

Feld-Ionen-Mikroskopie und Feld-Elektronen-Energie-Spektroskopie aluminiumoxid-getragener Partikel

von Diplom-Physiker
Alexander Körper
aus Berlin

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr. Erwin Sedlmayr

Gutachter: Prof. Dr. Mario Dähne

Gutachter: Prof. Dr. Hans-Joachim Freund

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12. November 2003

Berlin 2003

D 83

0.1. Anstelle einer Widmung

Der inhaltlich wohl bekannteste Abschnitt eines populären Buches lautet:

„Alright,‘ said Deep Thought. ,The Answer to the Great Question...‘

,Yes ...!’

,Of Life, the Universe and Everything ...‘ said Deep Thought.

,Yes ...!’

,Is ...‘ said Deep Thought, and paused.

,Yes ...!’

,Is ...‘

,Yes ...!!!...?’

,Forty-two,‘ said Deep Thought, with infinite majesty and calm.“ [1]

In einem anderen Welt-Bestseller findet sich folgende Stelle:

„Alle Glieder von Abraham bis zu David sind vierzehn Glieder. Von David bis zur babylonischen Gefangenschaft sind vierzehn Glieder. Von der babylonischen Gefangenschaft bis zu Christus sind vierzehn Glieder.“ [2]

Wenn man das zusammenfasst, erhält man: „Alle Glieder von Abraham bis (...) zu Christus sind“ zusammen 42 Glieder.

0.2. Danksagung

„The number of people responsible for the genesis of any piece of research or writing is probably much larger than they or the author realize.“ [3]

Deswegen möchte ich folgenden Personen stellvertretend für alle Beteiligten danken:

- Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Freund dafür, unter ausgezeichneten Bedingungen am Fritz-Haber-Institut selbstständig forschen zu dürfen, und für die Bereitschaft, als Gutachter dieser Arbeit zu fungieren;
- Herrn Prof. Dr. Mario Dähne für die Bereitschaft, als Gutachter dieser Arbeit zu fungieren;
- Herrn Prof. Dr. Erwin Sedlmayr für die Bereitschaft, den Vorsitz im Promotionsausschuß zu führen;
- Herrn Priv.-Doz. Dr. Norbert Ernst für die engagierte Betreuung meiner Arbeit und zahlreiche wissenschaftliche Gespräche;
- Herrn Georg Bozdech für die gute Zusammenarbeit, die Einarbeitung in die Bedienung der Apparatur und die ständige Hilfsbereitschaft bei kleineren und größeren Problemen an der Apparatur;
- Herrn Dr. Thorsten Klüner für die umfangreichen Berechnungen von Zustandsdichten zum Vergleich mit meinen Ergebnissen;
- den Herren Dipl.-Phys. Stefan Borowski und Dipl.-Phys. Wolfgang Benten für das freundschaftliche Miteinander im gemeinsamen Büro;
- den übrigen Kollegen der Abteilung Chemische Physik (CP) für das angenehme Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft;
- meiner Frau und meiner Tochter für die Geduld und Nachsicht, wenn es abends etwas später wurde;
- den Korrekturleser(inne)n für die geopferte Zeit und die vielfältigen (und teilweise notwendigen) Verbesserungsvorschläge.

0.3. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Dissertation

- selbstständig und
- ohne unerlaubte Hilfe

angefertigt habe.

Berlin, den 23. Juni 2003,

Alexander Körper

0.4. Vorwort

Der Wunsch, im Anschluß an meine Diplomarbeit [4] weiterhin auf dem Gebiet der Mikroskopie im weitesten Sinne zu experimentieren, führte mich in die Arbeitsgruppe Feld-Ionen-Mikroskopie der Abteilung Chemische Physik am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft (MPG).

Das Fritz-Haber-Institut (FHI) ist seit seiner Gründung im Jahre 1911 als „Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie“ auf dem Gebiet der physikalischen Chemie tätig. Nach dem Zweiten Weltkrieg wurde es zusammen mit anderen ehemaligen Kaiser-Wilhelm-Instituten Teil der „Deutschen Forschungshochschule Berlin-Dahlem“, bevor es 1953 nach seinem ersten Direktor Fritz Haber benannt in die Max-Planck-Gesellschaft eingegliedert wurde.

Fritz Haber war den Gründern aufgrund seiner bis dahin durchgeführten Arbeiten, z. B. zur Ammoniak-Synthese, am geeignetsten erschienen, um das mit der Gründung verbundene Ziel zu erreichen, die (auch damals) als weltweit führend angesehene deutsche chemische Industrie voranzubringen.

Heutzutage liegt der Forschungsschwerpunkt des FHI auf der Erforschung der Katalyse, insbesondere durch Untersuchungen von Oberflächen und Grenzflächen sowie Reaktionen an diesen.

In der Abteilung Chemische Physik (CP) werden dazu zahlreiche Experimente mit zum Teil sehr unterschiedlichen Fragestellungen am Modellsystem der Abteilung durchgeführt, das sich kurz als „Metall-Deponate auf wohldefinierten Oxiden“ beschreiben läßt.

Die Untersuchung dieses relativ speziellen Modellsystems steckt noch in den Kinderschuhen, ist jedoch sehr lohnenswert, da die zu erzielenden Erkenntnisse das Verständnis eines weiten Themenbereichs wesentlich beeinflussen, z. B. Auto-Abgas-Katalysator, Herstellung künstlicher Nasen („Wie bringe ich einem Computer/Roboter das Riechen bei?“), magnetische Speichermedien und Herstellung von Buntglas (beispielsweise für mittelalterliche Kirchenfenster) [5].

Die sich mir zu Beginn stellende spezielle Frage war: Läßt sich mit Hilfe der im Feld-Ionen-Mikroskop erzielten atomaren Auflösung die Diffusion eines einzelnen Adatoms auf einer Oxidoberfläche verfolgen, wobei man zusätzlich aus der grafischen Darstellung der Bindungsplätze Rückschlüsse auf die Struktur des Oxids ziehen kann?

Noch ein kurzes Wort zum Feld-Ionen-Mikroskop (FIM): Erwin W. Müller entwickelte 1951 am FHI (s. o.) aus dem bereits 1936 ebenfalls von ihm erfundenen Feld-Elektronen-Mikroskop (FEM) das FIM, indem er das angelegte elektrische Feld einfach umpolte [6]. Damit erzeugte er am FHI (s. o.) als Erster in der Welt Feld-Ionen-Bilder. Diese Arbeit zeigt die vorerst letzten am FHI aufgenommenen Bilder dieser Art (siehe Kapitel 8.2.).

0.5. Abstract

This work presents investigations on dynamic and electronic properties of platinum, palladium and iridium particles adsorbed on a thin, well-ordered alumina film grown on NiAl (110) and on clean NiAl (110) respectively. Experimental methods are field ion microscopy and field electron energy spectroscopy. In detail, the following results have been obtained:

- On both surfaces, NiAl (110) and Al₂O₃ / NiAl (110), the activation energy of surface diffusion of individual Pt adatoms has been determined: 0,48 eV and 0,29 eV respectively.
- Field electron energy spectra measured for particles adsorbed on the alumina film show a second, low-energy peak caused by resonant tunneling reflecting the local density of electronic states of the adsorbed particles. From analyses of a series of such spectra, conclusions can be drawn on the nucleation behaviour.

0.6. Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden dynamische und elektronische Eigenschaften adsorbierter Partikel aus Platin, Palladium und Iridium auf einem auf NiAl (110) hergestellten, dünnen, wohlgeordneten Aluminiumoxidfilm bzw. auf reinem NiAl (110) untersucht. Untersuchungsmethoden sind die Feld-Ionen-Mikroskopie und die Feld-Elektronen-Energie-Spektroskopie. Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- Auf beiden Oberflächen, NiAl (110) und Al₂O₃ / NiAl (110), wurde die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion einzelner Pt-Adatome bestimmt: 0.48 eV bzw. 0.29 eV.
- Feld-Elektronen-Energie-Spektren mit adsorbierten Partikeln auf dem Aluminiumoxidfilm zeigen einen durch resonantes Tunneln hervorgerufenen zweiten, niederenergetischen Peak, der die lokale elektronische Zustandsdichte der adsorbierten Partikel widerspiegelt. Analysen einer Serie solcher Spektren lassen Rückschlüsse auf das Nukleationsverhalten zu.

0.7. Inhaltsverzeichnis

0.1. Anstelle einer Widmung	iii
0.2. Danksagung	iv
0.3. Eidesstattliche Erklärung	v
0.4. Vorwort.....	vi
0.5. Abstract.....	viii
0.6. Kurzfassung	viii
0.7. Inhaltsverzeichnis	ix
0.8. Weitere Verzeichnisse	xiii
0.8.1. Abkürzungsverzeichnis	xiii
0.8.1.1. Methoden und Instrumente, wissenschaftliche Abkürzungen	xiii
0.8.1.2. Institutionen	xiii
0.8.1.3. Firmen und Produkte	xiv
0.8.2. Verzeichnis physikalischer Symbole	xiv
0.8.2.1. Verzeichnis physikalischer Größen	xiv
0.8.2.2. Verzeichnis physikalischer Konstanten	xvi
0.8.3. Abbildungsverzeichnis	xvii
0.8.4. Tabellenverzeichnis	xix
1. Einleitung	1
1.1. Anmerkungen zu Methoden.....	2
1.1.1. Feld-Ionen-Mikroskopie	2
1.1.2. Sondenlochtechnik	5
1.2. Eigenschaften des Modellsystems	6
1.2.1. Vereinfachtes Katalysator-Modell	6
1.2.2. Al ₂ O ₃ -Film auf NiAl (110)	7
1.2.3. NiAl	8
2. Grundlagen	11
2.1. Feldemission.....	11
2.1.1. Qualitative Beschreibung.....	12
2.1.1.1. Freie-Elektronen-Gas-Näherung	12
2.1.1.2. Tunneleffekt.....	13
2.1.2. Theorie	15
2.1.2.1. Vorbemerkungen	15
2.1.2.2. Feldemissionsstromdichte	16
2.1.2.3. Versorgungsfunktion.....	18
2.1.2.4. Durchtrittswahrscheinlichkeit	19
2.1.2.5. Fowler-Nordheim-Gleichung.....	23
2.1.2.6. Beiträge zum Emissionsstrom durch d-Elektronen.....	25

2.1.2.7. Bestimmung der Austrittsarbeit aus Strom-Spannungs-Messungen.....	26
2.1.2.8. Zahlenwerte der Konstanten	28
2.1.3. Feld-Elektronen-Mikroskop	29
2.1.3.1. Prinzip des FEMs	29
2.1.3.2. Austrittsarbeit, Smoluchowski-Effekt	30
2.1.3.3. Vergrößerung im FEM	33
2.1.3.4. Auflösungsvermögen des FEMs.....	33
2.1.4. Feld-Elektronen-Energie-Spektroskopie	34
2.1.4.1. Energieverteilungen.....	34
2.1.4.2. Transmission des Energie-Ansalyators	36
2.1.4.3. Verstärkung durch resonantes Tunneln, Enhancement-Analyse	37
2.2. Feld-Ionen-Mikroskopie	40
2.2.1. Prinzip des FIMs	40
2.2.2. Ionisierung des Bildgases	41
2.2.3. Feldverdampfung und Felddesorption	43
2.2.4. Vergrößerung im FIM.....	44
2.2.5. Auflösungsvermögen des FIMs	44
2.2.6. Arbeitsbereich des FIMs	45
2.3. Oberflächen-Diffusion	47
2.3.1. Random-Walk-Modell, Diffusionskoeffizient	47
2.3.2. Aktivierungsenergie aus Diffusionsexperimenten	49
2.3.3. Monte-Carlo-Simulationen	50
3. Aufbau	53
3.1. Gesamtapparatur	53
3.2. Der Rezipient	56
3.2.1. Der Kühlfinger.....	57
3.2.1.1. Aufgaben und Anforderungen	57
3.2.1.2. Kühlung	57
3.2.1.3. Elektrische Versorgung	58
3.2.1.4. Kupferblock und Spitze.....	58
3.2.1.5. Verstellmöglichkeiten.....	60
3.2.2. Bildverarbeitung (FIM / FEM).....	60
3.2.2.1. Gegenelektrode	60
3.2.2.2. Mikrokanalplatte	60
3.2.2.3. Leuchtschirm	61
3.2.2.4. Spiegel und Restlichtkamera	62
3.2.3. Elektronenoptik (FEES)	62
3.2.3.1. Voraussetzung: Sondenlochtechnik	62
3.2.3.2. Elektronenoptische Komponenten.....	62
3.2.3.3. „FIM-Linse“	63
3.2.3.4. „Scheiben-Linse“	63

3.2.4. Der Verdampfer	63
3.2.4.1. Beschreibung des Gerätes	63
3.2.4.2. Definition der Mengen-Äquivalenz-Ladung (MÄL).....	65
3.3. Der Analysator	66
3.3.1. Die Rohrlinse	66
3.3.2. Der Halbkugel-Analysator.....	67
3.3.3. Massenspektrometer	67
3.4. Die beiden Gasbahnhöfe	67
3.4.1. Gasbahnhof 1	68
3.4.2. Gasbahnhof 2	68
4. Vorbereitung der Experimente	69
4.1. Präparation des NiAl-Kristalls	69
4.1.1. Präparation in Luft	69
4.1.2. Präparation im Vakuum	70
4.2. Justierung der Aufdampfposition	71
4.2.1. Platin.....	72
4.2.2. Palladium.....	72
4.2.3. Iridium.....	72
4.3. Oxidation der NiAl-(110)-Fläche	73
5. Ergebnisse und Diskussion.....	75
5.1. Austrittsarbeit von Al ₂ O ₃ / NiAl (110)	75
5.1.1. Bestimmung aus Experimenten	76
5.1.2. Literaturwerte.....	79
5.1.3. Diskussion	80
5.2. Oberflächen-Diffusion (FIM)	83
5.2.1. Pt / NiAl (110)	84
5.2.2. Pt / Al ₂ O ₃ / NiAl (110).....	90
5.2.2.1. Ergebnis	90
5.2.2.2. Literaturwert.....	94
5.2.2.3. Monte-Carlo-Simulationen.....	95
5.2.3. Pd / Al ₂ O ₃ / NiAl (110).....	98
5.3. Spektroskopie elektronischer Eigenschaften (FEES).....	99
5.3.1. Allgemeines	100
5.3.1.1. Oxidation und Fermi-Energie.....	100
5.3.1.2. Oxide auf anderen Facetten	101
5.3.1.3. Ortsempfindlichkeit der FEES	103
5.3.2. Adsorbierte Partikel auf NiAl (110).....	105
5.3.2.1. Palladium / NiAl (110).....	105
5.3.2.2. Platin / NiAl (110).....	108

5.3.2.3. Beeinflussung des Intensitätsmaximums	110
5.3.3. Adsorbierte Partikel auf Al ₂ O ₃ / NiAl (110)	111
5.3.3.1. Palladium / Al ₂ O ₃ / NiAl (110)	111
5.3.3.2. Platin / Al ₂ O ₃ / NiAl (110)	117
5.3.3.3. Iridium / Al ₂ O ₃ / NiAl (110)	123
5.3.4. Rechnungen zur Simulation der Zustandsdichten	125
5.3.4.1. Modell / Systematik der Rechnungen	125
5.3.4.2. Totale Zustandsdichten	127
5.3.4.3. Lage der Fermi-Kante	129
5.3.4.4. Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen	130
6. Zusammenfassung	133
6.1. Austrittsarbeit	133
6.2. Diffusion	133
6.3. Spektroskopie	134
7. Ausblick	137
8. Anhang	139
8.1. Historisches zur Feldemission	139
8.1.1. Vorläufer	139
8.1.2. Lilienfeld et al.	140
8.1.3. Millikan et al.	141
8.2. Erste und letzte FIM-Bilder am FHI	141
8.3. Langsam variierende Funktionen $v(y)$, $t(y)$ und $s(y)$	143
9. Literatur	145
10. Vorträge, Poster, Publikationen	153
11. Lebenslauf	154

0.8. Weitere Verzeichnisse

0.8.1. Abkürzungsverzeichnis

0.8.1.1. Methoden und Instrumente, wissenschaftliche Abkürzungen

DFT	Dichte-Funktional-Theorie
FD	Felddesorption
FE-	Feldemissions- / Feld-Elektronen-
FEE-	Feld-Elektronen-Energie-
FEES	Feld-Elektronen-Energie-Spektroskopie
FEM	Feld-Elektronen-Mikroskop(ie)
FEV	Feldverdampfung
FIM	Feld-Ionen-Mikroskop(ie)
FN-	Fowler-Nordheim-
GGA	Generalized Gradient Approximation
IUM	Strom-Spannungs-Messung
LB	Leitungsband
RMS	Root Mean Square
SEM	Raster-Elektronen-Mikroskop(ie)
STM	Raster-Tunnel-Mikroskop(ie)
TED	Gesamtenergie-Verteilung
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
VB	Valenzband
WKB-	Wentzel-Kramers-Brillouin-

0.8.1.2. Institutionen

CP	Abteilung Chemische Physik des FHI
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
FHI	Fritz-Haber-Institut der MPG
KWI	Kaiser-Wilhelm-Institut
MPG	Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e. V.

0.8.1.3. Firmen und Produkte

Compaq	Compaq Computer Corporation, gegründet 1982, abgeleitet von COMPATibility & Quality, 2002 fusioniert mit HP
DEC	Digital Equipment Corporation, gegründet 1957, 1998 übernommen von Compaq
ESCALAB	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis – LABoratory
HP	Hewlett-Packard Company, gegründet 1939, abgeleitet von den Namen der Gründer Bill Hewlett und Dave Packard
PDP	Programmable Data Processor (Neuschöpfung eines Begriffs für einen für die damaligen Verhältnisse kleinen Computer unter Vermeidung des Wortes „Computer“)
TVGS	Abteilung VGS der Thermo-Gruppe
VG	Vacuum Generators
VGS	VG Scientific

0.8.2. Verzeichnis physikalischer Symbole

0.8.2.1. Verzeichnis physikalischer Größen

Symbol	Einheit	Bedeutung	Hinweise
β	1/Å	geometrischer Korrekturfaktor (Feldstärke \leftrightarrow Spannung)	Kapitel 2.1.2.6
Φ	eV	Austrittsarbeit	Kapitel 2.1.3.2
ρ	1	geometrischer Korrekturfaktor (Vergrößerung)	Kapitel 2.1.3.3 bzw. 2.2.4
ψ, Ψ		Wellenfunktion	
a, b	Å	Gitterkonstanten	
a_T, b_T		Hilfsfunktionen zur Taylor-Entwicklung von D_e	Kapitel 2.1.2.4
D_e	1	Durchtrittswahrscheinlichkeit	Kapitel 2.1.2.4
D_D	cm ² /s	Diffusionskoeffizient	Kapitel 2.3.1
E, W	eV	Totale (E), normale (W) Energien	
E_D	eV	Diffusions-Aktivierungsenergie	Kapitel 2.3.1
E_F	eV	Fermi-Energie	
E_S	eV	Schottky-Absenkung	
E_{vak}	eV	Vakuum-Energie	

ΔE	eV	Halbwertsbreite des Analysator-Auflösungsvermögens	Kapitel 2.1.4.2
$f(E, T)$	1	Fermi-Verteilung	
F	V/Å	Elektrische Feldstärke	
F_{BIF}	V/Å	Beste Abbildungsfeldstärke	best image field
F_{FEV}	V/Å	Verdampfungsfeldstärke	field evaporation
G(E)	1/eV	Analysator-Transmission	Kapitel 2.1.4.2
H		Hamilton-Operator	
I		(differenzieller) Elektronenstrom	
J	A/m ²	Stromdichte	
l	nm	elementare Diffusionslänge	Kapitel 2.3.1
m	1	Dimensionalität	Kapitel 2.3.1
m_{ED}	1/eV	Steigung des niederenergetischen Anstiegs einer FE-Verteilung	Kapitel 2.1.2.6
m_{FN}	V	Steigung der I-U-Kennlinie in Fowler-Nordheim-Darstellung	Kapitel 2.1.2.6
M	1	Vergrößerung	Kapitel 2.1.3.3 bzw. 2.2.4
MÄL	nAs	Mengen-Äquivalenz-Ladung	Definition: Kapitel 3.2.4.2
n	1	Symmetriefaktor	Kapitel 2.3.1
N_D	1	Zahl der Sprünge	Kapitel 2.3.1
N_e		Versorgungsfunktion	Kapitel 2.1.2.3
P		Berechnete Energie-Verteilung	Kapitel 2.1.2
Q	1	Hilfsfunktion zur Berechnung von D_e	Kapitel 2.1.2.4
r_D	nm	Verrückung eines Teilchens bei der Diffusion	Kapitel 2.3.1
r	nm	(Lokaler) Radius der Spitze	
R_D		Einzel-Sprungrate	Kapitel 2.3.1
R_{SL}	cm	Abstand zwischen Spitze und Leuchtschirm	
R(E)	1	Enhancement	Kapitel 2.1.4.3
s(y)	1	Hilfsfunktion	Kapitel 2.1.2.4, 2.1.2.6, 8.3
S_{FN}		Steigung im Fowler-Nordheim-Plot (Theorie)	Kapitel 2.1.2.6
t(y)	1	Hilfsfunktion	Kapitel 2.1.2.4, 2.1.2.6, 8.3

T_E	K	Diffusionseinsatz-Temperatur	Kapitel 2.3.2
U_{Sp}	V	Spannung an der Spitze	
U_{GE}	V	Spannung an der Gegenelektrode	
v_{tan}	m/s	tangentiale Geschwindigkeitskomponente	Kapitel 2.1.3.4
$v(y)$	1	Hilfsfunktion	Kapitel 2.1.2.4, 2.1.2.6, 8.3
V	eV	Elektronisches Potenzial / Potenzielle elektronische Energie	
V_{BK}	eV	Bildkraft-Potenzial	
y	1	Parameter der Hilfsfunktionen $s(y)$, $t(y)$ und $v(y)$	Kapitel 2.1.2.4, 8.3
z		Kartesische Koordinate senkrecht zur Oberfläche	

Tabelle 1: Physikalische Größen

0.8.2.2. Verzeichnis physikalischer Konstanten

Symbol	Bedeutung	Definition	Wert(e)
ϵ_0	elektrische Feldkonstante		$8,8541 \cdot 10^{-12} \text{ F / m}$
κ	Fowler-Nordheim-Konstante	Kapitel 2.1.2.1	Kapitel 2.1.2.8
κ_e	SI-Größen-Vorfaktor	Kapitel 2.1.2.1	Kapitel 2.1.2.8
c_i	speziell definierte Konstanten, $i = 1 \dots 8$	Kapitel 2.1.2.4, 2.1.2.5, 2.1.2.6, 8.1.3	Kapitel 2.1.2.8
e	(positive) Elementarladung		$1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
h, \hbar	Plancksches Wirkungsquantum	$\hbar = h / 2\pi$	$h = 6,6260 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
k	Boltzmann-Konstante		$1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J / K}$
m_e	Ruhemasse des Elektrons		$9,1093 \cdot 10^{-34} \text{ kg}$

Tabelle 2: Physikalische Konstanten

0.8.3. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Beispiel eines FIM-Bildes	3
Abbildung 2: Stereografische Projektion eines bcc-Gitters (Abb. VI.2.(a) in [9]).....	4
Abbildung 3: Drei-Komponenten-Modellsystem	6
Abbildung 4: Geometrie des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{NiAl}$ (110)	7
Abbildung 5: Strukturmodell von NiAl (110), von oben betrachtet.....	9
Abbildung 6: Fermi-Verteilung der besetzten Zustände (E_F : Fermi-Energie).....	12
Abbildung 7: Modell des Festkörper-Vakuum-Übergangs.....	13
Abbildung 8: Tunneleffekt bei der Feldemission ($F = 0,3 \text{ V/\AA}$).....	14
Abbildung 9: Zum Überlapp der Wellenfunktionen (Abb. 3 in [26])	20
Abbildung 10: Zur Tunnelwahrscheinlichkeit von d-Elektronen (Abb. 6 in [30]).....	25
Abbildung 11: Prinzip des Feld-Elektronen-Mikroskops.....	29
Abbildung 12: Zum Smoluchowski-Effekt.....	31
Abbildung 13: FEM von NiAl – Helligkeit als umgekehrtes Maß für die Austrittsarbeit	32
Abbildung 14: Zur tangentialen Geschwindigkeitskomponente.....	34
Abbildung 15: Fermi-Verteilung für $T = 45 \text{ K}$	35
Abbildung 16: Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen.....	35
Abbildung 17: Beispiel eines theoretischen FEE-Spektrums	36
Abbildung 18: Verbreiterung einer FEES-Kurve durch den Analysator.....	37
Abbildung 19: Fiktives Beispiel der Verstärkung durch resonantes Tunneln	39
Abbildung 20: Prinzip des Feld-Ionen-Mikroskops (FIM)	40
Abbildung 21: Einelektronenmodell zur Feldionisation eines Gasatoms [9].....	42
Abbildung 22: Verschiedene Mechanismen der Feldionisierung (Abb. 5 in [42]).....	42
Abbildung 23: Arbeitsbereich eines FIMs (Abb. 1.14. in [45])	45
Abbildung 24: Eindimensionale Diffusion eines gebundenen Teilchens (Modell)	48
Abbildung 25: Foto der gesamten Apparatur mit den vier Bereichen.....	53
Abbildung 26: Vakuum-System der Apparatur nach DIN [53].....	54
Abbildung 27: Schematische Darstellung der Apparatur.....	55
Abbildung 28: Einblick in das Innere des Rezipienten – Hauptteile des FIM	56
Abbildung 29: Detailbild - vom Kupferblock zur Spitze.....	59
Abbildung 30: Blick in den Zylinder der Gegenelektrode auf die Mikrokanalplatte	61
Abbildung 31: Der Omicron-Verdampfer EFM 4	64
Abbildung 32: Rohrlinse vor dem Analysator	66
Abbildung 33: Prinzip des elektrochemischen Ätzens.....	69
Abbildung 34: NiAl (110): (a) ohne und (b) mit Platin-Adatomen	72

Abbildung 35: NiAl (110): (a) ohne und (b) mit Palladium-Adatomen	72
Abbildung 36: NiAl (110): (a) ohne und (b) mit Iridium-Adatomen	72
Abbildung 37: Sauerstoff-Adsorption auf NiAl (110) bei 67 K (Abb. 6 in [55]).....	73
Abbildung 38: I (t), abnehmende Spannung, 1. Durchgang	77
Abbildung 39: I (t), abnehmende Spannung, 2. Durchgang	77
Abbildung 40: I-U-Messungen in Fowler-Nordheim-Darstellung für Al ₂ O ₃ / NiAl (110)	78
Abbildung 41: Feld-Elektronen-Energie-Spektrum von Al ₂ O ₃ / NiAl (110).....	78
Abbildung 42: Beispiel einer „site visitation map“ (Abb. 2 in [75])	84
Abbildung 43: „site visitation map“ der Diffusion eines Pt-Atoms auf NiAl (110).....	86
Abbildung 44: Detail aus Abbildung 43 – die besuchten Bindungsplätze	87
Abbildung 45: Diffusionseinsatz von Pt auf NiAl (110) (Abb. 4 in [55])	88
Abbildung 46: Bild-Positionen eines Pt-Atoms	89
Abbildung 47: Pt-Adatom auf Al ₂ O ₃ / NiAl (110) vor und nach Heizen (100 K, 15 s)	90
Abbildung 48: Markiertes Randatom aus Abbildung 47 vor und nach dem Heizen	91
Abbildung 49: Pt-Atom aus Abbildung 47 vor und nach dem Heizen.....	91
Abbildung 50: Bild-Positionen eines diffundierenden Pt-Atoms (Abb. 8 in [55]).....	92
Abbildung 51: Diffusionseinsatz von Platin auf Al ₂ O ₃ im Modell.....	93
Abbildung 52: Struktur des Al ₂ O ₃ -Films auf Al (111) (Abb. 1 in [76])	94
Abbildung 53: Modelloberfläche (Ausschnitt): Bindungsplatz und nächste Nachbarn	95
Abbildung 54: Monte-Carlo-Simulationen mit unterschiedlicher Diffusionstemperatur	96
Abbildung 55: Monte-Carlo-Simulationen mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie	97
Abbildung 56: FEES vor und nach einer Oxidation	100
Abbildung 57: FEES direkt nach Oxidation: Emission von anderen Oxiden	101
Abbildung 58: FEM / FEES des Al ₂ O ₃ -Films: Sondierung von Al ₂ O ₃	103
Abbildung 59: FEM / FEES des Al ₂ O ₃ -Films: Sondierung eines Clusters	104
Abbildung 60: Modell der experimentellen Verhältnisse in Abbildung 58 und Abbildung 59	104
Abbildung 61: FEES von Pd auf NiAl (110) mit zunehmendem Pd-Angebot	105
Abbildung 62: FEE-Spektren zum Versuch mit 1 Pd-Atom unter dem Sondenloch.....	106
Abbildung 63: Ne-FIM-Bilder zum Versuch mit 1 Pd-Atom unter dem Sondenloch	107
Abbildung 64: FEES von Pt auf NiAl (110) mit zunehmendem Pt-Angebot	108
Abbildung 65: FEE-Spektren zum Versuch mit 1 Pt-Atom unter dem Sondenloch.....	109
Abbildung 66: Ne-FIM-Bilder zum Versuch mit 1 Pt-Atom unter dem Sondenloch	109
Abbildung 67: Verstärkung des Intensitätsmaximums durch Adsorbate auf NiAl (110).....	110
Abbildung 68: Zur Abbildungsschwierigkeit von Pd auf Aluminiumoxidfilmen	112
Abbildung 69: FEE-Spektren mit zunehmendem Pd-Angebot (MÄL)	113
Abbildung 70: Enhancement-Daten für die Spektren aus Abbildung 69	114

Abbildung 71: Energie-Schemata bei zunehmendem Pd-Angebot	115
Abbildung 72: FEES zur indirekten Bestätigung der Pt-Diffusionseinsatz-Temperatur.....	117
Abbildung 73: FEE-Spektren mit zunehmendem Pt-Angebot (MÄL)	118
Abbildung 74: Enhancement-Daten für die Spektren aus Abbildung 73	120
Abbildung 75: Normierte Enhancement-Daten für Pt	121
Abbildung 76: Energie-Schemata bei zunehmendem Pt-Angebot	122
Abbildung 77: FEE-Spektrum vor und nach Bedampfung mit Iridium (480 nAs)	123
Abbildung 78: FEE-Spektrum vor und nach Bedampfung mit Iridium (1200 nAs)	124
Abbildung 79: Totale Zustandsdichten der sechs Systeme	127
Abbildung 80: Totale Zustandsdichten mit korrigierter Energieskala	128
Abbildung 81: Totale Zustandsdichten, 0 eV = Fermi-Kante von NiAl	129
Abbildung 82: Zustandsdichten im Bereich der gemessenen Spektren.....	130
Abbildung 83: Erstes von Müller veröffentlichtes FIM-Bild (Abb. 3 in [6])	142
Abbildung 84: Eins der letzten FIM-Bilder am FHI	142

0.8.4. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Physikalische Größen.....	xvi
Tabelle 2: Physikalische Konstanten.....	xvi
Tabelle 3: Einige Eigenschaften von Aluminium, Nickel und Nickel-Aluminium.....	8
Tabelle 4: Zum Smoluchowski-Effekt.....	32
Tabelle 5: Charakteristische Parameter-Werte für Feld-Ionen-Mikroskopie	45
Tabelle 6: Zahl der auf NiAl (110) nachgewiesenen Pd-Atome für verschiedene MÄL	65
Tabelle 7: Diffusionsparameter der Pt-Diffusion auf NiAl (110).....	85
Tabelle 8: Parameter für die Simulationsergebnisse in Abbildung 54.....	96
Tabelle 9: Parameter für die Simulationsergebnisse in Abbildung 55.....	97
Tabelle 10: Aktivierungsenergien der Pt-Oberflächendiffusion	133

1. Einleitung

Das Einsatzgebiet der im Rahmen der Katalyse-Forschung am FHI als Forschungsobjekt eingesetzten oxidgetragenen Metalldeponate reicht weit über die Katalyse hinaus [5]. Trotz dieses großen Interesses an solchen Systemen sind die Erkenntnisse über die geometrischen, elektronischen und chemischen Eigenschaften sowie deren genaues Zusammenspiel bisher eher als gering zu bezeichnen.

Einer der Untersuchungsansätze beschäftigt sich mit der Frage, wie sich diese Eigenschaften beim Übergang von oxidgetragenen Atomen zu oxidgetragenen Clustern, also quasi bei der Entstehung oxidgetragener Metalldeponate, verändern.

Wichtig für das Verständnis des Wachstums solcher Nano-Cluster ist in diesem Zusammenhang die Bestimmung der Beweglichkeit einzelner oxidgetragener Adatome, die bisher weder mit dem STM noch mit anderen Methoden gelungen ist. Außerdem war es zu Beginn meiner Arbeit noch nicht geglückt, die Oberfläche des Aluminiumoxidfilms abzubilden bzw. die Anordnung der Oberflächenatome zu bestimmen. Daher war das Ziel im ersten Teil meiner Arbeit, im Feld-Ionen-Mikroskop durch Diffusionsexperimente an einzelnen Adatomen auf einer Aluminiumoxidoberfläche möglichst sowohl die Beweglichkeit dieser Adatome als auch die Oberflächenstruktur des Oxidfilms näher zu bestimmen.

Durch die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften einer großen Zahl oxidgetragener Partikel (sog. Ensemble) hat man, abgesehen von den direkt gewonnenen Erkenntnissen, in gewissen Fällen die Möglichkeit, in Kombination mit anderen Ergebnissen Rückschlüsse auf die Geometrie der Partikel bzw. deren Beweglichkeit ziehen zu können [7]. Die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften einzelner oxidgetragener Adatome wurde kürzlich im STM bzw. mit STS von Nilius [8] erfolgreich durchgeführt, der aber auch den Einfluß der Methode (z. B. elektronische Zustandsdichte der STM-Spitze) zu berücksichtigen hat. Im zweiten Teil meiner Arbeit wandte ich mich einer alternativen Methode, nämlich der Feld-Elektronen-Energie-Spektroskopie, zu, um zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften oxidgetragener Partikel beizutragen.

Hauptsächlich während der anschließenden Schreibphase führte Dr. T. Klüner, Gruppenleiter der Theorie-Gruppe der Abteilung CP, Berechnungen von

elektronischen Zustandsdichten der von mir spektroskopierten Systeme durch, so dass ich einen gewissen Vergleich anstellen konnte.

Schon aus diesem kurzen Überblick wird deutlich, dass in dieser Arbeit diverse Grundlagen und experimentelle Vorgehensweisen erwähnt werden sollten, z. B. zur Feld-Elektronen-Energie-Spektroskopie (FEES) oder zur Diffusion eines Atoms auf einer NiAl-(110)-Oberfläche. Zusätzlich zu diesen „reinen“ Grundlagen (Kapitel 2) bzw. experimentellen Vorbereitungen (Kapitel 4) und dem Aufbau der Apparatur (Kapitel 3) möchte ich ein paar Punkte, die mir wichtig erscheinen, zu bestimmten Methoden vorstellen und die wichtigsten geometrischen Eigenschaften des Systems Al_2O_3 / NiAl (110) wiedergeben. Diese Ergänzungen erscheinen in den nachfolgenden beiden Unterkapiteln. Der weitere Aufbau meiner Dissertation (ab Kapitel 5: Ergebnisse und Diskussion) ist so gestaltet, dass ich an dieser Stelle auf nähere Ausführungen verzichte.

1.1. Anmerkungen zu Methoden

1.1.1. Feld-Ionen-Mikroskopie

Die Feld-Ionen-Mikroskopie als Instrument der Oberflächenforschung befindet sich, unter anderem bedingt durch die Erfindung des STM, auf dem Rückzug (In den Materialwissenschaften, wie z. B. der Metallphysik, spielt die FIM-Atomsonde für die Nanoanalytik eine wichtigere Rolle als das STM mit seinen Varianten). Daher kann heutzutage angenommen werden, dass nicht jeder Wissenschaftler aus dem Stegreif in der Lage ist, die wesentlichen Inhalte eines FIM-Bildes zu erfassen bzw. ein FIM-Bild zu interpretieren.

Vergleicht man die bekanntesten mikroskopischen Methoden mit atomarer Lateralauflösung (SEM, FIM, STM) miteinander, fällt die relative Unempfindlichkeit des FIM gegenüber mechanischen Schwingungen auf, die es um einiges leichter macht, atomar aufgelöste Oberflächenabbildungen zu erhalten. Andererseits haben die genannten Mikroskopien den Nachteil gemeinsam, dass man die Oberfläche zwar in atomarer Auflösung betrachten, dabei jedoch nicht zwischen verschiedenen Atomsorten unterscheiden kann, da man lediglich Schwarz-Weiß-Bilder erhält (genauge-

nommen Hell-Dunkel-Bilder, die meist schwarz-weiß (SEM, FIM) dargestellt werden). Die in Abbildung 1 (mit einem FIM) abgebildete Spitze könnte demnach statt aus Nickel-Aluminium z. B. auch aus Wolfram bestehen.

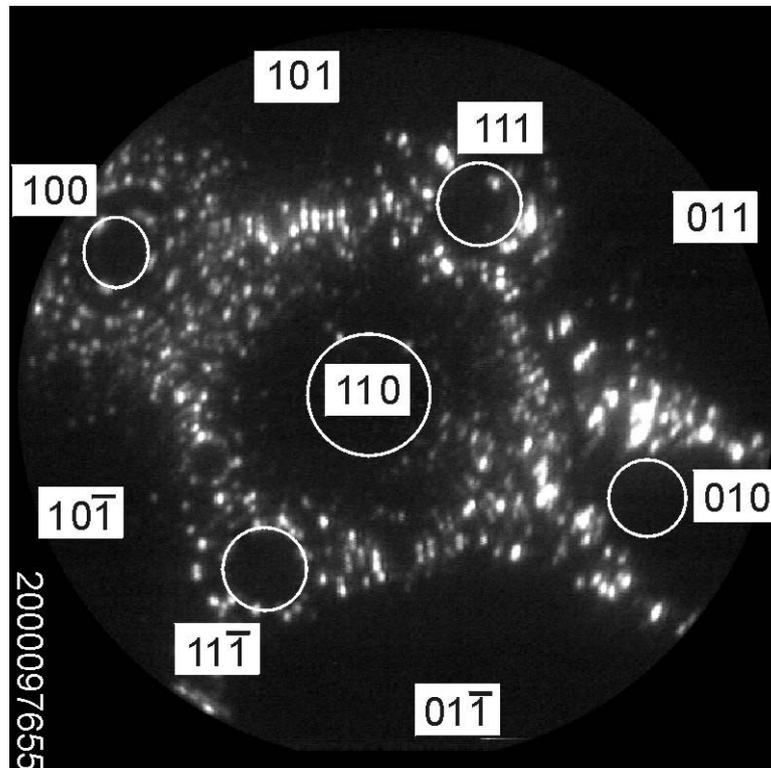


Abbildung 1: Beispiel eines FIM-Bildes

[110]-orientiertes NiAl, Bildgas: Ne, $U_{Sp} = 9,0$ kV, $U_{GE} = -1,3$ kV, $T = 44$ K

Man erkennt deutlich, dass das Bild aus vielen kleinen weißen Punkten besteht. Die schon erwähnte atomare Auflösung legt nahe, dass es sich hierbei um je ein Atom handelt. Schaut man noch genauer hin, kann man, zumindest bei FIM-Bildern wie in Abbildung 1, an diversen Stellen mehr oder weniger geschlossene Anordnungen von Atomketten ausmachen, die ich teilweise durch weiße Kreise hervorgehoben habe. Diese Atomketten bilden den Rand der obersten Atomlage einer Kristallfacette; die zugehörigen Indizes sind im jeweils nächstliegenden weißen Feld angegeben. Außerdem habe ich die Indizes der vier benachbarten $\{110\}$ -Flächen eingetragen, die sich in Abbildung 1 jedoch lediglich als dunkle Bereiche zeigen.

Das Feld-Ionen-Mikroskop ist nahezu ein Punkt-Projektionsmikroskop, das heißt die abzubildende Oberfläche der feinen Nadelspitze wird vergrößert auf den Schirm projiziert. Geometrische Projektionen werden nach der Lage des Projektionspols unterschieden, z. B. radiale / gnomonische Projektion oder orthografische Projektion. Als passendste Beschreibung für Feld-Ionen-Bilder wird die stereografische Projektion verwendet.

Durch Vergleich eines FIM-Bildes mit einer stereografischen Projektion eines kugelförmigen Kristallmodells derselben Struktur kann man daraufhin die Indizes der Kristallebenen bzw. -richtungen den von den Atomketten umschlossenen Flächen im FIM-Bild zuordnen.

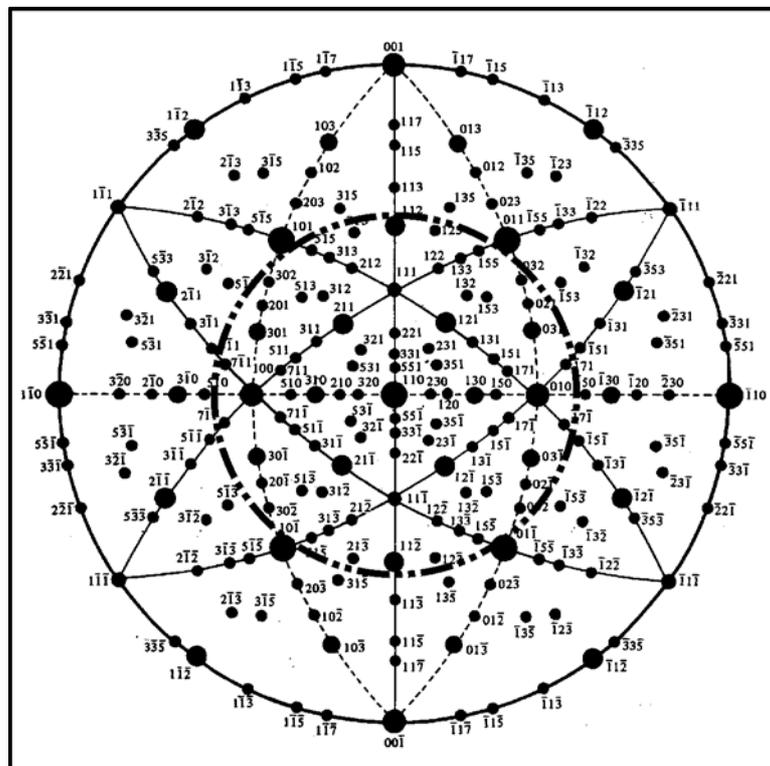


Abbildung 2: Stereografische Projektion eines bcc-Gitters (Abb. VI.2.(a) in [9])

Die stereografische Projektion eines kubisch-raumzentrierten Kristallgitters bzw. eines bcc-Gitters ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Diese ist auch für NiAl anwendbar, da die Cs-Cl-Struktur des NiAl bei Vernachlässigung der unterschiedlichen Atomsorten in eine bcc-Struktur übergeht. Der mit Abbildung 1 zu vergleichende Aus-

schnitt aus dieser Projektion ist mit einer dicken kreisförmigen Strich-Punkt-Linie umrandet, wobei noch eine Drehung um einen Winkel von ca. 30° zu vollziehen ist.

Bei der Interpretation von FIM-Bildern muß man demnach sicherstellen, dass man weiß, um was für Teilchen es sich im jeweiligen Bild handelt. Entsprechend ließen sich die Ergebnisse dieser Arbeit in diesem Sinne anzweifeln. Entkräften lassen sich solche Zweifel im wesentlichen durch zwei Punkte:

- Der Restgasdruck in der evakuierten Kammer war immer besser als $1,0 \times 10^{-11}$ mbar (mal abgesehen von den ca. $1,0 \times 10^{-4}$ mbar reines Neon als Bildgas beim Abbilden), so dass die Adsorption von „Fremd“-Teilchen ziemlich unwahrscheinlich ist.
- Ich habe durch umfangreiche Begleit-Versuche sichergestellt, dass wir wissen, wie die FIM-Bilder aussehen, wenn man die Spitze z. B. nicht bedampft und ansonsten so verfährt, als hätte man Teilchen aufgedampft, so dass wir anhand des Erscheinens von Emissionsflecken in einem bestimmten Bildbereich sicher sagen können, dass es sich um aufgedampfte Teilchen handelt.

1.1.2. Sondenlochtechnik

In der verwendeten Apparatur kommt die sogenannte Sondenlochtechnik zum Einsatz, die erlaubt, durch ein kleines Loch im Schirm (in der Gegenelektrode) des FIM bzw. FEM einen Teilbereich der Spitzenoberfläche zu sondieren, das heißt spektroskopisch zu untersuchen, nämlich genau den Teilbereich, der dort abgebildet würde, wo das Sondenloch sich befindet. Durch Verschieben (und Kippen) der Spitze relativ zum Schirm (zur Gegenelektrode) kann man den sondierten Teilbereich variieren, also letztlich die gesamte relevante Oberfläche des Feldemitters einer besonderen Untersuchung unterwerfen. Abweichend hiervon war in der benutzten Apparatur lediglich ein begrenzter Bereich der Oberfläche zugänglich. Als besondere Untersuchungsmethode wird in dieser Arbeit die Feld-Elektronen-Energie-Spektroskopie eingesetzt, bei der die Zahl der mit einer bestimmten Energie feldemittierten Elektronen über der Energie selber aufgetragen wird (nähere Angaben in Kapitel 2.1.4).

1.2. Eigenschaften des Modellsystems

1.2.1. Vereinfachtes Katalysator-Modell

Die meisten kommerziell verwendeten Katalysatoren sind Oxide, auf denen mikroskopisch kleine Metallpartikel aufgebracht sind. Die in diesem Zusammenhang hauptsächlich eingesetzten Trägeroxide sind SiO_2 und Al_2O_3 : In Auto-Abgas-Katalysatoren z. B. befinden sich kleine Pt- bzw. Rh-Partikel auf einer Grundierung, die im wesentlichen aus Aluminiumoxid besteht [5].

Zur Untersuchung der Eigenschaften von oxidgetragenen metallischen Partikeln ist der Einsatz von elektronenspektroskopischen Methoden unverzichtbar. Weil Oxide jedoch Isolatoren sind, würde man gerne einen dünnen Oxidfilm auf einer Metallunterlage verwenden, dessen Eigenschaften denen eines Oxidkristalls trotzdem so nahe wie möglich kommen. Das in der Katalyse-Forschung häufig verwendete Modellsystem besteht demnach aus drei Komponenten:

1. einer leitfähigen Trägersubstanz, i. a. ein Metall,
2. einem nichtleitenden Oxidfilm, der das Trägermaterial idealerweise vollständig bedeckt und
3. kleinen Partikeln bzw. Clustern aus Elementen (wie z. B. Pd, Pt, Ir), die ganz allgemein Metalle genannt werden, als kleine Cluster jedoch die metallischen Eigenschaften erst zeigen, wenn die Anzahl der Atome größer als ungefähr 10 ist.



*Abbildung 3: Drei-Komponenten-Modellsystem
Komponente 1: Trägersubstanz (Metall), Komponente 2: dünner Film (Oxid),
Komponente 3: (kleine) Cluster/Partikel*

1.2.2. Al₂O₃-Film auf NiAl (110)

Zur Modellierung eines Auto-Abgas-Katalysators wäre es prinzipiell möglich, einen dünnen Aluminiumoxidfilm auf einem Aluminiumkristall herzustellen. Jedoch besitzt dieser Film in den meisten Fällen keine geordnete Struktur. Angesichts dessen kann es als Glücksfall gelten, dass man durch Oxidation von NiAl (siehe auch Kapitel 4.3) auf den (110)-Flächen einen wohlstrukturierten Al₂O₃-Film erzeugen kann [10], der eine Dicke von etwa 5 Å hat [11].

Das entspricht zwei Oxidlagen zu je einer Lage Aluminium bzw. Sauerstoff; die Oberfläche ist sauerstoffterminiert. Die Einheitszelle des Aluminiumoxidfilms auf NiAl (110) hat folgende Maße: $a = 10,55 \text{ \AA}$, $b = 17,88 \text{ \AA}$, $\alpha = 88,6^\circ$. Sie ist gegenüber dem NiAl-Gitter um $24,1^\circ$ gedreht. Aufgrund der zweifachen Symmetrie der Unterlage kann die Bildung zweier spiegelbildlicher Domänen des Oxidfilms beobachtet werden [7]. Die bekannten geometrischen Tatsachen sind zur Verdeutlichung in Abbildung 4 aufgeführt.

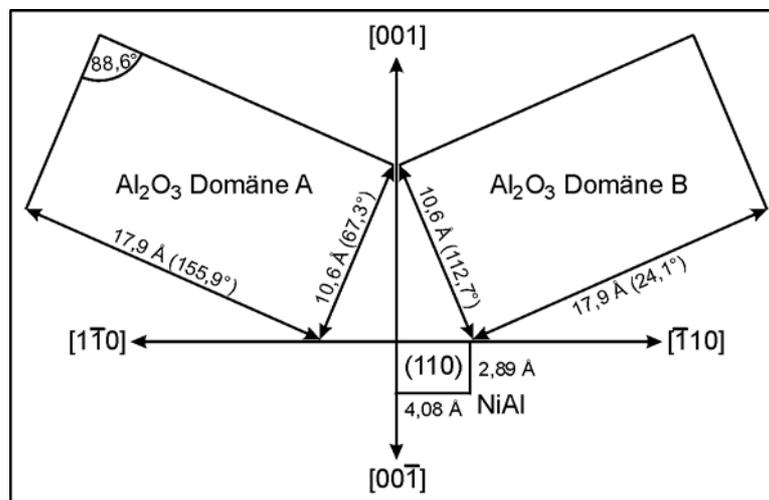


Abbildung 4: Geometrie des Systems Al₂O₃ / NiAl (110)

Die genaue Anordnung der Sauerstoff- bzw. Aluminium-Atome konnte erst vor kurzem experimentell bestimmt werden [12], jedoch nicht mit Hilfe der Diffusionsexperimente im Rahmen dieser Arbeit.

Wesentliche Grundlage zur Erzeugung des wohlgeordneten Aluminiumoxidfilms ist die im nächsten Kapitel ausgeführte Tatsache, dass NiAl eine vor allem im Vergleich zum reinen Aluminium so hohe Schmelztemperatur besitzt, dass man die zur Ordnung des Oxids notwendigen Temperaturen (etwa 1100 K) einsetzen kann, ohne das Trägermetall zu verändern.

1.2.3. NiAl

Ich möchte die Einleitung mit ein paar grundlegenden Daten der beiden elementaren Metalle Nickel und Aluminium sowie ihrer Legierung abschließen (siehe Tabelle 3).

Material	Aluminium (gemäß [13])	Nickel (gemäß [13])	NiAl
Gitterstruktur	fcc	fcc	CsCl
Gitterkonstante [Å]	4,0495	3,5240	2,8813 [14] ☺
Schmelzpunkt [°C / K]	660 / 933	1455 / 1728	1638 / 1911 [15]

Tabelle 3: Einige Eigenschaften von Aluminium, Nickel und Nickel-Aluminium

Anstelle der Strukturbezeichnung fcc (= face-centered cubic = kubisch-flächenzentriert) wird auch ccp (= cubic close-packed = kubisch-dichtgepackt) verwendet [16]. Dies steht in Zusammenhang mit der Tatsache, dass sowohl ccp- als auch hcp-Strukturen die gleiche, für alle denkbaren Strukturen höchstmögliche Packungseffizienz von 74,05% besitzen (siehe auch Keplers Vermutung von 1611 und Prof. Hales' Beweis von 1998).

Schon anhand dieser wenigen Angaben kann man erkennen, dass man nicht einfach aus den Eigenschaften der beiden Komponenten auf die entsprechenden Charakteristika der Verbindung schließen kann. Dies ist im vorliegenden Fall insbesondere bei der Schmelztemperatur des NiAl von Bedeutung, wie wir im vorangegangenen Kapitel schon gesehen haben.

Nickel-Aluminium bildet eine geordnete Legierung mit Cäsium-Chlorid-Struktur. Die Nickel- bzw. Aluminium-Atome sind jeweils auf einem einfach-kubischen Teilgitter angeordnet. Diese beiden Teilgitter sind so ineinandergeschoben, dass die Atome des einen Teilgitters in der Mitte der würfelförmigen Einheitszelle des anderen

Teilgitters sitzen. Würde man die Atomsorten vernachlässigen, erhielte man eine kubisch-raumzentrierte Gitterstruktur (bcc).

Die für den Modellkatalysator der Abteilung CP des FHI relevanten (110)-Oberflächen bestehen (in jeder Lage) aus abwechselnden Reihen von Nickel bzw. Aluminium, die, betrachtet man erneut den ganzen Kristall, den Abschluß der in [001]-Richtung gestapelten Nickel- bzw. Aluminium-Lagen bilden (siehe Abbildung 5). Das heißt, unter jeder (110)-Oberflächen-Reihe Nickel (Aluminium) befindet sich wiederum eine um eine halbe Gitterkonstante (b) versetzte Reihe Nickel (Aluminium). Die (110)-Oberflächen sind leicht aufgeraut, wobei die Aluminium- gegenüber den Nickel-Atomen um $0,22 \text{ \AA}$ in Richtung Vakuum relaxiert sind [17], [18]. Die Einheitszelle der (110)-Flächen hat folgende Maße: $a = 2,887 \text{ \AA}$ (in [001]-Richtung, entspricht der Gitterkonstanten des gesamten Kristalls) und $b = 4,083 \text{ \AA}$ (= Wurzel aus $2a^2$; in $[1 \ -1 \ 0]$ -Richtung), der Winkel zwischen a und b ist $\alpha = 90^\circ$ [11].

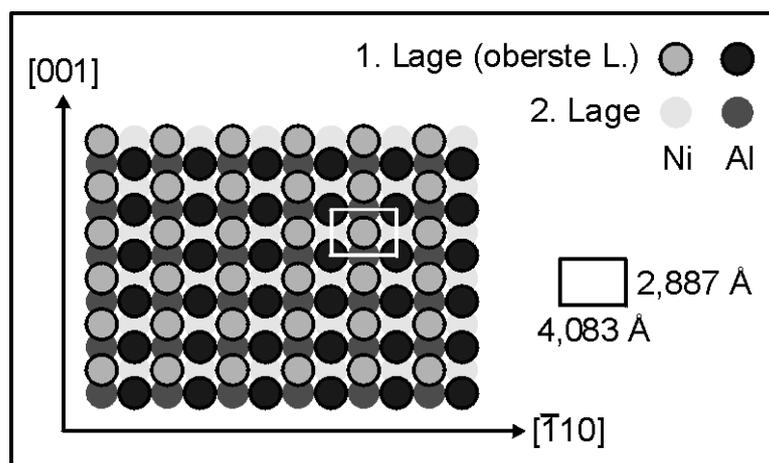


Abbildung 5: Strukturmodell von NiAl (110), von oben betrachtet

2. Grundlagen

In diesem Kapitel sollen sowohl die wichtigsten Aspekte der im Titel erwähnten Feld-Ionen-Mikroskopie und Feld-Elektronen-Energie-Spektroskopie als auch die zur Anwendung kommende Feld-Elektronen-Mikroskopie bzw. die Oberflächen-Diffusions-Technik dargestellt werden.

Zwischen den „Feld“-Methoden bestehen gewisse Zusammenhänge. Zum einen gehören die „Feld-Elektronen“-Methoden in den Bereich der Feldemission (Kapitel 2.1), zum anderen besitzen die „Mikroskopie“-Methoden in der Person Erwin Müller eine historische Verbindung: Er hatte durch Umpolen eines FEM das FIM (Kapitel 2.2) entwickelt.

Schließlich kann man die Oberflächen-Diffusions-Technik als eine Anwendung des FIM bezeichnen, da vor Erfindung des STM im wesentlichen nur das FIM das Potenzial besaß, mit atomarer Auflösung Oberflächen-Diffusion zu beobachten (Kapitel 2.3).

2.1. *Feldemission*

Der Begriff „Feldemission“ ist historisch gesehen aus der Notwendigkeit entstanden, zwischen der temperaturinduzierten Emission von Elektronen aus einem Metall („Glühemission“) und der feldinduzierten Elektronen-Emission („Feldemission“) unterscheiden zu können. Einige ausgewählte historische Details sind im Anhang, Kapitel 8.1, untergebracht.

Im Folgenden wird auf die für diese Arbeit relevanten Bereiche der Feldemission näher eingegangen: eine qualitative (Kapitel 2.1.1) und eine quantitative (Kapitel 2.1.2) Beschreibung, die Feld-Elektronen-Mikroskopie (FEM, Kapitel 2.1.3) und die Feld-Elektronen-Energie-Spektroskopie (FEES, Kapitel 2.1.4).

2.1.1. Qualitative Beschreibung

Feldemission ist das „Herausziehen“ (die Emission) von Elektronen aus einem Festkörper (hauptsächlich Metalle; aber auch Halbleiter und sogar Isolatoren wurden schon als Feldemitter präpariert) unter Einwirkung eines hohen elektrischen Feldes.

2.1.1.1. Freie-Elektronen-Gas-Näherung

Zur Beschreibung von Elektronen in einem Metall wird das von Sommerfeld entworfene Modell des Freie-Elektronen-Gases [19] verwendet (als sog. 0. Näherung, die z. B. für Aluminium gute Ergebnisse liefert, für Nickel jedoch nicht):

- Die Leitungselektronen können sich innerhalb des Metalls frei bewegen. Aufgrund dessen werden die Zustände der Elektronen häufig als ebene Wellen dargestellt.
- Ihre Geschwindigkeiten sind statistisch verteilt.
- Für die Besetzung der Zustände durch die Elektronen gilt das Pauli-Prinzip, die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände folgt der Fermi-Dirac-Statistik (Behandlung als Fermionen-Gas).
- Die Energie des bei $T = 0 \text{ K}$ höchsten besetzten Zustands wird Fermi-Energie (E_F) genannt.

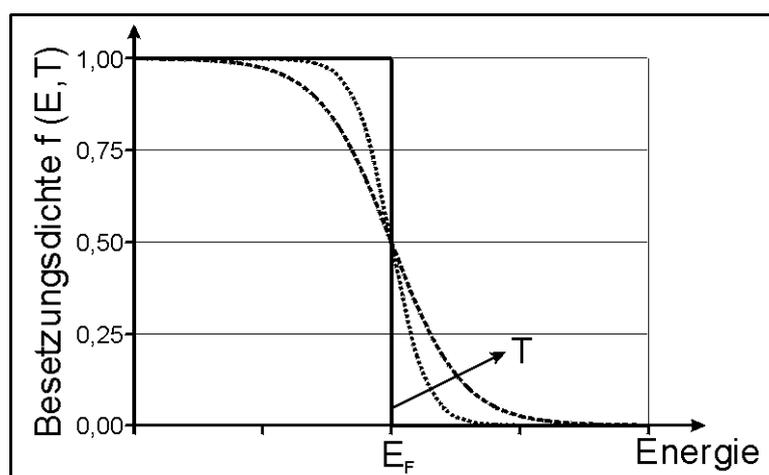


Abbildung 6: Fermi-Verteilung der besetzten Zustände (E_F : Fermi-Energie)

- Die potenzielle Energie der Elektronen geht an der Metall-Vakuum-Grenzfläche auf sehr kurzer Distanz (ca. 1,5 nm) gegen Null (Bildkraftpotenzial), so dass sich sehr hohe elektrostatische Felder ergeben. Diese Felder tragen (neben der Dipolschicht an der Oberfläche, siehe Kapitel 2.1.3.2) dazu bei, die Elektronen am Verlassen des Metalls zu hindern (siehe auch Abbildung 7).

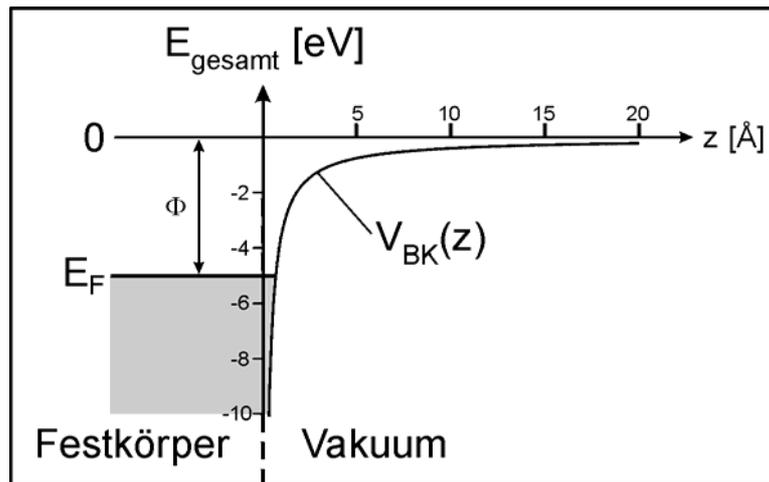


Abbildung 7: Modell des Festkörper-Vakuum-Übergangs
 Φ : Austrittsarbeit, E_F : Fermi-Energie, V_{BK} : Bildkraftpotenzial

2.1.1.2. Tunneleffekt

Legt man an ein Metall ein geeignetes äußeres Feld an, ergeben sich folgende Effekte:

- Die Potenzialbarriere für die Elektronen wird in der Höhe (Schottky-Effekt) und auf eine endliche Breite reduziert, so dass aufgrund der quantenmechanischen Tunnelwahrscheinlichkeit eine kalte Emission der Elektronen stattfinden kann (siehe auch Abbildung 8).
- Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt exponentiell von der Barriere ab, die von den Elektronen zu überwinden ist. Daher treten hauptsächlich Elektronen nahe des Fermi-Niveaus aus, die von allen vorhandenen Elektronen die niedrigste Barriere „sehen“.

- Das äußere Feld bzw. der dadurch induzierte Elektronenemissionsstrom verursacht eine Driftgeschwindigkeit der Elektronen im Festkörper, die sehr viel kleiner als die Fermi-Geschwindigkeit ist.

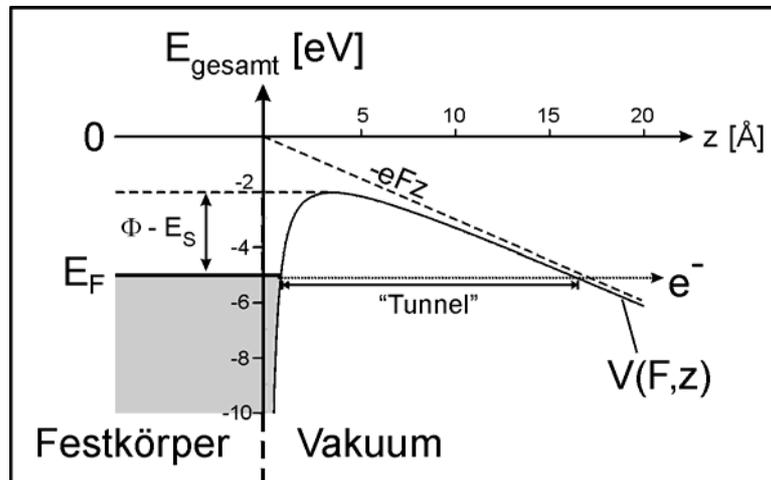


Abbildung 8: Tunneleffekt bei der Feldemission ($F = 0,3 \text{ V/\AA}$)
 E_F : Fermi-Energie, E_S : Schottky-Absenkung, F : elektrische Feldstärke

Müller gelang es 1936 durch Verwenden einer negativen Hochspannung (zwischen einer Wolfram-Nadelspitze und einem gegenüberliegenden Leuchtschirm), eine so hohe Feldstärke ($F \sim \text{V/nm}$) zu erzeugen, dass tatsächlich die oben skizzierte Feldemission stattfand [20]. Er wußte, dass aufgrund der elektrischen und geometrischen Gegebenheiten eine starke Vergrößerung der Spitzenoberfläche stattfand: Das Feld-Elektronen-Mikroskop war erfunden (siehe Kapitel 2.1.3).

2.1.2. Theorie

Aufbauend auf dem Sommerfeldschen Modell des Freie-Elektronen-Gases (siehe Kapitel 2.1.1.1) haben Fowler und Nordheim 1928 eine erste theoretische Beschreibung der Feldemissions-Stromdichte entwickelt [21]. Mit Hilfe der Fowler-Nordheim-Gleichung für die FE-Stromdichte konnte die elektrische Feldstärke, die für experimentelle Untersuchungen notwendig ist, um Elektronen aus einer Metalloberfläche zu emittieren, zuverlässig abgeschätzt werden. Sie beträgt etwa 10^9 V/m (= 1 V/nm) und wird am einfachsten durch einen sehr kleinen Krümmungsradius extrem scharfer Nadelspitzen erreicht, was letztlich zur Erfindung des Feldelektronenmikroskops (FEM) durch Müller 1936 [20] führte, siehe Kapitel 2.1.3.

Im folgenden wird der Versuch unternommen, die wichtigsten Gleichungen aus dem Gebiet der Feldemission (und der Glühemission) so darzustellen, dass einerseits der Leser einen Überblick über den heutigen Stand der theoretischen Beschreibung bekommt und andererseits die für diese Arbeit notwendigen Gleichungen kurz und trotzdem verständlich hergeleitet werden.

2.1.2.1. Vorbemerkungen

1. Zur vereinfachten Schreibung von Gleichungen wird die folgende, von mir so genannte Fowler-Nordheim-Konstante κ definiert (in fast identischer Form wie bei Fowler und Nordheim [21]):

$$\kappa^2 = \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} = \frac{2m_e}{\hbar^2} \quad \text{bzw.} \quad \kappa = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e}{h^2}} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}}. \quad (\text{Gleichung 1})$$

m_e ist die Elektronenmasse, h das Plancksche Wirkungsquantum.

2. Alle Gleichungen sind in moderner Schreibweise gegeben, das heißt, zum Einsetzen von konkreten Werten wird die Verwendung von SI-Einheiten vorausgesetzt; abweichend hiervon – jedoch trotzdem damit kompatibel – ist die Austrittsarbeit Φ in eV einzusetzen. Dies entspricht den international üblichen Gewohnheiten in der Oberflächenforschung („surface science“). Diesen Vorgaben entsprechend sind die verwendeten Konstanten angegeben. Die in der

Feldemissionsgemeinde häufig angewandten Gleichungen hat Forbes für diesen Standard formuliert [22].

3. Ein bei Verwendung von SI-Einheiten (schon) in der Elektrostatik auftauchender Vorfaktor ist

$$\kappa_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}. \quad (\text{Gleichung 2})$$

ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante und κ_e das in dieser Arbeit zur Verwendung kommende Symbol für diesen Vorfaktor.

4. Bei der Herleitung der Stromdichte wird wesentlich auf die Darstellung von Modinos [23] zurückgegriffen, in der Feld- und Glühemission zusammen behandelt werden.

2.1.2.2. Feldemissionsstromdichte

Betrachten wir ein Metall, in dessen Inneren sich frei bewegliche Elektronen gemäß dem Sommerfeldschen Modell befinden. Die emittierte Stromdichte dieses Metalls, also die Zahl der von diesem Metall pro Flächen- und Zeiteinheit emittierten Elektronen, hängt ganz allgemein davon ab, wie viele Elektronen überhaupt zur Verfügung stehen und welche Chancen sie haben, das Metall zu verlassen. Die Zahl der zur Verfügung stehenden Elektronen wird meistens in Form der sogenannten Versorgungsfunktion N_e angegeben; sie ist erfahrungsgemäß temperaturabhängig. Die Chancen der Elektronen, das Metall zu verlassen, sind abhängig von ihrer Gesamtenergie: Wenn die Energie eines Elektrons größer als die Potenzialbarriere ist, kann es das Metall recht einfach verlassen: Klassisch betrachtet muß sich das Elektron ins Vakuum bewegen, quantenmechanisch gesehen hat es eine (geringe) endliche Reflexionswahrscheinlichkeit. Ist seine Energie jedoch kleiner, sind die Chancen sehr viel geringer und von der Breite und Höhe der Potenzialbarriere abhängig, die sich wiederum durch eine an das Metall angelegte äußere Feldstärke beeinflussen läßt. Die sogenannten Chancen werden meist in Form der „Durchtrittswahrscheinlichkeit“ D_e [20] angegeben, die die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der ein Elektron das Metall verlassen kann. Eine genauere Betrachtung der Energie-Abhängigkeit ergibt noch,

dass nicht so sehr die gesamte Energie des Elektrons, sondern vielmehr die Energiekomponente senkrecht zur Oberfläche des Metalls entscheidend ist. Das Produkt P der Größen N_e und D_e gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit man beobachten kann, dass ein Elektron das Metall verlässt.

Jetzt wollen wir dies in eine mathematisch verwendbare Form bringen. Sei E die Gesamtenergie eines Elektrons, W die zur Oberfläche des Metalls – die o. B. d. A. parallel zur x - y -Ebene sei – senkrechte Komponente von E ; $N_e(W, E, T)$ die erwähnte „Versorgungsfunktion“ oder auch Zahl der Elektronen mit den Energien E bzw. W , die gegen die Oberfläche des Metalls mit der Temperatur T anlaufen; $D_e(W, F)$ schließlich die Durchtrittswahrscheinlichkeit, dass ein Elektron mit der Energie W die Oberfläche „durchbricht“, oder „Durchlässigkeit der Potentialschwelle“ [20] oder auch bei ausschließlicher Betrachtung der Feldemission Tunnelwahrscheinlichkeit eines Elektrons beim einmaligen „Anlaufen“ gegen die Potenzialbarriere, deren Breite durch die angelegte Feldstärke F auf einen endlichen Wert reduziert wird. Dann ist

$$P(W, E, F, T) dW dE = N_e(W, E, T) D_e(W, F) dW dE \quad (\text{Gleichung 3})$$

die Zahl der das Metall unter den gegebenen Bedingungen verlassenden Elektronen oder die „normal-energy distribution“ [24], das heißt die Verteilung der Elektronen(zahl) in Abhängigkeit von der Energie W .

Durch Integration über W und/oder E erhält man neben einigen anderen Größen vor allem die folgenden beiden:

1. die Gesamtenergie-Verteilung (total-energy distribution, TED, [24])

$$P(E, F, T) dE = \int_w P(W, E, F, T) dW dE = \int_w N_e(W, E, T) D_e(W, F) dW dE. \quad (\text{Gleichung 4})$$

Die TED wird mit Hilfe eines Energie-Analysators gemessen, wobei noch die Transmissionsfunktion des Analysators zu berücksichtigen ist; weitere Angaben hierzu findet man im Kapitel 2.1.4.

2. die Stromdichte

$$J(F,T) = e \int_E P(E,F,T) dE = e \int_W N_e(W,T) D_e(W,F) dW . \quad (\text{Gleichung 5})$$

In dieser Darstellung der Stromdichte kann man ganz allgemein ablesen, dass

- eine Änderung der Feldstärke zu einer Änderung der Tunnelwahrscheinlichkeit und damit zu einer Änderung der Stromdichte führt, die Zahl der zur Verfügung stehenden Elektronen jedoch konstant bleibt, also Feldemission vorliegt;
- bei der Glühemission die Tunnelwahrscheinlichkeit unverändert bleibt und eine Änderung der Stromdichte nur noch über eine Änderung der zur Verfügung stehenden Elektronen, sprich eine Änderung der Temperatur, zu erreichen ist.

Durch Auswerten der Stromdichte $J(F,T)$ bei tiefen Temperaturen bzw. für $T = 0$ K erhält man die Fowler-Nordheim-Gleichung (siehe Kapitel 2.1.2.5).

2.1.2.3. Versorgungsfunktion

Die Versorgungsfunktion eines freien Elektronengases ist ganz allgemein (dreidimensional, siehe z. B. Modinos [23], Gleichungen (1.9) bis (1.11))

$$N_e(W,E,T) dE dW = \frac{4\pi m_e}{h^3} f(E,T) dE dW = \frac{\kappa^2}{2\pi h} f(E,T) dE dW , \quad (\text{Gleichung 6})$$

wobei $f(E,T)$ die Fermi-Verteilung ist:

$$f(E,T) = \frac{1}{1 + \exp\left\{\frac{E-E_F}{kT}\right\}} . \quad (\text{Gleichung 7})$$

Hierbei ist E_F die Fermi-Energie und k die Boltzmann-Konstante. Die Zahl der Elektronen mit einer Energie zwischen W und $W+dW$ kann in sehr guter Näherung durch ihren Wert im thermischen Gleichgewicht ersetzt werden:

$$N_e(W,T) dW = \frac{\kappa^2}{2\pi h} dW \int_W^\infty f(E,T) dE = \frac{\kappa^2}{2\pi h} kT \ln\left[1 + \exp\left\{-\frac{W-E_F}{kT}\right\}\right] dW . \quad (\text{Gleichung 8})$$

2.1.2.4. Durchtrittswahrscheinlichkeit

Die kalte Emission von Elektronen aus Metallen (Feldemission) wird in der Quantenmechanik unter der Voraussetzung eines konstanten elektrischen Feldes durch die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$H(F, z) \Psi = E \Psi \quad (\text{Gleichung 9})$$

beschrieben, wobei H der Hamilton-Operator ist. In Kapitel 2.1.2.2 hatten wir die Metall-Modelloberfläche parallel zur x-y-Ebene gelegt, so dass die Elektronenemission entlang der z-Achse erfolgt, wir demnach die Wellenfunktion wie folgt schreiben können (siehe auch [23]):

$$\Psi = \exp\{i\vec{k} \cdot \vec{r}\} \psi(z) \quad \text{mit } \vec{r} = (x, y). \quad (\text{Gleichung 10})$$

$\psi(z)$ möge die eindimensionale Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{1}{\kappa^2} \frac{d^2}{dz^2} + V(F, z) \right) \psi(z) = W \psi(z) \quad (\text{Gleichung 11})$$

erfüllen. Eine Lösung für diese Differenzialgleichung (Gleichung 11) ist der Ansatz einer ebenen Welle. Im Metall – links von, aber auch in der Potenzialbarriere – hat die Wellenfunktion dann folgende Gestalt (einfallende und reflektierte Welle):

$$\psi(z) = A \exp\{iq_L z\} + B \exp\{-iq_L z\}. \quad (\text{Gleichung 12})$$

Außerhalb des Metalls – rechts von, aber auch in der Barriere (transmittierte Welle) – sieht die Wellenfunktion (als ebene Welle) so aus:

$$\psi(z) = C \exp\{iq_R z\}. \quad (\text{Gleichung 13})$$

In beiden Fällen ist

$$q_S = \sqrt{\kappa^2 (W - V_S)}, \quad (\text{Gleichung 14})$$

mit $S = L$ bzw. R , wobei V_S das konstante Potenzial im jeweiligen Bereich sei.

Aus physikalischer Sicht stellt der Ebene-Wellen-Ansatz eine erste Näherung dar. Wenn man die Tunnelwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit vom Drehimpuls der Elektronen betrachten möchte, z. B. $l = 2$, kann man die Wellenfunktionen nicht mehr als ebene Wellen ansetzen. Weitere Ausführungen finden sich im Kapitel 2.1.2.6.

Die Stromdichten lassen sich für alle drei Teilwellen ψ_α ($\alpha = \text{einf(alleng)}$), refl(ektiert)), trans(mittiert)) nach z. B. Landau und Lifschitz wie folgt berechnen [25]:

$$J_{z,\alpha} = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi_\alpha^* \frac{\partial}{\partial z} \psi_\alpha - \psi_\alpha \frac{\partial}{\partial z} \psi_\alpha^* \right). \quad (\text{Gleichung 15})$$

Daraus kann man den Transmissionskoeffizienten bzw. die Durchtrittswahrscheinlichkeit $D_e(W, F)$ allgemein als Verhältnis von transmittierter zu einfallender Welle angeben:

$$D_e(W, F) = \frac{J_{z,\text{trans}}}{J_{z,\text{einf}}} = \frac{q_R}{q_L} \left| \frac{C}{A} \right|^2. \quad (\text{Gleichung 16})$$

Anschaulich spricht man von einem Überlapp der Wellenfunktionen, der in Abbildung 9 anhand eines Literaturbeispiels dargestellt ist.

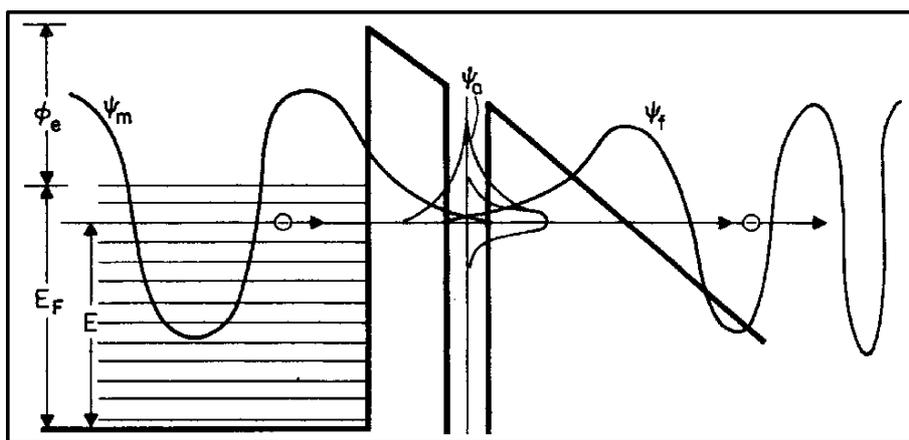


Abbildung 9: Zum Überlapp der Wellenfunktionen (Abb. 3 in [26])
 Die Hauptaussage dieser Abbildung bleibt unverändert, auch wenn zusätzlich zum Feldemitter und zum Vakuum noch ein Adsorbat (resonantes Tunneln) miteingezeichnet ist.

Um für ein gegebenes Potenzial die Durchtrittswahrscheinlichkeit numerisch angeben zu können, kann man für langsam veränderliche Potentiale mit nur zwei klassischen Umkehrpunkten eine Generalisierung der WKB-Näherung [25] / [27] verwenden, die Methode von Miller und Good [28]. Es ist zu beachten, dass jede Näherung einerseits zu einer geschlosseneren Darstellung beiträgt und andererseits gewisse Einschränkungen mit sich bringt. Als aktuelles Beispiel aus dem Jahr 2003 sei hier der Vergleich zwischen einer exakten Lösung und der WKB-Näherung für die Durchtrittswahrscheinlichkeit unter Berücksichtigung der Bildkraftwechselwirkung genannt [29].

Für praktische Zwecke als gut anwendbar hat sich folgende Darstellung der Durchtrittswahrscheinlichkeit erwiesen:

$$D_e(W, F) = \frac{1}{1 + \exp\{Q(W, F)\}}, \text{ mit } Q(W, F) = 2\kappa \int_{z_1}^{z_2} \sqrt{V(F, z) - W} dz. \quad (\text{Gleichung 17})$$

Hierbei sind z_1 und z_2 die beiden klassischen Umkehrpunkte des Elektrons, deren Differenz die Breite der Tunnelbarriere angibt ($V(F, z_1) = V(F, z_2) = W$), und $V(F, z)$ ist das dem Elektron „im Weg stehende“ Potenzial selber (siehe auch Abbildung 8 unter Berücksichtigung der von Gleichung 18 abweichenden Wahl des Nullniveaus der Energieskala):

$$V(F, z) = \begin{cases} 0 & \text{für } z < 0 \\ E_F + \Phi - eFz - \frac{\kappa_e e^2}{4z} & \text{für } z > 0 \end{cases} \quad (\text{Gleichung 18})$$

$-\kappa_e e^2/4z$ ist die Bildkraftwechselwirkung des Elektrons mit der Oberfläche und $-eFz$ der Einfluß des äußeren Feldes F , durch das die Höhe der Tunnelbarriere reduziert wird (Schottky-Effekt). Das Maximum des Potentials beträgt

$$V_{\max} = E_F + \Phi - \sqrt{\kappa_e e^3 F} \text{ bei } z_{\max} = \sqrt{\frac{\kappa_e e}{4F}}. \quad (\text{Gleichung 19})$$

In Gleichung 17 haben wir uns schon vereinfachend auf die Feldemission eingeschränkt, für die $W < V_{\max}$ gilt, ansonsten müßte man komplex rechnen. Wenn jetzt

noch W deutlich unterhalb von V_{\max} liegt, ist $\exp\{Q(W,F)\} \gg 1$, und man erhält wie im Rahmen einer Wentzel-Kramers-Brillouin-Näherung (WKB-N.) die Durchtrittswahrscheinlichkeit eines gebundenen Elektrons:

$$D_e(W,F) = \exp\left\{-2\kappa \int_{z_1}^{z_2} \sqrt{V(F,z) - W} dz\right\}. \quad (\text{Gleichung 20})$$

Wenn wir weiterhin berücksichtigen (= nähern), dass die wesentlichen Beiträge zum Tunnelstrom aus Zuständen nahe E_F stammen, erhält man nach Ersetzen des Exponenten durch die ersten beiden Terme einer Taylor-Entwicklung:

$$D_e(W,F) \approx \exp\{-a_T + b_T(W - E_F)\}. \quad (\text{Gleichung 21})$$

Die beiden „Abkürzungen“ a_T und b_T lauten:

$$a_T = \frac{4}{3} \frac{\kappa}{e} v(y_0) \frac{\Phi^{3/2}}{F} = c_1 v(y_0) \frac{\Phi^{3/2}}{F} \quad \text{und} \quad (\text{Gleichung 22})$$

$$b_T = 2 \frac{\kappa}{e} t(y_0) \frac{\Phi^{1/2}}{F} = c_2 t(y_0) \frac{\Phi^{1/2}}{F}. \quad (\text{Gleichung 23})$$

Weitere Details zu den beiden in den Definitionen von a_T bzw. b_T auftauchenden Korrektur-Funktionen

1. $v(y)$, deren Definitionsgleichung etwas länglich ist und daher an dieser Stelle nicht hingeschrieben werden soll, und

$$2. t(y) = v(y) - \frac{2}{3} y \frac{dv}{dy} \quad (\text{Gleichung 24})$$

sowie zur später noch auftauchenden Funktion

$$3. s(y) = v(y) - \frac{1}{2} y \frac{dv}{dy} \quad (\text{Gleichung 25})$$

sind im Anhang, Kapitel 8.3, wiedergegeben (oder finden sich natürlich auch in einschlägigen Büchern, z. B. [23]).

Der gemeinsame Parameter y dieser Funktionen hat für unsere Zwecke ($W \approx E_F$) folgende Gestalt:

$$y = \frac{\sqrt{\kappa_e e^3 F}}{|\Phi + E_F - W|} \approx y_0 = \frac{\sqrt{\kappa_e e^3 F}}{\Phi} = c_3 \frac{\sqrt{F}}{\Phi}. \quad (\text{Gleichung 26})$$

2.1.2.5. Fowler-Nordheim-Gleichung

Somit erhalten wir durch Einsetzen von Gleichung 8 und 21 in Gleichung 5 für die Stromdichte

$$J(F, T) = \frac{e \kappa^2 k T}{2\pi \hbar} \exp\{-a_T\} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \ln \left[1 + \exp\left\{-\frac{W - E_F}{kT}\right\} \right] \exp\{b_T (W - E_F)\} \right\rangle dW. \quad (\text{Gleichung 27})$$

Das Integral in Gleichung 27 kann analytisch ausgewertet und für tiefe Temperaturen ein T enthaltender Faktor zu 1 genähert werden, dann erhält man die (sogenannte) Fowler-Nordheim-Gleichung

$$J(F) = c_4 \frac{1}{t^2(y_0)} \frac{F^2}{\Phi} \exp\left\{-c_1 v(y_0) \frac{\Phi^{3/2}}{F}\right\}, \quad c_4 = \frac{e^3}{8\pi \hbar}. \quad (\text{Gleichung 28})$$

Diese Gleichung basiert auf den folgenden physikalischen Annahmen:

1. Im Innern des Feldemitters befindet sich ein Freie-Elektronen-Gas (Kapitel 2.1.1.1).
2. Die Elektronen sind im thermischen Gleichgewicht und folgen der Fermi-Dirac-Statistik.
3. Alle Betrachtungen erfolgen bei einer Temperatur von $T = 0$ K.
4. Der Feldemitter ist eben und glatt (halbunendlicher Kristall).

5. Die Austrittsarbeit besitzt auf der gesamten emittierenden Fläche den gleichen Wert und ist unabhängig von äußeren Feldern.
6. Das elektrische Feld oberhalb der emittierenden Oberfläche ist gleichförmig.
7. Die Wechselwirkung zwischen einem emittierten Elektron und der Oberfläche kann in Form des Bildkraftpotenzials berücksichtigt werden.
8. Die Durchtrittswahrscheinlichkeit wird mit Hilfe der WKB-Näherung bestimmt.

Die wichtigsten Anmerkungen zu diesen Näherungen bzw. Einschränkungen sind:

1. Die Annahme des Freie-Elektronen-Gases ist z. B. für ein d-Band-Metall wie Wolfram nur schwer haltbar. Es müssen Beschreibungen gefunden werden, die den Einfluß der Bandstruktur bzw. das Tunneln aus d-Bändern berücksichtigen. Weitere Ausführungen hierzu finden sich im nachfolgenden Kapitel 2.1.2.6.
2. Wenn für die Elektronen die Fermi-Dirac-Statistik gelten soll, dann müssen bei den experimentell benutzten, von 0 K verschiedenen Temperaturen auch Elektronen mit Energien oberhalb der Fermi-Energie zum Tunnelstrom beitragen. Außerdem bekommt man dann eventuell Probleme mit der WKB-Näherung, weil sie für Elektronenenergien oberhalb der Höhe der Tunnelbarriere keinen Grenzwert liefert.
3. Vernachlässigt man die in Punkt 7 angesprochene Bildkraftwechselwirkung zwischen einem emittierten Elektron und der Oberfläche, erhält die Potenzialbarriere eine simple Dreiecksform, von der auch Fowler und Nordheim ausgingen.

2.1.2.6. Beiträge zum Emissionsstrom durch d-Elektronen

„We feel that the success of free-electron theories of tunneling results from the fact that the tunneling process exponentially filters out current from nonfree-electron-like bands as illustrated here. Thus the measured current results from the free electron part of the electron states and the free-electron theory is successful.“ [30]

Eine allgemeine Betrachtung der Winkelabhängigkeit der Wellenfunktionen ergibt, dass mit zunehmender Drehimpulsquantenzahl die Richtungsanisotropie der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ebenfalls zunimmt. Man spricht von einer mit der Drehimpulsquantenzahl zunehmenden Lokalisierung der Wellenfunktionen.

Eine im Vergleich zu s-Elektronen stärkere Lokalisierung der d-Elektronen führt andererseits dazu, dass sie nicht mehr als frei im Sinne des Modells des Freie-Elektronen-Gases bezeichnet werden können und daher ihr Beitrag zum Tunnelstrom gering ist. Bildlich gesprochen heißt das, dass der Überlapp der Wellenfunktionen abnimmt, weil die d-Wellenfunktionen im Metall nicht so weit in die Potenzialbarriere hineinreichen wie s-Wellenfunktionen (siehe auch Abbildung 10).

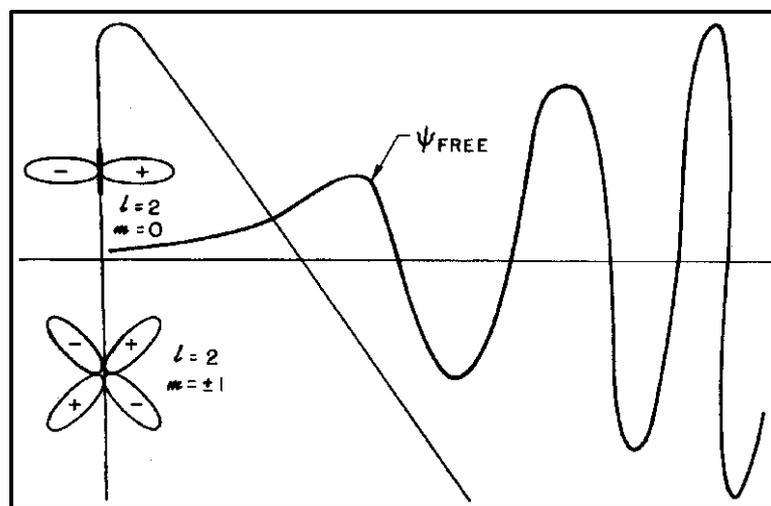


Abbildung 10: Zur Tunnelwahrscheinlichkeit von d-Elektronen (Abb. 6 in [30])

Die Lage der verschiedenen d-Orbitale auf der Energieachse erfüllt hier nicht die notwendige Bedingung für den Tunneleffekt, dass die Energie der Wellenfunktionen links und rechts von der Potenzialbarriere gleich sein muss. Es wurde vielmehr Wert auf eine übersichtliche Darstellung gelegt. Aus Symmetriegründen ist der Überlapp der d-Orbitale mit $m = \pm 1$ mit der Vakuum-Wellenfunktion gleich null [30].

Für quantenmechanische Beschreibungen der Tunnelwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit vom Drehimpuls kann man den Ansatz ebener Wellen nicht mehr aufrecht erhalten, so dass die Formulierung der notwendigen Gleichungen prinzipiell komplizierter wird, z. B. [31] / [32] / [33]. Als Beispiel eines konkreten Ergebnisses seien Rechnungen für Metalle der Platin-Gruppe (Ir, Rh, Pd, Pt) angeführt, die ergeben, dass die Beiträge der d-Bänder im Vergleich zu denen der s-Bänder um bis zu zwei Größenordnungen kleiner sein können [34].

2.1.2.7. Bestimmung der Austrittsarbeit aus Strom-Spannungs-Messungen

In einem sogenannten Fowler-Nordheim-Plot wird $\ln(J/F^2)$ über $1/F$ aufgetragen. Die Steigung der sich ergebenden Geraden, S_{FN} , kann berechnet werden:

$$S_{FN} = \frac{d \ln \frac{J}{F^2}}{d \frac{1}{F}} = -c_1 s(y_0) \Phi^{3/2}, \quad (\text{Gleichung 29})$$

wobei sich $s(y)$ gemäß Gleichung 25 ergibt.

Mittels Gleichung 29 läßt sich aus J-F-Messungen grundsätzlich die Austrittsarbeit ermitteln, was jedoch praktisch (fast) unmöglich ist, da man in den allermeisten Fällen die Feldstärke nicht kennt, da man lediglich die Spannung messen kann. Auch die Stromdichte J wird meist nicht direkt gemessen, und die genaue Form der Tunnelbarriere beeinflusst den Wert von Φ ebenfalls in exakten Berechnungen nicht zugänglicher Art und Weise (z. B. [23]).

Durch Messung der Strom-Spannungs-Abhängigkeit und einer FEE-Verteilung mit Hilfe der Sondenlochtechnik (siehe Kapitel 2.1.3) unter gleichen Bedingungen bietet sich ein gangbarer Ausweg an: Die Austrittsarbeit Φ ergibt sich zu

$$\Phi = -c_5 \frac{t(y_0)}{s(y_0)} \frac{m_{FN}}{m_{ED} U_{Sp}}, \quad c_5 = \frac{c_2}{c_1} = 1,5. \quad (\text{Gleichung 30})$$

Hierbei ist m_{FN} die Steigung der Strom-Spannungs-Abhängigkeit in Fowler-Nordheim-Darstellung

$$m_{FN} = \frac{d \log_{10} \left(\frac{I}{U_{Sp}^2} \right)}{d \frac{1}{U_{Sp}}} = \frac{S_{FN}}{\beta \ln 10} = -c_6 s(y_0) \frac{\Phi^{3/2}}{\beta}, \quad c_6 = \frac{c_1}{\ln 10}, \quad (\text{Gleichung 31})$$

m_{ED} die Steigung des exponentiellen Anstiegs in der FE-Energie-Verteilung

$$m_{ED} \approx \frac{1}{\ln 10} b_T = c_7 t(y_0) \frac{\sqrt{\Phi}}{F}, \quad c_7 = \frac{c_2}{\ln 10}, \quad (\text{Gleichung 32})$$

und U_{Sp} die während der FEE-Verteilung an die Spitze angelegte Spannung, aus der sich gemäß

$$F = \beta U_{Sp} \quad (\text{Gleichung 33})$$

die Feldstärke F ausrechnen läßt. Der Umrechnungsfaktor β ist

$$\beta = -c_6 \frac{\Phi^{3/2}}{m_{FN}} \cdot s(y_0). \quad (\text{Gleichung 34})$$

In einem iterativen Verfahren kann man mit Hilfe von Gleichung 30, 34, 33, 26 und 24/25 (in dieser Reihenfolge) die Austrittsarbeit berechnen, wenn man zu Beginn in Gleichung 30 und 34 $s(y_0) = t(y_0) = 1$ setzt und dann den in einer Gleichung erhaltenen Wert in die nächste einsetzt. Am Ende der Reihe angelangt setzt man die Werte wieder in Gleichung 30 ein und wiederholt das Ganze so oft, bis man die gewünschte Genauigkeit erreicht hat.

Dieses Verfahren liefert lokale Werte für Φ und F , nämlich für die in der FEE-Verteilung sondierte Fläche. Entlang der Spitzenachse werden diese Werte für einen Abstand von 10-20 Å vor der Oberfläche bestimmt, was etwa der Breite der Tunnelbarriere entspricht; man erhält demnach eher einen globalen Wert für F .

2.1.2.8. Zahlenwerte der Konstanten

$$\kappa^2 = 1,6382 \cdot 10^{38} \frac{\text{kg}}{(\text{Js})^2}$$

$$\kappa = 1,2799 \cdot 10^{19} \sqrt{\frac{\text{kg}}{(\text{Js})^2}}$$

$$\kappa_e = 8,9876 \cdot 10^9 \frac{\text{Vm}}{\text{As}}$$

$$c_1 = \frac{4 \kappa}{3 e} = \frac{4}{3} \frac{2\pi \sqrt{2m_e}}{e h} = 6,8309 \cdot 10^9 \frac{\text{V}}{\text{eV}^{3/2} m}, \text{ gleich Konstante b in [22]}$$

$$c_2 = 2 \frac{\kappa}{e} = 2 \frac{2\pi \sqrt{2m_e}}{e h} = 1,0246 \cdot 10^{10} \frac{\text{V}}{\text{eV}^{3/2} m}$$

$$c_3 = \sqrt{\kappa_e e^3} = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0}} = 3,7947 \cdot 10^{-5} \text{eV} \sqrt{\frac{m}{\text{V}}}, \text{ gleich Konstante c in [22]}$$

$$c_4 = \frac{e^3}{8\pi h} = 1,5414 \cdot 10^{-6} \frac{\text{A eV}}{\text{V}^2}, \text{ gleich Konstante a in [22]}$$

$$c_5 = \frac{c_7}{c_6} = \frac{c_2}{c_1} = \frac{2}{4/3} = 2 \cdot \frac{3}{4} = \frac{6}{4} = 1,5$$

$$c_6 = \frac{c_1}{\ln 10} = 2,9666 \cdot 10^9 \frac{\text{V}}{\text{eV}^{3/2} m}$$

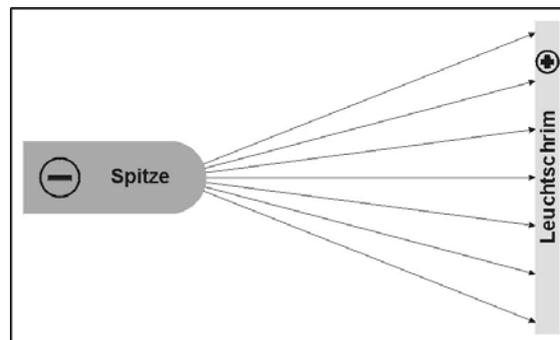
$$c_7 = \frac{c_2}{\ln 10} = 4,4499 \cdot 10^9 \frac{\text{V}}{\text{eV}^{3/2} m}$$

2.1.3. Feld-Elektronen-Mikroskop

2.1.3.1. Prinzip des FEMs

Das Abbildungsprinzip des Feld-Elektronen-Mikroskops (FEM) lässt sich vereinfacht so beschreiben: Durch Anlegen eines negativen äußeren Feldes bringt man eine scharfe Metallspitze dazu, Elektronen zu emittieren, die sich entlang der Feldlinien zu einem als Gegenelektrode fungierenden Leuchtschirm bewegen und dort beim Auftreffen einen Leuchtfleck verursachen (siehe Abbildung 11).

Betrachtet man für einen Moment lediglich das äußerste Ende der Metallspitze, das sich näherungsweise als Halbkugel beschreiben lässt, so verlaufen die Feldlinien in radialer Richtung. Man erhält demnach schon bei geringem Abstand (wenige cm) zwischen Spitze und Leuchtschirm ein stark vergrößertes Abbild. Es handelt sich wirklich um ein Mikroskop in dem Sinne, dass man mit ihm sehr kleine Dinge auf der Spitze vergrößert abbildet.



*Abbildung 11: Prinzip des Feld-Elektronen-Mikroskops
(mit schematischer Darstellung der Elektronenbahnen)*

Handelt es sich bei der Metallspitze um einen geordneten Kristall, kann man aus dem durch die Elektronen erzeugten Bild Rückschlüsse auf die Kristallstruktur ziehen bzw. bei bekannter Struktur diese wiedererkennen, da die Anzahl der emittierten Elektronen exponentiell von der Austrittsarbeit abhängt (siehe Gleichung 28), die wiederum eng mit der Oberflächenstruktur der einzelnen Kristallfacetten verknüpft ist.

In den folgenden Abschnitten werden die zugrundeliegenden physikalischen Verhältnisse ausführlicher besprochen und die wesentlichen Charakteristika eines Mikroskops nachvollzogen.

2.1.3.2. Austrittsarbeit, Smoluchowski-Effekt

Will man ein Elektron aus einem Metall bzw. Festkörper ins Vakuum befördern, ist eine Mindestarbeitsleistung erforderlich, die als Austrittsarbeit Φ bezeichnet und als Energiedifferenz zwischen der Fermi-Energie, E_F , und der Vakuum-Energie, E_{vak} , in hinreichend großem Abstand vor der Oberfläche beschrieben wird:

$$\Phi = E_{\text{vak}} - E_F. \quad (\text{Gleichung 35})$$

Genau genommen ist die Austrittsarbeit die Energiedifferenz zwischen dem Anfangs- und dem End-Gleichgewichtszustand, wenn aus einem Metall bzw. Festkörper mit zunächst N Elektronen (N sehr groß) eines entfernt wird, so dass sich nur noch $N-1$ Elektronen im Kristall befinden, das entfernte Elektron möge sich dann ohne kinetische Energie weit entfernt vom Kristall aufhalten. Dies bedeutet, dass die Austrittsarbeit bei unendlich langsamem Entfernen des Elektrons gemessen wird.

Das rein praktische Zustandekommen der Austrittsarbeit genannten Energieschwelle kann man so erklären: Zur angemessenen Beschreibung der elektronischen Eigenschaften einer Oberfläche darf man nicht einfach die entsprechenden Volumeneigenschaften gleichmäßig bis an die Oberfläche führen und konstant ins Vakuum fortsetzen. Vielmehr führen die an der Oberfläche sich abrupt ändernden Verhältnisse zur Ausbildung einer Oberflächenschicht mit spezifischen Eigenschaften. Es treten zusätzliche Oberflächenzustände für Elektronen auf, und die Volumenzustände weisen eine veränderte Ladungsverteilung auf. Aufgrund der endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Valenzelektronen kurz vor der Oberfläche tritt eine negative Flächenladung an der Oberfläche auf, die durch positive Ladungen im Kristall neutralisiert wird. Die so gebildete Dipolschicht hindert die Elektronen (zusätzlich zur Bildkraftwechselwirkung bei größeren Abständen, siehe Kapitel 2.1.1.1) am Verlassen des Festkörpers und kann für Metalle mit hoher Ladungsdichte wenige Atomlagen dick sein.

Die Austrittsarbeit ist andererseits empfindlich von der Oberflächenstruktur abhängig, z. B. ändert sich die lokale Austrittsarbeit einer Oberfläche mit ihrer Bedeckung mit Fremdatomen. Auch die Packungsdichte der Oberflächenatome selber spielt eine entscheidende Rolle, so dass sich verschiedene Facetten eines Kristalls anhand ihrer Austrittsarbeit unterscheiden lassen. Als Erklärung dient hier das Smoluchowski-Modell [35]:

Zusätzlich zur Ausbildung der (austrittsarbeitserhöhenden) Dipolschicht durch die Ausdehnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen ins Vakuum gibt es noch einen anderen Effekt, der zur Verringerung der Austrittsarbeit beiträgt und mit der anisotropen Verteilung der Oberflächenatome zusammenhängt: die Glättung der Oberfläche der Elektronenwolke an der Kristalloberfläche (austrittsarbeitserniedrigende Dipolschicht). Um hiermit die Anisotropie der Elektronen-Austrittsarbeit erklären zu können, muß man zunächst die positive bzw. negative Ladungsverteilung, mit der die Atomrümpfe bzw. die Valenzelektronen modelliert werden, der anisotropen Verteilung der Atome entsprechend anpassen (siehe Abbildung 12).

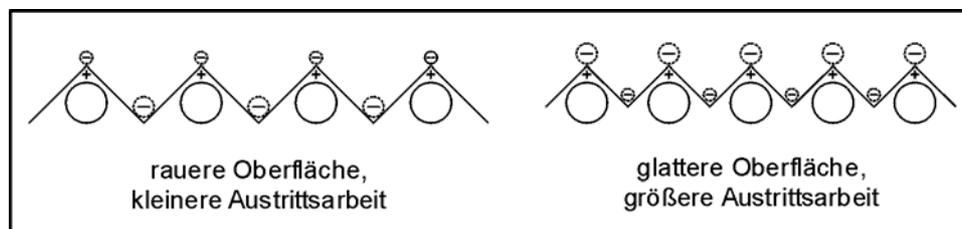


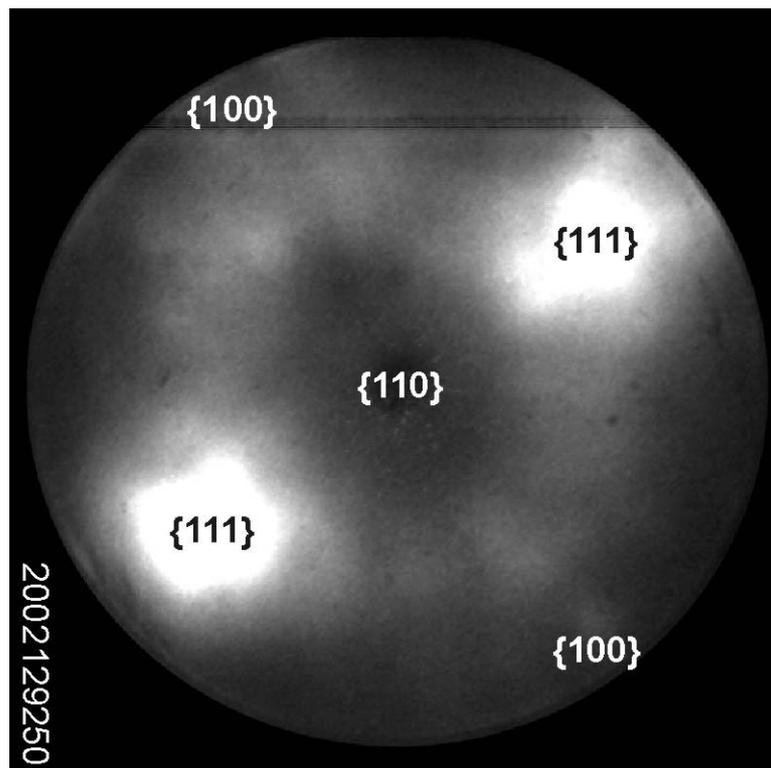
Abbildung 12: Zum Smoluchowski-Effekt

Je rauer die Oberfläche (beispielsweise durch einen größeren Abstand der Oberflächenatome), desto stärker neigen die vor der Oberfläche befindlichen Elektronen dazu, von den „Bergen“ in die „Täler“ der Oberflächen-Rauigkeit zu wandern. Dadurch wird jedoch die die Austrittsarbeit wesentlich hervorrufoende Dipolschicht reduziert, so dass die folgende Zuordnung gilt:

Packungsdichte der Atome	Oberflächen-Rauigkeit	Oberflächen-Dipolschicht	Austrittsarbeit
klein	rau	dünn	niedrig
groß	glatt	dick	hoch

Tabelle 4: Zum Smoluchowski-Effekt

Im Feld-Elektronen-Bild machen sich diese Unterschiede der Kristallfacetten als Helligkeitsunterschiede mehr oder weniger stark bemerkbar. Henzler und Göpel geben z. B. an, dass für kubisch-raumzentrierte Metalle (und die Cs-Cl-Struktur des NiAl ist damit ja durchaus vergleichbar) die Austrittsarbeit von den $\{110\}$ - über die $\{100\}$ - zu den $\{111\}$ -Flächen abnimmt [36]. In Abbildung 13 ist dazu beispielhaft das letzte von mir aufgenommene FEM-Bild einer reinen NiAl-Spitze wiedergegeben, das diese Verhältnisse eindrucksvoll bestätigt.



*Abbildung 13: FEM von NiAl – Helligkeit als umgekehrtes Maß für die Austrittsarbeit
[110]-orientiertes NiAl, $U_{Sp} = -1500$ V, $T < 50$ K*

2.1.3.3. Vergrößerung im FEM

Die mit dem FEM erreichte Vergrößerung ist $M = R_{SL} / (r * \rho)$, wobei R_{SL} der Abstand zwischen Spitze und Leuchtschirm, r der Radius am Ende der Spitze und ρ ein geometrischer Korrekturfaktor ist (ρ liegt typischerweise zwischen 1,5 und 1,8 [9]). Typischerweise liegt r zwischen 30 und 70 nm sowie R_{SL} zwischen 50 und 100 mm. Dann beträgt die Vergrößerung etwa 10^6 . Genaugenommen ist der geometrische Korrekturfaktor für eine gegebene Feldemitterspitze nicht für alle Stellen der Oberfläche gleich groß, weil einerseits der emittierende, vordere Bereich der Spitze lediglich näherungsweise halbkugelförmig ist, also besser als Ellipsoid beschrieben würde, und andererseits der Schirm eine Ebene bildet, und nicht etwa einen Kugeloberflächenausschnitt. Ganz allgemein kann man sagen, dass daher die Vergrößerung sowohl auf unterschiedlichen Kristallfacetten als auch für unterschiedliche Abstände zum Mittelpunkt einer Facette verschiedene Werte annimmt. Letzteres kann man sehr gut in Abbildung 42 (site visitation map) anhand der Krümmung der Gitterlinien erkennen, die nicht der Realität entspricht.

2.1.3.4. Auflösungsvermögen des FEMs

Das Auflösungsvermögen eines FEM wird wesentlich durch zwei Faktoren begrenzt:

- a) die tangentielle Geschwindigkeitskomponente des Elektrons direkt nach dem Durchtunneln der Potenzialbarriere (siehe Abbildung 14) und
- b) die Beugung der Elektronenwellen an kleinen Objekten, nämlich den Oberflächenatomen.

Die tangentielle Geschwindigkeitskomponente macht den Hauptanteil aus.

Das Auflösungsvermögen ist proportional zur (Quadrat-)Wurzel des Spitzenradius' sowie umgekehrt proportional zur vierten Wurzel der Austrittsarbeit bzw. der angelegten Spannung und liegt typischerweise bei einigen nm [3].

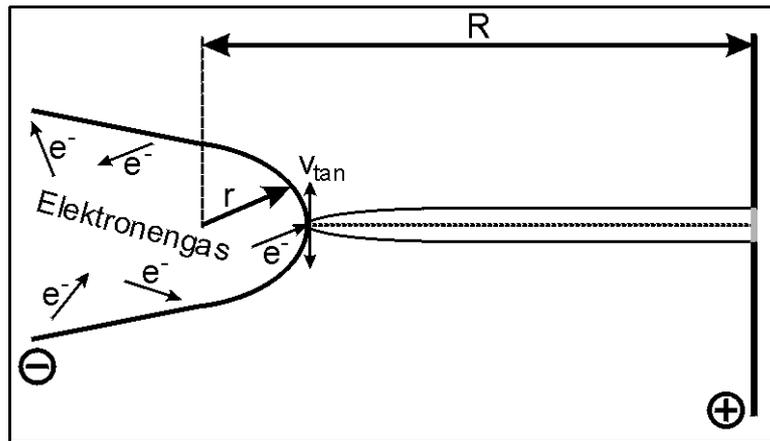


Abbildung 14: Zur tangentialen Geschwindigkeitskomponente

Elektronen, die an der gleichen Stelle wie das beispielhaft betrachtete aus der Spitze austreten, kommen aufgrund ihrer tangentialen Geschwindigkeitskomponente irgendwo innerhalb des auf dem Schirm (rechts) eingezeichneten „Streuscheibchens“ an, die Abbildung des Austrittsortes erfolgt demnach „verschmiert“, das heißt mit einer gewissen Ungenauigkeit.

2.1.4. Feld-Elektronen-Energie-Spektroskopie

2.1.4.1. Energieverteilungen

Wie der Name schon sagt, wird bei dieser Methode der spektrale Feld-Elektronen-Strom über der Energie gemessen bzw. aufgetragen. An eine Spitze der bereits erwähnten Art wird ein konstantes elektrisches Feld angelegt. Mit Hilfe eines geeigneten Detektors und vorgeschalteter Hilfsgeräte wird dann die Energie im relevanten Bereich durchgeföhren und dabei ein FEE-Spektrum aufgenommen.

Das Ergebnis ist dann eine Kurve oder Gesamtenergie-Verteilung, die einer Abbildung der Größe $P(E, F, T)$ in Gleichung 4 in Kapitel 2.1.2.2 entspricht. Um sie besser verstehen zu können, möchte ich zunächst die beiden Komponenten $N_e(W, E, T)$ bzw. $D_e(W, F)$ und anschließend ihr Zusammenwirken betrachten. Zum besseren Verständnis sind in den begleitenden Abbildungen die entsprechenden Kurven in vereinfachender Weise dargestellt, was der Physik dahinter keinen Abbruch tun sollte.

N_e ist die „Versorgungsfunktion“, die angibt, wie viele Elektronen mit der Energie E bzw. W zur Verfügung stehen; im wesentlichen stellt sie – bei (angenommener) konstanter Zustandsdichte im Energiebereich von 0 eV bis 1,5 eV (was für s-Elektronen

in der Regel zutreffen sollte, z. B. für NiAl) – eine Fermi-Verteilung dar (siehe Abbildung 15).

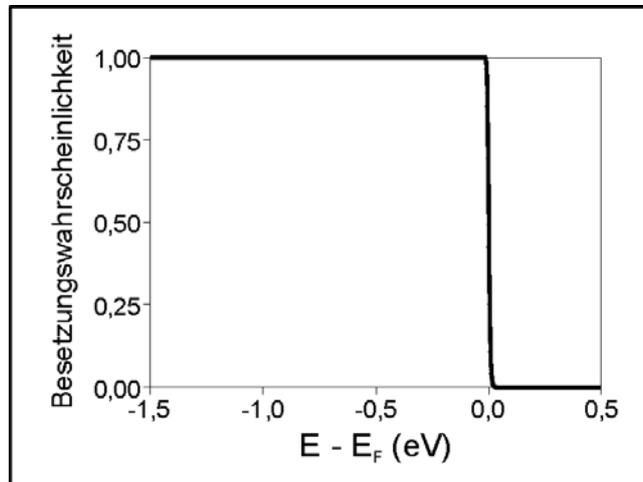


Abbildung 15: Fermi-Verteilung für $T = 45$ K

D_e ist die Tunnelwahrscheinlichkeit für die Elektronen und im wesentlichen eine Exponentialfunktion (siehe Abbildung 16).

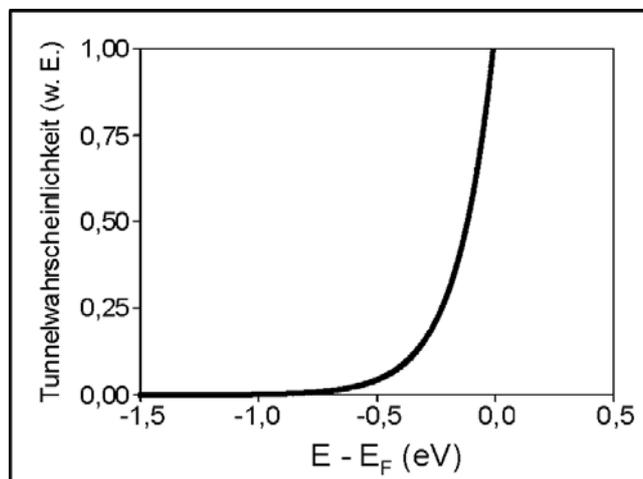


Abbildung 16: Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen

In der „Multiplikation“ dieser beiden Funktionen miteinander ergibt sich die TED, mit dem charakteristischen Peak in der Nähe der Fermi-Energie (siehe Abbildung 17).

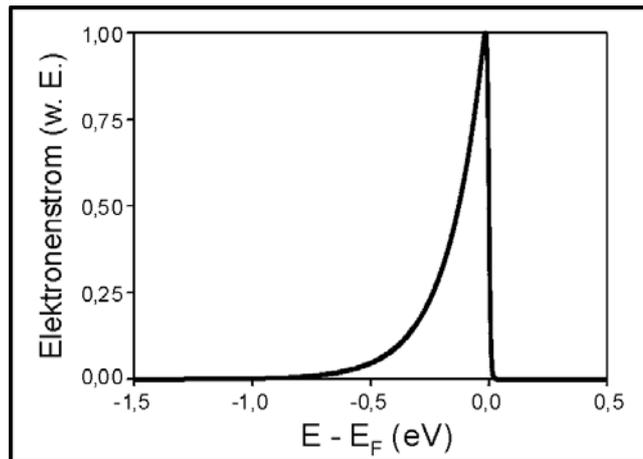


Abbildung 17: Beispiel eines theoretischen FEE-Spektrums
 Parameter: $T = 45 \text{ K}$, $F = 0,35 \text{ V/\AA}$, $\Phi = 4,4 \text{ eV}$, $\Delta E = 0 \text{ eV}$

2.1.4.2. Transmission des Energie-Analysators

Bei praktischen Anwendungen hat man das Transmissionsverhalten des Energie-Analysators zu berücksichtigen, das näherungsweise einer Gauß-Verteilung entspricht und somit zu einer Linienverbreiterung führt.

Die hier zur Simulation bzw. Anpassung von FEES-Kurven verwendete mathematische Formulierung geht zurück auf die Beschreibung von Young und Kuyatt [37]. Sie beinhaltet im wesentlichen die Faltung einer TED (siehe Gleichung 4) mit einer Gauß-Kurve, die das Auflösungsvermögen des Analysators beschreibt:

$$J_{theo}(E) = \int P(E') G(E' - E) dE', \quad (\text{Gleichung 36})$$

wobei $G(E)$ eine normierte Gauß-Funktion ist:

$$G(E) = f(E, \Delta E), \quad (\text{Gleichung 37})$$

und $P(E)$ die Wahrscheinlichkeit angibt, dass ein Elektron der Energie E emittiert wird:

$$P(E) \approx \frac{\exp\left\{\frac{E - E_F}{d}\right\}}{1 + \exp\left\{\frac{E - E_F}{kT}\right\}}, \quad (\text{Gleichung 38})$$

mit $d = \frac{\hbar e F}{2 t(y_0) \sqrt{2 m_e \Phi}}$ und y_0 gemäß Gleichung 26.

Eine solchermaßen simulierte Messkurve hat bei ansonsten gleichen Parametern wie in Abbildung 17, jedoch mit einer angenommenen Analysator-Auflösung von 0,2 eV, das in Abbildung 18 wiedergegebene Aussehen, wobei das FEE-Spektrum aus Abbildung 17 zum Vergleich miteingezeichnet ist (gepunktete Linie).

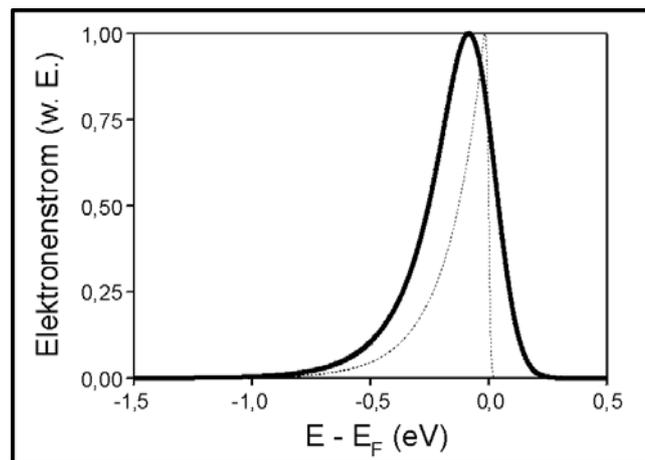


Abbildung 18: Verbreiterung einer FEES-Kurve durch den Analysator
Simulation einer theoretischen FE-Energie-Verteilung (gestrichelte Linie, gleiche Parameter wie in Abbildung 17) bzw. einer realen Kurve (durchgezogene Linie, Parameter gleich, jedoch $\Delta E = 0,2$ eV)

2.1.4.3. Verstärkung durch resonantes Tunneln, Enhancement-Analyse

In speziellen Systemen kann die Elektronenausbeute bei der Feldemission unter gewissen Umständen für bestimmte Energien verstärkt werden. Ein spezielles System in diesem Sinne liegt vor, wenn sich auf einer Oberfläche Adsorbate befinden. Zu den gewissen Umständen gehört dann, dass die Energiebereiche mit zur Feldemission beitragenden Energieniveaus der Adsorbate schmal sind und sich mindestens teilweise im spektroskopierten Bereich befinden und dass sich die Adsorbate selber in einem bestimmten Abstand zur Oberfläche befinden. Eines der ersten experimentell nachgewiesenen Beispiele sind adsorbierte Atome auf einer Metall-Oberfläche [26].

Duke und Fauchier leiten aus einfachen Modell-Annahmen Vorhersagen über die Form der Gesamtenergie-Verteilungen solcher Systeme ab [38]. Zu den Vorhersagen gehören die folgenden:

- Es tritt eine Intensitätserhöhung auf, wenn die Adsorbate sehr nah an der Oberfläche sind und über einen breiten Bereich beteiligter Energieniveaus verfügen.
- Es tritt eine zusätzliche Struktur in der Gesamtenergie-Verteilung auf, wenn die Adsorbate schmale Valenz-Energieniveau-Bereiche besitzen und mindestens 3 Å Abstand zur Oberfläche haben.

Dieser Mindestabstand kann z. B. durch eine geeignete Zwischenschicht hergestellt werden, so dass man für den Modellkatalysator aus Kapitel 1.2.1 folgendes Feld-emissionsverhalten ableiten könnte: Die erste Komponente eines solchen Systems alleine emittiert bei einer wohldefinierten Feldstärke Elektronen nahe ihrer Fermi-Energie; ab einer bestimmten Energie unterhalb dieser Fermi-Energie ist die Elektronenausbeute jedoch wieder nahe null, das heißt Elektronen mit kleinerer Gesamtenergie werden eher nicht emittiert. Mithilfe der zweiten Komponente (sogenannter „spacer“) kann man in einem gewissen Abstand zur leitenden Basiskomponente eine weitere leitfähige Komponente aufbringen (dritte Komponente), die über freie Zustände bei vorher (erste Komponente allein) unzugänglichen Energien verfügt. Aufgrund des geringen Abstands durch den „Spacer“ können die Elektronen aus dem Trägermaterial in die Zustände der dritten Komponente gelangen, von wo aus sie das Gesamtsystem verlassen können und die zugehörige Elektronenausbeute erhöhen. Quantenmechanisch wird von einem Überlapp der Wellenfunktionen gesprochen; Energie-Zustände der dritten Komponente werden von Elektronen der ersten Komponente resonant durchdrungen und können zu Strukturen in der FEE-Verteilung beitragen.

Um meinen experimentellen Ergebnissen (Kapitel 5.3.3) nicht vorzugreifen, habe ich ein Beispiel einer solchen Kurve „von Hand zusammengebaut“: Die in Abbildung 19 gezeigte Kurve ergibt sich als Addition der (unveränderten) verbreiterten FEES-Kurve aus Abbildung 18 und der gleichen um 0,4 eV auf der Energieachse verschobenen und in der Intensität auf 30 % reduzierten Kurve.

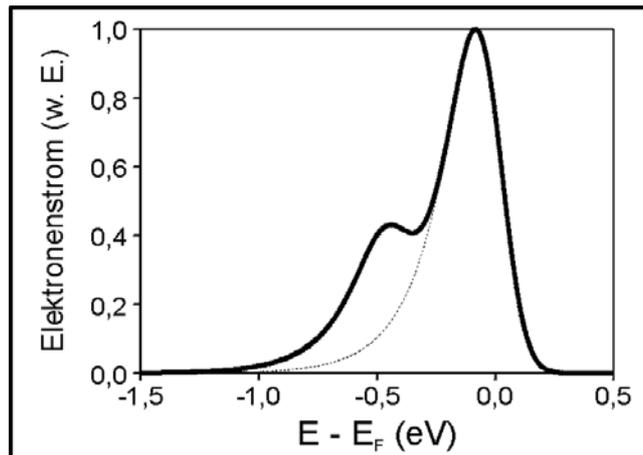


Abbildung 19: Fiktives Beispiel der Verstärkung durch resonantes Tunneln
 Mögliche FEES-Kurve einer wie in Kapitel 1.2.1 beschrieben aufgebauten FE-Spitze: System mit Clustern (durchgezogene Linie) bzw. ohne Cluster (gestrichelte Linie)

Durch eine sogenannte Enhancement-Analyse („enhancement analysis“) kann man herausfinden, welche Anteile eines solchen FEE-Spektrums auf die Partikel der dritten Komponente zurückzuführen sind. Ich werde bei der Auswertung meiner Daten folgenden Ansatz verwenden: Das Enhancement $R(E)$ ist der Quotient aus

- dem gemessenen Elektronenstrom mit den adsorbierten Partikeln und
- der Anpassung an die Elektronenstrom-Messung ohne adsorbierte Partikel:

$$R(E) = \frac{I_{\text{exp,mit}}(E)}{I_{\text{fit,ohne}}(E)} \quad (\text{Gleichung 39})$$

Das Enhancement $R(E)$ gibt demnach an, wie viel die Intensität bei einer bestimmten Energie durch das Vorhandensein der adsorbierten Partikel verstärkt wird.

2.2. Feld-Ionen-Mikroskopie

2.2.1. Prinzip des FIMs

Das Abbildungsprinzip des Feld-Ionen-Mikroskops (FIM) lässt sich vereinfacht so darstellen: Durch das an eine gekühlte, feine Spitze angelegte positive elektrische Feld werden die Atome des Abbildungsgases (Gasdruck von ca. 10^{-5} mbar) ionisiert und sofort zum als Gegenelektrode fungierenden Leuchtschirm beschleunigt (siehe Abbildung 20).

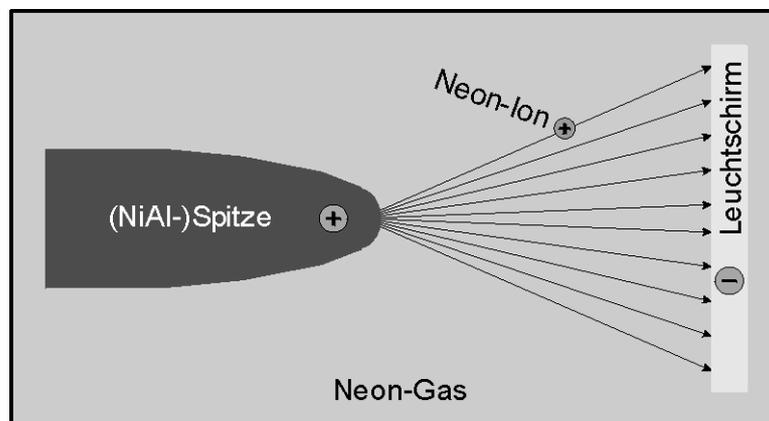


Abbildung 20: Prinzip des Feld-Ionen-Mikroskops (FIM)
(mit schematischer Darstellung der Ionen-Trajektorien)

Die dort erzeugten Leuchtflecke ergeben zusammen ein stark vergrößertes Abbild der Spitzen-Oberfläche, weil die Feldlinien wie beim FEM radial verlaufen.

Im Unterschied zum FEM ist die Auflösung um ca. eine Größenordnung besser, da die Atome des Bildgases in der Umgebung der Spitze vor ihrer Ionisierung mit der Spitze wechselwirken und dabei ebenfalls gekühlt werden, so dass unter Berücksichtigung ihrer im Vergleich zu den Elektronen deutlich größeren Masse ihre tangentielle Geschwindigkeit vernachlässigt werden kann.

Das Auflösungsvermögen erreicht dadurch atomare Dimensionen, so dass das FIM seit seiner Erfindung 1951 durch Müller [6] das erste Mikroskop mit atomarer Auflösung war und dies bis 1981, bis zur Erfindung des Rastertunnelmikroskops durch Binnig et al. [39], auch geblieben ist.

2.2.2. Ionisierung des Bildgases

Oppenheimers Entdeckung aus dem Jahr 1928, dass ein Wasserstoff-Atom im elektrischen Feld eine gewisse Wahrscheinlichkeit besitzt, durch einen Tunnelprozeß ionisiert zu werden [40], konnte nicht sofort experimentell überprüft werden, weil die notwendigen hohen elektrischen Feldstärken noch nicht realisierbar waren. Erst das von Müller 1936 erfundene FEM [20] setzte solche Feldstärken ein; und so war es Müller selbst, der 1951 die ersten FIM-Bilder unter Ausnutzung der Wasserstoff-(Molekül-)Ionisierung erzeugte [6].

Die Ionisierung des Bildgases in einem nach heutigem Wissensstand aufgebauten FIM erfolgt nach dem folgenden Schema: Die in der Nähe der gekühlten Spitze befindlichen Gasatome werden einerseits durch das von der Spitze ausgehende inhomogene elektrische Feld polarisiert, so dass sie aufgrund der Feldgradienten eine Kraft in Richtung der vordersten Spitze erfahren, und andererseits durch Stöße mit der Spitze gekühlt, so dass ihre Eigenbewegung deutlich reduziert wird. Diese beiden Effekte führen dazu, dass dem vorderen Bereich der Spitze ständig annähernd ruhende Gasatome zugeführt werden. Diese werden dort ionisiert, weil insbesondere an herausragenden einzelnen Atomen oder Atomreihen (Kanten) ausreichend hohe elektrische Feldstärken herrschen, und den Feldlinien folgend zum Leuchtschirm beschleunigt.

Die eigentliche Ionisierung findet statt, wenn sich das Gasatom im für die Ionisierung kritischen Abstand zur Spitze befindet (siehe auch Abbildung 21).

Dann kann ein Valenzelektron das Atom nicht nur durch Überwindung der (reduzierten) Potenzialbarriere verlassen, was prinzipiell bereits durch das Vorhandensein des hohen elektrischen Feldes möglich ist, jedoch einer gewissen Aktivierungsenergie bedarf, sondern auch durch einen Tunnelprozeß, wenn die Potenzialbarriere durch das elektrische Feld und durch die Annäherung an die Spitze „dünn“ genug geworden ist.

Für eine detaillierte Beschreibung des Ionisierungsprozesses unter Einbeziehung feldadsorbierter Gase sei z. B. auf [41] verwiesen; eine Zusammenstellung der wichtigsten in Frage kommenden Mechanismen ist in Abbildung 22 wiedergegeben.

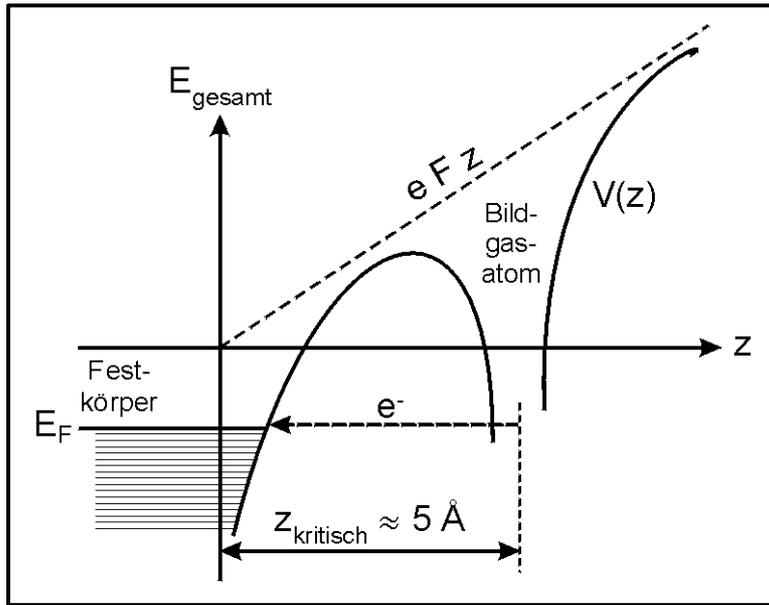


Abbildung 21: Einelektronenmodell zur Feldionisation eines Gasatoms [9]

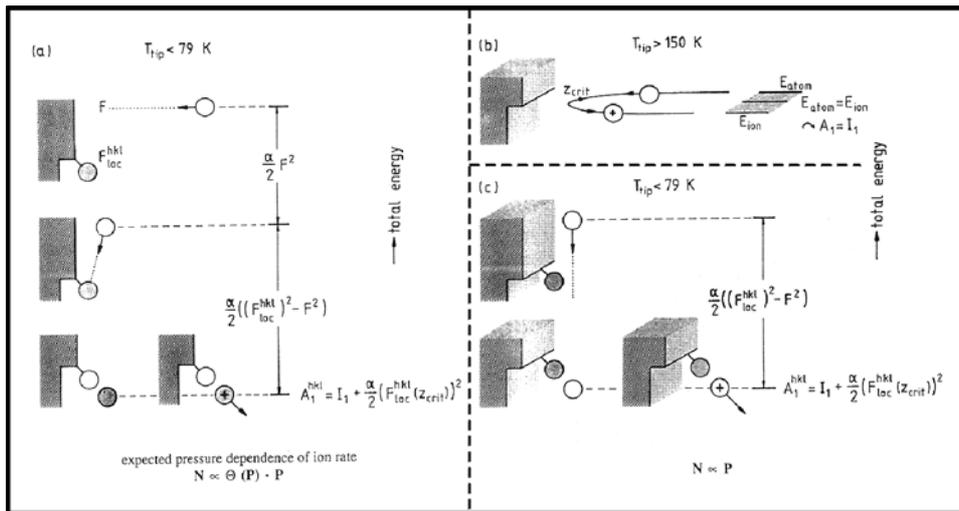


Abbildung 22: Verschiedene Mechanismen der Feldionisierung (Abb. 5 in [42])

(a) Stoßinduzierte Feldionisation eines feldadsorbierten Atoms mit Adatom-Austausch, (b) Feldionisation eines nicht akkommodierten Bildgasatoms, (c) Feldionisation eines akkommodierten Atoms vor einem feldadsorbierten Atom

2.2.3. Feldverdampfung und Felddesorption

Neben der Ionisierung der Bildgasatome kann man durch Anlegen eines hohen elektrischen Feldes noch andere Effekte erzielen:

- das als Feldverdampfung bezeichnete Ablösen von Atomen des die Spitze bildenden Metalls und
- das als Felddesorption bezeichnete Entfernen von Fremdatomen auf der Spitze.

Im allgemeinen ist eine Metallspitze nach Einbau in eine UHV-Apparatur mit Fremdatomen besetzt oder kontaminiert. Diese Fremdatome können felddesorbiert werden, wenn die angelegte Feldstärke das notwendige Maß erreicht hat. Durch Felddesorption wird die Spitze gereinigt.

Erhöht man das anliegende Feld weiter, werden von der gereinigten Spitze auch Atome des Spitzenmaterials abgetragen bzw. feldverdampft. Dadurch wird die Spitze in die sogenannte Tieftemperatur-Feldverdampfungsendform gebracht, eine Nichtgleichgewichtsform des Kristalls, bei der die Spitze atomar glatt und annähernd halbkugelförmig ist. Durch weitere Feldverdampfung kann man dann den Kristall Lage für Lage abtragen und evtl. Störungen in die Tiefe verfolgen.

Sowohl bei der Felddesorption als auch bei der Feldverdampfung werden die Atome als positive Ionen entfernt, die als einzelne Adatome oder Reste einer Stufenkante besonders hervorstehen. Das kommt daher, dass in Bereichen mit sehr kleinem Krümmungsradius die lokale Feldstärke größer ist als z. B. auf atomar glatten Kristallflächen.

Diese beiden Prozesse eignen sich daher exzellent zur Herstellung einer wohldefinierten, sauberen Spitzen-Oberfläche, an der weitere Experimente vorgenommen werden können.

2.2.4. Vergrößerung im FIM

Die mit dem FIM erreichte Vergrößerung ist ebenfalls $M = R_{SL} / (r * \rho)$ (siehe Kapitel 2.1.3.3), wobei R_{SL} der Abstand zwischen Spitze und Leuchtschirm, r der Radius am Ende der Spitze und ρ ein geometrischer Korrekturfaktor ist. Typischerweise liegt r zwischen 30 nm und 70 nm sowie R_{SL} zwischen 50 mm und 100 mm, wodurch die Vergrößerung etwa 10^6 beträgt.

Ergänzend sei auf die Ausführungen in Kapitel 2.1.3.3 zum geometrischen Korrekturfaktor verwiesen.

2.2.5. Auflösungsvermögen des FIMs

Im Unterschied zur Vergrößerung, die für FEM und FIM prinzipiell gleich ist, ist das Auflösungsvermögen eines FIMs wesentlich besser als das eines FEMs, da insbesondere der Einfluß der Tangentialkomponente geringer ist [3] / [9].

Es lassen sich drei Komponenten des Auflösungsvermögens ausmachen:

- ein thermischer Beitrag,
- ein wellenmechanischer Anteil und
- die lokale Feldverteilung am Ort des abzubildenden Atoms.

Bei eingehender Betrachtung lassen sich mindestens zwei einfache Forderungen an die experimentellen Parameter ableiten:

- Durchführung als Tieftemperaturexperiment und
- Einsatz von hohen elektrischen Feldern (bzw. Spannungen).

Das Auflösungsvermögen eines FIM ist letztlich abhängig

- vom Radius r der Spitze,
- von der Temperatur T der Spitze,
- von der elektrischen Feldstärke F und
- von der Masse m_{Gas} der Bildgasteilchen.

Es beträgt wenige Å und verdient daher zurecht die Bezeichnung „atomar“.

Details der parametrischen Abhängigkeiten können nachgelesen werden in [9] / [43] / [44].

2.2.6. Arbeitsbereich des FIMs

Unter welchen Rahmenbedingungen letztlich Feld-Ionen-Mikroskopie betrieben werden kann, wird ganz wesentlich von den drei Faktoren Temperatur, Feldstärke und mechanische Stabilität des Festkörpers beeinflusst. Man kann daher den Arbeitsbereich für die FIM in einem Feldstärke-Temperatur-Diagramm anhand dreier grundlegender Kurven festlegen (siehe Abbildung 23 und Tabelle 5).

Parameter	Wertebereich	Einheit	Material (Gas / Spitze)
Temperatur T	6 ... 100	K	G: He ... Ar
Abbildungsfeldstärke F_{BIF}	22 ... 45	V/nm	G: H ₂ , Ar ... He
Verdampfungsfeldstärke F_{FEV}	25 ... 60	V/nm	S: YBaCuO ... WC

Tabelle 5: Charakteristische Parameter-Werte für Feld-Ionen-Mikroskopie

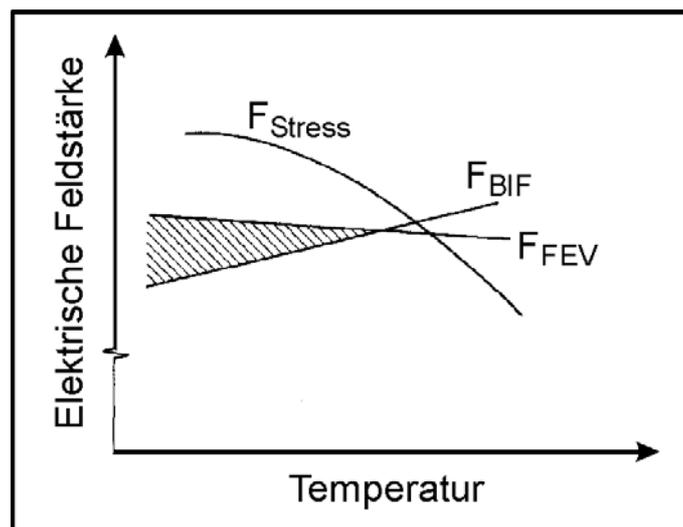


Abbildung 23: Arbeitsbereich eines FIMs (Abb. 1.14. in [45])

F_{BIF} : Mindest-Feldstärke für bestmögliche Abbildung, F_{FEV} : Feldverdampfungsfeldstärke, F_{Stress} : Stabilitätsgrenz-Feldstärke

Da ist erstens die temperaturabhängige Stabilitäts- oder Zerstörungsgrenze F_{Stress} , die angibt, bei welcher Feldstärke der Festkörper die mechanischen Zugspannungen nicht mehr aushält und unkontrolliert auseinanderreißt. Es gibt zweitens den ebenfalls temperaturabhängigen Einsatz der Feldverdampfung F_{FEV} , der für eine stabile Abbildung nicht überschritten werden sollte. Drittens benötigt man eine Mindestfeldstärke F_{BIF} , ab der die Abbildung optimal ist, das heißt nicht durch unnötige Unschärfen beeinträchtigt wird. Daraus ergibt sich, dass man gute, stabile, spitzenerhaltende Feld-Ionen-Bilder lediglich im schraffiert gezeichneten Bereich in Abbildung 23 (Arbeitsbereich) erhält.

Die Temperatur an der Spitze des Arbeitsbereiches muß unterschritten werden, um (gute) FIM-Bilder zu erhalten; durch Einsatz eines anderen Bildgases läßt sich die Gerade der besten Abbildungsfeldstärke entweder nach oben oder nach unten verschieben, so dass sich auch die Spitze des Arbeitsbereiches bzw. die Abbildungshöchsttemperatur verändert. Ebenfalls zu beachten ist die mindestnotwendige Abbildungstemperatur des jeweiligen Bildgases, die erfahrungsgemäß leicht oberhalb der Siedetemperatur liegt. Diese Mindesttemperatur bewegt sich, wie in Tabelle 5 angegeben, zwischen 6 K für Helium und 100 K für Argon.

Die mit der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Apparatur erreichbare niedrigste Temperatur beträgt etwa 20 K. Eine Abbildung von NiAl mit Helium war nicht möglich, da $F_{\text{BIF}}(\text{He}) \approx 4,5 \text{ V/\AA}$ größer als $F_{\text{FEV}}(\text{NiAl}, T \approx 20 \text{ K}) \approx 3,8 \text{ V/\AA}$ ist. Ich habe stattdessen Neon mit $F_{\text{BIF}}(T \leq 30 \text{ K}) \leq 3,5 \text{ V/\AA}$ verwendet.

2.3. Oberflächen-Diffusion

Wie schon zu Beginn des Kapitels „Grundlagen“ erwähnt, war das Feld-Ionen-Mikroskop lange Zeit (bis zur Erfindung des STM) das einzige Gerät, mit dem man mit atomarer Auflösung die Oberflächen-Diffusion von einzelnen Atomen oder kleinen Clustern beobachten konnte.

Ich möchte in diesem Kapitel einen Einblick in die theoretische Beschreibung der Diffusion geben, die letztlich immer statistischer Natur ist, bevor ich kurz das für diese Arbeit angewendete Vorgehen erkläre. Abschließend möchte ich noch einige wichtige Punkte zur Simulation der Diffusion mit Monte-Carlo-Rechnungen wiedergeben.

2.3.1. Random-Walk-Modell, Diffusionskoeffizient

Einstein hat 1905 eine theoretische Beschreibung für die Brownsche Molekularbewegung geliefert, bei der er für die mittlere quadratische „Verrückung“ eines Teilchens folgende Beziehung fand [46]:

$$\langle r_D^2 \rangle = 2m D_D t. \quad (\text{Gleichung 40})$$

Hierbei ist D_D der Diffusionskoeffizient, t die Zeit, und m gibt die Dimension(alität) der betrachteten Bewegung (Diffusion) an.

Andererseits kann man im Rahmen der Übergangszustands-Theorie („transition state theory“) für die Zufallsbewegung („random walk“) eines auf einer Oberfläche gebundenen Teilchens die folgende Beziehung aufstellen:

$$\langle r_D^2 \rangle = N_D l^2 [47] / [48], \quad (\text{Gleichung 41})$$

wobei N_D die Zahl der Sprünge über die Potenzialbarriere und l die elementare Sprunglänge bezeichnet (siehe auch Abbildung 24).

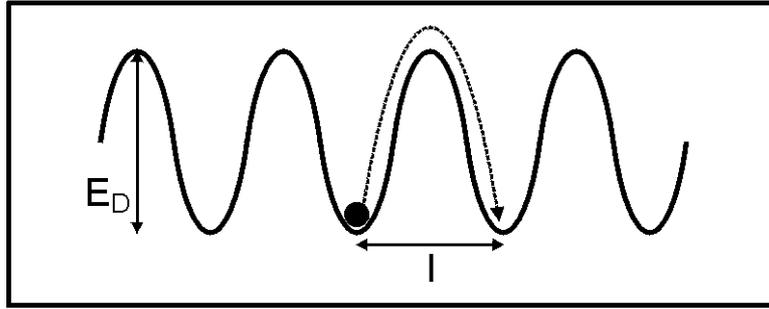


Abbildung 24: Eindimensionale Diffusion eines gebundenen Teilchens (Modell)
 E_D : Oberflächendiffusions-Aktivierungsenergie, l : elementare Diffusionslänge

Die Zahl der Sprünge lässt sich wie folgt beschreiben:

$$N_D = n t R_D. \quad (\text{Gleichung 42})$$

n ist ein Symmetrie-Faktor, der die Symmetrie der Oberfläche beschreibt, also explizit die Zahl der Sprungkanäle (z. B. gleich sechs für hexagonale Strukturen) angibt, und R_D die Einzelsprungrate für einen einzelnen Sprungkanal, die ausgeschrieben näherungsweise so aussieht [47] / [48]:

$$R_D = \frac{kT}{h} \exp\left\{-\frac{E_D}{kT}\right\}. \quad (\text{Gleichung 43})$$

E_D ist die Aktivierungsenergie, die von dem Teilchen aufzubringende Energiedifferenz zwischen Ausgangs- und Übergangszustand, T die Temperatur des Systems, k die Boltzmann-Konstante und h das Plancksche Wirkungsquantum. Für diese Näherung wird die Entropiedifferenz in der exakten Darstellung vernachlässigt [47] / [48]:

$$R_D = \frac{kT}{h} \exp\left\{-\frac{E_D - T \Delta S}{kT}\right\}. \quad (\text{Gleichung 44})$$

Wir erhalten für die mittlere quadratische Verschiebung eines Teilchens:

$$\langle r_D^2 \rangle = n l^2 \frac{kT}{h} \exp\left\{-\frac{E_D}{kT}\right\} t. \quad (\text{Gleichung 45})$$

Setzt man Gleichung 40 und 45 gleich, so erhält man für den Diffusionskoeffizienten

$$D_D = n \frac{kT}{h} \frac{l^2}{2m} \exp\left\{-\frac{E_D}{kT}\right\} = D_0 \exp\left\{-\frac{E_D}{kT}\right\}. \quad (\text{Gleichung 46})$$

Dies sind die Grundzüge der theoretischen Beschreibung der Diffusion, wie sie auch von Kellogg [47] für die Analyse von Diffusionsexperimenten im Feld-Ionen-Mikroskop angegeben werden. Der Symmetriefaktor n wird z. B. von Valone et al. [49] oder Kürpick et al. [48] verwendet und kurz erläutert.

2.3.2. Aktivierungsenergie aus Diffusionsexperimenten

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_D aus Diffusionsbeobachtungen scheint folgendes Vorgehen sinnvoll:

Das auf einer Oberfläche gebundene, zu beobachtende Teilchen wird „eingefroren“, so dass es sich nicht mehr bewegt. Durch vorsichtige Energiezufuhr (in der Regel durch Heizen der Unterlage) kann man das System für eine bestimmte Zeit t auf eine genau festgelegte Temperatur T erwärmen.

Wenn die zugeführte Energie ausreicht, kann man eine mehr oder weniger kleine Verschiebung des Teilchens beobachten. Durch Variation der Temperatur T und mehrfache Wiederholung solcher Diffusionsversuche zur statistischen Absicherung kann man aus der kleinsten gerade noch beobachtbaren Verschiebung die Einsatztemperatur T_E der Oberflächendiffusion des Teilchens ermitteln.

Durch Umformen von Gleichung 46 und Einsetzen der ebenfalls umgeformten Gleichung 40 erhält man für die Aktivierungsenergie E_D :

$$E_D = -kT \ln\left\{\frac{\langle r_D^2 \rangle}{2m D_0 t}\right\}. \quad (\text{Gleichung 47})$$

Damit kann man aus den experimentellen Parametern Temperatur und Zeit die Aktivierungsenergie berechnen, wobei man im Fall der Diffusionseinsatz-Temperatur

für die mittlere quadratische Verschiebung das Quadrat der elementaren Sprunglänge annimmt [47].

Die Temperatur geht linear in die Berechnung ein, deswegen sollte die Temperatur zur Vermeidung größerer Fehler im Ergebnis so genau wie möglich gemessen werden. Fehler bei der Bestimmung bzw. Messung der mittleren quadratischen Verschiebung, des Vorfaktors D_0 und der Zeit haben geringere Auswirkungen, da die zugehörigen Größen im Argument des Logarithmus stehen. Die Bestimmung der mittleren quadratischen Verschiebung basiert auf der Messung einzelner Werte für die Verschiebung, deren Genauigkeit wesentlich von den Möglichkeiten der Beobachtungsmethode abhängt; für das FIM sei hier auf Kapitel 2.2.4 verwiesen.

Die theoretische Bestimmung des Vorfaktors D_0 gemäß der in Gleichung 46 enthaltenen Definition läßt lediglich Einflüsse über ungenügende Kenntnisse der elementaren Sprunglänge zu; die experimentelle Bestimmung von D_0 liefert über mehrere Größenordnungen verteilte Werte [47]. Andererseits verursacht ein Unterschied von einer Größenordnung bei D_0 eine unter 10 % liegende Änderung der Aktivierungsenergie, wobei $\langle s^2 \rangle \approx 10^{-16} \text{ cm}^2$ angenommen wurde [47].

Aufgrund des großen Einflusses der Temperatur liegt es nahe, die Aktivierungsenergie allein durch eine präzise Bestimmung der Diffusionseinsatz-Temperatur zu bestimmen, wobei die Bestimmung der (mittleren) Verschiebung bzw. der Zeit in den Hintergrund tritt und man trotzdem für den Fehler der Aktivierungsenergie etwa $\pm 10 \%$ angeben kann.

2.3.3. Monte-Carlo-Simulationen

Wenn man zum besseren Verständnis der experimentellen Ergebnisse beitragen möchte, kann man die Diffusion auch simulieren. Dazu implementiert man in einem entsprechenden Computerprogramm ein geeignetes Modellsystem, in dem man die Diffusion beobachten möchte, und läßt den Rechner dann eine relativ große Zahl von simulierten Diffusionsversuchen bearbeiten. Dadurch erhält man eine der Genauigkeit des implementierten Modells entsprechende Statistik für die Diffusion mit den gegebenen Parametern.

Das hierfür eingesetzte Programm wurde uns freundlicherweise von Prof. Gert Ehrlich von der University of Illinois in Urbana-Champaign zur Verfügung gestellt [50]. Es simuliert die Diffusion eines einzelnen Atoms auf einer fcc-(111)-Fläche [51], einer idealen hexagonalen Oberfläche, in Annäherung an die Oberflächenstruktur des Aluminiumoxidfilms. Diese Fläche ist kreisförmig begrenzt. Als Parameter der Simulation können eingegeben werden:

- der Durchmesser der Kreisfläche,
- die elementare Diffusionslänge, das heißt der (Mindest-)Abstand zwischen zwei Adsorptionsplätzen,
- das Diffusionsintervall, das heißt die Zeit, die der einzelne Diffusionsversuch dauert,
- die Temperatur, bei der die Diffusion simuliert werden soll,
- die Anzahl der Diffusionsversuche (ein Maß für die Qualität der sich ergebenden Statistik),
- die Höhe der Diffusionsbarriere (= Aktivierungsenergie für die Diffusion)
- die Sprungrate, die angibt, mit welcher Frequenz das Atom gegen die Barriere anläuft, und
- das „Verhalten“ des Kreisrandes (reflektierend / nicht-reflektierend).

Zu Beginn eines jeden Diffusionsversuchs wird eine zufällige Anfangsposition ausgewählt. Durch Ermittlung weiterer Zufallszahlen wird entschieden, ob das Atom auf einen benachbarten Bindungsplatz springen darf und wenn ja, auf welchen. Der Gesamtwert für die Verrückung des Atoms nach Ablauf des Diffusionsintervalls kann sich aus einer Vielzahl solcher Sprünge zusammensetzen, wobei kein direkter Zusammenhang zwischen der Zahl der Sprünge und der Gesamtverrückung besteht. Ergebnisse solcher Simulationen sind in Kapitel 5.2.2.3 ausführlicher beschrieben.

3. Aufbau

Die für diese Arbeit verwendete Apparatur wurde unmittelbar nach Beendigung der Messungen abgebaut, um Platz für ein Tieftemperatur-STM zu schaffen. Deshalb müßte die Beschreibung des experimentellen Aufbaus eigentlich komplett in der Vergangenheitsform geschrieben sein, wovon ich deswegen abgesehen habe, weil es prinzipiell jederzeit möglich sein sollte, erneut eine identische Apparatur aufzubauen, an der genau die gleichen Verhältnisse und Zustände herrschten.

3.1. Gesamtapparatur

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Meßapparatur verwendet, die von Unger aufgebaut wurde [52] und folgende Modifikationen erfahren hat:

- Der Gegenfeldenergieanalysator wurde ausgebaut.
- Statt des Glas-Kühlfingers (Kühlmittel in der Regel Stickstoff) wird ein Ganzmetall-Kühlfinger verwendet, der mit Helium gekühlt wird (siehe Kapitel 3.2.1).

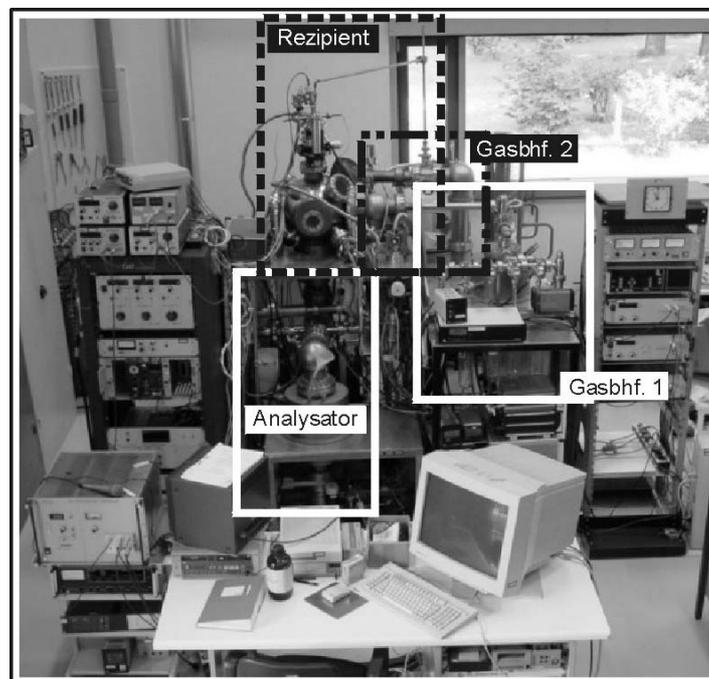


Abbildung 25: Foto der gesamten Apparatur mit den vier Bereichen

Die vier separat gepumpten UHV-Bereiche der Apparatur sind (siehe Abbildung 25):

- der Rezipient, in dem sich das eigentliche Feld-Ionen-Mikroskop befindet,
- der unter dem Rezipienten angeordnete Analysator, der aus dem Halbkugelanalysator, einer Rohrlinse sowie einem Quadrupol-Massenspektrometer besteht,
- der sogenannte Gasbahnhof 1, der die Abbildungsgase zur Verfügung stellt bzw. vorrätig hält, und
- dem Gasbahnhof 2, der in Abbildung 25 hinter dem Gasbahnhof 1 zu erkennen ist und den Sauerstoff für die zahlreichen Oxidationen liefert.

Die gesamte Apparatur soll aus zwei „Blickwinkeln“ betrachtet werden:

- Abbildung 26 gibt die zuletzt benutzte Konfiguration der Apparatur wieder, wobei durch Verwendung der DIN-Symbole für Vakuum-Apparaturen [53] der Schwerpunkt auf die Darstellung der Vakuumverhältnisse gelegt wurde.

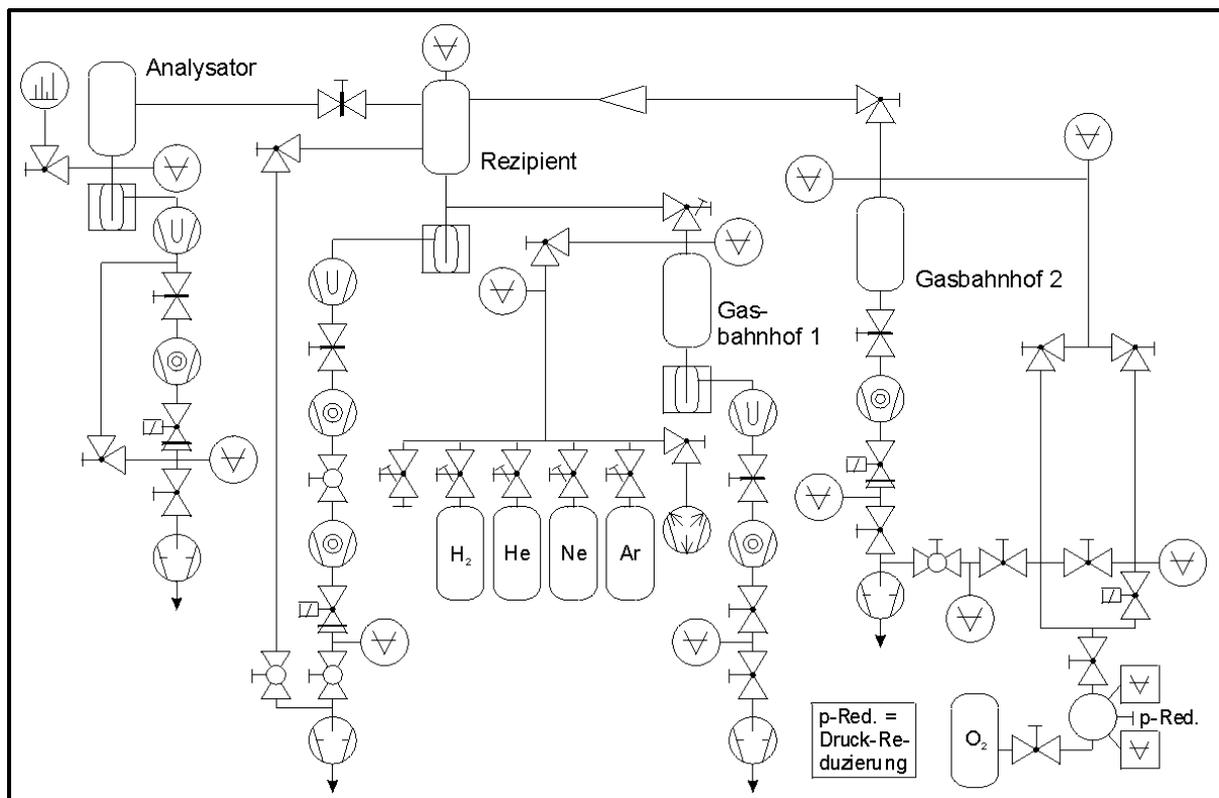


Abbildung 26: Vakuum-System der Apparatur nach DIN [53]

- Den Überblick über die experimentellen Möglichkeiten gibt Abbildung 27 wieder; deutlich zu sehen ist die von uns eingesetzte Sondenlochtechnik, ohne die die spektroskopischen Messungen nicht möglich gewesen wären.

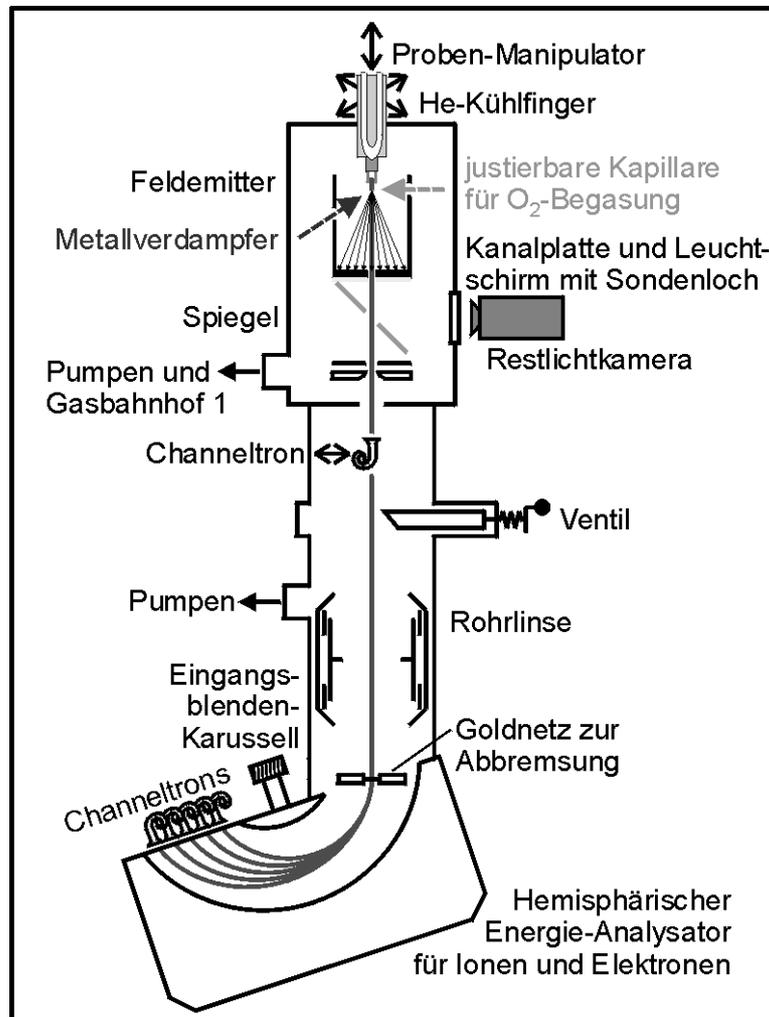


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Apparatur

Das Channeltron oberhalb des Ventils habe ich für die I-U-Messungen (Fowler-Nordheim, Bestimmung der Austrittsarbeit) und während der Oxidation (Änderung der Austrittsarbeit) benutzt.

3.2. Der Rezipient

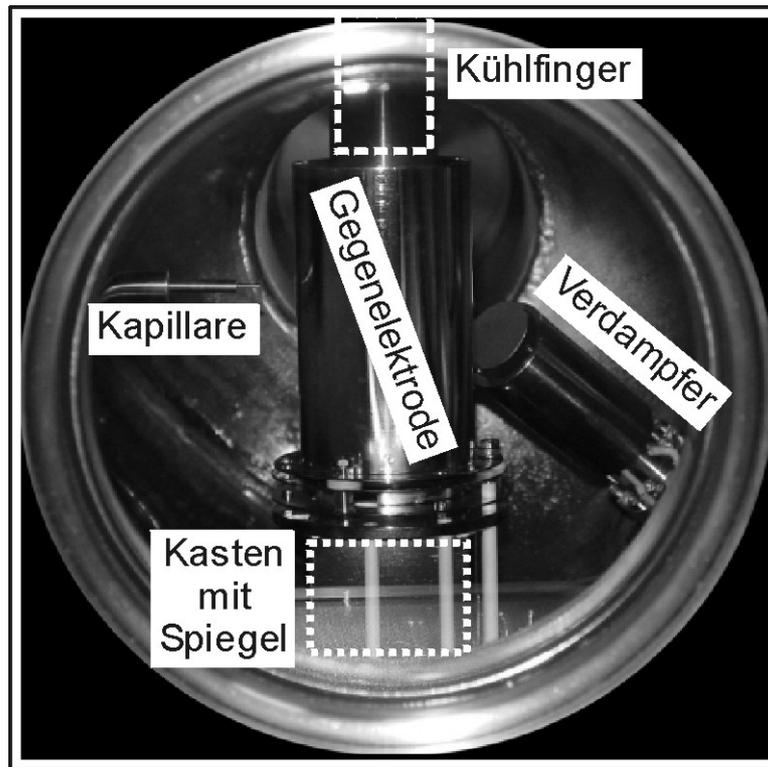


Abbildung 28: Einblick in das Innere des Rezipienten – Hauptteile des FIM

Im Inneren der Edelstahlkugel, die den Rezipienten bildet, sind (von oben nach unten) der Kühlfinger, die Gegenelektrode, eine Mikrokanalplatte, der Leuchtschirm, der Spiegel für die Mikroskopbild-Auskopplung sowie ein System aus drei elektrostatischen Linsen für die Spektroskopie fest eingebaut.

Hinter den weißen Keramikröhrchen im unteren Teil der Abbildung 28, auf denen die Gegenelektrode steht, befindet sich der Kasten mit dem Spiegel, durch den die vom Leuchtschirm kommenden Lichtstrahlen durch ein seitliches Fenster des Rezipienten nach „draussen“ (außerhalb des UHV) umgelenkt werden. Der Kühlfinger, an dessen Ende der Kristall der FIM-Spitze befestigt ist, ragt von oben kontaktfrei in den Zylinder der Gegenelektrode hinein. Desweiteren sind in Abbildung 28 links die Kapillare sowie von rechts unten an die Gegenelektrode sich annähernd der Verdampfer zu sehen. In der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass der Verdampfer zum Zeitpunkt der Aufnahme mit Hilfe der Metallscheibe an seinem Ende geschlossen war.

3.2.1. Der Kühlfinger

Es wird ein Ganzmetall-Kühlfinger verwendet, der als Eigenentwicklung im früheren Tieftemperaturlabor des FHI entstanden ist und später von Bozdech und Ernst übernommen und weiterentwickelt wurde [54] / [55].

3.2.1.1. Aufgaben und Anforderungen

Der Kühlfinger hat mehrere Aufgaben gleichzeitig zu erfüllen:

- die Kühlung der Probe und
- die elektrische Versorgung der Probe: Hochspannung, Heizstrom und Temperaturbestimmung.

Der Kühlfinger muß daher eine Reihe von Anforderungen erfüllen, die sich gegenseitig beeinflussen, so dass gewisse Einschränkungen unvermeidbar sind.

3.2.1.2. Kühlung

Die eigentliche Aufgabe des Ganzmetall-Kühlfingers ist die Kühlung der Probe. Zur Kühlung wird kaltes He-Gas oberhalb der Flüssigkeit aus einer Helium-Kanne heraus- und durch die entsprechenden Röhrchen und den eigentlichen Kühlkörper des Kühlfingers hindurchgepumpt oder -gesaugt. Um eine gute Kühlleistung zu erreichen, sollte

- der Weg des Helium-Gases durch den Kühlfinger so lang wie möglich sein, was bedeutet, dass der Abstand zwischen der Probe (bzw. dem Kühlkörper) und dem Einbaufansch des Kühlfingers ein gewisses Ausmaß annimmt (in unserem Fall ca. 50 cm),
- die Probe so direkt wie möglich auf den eigentlichen Kühlkörper, einen Kupferblock, aufgebaut sein und
- bei allen Bauteilen die Wärmeleitfähigkeit bzw. die Wärmekapazität berücksichtigt werden.

3.2.1.3. Elektrische Versorgung

Zur Versorgung mit Hochspannung müssen im wesentlichen alle spannungsführenden Teile ausreichend isoliert sein, was bereits einen Metall-Metall-Kontakt zwischen Spitze und Kühlkörper ausschließt.

Einerseits ist es ratsam, dünne Drähte zu verwenden, um durch die elektrischen Zuführungen die Kühleigenschaften so wenig wie möglich zu beeinflussen, andererseits sollen die zuführenden Drähte für den Heizstrom einen möglichst großen Durchmesser haben, damit man mit großen Strömen schnell eine kurzfristige Erwärmung herbeiführen kann, ohne die Drähte durchzuglühen. Hier muß demnach ein Kompromiß gefunden werden.

Für die Temperaturbestimmung mittels Widerstandsmessung [56] / [57] braucht man zwei weitere Drähte („Sensordrähte“), die so dicht wie möglich neben der Befestigungsstelle der Spitze angebracht sein sollten. Ihr Durchmesser sollte so gering wie möglich sein, damit die Wärmeleitung dieser Teile klein ist und sich die Spitze nach einer Erwärmung schnell genug wieder abkühlen kann.

Die technische Umsetzung der Temperaturbestimmung erfolgt so, dass man über die beiden Drähte für den Heizstrom einen kleinen Strom fließen lässt und über die beiden Sensordrähte den Spannungsabfall mißt. Daraus berechnet die Elektronik des selbstgebauten Meßgerätes einen Widerstand und zeigt einen Temperaturwert an. Weil der Widerstand von den lokalen Materialbedingungen abhängt, muß das Meßgerät regelmäßig geeicht werden. Ich habe jedesmal vor einem Wiedereinbau des Kühlfingers die Eichung der Temperaturskala an zwei leicht einstellbaren Punkten – $T = 78 \text{ K}$ (flüssiger Stickstoff) bzw. Raumtemperatur ($T = 21^\circ \text{ C} = 294 \text{ K}$) – überprüft und ggf. korrigiert.

3.2.1.4. Kupferblock und Spitze

Abbildung 29 zeigt ein Foto, das das Ende des Kühlfingers mit dem Kupferblock und der Spitze sowie die dazwischen befindlichen Bauteile wiedergibt.

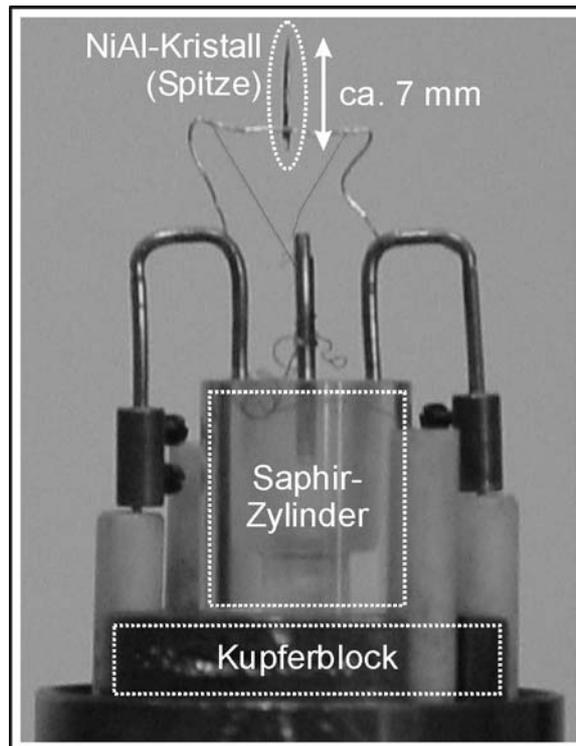


Abbildung 29: Detailbild - vom Kupferblock zur Spitze

Von den zwei Kupferteilchen in der unteren Bildhälfte mit unterschiedlichem Durchmesser ist das mit dem kleineren Durchmesser von Interesse, da es sich um den schon mehrfach erwähnten Kupferblock handelt. Auf diesem Kupferblock ist ein weitgehend massiver Saphir-Zylinder angeschraubt (versenkte Schraube), der für die elektrische Isolation verantwortlich ist. Um diesen Saphir-Zylinder herum befinden sich gleichmäßig verteilt die Keramikröhrchen, durch die die vier Drähte für den „elektrischen Betrieb“ der Spitze geführt sind: in den etwas kürzeren Keramikröhrchen die beiden Drähte für den Heizstrom, mit dem die gekühlte Spitze kurzzeitig erwärmt wird, und in den etwas längeren Keramikröhrchen die beiden Sensordrähte. Die Halterung der vier Drähte auf dem Saphir-Zylinder ist so konstruiert, dass mechanische Spannungen nach Möglichkeit von der Spitze ferngehalten werden. Auf den beiden dicken Bügeln für die Heizdrähte ist ein dünner Platin-Bügel befestigt, in dessen Mitte der NiAl-Kristall (die Spitze) festgeschweißt ist. Links und rechts vom Kristall, am Platin-Bügel ansetzend, kann man die beiden feinen Drähte für die Temperaturbestimmung mittels Widerstandsmessung erkennen (mit schwarzen Linien hervorgehoben).

3.2.1.5. Verstellmöglichkeiten

Die Spitze ist in drei Raumrichtungen verstellbar. Der dazu verwendete x-y-z-Manipulator gleicht zudem die Länge des Kühlfingers aus, die bei direkter Befestigung auf einem Flansch des Rezipienten störend wirken könnte. Außerdem besteht durch einen zusätzlich eingebauten Faltenbalg die Möglichkeit, den Kühlfinger zu kippen.

3.2.2. Bildverarbeitung (FIM / FEM)

3.2.2.1. Gegenelektrode

Als Gegenelektrode ist zunächst jede elektrisch leitende Konstruktion verwendbar. Hierfür würde die Oberseite der Mikrokanalplatte ausreichen (Bezeichnung „Oberseite“ entspricht der tatsächlichen Lage im Raum), auf die im nächsten Abschnitt genauer eingegangen wird. Diese „Mindest“-Gegenelektrode wird jedoch durch einen elektrisch mit der Oberseite der Kanalplatte verbundenen Metallzylinder zur Spitze hin hochgezogen, um durch die damit einhergehende größere Fläche, die der Spitze gegenübergestellt wird, mehr Feldlinien „einzufangen“ und dadurch eine größere Feldstärke zu erreichen. Als Nebeneffekt erhält man außerdem einen verbesserten Schutz der Kanalplatte vor Bedampfung.

In diesen Zylinder sind darüber hinaus drei Löcher eingelassen, eins für die Kapillare, eins für den Teilchenstrahl vom Verdampfer und eins für die Justierung der Kapillare.

3.2.2.2. Mikrokanalplatte

Mikrokanalplatten wie die hier verwendete zeichnen sich durch eine leichte Neigung der Kanäle um wenige Grad gegenüber der rechtwinkligen Verbindung zwischen den beiden Oberflächen aus. Durch diese Schrägstellung der Kanäle wird erreicht, dass ankommende einzelne Teilchen (Ionen oder Elektronen) durch Stoß mit der Wand eines Mikrokanals eine lawinenartig zunehmende Kaskade von Sekundärelektronen auslösen, die durch ein separat (an der „Unterseite“) angelegtes Potenzial förmlich

aus dem Kanal herausgesaugt wird. Dadurch wird die Intensität eines Feld-Ionen- bzw. -Elektronen-Bildes wesentlich verstärkt.

Eine genauere Untersuchung der Eigenschaften von Mikrokanalplatten findet sich in Referenz [58]; ein Foto der Oberseite der von uns verwendeten Mikrokanalplatte zeigt Abbildung 30.

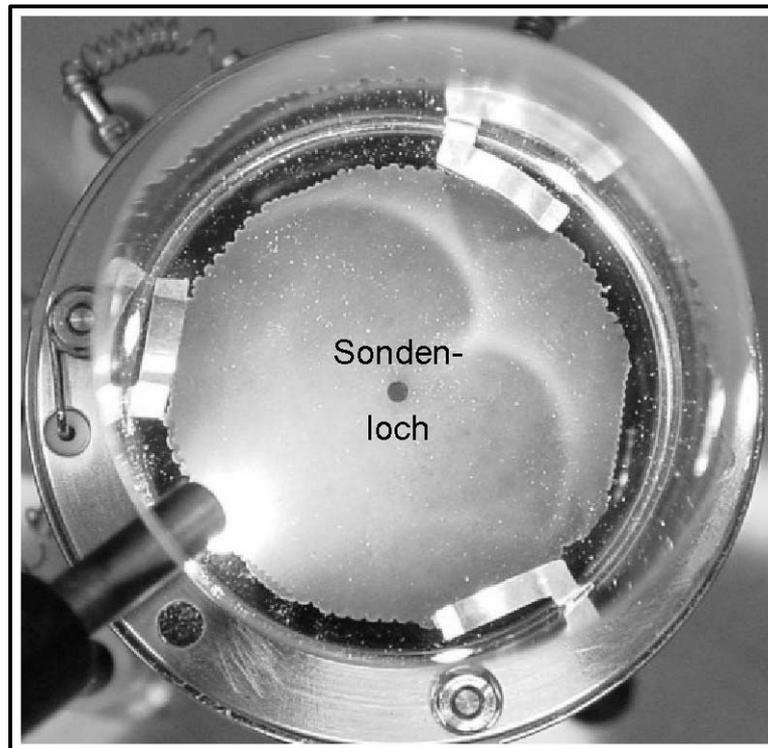


Abbildung 30: Blick in den Zylinder der Gegenelektrode auf die Mikrokanalplatte

3.2.2.3. Leuchtschirm

Die aus der Unterseite der Mikrokanalplatte austretenden Elektronenlawinen werden durch ein weiteres Potenzial am Leuchtschirm so stark beschleunigt, dass sich Querkomponenten der Elektronengeschwindigkeit geringer auswirken als ohne Anlegen dieses Potenzials, das heißt, die Elektronenlawinen werden „fokussiert“ bzw. parallelisiert. Auf dem Leuchtschirm erzeugen die Elektronen daraufhin die eigentlichen Lichtflecken, die zusammen ein sichtbares Abbild der Spitzenoberfläche ergeben.

3.2.2.4. Spiegel und Restlichtkamera

Die vom Leuchtschirm ausgehenden Lichtstrahlen werden durch einen um 45° geneigten Spiegel aus dem weiteren Verlauf der Apparatur-Hauptachse unter einem Winkel von 90° herausgeführt und verlassen durch ein Fenster in der Apparaturwand das Ultrahochvakuum, wo eine Restlichtkamera das noch sehr schwache Bild so verstärkt, dass man es bequem auf einem gewöhnlichen Monitor betrachten bzw. mit einem Video-Recorder aufzeichnen kann.

3.2.3. Elektronenoptik (FEES)

3.2.3.1. Voraussetzung: Sondenlochtechnik

Für die FEES erweist sich ein Sondenloch im FIM als hilfreich, dessen Funktion schon kurz in Kapitel 1.1.2 beschrieben wird: Prinzipiell sollte irgendwo zwischen Feldemitter und Analysator eine Blende vorhanden sein, um lokale Feldemissionsströme analysieren zu können.

Für solche spektroskopischen Untersuchungen der Probe befindet sich in der Mikrokanalplatte, im Leuchtschirm und im Spiegel ein mittig angeordnetes Loch, durch das Strahlen geladener Teilchen (Elektronen oder Ionen) hindurchtreten und, beeinflusst durch die elektronenoptischen Komponenten, zum (Halbkugel-)Analysator gelangen können.

3.2.3.2. Elektronenoptische Komponenten

Die vorhandenen elektronenoptischen Bauteile sind

- die „FIM-Linse“, die elektronenoptische Kombination aus (Unterseite der) Kanalplatte und Leuchtschirm (als Einzelteile schon weiter oben beschrieben),
- die „Platten-Linse“, drei hintereinander direkt unterhalb des Spiegels angeordnete metallische Lochblenden und
- eine Rohrlinse vor dem Eintrittsspalt des Analysators.

In diesem Abschnitt werden lediglich die „FIM-Linse“ und die „Platten-Linse“ beschrieben, die sich im Rezipienten befinden; die Rohrlinse befindet sich in der Analysator-Kammer und ist dementsprechend dort aufgeführt.

3.2.3.3. „FIM-Linse“

In der Liste der elektronenoptischen Komponenten wird auch die „FIM-Linse“ aufgeführt, die dadurch entsteht, dass an die Unterseite der Kanalplatte und an den Leuchtschirm zwei unterschiedliche Potenziale angelegt werden, also letztlich bei geschickter Wahl der beiden Potenziale ein fokussierender Effekt erzielt wird.

3.2.3.4. „Scheiben-Linse“

Die „Scheiben-Linse“ innerhalb des Rezipienten besteht aus drei flachen, ca. 3 mm dicken, metallenen Kreisscheiben, in deren Mitte sich jeweils ein Loch von ca. 1 cm Durchmesser befindet. Der Abstand zwischen je zwei dieser Scheiben beträgt ca. 0,5 cm. Die unterste liegt auf Massepotenzial, das heißt, ihr Potenzial kann während der spektroskopischen Analysen nicht verändert werden. Die anderen Potenziale werden separat über ein entsprechendes Netzgerät eingestellt. Legt man die oberste Scheibe ebenfalls auf Massepotenzial, dann betreibt man die „Scheiben-Linse“ als sogenannte Einzellinse.

3.2.4. Der Verdampfer

3.2.4.1. Beschreibung des Gerätes

Bei dem von uns verwendeten Verdampfer handelt es sich um ein Standardgerät der Firma Omicron mit der Typbezeichnung EFM 4, mit dem immer nur eine Materialsorte auf einmal verdampft werden kann.

Abbildung 31 zeigt die zwei „Kammern“ des Verdampfers:

- links den (kupfernen) sogenannten Verdampfer-Ofen und

- rechts die silbrig glänzende Kammer zur Ionen-Strom-Messung (von Omicron Flux-Strom genannt).

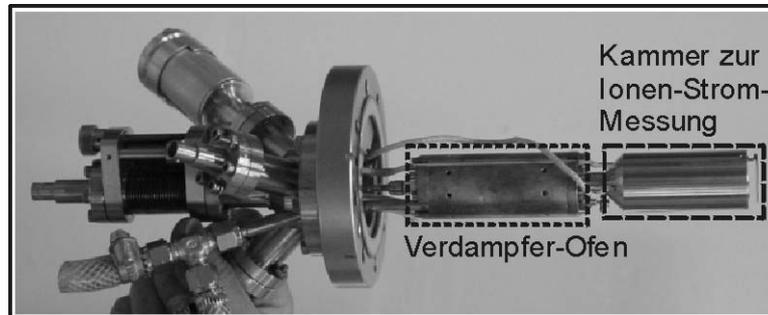


Abbildung 31: Der Omicron-Verdampfer EFM 4

Im Verdampfer-Ofen, dessen Mantel mit Wasser gekühlt wird, wird eine feine Drahtschleife durch einen hohen elektrischen Strom (typischerweise 1,5-2 A) so erhitzt, dass Glühemission stattfindet. Die Elektronen werden durch eine geeignete Spannung (typisches Potenzial am Verdampferdraht ca. + 800 V) zum Verdampferdraht gezogen, der sich ebenfalls erhitzt – und das Drahtmaterial verdampft. Aus der Geometrie des Elektronenbombardements folgt eine mehr oder weniger gerichtete Bewegung der hauptsächlich neutralen Teilchen und der relativ wenigen Ionen zur zweiten Kammer hin. Mit Hilfe einer Mechanik kann der Verdampferdraht von Zeit zu Zeit weiter in die Apparatur hineinbewegt werden, so dass auch über einen längeren Zeitraum hinweg die Zahl der verdampfenden Teilchen auf einem bestimmten Niveau gehalten werden kann bzw. das Verdampfen des Materials überhaupt für einen längeren Zeitraum möglich gemacht wird.

Im Anschluß an den Verdampfer-Ofen befindet sich die zweite Kammer, in der der so genannte Flux-Strom gemessen wird, der ein Maß für die Dichte des Teilchenstroms oder ganz einfach ein Maß für die Zahl der verdampfenden Teilchen angibt. Dabei werden die auf den Wänden der Flux-Strom-Kammer auftreffenden Ionen registriert und am Netzgerät des Verdampfers als „Flux-Strom“ (während dieser Arbeit typischerweise einige nA) dargestellt.

Vor dem Austrittsloch der zweiten Kammer ist eine bewegliche Metallplatte als Verschluss angebracht. Durch Öffnen und Schließen dieses Verschlusses ist es

möglich, die Zeit festzulegen, während der der Teilchenstrahl zur Probe gelangen kann.

3.2.4.2. Definition der Mengen-Äquivalenz-Ladung (MÄL)

Durch Variation des Flux-Stromes bzw. der Verschuß-Öffnungs-Zeit kann die Teilchenmenge, die sich als gerichteter Strahl zur Spitze bewegt, verändert werden, und damit auch die Zahl der Teilchen, die auf der jeweiligen Oberfläche deponiert werden. Für die in Abbildung 61 dargestellten Spektrenpaare habe ich jeweils die während der FIM-Abbildung auf der NiAl-(110)-Fläche sichtbar werdenden Pd-Atome ausgezählt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengetragen.

Produkt aus Strom und Zeit (= MÄL) in nAs	Zahl der Pd-Atome
6	keine FIM-Abbildung
12	~ 20
30	~ 48
300	> 67

Tabelle 6: Zahl der auf NiAl (110) nachgewiesenen Pd-Atome für verschiedene MÄL

Laut Tabelle zeichnet sich ein gewisser (proportionaler?) Zusammenhang zwischen der Menge der angebotenen Teilchen und der Anzahl der tatsächlich auf der Spitze nachweisbaren Atome ab. Somit ist das Produkt aus Flux-Strom und Verschuß-Öffnungs-Zeit ein geeignetes Maß für die erwähnte Teilchenmenge.

Die bei der Bedampfung von ebenen Einkristallproben angewandte Methode zur Mengenbestimmung mit Hilfe eines Schwing-Quarzes stand in der eingesetzten Apparatur nicht zur Verfügung.

Diese beiden Tatsachen haben mich dazu bewogen, das in nAs angegebene Produkt aus Flux-Strom (in nA) und Verschuß-Öffnungs-Zeit (in s) als Maß für die verdampfte bzw. der Spitze angebotene Teilchenmenge zu verwenden und Mengen-Äquivalenz-Ladung (MÄL) zu nennen, weil die Einheit nAs der Einheit der elek-

trischen Ladung entspricht und die so gemessene Ladung zur Teilchenanzahl bzw. -menge proportional ist.

3.3. Der Analysator

Mit „Analysator“ ist hier ausdrücklich der gesamte Bereich der UHV-Apparatur gemeint, in dem sich neben anderen Komponenten auch der Halbkugel-Analysator befindet. Der separat gepumpte Analysator-Bereich kann durch Schließen eines Drehschieberventils vom Rezipienten getrennt werden.

3.3.1. Die Rohrlinse

Zwischen dem Sperrschieber, der den Rezipient- und den Analysator-Bereich voneinander trennt, und dem Halbkugel-Analysator erreicht der Teilchenstrahl (Elektronen oder Ionen) in einem T-förmigen Zwischenstück die Rohrlinse (siehe Abbildung 32), die der elektrostatischen Fokussierung der Teilchen auf die Eintrittsblende des Halbkugel-Analysators dient. Die beiden inneren Teile der Rohrlinse (hier willkürlich mit Potenzial 1 bzw. 2 bezeichnet) lassen sich über entsprechende Netzgeräte auf separate elektrische Potentiale legen. Die beiden anderen Röhren sind geerdet; die Apertur-Öffnung A der innersten Röhre hat einen Durchmesser von 40 mm.

Am dritten Ende des T-Rohres setzt das Pumpensystem des Analysator-Bereichs an, in dessen Verlauf noch eine Abzweigung zum Massenspektrometer führt.

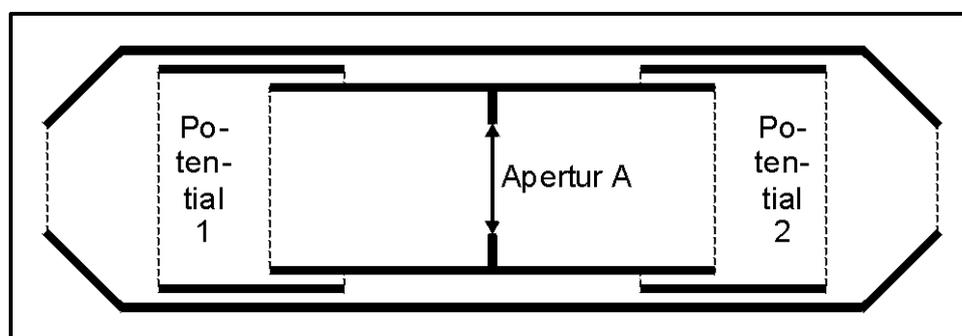


Abbildung 32: Rohrlinse vor dem Analysator

3.3.2. Der Halbkugel-Analysator

Der Halbkugel-Analysator ist ein dispersives Energie-Spektrometer ([59], [60], [61]), in dem die geladenen Teilchen zwischen zwei halbkugelförmigen Flächen, in deren Bereich ein elektrostatisches Feld angelegt wird, auf Kreisbahnen gezwungen werden (toroidaler Ablenk Kondensator), wodurch am Ende lediglich Teilchen mit der gewünschten Energie ankommen und von den insgesamt fünf Channeltrons registriert werden. Das elektrostatische Feld kann innerhalb gewisser Grenzen korrigiert werden, um die Teilchenausbeute zu optimieren.

Das ganze Gerät (inklusive diverser Steuergeräte) ist der Energie-Analysator MkII aus der ESCALAB-200-Serie der Firma TVGS (ex VGS), der von einem PDP-11-Rechner der Firma DEC angesteuert wird.

3.3.3. Massenspektrometer

Das von der Firma Leybold erworbene Quadrupol-Massenspektrometer erlaubt die massenselektive Aufnahme eines Spektrums des Restgases, das sich in der UHV-Apparatur bzw. in den vakuumtechnisch mit dem Massenspektrometer verbundenen Bereichen befindet. Neben der Restgasanalyse kann mit dem Massenspektrometer auch eine Reinheitsprüfung des Abbildungsgases durchgeführt werden, was allgemein von Interesse sein kann, unter anderem auch dann, wenn der Inhalt der Abbildungsgasflasche nahezu aufgebraucht ist.

3.4. Die beiden Gasbahnhöfe

Die beiden Gasbahnhöfe sind, was das Vorratsvolumen und die verwendeten Pumpen angeht, identisch aufgebaut: Das Volumen innerhalb einer Stickstoff-Kühlfalle wird zur Bevorratung benutzt, wobei die Sauberkeit vor der Befüllung noch durch einen Titan-Verdampfer (Titan-Sublimationspumpe) verbessert werden kann. Das (Basis-)Ultrahochvakuum wird durch eine Turbomolekular- und eine Drehschieberpumpe erzielt.

3.4.1. Gasbahnhof 1

Der erste „Gasbahnhof“ wird benutzt, um einen Vorrat des Abbildungsgases (in 99 % unserer Fälle Neon) aufzubewahren, der am Beginn eines Experimentiertages aus einer Gasflasche abgefüllt wird. Von diesem Vorrat wird daraufhin durch eine standardisierte Prozedur eine wohldefinierte Menge Abbildungsgas in den Rezipienten eingelassen.

Die ebenfalls in Gasflaschen vorhandenen Gase sind Wasserstoff, Helium und Argon, die bis auf wenige Male (Argon) nicht benutzt wurden.

3.4.2. Gasbahnhof 2

Im zweiten „Gasbahnhof“ wird für jede Oxidation aus einer Flasche mit gasförmigem Sauerstoff, die unter hohem Druck steht, eine Vorratsmenge abgefüllt, die bei Anwendung der Standardprozedur ausreicht, um während der Oxidation mittels der Kapillare einen konstanten Sauerstoffeintrag in den Rezipienten zu gewährleisten.

4. Vorbereitung der Experimente

4.1. Präparation des NiAl-Kristalls

4.1.1. Präparation in Luft

Damit ist alles gemeint, was vom halbwegs in Form geschnittenen NiAl-Kristall bis zur feldemittierenden Spitze notwendig ist. Dies sind im wesentlichen vier Schritte:

1. das Abrunden und evtl. Schmälern des [110]-orientierten NiAl-Kristallstäbchens,
2. das Herstellen einer konischen Form an einem Kristallende,
3. das Festschweißen des Kristalls am Platin-Bügel und
4. das Ätzen einer unter dem Lichtmikroskop scharfen Spitze.

Die Kristalle werden vom Kristalllabor der Abteilung CP aus einem größeren Stück auf folgende Maße geschnitten: 0,5 mm x 0,5 mm x ca. 1 cm.

Bis auf Schritt 3 werden alle Schritte als elektrochemisches Ätzen durchgeführt, wobei die zweite Elektrode eine Ringelektrode aus Pt-Draht ist. Die erste Elektrode ist natürlich der Kristall selber (Abbildung 33).

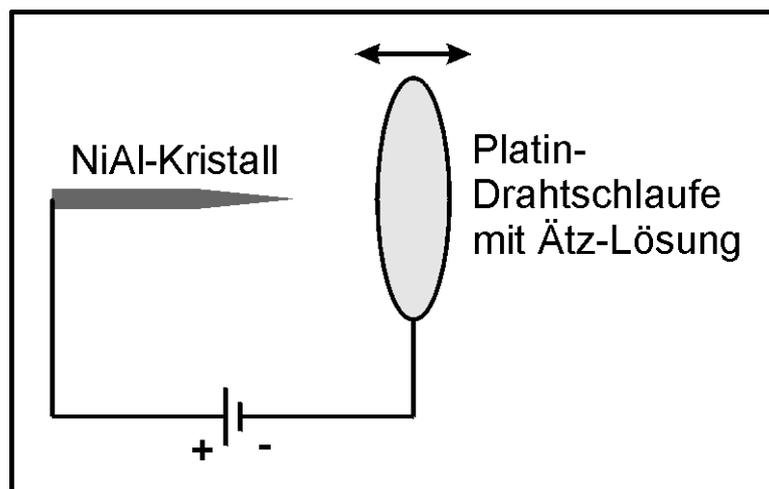


Abbildung 33: Prinzip des elektrochemischen Ätzens

Für die Schritte 1 und 2 wird folgende Lösung verwendet: 25 % 70-prozentige Perchlorsäure und 75 % Eisessig. Die zwischen den beiden Elektroden angelegte Gleichspannung beträgt ca. 3-10 V.

Für den 4. Schritt werden 2 % 70-prozentige Perchlorsäure mit 98 % 2-butoxy-Ethanol (Ethylen-Glycol-Monobutyl-Ether) gemischt; die verwendete Spannung beträgt ca. 3-8 V DC.

Nach diesen vier Schritten wird die Spitze in die Apparatur eingebaut und dort noch einer weiteren Behandlung unterzogen.

4.1.2. Präparation im Vakuum

Nach dem (Wieder-)Einbau der Spitze wird zunächst unter Feld-Ionen-Bedingungen versucht, eine Abbildung bei möglichst geringen Spannungen (2-3 kV) zu erreichen. Wenn dies erfolgreich ist, kann die Apparatur ausgeheizt werden, um die für die weitere Arbeit notwendige Sauberkeit in der Apparatur zu erreichen.

Nach dem Ausheizen wird die Spitze im Feld-Ionen-Mikroskop so lange mit schrittweise gesteigerter Spannung abgebildet, bis die regelmäßige Kristallstruktur erkennbar ist, das heißt, bis durch Felddesorption der Fremdatome die Spitze sauber ist und durch Feldverdampfung der Kristallatome alle Unebenheiten der Oberfläche und so viele Atomlagen von den einzelnen Facetten abgetragen sind, dass das Ende der Spitze eine näherungsweise halbkugelartige Form hat und man im Feld-Ionen-Bild keine Unregelmäßigkeiten in der Kristallstruktur sehen kann. Mit einer Spitze in diesem Zustand können daraufhin die eigentlichen Vorbereitungen für die Experimente beginnen. Als Referenz für die weiteren Schritte wird die bis hierhin angelegte Spannung unter der Bezeichnung „Feldverdampfungsspannung“ gesondert vermerkt.

Für die vorrangige Beobachtung von Adatomen auf einem Aluminiumoxidfilm, der auf einer möglichst großen NiAl-(110)-Fläche hergestellt werden soll, und für die hauptsächlich zu Justierzwecken notwendige Beobachtung von Adatomen direkt auf der NiAl-(110)-Facette ist als nächster Präparationsschritt die Vergrößerung der (110)-Facette notwendig. Dies geschieht durch Heizen der Spitze auf eine

Temperatur von ca. 1000 K für etwa eine Minute. Nach einer gewissen Abkühlphase kann man sich dann die Spitze erneut im Feld-Ionen-Modus anschauen und erhält schon bei Spannungen deutlich unterhalb der Feldverdampfungsspannung ein Abbild, nämlich im wesentlichen vom deutlich nach außen verlagerten Rand der (110)-Facette.

4.2. Justierung der Aufdampfposition

Jedesmal nach dem (Wieder-)Einbau des Kühlfingers mit einer neuen Spitze (neuer Kristall bzw. nachgeätzte Spitze) ist es nötig, die Position im Raum zu bestimmen, bei der das Ende der Spitze optimal vom Verdampferstrahl getroffen wird. Dazu wird die (110)-Facette der Spitze thermisch vergrößert und dann versucht, Teilchen aufzudampfen. Der Nachweis der Teilchen (wenn vorhanden) erfolgt über die anschließende Abbildung im Feld-Ionen-Mikroskop.

Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Verdampfer-Materialien, die Elemente Platin (Pt), Palladium (Pd) und Iridium (Ir) sind nachstehend entsprechende FIM-Bilder wiedergegeben, wobei Bild (a) jeweils die saubere, das heißt adatomfreie vergrößerte (110)-Facette zeigt, während auf Bild (b) jeweils einige aufgedampfte Adatome zu erkennen sind. Der Rand der (110)-Fläche ist durch einen großen durchgezogenen Kreis markiert, die jeweiligen Adatome sind durch kleine gestrichelte Kreise hervorgehoben; soweit im Bild vorhanden ist das Sondenloch durch eine schwarze Kreisscheibe verstärkt worden. Farbunterschiede der Kreislinien (schwarz bzw. weiß) gründen einzig und allein im gewünschten Kontrast und haben keine inhaltliche Bedeutung.

4.2.1. Platin

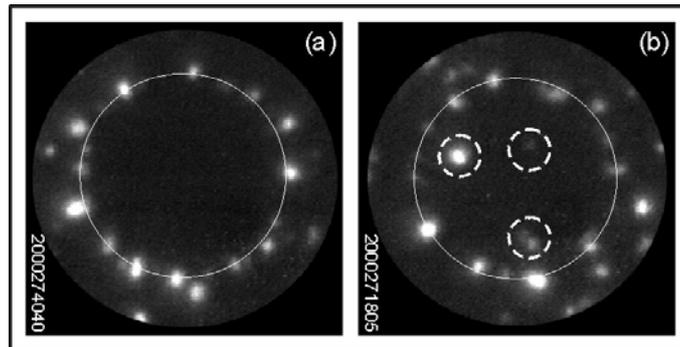


Abbildung 34: NiAl (110): (a) ohne und (b) mit Platin-Adatomen
 $T = 45 \text{ K}$, $U_{Sp} = 5,7 \text{ kV}$

4.2.2. Palladium

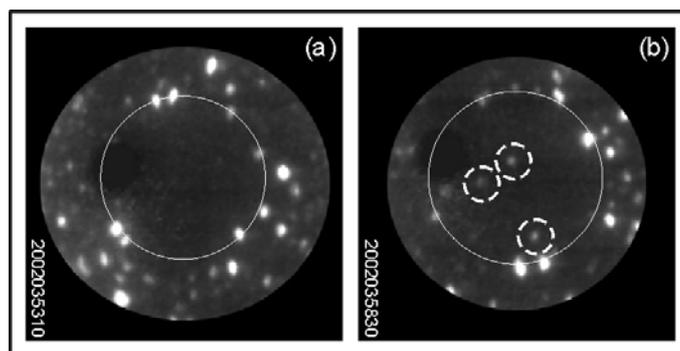


Abbildung 35: NiAl (110): (a) ohne und (b) mit Palladium-Adatomen
 $T = 40 \text{ K}$, $U_{Sp} = 6,6 \text{ kV}$, $U_{GE} = -6,0 \text{ kV}$

4.2.3. Iridium

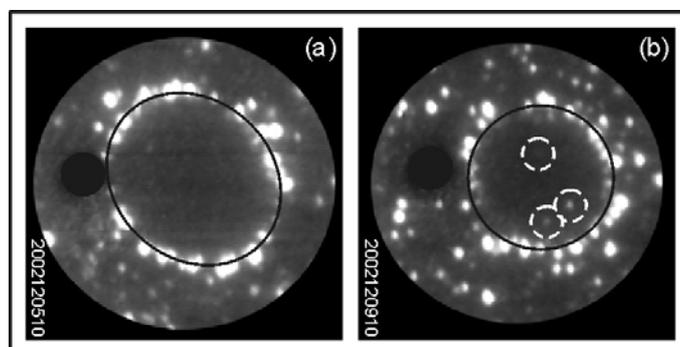


Abbildung 36: NiAl (110): (a) ohne und (b) mit Iridium-Adatomen
 $T = 33 \text{ K}$, $U_{Sp} = 9,0 \text{ kV}$, $U_{GE} = -7,0 \text{ kV}$

4.3. Oxidation der NiAl-(110)-Fläche

Auf einer solchermaßen vergrößerten (110)-Facette kann man jetzt den Aluminiumoxidfilm herstellen. Dazu wird zunächst unter einem O₂-Gasdruck von ca. 1×10^{-6} mbar eine Schicht atomarer Sauerstoff auf die Spitze aufgebracht ($\Delta\Phi \approx +1$ eV). Mithilfe der Sondenlochtechnik und des einzelnen Channeltrons (siehe Abbildung 27) können wir den Elektronenstrom von einem Teil der (110)-Facette messen, dessen rascher und extrem starker Rückgang die Bedeckung mit Sauerstoff anzeigt (siehe Abbildung 37).

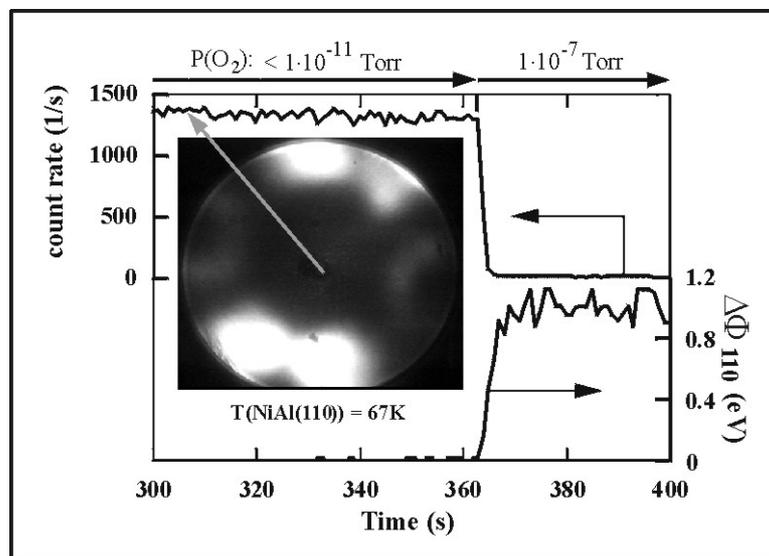


Abbildung 37: Sauerstoff-Adsorption auf NiAl (110) bei 67 K (Abb. 6 in [55])

Diese Messung wurde mit der von mir verwendeten Apparatur gemacht; die Zählrate (count rate) ist der mit dem einzelnen Channeltron (siehe Text) gemessene Elektronenstrom.

Danach wird die sauerstoffbedeckte Spitze in einer sauerstoffreichen Umgebung (Sauerstoff-Partialdruck wie eben) für ca. 35 min auf einer Temperatur von ca. 550 K gehalten, wodurch die eigentliche Oxidation stattfindet, das heißt, die Aluminium-Atome der oberen Kristalllagen verbinden sich mit den Sauerstoffatomen zu Aluminiumoxid, die Nickel-Atome diffundieren in tiefere Schichten. Nach dieser Oxidation wird das Aluminiumoxid auf der (110)-Facette durch 3-4 Wärmepulse von 5-10 s Dauer und einer Maximaltemperatur von ca. 800-900 K geordnet, das heißt,

die Atome haben Gelegenheit, ihre Position in Richtung der quasi-hexagonalen Struktur des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu optimieren.

Bei der Abbildung des Oxidfilms bzw. der Adatome auf diesem ist es wichtig, sicher zu gehen, dass auch in der Mitte des Oxidfilms noch mögliche Adatome zu sehen sind. Welchen Durchmesser der Oxidfilm hierbei hat, weiß man nach einigen Malen aus Erfahrung. Durch das Anlegen der Spannung und Steigern auf die entsprechenden Werte werden die Oxide auf den anderen Kristallfacetten im Laufe der Zeit felddesorbiert (üblicherweise habe ich einen Oxidfilm zwei Wochen lang verwenden können), so dass man im Prinzip eine NiAl-Spitze erhält, auf deren zentraler (110)-Facette sich eine Aluminiumoxidinsel befindet. Dieser Zustand war für die FEES-Experimente sogar erforderlich, da ich trotz der Ortsempfindlichkeit der FEES (siehe Kapitel 5.3.1.3) bei Vorhandensein der peripheren Oxidfilme niederenergetische Elektronen nachgewiesen habe (siehe Kapitel 5.3.1.2). Nach Entfernen dieser peripheren Oxide wurden die niederenergetischen Elektronen nicht mehr registriert.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Austrittsarbeit von Al_2O_3 / NiAl (110)

Ein wesentliches Charakteristikum eines Materials / Feldemitters ist die Austrittsarbeit. Sie spielt z. B. eine wichtige Rolle beim Verständnis der elektronischen Eigenschaften der Oxid-Cluster-Grenzfläche von Katalysatoren. Austrittsarbeitsänderungen wiederum können helfen zu verstehen, was auf der betreffenden Fläche vor sich geht, z. B. Sondierung der Bedeckung mit Sauerstoff bei der Präparation des Oxidfilms, siehe Kapitel 4.3. Zum Weiterlesen sei das Buch von Henrich und Cox empfohlen [62].

Deswegen habe ich im Rahmen der mir gegebenen Möglichkeiten versucht, dazu beizutragen, das Wissen um die Austrittsarbeit insbesondere von Al_2O_3 zu vergrößern.

Die Austrittsarbeit lässt sich grundsätzlich sehr einfach bestimmen, wenn die jeweils anliegende Feldstärke bekannt ist. Bei Feldemittern besteht jedoch die Schwierigkeit, dass man lediglich die angelegte Spannung kennt und diese nur mit einem gewissen Fehler in die Feldstärke umrechnen kann. Bei Vorliegen einer Strom-Spannungsmessung (I-U-Messung, kurz IUM) und eines FEE-Spektrums kann man mit Hilfe des in Abschnitt 2.1.2.6 besprochenen Verfahrens diese Schwierigkeiten umgehen und mit mehr oder weniger hinreichender Genauigkeit einen Wert für die Austrittsarbeit berechnen.

Ich konnte annehmen, dass die Austrittsarbeit von NiAl (110) bekannt ist. Veröffentlichte Werte der FIM-Arbeitsgruppe sind z. B. 5,6 eV für die FEV-Form bzw. 5,1 eV für die thermisch vergrößerte (110)-Facette [54]. Andere veröffentlichte Werte ohne Zuordnung zu einer bestimmten Facette sind 4,6 eV [63] bzw. 5,1 eV [64].

5.1.1. Bestimmung aus Experimenten

Für die Bestimmung der Austrittsarbeit eines dünnen Al_2O_3 -Films auf NiAl (110) habe ich insgesamt drei Messungen durchgeführt. Der Al_2O_3 -Film existierte jedesmal „nur noch“ als Oxidinsel, da die Oxidation (gemäß Kapitel 4.3) immer schon mindestens eine Woche vorher durchgeführt wurde und an den dazwischenliegenden Meßtagen immer wieder ausreichend hohe Spannungen zur vollständigen Abbildung des Oxidfilms auf der NiAl-(110)-Facette angelegt wurden, so dass die peripheren Oxide bereits vollständig felddesorbiert sein dürften.

Im Mittelwert der entsprechenden Berechnungen ergibt sich die Austrittsarbeit des Aluminiumoxidfilms zu 5,9 eV. Dies ist eine erhebliche Abweichung gegenüber einem in der Molekularstrahl-Gruppe der Abteilung CP bestimmten Wert: Die Austrittsarbeit des Aluminiumoxidfilms auf NiAl (110) wird mit 4,4 eV angegeben; dazu wurde ein speziell für diesen Zweck aufgenommenes Photo-Elektronen-Spektrum ausgewertet [65].

Beispielhaft soll eins der drei Kurvenpaare (IUM und FEES) wiedergegeben werden, auch um einen optischen Eindruck davon zu vermitteln, wie groß die Abweichungen und damit die Fehler bei der Berechnung ungefähr sind. Im Verlauf eines einzigen Meßtages wurden folgende Messungen durchgeführt:

- ein Feld-Elektronen-Energie-Spektrum (Kreise in Abbildung 41),
- die Abbildung im Feld-Ionen-Mikroskop (kleines Bild in Abbildung 38),
- die 1. I-U-Messung (siehe Abbildung 38),
- die 2. I-U-Messung (siehe Abbildung 39) und
- ein erneutes Feld-Elektronen-Energie-Spektrum (Dreiecke in Abbildung 41).

Zur Erzielung der einzelnen Datenpaare der I-U-Messungen wurde die entsprechende negative Spannung an die Spitze angelegt und für ca. 100 s der Elektronenstrom als Anzahl der im einzelnen Channeltron (siehe Abbildung 27) ankommenden Elektronen pro Sekunde gemessen (siehe Abbildung 38 und Abbildung 39).

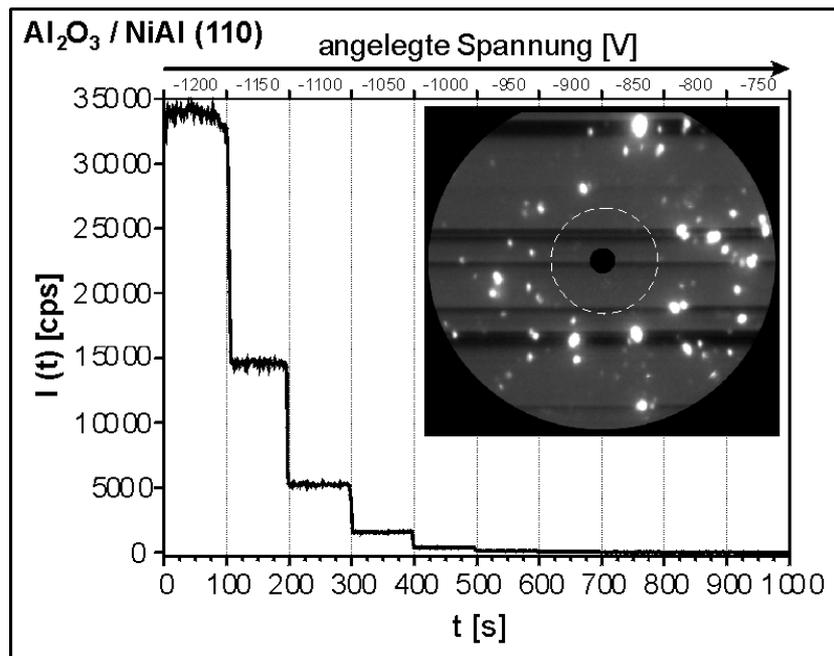


Abbildung 38: $I(t)$, abnehmende Spannung, 1. Durchgang
 Eingefügt ist ein vor dieser Messung aufgenommenes FIM-Bild, das die relative Position von Spitze und Sondenloch während dieser und der nachfolgenden I-U-Messung wiedergibt; der schwarze Fleck in der Mitte markiert das Sondenloch, der weiße Kreis gibt die ungefähre Lage des Randes der Oxidinsel an.

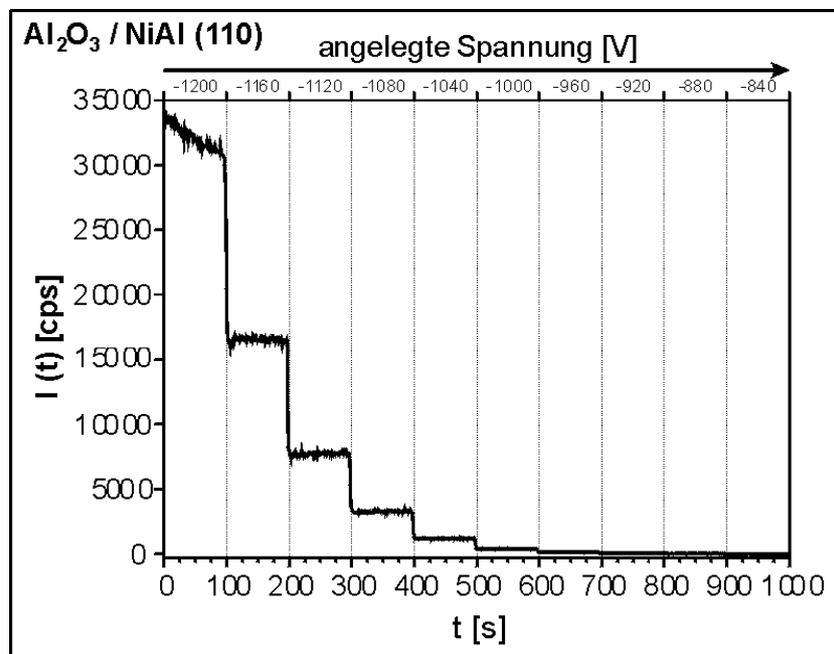


Abbildung 39: $I(t)$, abnehmende Spannung, 2. Durchgang

Zur Berechnung des in der Fowler-Nordheim-Darstellung der IUM eingetragenen Wertes wurde jeweils über die „inneren“ 90 s (Messung zu Beginn und am Ende um je 5 s reduziert) der entsprechenden Elektronenstrom-Teilmessung gemittelt. Abbildung 40 zeigt die so erhaltene Fowler-Nordheim-Darstellung der IUM, Abbildung 41 die mit einer an die Feldemitterspitze angelegten Spannung von -1200 V vor und nach den I-U-Kurven gemessenen Feld-Elektronen-Energie-Verteilungen.

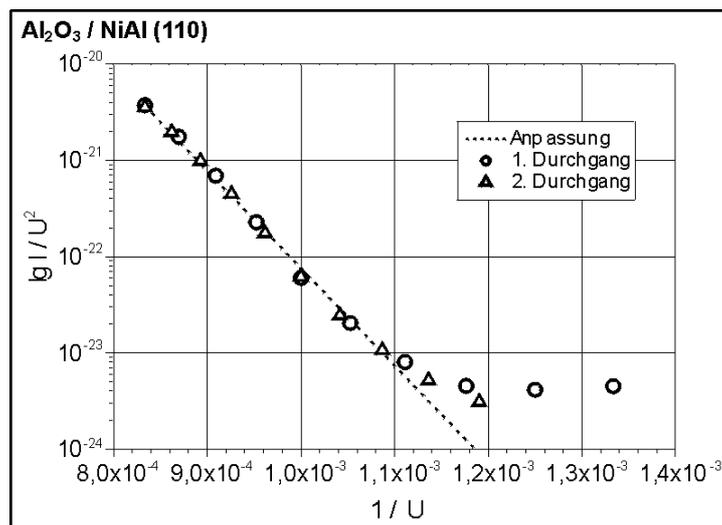


Abbildung 40: I-U-Messungen in Fowler-Nordheim-Darstellung für $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{NiAl} (110)$
Die Bezeichnung 1. und 2. Durchgang bezieht sich auf die zweimal durchgeführte I-t-Messung, siehe Abbildung 38 und Abbildung 39

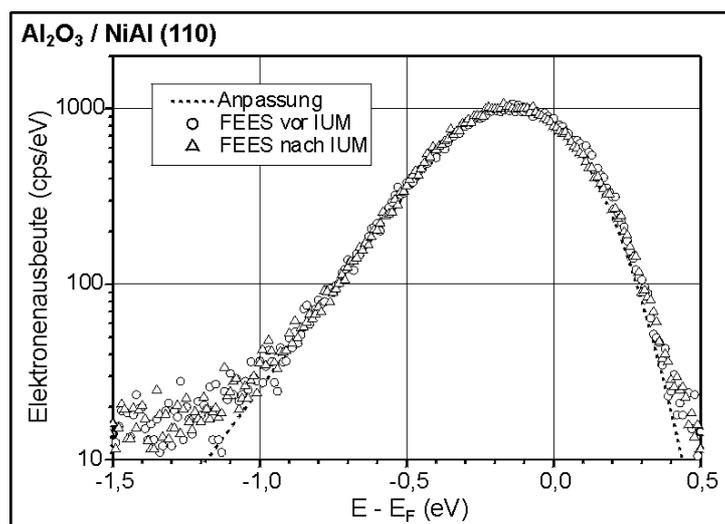


Abbildung 41: Feld-Elektronen-Energie-Spektrum von $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{NiAl} (110)$

5.1.2. Literaturwerte

Im folgenden soll ein Vergleich mit veröffentlichten Werten, sogenannten Literaturwerten, durchgeführt werden. Hierzu sei angemerkt, dass diese Literaturwerte alle für mehr oder weniger anders geartete Systeme gelten, so dass der Vergleich lediglich eingeschränkt gültig ist, sofern nicht durch andere Daten eine übrig bleibende Differenz hinreichend erklärt werden kann.

1) Magkoev und Vladimirov [66]: Al_2O_3 ($\sim 5 \text{ \AA}$) / Mo (110) $\Phi = 4,3 \text{ eV}$

Magkoev und Vladimirov haben experimentell herausgefunden, dass die Austrittsarbeit Φ abhängig von der Bedeckung des Mo-Kristalls mit Al_2O_3 abnimmt, und zwar von 5,0 eV (reines Molybdän) auf ca. 4,3 eV für Al_2O_3 / Mo (110). Diese Werte habe ich aus Abbildung 1 in deren Veröffentlichung [66] herausgelesen.

2) Magkoev et al. [67]: Al_2O_3 ($\sim 5 \text{ \AA}$) / Mo (110) $\Phi = 3,9 \text{ eV}$

In einer weiteren experimentellen Arbeit haben Magkoev und Vladimirov zusammen mit anderen Wissenschaftlern das schon erwähnte System Al_2O_3 / Mo (110) erneut untersucht und für die Austrittsarbeit Φ einen Wert von 3,9 eV erhalten [67]. Außerdem vergleichen sie ihr Meßergebnis mit einem Literaturwert für einen (reinen) Al_2O_3 -Kristall, der 4,2 eV beträgt (angeblich in Referenz 20: Kowalczyk et al. 1977, Erwähnung unklar; ebenso Referenz 21).

Den Wert von 5,0 eV für die Austrittsarbeit der (110)-Facette von Molybdän haben Magkoev und Co. in beiden Fällen bei Berge et al. nachgelesen und beide Male (!) als Referenz Nr. 16 gelistet. Im Original wird diese Austrittsarbeit mit $4,95 \pm 0,02 \text{ eV}$ angegeben [68].

3) Kiejna und Lundquist [69]: Al_2O_3 ($\sim 5 \text{ \AA}$) / Al (111) $\Phi = 5,6 \text{ eV}$

Kiejna und Lundquist haben bei ihren Ab-initio-DFT-Rechnungen herausbekommen, dass die Austrittsarbeit Φ von Al_2O_3 / Al (111) um 1,5 eV höher liegt als bei reinem Al (111) [69]. Da dies lediglich die Änderung der Austrittsarbeit durch den Al_2O_3 -Film

wiedergibt, wird noch die Austrittsarbeit von Al (111), die Kiejna und Lundquist in einer früheren Arbeit berechnet haben (Referenz 5 in [69]) benötigt. Im Mittel der berechneten Austrittsarbeiten für relaxierte bzw. nichtrelaxierte Al-(111)-Oberflächen ergibt sich ein Wert von 4,09 eV [70], der bis auf 0,15 eV mit einem experimentellen Wert von Grepstad et al. [71] übereinstimmt. Jetzt muß man lediglich $\sim 4,1$ eV und 1,5 eV addieren und erhält 5,6 eV.

4) Sambe und Ramaker [72]: Al_2O_3 (~ 30 Å) / Al (111) $\Phi = 4,0$ eV

Sambe und Ramaker haben bei ihren Untersuchungen an einem etwa 30 Å dicken Aluminiumoxidfilm auf verschiedenen Aluminium-Kristallflächen für die Austrittsarbeit Φ von Al_2O_3 / Al (111) ermittelt, dass diese um 0,2 eV niedriger liegt als für Al (111) [72]. Einen ähnlichen Wert (ca. 0,25 bis 0,3 eV) für die Austrittsarbetsänderung ($\Delta\Phi$) von Al (111) zu Al_2O_3 / Al (111) haben im übrigen schon Michel et al. bei der Bedeckung mit Sauerstoff und anschließender Oxidation verschiedener Aluminium-Facetten gemessen [73], ohne jedoch Angaben zur Filmdicke zu machen. Wenn wir für die Austrittsarbeit von Al (111) den Wert von Grepstad et al. ($\sim 4,2$ eV) [71] einsetzen, erhalten wir insgesamt eine Austrittsarbeit von 4,0 eV für das System von Sambe und Ramaker.

5.1.3. Diskussion

Zur Bestimmung der Austrittsarbeit mit Hilfe der hier verwendeten Methode (siehe Kapitel 2.1.2.6) möchte ich einige Punkte anführen, an denen beispielhaft zu erkennen ist, wie leicht bestimmte Einflüsse zu Auswirkungen führen, die man sehr schwer abschätzen bzw. systematisch erfassen kann:

- Da ist zum einen die Tatsache, dass die Feldstärke innerhalb einer ebenen Teilfläche einer Feldemitter-Oberfläche (z. B. eine Facette) nicht für jeden Punkt dieser Teilfläche den gleichen Wert hat, sondern vielmehr zur Mitte der Fläche hin abnimmt.
- Zum anderen spielt die allgemeine Form der Spitze eine Rolle, wie an [110]-orientierten Wolfram-Spitzen gezeigt werden konnte: Je schärfer die Spitze, desto

kleiner ist der gemessene Austrittsarbeitwert; je stumpfer die Spitze, desto größer wird die gemessene Austrittsarbeit für eine (110)-Facette und nähert sich so dem wahren Wert [74].

- Meßtechnische Fehler können sich bei den I-U-Messungen ergeben, wenn sich die Transmission des Sondenlochs bzw. die Elektronenoptik mit der angelegten Spannung ändert, weil zum Beispiel die Spitze nicht ideal positioniert ist.
- Auch bei den FEE-Spektren könnte die Kalibrierung und Festlegung der Energieachse zur Ermittlung eines falschen Wertes beitragen. Diesen Einfluss kann ich für meine Messungen ausschließen, da ich anhand einiger speziell zu diesem Zweck aufgenommenen Spektren sichergestellt habe, dass die in den Abbildungen eingetragene Energieachse den wirklichen Verhältnissen entspricht.

Anhand der lokalen Emissionsstrommessungen im Zuge einer Oxidation kann man den Eindruck gewinnen, dass die Austrittsarbeit der Al_2O_3 -bedeckten NiAl-(110)-Facette geringer sein könnte als die der reinen NiAl-(110)-Fläche, weil der Emissionsstrom der oxidbedeckten Spitze größer ist als der der reinen NiAl-Spitze. Hier muss man jedoch einwenden, dass an dieser Stelle lediglich eine Aussage über den mit der Sondenlochtechnik gemessenen Strom getroffen wird, wobei nicht mit letzter Sicherheit gesagt werden kann, wie groß der jeweils sondierte Bereich ist. Es ist möglich, dass erhebliche Anteile von Peripherie-Flächen stammen, wie ich anhand der FEE-Spektren der komplett oxidbedeckten Spitze feststellen konnte (Kapitel 5.3.1.2). Daher sind Aussagen über Austrittsarbeitänderungen (und davon abgeleitet über Austrittsarbeiten), die von den oben genannten Emissionsstrommessungen abgeleitet werden, mit großer Vorsicht zu behandeln.

Beim Vergleich meines Wertes für die Austrittsarbeit von Al_2O_3 / NiAl (110) von 5,9 eV mit den zitierten Literaturwerten ergibt sich folgendes Bild: Die Literaturwerte mit den Nummern 1 und 2 könnten so stark von meinem Wert abweichen, weil der Trägerkristall des Aluminiumoxidfilms ein anderer ist, nämlich Molybdän anstelle von Nickel-Aluminium. Außerdem wird in den beiden zitierten Arbeiten berichtet, dass die Austrittsarbeit von Mo durch Aufbringen des Aluminiumoxidfilms verringert wird. Die Differenz von etwa 2 eV zwischen dem Literaturwert Nr. 4 und dem von mir ermittelten Wert könnte daher stammen, dass der Aluminiumoxidfilm sechsmal so

dick ist (30 Å statt 5 Å). Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass ein 5 Å dicker Oxidfilm auf Aluminium die Austrittsarbeit erhöht und der 30 Å dicke Oxidfilm die Austrittsarbeit lediglich um 0,2 eV verringert. Die beim Literaturwert Nr. 4 zusätzlich auftretenden 25 Å Aluminiumoxidfilm reduzieren demnach die Austrittsarbeit um 1,7 eV. Diese Eigenschaften des Aluminiumoxidfilms bedürfen jedoch genauerer Untersuchungen.

Damit bleibt der unter Nr. 3 aufgeführte Literaturwert, der in etwa mit meinem Wert übereinstimmt. Es handelt sich hier um einen theoretisch berechneten Wert, so dass die bekannten Störungen und Fehler im Aluminiumoxidfilm auf der Aluminium-Oberfläche schlicht nicht auftreten können. Dadurch ist die Ordnung des Oxidfilms sehr ähnlich bzw. vergleichbar, und es kann nur noch der Trägerkristall zur Erklärung von Unterschieden herangezogen werden. Hier lassen sich zwei kleine Unterschiede leicht erkennen:

- In einem idealen NiAl-Kristall ist jedes zweite Atom Nickel anstelle von Aluminium.
- Eine {111}-Facette eines bcc- bzw. Cs-Cl-Kristalls hat eine geringere Austrittsarbeit als eine {110}-Facette.

Mit Hilfe dieser Materialunterschiede könnte der Unterschied von 0,3 eV in der Austrittsarbeit begründet werden.

Andererseits soll nicht übersehen werden, dass alle hier zitierten experimentellen Arbeiten zu dem qualitativen Ergebnis kommen, dass der Aluminiumoxidfilm unabhängig von seiner Stärke und unabhängig vom Trägermaterial eine Herabsetzung der Austrittsarbeit bewirkt. Die gleiche Tendenz ergibt sich, wenn man den Wert für die Austrittsarbeit von NiAl (110) (5,1 eV; FIM; [54]) mit dem unveröffentlichten Wert für das oxidbedeckte System (4,4 eV; UPS; [65]) miteinander in Beziehung setzt.

Um den UPS-Wert für die Austrittsarbeit von Al_2O_3 / NiAl (110) kritisch zu bewerten, könnte man anführen, dass an einem oxidbedeckten Einkristall gemessen wurde. Bei Proben dieser Art weist der Oxidfilm Störungen bzw. diverse Abweichungen von der idealen Oxidstruktur auf [7], wie z. B. Domänengrenzen, Defekte etc., die dazu führen können, dass der ermittelte Wert für die Austrittsarbeit vom Wert für eine perfekte Oberfläche abweicht. Die von mir präparierte und analysierte Oxidinsel hat eine atomar nahezu perfekte Oberfläche. Deshalb können die meisten bzw. alle der

angedeuteten Störeffekte nicht auftreten bzw. durch Abbildung im FIM mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Dies war insbesondere bei den Proben so, an denen ich Messungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit vorgenommen habe.

Schließlich stellt sich die Frage nach der Angabe von relativen Werten. Die Antwort ist einfach und unbefriedigend zugleich: Die von mir bestimmten Werte für die Austrittsarbeit von NiAl (110) sind so unrealistisch (und zwar zu groß), dass sich eine Verwendung zur Berechnung von Austrittsarbeitsänderungen verbietet.

Eine Bestimmung der Austrittsarbeits-Änderung aus den Sondenloch-Emissionsstrommessungen vor und nach einer Oxidation bleibt wegen des Einflusses der Elektronen aus den Peripheriebereichen des analysierten Oxids unsicher.

5.2. Oberflächen-Diffusion (FIM)

Zu Beginn dieser Arbeit war es mein Ziel, durch die Beobachtung der Diffusion eines einzelnen Adatoms auf einem Al_2O_3 -Film, der auf einer (110)-Fläche einer NiAl-Nadelspitze hergestellt wird, Aussagen über die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion und die Struktur der benutzten Oberfläche zu machen.

Im Feld-Ionen-Mikroskop werden die zur Auswertung benötigten Daten so erhalten: Durch Aufdampfen einiger weniger Atome auf die Oxidoberfläche und geschicktes Felddesorbieren der meisten davon (bis auf eins!) erhält man ein Abbild des zu beobachtenden Atoms auf seiner Start-Position. Anschließend wird das System im feldfreien Zustand definiert erwärmt (Temperatur und Zeitdauer) und danach wieder abgebildet. Dabei erhält man ein Abbild des Atoms auf einer weiteren Position. Durch Wiederholen dieser beiden Schritte (Heizen und Abbilden) findet man einerseits irgendwann eine Temperatur, bei der das Atom sich gerade nicht mehr oder gerade noch bewegt (führt zur Berechnung der Aktivierungsenergie), und bekommt andererseits im Idealfall so viele Bilder, dass man eine „Landkarte“ der vom Atom „besuchten“ Bindungsplätze (site visitation map) erstellen kann, die direkt die Struktur der Oberfläche wiedergibt. In Abbildung 42 ist ein Beispiel für solch eine „site visitation

map“ wiedergegeben, bei der Cowan und Tsong ein W-Atom auf einer W-(110)-Oberfläche diffundieren ließen [75].

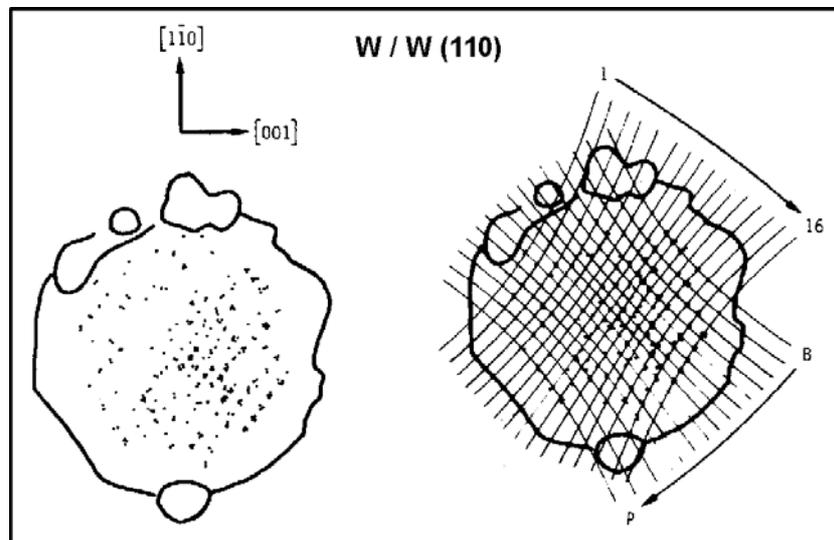


Abbildung 42: Beispiel einer „site visitation map“ (Abb. 2 in [75])

Stellvertretend für den gesamten Lichtfleck eines Atoms wurde lediglich der Mittelpunkt des jeweiligen Leuchtflecks eingezeichnet. Im rechten Teil der Abbildung wurde ein nichtorthogonales Gitternetz über die Bindungsplätze des Atoms gelegt. Die Nichtorthogonalität ergibt sich aus der zur Mitte einer Kristallfacette hin leicht abnehmenden Vergrößerung im FIM, sie stammt demnach nicht von der Kristallstruktur des Wolframs, sondern ist ein Abbildungsfehler bzw. eine feldbedingte Verzerrung.

In den folgenden Abschnitten werde ich darstellen, welche Kombinationen aus Adatom und Unterlage ich hinsichtlich der Diffusion untersucht habe und was dabei herausgekommen ist.

5.2.1. Pt / NiAl (110)

Da ich nicht über experimentelle Erfahrung mit der Adatom-Diffusion verfügte, schien es angebracht, zunächst ein paar Wochen mit einem einfachen System zu üben. Die Erfahrungen der FIM-Arbeitsgruppe besagten, dass das Aufdampfen von Atomen auf

die reine NiAl-Oberfläche um etwa einen Faktor 10 leichter ist als für die Aluminiumoxidfilm-Oberfläche, sofern eine gleiche Menge an Atomen der Oberfläche angeboten wird. Oder anders ausgedrückt: Auf einer Metalloberfläche bleiben die angebotenen Atome eher haften als auf einer (inerteren) Oxidoberfläche.

Bei der in den nächsten beiden Abbildungen wiedergegebenen Untersuchung handelt es sich um die Beobachtung eines einzigen einzelnen Platin-Atoms, das auf der NiAl-(110)-Fläche herumgewandert ist. Dazu habe ich 49 Diffusionsversuche unternommen, das heißt, ich habe die Spitze 49-mal geheizt (siehe Tabelle 7) und wieder abgebildet. Die Basistemperatur des Systems, bei der abgebildet und von der aus geheizt wurde, betrug etwa 45 K.

Anzahl der Diffusionsversuche	Temperatur [K]	Zeit [s]	Pt-Atom-Position aus Bild Nr.	Symbol in Abbildung 44
10	~ 170	20	1 – 11	Raute
15	~ 180	20	12 – 27	Kreis
10	~ 190	20	28 – 37	Quadrat
5	~ 200	20	38 – 47	Dreieck
5	~ 200	40		
4	~ 210	40	48 – 50	Stern

Tabelle 7: Diffusionsparameter der Pt-Diffusion auf NiAl (110)

Das Atom habe ich nach dem 15. Heizen (183 K, 20 s) zweimal abgebildet, so dass 51 Bilder entstanden sind. Aus den Bildern 1 bis 50 habe ich die jeweilige Position des Platin-Atoms ermittelt, in Bild 51 war es nicht mehr zu sehen bzw. abbildbar, das heißt es hat vermutlich die oberste NiAl-(110)-Lage verlassen. Zusätzlich habe ich aus den Bildern 1 und 51 die Positionen der (mutmaßlichen) Randatome ermittelt. Da die angelegte Spannung für Bild 51 um ca. 400 V höher lag als bei den Bildern davor, ergibt sich der (scheinbare) Effekt, dass eine der letzten drei Atompositionen ausserhalb der NiAl-(110)-Fläche liegt. Dabei handelt es sich um einen scheinbaren Effekt, da der Rand durch die höhere angelegte Spannung bereits um eine nicht genau zu ermittelnde Anzahl von Atomreihen nach innen verschoben worden ist und

dementsprechend abgebildet wird, nämlich zufällig in dem Bereich, wo kurz zuvor noch das Atom abgebildet wurde. Dieser Effekt geht demnach auf den mehr oder weniger vollständigen Verlust der Information über den zeitlichen Ablauf in der Abbildung und die durch die höhere Spannung verursachte teilweise Feldverdampfung der NiAl-(110)-Fläche zurück.

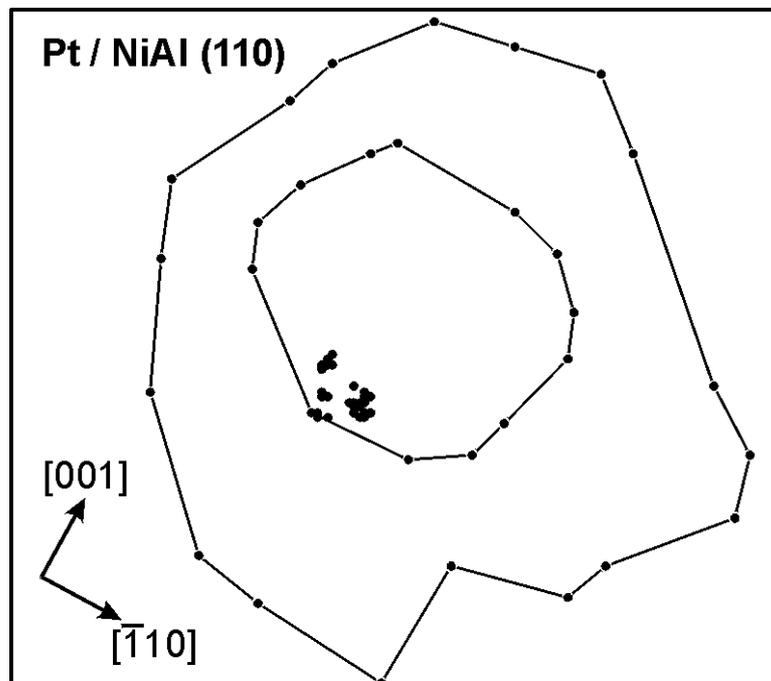
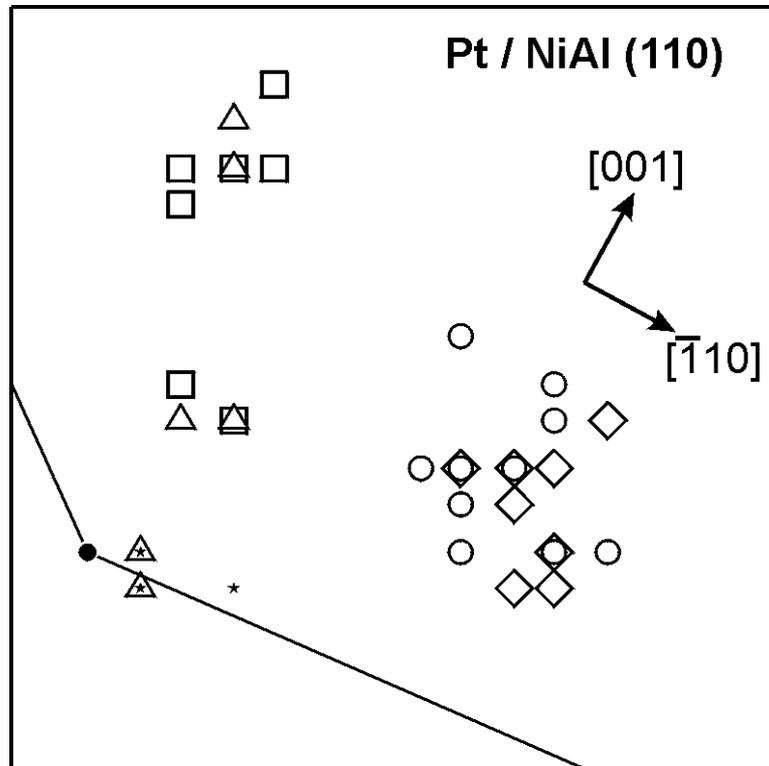


Abbildung 43: „site visitation map“ der Diffusion eines Pt-Atoms auf NiAl (110)
 äußerer Ring: Rand der (110)-Facette vor Beginn der Diffusionsversuche,
 innerer Ring: Rand der (110)-Facette nach Verschwinden des Adatoms,
 einzelne Punkte: vom Pt-Atom besuchte Bindungsplätze

In Abbildung 43 ist zunächst die gesamte (110)-Fläche wiedergegeben. Deutlich zu erkennen ist, dass der Rand im Laufe der Beobachtungen nicht konstant geblieben ist, sondern sich durch allmähliche Feldverdampfung zusammengezogen hat. Die äußeren, mit Linien verbundenen Punkte geben den Rand aus Bild 1 wieder, die inneren, ebenfalls mit Linien verbundenen Punkte den Rand aus Bild 51; die übrigen Punkte stellen die vom Atom besuchten Bindungsplätze dar.

In Abbildung 44 ist der Bereich der besuchten Bindungsplätze vergrößert wiedergegeben. Außerdem wurde der Versuch unternommen, den zeitlichen Ablauf ansatzweise erkennbar zu machen. Dazu sind die Positionen des Pt-Atoms entsprechend der Einteilung in Tabelle 7 dargestellt. Unten links in der Abbildung ist noch ein Stück

von der Darstellung des Randes aus dem letzten Bild (Nr. 51) der Diffusion (das Pt-Atom ist nicht mehr vorhanden) zu sehen.



*Abbildung 44: Detail aus Abbildung 43 – die besuchten Bindungsplätze
Die Symbole geben die Temperatur an, auf die geheizt wurde, um eine Diffusion des Pt-Atoms zu erreichen – Raute: ~ 170 K, Kreis: ~ 180 K, Quadrat: ~ 190 K, Dreieck: ~ 200 K, Stern: ~ 210 K.*

Aus solchen Diffusionszyklen hat sich ergeben, dass sich ein einzelnes Pt-Atom auch bei mehrfachem Versuchen erst ab einer Temperatur von 165 K bewegt, das heißt, dies ist die Einsatztemperatur für die Oberflächendiffusion von Platin auf NiAl (110). Ein entsprechendes Experiment ist in Abbildung 45 wiedergegeben.

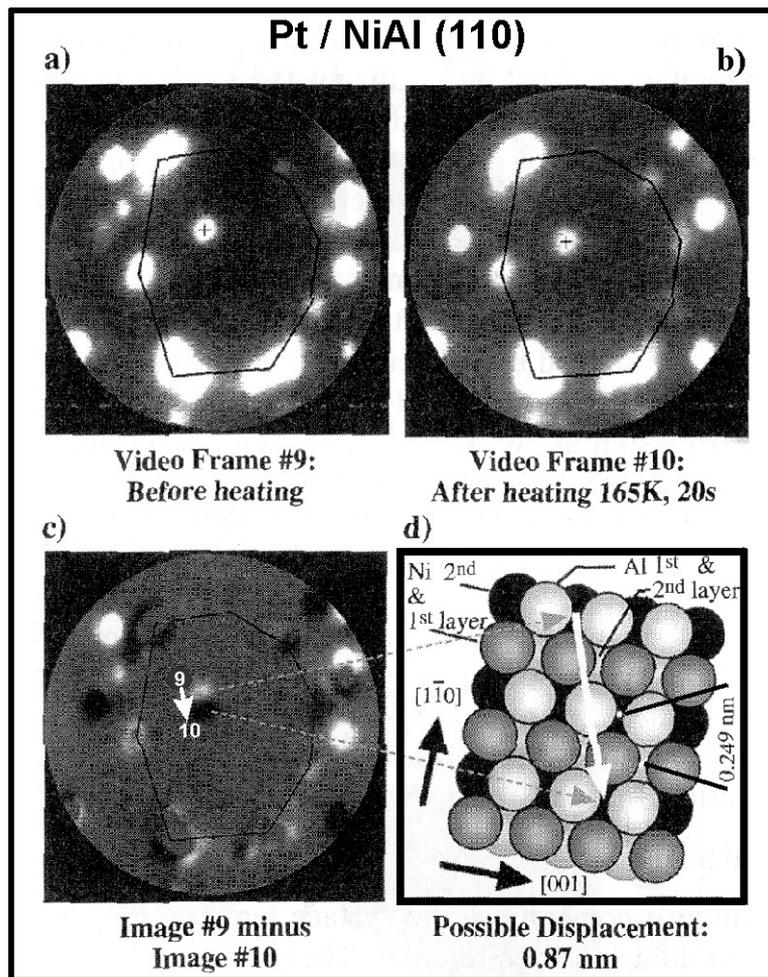


Abbildung 45: Diffusionseinsatz von Pt auf NiAl (110) (Abb. 4 in [55])

Ne-FIM-Abbildung eines Pt-Atoms auf NiAl (110), das Polygon markiert den Rand der (110)-Facette, das Kreuz die Position des Pt-Atoms: a) vor dem Heizen, b) nach dem Heizen auf 165 K für 20 s; c) Ergebnis der Bildverarbeitung, Subtraktion: Bild a) minus Bild b); d) Modelldarstellung der Verschiebung des Pt-Atoms um ca. 8,7 Å

Abbildung 45 a) zeigt das Pt-Atom auf der NiAl-(110)-Facette vor dem Heizen, Abbildung 45 b) dasselbe Pt-Atom nach dem Heizen auf 165 K für 20 s; während des Heizens lag keine Spannung an der Spitze an. In Abbildung 45 c) ist per Bildverarbeitung die Differenz aus den beiden Teilabbildungen a) und b) berechnet worden, so dass die Position des Atoms nach dem Heizen dunkel statt hell erscheint. In Abbildung 45 d) schließlich ist ein Modell der NiAl-(110)-Oberfläche wiedergegeben sowie die Richtung der Verrückung des Atoms zwischen zwei möglichen Bindungsplätzen eingezeichnet worden. Der in der Teilabbildung d) eingezeichnete Abstand zwischen zwei nächstliegenden Brücken-Bindungsplätzen (2,49 Å) entspricht der

halben Diagonale der NiAl-(110)-Einheitszelle. Aus einer zuverlässigen Abschätzung des Flächeninhalts der (110)-Facette (Radiusbestimmung einer Facette durch Abzählen der Stufen zu einer weiteren Facette), die eine Bestimmung der Länge der Verschiebung ermöglicht, und der beobachteten Richtung der Verschiebung kann man schlußfolgern, dass sich das Pt-Atom durch das Heizen vom Anfangs- zum Endpunkt des in Teilabbildung d) eingezeichneten weißen Pfeils bewegt hat, was einer Verschiebung um $8,7 \text{ \AA}$ entspricht. Kleinere Verschiebungen als diese wurden nicht beobachtet, auch nicht bei unter 165 K liegenden Temperaturen (siehe auch Abbildung 46), so dass man mit einiger Sicherheit sagen kann, dass die Temperatur des Diffusionseinsatzes von einzelnen Pt-Atomen auf einer NiAl-(110)-Oberfläche bei ungefähr 165 K liegt.

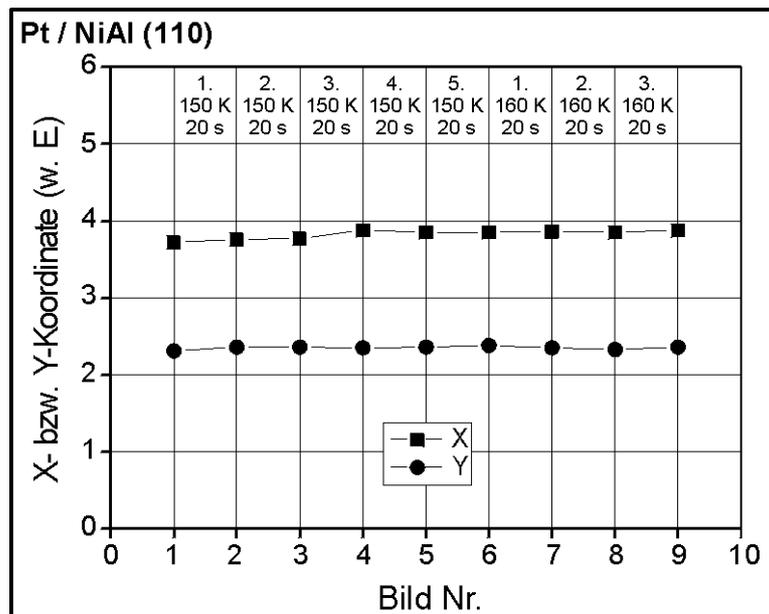


Abbildung 46: Bild-Positionen eines Pt-Atoms

Diffusionsversuche bei Temperaturen von 150 K bzw. 160 K zeigen innerhalb der Meßgenauigkeit keine Verrückung des Pt-Atoms auf der NiAl-(110)-Oberfläche

5.2.2. Pt / Al₂O₃ / NiAl (110)

5.2.2.1. Ergebnis

Durch Variation bzw. Reduzierung der Temperatur in vielen Versuchen mit einzelnen Pt-Atomen, die spätestens nach einem weiteren Diffusionsschritt nicht mehr abgebildet werden konnten, also wohl von der Oxidoberfläche verschwunden sind, ist es mir gelungen, herauszufinden, dass die Einsatztemperatur für die Oberflächendiffusion von Platin auf einem NiAl-(110)-getragenen Al₂O₃-Film bei 100 K liegt. Eins der wenigen Experimente mit Diffusionsversuchen nahe 100 K, in dem sich das Atom gerade noch wahrnehmbar bewegt hat, wird im folgenden wiedergegeben.

In Abbildung 47 ist auf beiden Seiten das eine Pt-Atom abgebildet, das sich an dem Tag auf der Oxidinsel befand. Bild (a) gibt die Verhältnisse vor dem zu besprechenden (erfolgreich verlaufenden) Diffusionsversuch wieder, Bild (b) nach der Diffusion. Um den Leuchtfleck des Pt-Atoms besser erkennen zu können, wurden die Intensitäten im markierten Bereich rund um das Atom in der Mitte der beiden Bilder mit dem angegebenen Faktor multipliziert. Zwischen den beiden Bildern wurde an die feldfreie Spitze für 15 s eine Temperatur von 100 K angelegt.

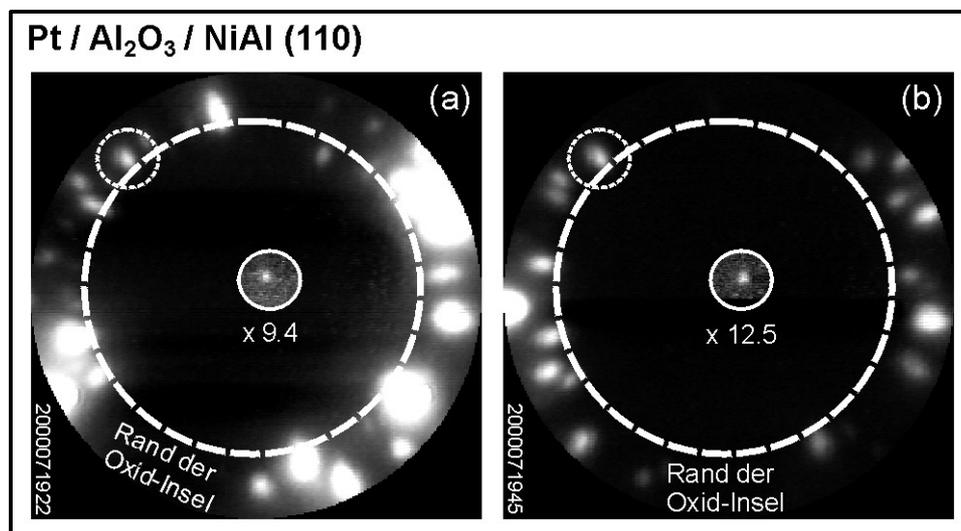


Abbildung 47: Pt-Adatom auf Al₂O₃ / NiAl (110) vor und nach Heizen (100 K, 15 s)

Um sicherzustellen, dass die beobachtete, sehr kleine Platzänderung des Atoms nicht von einer Verschiebung des gesamten Bildes oder anderen Fehlerquellen verursacht wurde, ist eines der Randatome der Oxidinsel (links oben in den beiden Bildern in Abbildung 47) beispielhaft markiert worden. Wie man durch Vergleich dieses Randatoms in den vergrößerten Ausschnitten in Abbildung 48 sieht, bleibt es unverändert an seiner Stelle. Daher ist die Verrückung des Platin-Atoms zweifelsfrei auf Diffusion zurückzuführen.

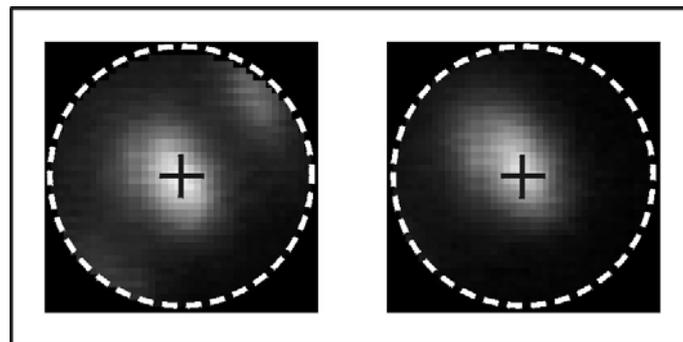


Abbildung 48: Markiertes Randatom aus Abbildung 47 vor und nach dem Heizen

Im nächsten Schritt wollen wir uns jetzt Ausschnitte mit dem Platin-Atom näher ansehen. Wie man in Abbildung 49 anhand des Fadenkreuzes durch das Helligkeitsmaximum des vom Pt-Atom verursachten Leuchtflecks erkennt, hat sich das Atom auf eine andere Position bewegt, die jedoch sehr nahe an der Ausgangsposition liegt, so dass man vermuten darf, dass diese Verschiebung zu den kürzestmöglichen auf der gegebenen Oberfläche zählt.

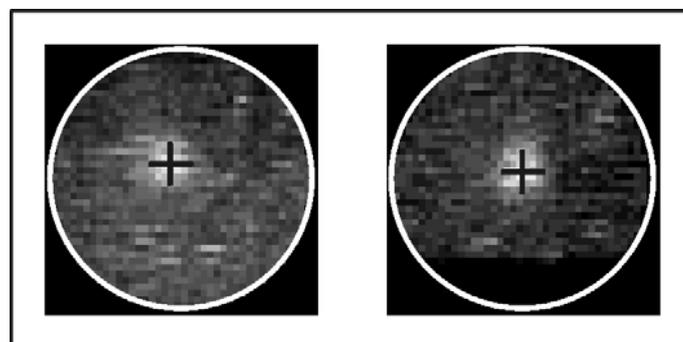


Abbildung 49: Pt-Atom aus Abbildung 47 vor und nach dem Heizen

Aus vorangegangenen Experimenten in der Arbeitsgruppe war bekannt, dass die Verrückungen eines Pt-Atoms bei etwas höheren Temperaturen deutlich größer ausfallen [54]. Eine vergleichende Darstellung ist in Abbildung 50 wiedergegeben.

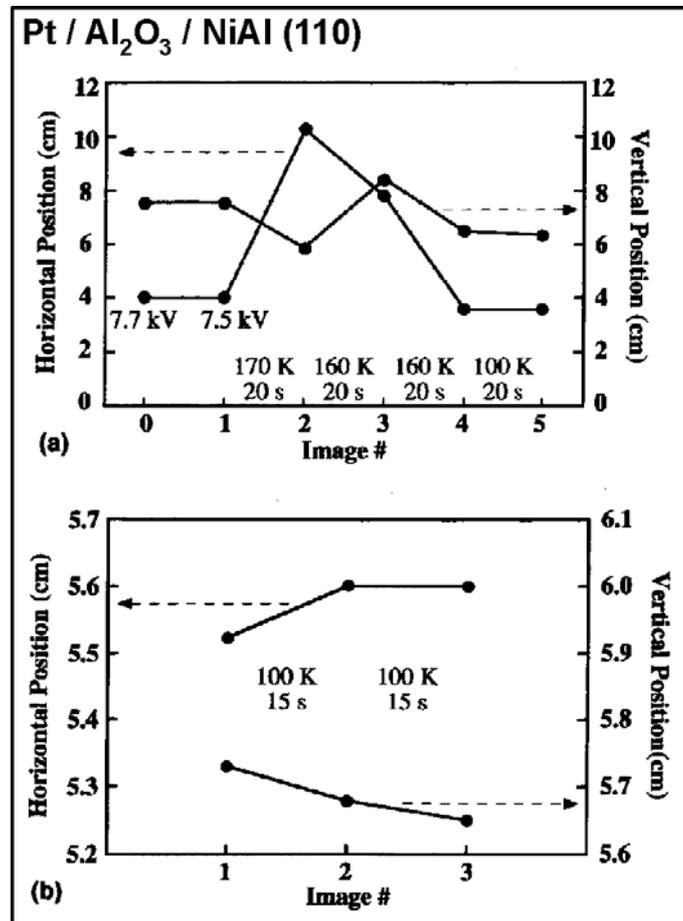


Abbildung 50: Bild-Positionen eines diffundierenden Pt-Atoms (Abb. 8 in [55])
 Positionen der Leuchtflecke eines auf Al₂O₃ / NiAl (110) diffundierenden Pt-Atoms: Bei höheren Temperaturen (Teilabbildung a) sind die Positionsänderungen wesentlich größer als nahe der Diffusionseinsatz-Temperatur (Teilabbildung b). Zu beachten ist auch die unterschiedliche relative Skalierung in den beiden Teilabbildungen.

Aus diesen beiden Tatsachen kann gefolgert werden, dass die verwendete Temperatur der Einsatztemperatur für die Oberflächendiffusion von Platin auf Al₂O₃ / NiAl (110) sehr nahe kommt bzw. dieser sogar entspricht. Der Diffusionseinsatz von Platin soll noch anhand eines vereinfachten Modellbildes dargestellt werden (siehe Abbildung 51).

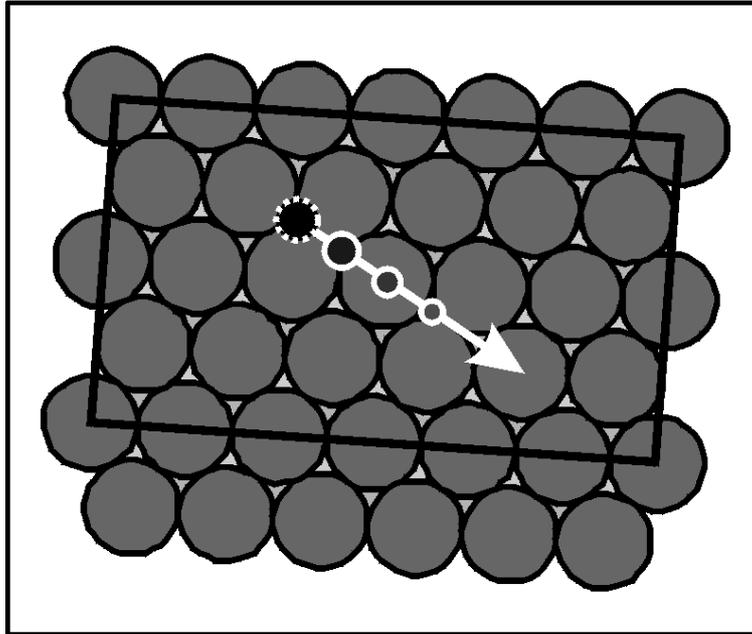


Abbildung 51: Diffusionseinsatz von Platin auf Al_2O_3 im Modell

Die großen grauen Kreise stellen die oberste Atomlage des Oxidfilms (Sauerstoff) dar, deren quasihexagonale Anordnung hier vereinfacht hexagonal abgebildet ist, auf die Darstellung aller darunterliegenden Schichten wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet; das eingezeichnete Rechteck gibt die Einheitszelle des Aluminiumoxidfilms wieder. Diese Oberfläche ist in Abbildung 51 so gedreht dargestellt, dass sie den (vermuteten) tatsächlichen Verhältnissen auf der Spitze entspricht. Der Pfeil ist ebenso in der tatsächlich aufgetretenen Richtung der Diffusion eingezeichnet, also als Verbindung der beiden Atompositionen, wenn die beiden Bilder übereinandergelegt werden.

Durch Ausprobieren, auf welcher der beiden Domänen des Aluminiumoxidfilms diese Richtung mit größerer Übereinstimmung eine solch kurze Versetzung möglich macht, habe ich herausgefunden, dass es sich bei dem verwendeten Oxidfilm mit großer Wahrscheinlichkeit um Domäne B handelt, die, so eingezeichnet ist, dass die Richtungen ihrer Einheitszelle zu den Gitterrichtungen des Nickel-Aluminiums passen. Und diese Gitterrichtungen der NiAl-Spitze lassen sich aus vorhergehenden (und nachfolgenden) FIM-Bildern sehr genau bestimmen.

Auf einen willkürlich gewählten Bindungsplatz ist (mit gestrichelter Umrandung) die Ausgangsposition des Pt-Atoms eingezeichnet; die drei kleineren Kreise (Rand:

durchgezogene Linie) repräsentieren mögliche Endpositionen, wobei die in Pfeilrichtung abnehmende Kreisgröße gleichzeitig die abgeschätzte Wahrscheinlichkeit dafür angeben soll, dass das Atom tatsächlich auf die jeweilige Position „gewandert“ ist.

5.2.2.2. Literaturwert

Für die Diffusion eines einzelnen Pt-Atoms auf einer Aluminiumoxidoberfläche habe ich lediglich einen gerechneten Wert in der Literatur gefunden bzw. aus gerechneten Adsorptionsenergien abgeleitet [76]. Dieser Wert für die Aktivierungsenergie von Platin auf $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$ (111) stammt aus theoretischen Modellrechnungen, die verwendete Struktur des Aluminiumoxidfilms ist in Abbildung 52 wiedergegeben. Bei diesen Modellrechnungen wurden mit Hilfe der lokalen Dichte-Näherung (local-density approximation, LDA) im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) Adsorptionsenergien für die in Abbildung 52 eingezeichneten und benannten Bindungsplätze (Al_0 , Al_1 , H, O) berechnet. Die Differenz der für eine Bedeckung von $\Theta = 1/3$ angegebenen Adsorptionsenergien zwischen einem Al_0 - und einem O-Platz beträgt 0,7 eV.

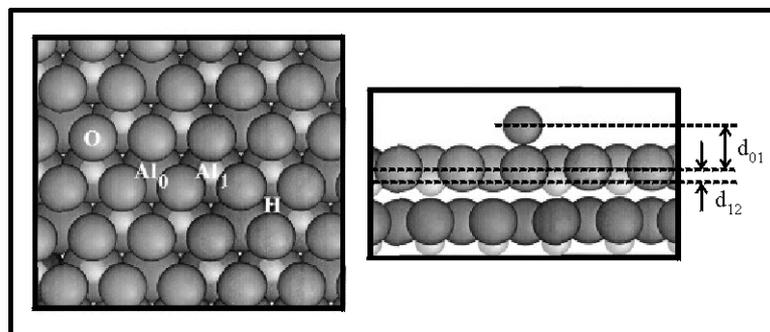


Abbildung 52: Struktur des Al_2O_3 -Films auf Al (111) (Abb. 1 in [76])

Wenn man für einen Moment die Unterschiede der Unterlage des Aluminiumoxidfilms vernachlässigt, ergibt ein Vergleich dieses Wertes mit meinem experimentell ermittelten, dass die Modellierung für die Berechnung solcher Werte noch verbessert werden muss, da die beiden Werten sich um einen Faktor von mehr als 2 unterscheiden.

5.2.2.3. Monte-Carlo-Simulationen

Ich habe das in Kapitel 2.3.3 beschriebene Programm unter zwei Aspekten eingesetzt, um Vergleichsinformationen für die Oberflächendiffusion zu erhalten. In der einen Simulationsreihe habe ich mit vorgegebener Aktivierungsenergie die Temperatur des Systems, die Diffusionstemperatur, variiert sowie in einem zweiten Ansatz die Temperatur festgehalten und die Diffusion bei verschiedenen Aktivierungsenergien simuliert. Zur Verdeutlichung der Verhältnisse auf der Modelloberfläche ist in Abbildung 53 ein Ausschnitt der simulierten, (ideal) hexagonalen Oberfläche dargestellt sowie die (an diese Oberfläche angepaßte) Einheitszelle der realen Oxidoberfläche und die sechs nächstgelegenen Bindungsplätze einer zufällig ausgewählten Stelle eingezeichnet.

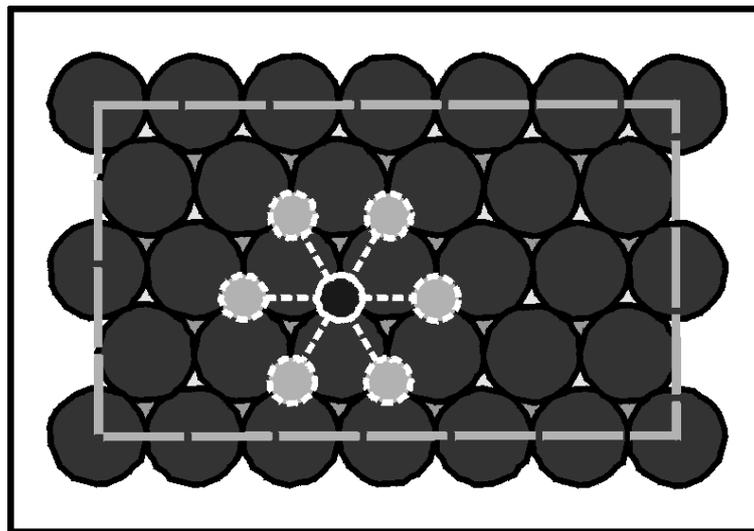


Abbildung 53: Modelloberfläche (Ausschnitt): Bindungsplatz und nächste Nachbarn

In der ersten Simulationsreihe habe ich eine Aktivierungsenergie von 370 meV angenommen (nach meinem Wissen zum Zeitpunkt der Simulation willkürlich gewählter Mittelwert zwischen einer Obergrenze von 470 meV und einer unteren Grenze von 290 meV) und die Diffusionstemperatur variiert, um herauszufinden, wie deutlich man erkennen kann, wann die Diffusionseinsatz-Temperatur über- oder unterschritten ist. Die anderen Parameter sind in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Diffusionszeit	20 s
Diffusionstemperatur	100 / 160 / 170 K
Aktivierungsenergie	370 meV
Elementare Sprunglänge	0,3 nm
Durchmesser der Modelloberfläche	19,2 nm
Anzahl der Versuche	1.000

Tabelle 8: Parameter für die Simulationsergebnisse in Abbildung 54

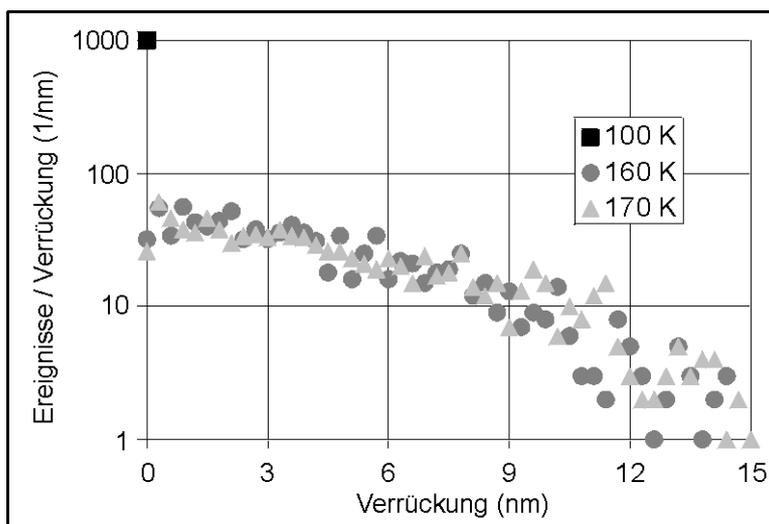


Abbildung 54: Monte-Carlo-Simulationen mit unterschiedlicher Diffusionstemperatur

Wie in Abbildung 54 erkennbar, besteht zwischen den Werten für Temperaturen von 160 K bzw. 170 K kein allzu großer Unterschied; die nach der RMS-Methode berechnete durchschnittliche Verrückung beträgt 5,4 nm bzw. 6,0 nm. Anders sieht das Ergebnis für eine Temperatur von 100 K aus: Das simulierte Atom bewegt sich überhaupt nicht, die dem Atom über die Systemtemperatur zugeführte Energie reicht nicht zur Diffusion aus, die Diffusionseinsatz-Temperatur ist bei der gegebenen Aktivierungsenergie eindeutig unterschritten.

Zu einem späteren Zeitpunkt (mit dem Wissen, dass die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Platin-Atomen auf der Aluminiumoxidoberfläche 290 meV entsprechend einer Diffusionseinsatz-Temperatur von 100 K beträgt) habe ich noch eine Simulationsreihe durchgeführt und diesmal die Aktivierungsenergie, ausgehend

von 290 meV, um 10 % erhöht bzw. erniedrigt. Die weiteren Parameter sind in Tabelle 9 verzeichnet, die Simulationsergebnisse zeigt Abbildung 55.

Diffusionszeit	15 s
Diffusionstemperatur	100 K
Aktivierungsenergie	261 / 290 / 319 meV
Elementare Sprunglänge	0,3 nm
Durchmesser der Modelloberfläche	17,4 nm
Anzahl der Versuche	10.000

Tabelle 9: Parameter für die Simulationsergebnisse in Abbildung 55

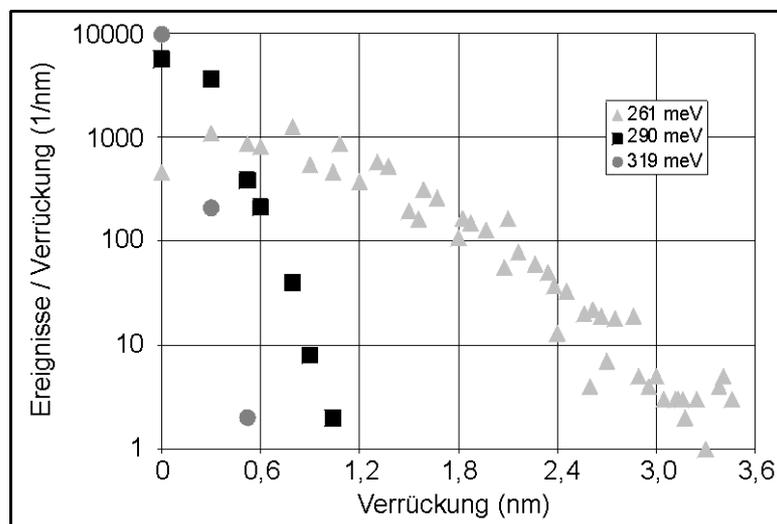


Abbildung 55: Monte-Carlo-Simulationen mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie

Wie man in Abbildung 55 sieht, treten bei nur um 10 % reduzierter (erhöhter) Aktivierungsenergie deutlich weniger / kürzere (mehr / längere) Verrückungen auf als für den Ausgangswert von 290 meV. Daraus lässt sich schließen, dass die zu berücksichtigenden Abweichungen insgesamt weniger als 10 % ausmachen, das heißt, eine einmal experimentell hieb- und stichfest bestimmte Diffusionseinsatz-Temperatur bzw. die daraus berechnete Aktivierungsenergie sind zuverlässige Werte mit wenig Schwankungsmöglichkeiten.

5.2.3. Pd / Al₂O₃ / NiAl (110)

Die alles in allem recht schwierigen Diffusionsexperimente mit Platin-Atomen auf der Aluminiumoxidoberfläche veranlaßten mich, weitere Experimente mit einem anderen, für die Katalyse relevanten Element durchzuführen, wobei ich mich für Palladium entschied.

Zunächst hoffte ich, dass sich die Palladium-Atome auf dem NiAl (110) genau so gut abbilden lassen wie Platin-Atome (vergleiche Abbildung 34 und Abbildung 35) und sich bei gleichem Heizstrom am Verdampfer ein deutlich höherer Flux-Strom erreichen läßt. Die Zeit, in der eine gewisse Menge Palladium-Atome verdampft bzw. der Spitze zur Adsorption angeboten wird, konnte demnach kürzer gewählt werden als beim Platin, bzw. in gleichen Zeiten konnten insgesamt mehr Palladium-Atome angeboten / verdampft werden. Dann bleiben, unter Annahme eines gleich großen Haftkoeffizienten, mehr Palladium-Atome auf dem Oxidfilm haften. Diese vermutlich größere Zahl Palladium-Atome auf dem Oxidfilm ließ sich nicht mit Sicherheit abbilden, das heißt, es gibt Videoaufnahmen, auf denen man unter Umständen ein oder zwei Pd-Atome erkennen kann, die sich jedoch so nah am Rand befinden, dass man Zweifel haben muß, ob es sich wirklich um Pd handelt. Eine weitere Bestätigung dieser Abbildungsschwierigkeiten habe ich durch die in Kapitel 5.3.3.1 diskutierten FEE-Spektren erhalten.

Außerdem habe ich untersucht, ob ich durch Verwendung von Argon als Abbildungsgas eine Chance habe, die Pd-Atome auf dem Aluminiumoxidfilm abzubilden. Der Arbeitsbereich von Argon reicht, wie in Kapitel 2.2.6 angesprochen, bis zu einer Temperatur von 100 K, so dass die berechtigte Hoffnung besteht, dass die Mindestfeldstärke zur guten Abbildung der Spitze geringer ist als mit Neon und evtl. auch die Palladium-Atome abgebildet werden können. Leider liegt sowohl die Schmelz- als auch die Siedetemperatur von Argon relativ hoch (83,8 K bzw. 87,3 K [13]), so dass es sich bei Verwendung der vorhandenen He-Kühlung als zu schwierig erwies, die Parameter der Kühlung passend einzustellen: Einerseits soll die Spitze eine Temperatur von unter 100 K haben, und andererseits sollen die gelegentlich notwendigen bzw. auftretenden „Kühlschübe“ die Temperatur an der Spitze nicht unter die Siedetemperatur von Argon bringen, da ein Anfrieren von Argon an die Spitze (und die

Oxidoberfläche) kurz danach zur Abbildung von vielen angefrorenen Ar-Atomen führt, die natürlich die Beobachtung von Pd-Atomen praktisch unmöglich machen.

5.3. Spektroskopie elektronischer Eigenschaften (FEES)

Die seltenen Erfolge bei der Diffusion von Platin-Atomen und die Tatsache, dass sich Palladium-Atome nicht zuverlässig abbilden lassen, ließen eine zufriedenstellende Beantwortung der Fragestellung zu Beginn meiner Arbeit unwahrscheinlich erscheinen. Nach einer Besprechung innerhalb der Arbeitsgruppe entschloss ich mich, die Frage, zu deren Beantwortung ich Messungen anstellen würde, neu zu formulieren, nämlich: Kann man durch spektroskopische Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von adsorbierten Partikeln etwas über diese herauszufinden?

Da zu dem Zeitpunkt Palladium im Verdampfer eingebaut war, begann ich mit der Aufnahme von Energiespektren der Spitze mit und ohne Aluminiumoxidfilm sowie mit und ohne adsorbierte Pd-Partikel. Wichtig waren folgende Punkte:

- Kann man mit Hilfe der Feld-Elektronen-Energie-Spektroskopie adsorbierte Partikel auf den beiden Unterlagen, NiAl (110) bzw. Al₂O₃ / NiAl (110), nachweisen?
- Wenn ja: Hängt der Einfluss der adsorbierten Partikel von der Anzahl ihrer Atome ab?
- Haben einzelne Atome einen nachweisbaren Effekt?
- Lassen sich kleine Cluster begleitend im FIM oder FEM abbilden?

Zur Beantwortung dieser und noch weiterer Fragen war eine Vielzahl von Experimenten bzw. Spektren nötig, von denen ich in den folgenden Kapiteln die bedeutendsten bzw. aussagekräftigsten abhandeln möchte, und zwar in zwei Gruppen unterteilt, wobei jede Gruppe einer der beiden Unterlagen entspricht.

5.3.1. Allgemeines

5.3.1.1. Oxidation und Fermi-Energie

Eine der wichtigsten Feststellungen im Rahmen meiner Untersuchungen ist die Tatsache, dass der dünne Aluminiumoxidfilm auf der NiAl-(110)-Facette die Lage der Elektronenemission auf der Energieskala nicht beeinflusst, das heißt, die Hauptbeiträge zum FEE-Spektrum liegen mit und ohne Oxidinsel bei der gleichen Energie. Oder anders ausgedrückt: Der Oxidfilm zeigt keine andere Fermi-Energie als das NiAl. Zum Beweis habe ich in Abbildung 56 zwei entsprechende FEE-Spektren dargestellt.

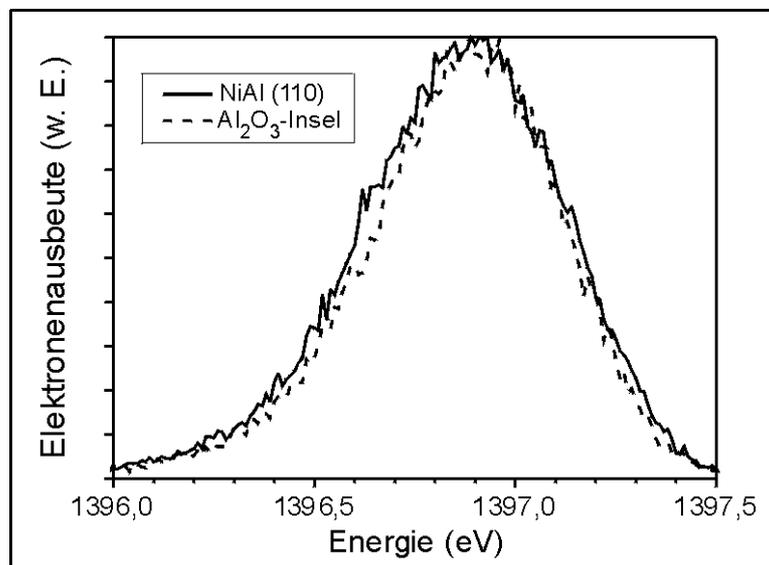


Abbildung 56: FEES vor und nach einer Oxidation

Das erste Spektrum („NiAl (110)“) ist am Tag vor der Oxidation an der vergrößerten (110)-Facette gemessen worden, das zweite („Al₂O₃-Insel“) drei Tage (Wochenende) nach der Oxidation an der wie üblich präparierten Oxidinsel auf der (110)-Facette. Dargestellt ist in beiden Spektren die normierte Elektronenausbeute über der tatsächlichen Energie der Elektronen, da evtl. bestehende Unterschiede durch die Bestimmung der Fermi-Energie mittels einer computergestützten Kurvenanpassung „weggerechnet“ würden. Davon abgesehen ist in dem vorliegenden Fall aus dieser

Richtung Entwarnung zu geben, da für beide Spektren ein Wert von 1397,02 eV abzuziehen wäre, um 0 eV mit der Fermi-Energie gleichzusetzen.

Wie man in Abbildung 56 gut erkennen kann, sind die beiden Spektren sowohl hinsichtlich ihrer Form als auch in Bezug auf ihre Lage auf der Energieachse als identisch zu bezeichnen; sie unterscheiden sich lediglich in der maximalen Intensität, die hier für beide Kurven auf 1 normiert wurde, um die Form der Kurven besser vergleichen zu können.

Diese beiden Spektren zeigen demnach exemplarisch, dass die Oxidinsel nicht zu einer Verschiebung der Hauptemission auf der Energieachse führt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmt die Fermi-Energie des NiAl-Kristalls mit der Fermi-Energie der Oxidinsel überein.

5.3.1.2. Oxide auf anderen Facetten

Im Zusammenhang mit der Herstellung der Oxidinsel habe ich gelegentlich auch ein Energie-Spektrum aufgenommen, bevor ich die Oxidfilme auf den anderen Facetten der frisch oxidierten NiAl-Spitze felddesorbiert habe (siehe Abbildung 57).

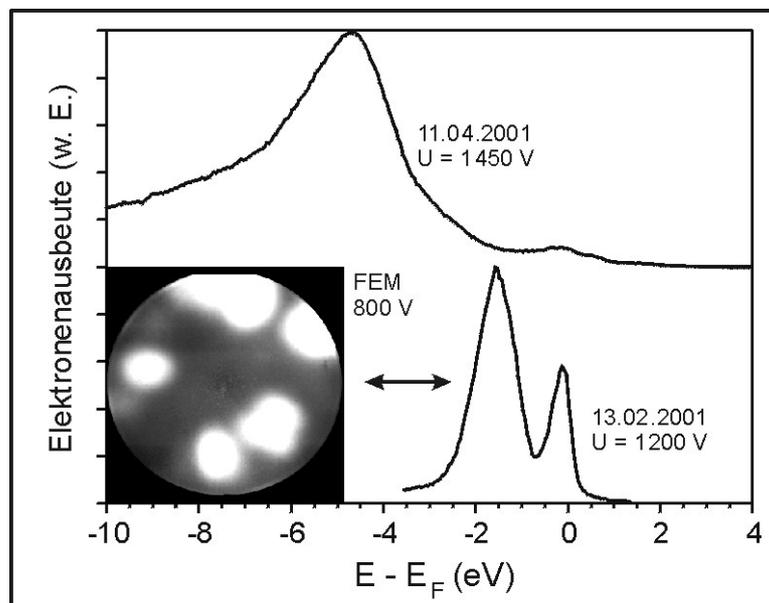


Abbildung 57: FEES direkt nach Oxidation: Emission von anderen Oxiden

Das Spektrum vom 13. Februar 2001 zeigt einen zweiten Peak unterhalb des NiAl-(110)-Fermi-Niveaus, und zwar bei etwa 1,5 eV, was deutlich mehr ist als bei den Spektren mit Adsorbaten auf der Oxidinsel. Beim Spektrum vom 11. April 2001 erreicht dieser zweite Peak sogar erst bei ca. 5 eV unterhalb der Fermi-Kante sein Maximum.

Da es sich bei diesen Fakten wie gesagt um Begleiterscheinungen handelt, deren Untersuchung schon allein deswegen schwierig ist, weil der NiAl-Kristall in (110)-Richtung eingebaut ist, möchte ich diese (und einige weitere nicht gezeigte) FEE-Spektren wie folgt interpretieren:

- Die beobachtete Emission hängt mit dem Vorhandensein von Strukturen auf den seitlichen Facetten der NiAl-Spitze zusammen, wobei spekuliert werden kann, dass es sich um andere Aluminium-Oxide handelt. Der indirekte Beweis für diesen Zusammenhang ist die Tatsache, dass sich durch Felddesorption dieser Strukturen der zusätzliche Peak beseitigen lässt. Dabei handelt man sich als Nachteil der Oxidinselform ein, dass auf den peripheren, defektartigen Metallplätzen leichter Restgase (CO, N₂, H₂, H₂O) dissoziieren können.
- Die sehr hohe Intensität dieser zweiten Peaks in Verbindung mit ihrer energetischen Lage in Bereichen, in denen ich normalerweise gar keine bis sehr wenig Intensität in den Detektor bekomme, lässt darauf schließen, dass die Austrittsarbeit stark herabgesetzt und/oder das lokale Feld über diesen Inseln erhöht sein muss. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die Elektronenemission von den (eher) seitlichen Bereichen des Kristallschafts nochmal um einen unbekanntem Faktor größer sein muss, um den Detektor zu erreichen, wenn schon auf der „normalen“ Oxidinsel eine kleine Verschiebung der Spitze relativ zum Sondenloch zur „Unterdrückung“ der Emission von direkt benachbarten Bereichen führt (siehe Kapitel 5.3.1.3).

Diese Beobachtungen habe ich aufgrund der vorhandenen, auf ein anderes Ziel gerichteten Fragestellung nicht zum Untersuchungsgegenstand gemacht. Es ist jedoch wichtig, diese zusätzlichen Strukturen von denen, die z. B. von adsorbierten Atomen oder Clustern herrühren, unterscheiden zu können.

5.3.1.3. Ortsempfindlichkeit der FEES

Zur Bewertung der gemessenen FEE-Spektren ist es wichtig zu wissen, wie empfindlich diese Methode unterschiedliche Verhältnisse auf der untersuchten Oberfläche wiedergeben kann. Konkret geht es darum, ob eine Veränderung der sondierten Stelle sich (bei ansonsten unveränderter Oberflächenstruktur) in einer (qualitativen) Änderung des FEE-Spektrums äußert.

Dazu möchte ich exemplarisch zwei Spektren sowie dazugehörige FIM-Bilder zeigen und vergleichen.

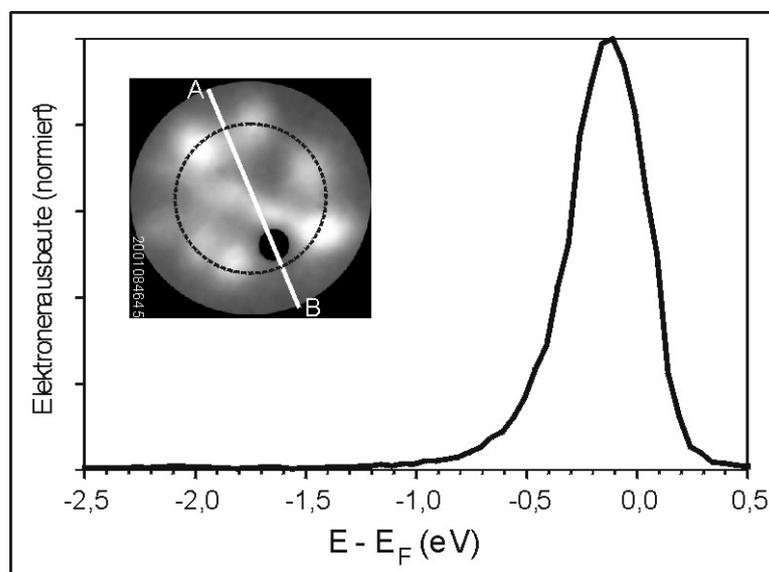


Abbildung 58: FEM / FEES des Al_2O_3 -Films: Sondierung von Al_2O_3

Zunächst möchte ich das FEM-Bild und das FEE-Spektrum in Abbildung 58 erläutern: Wie man im FEM-Bild erkennen kann, gibt es auf dem Oxidfilm (Emissionen vom Rand der Oxidinsel durch schwarze gestrichelte Linie markiert) auch Emissionen, die auf ein längliches Adsorbate schließen lassen. Das Sondenlochbild ist neben diesem Adsorbat, also über dem Oxidfilm, platziert, was man auch anhand des FEE-Spektrums erkennen kann, das so aussieht, als wäre der Oxidfilm adsorbatfrei.

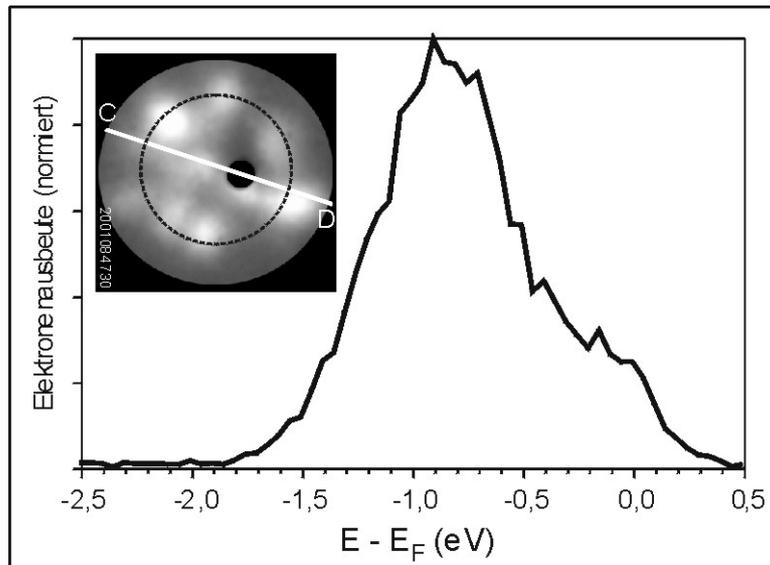


Abbildung 59: FEM / FEES des Al_2O_3 -Films: Sondierung eines Clusters

Als nächstes möchte ich Abbildung 59 betrachten: Bis auf eine leichte Verschiebung der Sondenloch-Position zeigt das FEM-Bild die gleiche Oberfläche wie in Abbildung 58, wobei das Sondenloch jetzt deutlich über dem Adsorbat positioniert ist. Dementsprechend hat sich auch das FEE-Spektrum verändert: Die zusätzliche, vom Adsorbat hervorgerufene Emission ist so intensiv, dass der Oxidanteil im Spektrum „nur noch“ als Schulter des Adsorbat-Peaks zu sehen ist.

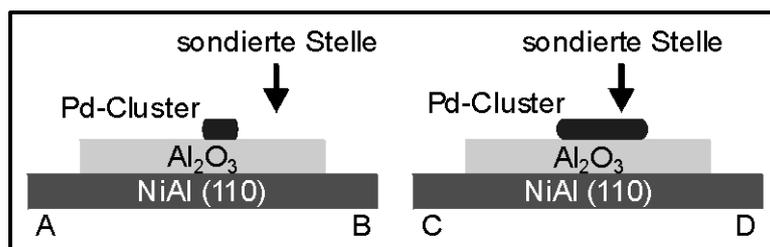


Abbildung 60: Modell der experimentellen Verhältnisse in Abbildung 58 und Abbildung 59

In Abbildung 60 schließlich habe ich schematisch die experimentellen Verhältnisse dargestellt, wie sie sich aufgrund der FEM-Bilder bzw. FEE-Spektren ergeben, wenn man einen Schnitt entlang der eingezeichneten weißen Linie von A nach B bzw. von C nach D betrachtet.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, dass die Position des Sondenlochs einen ganz entscheidenden Einfluß auf die im FEE-Spektrum wiedergegebenen Strukturen hat; umgekehrt kann man aus der dargestellten Empfindlichkeit der FEE-Spektren gegenüber Änderungen des sondierten Bereichs folgern, dass sich zusätzliche Strukturen auf der Al_2O_3 -Oberfläche befinden, wenn man einen zusätzlichen Peak im FEE-Spektrum erhält.

5.3.2. Adsorbierte Partikel auf NiAl (110)

5.3.2.1. Palladium / NiAl (110)

Eine der ersten Untersuchungen überhaupt war die, festzustellen, ob Pd-Atome auf NiAl (110) einen Effekt auf die FEE-Spektren haben. Ein Querschnitt der dazu aufgenommenen Spektren mit zunehmendem Pd-Angebot ist in Abbildung 61 wiedergegeben.

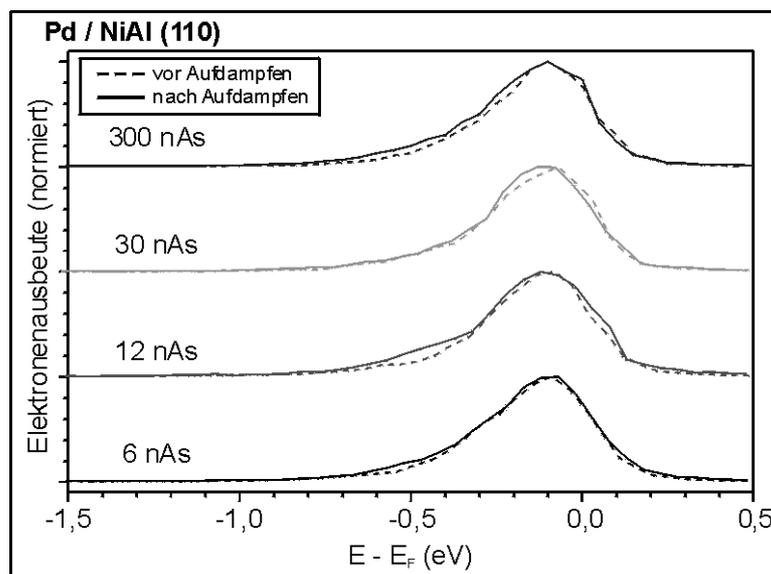


Abbildung 61: FEES von Pd auf NiAl (110) mit zunehmendem Pd-Angebot
Für die acht hier dargestellten Spektren gilt: $T_{\text{Messung}} \approx T_{\text{Deponierung}} \approx 44 \text{ K}$.

Die in nAs angegebene Mengen-Äquivalenz-Ladung (MÄL) ist ein Maß für die Anzahl der angebotenen bzw. aufgedampften Teilchen, sie ergibt sich durch einfache Multiplikation aus der Zeit, für die der Verdampfer geöffnet war, und dem während

dieser Zeit durchschnittlich gemessenen Ionen-Strom (siehe Kapitel 3.2.4.2). Der Maximalwert eines jeden Spektrums ist auf 1 normiert; die gestrichelte Linie gibt das Spektrum vor der Bedampfung mit Pd-Atomen wieder, die durchgezogene Linie steht für das Spektrum nach der Bedampfung. Bis auf kleine statistische Schwankungen sind zwischen den jeweils zusammengehörenden Spektren keine Unterschiede in der Form erkennbar, das heißt, die adsorbierten Partikel haben keinen nennenswerten Einfluss auf das Spektrum; Auswirkungen auf das Intensitätsmaximum werden in Kapitel 5.3.2.3 besprochen.

Nach der Aufnahme der Spektren habe ich die Spitze noch im FIM abgebildet, um herauszufinden, von welchen der aufgedampften Atome überhaupt eine Beeinflussung der Spektren zu erwarten gewesen wäre. Das wirft andererseits die Frage auf, ob denn vor allem bei den niedrigen MÄL überhaupt ein Atom unter dem Sondenloch positioniert war. Aus diesem Grund habe ich mir in einem weiteren Experiment vor Aufnahme des FEE-Spektrums der bedampften Spitze im Feld-Ionen-Mikroskop die Oberfläche angeschaut, alle Atome bis auf ganz wenige (1-3) felddesorbiert und eins davon schließlich unter das Sondenloch „geschoben“. Die entsprechenden Bilder und Spektren sind nachfolgend wiedergegeben.

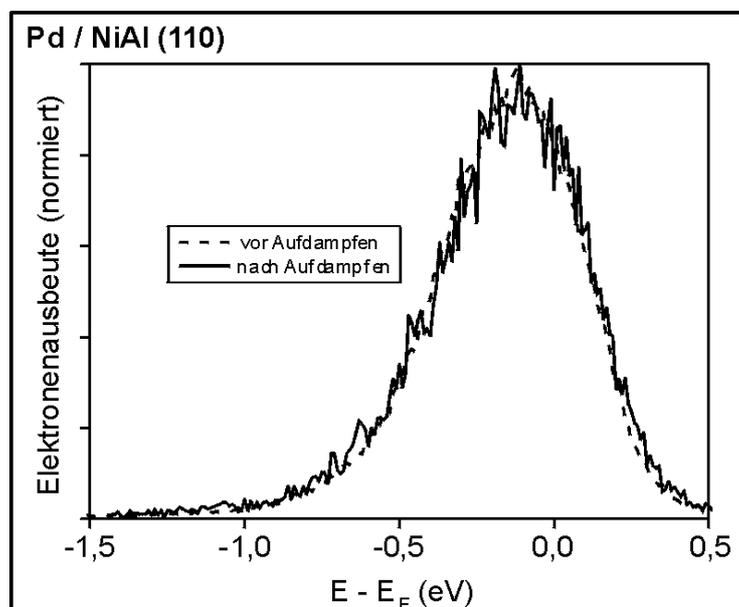


Abbildung 62: FEE-Spektren zum Versuch mit 1 Pd-Atom unter dem Sondenloch
Für diese beiden Spektren gilt: $T_{\text{Messung}} \approx T_{\text{Deponierung}} \approx 39 \text{ K}$.

In Abbildung 62 ist das Spektrum der reinen NiAl-(110)-Oberfläche als gestrichelte Linie dargestellt, das nachfolgende Spektrum mit einem Pd-Atom direkt unter dem Sondenloch ist mit einer durchgezogenen Linie eingezeichnet. Wie bei allen Spektren mit Pd-Partikeln auf NiAl (110) ist auch hier keine Veränderung der Form des FEE-Spektrums durch adsorbierte Partikel zu sehen.

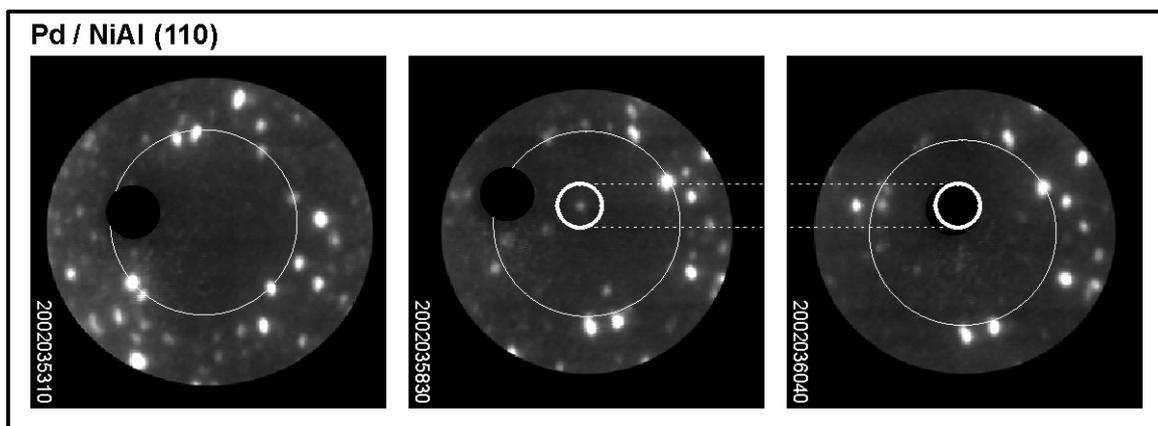


Abbildung 63: Ne-FIM-Bilder zum Versuch mit 1 Pd-Atom unter dem Sondenloch

In Abbildung 63 sind die Verhältnisse auf der NiAl-(110)-Oberfläche jeweils kurz vor dem entsprechenden Spektrum aus Abbildung 62 dargestellt. In allen drei Bildern ist das als besonders dunkler Fleck erscheinende, schwer wahrnehmbare Sondenloch durch eine schwarze Kreisscheibe etwas deutlicher hervorgehoben worden. Der große weiße Kreis in jedem Bild markiert den undeutlich als solchen erkennbaren Rand der (110)-Fläche. Das linke Bild zeigt die unbedampfte Spitze; im mittleren Bild ist innerhalb des kleinen weißen Kreises das Pd-Atom zu sehen, das im rechten Bild unter dem Sondenloch verschwindet; das rechte Bild zeigt dementsprechend die Sondenloch-Position, wie sie während des zweiten Spektrums gewählt war.

5.3.2.2. Platin / NiAl (110)

Ob sich das FEE-Spektrum durch Platin-Adsorbate qualitativ verändert, habe ich ebenfalls untersucht. Eine Auswahl von Spektren mit zunehmenden MÄL ist in Abbildung 64 dargestellt.

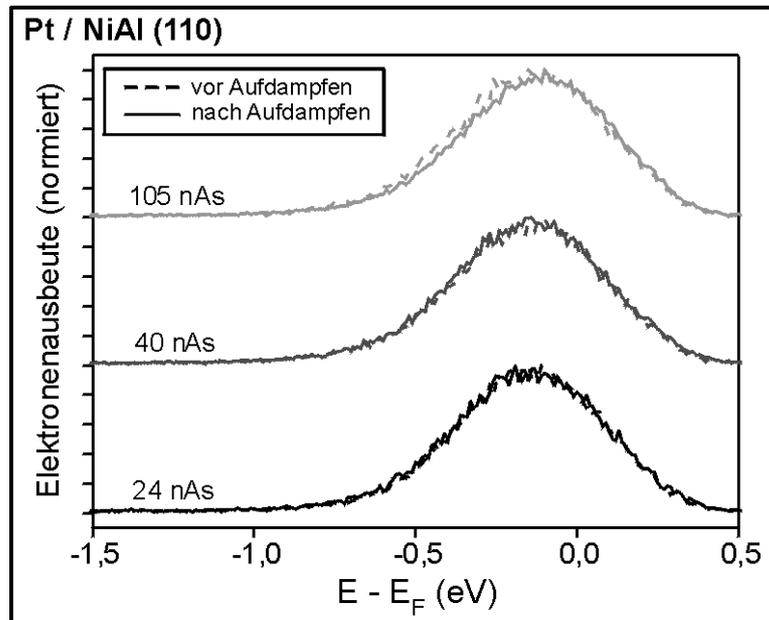


Abbildung 64: FEES von Pt auf NiAl (110) mit zunehmendem Pt-Angebot
Für die sechs hier dargestellten Spektren gilt: $T_{\text{Messung}} \approx T_{\text{Deponierung}} \leq 40 \text{ K}$.

Auch hier sind die Spektren vor der Bedampfung als gestrichelte Linie, die Spektren nach der Bedampfung als durchgezogene Linie wiedergegeben und die Maximalwerte aller Spektren auf 1 normiert worden. Wie man sieht, haben die Spektren durch das Aufdampfen ihre Form nicht verändert.

Auch mit Pt-Deponaten habe ich, um ganz sicherzugehen, ein einzelnes Platin-Atom direkt unter dem Sondenloch spektroskopiert. Die zugehörigen Spektren und FIM-Bilder sind nachstehend abgebildet.

Ähnlich wie beim Palladium zeigt in Abbildung 65 das Spektrum mit einem Platin-Atom unter dem Sondenloch (durchgezogene Kurve) genau die gleiche Form wie das zuvor aufgenommene Spektrum der reinen NiAl-(110)-Fläche (gestrichelte Kurve).

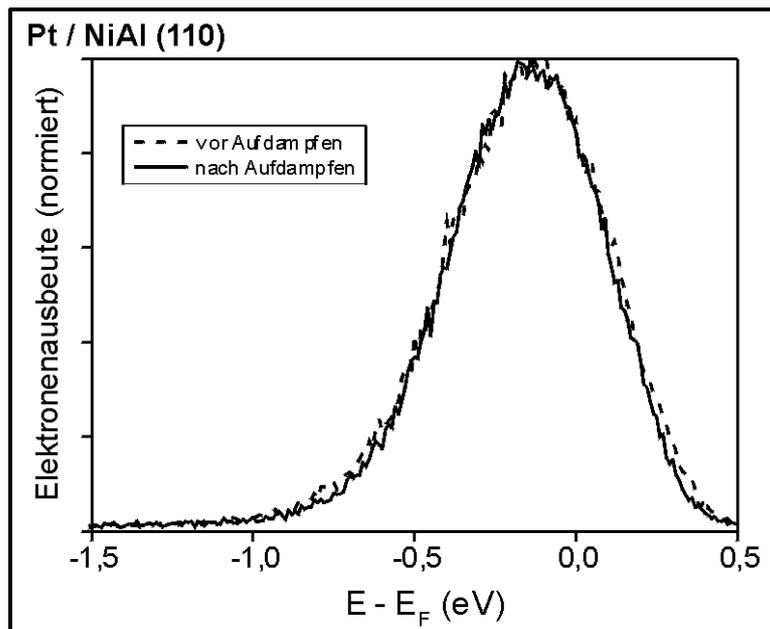


Abbildung 65: FEE-Spektren zum Versuch mit 1 Pt-Atom unter dem Sondenloch
Für diese beiden Spektren gilt: $T_{\text{Messung}} \approx T_{\text{Deponierung}} \approx 35 \text{ K}$.

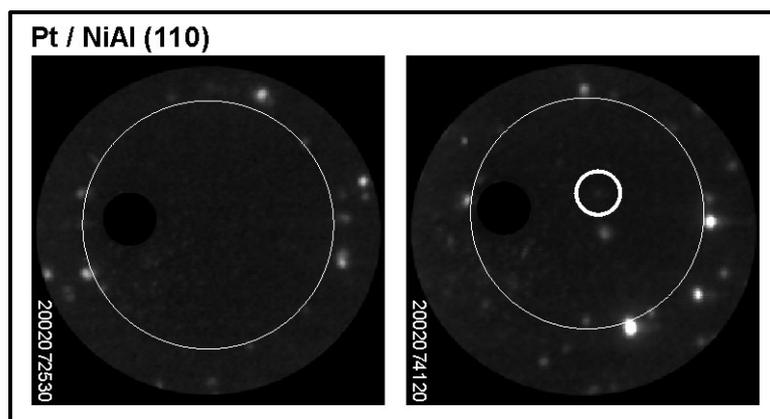


Abbildung 66: Ne-FIM-Bilder zum Versuch mit 1 Pt-Atom unter dem Sondenloch

In Abbildung 66 sind die zugehörigen FIM-Bilder wiedergegeben. Leider habe ich kein Bild aufgenommen, in dem das Sondenloch über dem spektroskopierten Pt-Atom steht. Links ist die reine NiAl-(110)-Fläche zu sehen, der Rand der Fläche ist mit einem großen weißen Kreis markiert; rechts kann man mehr oder weniger deutlich drei Pt-Atome erkennen, von denen sich das mittlere, mit einem kleinen weißen Kreis umrandete während des Spektrums unter dem Sondenloch befand. Die Position des Sondenlochs selber ist genau wie in Abbildung 63 mit einer schwarzen Kreisscheibe verdeutlicht worden.

5.3.2.3. Beeinflussung des Intensitätsmaximums

Die Maxima der in den beiden vorangegangenen Kapiteln gezeigten und besprochenen FEE-Spektren zur Untersuchung des Einflusses von Pd- bzw. Pt-Partikeln auf die Form der Spektren waren alle auf 1 normiert. Das könnte suggerieren, dass sich aus dem paarweisen Vergleich der Spektren vor und nach Bedampfung keine quantitativen Aussagen ableiten lassen. Das Gegenteil ist der Fall: Es gibt einen wesentlichen Unterschied zwischen den beiden FEE-Spektren eines Spektren-Paares vor bzw. nach der Bedampfung, und zwar in der maximalen Intensität. Meistens ergab sich nach Bedampfung mit Partikeln eine höhere Maximalintensität des Spektrums. Dies entspricht der Vorhersage von Duke und Fauchier ([38], Kapitel 2.1.4.3).

Darüber hinaus wollte ich in Erfahrung bringen, ob man zwischen der Menge der aufgedampften Partikel, der Teilchensorte und der Intensitätserhöhung eine Korrelation feststellen kann. Durch eine Vielzahl von FEE-Spektren mit Palladium bzw. Platin auf NiAl (110) habe ich herausfinden können, dass sich das Intensitätsmaximum in den meisten Fällen um einen Faktor zwischen 1 und 2 erhöht, selten ergab sich ein Faktor über 2 bzw. unter 1. Faktoren unter 1 traten lediglich bei MÄL bis 40 nAs auf. Alles in allem ist die Datenlage nicht eindeutig genug, um sagen zu können, die Erhöhung des Intensitätsmaximums sei monoton abhängig von der MÄL, z. B. logarithmisch, wie in Abbildung 67 durch die Skalierung der Achsen angedeutet.

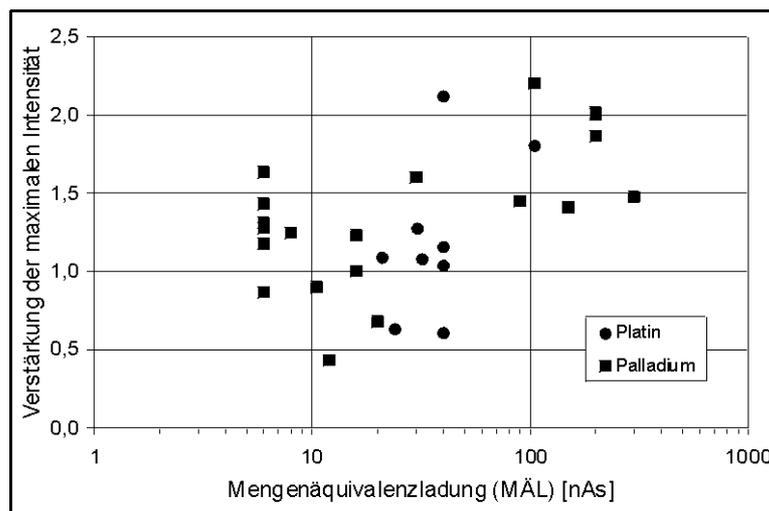


Abbildung 67: Verstärkung des Intensitätsmaximums durch Adsorbate auf NiAl (110)

Abgesehen davon läßt sich nicht mit Sicherheit ausschließen, dass z. B. die folgenden Effekte in der einen oder anderen Form zu den Ergebnissen beigetragen haben:

- Es besteht die Möglichkeit, dass das zu einem Datenpunkt in Abbildung 67 gehörende FEE-Spektrum nach der Bedampfung mit Pd bzw. Pt elektronenoptisch nicht optimiert war, das heißt, dass die gemessene maximale Intensität nicht gleich der möglichen Maximalintensität bei optimaler Einstellung der Elektronenoptik war. Solche Fälle kann ich nicht identifizieren, da ich keine diesbezüglichen Aufzeichnungen gemacht habe.
- Wir haben rückwirkend für den Zeitraum September 2001 bis Mitte Februar 2002 festgestellt, dass der Verschuß des Verdampfers in der Position „ZU“ den Verdampfer nicht vollständig verschlossen hat, so dass schon in der sogenannten Aufwärmphase des Verdampfers ein Teil der verdampften Atome die Möglichkeit hatte, den Verdampfer zu verlassen und zur Spitze zu gelangen. Die jeweils festgestellte Bedampfungszeit müßte demnach um einen unbekanntem Betrag verlängert werden. Eine qualitative Abschätzung ergibt, dass dieser Betrag in etwa konstant ist bzw. mit zunehmender MÄL relativ abnimmt, weil der Ionenstrom nicht beliebig erhöht werden kann, um höhere MÄL-Werte zu erreichen, oder anders herum zur Steigerung des MÄL-Wertes primär die Bedampfungszeit verlängert wurde.

5.3.3. Adsorbierte Partikel auf Al_2O_3 / NiAl (110)

5.3.3.1. Palladium / Al_2O_3 / NiAl (110)

Als erstes möchte ich hier die in Kapitel 5.2.3 erwähnte Bestätigung bringen, warum man Pd-Atome auf dem Oxidfilm nur sehr schwer bzw. gar nicht abbilden kann. Beispielhaft ist ein Satz Spektren und Bilder in Abbildung 68 wiedergegeben.

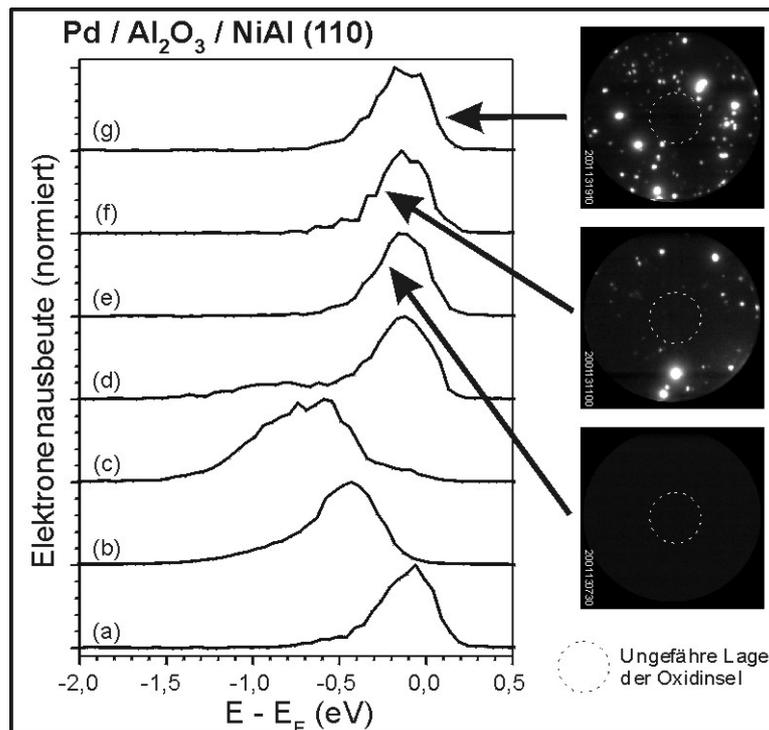


Abbildung 68: Zur Abbildungsschwierigkeit von Pd auf Aluminiumoxidfilmen
Für die sieben hier dargestellten Spektren gilt: $T_{\text{Messung}} \approx T_{\text{Deponierung}} \approx 48 \text{ K}$.

Spektrum (a) zeigt die Energieverteilung der Elektronen aus der Spitze, bevor sie mit Pd-Atomen bedampft wird. In Spektrum (b) ist wiedergegeben, wie die Energieverteilung durch Bedampfen mit Palladium sowie Heizen auf 300 K für 20 s verändert wird, das heißt es werden vermutlich kleine Pd-Cluster spektroskopiert. Die Spektren (c) bis (g) sind entstanden, nachdem eine negative Spannung von 2 kV an die Gegenelektrode und eine positive Spannung von 4 bis 8 kV (in ganzzahligen Schritten) an die Spitze angelegt wurde. Spannungen dieser Polaritäten können zur FIM-Abbildung eingesetzt werden. Um, wie bei den Bildern zu den Spektren (f) und (g), tatsächlich ein Bild zu erhalten, wurde jedesmal Neon in den Rezipienten eingelassen. Wie man dem Spektrum (e) zugeordneten Bild entnehmen kann, reichte eine Spannung von 6 kV an der Spitze in dieser Situation noch nicht aus, um wenigstens Teile der Spitze abbilden zu können. Gleichzeitig kann man an den drei Spektren (c) bis (e) erkennen, dass durch die zuvor angelegten Spannungen eine zur Felddesorption der Pd-Atome oder -Cluster mehr oder weniger ausreichende Feldstärke erzeugt worden war, bis in Spektrum (e) praktisch keine Intensität mehr auszumachen ist, die von den Pd-Partikeln herrührt.

Aus dem eben Gesagten wird deutlich, dass die meisten Pd-Atome oder -Cluster bereits felddesorbiert sind, bevor eine zur FIM-Abbildung mittels Neon ausreichende Feldstärke erzeugt werden kann.

Nun möchte ich die wesentlichsten Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen am System Pd / Al₂O₃ / NiAl (110) vorstellen.

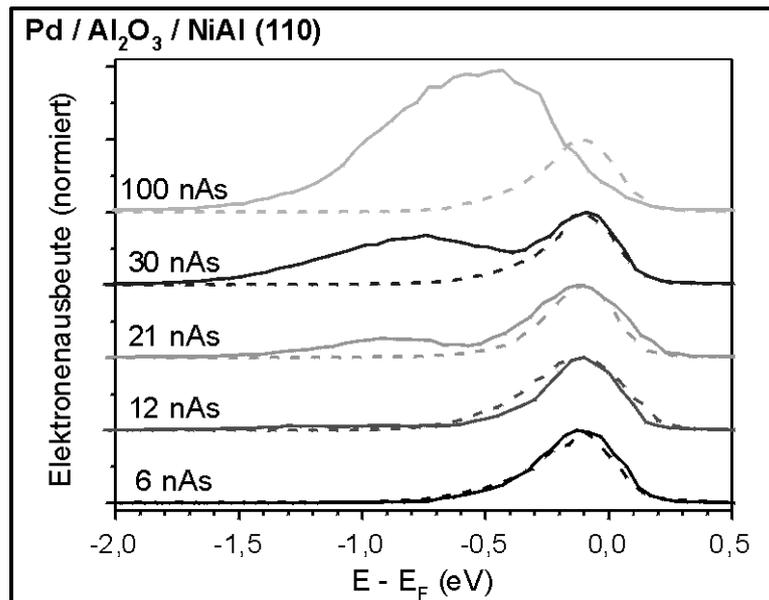


Abbildung 69: FEE-Spektren mit zunehmendem Pd-Angebot (MÄL)
 Gestrichelte Linie – Spektrum vor Bedampfung mit Pd; durchgezogene Linie –
 Spektrum nach Bedampfung mit der angegebenen Menge Pd; für die zehn hier
 dargestellten Spektren gilt: $T_{\text{Messung}} \approx T_{\text{Deponierung}} \leq 44 \text{ K}$.

In Abbildung 69 ist anhand einiger ausgewählter Spektren dargestellt, dass durch die Deponierung von Partikeln auf dem Oxidfilm im FEE-Spektrum ein zweiter Peak hervorgerufen wird, dessen maximale Intensität und Lage von der Menge der angebotenen bzw. deponierten Atome abhängt. Bei einer MÄL von 6 nAs ist noch keine qualitative Veränderung des Spektrums zu erkennen, erst ab 12 nAs kann man bei ca. 1 eV unterhalb der Fermi-Energie das Auftauchen des zweiten Peaks ausmachen. Mit zunehmender Pd-Menge verschiebt sich das Maximum des zweiten Peaks Richtung Fermi-Energie. Bei 100 nAs ist der zweite Peak dann so groß geworden und so nah an den anderen herangerückt, dass man die beiden Peaks nicht mehr unterscheiden kann.

Was sagt nun dieser zweite Peak über die elektronische Struktur der Adsorbate aus? Allgemein wird man erwarten, dass sich z. B. Aussagen hinsichtlich der Lage auf der Energieskala treffen lassen. Diese lässt sich jedoch nicht einfach durch Ablesen der Energie des Intensitätsmaximums des zusätzlichen Peaks bestimmen, sondern nur über eine sogenannte Enhancement-Analyse (siehe Kapitel 2.1.4.3 bzw. Gleichung 39). In Abbildung 70 sind derartige Ergebnisse für die Spektren aus Abbildung 69 wiedergegeben.

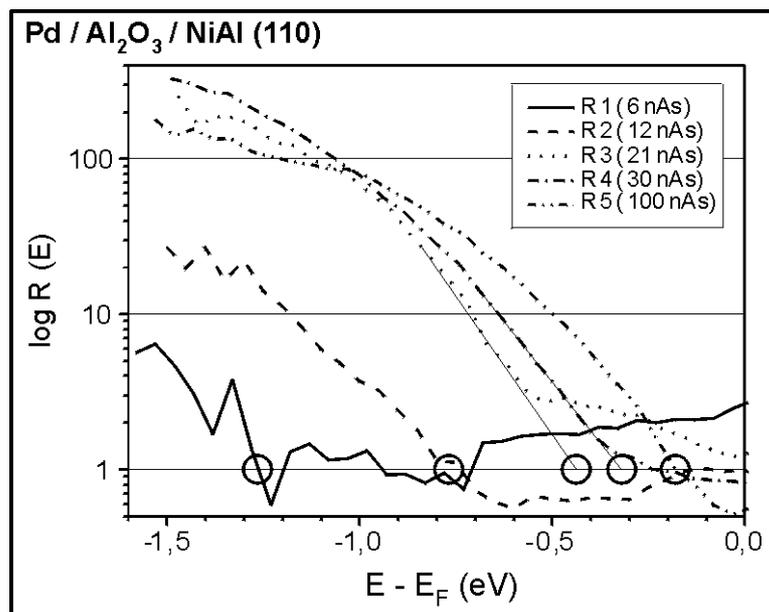


Abbildung 70: Enhancement-Daten für die Spektren aus Abbildung 69
Die eingezeichneten Kreise markieren die Anfangsenergie.

Die Enhancement-Kurven haben eine Gemeinsamkeit: Sie zeigen lediglich eine Flanke, das heißt, das Maximum wird nicht erfaßt, so dass keine Aussage über die Energie des Intensitätsmaximums möglich ist. Nun sei mit „Anfangsenergie“ die Energie an dem Punkt der jeweiligen Kurve bezeichnet, an dem die (Pd-induzierte) Verstärkung des Tunnelstroms erstmals auf den Wert 1 absinkt, wobei wir der jeweiligen Kurve bei kleinen Energien beginnend folgen wollen und sie uns ggf. ideal fortgesetzt denken (keine Wendepunkte im Kurvenverlauf). Dann kann man diesen Kurven entnehmen, dass sich die Anfangsenergie mit zunehmender Pd-Menge zur Fermi-Energie hin verschiebt. Ein ähnliches Verhalten in Abhängigkeit von der Partikelgröße konnten schon Sandell et al. mit UPS beobachten [77].

Die mögliche Erklärung, dass die Energie des Intensitätsmaximums konstant bleibt und lediglich das Intensitätsmaximum selber mit zunehmendem Pd-Angebot steigt, scheint mir nicht in Frage zu kommen, da die Anfangsenergie sich um ca. 1 eV verschiebt. Es scheint vielmehr so zu sein, dass sich die Energie des Intensitätsmaximums zur Fermi-Energie hin verschiebt (siehe Abbildung 71).

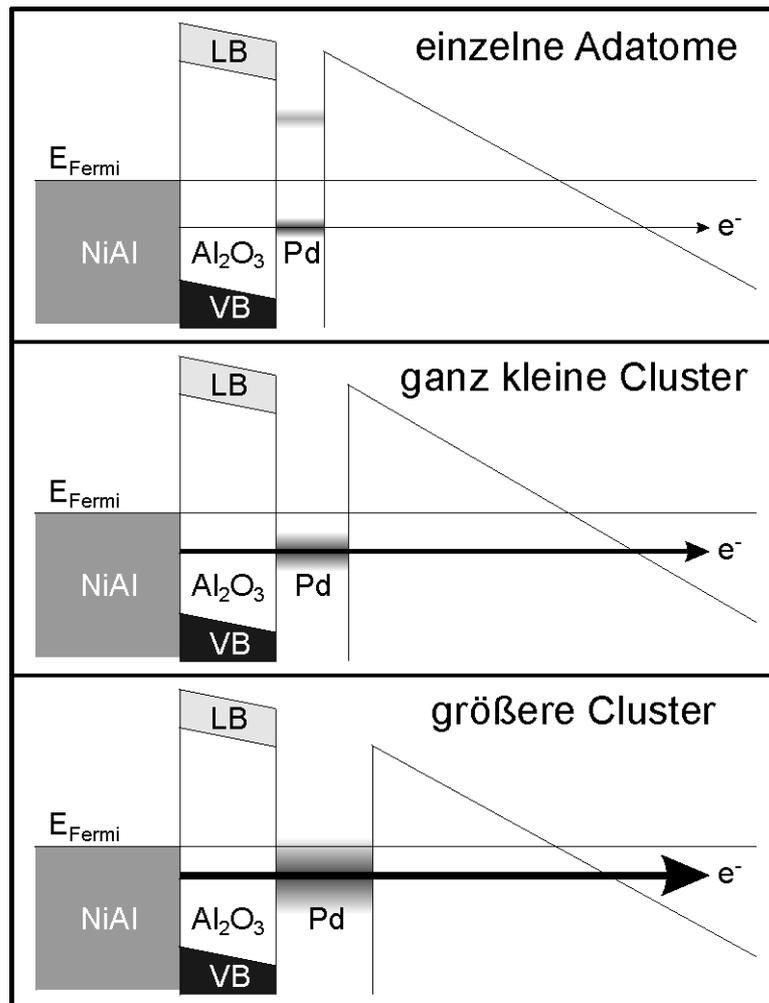


Abbildung 71: Energie-Schemata bei zunehmendem Pd-Angebot

LB = Leitungsband, VB = Valenzband. Dargestellt ist eine mögliche Entwicklung der energetischen Verhältnisse mit zunehmendem Pd-Angebot. Die Einzeichnung eines unbesetzten Zustands der Pd-Atome beruht auf den Ergebnissen von Nilius [8].

Dies steht in Übereinstimmung mit einem allgemeinen Verhalten der elektronischen Struktur von adsorbierten Partikeln: Einzelne Atome haben naturgemäß Energielücken einer gewissen Breite zwischen ihren Energieniveaus. Durch die

Clusterbildung und das Zunehmen der Atomanzahl innerhalb eines Clusters werden quasi weitere Energieniveaus hinzugefügt, die leicht ober- oder unterhalb der bereits vorhandenen Niveaus liegen. Dies führt letztlich zur Ausbildung von Energiebändern, deren Bandlücken in den meisten Fällen kleiner sind als die Energielücken der einzelnen Atome oder sogar vollständig verschwinden. Betrachten wir nun die Energielücke eines einzelnen Adatoms, die sich ober- und unterhalb der Fermi-Energie des Trägermaterials erstrecken möge, dann wird sich bei zunehmender Clustergröße die oberste Energie unterhalb des Fermi-Niveaus an dieses annähern. Folglich geben meine spektroskopischen Messungen mit Pd-Adsorbaten einen Hinweis darauf, dass sich Pd-Cluster auf der Al_2O_3 -Oberfläche gebildet haben.

Abschließend möchte ich noch kurz die Ergebnisse von Nilius et al. [8] für bei $T = 12 \text{ K}$ auf einem NiAl-(110)-getragenen Al_2O_3 -Film deponierte und mit STS spektroskopierte einzelne Pd-Atome darstellen:

- Zwischen $-2,0 \text{ eV}$ und $+2,0 \text{ eV}$ relativ zur Fermi-Energie von NiAl werden weder besetzte noch unbesetzte Zustände für Pd-Atome gefunden.
- Als Erklärung für das Fehlen besetzter Zustände wird angeführt, dass resonantes Tunneln aus diesen Zuständen verbunden wäre mit dem Entfernen eines Elektrons aus einem Pd-Orbital, was als energetisch ungünstig bezeichnet wird. Außerdem nimmt die Tunnelwahrscheinlichkeit aus besetzten Zuständen mit zunehmendem Abstand von der Fermi-Energie ab, so dass die Beobachtung dieser Zustände mit STS erschwert wird.
- Bei einer Energie von ca. $+3,0 \text{ eV}$ werden für reguläre Oxid-Bindungsplätze diverse Resonanzen gefunden. Daher ist in Abbildung 71 beispielhaft ein solcher unbesetzter Zustand eingezeichnet.
- Bei einer Depositionstemperatur von 50 K gibt es eine nennenswerte Zunahme von Resonanzen unterhalb von $+3,0 \text{ eV}$ bzw. um $+2,0 \text{ eV}$, die auf eine Zunahme der Adsorption an Defekten bzw. den Beginn der Bildung kleiner Pd-Cluster schließen lassen.

Der erste und der letzte Punkt scheinen mit meinen Ergebnissen übereinzustimmen:

- Bis zu einer Energie von -1,5 eV kann ich keine Resonanzmaxima feststellen, die auf entsprechende Zustände in den Pd-Partikeln schließen lassen. Dies gilt für alle angebotenen Pd-Mengen, also sowohl für einzelne Atome als auch für kleine Cluster.
- Die Depositionstemperaturen während meiner Experimente lagen knapp unterhalb von 50 K, und ich konnte bei entsprechendem Pd-Angebot indirekt die Bildung kleiner Cluster nachweisen.

5.3.3.2. Platin / Al₂O₃ / NiAl (110)

Ein Teil der Energieanalysen mit adsorbierten Platin-Partikeln galt der Untersuchung, wie sich die Spektren verändern, wenn man kurzzeitig so heizt, als wollte man die Diffusion beobachten. Hierbei zeigte sich, dass bereits nach ein paar Diffusionsversuchen der durch das Platin verursachte zweite Peak im Spektrum verschwand. Die Temperaturen lagen knapp oberhalb von 100 K, so dass dies auch eine indirekte Bestätigung der von mir gefundenen Diffusionseinsatz-Temperatur ist.

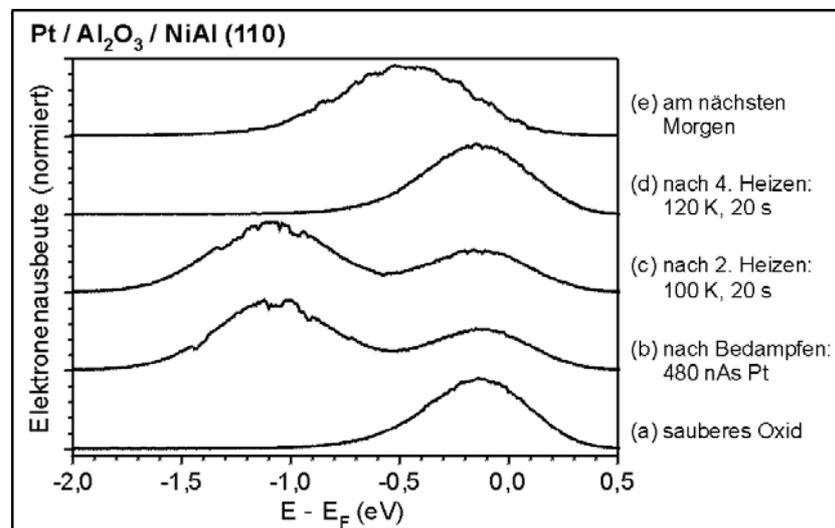


Abbildung 72: FEES zur indirekten Bestätigung der Pt-Diffusionseinsatz-Temperatur
Für die fünf hier dargestellten Spektren gilt: $T_{\text{Messung}} \approx T_{\text{Deponierung}} \approx 40 \text{ K}$.

In Abbildung 72 sind die wichtigsten Schritte eines solchen Experiments wiedergegeben. Ganz deutlich ist zu sehen, dass sich die Spektren (a) und (d)

qualitativ nicht unterscheiden, das heißt, aus beiden Spektren kann nicht geschlossen werden, dass sich Pt-Atome auf der Oxidinsel befinden.

Bei den drei Versuchen dieser Art habe ich daraufhin (nach dem „Verschwinden“ des Platins aus den Spektren) die Spitze unverändert über Nacht stehen lassen, wobei die Kühlung wie üblich ausgeschaltet wurde. Die Spitze wurde quasi für ca. 14 Stunden auf 300 K geheizt. Beim ersten Spektrum des folgenden Tages zeigte sich immer ein ganz deutlicher zweiter Peak. Daraus lässt sich schließen, dass die Platin-Atome durch das Heizen am Vortag zum größten Teil, vielleicht auch komplett, von der Oxidinsel herunter diffundiert sind, jedoch nicht von der Spitze. Deswegen konnten sie am nächsten Morgen wieder „auftauchen“ und den zweiten Peak hervorrufen.

Auch mit Pt-Adsorbaten auf dem Oxidfilm lässt sich ein zweiter Peak in den FEE-Spektren hervorrufen, dessen maximale Intensität ebenfalls von der aufgedampften Menge abhängig ist. Einige ausgewählte Spektren sind in Abbildung 73 dargestellt.

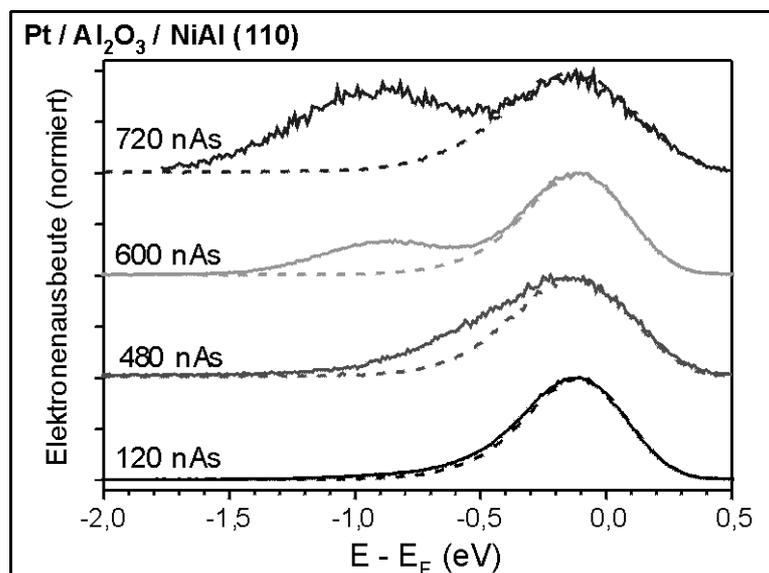


Abbildung 73: FEE-Spektren mit zunehmendem Pt-Angebot (MÄL)
Für die acht hier dargestellten Spektren gilt: $T_{\text{Messung}} \approx T_{\text{Deponierung}} \leq 50 \text{ K}$.

Ein wesentlicher Unterschied zu den Palladium-Adsorbaten lässt sich sofort erkennen: Die angebotenen Platin-Mengen sind bei vergleichbaren Effekten etwa um einen Faktor 10 größer als bei Palladium. Dies kann verschiedene Ursachen haben:

- Zum einen könnte der Verdampfer schlechter ausgerichtet gewesen sein, was jedoch über einen Zeitraum von drei Monaten hinweg mit gelegentlichem Nachätzen der Spitze als unwahrscheinlich bezeichnet werden kann.
- Ein weiterer Grund könnte im Haftkoeffizienten liegen, der für Platin auf dem Aluminiumoxidfilm kleiner sein müßte als für Palladium, so dass bei gleicher angebotener Menge im Schnitt weniger Pt-Atome auf dem Oxidfilm haften bleiben würden. Genaue Untersuchungen zum (relativen) Haftkoeffizienten der untersuchten Elemente Ir, Pd, Pt auf dem NiAl-(110)-getragenen Al₂O₃-Film sind bisher nicht angestellt worden, auch weil ein grundsätzliches Problem gelöst werden müsste, um aussagekräftige Ergebnisse zu gewährleisten: Untersuchungen an realen Oberflächen würden für die hier untersuchten und andere Übergangsmetalle vermutlich ergeben, dass die Haftkoeffizienten sich kaum unterscheiden. Dies wäre dann als eine Folge der Tatsache anzusehen, dass die heterogene Nukleation mit deutlich größerer Wahrscheinlichkeit an den Defekten der realen Oberfläche stattfindet als an „gewöhnlichen“ Bindungsplätzen in kleinen Bereichen ohne Defekte, so dass der Haftkoeffizient im wesentlichen von der Defektdichte abhinge [7].

Außerdem ist zu berücksichtigen, dass ich bei der Zusammenstellung der in Abbildung 73 gezeigten Spektren schon eine gewisse Auswahl getroffen habe, das heißt, es gibt noch andere Spektren mit entsprechenden MÄL, die die in Abbildung 73 dargestellte monotone Abhängigkeit zwischen Menge und Maximalintensität des zweiten Peaks zweifelhaft erscheinen lassen können; und es gibt auch Spektren, bei denen eine simple Wiederholung (zu einem ca. 10-15 min später liegenden Zeitpunkt) einen dramatischen Rückgang der Maximalintensität des zweiten Peaks zeigt. Dies würde bedeuten, dass sich die elektronischen und evtl. auch die geometrischen Eigenschaften der Pt-Adsorbate im Laufe der Zeit noch geändert haben. Eine Erklärung könnte sein, dass diese Pt-Partikel zunächst auf metastabilen Bindungsplätzen adsorbiert sind, die einen ganz anderen Einfluß auf die Partikel haben als etwa benachbarte stabile Bindungsplätze. Anhaltspunkte zur Stützung dieser These finden sich bei Nilius in Abbildung 2 in Form des Atoms D [8].

Schließlich kann man sich noch fragen, welche Aussage man aus einer Enhancement-Analyse gewinnen kann. Die Ergebnisse für die Spektren aus Abbildung 73 sind in Abbildung 74 wiedergegeben.

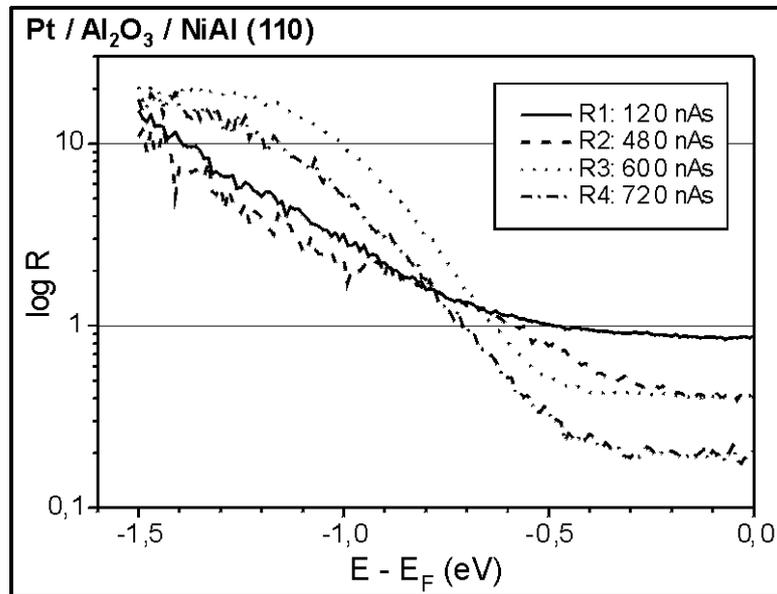


Abbildung 74: Enhancement-Daten für die Spektren aus Abbildung 73

Diese Kurven haben sowohl untereinander als auch im Vergleich mit den entsprechenden Kurven der Pd-Experimente eines gemeinsam: Sie zeigen lediglich eine Flanke, auch hier wird demnach das Maximum des Pt-Anteils im FEE-Spektrum nicht (voll) erfaßt. Diese Einschränkung („nicht voll erfaßt“) scheint mir angebracht, weil man bei der Kurve R3 den Eindruck gewinnen könnte, dass das Maximum vielleicht gerade erreicht wird: Die Steigung der Tangente an die Kurve R3 geht bei ungefähr 1,5 eV unterhalb der Fermi-Kante gegen null.

Die Betrachtung der Anfangsenergie (siehe auch Text zu Abbildung 70) ergibt ein deutlich anderes Verhalten als für Palladium: Die Anfangsenergien liegen dicht beieinander im Bereich von 0,5 bis 0,7 eV unterhalb der Fermi-Energie. Auch eine andere Festlegung der Anfangsenergie – z. B. waagerechter Verlauf nahe der Fermi-Energie als 1 definieren, die Kurven entsprechend normieren und dann die Energie mit dem Beginn des Anstiegs der jeweiligen Kurve als Anfangsenergie bezeichnen (siehe Abbildung 75) – würde nichts an der Tatsache ändern, dass die Werte für die

Anfangsenergie so nah beieinander liegen, dass vereinfachend von einem einheitlichen oder konstanten Wert gesprochen werden kann.

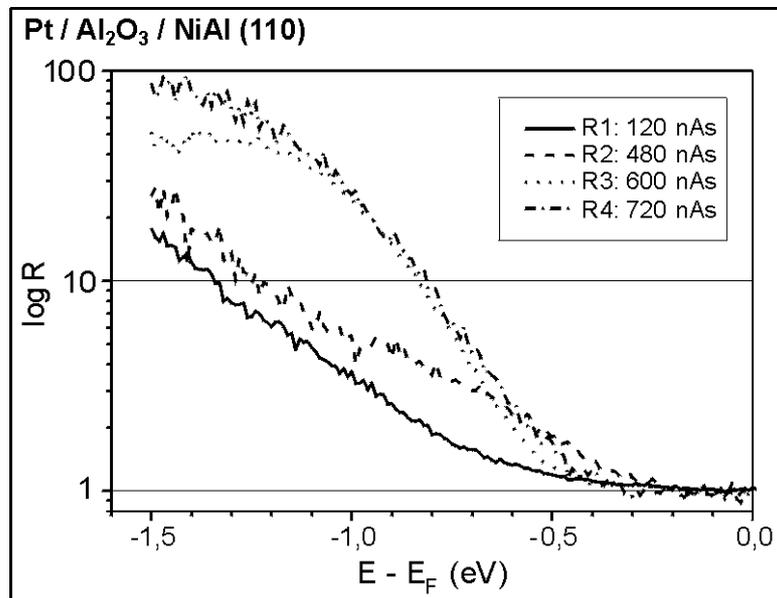


Abbildung 75: Normierte Enhancement-Daten für Pt

Hier kann man demnach bei entsprechenden Annahmen argumentieren, dass sich die Energie des Intensitätsmaximums nicht verändert bzw. die Clusterbildung noch nicht einsetzt, Platin demnach lediglich in Form von einzelnen Atomen auf der Al₂O₃-Oberfläche vorhanden ist (siehe Abbildung 76, auch im Vergleich mit Abbildung 71).

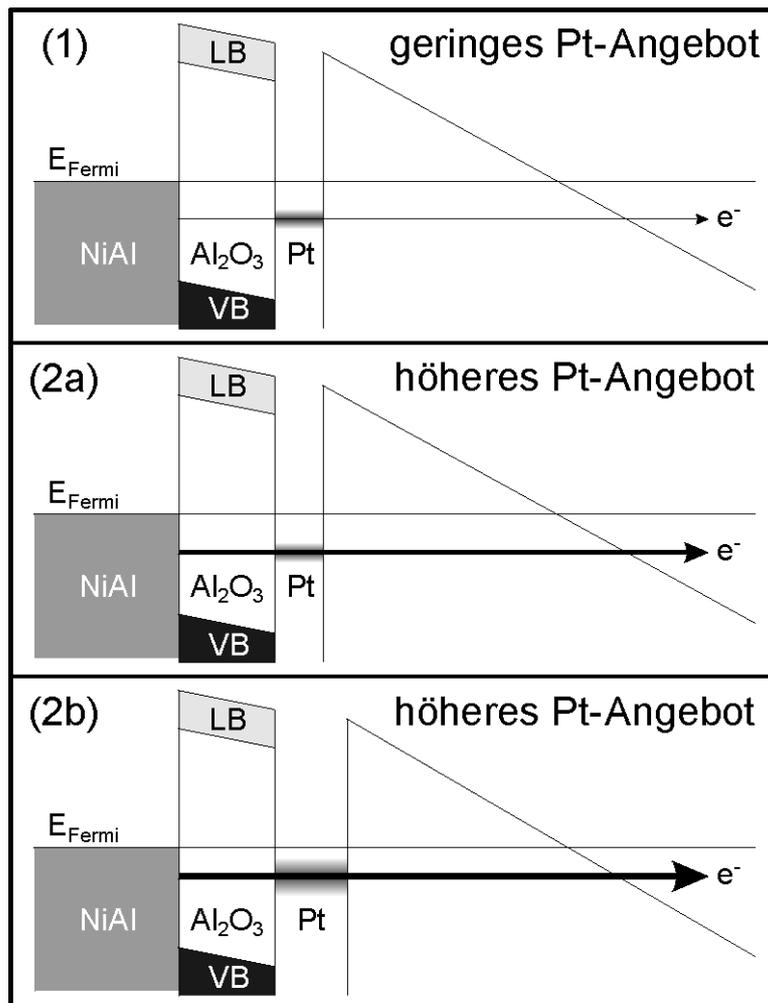


Abbildung 76: Energie-Schemata bei zunehmendem Pt-Angebot

LB = Leitungsband, VB = Valenzband. Bei höheren Dosierungen gibt es zwei mögliche Erklärungen für die zunehmende Erhöhung des Tunnelstroms: 1. mehr einzelne Pt-Atome (Teilabbildung 2a); 2. Bildung von sehr kleinen Clustern, z. B. Dimeren (Teilabbildung 2b).

Bei so vielen Unterschieden bzw. Unwägbarkeiten wäre es von Vorteil, wenn man bei den Experimenten mit Platin durch eine Abbildung im FIM die Struktur der Adsorbate charakterisieren könnte. Dies ist jedoch leichter gesagt als getan: Ich habe häufig versucht, die Pt-Adsorbate im FIM abzubilden, habe jedoch in den seltensten Fällen überhaupt Leuchtflecke gesehen, die dann einem Pt-Adsorbat zuzuordnen wären. Demnach bleibt auch die FIM-Abbildung von Platin-Atomen oder -Clustern auf der Aluminiumoxidoberfläche ein sehr schwieriges bzw. sehr zufallsabhängiges Experiment, ganz zu schweigen von der gewünschten Kombination von FIM- und FEES-Untersuchungen.

5.3.3.3. Iridium / Al₂O₃ / NiAl (110)

Gegen Ende der verfügbaren Meßzeit ergab sich die Möglichkeit, noch ein drittes Metall in den Verdampfer einzubauen, um hieran noch einige orientierende Messungen durchzuführen. Die an zwei Tagen für zwei verschiedene MÄL aufgenommenen Spektren sind in den folgenden zwei Abbildungen wiedergegeben.

Es sind lediglich die gemessenen Spektren bzw. Anpassungen an diese dargestellt, und auch nur einzeln, weil an diesen beiden Meßtagen das Gerät zur genauen Ablesung der angelegten Spannung eine Fehlfunktion hatte und keinen konstanten Wert anzeigte. Deswegen soll hier lediglich ein qualitativer Vergleich angestellt werden.

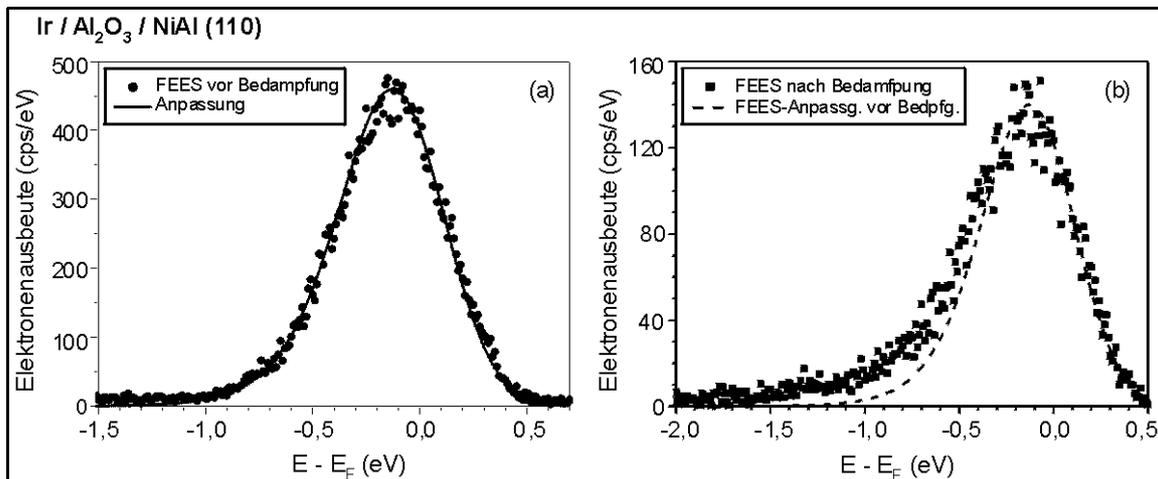


Abbildung 77: FEE-Spektrum vor und nach Bedampfung mit Iridium (480 nAs)

In Abbildung 77 (a) ist das Spektrum vor der Bedampfung mit Iridium wiedergegeben, die eingezeichnete durchgehende Linie ist eine Anpassung des auf der Theorie des Freie-Elektronen-Gases beruhenden theoretischen Spektrums für die gegebenen Parameter. In Abbildung 77 (b) ist einerseits das Spektrum nach der Bedampfung mit Iridium (480 nAs) eingetragen, und andererseits die theoretische Kurve aus dem linken Teil mit angepasster (reduzierter) Maximalhöhe. Man kann erkennen, dass zwischen -0,5 eV und -1,0 eV die beiden Kurven etwas voneinander abweichen. Diese Abweichung ist, wenn man sie herausrechnet und gesondert be-

trachtet, wieder der vom aufgedampften Material verursachte zweite Peak im FEE-Spektrum.

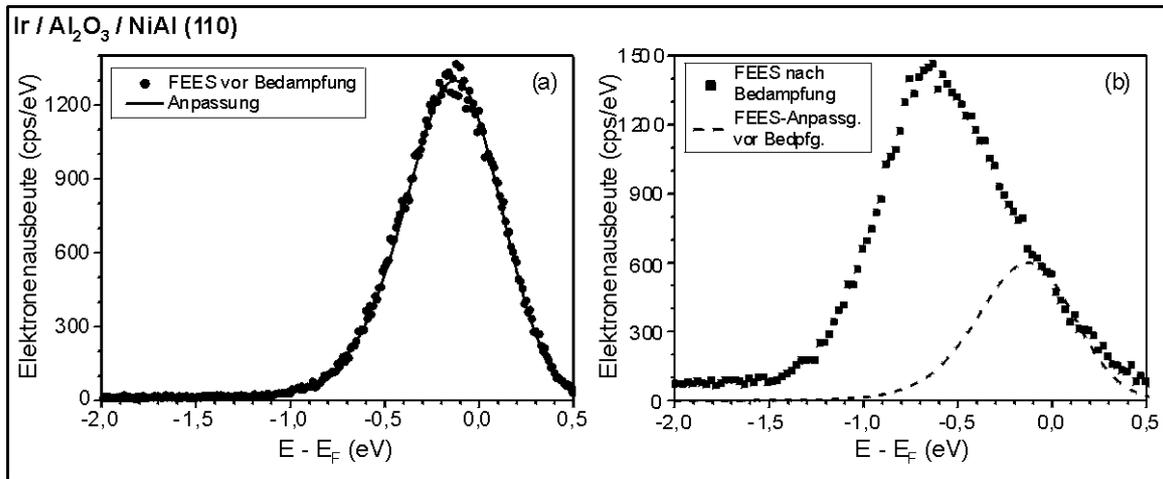


Abbildung 78: FEE-Spektrum vor und nach Bedampfung mit Iridium (1200 nAs)

Abbildung 78 gibt die beiden Spektren des nächsten Meßtages wieder, an dem eine MÄL von 1200 nAs verwendet wurde. Der Effekt durch die adsorbierten Partikel ist sehr viel deutlicher zu sehen, wenn auch die Einzeichnung der Anpassung des Spektrums vor der Bedampfung mit sehr viel Unsicherheiten behaftet ist.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass Iridium ein zumindest qualitativ vergleichbares Verhalten zeigt wie Palladium bzw. Platin, dass nämlich durch adsorbierte Partikel ein zusätzlicher Peak in der Energieverteilung auftaucht, dessen Lage und Maximalintensität von der Zahl der aufgebrauchten Atome abhängen.

5.3.4. Rechnungen zur Simulation der Zustandsdichten

Der Leiter der Theorie-Arbeitsgruppe der Abteilung CP, Herr Dr. Thorsten Klüner, war so freundlich, mit Hilfe des Computerprogramms „CASTEP“ Simulationsrechnungen zu unseren Systemen durchzuführen.

5.3.4.1. Modell / Systematik der Rechnungen

Für eine genaue Modellierung müsste man einen halbunendlichen Kristall annehmen (Oberfläche), auf den man im relaxierten Zustand ein einzelnes oder einige wenige Atome deponiert und wiederum die Relaxation berechnet, bevor man sich die Zustandsdichten ausgeben lässt. Der dazu notwendige Rechenaufwand würde jedoch jeglichen Rahmen sprengen, so dass wir zwei Einschränkungen gemacht haben:

- Wir haben bei der Modellierung des Systems auf den NiAl-Kristall verzichtet, im Gegenzug wurde der Oxidfilm auf rechnerisch neun vollständige Schichten Al_2O_3 erweitert. Rechnerisch deswegen, weil dieses Aluminiumoxidmodell mit einer halben Lage Aluminium an der Oberfläche abschließt. Darunter liegen acht vollständige Schichten Al_2O_3 (Sauerstoff oben, Aluminium unten), an die sich nach unten noch eine Lage Sauerstoff und eine halbe Lage Aluminium anschließen, so dass dieser Aluminiumoxidkristall mit je einer halben Lage Aluminium anfängt bzw. aufhört.
- Es wurden sogenannte Slab-Rechnungen im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) durchgeführt und dabei die Einheitszelle („slab“) in z-Richtung (senkrecht zur Oberfläche) so groß gewählt, dass oben und unten in der Einheitszelle so viel Vakuum mitmodelliert wird, dass eine gegenseitige Beeinflussung der Teilsysteme vernachlässigt werden kann. In x- und y-Richtung wird die Einheitszelle so dimensioniert, dass sich in jeder Schicht Al_2O_3 genau die Mindestanzahl der beteiligten Atome befindet. Bei rechnerisch neun vollständigen Schichten Al_2O_3 befinden sich demnach 45 Atome in der Einheitszelle („slab“ mit 9 Sauerstoff-Lagen in der Nomenklatur von Jennison [78]).
- Für Experten sind noch die folgenden Angaben von Interesse: Zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen der DFT bzw. zur Behandlung des Austausch-Korrela-

tions-Funktional wird die von Perdew und Wang entwickelte generalisierte Gradienten-Näherung (GGA-PW91, [79]) verwendet; die Ebene-Wellen-Entwicklung wird bei einer Cutoff-Energie von 260 eV abgebrochen; die inneren Elektronen („core electrons“) werden durch effiziente, ultrasofte Pseudopotenziale beschrieben [80]; die Abtastung der Oberflächen-Brillouin-Zone erfolgt durch fünf spezielle k-Punkte.

Zu Beginn der Rechnungen werden die 18 Al- und 27 O-Atome in einer vereinfachten α -Al₂O₃-Struktur angeordnet und die relaxierte Konfiguration dieses reinen Aluminiumoxidsystems berechnet. Dabei werden die untersten neun Atome (3 Al- und 6 O-Atome) fixiert, die übrigen 36 Atome können ihre günstigste Position einnehmen. Wie hinreichend bekannt und nachvollziehbar, finden die Al-Atome der obersten Halblage ihre relaxierte Position annähernd in der Ebene der obersten Sauerstoff-Atome [78].

Anschließend werden verschiedene Adsorbate hinzugenommen und erneut die relaxierte Konfiguration berechnet. Diese verschiedenen Adsorbate sind:

- ein einzelnes Atom (Pd, Pt, Ir) in einer Muldenlage bzw.
- ein Dimer (Pd, Pt), dessen eines Atom sich einfach gebunden oberhalb des Al-Atoms der halben Oberflächenlage befindet, das andere Dimer-Atom sitzt etwas tiefer in einer Muldenlage (nicht die gleiche wie für ein einzelnes Atom).

Aufgrund der periodischen Randbedingungen ergibt sich für ein einzelnes Atom eine Bedeckung von 1/3 Monolage, für einen Dimer entsprechend eine Bedeckung von 2/3.

Alles in allem werden demnach Rechnungen für sechs verschiedene Systeme durchgeführt:

1. Al₂O₃
2. Pd₁ / Al₂O₃
3. Pd₂ / Al₂O₃
4. Pt₁ / Al₂O₃
5. Pt₂ / Al₂O₃
6. Ir₁ / Al₂O₃

5.3.4.2. Totale Zustandsdichten

Die für diese Systeme berechneten totalen Zustandsdichten sind in Abbildung 79 wiedergegeben.

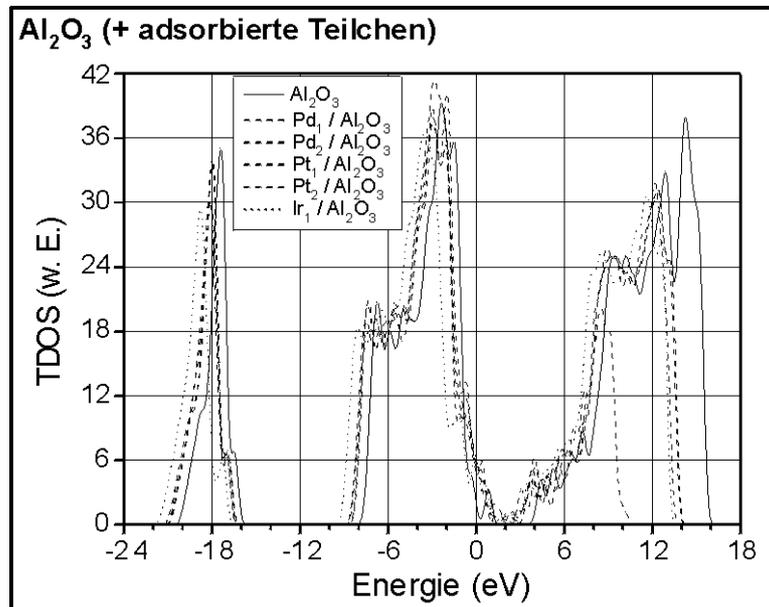


Abbildung 79: Totale Zustandsdichten der sechs Systeme

Der Nullpunkt auf der Energieskala gibt die Grenze zwischen besetzten (< 0) und unbesetzten (> 0) Zuständen des jeweiligen Systems an.

Wie man aus Abbildung 79 entnehmen kann, sind insbesondere die besetzten Zustände der Systeme nicht deckungsgleich, obwohl man annehmen könnte, dass die Oxid-Zustände sich mit oder ohne Bedeckung in ihrer Lage auf der Energieskala nicht verändern. Der Effekt der Verschiebung der (besetzten) Zustände in den bedeckten Systemen zu niedrigeren Energien ergibt sich im Rahmen der hier durchgeführten Rechnungen: Bei der Berechnung der relaxierten Konfiguration der bedeckten Systeme wurden (wiederum) lediglich die untersten 9 Atome des Aluminiumoxids festgehalten, die übrigen konnten ihre Lage den veränderten Bedingungen anpassen. Wir erhalten demnach den Zusammenhang, dass bei Strukturveränderungen im oberen Bereich des Aluminiumoxids durch Bedeckung desselben mit einer 1/3- bzw. 2/3-Monolage sich auch die Lage der Oxid-Zustände auf der Energieskala verändert.

Weiterhin fällt auf, dass diese Verschiebung der Zustände auf der Energieachse für alle Pd- bzw. Pt-Systeme nahezu gleich ist und ca. 0,7 eV beträgt; bei Bedeckung mit Iridium beträgt diese Verschiebung sogar etwa 1,4 eV. Diese Tatsache war ausschlaggebend für die Wahl der Linienart der einzelnen Kurven, bei der ich für alle Pd- und Pt-Systeme eine gestrichelte Linie gewählt habe.

Um nun die gerechneten Zustandsdichten erstens untereinander und zweitens mit meinen gemessenen Spektren vergleichen zu können, scheint es mir angebracht, die betroffenen Kurven um die genannten Werte zu verschieben, so dass sich das in Abbildung 80 gezeigte Bild ergibt.

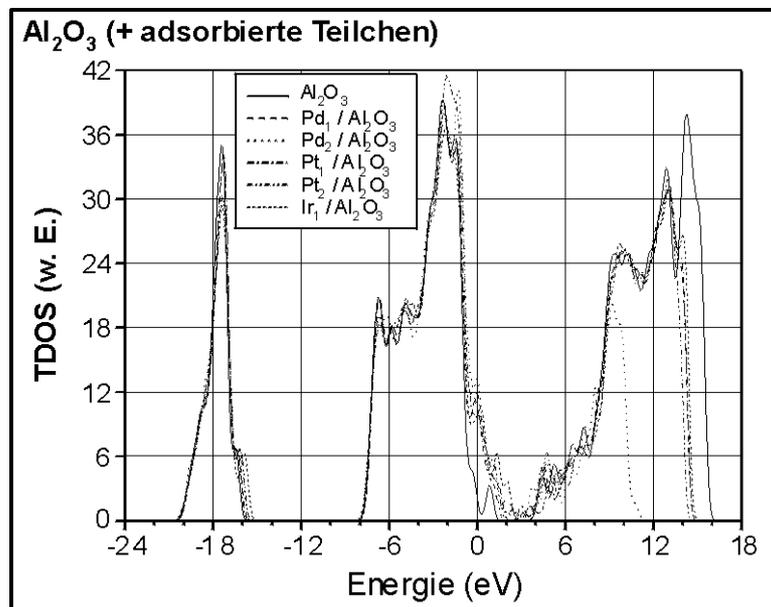


Abbildung 80: Totale Zustandsdichten mit korrigierter Energieskala

5.3.4.3. Lage der Fermi-Kante

Wie meine Spektren mit der Feldemitterspitze ergeben haben, erscheint die Emission des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{NiAl}$ (110) an der gleichen Stelle der Energieskala wie vom reinen NiAl (110). Das bedeutet, dass der Aluminiumoxidfilm lediglich die Zahl der nahe der Fermi-Kante des NiAl emittierten Elektronen, nicht jedoch das „Erscheinen“ der entsprechenden Intensität auf der Energieskala beeinflusst.

Zum Vergleich meiner gemessenen Spektren mit den von Dr. Klüner gerechneten Zustandsdichten ist jetzt nur noch der Abstand zwischen der Valenzbandoberkante des Aluminiumoxids und dem Fermi-Niveau des NiAl zu bestimmen, damit die Energieachse der Rechnungen entsprechend angepaßt werden kann. Aus den UPS-Messungen von Jaeger et al. [11] kann dieser Abstand mit einer Genauigkeit von 0,2 eV zu 4,5 eV bestimmt werden. Damit ergibt sich das in Abbildung 81 gezeigte Bild der gerechneten Zustandsdichten.

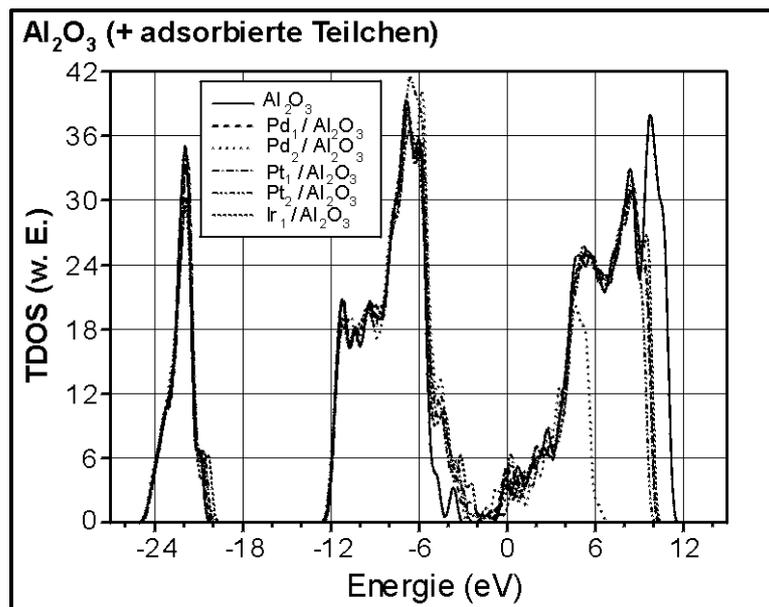


Abbildung 81: Totale Zustandsdichten, 0 eV = Fermi-Kante von NiAl

Diese Darstellung stimmt insofern gut mit z. B. den UPS-Messungen von Jaeger et al. [11] überein, als der O-2p-Anteil der Zustandsdichten sich bis ungefähr (-) 12 eV erstreckt.

5.3.4.4. Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen

Da sich die von mir gemessenen Spektren lediglich über einen Bereich von -2 eV bis 0 eV erstrecken, wollen wir uns jetzt in Abbildung 82 einen etwas erweiterten Bereich zwischen -3 eV und +1 eV genauer ansehen, um vergleichen zu können.

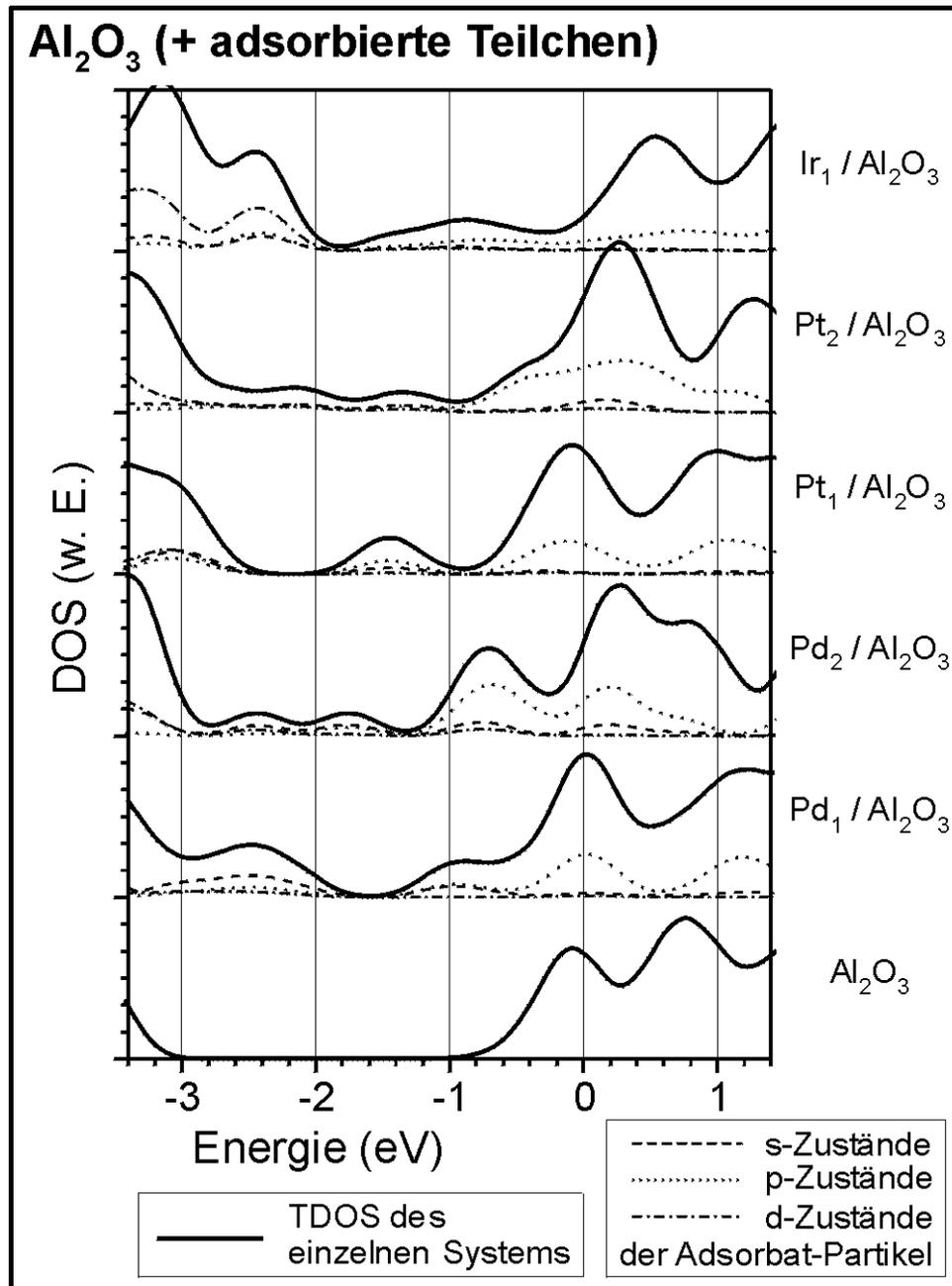


Abbildung 82: Zustandsdichten im Bereich der gemessenen Spektren

Das reine Aluminiumoxid besitzt einen Zustand an der Fermi-Kante des NiAl, bis 3 eV unterhalb dieser Fermi-Kante existieren im Oxid keine weiteren Zustände. Dies stimmt sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen (FEES) überein, da man ausser an der Fermi-Kante des NiAl keine Intensität detektieren kann.

Im Gegensatz zum reinen Aluminiumoxid erkennt man bei den bedeckten Systemen in einem Bereich zwischen -0,2 eV und -2 eV (bei Berücksichtigung der Folgerungen aus den Enhancement-Analysen bis -3 eV) mindestens einen Zustand, der durch resonantes Tunneln für zusätzliche Intensität im FEES-Signal sorgen könnte, wobei es sich überwiegend um s- und p-Zustände handelt, die zur Gesamtzustandsdichte beitragen, wohingegen die Beiträge der d-Zustände eher gering sind. Unter Berücksichtigung des betrachteten Energiebereichs entsprechen diese berechneten Zustandsdichten demnach weitgehend dem bei der Beschreibung der Feldemission zugrundegelegten Modell des Freie-Elektronen-Gases (Kapitel 2.1.1.1). Theoretische Rechnungen zur Tunnelwahrscheinlichkeit zeigen, dass man i. a. davon ausgehen kann, dass d-Elektronen aufgrund ihrer gegenüber s-Elektronen stärkeren Lokalisierung nur geringfügig zum Tunnelstrom beitragen ([31] bis [34], Kapitel 2.1.2.6).

Wenn man für Palladium die beiden gerechneten Zustandsdichten miteinander vergleicht, kann man bei den in Frage kommenden Zuständen die Tendenz erkennen, dass der relative Abstand zur Fermi-Kante des NiAl mit steigender Bedeckung abnimmt, in guter Übereinstimmung mit den von mir gemessenen Spektren. Bei Platin kann man die gerechneten Zustandsdichten zwar miteinander, jedoch lediglich die Pt-Monomer-Rechnung mit den gemessenen Spektren vergleichen, da deren Interpretation nahelegt, dass Platin für alle in den Messungen verwendeten Bedeckungsgrade atomar adsorbiert und somit keine gemessenen Spektren für den Vergleich mit der Dimer-Rechnung existieren. Auch für Platin könnte man anhand der gerechneten Zustandsdichten erwarten, dass sich der zweite Peak bei Messungen mit Pt-Clustern von zunehmender Größe zur Fermi-Energie hin verschieben würde.

Weitere Vergleiche, insbesondere quantitative, möchte ich hier nicht anstellen, da eine Reihe von Unwägbarkeiten das Ergebnis fragwürdig erscheinen ließe. Diese Unwägbarkeiten sind:

- die relativ grobe Genauigkeit, mit der in den gerechneten Kurven die Lage des Fermi-Niveaus von NiAl bestimmt wurde,
- die Tatsache, dass bei den unbesetzten Zuständen – und nur die kommen für einen Vergleich in Betracht – die Genauigkeit der Lage eines Zustands auf der Energieachse mit zunehmender Energie abnimmt,
- bei den gemessenen Spektren die Lage des zusätzlichen Peaks auf der Energieachse letztlich nicht angegeben werden kann, weil aus Enhancement-Analysen hervorgeht, dass das Maximum des zweiten Peaks in den meisten Fällen von der exponentiell abnehmenden Tunnelwahrscheinlichkeit unterdrückt wird (siehe Kapitel 5.3.3.1).

6. Zusammenfassung

Die von mir durchgeführten Experimente zur Charakterisierung der dynamischen und elektronischen Eigenschaften von Adsorbaten (Pt, Pd, Ir) auf einem NiAl-(110)-getragenen dünnen Aluminiumoxidfilm (Al_2O_3) haben zu folgenden Ergebnissen geführt.

6.1. Austrittsarbeit

Durch kombinierte Strom-Spannungs- und Energie-Verteilungs-Messungen wurden Daten für die Austrittsarbeit des Oxidfilms ermittelt, die vermutlich aus meßtechnischen Gründen oberhalb aller herangezogenen Vergleichsdaten liegen.

6.2. Diffusion

Die Einsatztemperaturen der Oberflächendiffusion eines einzelnen Pt-Atoms konnten für die gegebenen beiden Oberflächen bestimmt werden. Sie sind zusammen mit den daraus berechneten Aktivierungsenergien in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Oberfläche	T_E [K]	E_d [eV] (Gleichung 47)
NiAl (110)	165	$0,480 \pm 0,050$
Al_2O_3 / NiAl (110)	100	$0,290 \pm 0,030$
Al_2O_3 / Al (111) (zum Vergleich)		0,7 [76]

Tabelle 10: Aktivierungsenergien der Pt-Oberflächendiffusion

Die von mir bestimmten Aktivierungsenergien E_d wurden aus den gemessenen Einsatztemperaturen T_E mit Hilfe von Gleichung 47 berechnet. Mein Wert für die Aktivierungsenergie auf dem Oxidfilm stellt ein Maximum dar, während der theoretisch ermittelte Wert ein Minimum ist. Der Fehler wurde auf $\pm 10\%$ geschätzt, siehe [47].

Die Charakterisierung der Oberflächen-Diffusion von einzelnen Palladium-Atomen auf der Oxidoberfläche ist im FIM extrem schwierig bzw. offensichtlich undurchführbar.

6.3. Spektroskopie

Die Existenz von Adsorbaten (Pt, Pd, Ir) auf einer NiAl-(110)-getragenen Oxidinsel (Al_2O_3) lässt sich mit Hilfe der Feld-Ionen-Mikroskopie für Palladium nicht und für Platin lediglich schwer nachweisen, jedoch immer mit Feld-Elektronen-Energie-Spektroskopie. Dies ist durch einen in den FEE-Spektren auftauchenden zweiten Peak möglich, dessen Maximum scheinbar 0,5 eV bis 1,0 eV unterhalb des Fermi-Niveaus liegt. Scheinbar ist dies deshalb der Fall, weil durch eine Enhancement-Analyse deutlich gemacht werden kann, dass das wahre Maximum dieser Kurve gar nicht erfasst wird, sondern von der abnehmenden Tunnelwahrscheinlichkeit quasi verschluckt wird (siehe Kapitel 5.3.3.1). Das Auftauchen des zweiten Peaks wurde mit dem Modell des resonanten Tunnelns (Kapitel 2.1.4.3) erklärt. Die energetische Lage bzw. die maximale Intensität dieses zweiten Peaks ist nicht nur von der Zahl der angebotenen und somit auch der aufgedampften Atome monoton abhängig, sondern auch vom dynamischen Verhalten der Atome auf der Oberfläche (Partikelgrößeneffekt bei Clusterbildung).

Auf reinem NiAl (110) lässt sich die Existenz von Adsorbaten (Pt, Pd, Ir) mit Feld-Elektronen-Energie-Spektroskopie nicht elementspezifisch nachweisen. Im Modell kann man sich das so erklären, dass im Prinzip die metallische Spitze lediglich durch weitere Atome ergänzt wird, die zwar zu einer leichten Intensitätserhöhung führen, sich jedoch hinsichtlich der Energie der emittierten Elektronen vollständig in den metallischen Charakter der Spitze integrieren, also nicht weiter „auffallen“.

Für beide Unterlagen entsprechen die Ergebnisse den Vorhersagen von Duke und Fauchier, dass Adsorbate auf Metalloberflächen lediglich die gemessenen Intensitäten erhöhen bzw. Adsorbate in einem gewissen Abstand zur Metalloberfläche zusätzliche FEES-Strukturen erzeugen können.

Analysen der Energiespektren (Enhancement-Kurven) zeigen möglicherweise einen Unterschied im Nukleationsverhalten zwischen Pd und Pt bei Temperaturen unter 50 K: Auf einer strukturell perfekten Aluminiumoxidinsel bildet Pd schon bei relativ kleinen Bedeckungen anscheinend Cluster (homogene Nukleation). Dagegen adsorbiert Pt eher atomar, auch bei größtmöglichen Bedeckungsgraden.

Der Vergleich von gemessenen und gerechneten Kurven für Adsorbate auf Aluminiumoxid zeigt, dass die experimentellen Ergebnisse von der den Rechnungen zugrundeliegenden Theorie qualitativ richtig wiedergegeben werden; für einen quantitativen Vergleich bestehen zu große Ungenauigkeiten auf beiden Seiten.

7. Ausblick

Die von mir erzielten Ergebnisse lassen erkennen, dass sich genügend Ansatzpunkte bieten, um durch weitere Messungen die Charakterisierung der dynamischen und elektronischen Eigenschaften zu verbessern. Mögliche Ansatzpunkte sind:

- Man könnte mit einem verbesserten Feld-Ionen-Mikroskop versuchen, die Diffusion auch von anderen Elementen zu beobachten. Verbessern könnte man zum Beispiel die Hochspannungsfestigkeit. Dadurch ließen sich die Aktivierungsenergien anderer Elemente bestimmen.
- Man könnte mit verbesserter Elektronenoptik und evtl. einem empfindlicheren Detektor versuchen, die spektroskopischen Messungen zu verfeinern, also insbesondere in einem größeren Bereich unterhalb der Fermi-Energie zu messen. Dadurch ließe sich feststellen, bei welcher Energie der zweite Peak tatsächlich sein Intensitätsmaximum hat.
- Durch systematische Messungen mit einem bestimmten Element sollte es möglich sein, auch mit dem verwendeten Meßstand eine grobe Kalibrierung bezüglich der Anzahl der adsorbierten Atome vorzunehmen.
- Durch eine Kombination dieser beiden verbesserten Instrumentarien könnte man eine Korrelation zwischen den FEE-Spektren und der Struktur der adsorbierten Partikel herstellen und dadurch einen quantitativen Vergleich mit theoretischen Berechnungen möglich machen.
- Abgesehen von weiteren Messungen bzw. Messungen mit einer verbesserten Apparatur ließen sich mit Feld-Ionen-Spektroskopie auch Bereiche oberhalb der Fermi-Energie (bis ~ 5 eV) analysieren, wobei das angelegte Feld je nach Bildgassorte größer wäre.
- In diesem Zusammenhang möchte ich noch auf neueste Untersuchungsergebnisse mit Raster-Tunnel-Spektroskopie hinweisen [8], die für einzelne Pd-Atome auf dem wohlbekanntem, NiAl-(110)-getragenen Al_2O_3 -Film ergeben haben, dass es in einem Bereich von 2-3 eV oberhalb der Fermi-Energie unbesetzte Zustände gibt. Die energetische Lage dieser Zustände konnte mit der Adsorbatposition kor-

reliert werden, was einen Hinweis auf die starke elektronische Heterogenität der unterschiedlichen Pd-Bindungsplätze liefert.

- Die Untersuchung der Elektronenemission aus Oxidfilmen auf weiteren Kristallfacetten des NiAl scheint möglich und vielversprechend, da die Austrittsarbeit niedriger als beim System Al_2O_3 / NiAl (110) zu sein scheint, wie einige wenige meiner FEE-Spektren andeuten.

Um Platz für ein Tieftemperatur-STM zu schaffen, ist beschlossen worden, das letzte Feld-Ionen-Mikroskop am Fritz-Haber-Institut abzubauen. Dadurch wird es hier – zumindest auf absehbare Zeit – nicht möglich sein, weitere Messungen durchzuführen, um in den oben angedeuteten Richtungen weiterzukommen.

8. Anhang

8.1. *Historisches zur Feldemission*

8.1.1. Vorläufer

Kleint schreibt in seinem historischen Rückblick zur Feldemission [81], dass Winkler Mitte des 18. Jahrhunderts als erster mit scharfen Nadelspitzen experimentiert hat, die den heutigen Feldemittern sehr ähnlich waren, und dass man andererseits diese Versuche aufgrund des (vermutlich) noch nicht ausreichend guten Vakuums nicht uneingeschränkt als Feldemission bezeichnen kann, wohl aber als feldverstärkte Gasentladung.

Good jr. und Müller weisen in ihrem Beitrag über Feldemission [82] zum 1956 erschienenen „Handbuch der Physik“ auf Experimente von Wood im Jahre 1897 [83] hin, in denen dieser die Feldemission direkt beobachtet haben soll. Wood hat tatsächlich zwischen zwei kugelförmig geschmolzenen Platindrahtenden im Vakuum eine Spannung angelegt; im wesentlichen ging es ihm jedoch meiner Ansicht nach um die Erzeugung von Röntgenstrahlen, so dass er das durch feldemittierte Elektronen hervorgerufene bläuliche Licht wohl eher zufällig miterwähnt. Zumindest hat er eine solche Vielzahl von Effekten gleichzeitig beobachtet, dass es fraglich erscheint, ob ihm die Feldemission als Einzelphänomen aufgefallen ist.

Weiterhin erwähnen Millikan und Eyring [84] Experimente von Earhart im Jahre 1901 [85] sowie von Kinsley [86] bzw. Hobbs im Jahre 1905 [87], deren Experimente zumindest bestätigen, dass man eine Elektronenemission aus Metallen durch hohe elektrische Felder erreichen kann, wenn man Funkenentladungen (spark discharges) dazuzählt. Diese Experimente fanden jedoch unter Luft- bzw. sonstigem Gasdruck statt, so dass ich nicht von Feldemission sprechen möchte.

8.1.2. Lilienfeld et al.

Lilienfeld hat Mitte/Ende der „10er“ Jahre des 20. Jahrhunderts im Spektrum der Röntgenröhre auch sichtbares blaugraues Licht wahrgenommen, das er sehr eingehend untersucht hat, z. B. [88]. Dazu baute er sich seine eigene Röntgenröhre, die statt der üblichen Gasfüllung hochevakuiert war; die einzelnen Teile waren so angeordnet, dass z. B. das Licht der Glühkathode die Betrachtung des blaugrauen Lichts nicht störte bzw. überlagerte.

Dabei hat er (wahrscheinlich im Jahre 1920) festgestellt, dass dieses Licht auch abgestrahlt wird, wenn die Glühkathode der Röntgenröhre gar nicht geheizt wird, also kalt bleibt, und lediglich die Beschleunigungsspannung zwischen der Kathode und dem Röntgen-Kristall, also der An(tikath)ode oder schlicht Gegenelektrode, angelegt ist. Den damals neuen Effekt der hierbei aus der Kathode austretenden Elektronen bezeichnete er 1922 als „autoelektronische Entladung“ [89].

Schon Anfang 1921 konnte er in einem Vortrag während einer Sitzung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin [90] mehrere Bedingungen angeben, die zur Erzielung der Feldemission notwendig sind, z. B. eine Fläche mit möglichst kleinem Krümmungsradius als Kathode sowie ein „hervorragend gutes Vakuum“. Außerdem wies er bereits auf die von ihm festgestellte Temperaturunabhängigkeit bei dieser Art von Vakuumentladung hin.

Einen sehr ausführlichen Artikel allein über Lilienfeld hat Kleint geschrieben; darin ist auch eine vollständige Bibliographie enthalten [91]. Merkwürdigerweise ist dieser Artikel lediglich gedruckt verfügbar, obwohl schon viele vorher sowie natürlich alle später veröffentlichten Artikel dieser Zeitschrift auch online erhältlich sind.

8.1.3. Millikan et al.

Die Arbeitsgruppe von Millikan hat sich ausführlich mit der Feldemission beschäftigt und 1928 experimentell herausgefunden, dass der FE-Strom in der bekannten Form vom elektrischen Feld abhängt [92]:

$$J(F) \propto \exp\left\{c_8 \frac{1}{F}\right\}. \quad (\text{Gleichung 48})$$

Weiterhin haben sie 1928 die Feldemission an scharfen Spitzen untersucht (!), die gegenüber einer Metallplatte angeordnet waren (!), allerdings nur die FE-Ströme gemessen [93]. Sie bestätigen in dieser Arbeit nochmal, dass der FE-Strom allein von der elektrischen Feldstärke abhängt, nicht jedoch von der angelegten Spannung.

8.2. Erste und letzte FIM-Bilder am FHI

Erwin Müller hat, wie bereits erwähnt, im Jahre 1951 das Feld-Ionen-Mikroskop erfunden [6]. Da er zu dieser Zeit am Fritz-Haber-Institut (genau genommen an der Deutschen Forschungshochschule Berlin-Dahlem, siehe Kapitel 0.4) gearbeitet hat, hat er folglich das FIM am FHI erfunden, so dass die weltweit ersten FIM-Bilder gleichzeitig auch die ersten FIM-Bilder am FHI sind. Das einzige (!) in Referenz [6] veröffentlichte FIM-Bild ist in Abbildung 83 wiedergegeben. Es zeigt eine Wolfram-Spitze mit einem Spitzenradius von 940 Å und einer (110)-Fläche in der Mitte.

Wie ebenfalls schon an mehreren Stellen erwähnt, sind im Rahmen dieser Arbeit die letzten FIM-Bilder am FHI entstanden, da die verwendete Apparatur das bisher letzte FIM am FHI ist und mittlerweile abgebaut wurde. Daher soll hier stellvertretend für die letzten Minuten im FIM-Betrieb der Apparatur in Abbildung 84 ein FIM-Bild wiedergegeben werden, das eine Nickel-Aluminium-Spitze mit der (110)-Fläche in der Mitte zeigt, an den Rändern sind Teile der vier benachbarten (110)-Flächen zu erkennen (dunklere Bereiche im Bild links Mitte/unten bzw. rechts Mitte/oben). Die übrigen zwei etwas dunkler erscheinenden Bereiche (links oben bzw. rechts unten) gehören zu den angrenzenden Würfelflächen (100) bzw. (010).

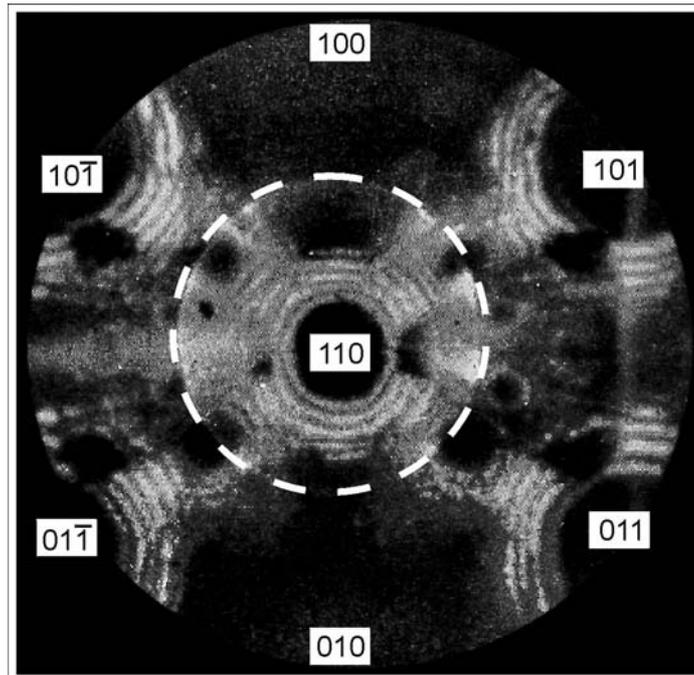


Abbildung 83: Erstes von Müller veröffentlichtes FIM-Bild (Abb. 3 in [6])
 [110]-orientiertes W, Bildgas: H_2 , $U_{\text{gesamt}} = 17$ kV. Der gestrichelte Kreis markiert die durch Helligkeitsunterschiede erkennbare (Bild-)Lage der von Müller verwendeten ringförmigen Gegenelektrode.

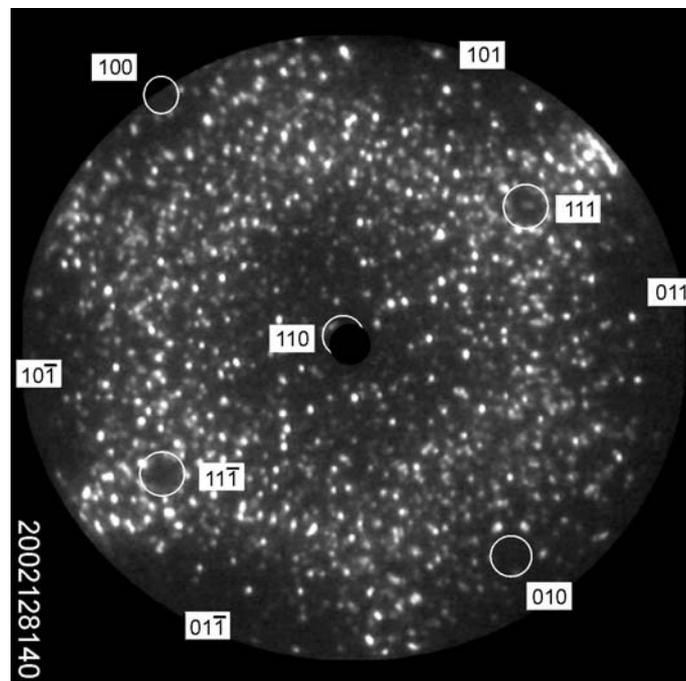


Abbildung 84: Eins der letzten FIM-Bilder am FHI
 [110]-orientiertes NiAl, Bildgas: Ne, $U_{\text{Sp}} = 8,8$ kV, $U_{\text{GE}} = -8,2$ kV, $T < 50$ K

8.3. Langsam variierende Funktionen $v(y)$, $t(y)$ und $s(y)$

Fowler und Nordheim hatten 1928 ihre berühmte Theorie bzw. Gleichung aufgestellt, ohne die Bildkraftwechselwirkung (Absenkung der Potenzialbarriere, auch sog. Schottky-Effekt) zu berücksichtigen.

Nordheim veröffentlichte noch im gleichen Jahr einen Artikel, in dem er die Bildkraftwechselwirkung in der Fowler-Nordheim-Gleichung berücksichtigte [94], wodurch die erste der drei Funktionen „notwendig“ wurde:

$$v(y) = \begin{cases} -\sqrt{\frac{y}{2}} \{ -2E(k_1) + (y+1)K(k_1) \} & \text{für } y > 1; \quad k_1 = \sqrt{\frac{y-1}{2y}} \\ \sqrt{1+y} \{ E(k_2) - yK(k_2) \} & \text{für } y < 1; \quad k_2 = \sqrt{\frac{1-y}{1+y}} \end{cases} \quad (\text{Gleichung 49})$$

Die Definition von y wurde bereits in Gleichung 26 gegeben. $E(k_i)$ und $K(k_i)$ sind vollständige elliptische Integrale ($i = 1$ bzw. 2):

$$E(k_i) = \int_0^{\pi/2} (1 - k_i^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} d\theta \quad (\text{Gleichung 50})$$

$$K(k_i) = \int_0^{\pi/2} (1 - k_i^2 \sin^2 \theta)^{-\frac{1}{2}} d\theta \quad (\text{Gleichung 51})$$

Ich weise ausdrücklich darauf hin, dass die k_i (Werte gemäß Gleichung 49) beim Einsetzen in Gleichung 50 bzw. 51 noch quadriert werden müssen.

Gleichung 49 ist dem Buch von Modinos [23] entnommen, der lediglich bei Murphy und Good [95] abgeschrieben hat, mit dem einen Unterschied, dass Murphy und Good den Wert null auf der Energieskala einem freien Elektron ohne äußere Kräfte zuordnen, so dass $\Phi = -E_F$, während bei Modinos das Null-Niveau auf dem „Boden“ des betrachteten „Potenzialtopfes“ liegt bzw. mit der Leitungsbandunterkante gleichgesetzt wird.

Die Definition von $v(y)$ ist eine im Vergleich mit der von Nordheim angegebenen Form [94] vereinfachende Darstellung, die (zumindest für den Leser) quasi vom

Himmel fällt („The following equivalent expressions ... have been discovered:“, [95]). Bei dieser einfacheren Schreibung wird die angegebene Fallunterscheidung „notwendig“, dass die Energie W des Elektrons größer bzw. kleiner als das Potenzialmaximum ist. Dies wird mit Hilfe des Parameters y angegeben: Wenn $y > 1$ ist, dann ist auch $W > V_{\max}$; und wenn $y < 1$ (Bedingung für Feldemission) ist, dann ist auch $W < V_{\max}$.

Numerische Werte aller drei Funktionen (Wertebereich von y lediglich für Feldemission, also zwischen 0 und 1, jeweils inklusive) findet man u. a. bei Good und Müller [82], bei Modinos [23] und bei Burgess et al. [96] (nur $v(y)$ und $s(y)$), die gleichzeitig auf einen kleinen Fehler bei Nordheim hinwiesen.

9. Literatur

Zeitschriftenartikel sind nach folgendem Muster angegeben:

Autor(en), Titel des Artikels, Zeitschrift Band (Heft), Seite(n), Jahr.

- [1] D. Adams: The Hitch Hiker's Guide to the Galaxy, Kapitel 28, 1978
- [2] Bibel, Evangelium nach Matthäus, Kapitel 1, Vers 17, ca. 120 n. Chr.
- [3] R. Gomer: Field Emission and Field Ionization (Harvard Monographs in Applied Science, Band 9), Harvard University Press, Cambridge/MA, 1961
- [4] A. Körper: Untersuchungen an Oberflächen und Schichtsystemen mit AFM- und STM-Mikroskopie, Diplomarbeit, TU Berlin, 1998
- [5] H.-J. Freund: Clusters and Islands on Oxides: From Catalysis via Electronics and Magnetism to Optics, Surface Science 500, 271-299, 2002
- [6] E. W. Müller: Das Feldionenmikroskop, Zeitschrift für Physik 131, 136-142, 1951
- [7] M. Bäumer, H.-J. Freund: Metal Deposits on Well-Ordered Oxide Films, Progress in Surface Science 61 (7-8), 127-198, 1999
- [8] N. Nilius, T. M. Wallis, W. Ho: Influence of a Heterogeneous Al₂O₃ Surface on the Electronic Properties of Single Pd Atoms, Physical Review Letters 90 (4), 046808, 2003
- [9] E. W. Müller, T. T. Tsong: Field Ion Microscopy - Principles and Applications, Elsevier, New York, 1969
- [10] K. Müller, H. Lindner, D. M. Zehner, G. Ownby: Geordnete Oxidphasen auf NiAl (110) - Eine Analyse von LEED-Beugungsbildern, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 25, 1130, 1990
- [11] R. M. Jaeger, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Franchy, H. Ibach: Formation of a Well-Ordered Aluminium Oxide Overlayer by Oxidation of NiAl (110), Surface Science 259 (3), 235-252, 1991
- [12] G. Ceballos, Z. Song, J. I. Pscual, H.-P. Rust, H. Conrad, M. Bämer and H.-J. Freund: Structure Investigation of the Topmost Layer of a Thin Ordered Alumina Film Grown on NiAl (110) by Low Temperatur Scanning Tunneling Microscopy, Chemical Physics Letters 359 (1-2), 41-47, 2002
- [13] <http://www.webelements.com/>, online seit September 1993
- [14] A. J. Bradley, A. Taylor: An X-Ray Analysis of the Nickel-Aluminium System, Proceedings of the Royal Society of London A (Mathematical and Physical Sciences) 159 (896), 56-72, 1937
- [15] H.-J. Freund: Adsorption von Gasen an komplexen Festkörperoberflächen, Angewandte Chemie 109 (5), 444-468, 1997 bzw. Adsorption of Gases on Com-

- plex Solid Surfaces, *Angewandte Chemie International Edition* 36, 452-475, 1997
- [16] B. L. Sauls, F. C. Sauls: Close-Packed Structures, <http://www.kings.edu/~chemlab/vrml/clospack.html>, 1998
- [17] H. L. Davis, J. R. Noonan: Rippled Relaxation in the (110) Surface of the Ordered Metallic Alloy NiAl, *Physical Review Letters* 54 (6), 566-569, 1985
- [18] M. H. Kang, E. J. Mele: NiAl (110) Surface: First-Principles Determination of the Rippled Relaxation, *Physical Review B* 36 (14), 7371-7377, 1987
- [19] A. Sommerfeld: Zur Elektronentheorie auf Grund der Fermischen Statistik, *Zeitschrift für Physik* 47, 1-32 (Teil 1) und 43-60 (Teil 2), 1928
- [20] E. W. Müller: Versuche zur Theorie der Elektronenemission unter der Einwirkung hoher Feldstärken (Vortrag auf der 12. Deutschen Physiker-Tagung in Bad Salzbrunn, 13.-19.9.1936), *Physikalische Zeitschrift* 37 (22/23), 838-842, 1936; und E. W. Müller: Elektronenmikroskopische Beobachtungen von Feldkathoden, *Zeitschrift für Physik* 106, 541-550, 1937
- [21] R. H. Fowler, L. Nordheim: Electron Emission in Intense Electric Fields, *Proceedings of the Royal Society of London (A)* 119 (781), 173-181, 1928
- [22] R. G. Forbes: Refining the Application of Fowler-Nordheim Theory, *Ultramicroscopy* 79 (Proceedings of the 45th International Field Emission Symposium (IFES 98), Irbid, Jordan, 12-18 September 1998, Part One), 11-23, 1999
- [23] A. Modinos: *Field, Thermionic, and Secondary Electron Emission Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1984
- [24] R. D. Young: Theoretical Total-Energy Distribution of Field Emitted Electrons, *Physical Review* 113 (1), 110-114, 1959
- [25] L. D. Landau, E. M. Lifschitz: *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band 3, Quantenmechanik*, Akademie-Verlag, Berlin, 1979
- [26] J. W. Gadzuk: Resonance-Tunneling Spectroscopy of Atoms Adsorbed on Metal Surfaces - Theory, *Physical Review B* 1 (5), 2110-2129, 1970
- [27] G. Wentzel: Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik, *Zeitschrift für Physik* 38 (6/7), 518-529, 1926; H. A. Kramers: Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung, *Zeitschrift für Physik* 39 (10/11), 828-840, 1926; L. Brillouin: La mécanique ondulatoire de Schrödinger: une méthode générale de résolution par approximations succesives, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de L'Académie des Sciences (Paris)* 183, 24-26, 1926
- [28] S. C. Miller jr., R. H. Good jr.: A WKB-Type Approximation to the Schrödinger Equation, *Physical Review* 91 (1), 174-179, 1953
- [29] T. C. Choy, A. H. Harker, A. M. Stoneham: Field Emission Theory Beyond WKB – the Full Image Problem, *Journal of Physics: Condensed Matter*, eingereicht, und <http://www.arXiv.org/abs/cond-mat/0305286/>, 2003
- [30] J. W. Gadzuk, E. W. Plummer: Field Emission Energy Distribution (FEED), *Reviews of Modern Physics*, 45 (3), 487-548, 1973

- [31] R. Stratton: Energy Distributions of Field Emitted Electrons, *Physical Review* 135 (3A), A794-A805, 1964
- [32] J. W. Gadzuk: Band-Structure Effects in the Field-Induced Tunneling of Electrons from Metals, *Physical Review* 182 (2), 416-426, 1969
- [33] B. A. Politzer, P. H. Cutler: Theory of Electron Tunneling from d Bands in Solids – I. Application to Field Emission, *Materials Research Bulletin*, 5 (8), 703-720, 1970
- [34] N. J. Dionne, T. N. Rhodin: d-Band Contributions to the Energy Distribution of Field-Emitted Electrons from Platinum-Group Metals, *Physical Review Letters* 32 (23), 1311–1314, 1974
- [35] R. Smoluchowski: Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals, *Physical Review* 60 (9), 661-674, 1941
- [36] M. Henzler, W. Göpel, C. Ziegler: *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B. G. Teubner, Stuttgart, 1991
- [37] R. D. Young, C. E. Kuyatt: Resolution Determination in Field Emission Energy Analyzers, *The Review of Scientific Instruments* 39 (10), 1477-1480, 1968
- [38] C. B. Duke, J. Fauchier: Influence of the Lattice Potential on Electron Field Emission from Metals, *Surface Science* 32, 175-204, 1972
- [39] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel: Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Physical Review Letters* 49 (1), 57-61, 1982
- [40] J. R. Oppenheimer: Three Notes on the Quantum Theory of Aperiodic Effects, *Physical Review* 31 (1), 66-81, 1928
- [41] Y. Suchorski, W. A. Schmidt, N. Ernst, J. H. Block, H. J. Kreuzer: Electrostatic Fields Above Individual Atoms, *Progress in Surface Science* 48 (1-4), 121-134, 1995
- [42] N. Ernst: Appearance Energy Spectroscopy of Field Ions, *Applied Surface Science* 67 (1-4), 82-96, 1993
- [43] Y. C. Chen, D. N. Seidman: On the Atomic Resolution of a Field Ion Microscope, *Surface Science* 26 (1), 61-84, 1971
- [44] C. M. C. de Castilho, D. R. Kingham: Resolution of the Field Ion Microscope, *Journal of Physics D: Applied Physics* 20 (1), 116-124, 1987
- [45] M. K. Miller, G. D. W. Smith: *Atom Probe Microanalysis: Principles and Applications to Materials Problems*, Materials Research Society (MRS), Pittsburgh (PA), USA, 1989; bzw. M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington, G. D. W. Smith: *Atom Probe Field Ion Microscopy (Monographs on the Physics and Chemistry of Materials, Band 52)*, Oxford University Press, New York, 1996
- [46] A. Einstein: Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, *Annalen der Physik* (4. Folge) 17, 549-560, 1905
- [47] G. L. Kellogg: Field Ion Microscope Studies of Single-Atom Surface Diffusion and Cluster Nucleation on Metal Surfaces, *Surface Science Reports* 21, 1-88, 1994

- [48] U. Kürpick, A. Kara, T. S. Rahman: Role of Lattice Vibrations in Adatom Diffusion, *Physical Review Letters* 78 (6), 1086-1089, 1997
- [49] S. M. Valone, A. F. Voter, J. D. Doll: The Isotope and Temperature Dependence of Self-Diffusion for Hydrogen, Deuterium and Tritium on Cu (100) in the 100-1000 K Range, *Surface Science* 155, 687-699, 1985
- [50] G. Ehrlich, University of Illinois, Urbana-Champaign, Programm zur Monte-Carlo-Simulation von Oberflächen-Diffusion, der FIM-Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellt 1998
- [51] J. D. Wrigley, M. E. Twigg, G. Ehrlich: Lattice walks by long jumps, *The Journal of Chemical Physics* 93 (4), 2885-2902, 1990
- [52] J. Unger: Feldelektronen- und Feldionenspektroskopie an ultrascharfen Wolframspitzen, Dissertation, Technische Universität Berlin, D 83, 1995; J. Unger, Y. A. Vlasov, N. Ernst: Probe Hole Field Electron / Field Ion Microscopy and Energy Spectroscopy of Ultrasharp [111]-Oriented Tungsten Tips, *Applied Surface Science* 87/88, 45-52, 1995
- [53] DIN 28401, Deutsches Institut für Normung (DIN), Deutsche Normen, Loseblattsammlung, Beuth-Verlag, Berlin, Köln, 1976
- [54] N. Ernst, B. Duncombe, G. Bozdech, M. Naschitzki, H.-J. Freund: Field Ion Microscopy of Platinum Adatoms Deposited on a Thin Al₂O₃ Film on NiAl (110), *Ultramicroscopy* 79, 231-238, 1999
- [55] N. Nilius, A. Körper, G. Bozdech, N. Ernst, H.-J. Freund: Experiments on Individual Alumina-Supported Adatoms and Clusters, *Progress in Surface Science* 67 (1-8), 99-121, 2001
- [56] H. Morikawa, M. Kozakai, T. Terao, Y. Yashiro: The Measurement and Calculation of Loop Temperatures in an FIM, *Journal of Vacuum Science and Technology* 21 (1), 95-99, 1982
- [57] N. Ernst, G. Bozdech, S. H. Allam, J. H. Block: Temperature Programmed Field Desorption of Hydrogen from Tungsten, in: H.-O. André, H. Nordén (Hrsg.), *Proceedings of the 29th International Field Emission Symposium*, Almqvist & Wicksell International, Stockholm, 175-184, 1982
- [58] J. L. Wiza: Microchannel Plate Detectors, *Nuclear Instruments and Methods* 162, 587-601, 1979
- [59] H. Wollnik, in: A. Septier (Hrsg.), *Focussing of Charged Particles*, Band II, Academic Press, New York, 1967
- [60] G. Ertl, J. Küppers: *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 1985
- [61] H. Ibach: *Electron Energy Loss Spectrometers: The Technology of High Performance*, Springer Series in Optical Sciences, Band 63, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1991
- [62] V. E. Henrich, P. A. Cox: *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, 1994

- [63] M. Onellion, J. L. Erskine: Experimental Test of the Photoemission of Adsorbed Xenon Model, *Physical Review B - Condensed Matter* 36 (8), 4495-4498, 1987
- [64] J. M. Mundelar, jr.: Adsorption Studies on Single-Crystal Nickel Aluminum Alloy and Related Surfaces, Dissertation, Laboratory for Research on the Structure of Matter, University of Pennsylvania, Philadelphia, 1988
- [65] J. Libuda, persönliche Mitteilung, 2002
- [66] T. T. Magkoev, G. G. Vladimirov: Aluminium Oxide Ultrathin-Film Growth on the Mo (110) Surface: A Work-Function Study, *Journal of Physics: Condensed Matter* 13 (28), L655-L661, 2001
- [67] T. T. Magkoev, G. G. Vladimirov, D. Remar, A. M. C. Moutinho: Comparative Study of Metal Adsorption on the Metal and the Oxide Surfaces, *Solid State Communications* 122 (6), 341-346, 2002
- [68] S. Berge, P. O. Gartland, B. J. Slagsvold: Photoelectric Work Function of a Molybdenum Single Crystal for the (100), (110), (111), (112), (114), and (332) Faces, *Surface Science* 43 (1), 275-292, 1974
- [69] A. Kiejna, B. I. Lundqvist: Stability of Oxygen Adsorption Sites and Ultrathin Aluminum Oxide Films on Al (111), *Surface Science* 504, 1-10, 2002
- [70] A. Kiejna, B. I. Lundqvist: First-Principles Study of Surface and Subsurface O Structures at Al (111), *Physical Review B* 63, 085405, 2001, Erratum: *Physical Review B* 64, 049901, 2001
- [71] J. K. Grepstad, P. O. Gartland, B. J. Slagsvold: Anisotropic Work Function of Clean and Smooth Low-Index Faces of Aluminium, *Surface Science* 57 (1), 348-362, 1976
- [72] H. Sambe, D. E. Ramaker: X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study on the Electrical Double Layer at an Al₂O₃-Al Interface, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 10 (5), 2991-2995, 1992
- [73] R. Michel, J. Gastaldi, C. Allasia, C. Jourdan, J. Derrien: Initial Interaction of Oxygen with Aluminium Single Crystal Faces: A LEED, AES and Work Function Study, *Surface Science* 95 (1), 309-320, 1980
- [74] N. Ernst, G. Ehrlich: Field Ion- and Electron-Emission Measurements on Single Metal Clusters: Re on W (110), *Journal de Physique (Paris), Colloque* 47 (3), C2-47 – C2-51, 1986
- [75] P. L. Cowan, T. T. Tsong: Direct Observation of Adatom-Substitutional Atom Interaction on Dilute Metal Alloy Surfaces, *Surface Science* 67, 158-179, 1977
- [76] A. Bogicevic, D. R. Jennison: Variations in the Nature of Metal Adsorption on Ultrathin Al₂O₃ Films, *Physical Review Letters* 82, 4050-4053, 1999
- [77] A. Sandell, J. Libuda, P. Brühwiler, S. Andersson, A. Maxwell, M. Bäumer, N. Mårtensson, H.-J. Freund: Electron Spectroscopy Studies of Small Deposited Metal Particles, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 76, 301-306, 1995

- [78] C. Verdozzi, D. R. Jennison, P. A. Schultz, M. P. Sears: Sapphire (0001) Surface, Clean and with d-Metal Overlayers, *Physical Review Letters*, 82 (4), 799-802, 1999 (AC: 1999.15)
- [79] Y. Wang, J. P. Perdew: Spin Scaling of the Electron-Gas Correlation Energy in the High-Density Limit, *Physical Review B* 43 (11), 8911-8916, 1991; Y. Wang, J. P. Perdew: Correlation Hole of the Spin-Polarized Electron Gas, with Exact Small-Wave-Vector and High-Density Scaling, *Physical Review B* 44 (24), 13298-13307, 1991; J. P. Perdew, Y. Wang: Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy, *Physical Review B* 45 (23), 13244-13249, 1992; J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais: Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation, *Physical Review B* 46 (11), 6671-6687, 1992
- [80] D. Vanderbilt: Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism, *Physical Review B*, 41 (11), 7892-7895, 1990
- [81] C. Kleint: On the Early History of Field Emission Including Attempts of Tunneling Spectroscopy, *Progress in Surface Science* 42, 101-115, 1993
- [82] R. H. Good jr., E. W. Müller: Field Emission, in: S. Flügge (Hrsg.): *Handbuch der Physik*, Band 21, *Elektronen-Emission, Gasentladungen I*, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 176-231, 1956
- [83] R. W. Wood: A New Form of Cathode Discharge and the Production of X-Rays, Together With Some Notes on Diffraction, *Physical Review (Series I)* 5 (1), 1-10, 1897
- [84] R. A. Millikan, C. F. Eyring: Laws Governing the Pulling of Electrons out of Metals by Intense Electrical Fields, *Physical Review* 27 (1), 51-67, 1926
- [85] R. F. Earhart: The Sparking Distances Between Plates for Small Distances, *Philosophical Magazine (6. Serie)* 1 (1), 147-159, 1901
- [86] C. Kinsley: Short Spark-Discharges, *Philosophical Magazine (6. Serie)* 9 (53), 692-708, 1905
- [87] G. M. Hobbs: The Relation Between P. D. and Spark-Length for Small Values of the Latter, *Philosophical Magazine (6. Serie)* 10 (60), 617-631, 1905
- [88] J. E. Lilienfeld, F. Rother: Untersuchungen über die sichtbare blaugraue Brennfleckstrahlung an der Lilienfeldröhre, *Physikalische Zeitschrift* 21 (10), 249-256, 1920
- [89] J. E. Lilienfeld: Die Röntgenstrahlung der Kathode bei der autoelektronischen Entladung (Vortrag auf dem deutschen Physikertag in Leipzig, 17.-24.9.1922), *Physikalische Zeitschrift* 23 (22/23), 506-511, 1922
- [90] J. E. Lilienfeld: Zur Vakuumentladung, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (3. Reihe)* 2 (1), 13-17, 1921
- [91] C. Kleint: Julius Edgar Lilienfeld: Life and Profession, *Progress in Surface Science* 57 (4), 253-328, 1998

- [92] R. A. Millikan, C. C. Lauritsen: Relations of Field-Currents to Thermionic-Currents, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 14 (1), 45-49, 1928
- [93] C. F. Eyring, S. S. Mackeown, R. A. Millikan: Fields Currents From Points, Physical Review 31 (5), 900-909, 1928
- [94] L. W. Nordheim: The Effect of the Image Force on the Emission and Reflexion of Electrons by Metals, Proceedings of the Royal Society of London (A) 121 (788), 626-639, 1928
- [95] E. L. Murphy, R. H. Good jr.: Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region, Physical Review 102 (6), 1464-1473, 1956
- [96] R. E. Burgess, H. Kroemer, J. M. Houston: Corrected Values of Fowler-Nordheim Field Emission Functions $v(y)$ and $s(y)$, Physical Review 90 (4), 515, 1953

10. Vorträge, Poster, Publikationen

Teile der vorliegenden Arbeit sind bereits in Referenz [55] veröffentlicht worden, und zwar im Rahmen der „Proceedings“ des „20th International Seminar on Surface Physics“, das vom 19. bis 24. Juni 2000 in Kudowa (Polen) stattfand.

Auf den Postern für den Fachbeirat des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft in den Jahren 1999 und 2001 sind weitere Ergebnisse meiner Arbeit öffentlich zugänglich gemacht worden.

Außerdem sind meine Ergebnisse von mir bzw. meinem Gruppenleiter, Herrn Dr. Norbert Ernst, auf öffentlichen Vorträgen im Rahmen der folgenden Veranstaltungen dargestellt worden:

- „20th International Seminar on Surface Physics“ in Kudowa (Polen), Juni 2000
- Arbeitsgruppen-Seminar von Prof. Dr. Mario Dähne an der TU Berlin, Januar 2001
- „47th International Field Emission Symposium“ in Berlin, Juli 2001

11. Lebenslauf

Name	Alexander Körper
Geburtsdatum	2. Januar 1971
Geburtsort	Berlin-Charlottenburg
1977-1983	Besuch der Conrad-Grundschule in Berlin-Wannsee
1983-1990	Besuch der Werner-von-Siemens-Oberschule in Berlin-Nikolassee
06/1990	Abitur
1990-1999	Studium der Physik an der Technischen Universität Berlin
04/1993	Vordiplom
04/1997-04/1998	Diplomarbeit am Hahn-Meitner-Institut Berlin, Betreuung durch Prof. Dr. Ferenc Mezei und Dr. Thomas Krist, Titel: Untersuchungen an Oberflächen und Schichtsystemen mit AFM- und STM-Mikroskopie
08/1999	Diplom
1999-2003	Dissertation am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Betreuung durch Prof. Dr. Hans-Joachim Freund und Dr. Norbert Ernst, Titel: Feld-Ionen-Mikroskopie und Feld-Elektronen-Energie-Spektroskopie aluminiumoxid-getragener Partikel
11/2003	Disputation

Berlin, den 23. Juni 2003,

Alexander Körper