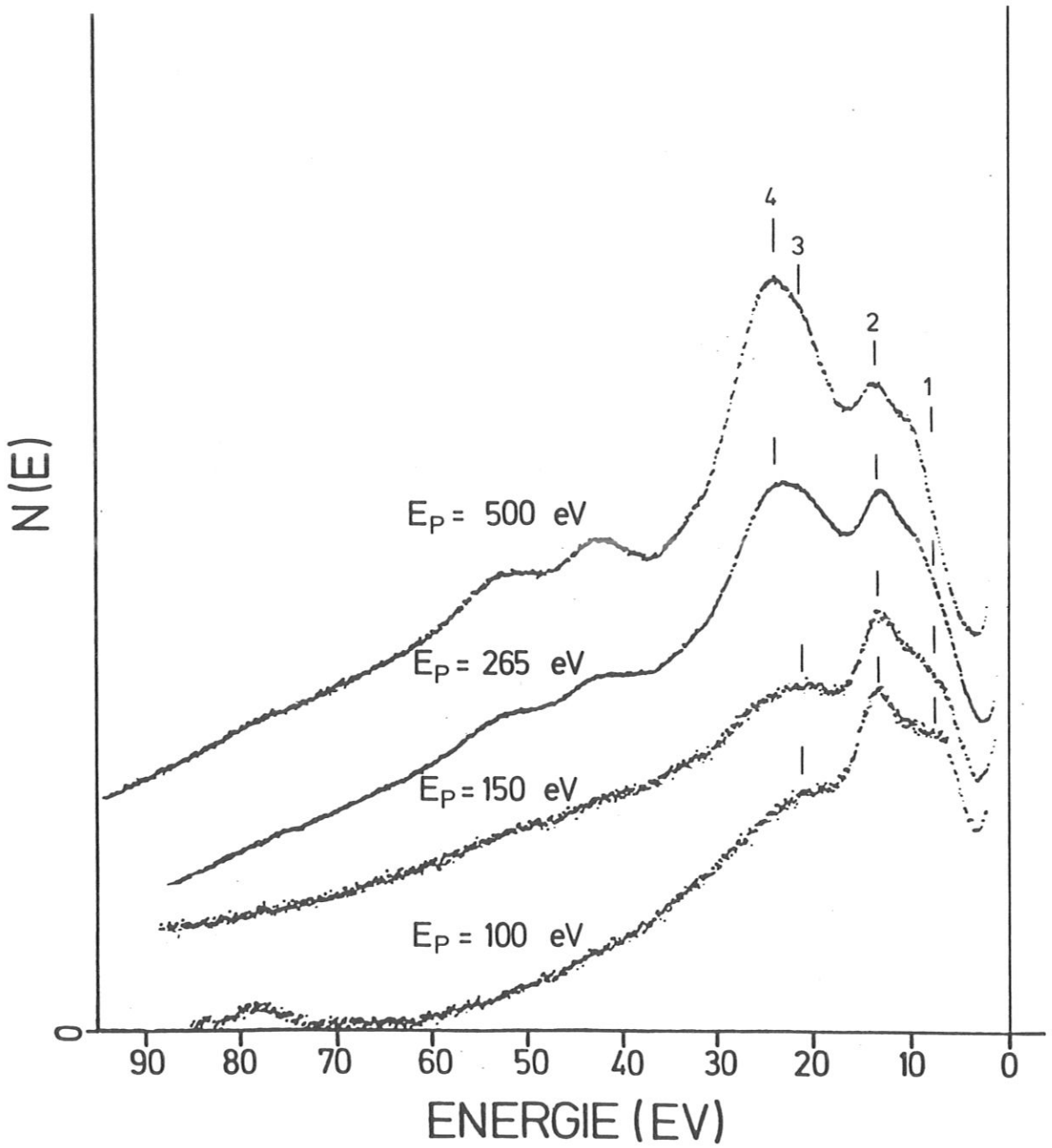


Abb. 23: EELS-Spektren von α -CO/W(100)

Die Spektren sind auf den elastischen Peak normiert.
Der Sekundärelektronenuntergrund wurde numerisch
abgezogen.

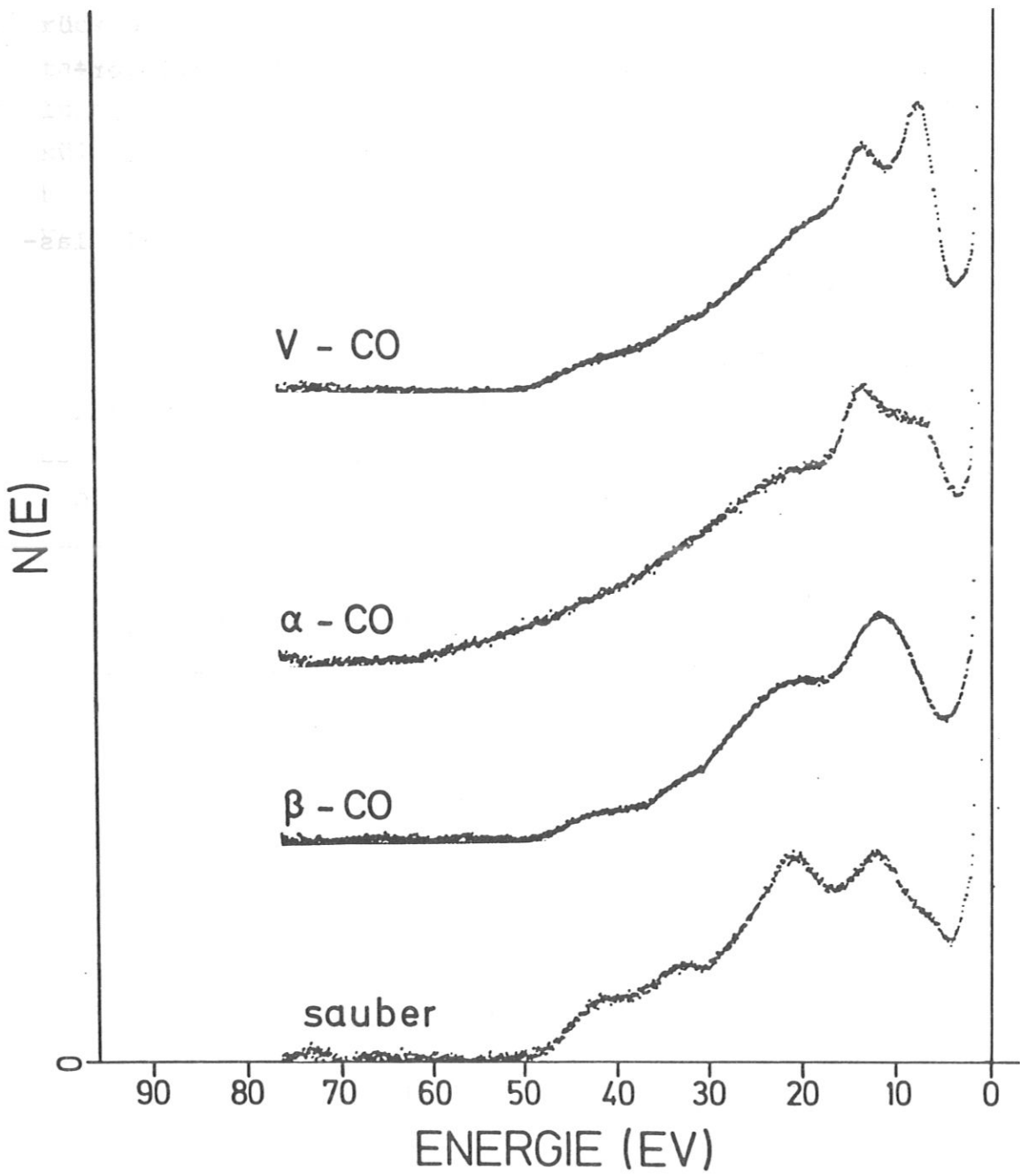


Abb. 24: Vergleich der Spektren von V-CO, α -CO, β -CO und sauberer W(100)-Oberfläche. Die Spektren wurden bei $E_p = 100$ eV aufgenommen.

Zur Veranschaulichung der Änderungen der Energieverluste mit der Belegung sind in Abb.24 Spektren von V-CO, α -CO, β -CO und sauberem Wolfram dargestellt.

Die Unterschiede in den Spektren von V-CO und α -CO lassen sich folgendermaßen erklären:

Der Ladungstransfer vom Metall-d-Band in das $2\pi^*$ -Orbital erfordert eine Überlappung von d-Zustand und $2\pi^*$ -Orbital. Wird diese Überlappung durch die β -CO Schicht gestört, sinkt die Übergangswahrscheinlichkeit und der Ladungstransfer wird geschwächt.

Die Energieverschiebung des Molekülübergangs (Nr. 2) ist auf die Überlagerung mit dem durch das Adsorbat veränderten Substratspektrum zurückzuführen.

Für die Form der Spektren im Bereich > 16 eV kann die gleiche Interpretation wie für V-CO verwendet werden.

4.3 Messungen am Adsorbatsystem $N_2/W(100)$

Die Adsorption von Stickstoff auf Wolfram wurde mit EAES- und EELS-Messungen untersucht.

Stickstoff adsorbiert bei Temperaturen unter 100 K auf W(110) molekular /98, 99/. Bei W(100) ist eine geringe Menge von dissoziiertem Stickstoff mit vorhanden /101/. Die Molekülachse ist senkrecht zur Oberfläche orientiert, wie mit Photoelektronenspektroskopie gezeigt werden konnte /99/. Thermodesorptionsmessungen von N_2 auf W(110) zeigen Desorptionsmaxima bei 165 K und 1260 K /55/. Das Desorptionsmaximum bei 1260 K ist auf atomar adsorbierten Stickstoff zu-

rückzuführen. Diese Werte stimmen gut mit den Resultaten überein, die EELS-Messungen von Vibrationsverlusten von N_2 auf W(100) ergaben /101/. Die den Molekülschwingungen zugeschriebenen Verluste verschwinden bei Temperaturen über 170 K. Es bleibt nur noch eine Verluststruktur erhalten, die atomar adsorbiertem Stickstoff zugeordnet werden kann.

4.3.1 Die Auger-Messungen von N_2 /W(100)

Abbildung 25 zeigt ein Auger-Spektrum von molekular auf W(100) adsorbiertem Stickstoff im Vergleich zum Spektrum von gasförmigem N_2 . Die Adsorption von N_2 erfolgte bei 100 K. Die Meßdurchführung wurde bereits in Kapitel 3.6 beschrieben.

Das N-Auger-Spektrum ist Auger-Übergängen, die vom Substrat stammen, überlagert. In dem in Abb.25 gezeigten Energiebereich treten bei 348,6 eV, 386,6 eV und 411,2 eV Super-Coster-Kronig- und Coster-Kronig-Übergänge auf (siehe Kap. 4.1.1). Der Übergang bei 387 eV ist so intensitätsarm, daß er auf das N-Auger-Spektrum keinen Einfluß besitzt. Der breite Peak bei 411,2 eV besitzt ebenfalls nur eine geringe Intensität und liegt außerdem bereits außerhalb des Energiebereichs, in dem N-Auger-Übergänge auftreten. Einen Einfluß auf das N-Auger-Spektrum hat die Überlagerung nur im Energiebereich zwischen 345 eV und 355 eV. Hier wird ein Vergleich der Linienform von gasförmigem und adsorbiertem N_2 dadurch erschwert.

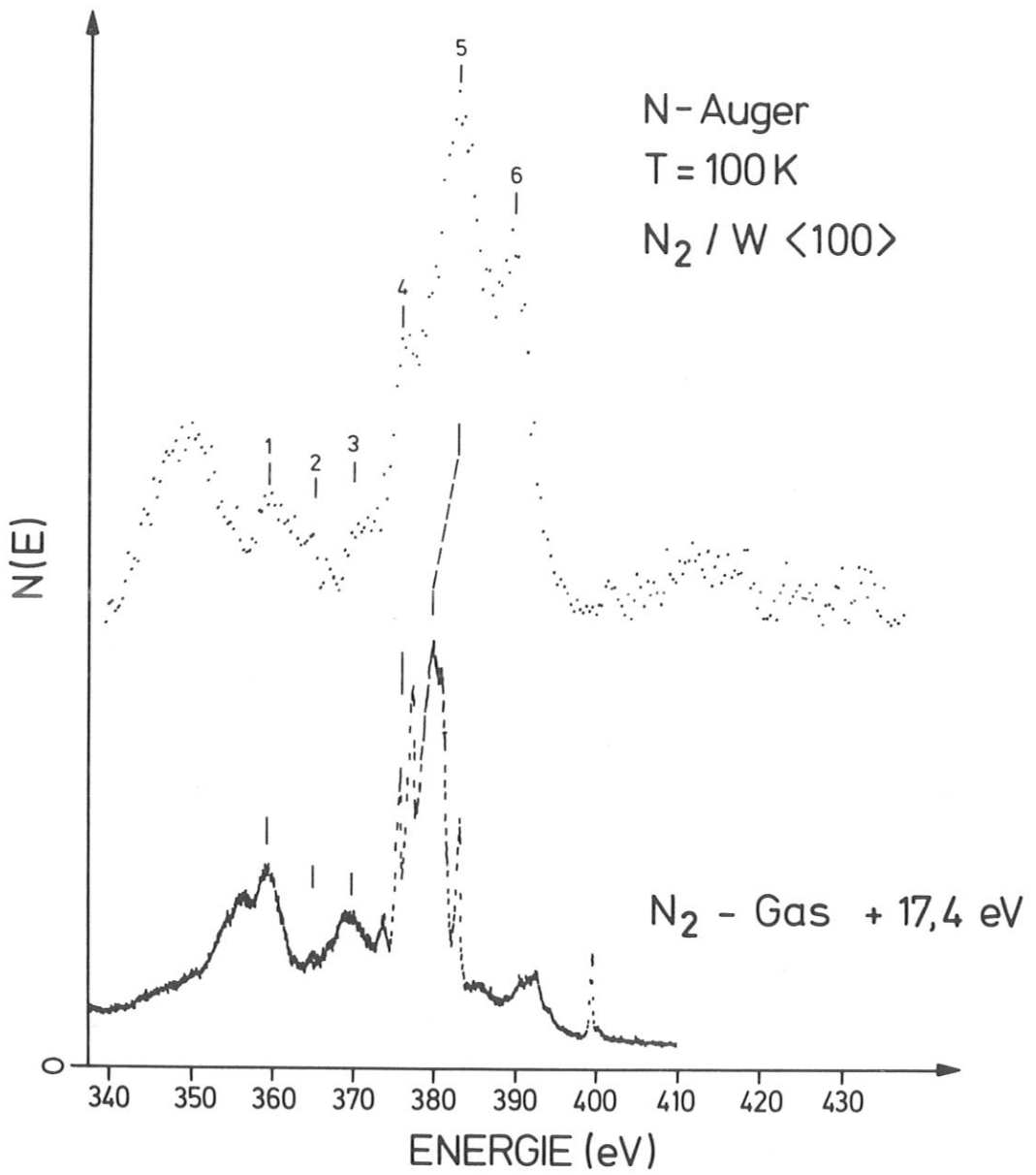
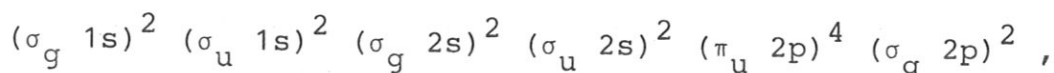


Abb. 25: Vergleich der N-Auger-Spektren von $N_2/W(100)$ und freiem N_2 -Molekül /80/.

Das Spektrum der Gasphase wurde in Abb. 25 um 17 eV verschoben. Die Verschiebung wurde so gewählt, daß Peak 1 in beiden Spektren die gleiche Energie besitzt. Die Zuordnung erfolgt aber nur versuchsweise, um zu zeigen, daß die Spektren von adsorbiertem N_2 und gasförmigem N_2 einander ähnlich sind. Sie ist im Fall von Stickstoff nicht ganz korrekt.

Bei V-CO konnten die Energien des $(3\sigma\ 4\sigma)$ -Übergangs einander gleichgesetzt werden, da die 3σ , 4σ -Orbitale nicht an der Adsorbatbindung beteiligt sind.

Bei N_2/W sind die Verhältnisse anders. Stickstoff besitzt zwar im Grundzustand dieselbe Elektronenkonfiguration wie das CO-Molekül



oder in vereinfachter Form:



Die zusätzliche Inversionssymmetrie bewirkt jedoch, daß die Elektronen der 4σ - und 5σ -Orbitale an beiden Atomen die gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen. Beide Orbitale sind an der Metall-Adsorbatbindung beteiligt. Das 4σ -Orbital erfährt durch die Chemisorption sogar eine größere Verschiebung als das 5σ -Orbital /102/. Der $(3\sigma, 4\sigma)$ -Übergang ist deshalb als Referenzlinie nicht mehr so gut geeignet.

Ein weiterer Unterschied zwischen CO und N_2 besteht in der Bindungsstärke /103/. Das 5σ -Orbital des Stickstoffmoleküls gibt im Vergleich zum CO weniger Elektronen an das Metall ab. Gleichzeitig ist dadurch auch die Rückdonation in das 2π -Orbital schwächer. Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß das 5σ -Orbital beim CO schwach antibindend, beim N_2 hingegen bindend ist /104/.

Trotz der Unterschiede in der Adsorbatbindung bestehen aber gewisse Ähnlichkeiten zwischen dem C-Auger-Spektrum in Abb. 13 und dem N-Auger-Spektrum in Abb. 25 . Die Linienform und die Intensitätsverhältnisse der Übergänge Nr. 4 - Nr. 6 erinnern an das C-Auger-Spektrum von V-CO/W. Die Energiedifferenz zwischen Peak 5 und Peak 6 ist in beiden Spektren gleich. Ein anderes Verhalten zeigen die Übergänge Nr. 1 und Nr. 5. Bei V-CO vergrößert sich der Abstand zwischen Peak 1 und 5 um 6,7 eV im Vergleich zum freien Molekül. Bei N₂ beträgt die Verschiebung nur noch 3 eV. In der geringeren Verschiebung von Peak 5 spiegelt sich der im Vergleich zum CO unterschiedliche Bindungsmechanismus wieder. Als Ursache kann die Beteiligung des 4σ-Niveaus an der Chemisorption und die unterschiedliche Bindungsstärke gesehen werden. Der unterschiedliche Bindungsmechanismus führt zu im Vergleich zur Gasphase unterschiedlich starken Energieverschiebungen bei N₂ und CO. Die gleiche Elektronenkonfiguration im Grundzustand bewirkt aber Ähnlichkeiten in der Linienform beider Adsorbate. Deshalb kann man versuchen, die Auger-Übergänge von N₂/W in Analogie zum C-Auger-Spektrum von CO zuzuordnen.

Der Peak 1 ist dann als (3σ 4σ)-Übergang zu interpretieren. Die Struktur Nr. 2 läßt einen Beitrag eines Übergangs mit einer (3σ 5σ)-Endzustandskonfiguration vermuten. Die Übergänge Nr. 3 - Nr. 6 entsprechen (4σ⁻²), (4σ 5σ), (5σ⁻²) und (5σ 2π*)-Endzustandskonfigurationen. Der schwache Peak zwischen den Linien Nr. 5 und Nr. 6 kann der scharfen Linie rechts vom Hauptpeak im Gasphasenspektrum zugeordnet werden. Es kann sich hier ebenfalls um einen (5σ⁻²)-Übergang mit einer im Vergleich zu Übergang 5 anderen Kopplung der Löcher im Endzustand handeln.

Peak 3 und 4 weisen im Spektrum von freiem N_2 jeweils 2 Linien auf. Beim Übergang 4 sind diese Linien sehr schmal und liegen dicht beisammen (1,6 eV). Beim Adsorbatspektrum ist es möglich, daß der entsprechende Übergang ebenfalls aus zwei getrennten Linien besteht, die aber aus folgendem Grund nicht aufgelöst werden können:

Durch die Adsorption verliert das N_2 -Molekül seine Inversionssymmetrie. Im adsorbierten N_2 -Molekül sind die beiden Stickstoffatome nicht mehr äquivalent. Das führt unter anderem zu unterschiedlichen Bindungsenergien in den N 1s-Niveaus. XPS-Messungen ergaben Bindungsenergien von 399,1 eV und 400,4 eV /99, 105/. Die unterschiedlichen Bindungsenergien der N 1s-Niveaus können zu einer Peakaufspaltung in dem Auger-Spektrum führen. Wenn das Spektrum stark gespreizt wird, ist bei Peak 5 auf der niederenergetischen Seite eine schwache Schulter im Abstand von ca. 1,2 eV vom Hauptpeak zu erkennen, die auf eine Peakaufspaltung hindeutet. Diese Aufspaltung kann der Grund sein, daß die in den Spektren von gasförmigem N_2 dicht beisammenliegenden scharfen Linien ebenfalls aufspalten und dadurch im Adsorbatspektrum nicht mehr getrennt werden können.

Die Energiedifferenz von Peak 5 und 6 ist - wie bereits erwähnt - bei V-CO und N_2/W gleich groß. Dies bestätigt die Zuordnung von Peak 6 zu einer (5σ $2\pi^*$)-Endzustandskonfiguration. Die hohe Intensität von Peak 6 scheint im Widerspruch zu der geringeren Rückdonation von Metallelektronen in das $2\pi^*$ -Orbital zu stehen. Der Widerspruch löst sich jedoch auf, wenn Abschirmeffekte mit in Betracht gezogen werden. Ein Loch in der K-Schale eines Stickstoffmoleküls bewirkt einen Abschirm-

Ladungstransfer ins 2π -Orbital. Dies ist für die Besetzung des 2π -Orbitals zu dem für den Auger-Übergang wichtigen Zeitpunkt der wohl entscheidendere Prozeß.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Energien der Auger-Übergänge zusammengefaßt.

Tab. 14:

Auger-Energien von N_2/W und molekularem N_2
Die Energien beziehen sich auf E_f .

	Peak Nr.					
	1	2	3	4	5	6
N_2/W	359,4	364,6	371,4	376,8	382,6	389,4
N_2 Gas ⁺ + 17 eV	359,4	-	369,5 373,9	377,2 375,7	379,5	-
Zuordnung	3σ 4σ	3σ 5σ	$4\sigma^{-2}$	4σ 5σ	$5\sigma^{-2}$	5σ $2\pi^*$

+) Referenz /80/

Die Zuordnung der Übergänge bezieht sich auf das Adsorbat. Es ist nicht sicher, ob sie auch für das Molekül verwendet werden kann. Eine exakte Interpretation der Übergänge des Moleküls liegt noch nicht vor. Moddemann et al. /80/ unterteilen das Molekülspektrum in 3 Gruppen von Übergängen K-WW, K-SW, K-SS.

Der

W bedeutet hierbei, daß das Elektron aus einem schwach gebundenen Orbital stammt. S wird für die stark gebundenen Orbitale verwendet. Die Linien im Spektrum des freien Moleküls, die in Abb. 25 eine höhere Energie als 385 eV aufweisen, werden Übergängen, an denen Elektronen aus angeregten Zuständen beteiligt sind, zugeschrieben. Diese Übergänge sind jedoch beim untersuchten Adsorbat von untergeordneter Bedeutung, da die Lebensdauer der Anregung erheblich kürzer ist als die Lebensdauer des Auger-Übergangs /75/.

Im Folgenden werden die in Tab. 14 zusammengefaßten Auger-Energien von N_2/W mit XPS und UPS-Messungen verglichen und der Relaxationsterm, $U(b,c,f)$ aus Gl.(2.6) bestimmt.

Tab. 15:

Experimentell bestimmte Einelektronenbindungs-Energien von $N_2/W(100)$ /99/. Die Energien beziehen sich auf E_f

Niveau	Energie (eV)
$5\sigma, 1\pi$	7,0
4σ	11,7
3σ	27,8 ⁺⁾
	399,1
1s	400,4

⁺⁾ Es wurde die Energie des 3σ -Orbitals des freien Moleküls verwendet /106/ und angenommen, daß beim Adsorbat die Energieverschiebung von N 1s-Niveau (400.4 eV) und 3σ -Orbital gleich groß ist.

Für die Berechnung von $U(b,c,f)$ wird für das N 1s-Niveau eine Energie von 400.4 eV angenommen.

Tab. 16:

Nach Gl. (2.6) und Tab. 15 berechnete Werte von $U(b,c,f)$

Übergang	$U(b,c,f)$
$5\sigma \rightarrow 2\pi^*$	7,0 eV ⁺⁾
$5\sigma \rightarrow 2$	3,8 eV
$4\sigma \rightarrow 5\sigma$	4,9 eV
$4\sigma \rightarrow 2$	5,6 eV
$3\sigma \rightarrow 5\sigma$	1,0 eV
$3\sigma \rightarrow 4\sigma$	1,5 eV

⁺⁾ Die Energie des 2π -Orbitals wurde mit + 3 eV über E_f angenommen. Dieser Wert ergibt sich aus EELS-Resultaten.

Auf einen Vergleich mit den $U(b,c,f)$ -Werten des freien Moleküls wurde verzichtet, da das entsprechende Auger-Spektrum noch nicht vollständig interpretiert ist.

Ein Vergleich des in diesem Abschnitt diskutierten Auger-Spektrums von $N_2/W(100)$ mit XAES-Messungen /75, 99/ führt bei Peak 5 und 6 bezüglich der Energie und der Intensitätsverhältnisse dieser Linien zu einer guten Übereinstimmung. Die Linien Nr. 1 bis Nr. 4 sind in den XAES-Messungen jedoch nicht zu sehen. Dies liegt - wie bereits beim C-Auger-Spektrum von V-CO erläutert - wahrscheinlich an den unterschiedlichen Ionisationsquerschnitten (Kap. 2.1.4).

Der Einfluß des Elektronenstrahls auf die Auger-Spektren
von molekular adsorbiertem Stickstoff

Abbildung 26 zeigt N-Auger-Spektren verschiedener N_2 -Adsorbatschichten. Das erste Spektrum ist das im vorigen Abschnitt diskutierte Spektrum von molekular adsorbiertem N_2 .

Das zweite Spektrum gibt das Meßergebnis von 3 Einzelmessungen wieder, die hintereinander an derselben Belegung durchgeführt worden sind. Die Primärstromdichte betrug 10^{-6} A/mm². Das entspricht einer Elektronendosis von 10^{-6} C/mm·sec.

Das dritte Spektrum wurde an einer bei $T = 100$ K adsorbierten N_2 -Schicht, die einer Elektronendosis von $4,5 \times 10^{-4}$ C/mm² ausgesetzt war, aufgenommen. Die N-Auger-Linien dieses Spektrums weisen dieselben Merkmale auf, wie das Spektrum einer bei $T = 300$ K adsorbierten Stickstoffschicht. Bei diesem Spektrum fällt die im Vergleich zum W-Auger-Übergang geringe Intensität der Stickstofflinie auf. Dies ist zu verstehen, wenn man berücksichtigt, daß die Sättigungsbedeckung für β -Stickstoff, der bei 300 K dissoziiert adsorbiert, $\leq 1/2$ Monolage ist /107/. Der Vergleich der letzten beiden Spektren zeigt deutlich, daß die Elektronenstoß-induzierte Umwandlung von molekularem N_2 in eine dissoziierte Spezies zu einer erheblich höheren Bedeckung führt als die Adsorption bei Zimmertemperatur.

Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die aus ESD-Messungen gewonnen wurden. Von molekularem Stickstoff auf Wolfram ist kein ionisches ESD-Signal beobachtet worden /107/.

Die Spektren in Abb. 26 bestätigen, daß sich die Auger-Spektren molekularer und dissoziierter Adsorbate durch Linienformanalyse eindeutig unterscheiden lassen.

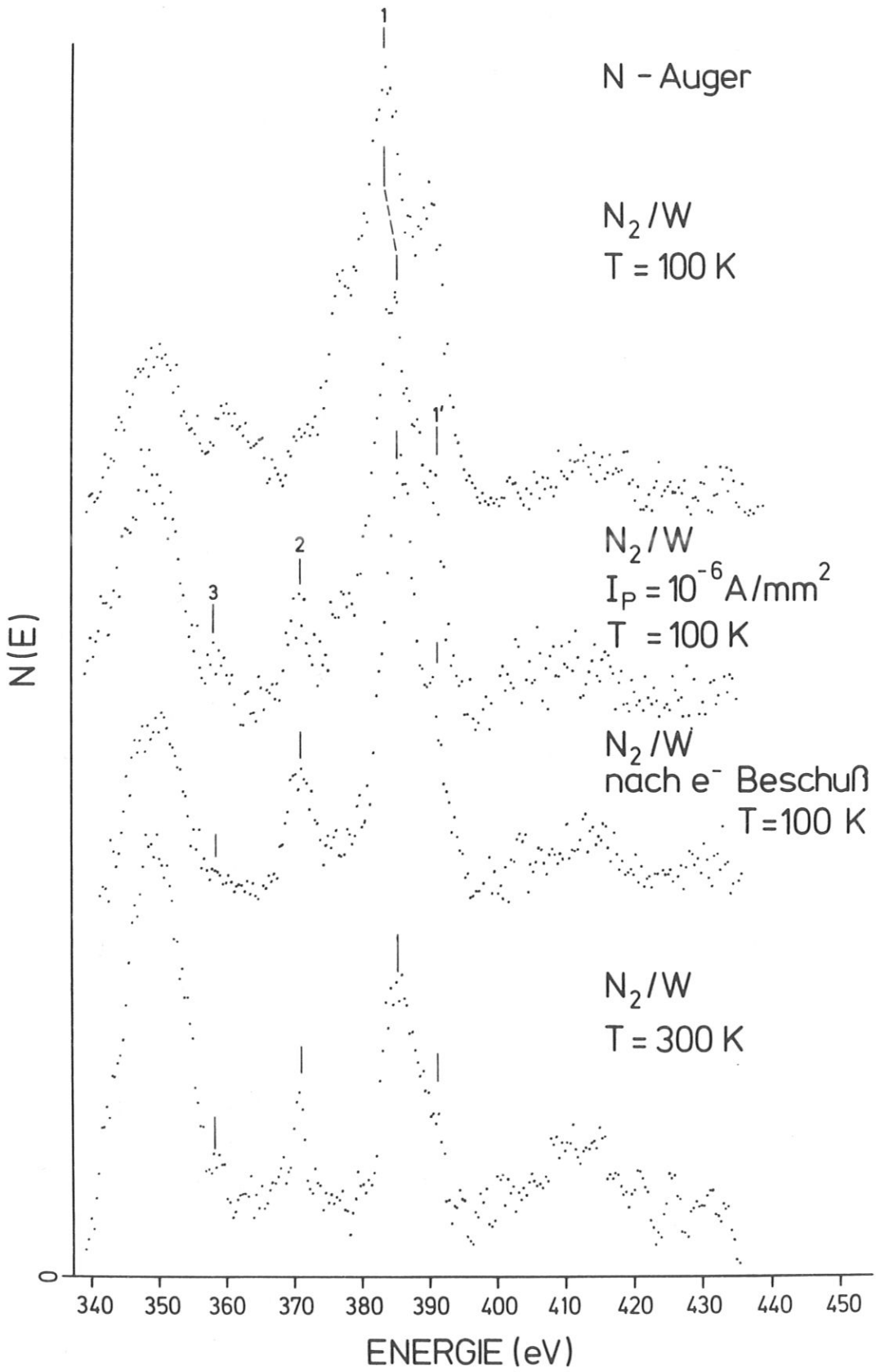


Abb. 26: Vergleich verschiedener N-Auger-Spektren von $N_2/W(100)$

Der Hauptpeak von dissoziiertem N/W ist im Vergleich zu molekularem N₂/W um 2.4 eV zu höheren Energien verschoben und besitzt bei 390 eV eine ausgeprägte Schulter. Ferner weist das Spektrum noch einen Übergang bei 373,6 eV und vermutlich einen bei 359 eV auf. Letzterer ist aber von dem N₃N₇N₇ Super-Coster-Kronig-Übergang von Wolfram so stark überlagert, daß über seine genaue Lage keine Aussage möglich ist. In der folgenden Tabelle sind die Energien der Übergänge und deren Zuordnung zusammengefaßt:

Tab. 17:

Auger-Energien von dissoziiertem N/W.

Die Energien beziehen sich auf E_f

	Peak Nr.			
	1'	1	2	3
Energie	390	385	370	359
Übergang	-	KL _{2,3} L _{2,3}	KL ₁ L _{2,3}	KL ₁ L ₁

Die Struktur bei 390 eV kann - ähnlich wie beim Sauerstoff - durch einen Abschirm-Ladungstransfer, der durch die Ionisierung des N 1s-Niveaus hervorgerufen wird, erklärt werden. Der Ladungstransfer erfolgt in ein im Grundzustand unbesetztes 2p-Orbital, das mit Metall d-Zuständen hybridisiert. Dieses nach der Ionisation besetzte Orbital ist am Auger-Übergang beteiligt.

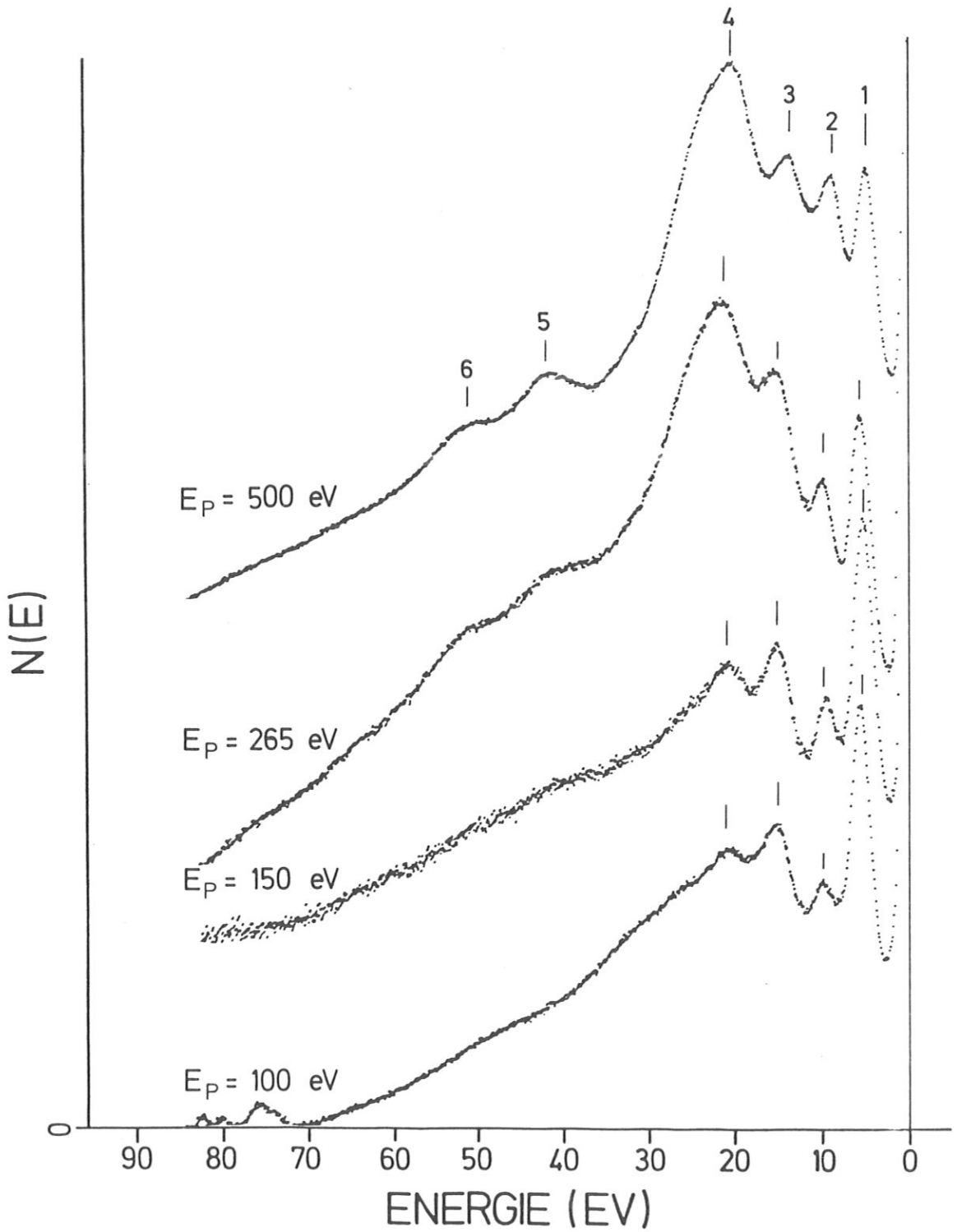


Abb. 27: EELS-Spektren von $N_2/W(100)$
Die Spektren sind auf den elastischen Peak normiert.
Der Sekundärelektronenuntergrund wurde numerisch abgezogen.

Ein Vergleich der Spektren in Abb. 26 mit den EAES-Messungen von $N_2/W(100)$ von Chesters et al. /77/ und von N_2/FE und N_2/MO von Kunimori et al. /108/ zeigt, daß die Auger-Spektren in diesen Arbeiten nicht einer molekularen, sondern einer dissoziierten Spezies entsprechen.

4.3.2 EELS-Spektren von $N_2/W(100)$

Messungen von molekularem $N_2/W(100)$

Abbildung 27 zeigt Energieverlustspektren von molekular adsorbiertem N_2 . Die Adsorptionstemperatur betrug 100 K. Die Spektren sind auf den elastischen Peak normiert. Der Sekundärelektronenuntergrund wurde numerisch abgezogen.

Die Linien Nr. 1 - Nr. 3 sind für auf Wolfram molekular adsorbierten Stickstoff charakteristisch.

Die Energie der Verluste variiert nur gering mit der Primärenergie. Ursache dafür können durch das Adsorbat bedingte Änderungen des Substratspektrums sein.

Die Werte sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Tab. 18:

Energieverluste von $N_2/W(100)$ in Abhängigkeit von der Primärenergie

Primär- energie	Peak Nr.					
	1	2	3	4	5	6
500 eV	5,9	10	15,3	22	42	52
265 eV	5,8	10	15,8	22	-	-
150 eV	5,6	9,8	15,6	21,3	-	-
100 eV	5,8	10	15,6	21	-	-

Ein Vergleich der vorliegenden Messungen mit $\frac{dN(E)}{dE}$ - Messungen von $N_2/W(100)$ bei einer Primärenergie von 70 eV (Chesters et al. /77/) und den $N(E)$ -Messungen von $N_2/W(110)$ von Schindler /55/, die bei einer Primärenergie von 150 eV durchgeführt wurden, ergibt qualitativ eine gute Übereinstimmung. Abweichungen treten jedoch bezüglich der Energie des Ladungstransferübergangs auf. Chester et al. /77/ geben hierfür eine Energie von 4.2 eV an. Der Unterschied zu den Ergebnissen dieser Arbeit (5,8 eV bei $E_p = 100$ eV) könnte durch die Annahme einer Energieabhängigkeit dieses Übergangs bei Primärenergien unter 100 eV erklärt werden. Diese Annahme ist jedoch willkürlich, da sich für Primärenergien über 100 eV keine Energieabhängigkeit ergibt.

Ein weiterer Grund für die Abweichung könnten durch den Elektronenstrahl induzierte Änderungen der Adsorbatschicht sein. Chesters et al. /77/ verwendeten hohe Primärströme.

Aus einem Vergleich mit UPS-Messungen hat Schindler /55/ für die Energieverluste von $N_2/W(110)$ folgende Zuordnung vorgeschlagen:

Der Verlust Nr. 3 ist einem Übergang vom 4σ -Orbital in einen Endzustand bei ca. 3 eV über E_f zuzuordnen. Für Peak Nr. 2 ist der Anfangszustand das $5\sigma, 1\pi$ -Orbital, der Endzustand liegt ebenfalls bei ca. 3 eV. Die Linie Nr. 1, die eine hohe Intensität besitzt, ist einem Ladungstransfer vom Metall d-Band (-2,5 eV) in einen Endzustand bei + 2,5 eV zuzuschreiben. Nach den vorliegenden Messungen liegt dieser für $N_2/W(100)$ bei +3,3 eV. Für die Verluste 2 und 3 muß der Endzustand wegen der Oberflächenauswahlregel σ -artig sein /55/. Bei dem Ladungstransferübergang kann es sich

um einen Übergang in das 2π -Orbital handeln:

Die Messungen von Schindler /55/ ergaben einen Hinweis auf eine Verluststruktur bei ca. 20.5 eV. Er vermutete darin einen Übergang vom Metall d-Band bei ca. 2 eV unter dem Fermi-niveau in eine shape resonance bei ca. 12 - 13 eV über dem Vakuum-Niveau. Es müßten auch Übergänge vom 4σ - bzw. 5σ -Niveau in diese shape resonance möglich sein, die dann zu Energieverlusten von 26 eV bzw. 31 eV führen müßten. Die Messungen von Schindler erfaßten diesen Bereich nicht mehr.

Der Verlauf der Spektren der vorliegenden Messungen mit $E_p = 100$ eV und $E_p = 150$ eV bestärkt jedoch diese Vermutung. In diesen Spektren sind schwache Strukturen bei 21,5 eV, 26 eV und ca. 30 eV zu erkennen.

Die Strukturen sind sehr schwach zu erkennen, da sich in diesem Energiebereich das Substratspektrum durch die Adsorption ändert (Oberflächenplasmon bei 21 eV). Deshalb sind sie in den Differenzspektren (auf deren Abbildung verzichtet wird) auch nicht deutlicher zu erkennen als in Abb. 27. Der stärkste Hinweis auf die shape-resonance ergibt sich aus der Schärfe des Peaks Nr. 4 in den Spektren bei $E_p = 100$ eV und $E_p = 150$ eV. Er besitzt in allen anderen Adsorbatspektren eine andere Linienform.

Die EELS-Messungen von N/W(100) bei $T = 300$ K

Die in Abb. 28 dargestellten Spektren sind an einer bei 300 K adsorbierten N/W(100)-Schicht aufgenommen. Die Spektren weisen im Vergleich zu denen der sauberen Oberfläche nur geringfügige Veränderungen auf. Die Linienform der Verluste 1 bis 4 ist etwas verändert. Der Verlust Nr. 1 weist in den Spektren mit

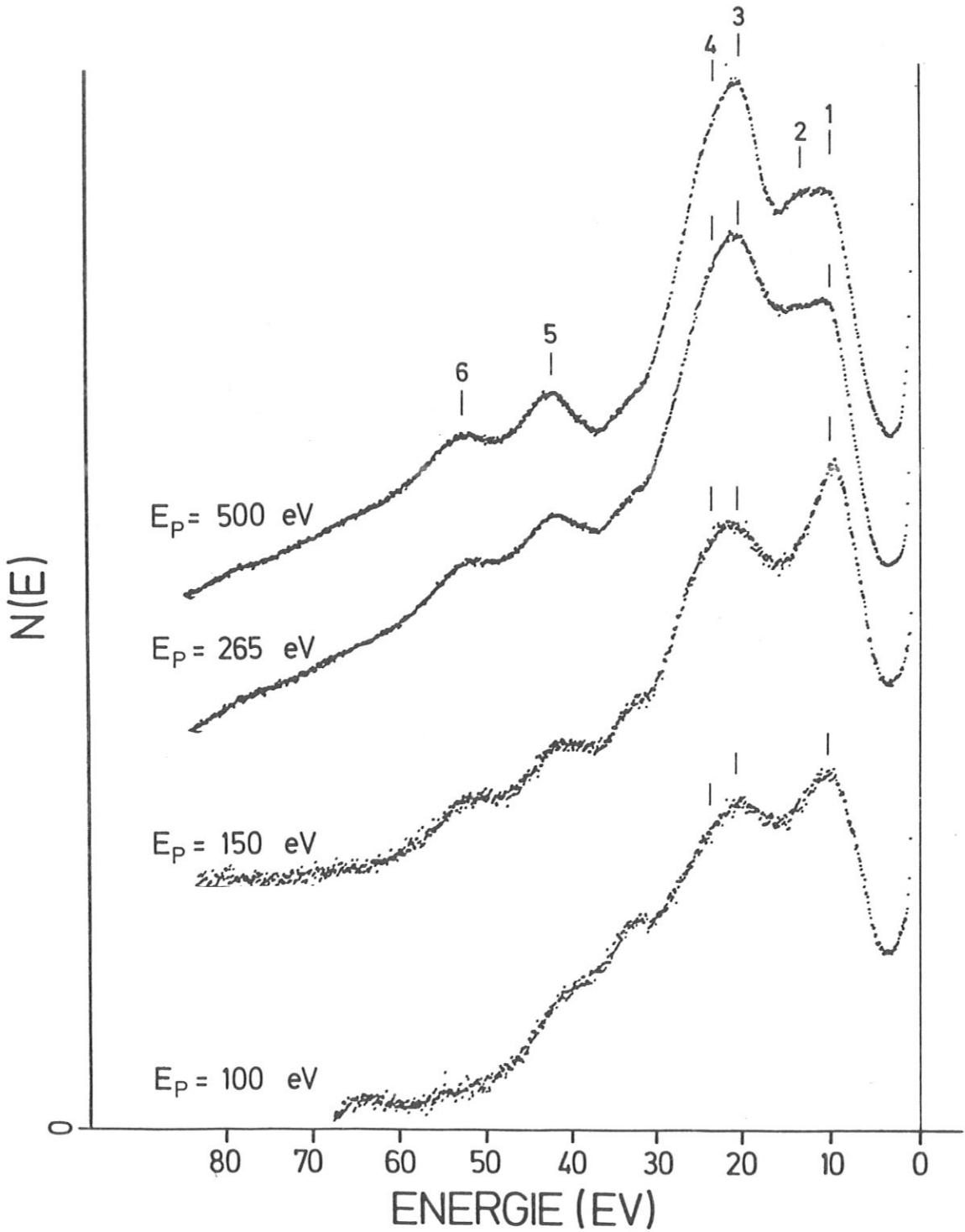


Abb. 28: EELS-Spektren von N/W(100)

Die Adsorptionstemperatur betrug 300 K. Die Spektren sind auf den elastischen Peak normiert. Der Sekundärelektronenuntergrund wurde numerisch abgezogen.

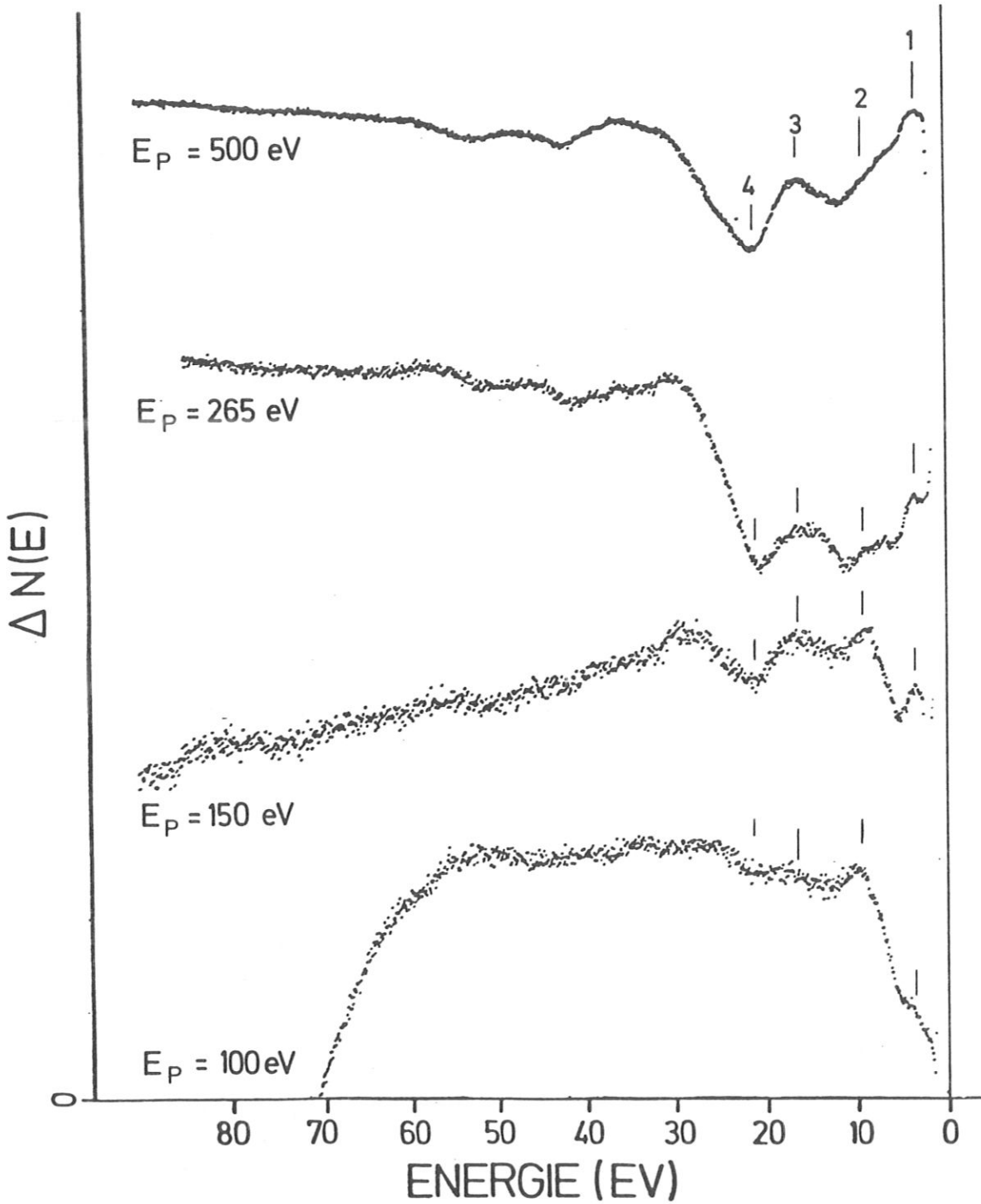


Abb. 29: Differenzspektren
(Spektrum N/W(100) minus Spektrum der
sauberen Oberfläche)

$E_p = 100$ eV und $E_p = 150$ eV eine etwas höhere Intensität als beim Spektrum von sauberem Wolfram auf. Die Energien der Verluste Nr. 1 - Nr. 6 entsprechen den Energien Peak Nr. 2 - 7 in Tab. 2.

Deutlicher wird der Unterschied zwischen den Spektren N/W(100) und der sauberen Oberfläche in den in Abb. 29 dargestellten Differenzspektren. Dabei ergeben sich Verluststrukturen bei 3,7 eV (Nr. 1), 9,3 - 9,8 eV (Nr. 2), und im Bereich 15,5 - 17 eV. Zwischen den Strukturen Nr. 1 und Nr. 2 kann man noch einen weiteren Verlust bei ca. 7 eV vermuten.

Das Minimum Nr. 4 wird - wie auch alle höherenergetischen Strukturen - durch die Abschwächung des Substratspektrums verursacht.

Die Verluststrukturen Nr. 1 - Nr. 3, die hier an einer bei Zimmertemperatur adsorbierten Schicht gemessen wurden, sind identisch mit den Strukturen, die sich an einer $N_2/W(110)$ -Schicht, die längere Zeit einem Elektronenbeschuss ausgesetzt war, ergaben /55/. Die Strukturen bei 3,7 eV, 7 eV und 9,5 eV könnten Übergängen von Valenzbandstrukturen, die sich aus UPS-Messungen ergaben /109/, in ein Niveau nahe über der Fermikante zugeordnet werden.

4.4 Messungen am Adsorbatsystem NO/W(100)

Das Adsorbatsystem NO/W

Für das System NO/W liegen erheblich weniger Meßresultate vor, als dies für die Systeme CO/W und N_2/W der Fall ist. Eine umfassendere Interpretation dieses Adsorbatsystems ist deshalb noch nicht möglich. Das System NO/W(110) wurde von Masel et al. /113/ mit XPS-, UPS-, und XAES-Messungen im Temperaturbereich zwischen 100 K und 300 K untersucht. Durch diese Messungen konnte gezeigt werden, daß NO bei 300 K dissoziativ adsorbiert. Bei 100 K und geringer Bedeckung adsorbiert

NO ebenfalls dissoziativ. Bei höheren Bedeckungen ergaben sich Hinweise auf molekulares NO. Diese molekulare Spezies wies allerdings nur eine Halbwertszeit von wenigen Minuten auf /76/. Bei höherer Bedeckung konnte molekulares N_2O nachgewiesen werden, das bei ca. 130 K desorbiert.

4.4.1 Auger-Spektren von NO/W(100)

Abbildung 30 zeigt einen Vergleich verschiedener N-KLL-Spektren.

Das erste Spektrum wurde an einer bei 100 K adsorbierten NO-Schicht aufgenommen. Das zweite Spektrum entstand, nachdem die Adsorbatschicht 15 Minuten einem Elektronenstrahl von $5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ausgesetzt war. Das dritte Spektrum wurde an einer bei 300 K adsorbierten NO-Schicht aufgenommen. Bei den drei Spektren wurden Einzelmessungen bei unterschiedlicher Belegungs-dosis (60 Ex - 300 Ex) durchgeführt. Es ergab sich dabei keine Abhängigkeit von der Belegungs-dosis. Die Spektren sind in der Linienform und Energie fast identisch. Eine kleine Abweichung ergibt sich für Peak 2, der in dem Spektrum, das bei $T = 100 \text{ K}$ aufgenommen wurde, eine etwas höhere Intensität aufweist. Die Spektren entsprechen - wie der Vergleich mit dem KLL-Spektrum von dissoziiertem Stickstoff zeigt - einer dissoziierten Spezies.

Die N-Auger-Spektren von molekular adsorbiertem NO sehen - wie XAES-Messungen von NO/Ru ergaben /110/ - deutlich anders aus. Das in Abb. 18 (Seite 53) abgebildete O-KLL-Spektrum von NO/W(100) ist identisch mit dem Spektrum von dissoziiertem O/W.

Die Auger-Spektren weisen also beide auf eine dissoziierte Spezies hin.

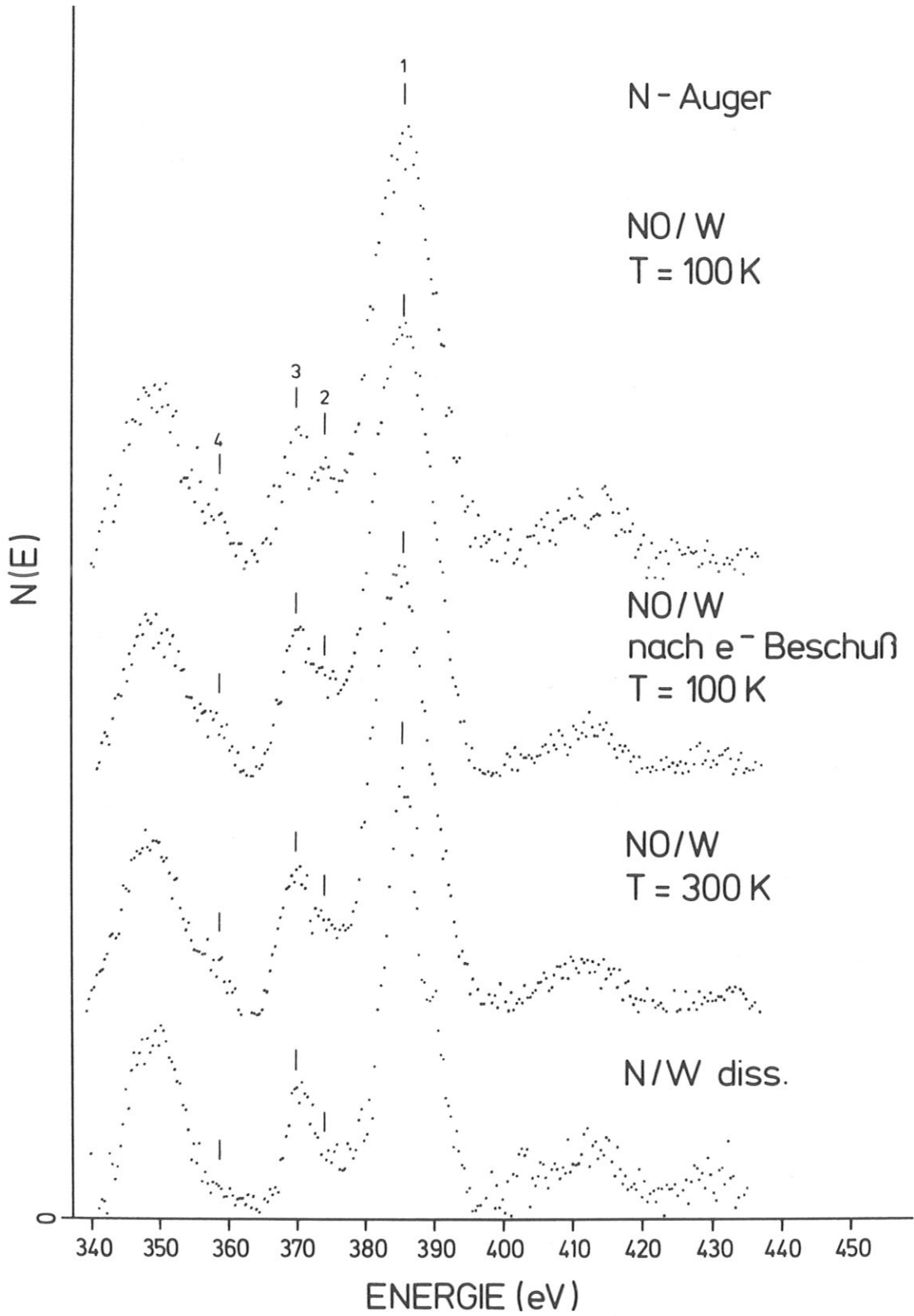


Abb. 30: Vergleich der N-Auger-Spektren verschiedener Adsorbate auf W(100)

Unterschiede zwischen den N-Auger-Spektren von dissoziiertem N/W und NO/W ergeben sich bei Peak Nr. 2, der eine Energie von 374 eV aufweist, und in der Breite des Übergangs Nr. 1. Die NO/W-Spektren besitzen eine Halbwertsbreite von ca. 10,3 eV, das N/W-Spektrum von 6,3 eV. Bei dem derzeitigen Stand der Kenntnisse des Adsorbatsystems kann weder Peak Nr. 2 noch die veränderte Halbwertsbreite interpretiert werden. Die Energien der Übergänge Nr. 1, Nr. 3 und Nr. 4 weisen die gleichen Werte auf wie die entsprechenden Linien im N/W-Spektrum.

Die Zahlenangaben und die Zuordnung dieser Linien wurde bereits in Tab. 17 (Seite 79) zusammengefaßt.

4.4.2 EELS-Spektren von NO/W(100)

Abbildung 31 zeigt EELS-Spektren von bei $T = 100$ K adsorbiertem NO.

Der Übergang Nr. 1, der eine Energie von 6,9 eV besitzt, ist charakteristisch für bei tiefen Temperaturen adsorbiertes NO; er tritt auch bei NO/Ru /111/ und NO/Si /112/ auf. Auf Ru(100) adsorbiert NO bei tiefen Temperaturen molekular /111/. Die charakteristischen Energieverluste von molekularem NO/Ru liegen bei 6,6 eV, 6,8 eV und 16 eV /111/. Der Vergleich der Spektren in Abb. 31 mit denen von NO/Ru weist auf molekular adsorbiertes NO hin. Dies ist jedoch im Widerspruch zu den Ergebnissen der EAES-Messungen, Abb. 30, und zu XPS-Messungen /113/, die ergeben, daß NO bei Sättigungsbedeckung dissoziiert vorliegt bzw. mit einer Halbwertszeit von wenigen Minuten dissoziiert. Eine zeitliche Veränderung der EELS-Spektren wurde jedoch nicht festgestellt.

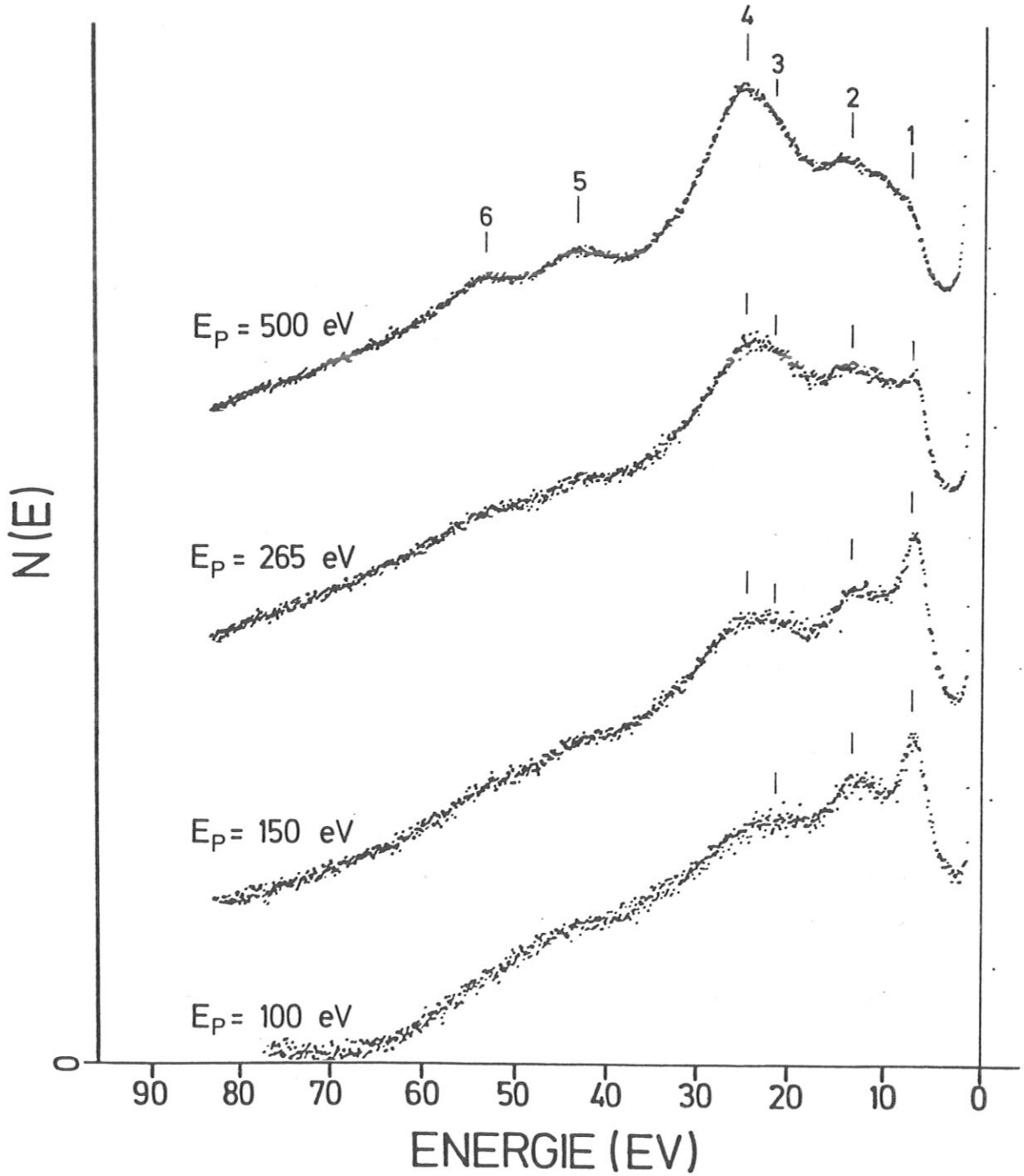


Abb. 31; EELS-Spektren von NO/W(100).

Die Spektren sind auf den elastischen Peak normiert.

Der Sekundärelektronenuntergrund wurde numerisch abgezogen.

Einen Hinweis für die Lösung des Widerspruchs ergibt die Betrachtung der Veränderung der Spektren mit der Primärenergie. Peak Nr. 1 ist bei dem Spektrum mit $E_p = 500$ eV fast verschwunden, bei einer Primärenergie von 265 eV ist er noch vorhanden. Die Ionisierungsenergie für das N 1s-Niveau liegt bei 397,1 eV /113/. Der Wirkungsquerschnitt für die Ionisierung des N 1s-Niveaus steigt mit der Energie sehr rasch an. Die bisherigen Betrachtungen legen die Vermutung nahe, daß die Ionisierung des N 1s-Niveaus zur Dissoziation des NO-Moleküls führt. Eine molekulare Schicht kann deshalb durch Elektronen oder Photonen entsprechender Energie unter Umständen sehr schnell zerstört werden. Dies wäre die Erklärung, warum die EAES- und den XPS-Messungen auf eine dissoziierte Spezies hinweisen. Ob diese Betrachtungsweise richtig ist, läßt sich nach den vorliegenden Ergebnissen noch nicht eindeutig entscheiden. Es sind noch weitere Untersuchungen erforderlich.

Die in Abb. 31 angegebenen Energieverluste sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Tab. 19:

EELS-Messungen von NO/W(100)

Primär- energie	Peak Nr.					
	1	2	3	4	5	6
500 eV	6,9	14-16	22	25,3	43,6	53,6
265 eV	6,9	14-16	22	25,0	43,4	53,4
150 eV	6,9	14	22	25	-	-
100 eV	6,9	14	22	-	-	-

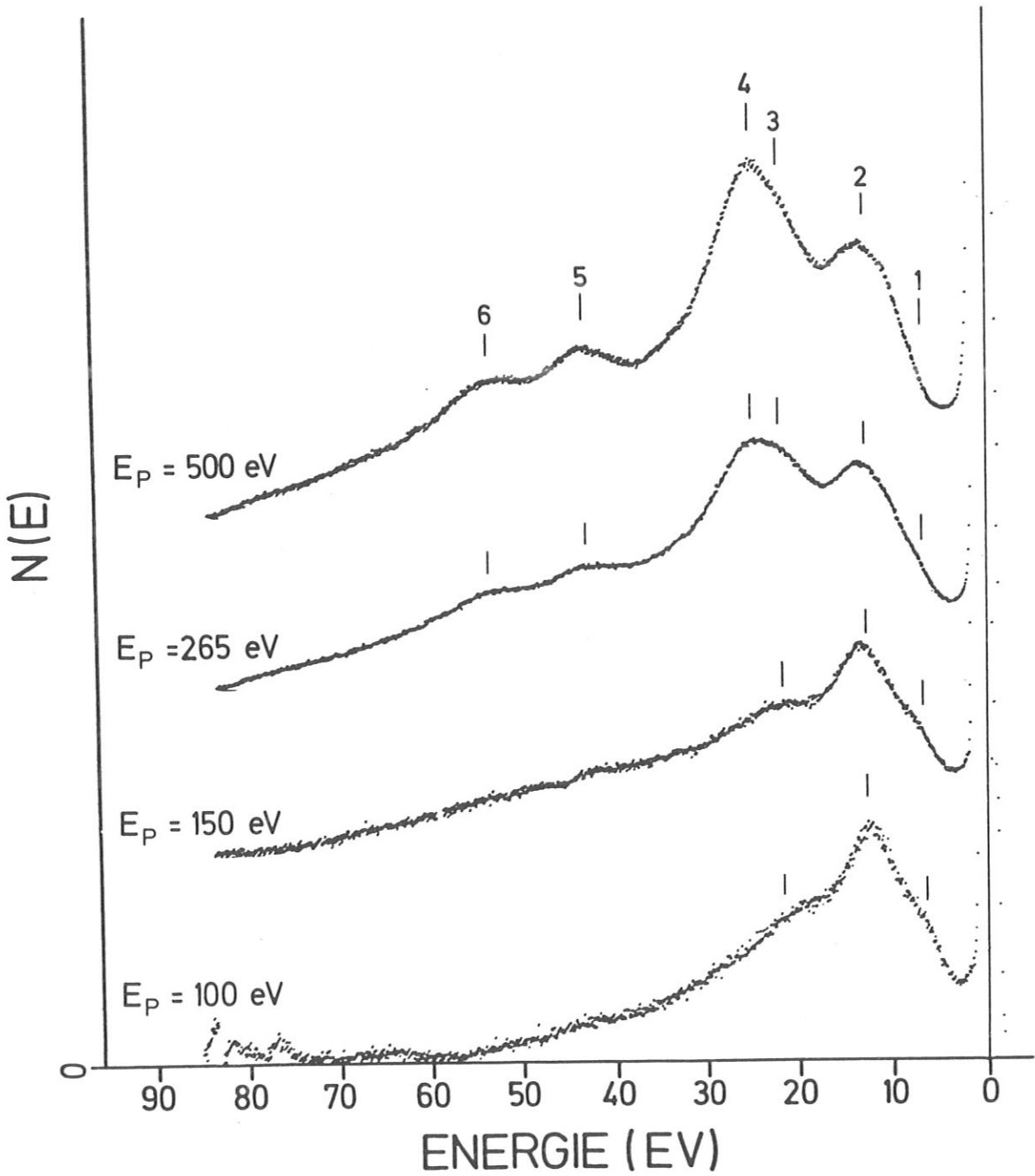


Abb. 32: EELS-Spektren von $O/W(100)$

Die Spektren sind auf den elastischen Peak normiert.
Der Sekundärelektronenuntergrund wurde numerisch abgezogen.

Die Spektren in Abb. 31 behielten ihre charakteristische Form, wenn die Substrattemperatur von 100 K auf 270 K - 300 K langsam erhöht wurde.

Gänzlich andere Spektren erhält man jedoch, wenn man bei $T = 300$ K NO auf eine saubere W(100)-Oberfläche adsorbiert. Diese Spektren sind bezüglich der Linienform und der Energie der Verluststrukturen den Spektren von auf W(100) adsorbiertem Sauerstoff sehr ähnlich.

Dies ist in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von FEM-Untersuchungen /114/. Auf eine Abbildung und eigene Diskussion der Spektren wird deshalb verzichtet. Im nächsten Abschnitt werden die Spektren von adsorbiertem Sauerstoff dargestellt und diskutiert.

4.5 EELS-Spektren von O/W(100)

In Abb. 32 sind EELS-Spektren von O/W(100) dargestellt. Die Spektren wurden bei Adsorptionstemperaturen von 100 K und 300 K aufgenommen. Es konnte keine Temperaturabhängigkeit der Energieverluste festgestellt werden.

Bei Primärenergien von 100 eV und 150 eV ist der Verlust bei 12,4 eV dominierend. In dem Spektrum, das mit $E_p = 500$ eV aufgenommen wurde, weist ein Verlust bei ca. 25 eV größere Intensität auf. Die Linienform ist durch die Unterdrückung des Oberflächenplasmons bei 22 eV mitbeeinflusst.

Die Zahlenwerte der Energieverluste gibt folgende Tabelle wieder:

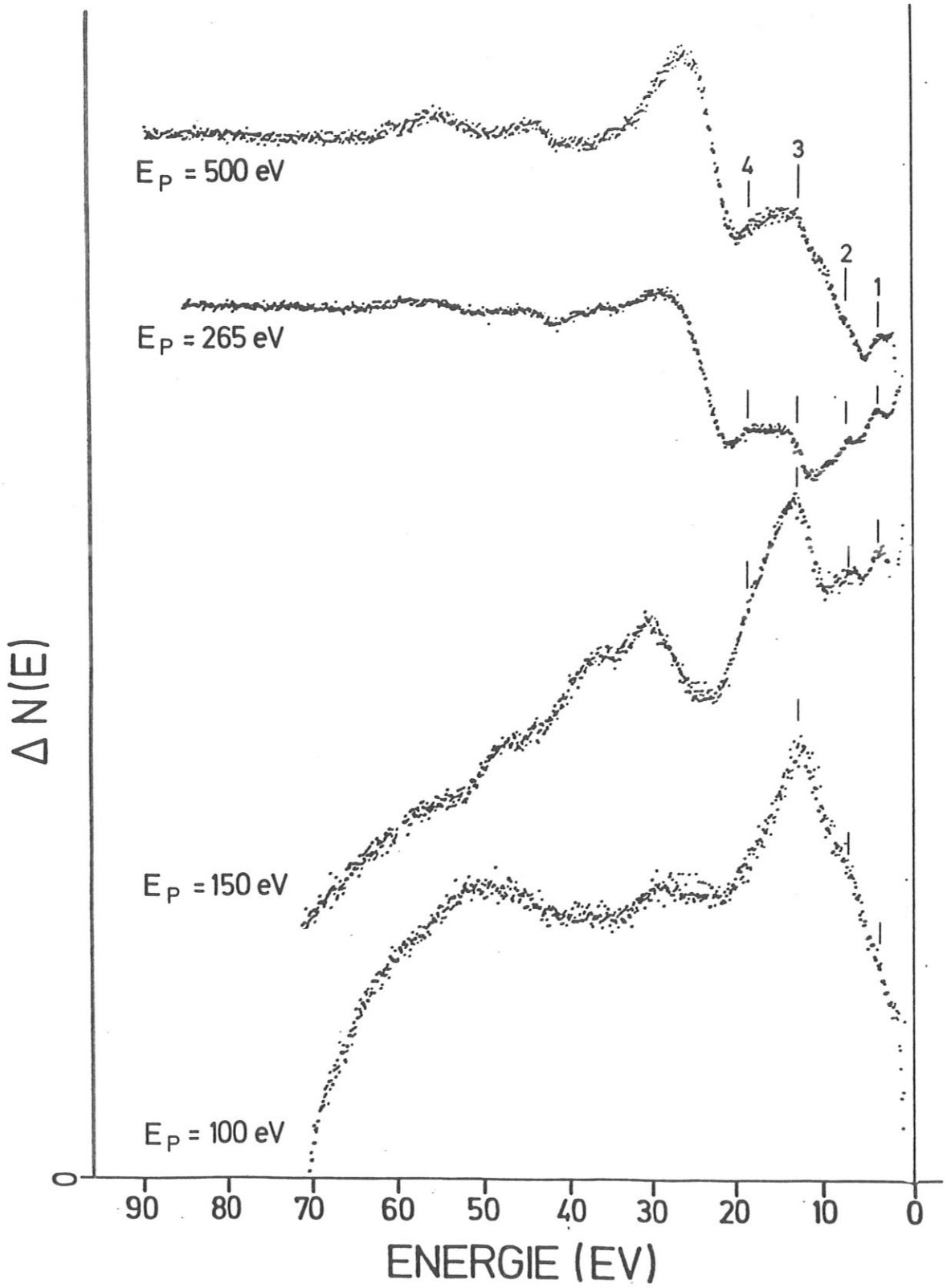


Abb. 33: Differenzspektren

(Spektrum von O/W(100) minus Spektrum der sauberen Oberfläche)

Tab. 20:

EELS-Messungen von O/W(100)

Primär- energie	Peak Nr.					
	1	2	3	4	5	6
500 eV	7,5	13	22	25,3	43,6	53,6
265 eV	7,5	13	22	-	43,6	53,6
150 eV	7,5	12,8	22	-	-	-
100 eV	7,5	12,6	22	-	-	-

Weitere Aufschlüsse über die Energieverluste kann man aus den Differenzspektren in Abb. 33 erhalten.

Es sind dabei noch deutlich Verluststrukturen bei 3,7 eV und 7 eV zu erkennen. In den Differenzspektren, die zu Primärenergien von 265 eV und 500 eV gehören, ist zwischen den Strukturen Nr. 2 und Nr. 3 noch eine dritte bei ca. 9,5 eV schwach zu erkennen. Mit zunehmender Primärenergie gewinnt bei ca. 26,5 - 27,5 ein weiterer Verlust an Intensität. Im $N(E)$ -Spektrum, Abb. 32, liegt das Maximum bei 25,5 eV. Der Unterschied zwischen dem $N(E)$ - und $\Delta N(E)$ -Spektrum wird durch die Überlagerung mit dem Volumenplasmon bei 24 eV verursacht.

Die Energien der Strukturen in Abb. 33 sind in Tab. 21 zusammengefaßt:

Tab. 21:

Energie der Strukturen der Differenzspektren von O/W(100)

Primär- energie	Peak Nr.				
	1	2	3	4	5
500 eV	3,7	7,0	13	18,0	26,5 - 27
265 eV	3,7	7,0	13,6	18,0	26,5 - 27
150 eV	3,7	7,0	13,4	18,0	30
100 eV	3,7	7,0	12,8	-	30

Aus den $N(E)$ -Spektren und $\Delta N(E)$ -Spektren ergeben sich Verluststrukturen bei ca. 3,7 eV, 7,0 eV, 12,6 eV - 13 eV, 18 eV und 25,5 eV. Die Strukturen mit höherer Energie in den Differenzspektren sind auf ein durch die Adsorption verändertes Substratspektrum zurückzuführen. Dies kann auch für die Struktur Nr. 3 im $\Delta N(E)$ -Spektrum zutreffen.

Die oben aufgeführten Zahlenwerte sind mit den Ergebnissen von Schindler /55/ (O/W(110)), Rawlings /115/ CO/W(110) und Luscher /116/ CO/W(100)) in Übereinstimmung.

Durch Vergleich mit UPS-Resultaten /117/ ordnet Luscher /116/ die Verluste bei ca. 7,0 eV und 25,5 eV je einem Übergang vom O(2p)- bzw. O(2s)-Niveau in einen Zustand, der ca. 1,7 eV über dem Fermi-niveau liegt, zu.

Schindler /55/ interpretiert den Verlust bei 12,6 eV als Übergang von einem O(2p)-Hybrid in einen Endzustand knapp unter dem Vakuumniveau bei ca. 5,8 eV. Bei dem Verlust bei 3,7 eV kann es sich um einen Übergang aus dem Wolfram d-Band in den Endzustand bei + 1,7 eV handeln.

4.7 Messungen an verschiedenen Adsorbatsystemen auf W(110)

Die C-Auger-Spektren von V-CO/W(110) und β -CO/W(110) und das N-Auger-Spektrum von molekularem N_2 /W(110) wurden aufgenommen. Bei einer Primärenergie von $E_p = 150$ eV wurden die EELS-Spektren von V-CO, β -CO und α -CO auf W(110) gemessen.

Ein Vergleich dieser Spektren mit den auf W(100) gemessenen Spektren ergibt eine sehr gute Übereinstimmung.

Die geringen Mengen von β -CO und dissoziiertem Stickstoff, die bei molekularer Adsorption auf W(110) immer mit vorhanden sind, ergaben keine signifikante Änderung der Spektren.

Deshalb wird auf eine eigene Darstellung und Diskussion der Messungen auf W(110) verzichtet.

5. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden elektroneninduzierte Auger-Spektren (EAES) und Energieverlustspektren (EELS) verschiedener Adsorbate (CO , N_2 , NO , O_2) auf Wolframeinkristallen untersucht.

Die $N(E)$ -Verteilung der Elektronen wurde bei niedrigen Stromdichten (10^{-8} A/cm^2) und einer kleinen Beschußdosis (10^{-6} C/cm^2) direkt gemessen. Elektroneninduzierte Änderungen der Adsorbatschicht konnten dadurch weitgehend vermieden werden.

Die EAES-Messungen an V-CO , das molekular adsorbiert, ergaben neue Auger-Strukturen im Kohlenstoffspektrum. Ausgehend von einem Vergleich mit XPS-Messungen und EAES-Messungen am freien Molekül, wurde eine Interpretation für das Adsorbatspektrum vorgeschlagen.

Das Auger-Spektrum von Sauerstoff bestätigt die Resultate von XAES-Messungen an V-CO .

Die Auger-Spektren von $\beta\text{-CO}$, das dissoziiert adsorbiert, unterscheiden sich deutlich von den Spektren der molekular adsorbierten Spezies und sind identisch mit den Spektren einer V-CO -Schicht, die mit einer größeren Elektronendosis (10^{-3} C/cm^2) beschossen wurde.

Die EELS-Messungen an V-CO bestätigen die Ergebnisse früherer Arbeiten. Die Messungen an einer auf $\beta\text{-CO}$ re-adsorbierten $\alpha\text{-CO}$ -Schicht zeigten, daß die $\beta\text{-CO}$ -Schicht den Ladungstransfer-Übergang vom Metall in das Molekül deutlich abschwächt.

EAES-Messungen an molekular adsorbiertem N_2 ergaben neue Strukturen im Auger-Spektrum, die für molekular adsorbiertes N_2 charakteristisch sind. Es konnte gezeigt werden, daß die EAES-Auger-Spektren von molekular adsorbiertem N_2 früherer Veröffentlichungen im Wesentlichen einer dissoziierten Spezies entsprechen. Nach Beschuß einer molekular adsorbierten N_2 -Schicht mit einer Elektronendosis von 10^{-3} C/cm² erhält man die für eine dissoziierte Spezies charakteristischen N-Auger-Spektren.

Durch einen Vergleich mit dem Auger-Spektrum des freien Moleküls und mit XPS-Messungen konnte für das Auger-Spektrum von molekularem N_2 eine Interpretation vorgeschlagen werden.

Die EELS-Messungen von molekular adsorbiertem N_2 ergaben eine gute Übereinstimmung mit früheren Messungen. Das Spektrum von dissoziiert adsorbiertem Stickstoff zeigt gegenüber dem Spektrum der sauberen Oberfläche nur geringfügige Veränderungen.

Die EAES-Messungen von bei $T = 100$ K adsorbiertem NO zeigten die für dissoziierte Adsorbate charakteristischen Linienformen.

Die EELS-Spektren von NO dagegen weisen bei $T = 100$ K auf eine molekular adsorbierte Spezies hin. Die Frage, ob NO bei $T = 100$ K molekular oder dissoziiert adsorbiert, kann aber mit den vorliegenden Ergebnissen noch nicht eindeutig entschieden werden. Bei Zimmertemperatur adsorbiertes NO zeigt im EELS-Spektrum die gleichen charakteristischen Energieverluste wie adsorbierter Sauerstoff.

Messungen an den Adsorbatsystemen V-CO/W(110), β -CO/W(110), α -CO/W(110) und N_2 /W(110) ergaben eine gute Übereinstimmung mit den entsprechenden, auf W(100) gemessenen Spektren.

ANHANG

Zur Auswertung der Auger-Spektren mußte der Sekundärelektronenuntergrund numerisch abgezogen werden. Bei den EELS-Spektren erforderte die Auswertung dies nicht. Es erwies sich jedoch aus Gründen der Darstellung als vorteilhaft, den Sekundärelektronenuntergrund numerisch abzuziehen, da dieser bei verschiedenen Primärenergien unterschiedlich stark ansteigt.

Der Sekundärelektronenuntergrund verläuft bei allen EAES-Spektren dieser Arbeit mit zunehmender Energie monoton abnehmend und ist durch einen sehr flachen Kurvenverlauf gekennzeichnet.

Unter diesen Voraussetzungen erwies sich das im Folgenden beschriebene, einfache Verfahren zum Abzug des Sekundärelektronenuntergrunds als geeignet.

Ausgangspunkt ist der Meßpunkt mit der höchsten Energie. Von diesem Punkt aus werden die Steigungen zu allen anderen Punkten des Spektrums berechnet. Das Programm springt dann zu dem Meßpunkt, dessen Verbindungslinie mit dem Ausgangspunkt die geringste Steigung aufweist. Dies ist dann ein neuer Ausgangspunkt. Das Verfahren wird wiederholt.

Die zwischen den auf diese Weise ausgewählten Punkten liegenden Stützstellen werden linear interpoliert. Dies ist bei einem sehr flach verlaufenden Sekundärelektronenuntergrund gerechtfertigt. Mit diesem Verfahren können - wie Abb. 9 Seite 27 zeigt - selbst Linien mit einer äußerst schwachen Intensität dargestellt werden. Eine Interpolation mit kubischen Splines ist numerisch erheblich aufwendiger, ergibt aber unter physikalischen Gesichtspunkten im vorliegenden Fall keine weiteren Informationen.

Literatur

- /1/ P. Auger, Ann. Phys. 6 (1926) 183
- /2/ J.C. Fuggle, E. Umbach, P. Feulner and D. Menzel,
Surf. Sci. 64 (1977) 69
- /3/ D. Menzel, Photoelectron Spectroscopy of Adsorption
Layers; in: Chemistry and Physics of Solid
Surfaces, Vol. II; Hrsg. R. Vanselow (CRC Press,
INC., Boca Raton 1979)
- /4/ J.L. Tracy, Lecture Notes for 1972 Nato Summer
School, Gent, Belgium (1972)
- /5/ E.H.S. Burhop: The Auger Effect and other
Radiationless Transitions (Cambridge University
Press, Cambridge) (1952)
- /6/ I. Bergström and R.D. Hill, Arkiv Fysik 8 (1954) 21
- /7/ M.F. Chung and L.H. Jenkins, Surf.Sci. 22 (1970) 479
- /8/ W.A. Coghlan and R.E. Clausing, Surf.Sci. 33
(1972) 411
- /9/ M.E. Parker and J.M. Wilson, Auger Transitions
(London 1971)
- /10/ F.P. Larkins, J. Phys. B7 (1974) 37
- /11/ E.J. McGuire, Phys. Rev. A5 (1972) 2313
- /12/ L. Hedin and G. Johansson, J.Phys. B2 (1969) 1336
- /13/ F.P. Larkins, J.Phys. B: Atom.Molec.Phys. 10
(1977) 2461
- /14/ D.A. Shirley, Phys.Rev. A7 (1973) 1520
- /15/ J.C. Fuggle, E. Umbach and D. Menzel,
Solid State Commun. 20 (1976) 89
- /16/ J.C. Fuggle, E. Umbach and D. Menzel,
Solid State Commun. 27 (1978) 65

- /17/ F.P. Larkins, Transition Energies; in: Atomic Inner-Shell Processes, Vol. I, Hrsg. B. Crasemann (Academic Press, New York 1975)
- /18/ F.P. Larkins, J. Phys. B4 (1971) 1
- /19/ F.P. Larkins, J. Phys. B4 (1971) 14
- /20/ N.D. Lang und A.R. Williams, Phys.Rev. B16 (1977) 2408
- /21/ R. Manne und T. Åberg, Chem.Phys.Lett. 7 (1970) 282
- /22/ L.S. Cederbaum et al., J.Chem.Phys. 69 (1978) 1591
- /23/ O. Gunnarson und K. Schönhammer, Phys.Rev. B22, (1980) 3710
- /24/ M. Ohno und G. Wendin, J.Phys. B: At Molec. Phys. 12 (1979) 1305
- /25/ A.S. Dawydow, Quantenmechanik, (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1972)
- /26/ G. Wentzel, Z.Phys. 43 (1927) 524
- /27/ D. Chattarji, The Theory of Auger Transitions (Academic Press, London 1976)
- /28/ T.A. Carlson, Photoelectron and Auger Spectroscopy (Plenum Press, New York 1975)
- /29/ W.M. Asaad, Nucl.Phys. 44 (1972) 415
W.M. Asaad, Nucl.Phys. 44 (1972) 399
- /30/ J.C. Fuggle, High Resolution Auger Spectroscopy of Solids and Surfaces; in: Electron Spectroscopy - Theory, Techniques and Applications, Vol. IV, Hrsg. C.R. Brundle and A.D. Baker (Academic Press, New York 1981)
im Druck

- /31/ K. Siegbahn et al., ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy, (Almqvist and Wiksells, Uppsala, 1967)
- /32/ C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik (R. Oldenburg-Verlag München, Wien, 1973)
- /33/ H. Räter, "Excitations of Plasmons and Interband Transitions by Electrons" (Springer Verlag, Berlin 1980)
- /34/ H. Froitzheim, Electron Energy Loss Spectroscopy; in: "Electron Spectroscopy for Surface Analysis", Hrsg. H. Ibach (Springer-Verlag Berlin 1977)
- /35/ D.L. Mills, Progress in Surf.Sci. 8 (1977) 260
- /36/ C.B. Duke, G.E. Laramore, Phys.Rev. B3 (1971) 3183
- /37/ E. Bauer, Z.Phys. 224 (1969) 19
- /38/ E. Fermi, Phys. Rev. 56 (1939) 1242
- /39/ E. Fermi, Phys. Rev. 57 (1940) 485
- /40/ J. Hubbard, Proc.Phys.Soc. A68 (1955) 441
- /41/ J. Hubbard, Proc.Phys.Soc. A68 (1955) 976
- /42/ H. Fröhlich, H. Pelzer, Proc.Phys.Soc. A68 (1955) 525
- /43/ D. Pines, D. Bohm, Phys.Rev. 55 (1952) 338
- /44/ D. Pines, D. Bohm, Phys.Rev. 92 (1953) 609
- /45/ P. Nozières, D. Pines, Phys.Rev. 109 (1958) 741
- /46/ P. Nozières, D. Pines, Phys.Rev. 109 (1958) 762
- /47/ P. Nozières, D. Pines, Phys.Rev. 109 (1958) 1062
- /48/ H. Räter, in: Springer Tracts in Modern Physics Vol. 38, S. 84 ff (1965)
- /49/ J. Geiger, "Elektronen und Festkörper" (Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1968)

- /50/ K. Sturm, Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie;
in: Elektronenspektroskopische Methoden an Fest-
körpern und Oberflächen, (KFA Jülich, 1980)
- /51/ D. Pines, "Elementary Excitations in Solids"
(W.A. Benjamin, Inc., New York 1964)
- /52/ P. Staib, K. Ulmer, Z.Phys. 219 (1969) 381
- /53/ N.F. Mott, H.S.W. Massey, "The Theory of Atomic
Collisions", (Oxford University Press 1965)
- /54/ H.S.W. Massey, Rev.Mod.Phys. 28 (1956) 199
- /55/ V. Schindler, Dissertation, TUM 1980
- /56/ R. Franchy, Dissertation, TUM 1979
- /57/ P. Staib, U. Dinklage, J.Phys. E: Sci.Instrum. 10
(1977) 914
- /58/ P. Staib, J.Phys. E: Sci.Instrum. 5 (1972) 484
- /59/ D. Menzel, J.C. Fuggle, Surf.Sci. 74 (1978) 321
- /60/ F.P. Larkins, At.Data Nucl.Data Tables 20 (1977) 311
- /61/ E.J. McGuire, Phys.Rev. A9 (1974) 1840
- /62/ K.J. Rawlings, B.J. Hopkins, S.D. Faulias,
J.Electron Spectr. 18 (1980) 213
- /63/ N.R. Avery, J.Electron Spectr. 15 (1979) 207
- /64/ N.R. Avery, Solid State Commun. 23 (1977) 777
- /65/ P.E. Luscher, Surf.Sci. 66 (1977) 167
- /66/ E.J. Scheibner, L.N. Tharp, Surf.Sci. 8 (1967) 247
- /67/ J.M. Burkstrand et al., Surf.Sci. 29 (1972) 663
- /68/ S.P. Withrow et al., J.Vac.15 (1978) 511
- /69/ P.E. Luscher, J.Vac.Sci. 12 (1975) 353
- /70/ C. Wang, R. Gomer, Surf.Sci. 90 (1979) 10

- /71/ Ch. Steinbrüchl, R. Gomer, Surf.Sci. 67 (1977) 21
- /72/ A. Adnot, J.D. Carette, Surf.Sci. 75 (1978) 109
- /73/ W. Heiland, W. Englert, E. Taglauer, J.Vac.Sci.
15 (1978) 419
- /74/ E. Umbach, J.C. Fuggle und D. Menzel,
J.Electron.Spectrosc. 10 (1977) 15
- /75/ D. Menzel "Desorption Phenomena" in: Topics in
Applied Physics, Hrsg. R. Gomer, (Springer-Verlag
Berlin 1975) und Rererenzen darin
- /76/ E. Umbach, Dissertation, TUM 1980
- /77/ M.A. Chesters, B.J. Hopkins, R.I. Winter,
Surf.Sci. 59 (1976) 46
- /78/ D. Menzel, Surf.Sci. 47 (1975) 370
- /79/ E.W.Plummer, W.R. Salaneck, J.S. Miller,
Phys.Rev. B18 (1978) 1673
- /80/ W.E. Moddeman et al., J.Chem.Phys. 55 (1971)
- /81/ H. Ågren, H. Siegbahn, Chem.Phys.Lett. 72 (1980) 498
- /82/ T.V. Vorburger, D.R. Sandstrom, B.J. Waclawski,
J.Vac.Sci. Technol. 13 (1976) 287
- /83/ D. Menzel, R. Gomer, J.Chem.Phys. 41 (1964) 3311
- /84/ P.A. Redhead, Canad.J.Phys. 42 (1964) 886
- /85/ R. Franchy, D. Menzel, Phys.Rev.Lett. 43 (1978) 865
- /86/ M.L. Knotek, P.J. Feibelman, Phys.Rev.Lett. 40
(1979) 964
- /87/ E. Umbach, Diplomarbeit, TUM 1975
- /88/ H. Körber, W. Mehlhorn, Z.Physik 191 (1966) 217
- /89/ G. McElhiney, J. Pritchard, Surf.Sci. 60 (1976) 397
- /90/ J. Küppers, Surf.Sci. 36 (1973) 53
- /91/ F.P. Netzer, R.A. Wille, J.A.D. Mettew,
Solid State Commun. 21 (1977) 97
- /92/ P. Hesse, P. Staib, D. Menzel, Appl.Phys. 18 (1979) 227

- /93/ K. Hermann, P.S. Bagus, Phys.Rev. B 16 (1977) 4195
- /94/ P.S. Bagus, C.R. Brundle, K. Hermann, D. Menzel,
J.Electron.Spectrosc. 20, (1980) 253
- /95/ A.M. Bradshaw, D. Menzel, M. Steinkilberg,
Chem.Phys.Lett. 28 (1979) 516
- /96/ M. Steinkilberg, Dissertation, TUM (1977)
- /97/ H. Froitzheim, H. Ibach, S. Lehwald, Surf.Sci.
63 (1977) 56
- /98/ J.C. Fuggle, D. Menzel, Vac.-Tech. 27 (1977) 130
- /99/ J.C. Fuggle, D. Menzel, Surf.Sci. 79 (1979) 1
- /100/ E. Umbach, A. Schichl, D. Menzel, Solid State
Commun. 36 (1980) 93
- /101/ W. Ho, R.F. Willis, E.W. Plummer, Surf.Sci. 95
(1980) 171
- /102/ J.C. Fuggle, D. Menzel, in Proc. 7th JVC and 3rd
JCSS Wien (1977), S. 1003
- /103/ B.E. Nieuwenhuys, Surf.Sci. 105 (1981) 505
- /104/ F.A. Cotton, G. Wilkinson, "Anorganische Chemie"
(Verlag Chemie, 1974)
- /105/ J.C. Fuggle, E. Umbach, D. Menzel, Solid State
Commun. 27 (1978) 65
- /106/ K. Siegbahn et al., Molecular Photoelectron
Spectroscopy, (Wiley-Interscience, London, 1970)
- /107/ T.E. Madey, J.T. Yates, J.Vac.Sci.Techn. 8 (1971) 525
- /108/ K. Kunimori et al., Surf.Sci. 54 (1976) 525
- /109/ B. Feuerbacher, M.R. Adriaens, Surf.Sci. 45 (1974) 553
- /110/ E. Umbach et al., Surf.Sci. 88 (1979) 65

- /111/ P. Feulner, Dissertation, TUM 1980
- /112/ M. Nishijima, K. Fujiwara, Solid State Comm.
24 (1977) 101
- /113/ R.I. Masel et al., Surf.Sci. 79 (1979) 26
- /114/ M. Sato, Surf.Sci. 95 (1980) 269
- /115/ K.J. Rawlings, Surf.Sci. 99 (1980) 507
- /116/ P.E. Luscher, F.M. Probst, J.Vac.Sci. 14 (1977) 400
- /117/ A.M. Bradshaw, D. Menzel, M. Steinkilberg,
Discuss. Faraday Soc. 58 (1974) 46

Allen, die das Zustandekommen dieser Arbeit ermöglicht haben, möchte ich danken; vor allem

Herrn Prof. Dr. Menzel für die Themenstellung und sein wohlwollendes Interesse an der Arbeit

Herrn Dr. Staib für die physikalischen und technischen Ratschläge, die Unterstützung bei der Durchführung der Messungen sowie für das stets freundliche Arbeitsklima

Herrn Dr. Vernickel und Herrn Dr. Behrisch für die großzügige Förderung im Rahmen des Projekts Plasma-Wand-Wechselwirkung (PWW)

Herrn Roppelt, Herrn Holzer und Herrn Hunger für die technische Hilfe beim Aufbau des Experiments

Frau Kraus, Frau Sombach und Frl. Hirschinger für ihre Sorgfalt und Geduld beim Schreiben des Textes und der Anfertigung der Zeichnungen

den Doktoranden der PWW und des Instituts E 20 der Technischen Universität München für ihre Diskussionsfreudigkeit und Hilfsbereitschaft

sowie allen Mitarbeitern der PWW für die angenehme Atmosphäre in der Abteilung.