

**Wasseradsorption auf epitaktischen
Alkalihalogenidoberflächen**

**Vom Fachbereich Physik
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr.rer.nat.**

**genehmigte Dissertation
von
Dipl.-Phys. Andreas Stock
geboren am 22. Januar 1965
in Hannover**

1992

Referent: Prof. Henzler
Koreferent: Prof. Heidberg
Tag der Promotion: 20. November 1992

Zusammenfassung

Inhalt dieser Arbeit ist das Wachstum atomar dünner Alkalihalogenidfilme auf Ge(100) als Substrat, sowie deren Wechselwirkung mit H_2O . Es konnte gezeigt werden, daß die Präparation ultradünner, epitaktischer KCl-Schichten auf epitaktischen NaCl-Schichten auf Ge(100) gelang. Die so erzeugten Schichten verhalten sich, bezüglich ihrer elektronischen und kristallographischen Eigenschaften wie KCl-Einkristalle. So daß es mit dieser Präparation erstmals gelang KCl-Schichten mit Hilfe der Photoemissionsspektroskopie und der Elektronenbeugung aufladungsfrei zu untersuchen. Neben den Eigenschaften dieser Schichten wurde auch ihr Wachstum untersucht und mit dem Wachstum dünner NaCl-Schichten auf Ge(100) verglichen.

Die so präparierten KCl-Oberflächen dienten als Ausgangsfläche für die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von H_2O . Dabei konnte eine geordnete Monolagenadsorption von Wasser auf KCl festgestellt werden, bevor ein polykristalliner Eiskörper bei tieferen Temperaturen kondensiert. Die Adsorptionsenergie dieser zweidimensionalen Wasserschicht konnte aus dem hier aufgenommenen Phasendiagramm für die Adsorption von H_2O auf KCl(100) zu $E = 0.99$ eV bestimmt werden.

Des weiteren konnte gezeigt werden, daß Defekte auf diesen Oberflächen zu einer Voradsorption von Wasser führen, aber den eigentlich Phasenübergang in die Wassermonolage nicht beeinflussen.



Für Susanne

Inhaltsangabe

I Einleitung	1
II Grundlagen	4
1. Meßmethoden	4
1.1. Ultraviolett-Photoemissionsspektroskopie	4
1.2. Röntgen-Photoemissionsspektroskopie	8
1.3. Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie	10
1.4. Beugung niederenergetischer Elektronen	11
2. Wachstumsverhalten	13
2.1. Grundlagen der Epitaxie	13
2.2. Aufladung einer Isolatorschicht	14
3. Adsorption	16
3.1. Wechselwirkung Gas-Oberfläche	16
3.2. Adsorptionskinetik	18
3.3. Isothermen	21
III Experimenteller Aufbau	23
1. Die Vakuumapparatur	23
2. Probenpräparation	24
3. Adsorbate	25
4. Temperaturmessung	25
5. Druckmessung	26
IV Messungen	27
1. Die Alkalihalogenidoberflächen	27
1.1. Eigenschaften von KCl und NaCl	27
1.2. Beschreibung	31
1.3. Wachstum	46
1.4. Aufladung	60
1.5. Diskussion	65

2. Wasseradsorption	66
2.1. Eigenschaften von H ₂ O	66
2.2. Beschreibung	69
2.3. Kinetik	80
2.4. Isobaren und Isothermen	86
2.5. Phasendiagramm	92
2.6. Diskussion	94
3. Defekte	96
3.1. Eigenschaften von Defekten	96
3.2. Beschreibung der Defekte	97
3.3. Einfluß auf die Wasseradsorption	98
3.4. Diskussion	114
V Schlußbetrachtungen	115



I. Einleitung

Die zentrale Rolle von Wasser für das biologische, insbesondere für das menschliche Leben, haben seit Alters her dazu geführt, daß der Mensch sich auch wissenschaftlich für diesen wichtigen Stoff interessiert. Auch für die Oberflächenphysik ist Wasser ein unumgänglicher Stoff, da es unter Normalbedingungen fast auf allen Oberflächen adsorbiert, daher werden reine Festkörperoberflächen unter Ultrahochvakuumbedingungen untersucht. Wenn auch schon vieles über die reinen Oberflächen bekannt ist, so besteht ein großes Interesse an der Wechselwirkung einfacher Moleküle mit diesen Oberflächen, insbesondere auch mit Wasser [Mad 87]. Dabei wurde bisher die Wechselwirkung von Wasser mit Isolatoroberflächen bis auf wenige Arbeiten (siehe [Mad 87]) vernachlässigt, obwohl Isolatoren eine wichtige Festkörperklasse darstellen, sei es als Isolatorschicht in einem MOS-Transistor oder als Speise- oder Düngesalz.

Der Mensch ist immer schon bemüht gewesen Salz zu gewinnen, sowohl im Bergbau als auch aus Meerwasser. Da Rohsalz eine Mischung verschiedener Salze ist (u.a. NaCl und KCl), ist man daran interessiert diese Komponenten zu trennen. Ein noch recht neues Verfahren das gewonnene Rohsalz zu trennen ist das elektrostatische Trennverfahren der Kali + Salz AG, Kassel. Bei diesem Verfahren wird das Rohsalz gemahlen und bei einer bestimmten Luftfeuchtigkeit unter Zugabe eines Konditionierungsmittels (z. B. Salicylsäure) durch ein starkes elektrisches Feld (Plattenkondensator) geführt. Dabei geschieht, durch noch nicht verstandene physikalische Prozesse, eine elektrostatische Aufladung der unterschiedlichen Salzkomponenten, so daß es zu einer Trennung z. B. von NaCl und KCl kommt. Ein Ziel dieser Arbeit ist es unter anderem, einen Teilaspekt zum Verständnis dieses Prozesses zu geben.

Daneben liegt auch ein großes Interesse von Seiten der Grundlagenforschung vor, die Alkalihalogenide als Beispiel für kristalline Isolatoren in ihrer Struktur, ihrem Wachstumsverhalten und ihren elektronischen Zuständen zu untersuchen. Bei der Untersuchung der Oberflächenstrukturen mittels Elektronenbeugung (LEED) und auch bei der Bestimmung ihrer elektronischen Bindungszustände mittels Photoemissionsspektroskopie (UPS, XPS) werden Ladungsträger innerhalb des Isolators erzeugt und führen zu Aufladungserscheinungen. Aus diesem Grund war es bisher kaum möglich, Aussagen über Isolatoren zu erhalten. Um diese Aufladung zu umgehen, werden ultradünne epitaktische Alkalihalogenidfilme auf Ge(100) aufgedampft. Werden nun Ladungsträger in der Isolatorschicht erzeugt, so kommt es durch Tunnelprozesse aus dem Germanium zu einem effektiven Ladungsausgleich. Bei der Epitaxie von NaCl auf Ge(100) bei Temperaturen um 150 K gelingt es kristalline NaCl-Schichten zu erzeugen, die die Eigenschaften eines NaCl-Einkristalls aufweisen [Föl 87, Duw 91]. Bedampft man eine Ge(100)-Oberfläche mit KCl so gelingt dies nicht. Erst wenn man KCl auf eine epitaktische NaCl-Oberfläche, welche zuvor auf Ge(100) aufgedampft wurde, aufbringt, gelingt die Epitaxie, und man erhält KCl-Schichten, die die Eigenschaften von KCl-Einkristallen aufweisen. Dieses Wachstumsverhalten wurde innerhalb dieser Arbeit untersucht unter Verwendung der Photoemissionsspektroskopie, sowohl mit UV-Licht (UPS) als auch mit Röntgenlicht (XPS) und mit Hilfe der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED).

Die so erzeugten KCl-Oberflächen wurden dazu verwendet, um die Wechselwirkung von Wasser mit KCl zu untersuchen. Dabei wurde H_2O gewählt, da es ein einfaches und theoretisch gut verstandenes Molekül ist, und außerdem ein wichtiger Bestandteil des elektrostatischen Salztrennprozesses ist. Die Adsorption von H_2O wurde ebenfalls mit den oben erwähnten Meßmethoden (UPS, XPS, LEED) untersucht, wobei alle Messungen unter Ultrahochvakuumbedingungen durchgeführt wurden. Es gelang so mit Hilfe von Isothermen und isobaren Messungen ein Phasendiagramm für die Adsorption von H_2O auf einer KCl-Oberfläche aufzustellen und es mit dem Phasendiagramm von H_2O auf einer NaCl-Oberfläche [Sto 90, Föl 91] zu vergleichen.

Des weiteren wurde untersucht, inwiefern Defekte der KCl-Schicht eine Auswirkung auf das Wasseradsorptionsverhalten besitzen. Da mit den hier verwendeten Meßmethoden keine Defekte der Schichten festgestellt wurden, wurden die gut präparierten KCl-Schichten gezielt gestört; z. B. indem auf das Ausheilen der Schichten verzichtet wurde, dadurch werden mögliche Defektdichten vergrößert. An den so präparierten Schichten wurde dann die Wasseradsorption durchgeführt und mit den Ergebnissen auf defektarmen Schichten verglichen.

II. Grundlagen

II.1. Meßmethoden

Diese Arbeit beruht im Wesentlichen auf Photoemissionsmessungen sowohl im UV- (UPS), als auch Röntgenbereich (XPS). Daneben wurde auch die Streuung von Elektronen an einer Kristalloberfläche verwendet, zum einen zur Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) und zum anderen zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED). Eine kurze Einführung in diese Meßmethoden soll hier folgen.

II.1.1. Ultraviolett-Photoemissionsspektroskopie

UPS ist die Spektroskopie von Photoelektronen - hier eines Festkörpers - , die durch UV-Licht erzeugt werden. Wesentliche Grundlage für das Verständnis dieser Meßmethode ist der Photoeffekt [Gol 82, KFA 87, Zan 88].

Elektronen in einem Festkörper werden durch einen Hamiltonoperator H beschrieben, der sich aus einer kinetischen und einer potentiellen Energie zusammensetzt:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

Unter der Annahme, daß die Lösungen dieses Systems $|i\rangle$ bekannt sind, und daß die UV-Strahlung nur als leichte Störung des Systems auftritt, welche beschrieben wird durch den Störoperator:

$$W = \underline{A} \underline{p}$$

So erhält man für die Übergangsrates, d.h. letztendlich für die Intensität des UP-Spektrums nach Fermis "Goldener Regel" [Mes 81]:

$$R = \text{konst.} \int d\underline{k} \langle f | \underline{A} \underline{p} | i \rangle \delta(hf - E_i - \Phi - E_{\text{kin}})$$

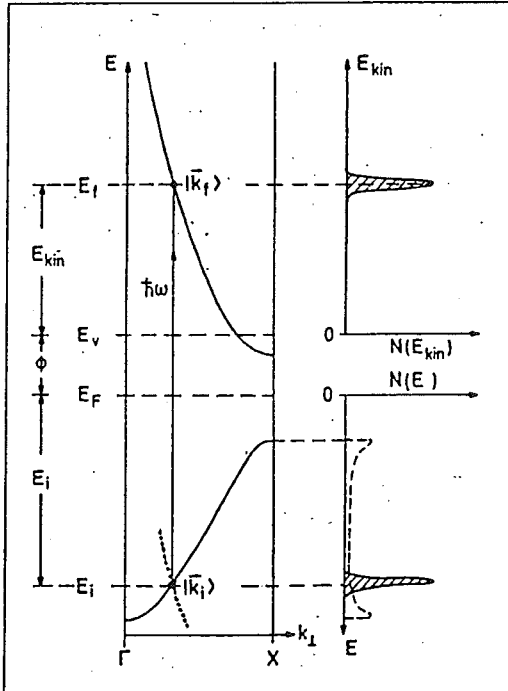


Abb.2.1.: Vereinfachtes Bändermodell zur Verdeutlichung der Einsteinrelation beim Photoeffekt für einen Festkörper [Gol 82].

Worin $|i\rangle$ der Anfangszustand, $\langle f|$ der Endzustand des Elektrons ist, Φ die Austrittsarbeit und hf die Photonenenergie. Unter der Annahme, daß das Matrixelement unabhängig von \underline{k} ist, dies gilt meist bei Molekülen und lokalisierten Zuständen, so ergibt sich, daß die Übergangsrates R nur aus dem Produkt von Matrixelement und der kombinierten Zustandsdichte $g(i,f)$ besteht:

$$R = \text{konst.} \cdot \langle f| \underline{A} |i\rangle g(i,f)$$

So ist dann das Photoemissionsspektrum direkt proportional der Zustandsdichte der beobachteten Zustände, meist der Valenzbandstrukturen. Damit ergeben sich auch gleich zwei Anwendungen für die Photoemissions-spektroskopie. Zum einen kann mit Hilfe dieser Spektroskopiemethode die Bandstruktur von Festkörpern ermittelt werden [KFA 87]. Andererseits können mit UPS auch die Veränderungen der Zustandsdichten bei der Adsorption von Atomen oder Molekülen untersucht werden. Dabei können direkt die Bindungszustände betrachtet werden. Erweist sich dabei das Gesamtspektrum von Oberfläche und Adsorbat als eine direkte Addition der Teilspektren, so ist die Intensität der Emissionen des Adsorbates direkt proportional der Bedeckung der Oberfläche mit diesem Adsorbat.

Experimentell wird die UV-Photoemissionsspektroskopie folgendermaßen realisiert:

Als Photonenquelle dient meist eine Gasentladungslampe oder, falls vorhanden, ein Synchrotron. Für die Gasentladung verwendet man Edelgase, meist Helium. Dabei wird die HeI-Linie, das ist der Übergang des ersten angeregten Zustandes des Heliums in den Grundzustand, und die HeII-Linie, die den entsprechenden Übergang im Helium-Ion darstellt, verwendet. Die Strahlung wird unter einem Winkel α (hier $\alpha = 50^\circ$) auf die Probe gelenkt (siehe Abb.2.2.), wo sie dann die Photoelektronen auslöst. Diese werden dann unter einem Winkel θ (meist $\theta = 0^\circ$) detektiert. Zur Energieanalyse wird hier ein Halbkugelanalysator mit einer Energieauflösung von 33 meV und einer Winkelauflösung von 2° verwendet. Die aus dem Analysator austretenden Elektronen werden dann mittels eines Channeltrons detektiert und mit einem IBM-kompatiblen Rechner aufgenommen.

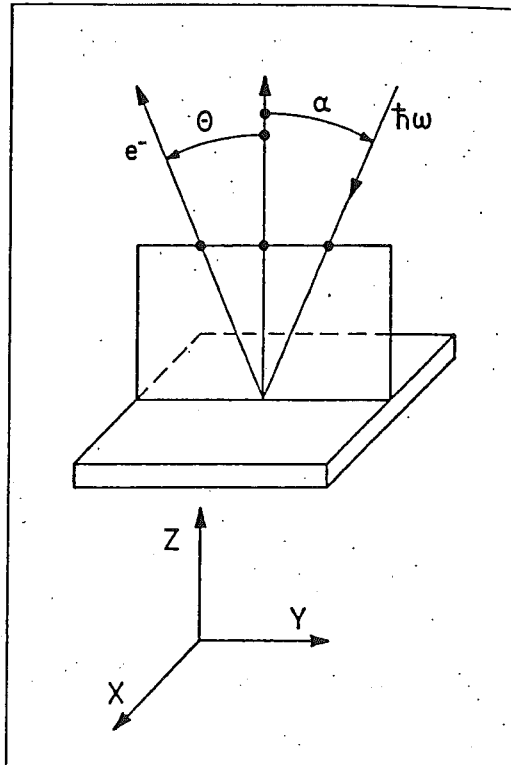


Abb.2.2.: Meßgeometrie bei UPS: Photonen der Energie $\hbar\omega$ treffen unter einem Winkel α auf die Oberfläche, lösen dort Photoelektronen aus, die unter einem Winkel θ die Probe verlassen [Gol 82].

II.1.2. Röntgen-Photoemissionsspektroskopie

Die XP-Spektroskopie ist von der physikalischen Beschreibung her identisch mit UPS, so daß hier auf eine erneute Herleitung verzichtet wird. Entsprechend der höheren Photonenenergien (ca. 1500 eV) werden allerdings bevorzugt Atomniveaus angeregt, während Valenzbandzustände nur schlecht detektiert werden können. Da die Photoelektronen aus Atomniveaus stammen sind sie zunächst nur elementspezifisch, d.h. es ist möglich mit Hilfe von XPS die Elementzusammensetzung eines Festkörpers zu bestimmen, diese Methode ist auch unter dem Namen ESCA bekannt.

Durch die Wechselwirkung der Atome in einem Festkörper untereinander kommt es zu energetischen Verschiebungen der Atomniveaus, die dann zu Energieverschiebungen in den XP-Spektren führen. Diese Verschiebungen nennt man auch chemical shifts, mit ihnen ist es möglich die chemische Umgebung eines Atoms näher zu bestimmen und mögliche Bindungsmodelle zu erstellen.

Neben diesen beiden Anwendungen von XPS, gibt es die Möglichkeit der Schichtdickenbestimmung, z.B. einer Adsorbatschicht. Nimmt man an, daß ein Adsorbat A auf einer Oberfläche, bestehend aus Atomen der Sorte B, adsorbiert, so kann aus der Abschirmung der XP-Emissionen von B auf die Schichtdicke von A geschlossen werden. Dazu genügt es die Energie der Photoelektronen zu kennen. Zu jeder kinetischen Energie eines, einen Festkörper verlassenden Elektrons, gibt es eine charakteristische Ausdringtiefe (Abb.2.3.), d.h. Elektronen der Energie E können nur eine Schicht der Dicke μ durchdringen. Dies ist unabhängig vom betrachteten Festkörper, wie Abb.2.3. zeigt. Unter Verwendung der Intensitätsabschattung und der typischen Ausdringtiefe μ der Elektronen ergibt sich die Schichtdicke d aus dem Gesetz:

$$I = I_0 \exp(- d / \mu)$$

Wobei I_0 die Intensität des Photopeaks von A ohne Bedeckung mit B ist und I die Intensität mit einer entsprechenden Bedeckung. Diese Schichtdickenbestimmung ist zwar mit Fehlern behaftet, gibt aber die Größenordnung der Schichtdicke.

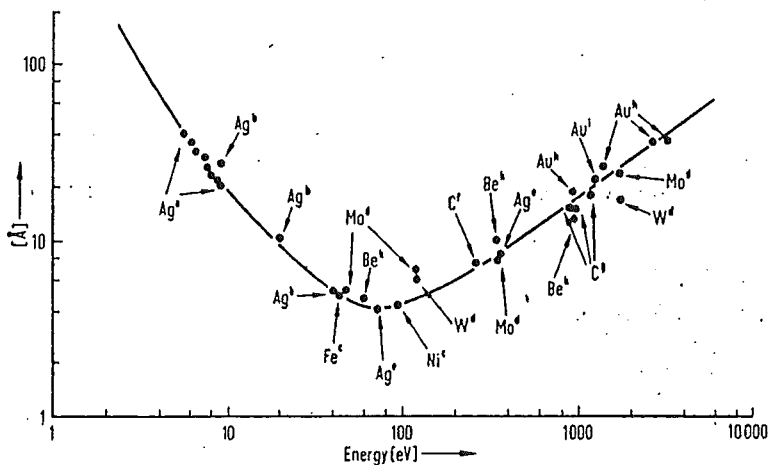


Abb.2.3.: Darstellung der mittleren freien Weglänge von Elektronen in verschiedenen Festkörpern als Funktion ihrer kinetischen Energie [Ert 74].

Experimentell wird die XP-Spektroskopie folgendermaßen realisiert:
 Eine Röntgenröhre erzeugt wahlweise Al- (1486.6 eV) bzw. Mg- (1253.6 eV) K_{α} -Strahlung. Die austretende K-Strahlung wird unter einem Einfallswinkel α auf die Probe gerichtet, wo sie Photoelektronen auslöst. Die wie bei UPS mit Hilfe eines Halkugelanalysators und eines Photomultipliers energieaufgelöst nachgewiesen werden. Hierbei war die Energieauflösung durch die Quelle bestimmt, da die Linienbreite nur 0.7 eV betrug.

II.1.3. Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie

EELS ist die Spektroskopie der Energieverluste von Elektronen, die an einer Oberfläche gestreut wurden. Dabei wird der gestreute Elektronenstrahl meist spekulär (Einfallswinkel = Ausfallswinkel) detektiert [Fin 85, Kuz 90, Hen 91]. Wobei der Energieverlust durch die Wechselwirkung der charakteristischen elektronischen Zustände der Oberfläche (Bandübergänge, Plasmonen, Excitonen,...) und dem gestreuten Elektron erzeugt werden.

Nach der Maxwell'schen Theorie gilt für den Leistungsverlust eines geladenen Teilchens [Kit 88]:

$$dW / dt = \underline{E} \cdot d\underline{D} / dt$$

Worin \underline{E} die elektrische Feldstärke und \underline{D} die dielektrische Erregung des Festkörpers sind. Unter der Annahme, daß es sich bei dem gestreuten Teilchen um ein Punktteilchen handelt, und daß sich der Kristall über eine dielektrische Funktion ϵ beschreiben läßt, so daß $\underline{D} = \epsilon \underline{E}$ gilt, ergibt sich:

$$dW / dt = \text{konst.} \cdot \text{Im}(1/\epsilon) |\underline{D}|^2$$

Damit ergibt sich, daß der Energieverlust umgekehrt proportional dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion ist. Diese Funktion ϵ enthält aber die schon oben erwähnten inneren Anregungen [Bre 89] des Festkörpers, d.h. sie stellt eine makroskopische Größe dar, die durch mikroskopische Eigenschaften des Festkörpers (Interbandübergänge, Excitonen, Plasmonen,...) bestimmt werden.

Experimentell wird dies hier so realisiert:

Eine Elektronenkanone erzeugt einen monochromatischen Elektronenstrahl mit einer Energieunschärfe von ca. 0.4 eV. Dieser wird auf die Oberfläche unter einem Winkel α gelenkt, an der es zu den eben besprochenen Verlusten kommt. Der gestreute Strahl wird dann unter einem Winkel θ (meist spekulär, d.h. $\alpha = \theta$) mit Hilfe eines Energieanalysators detektiert (hier wird dazu der Analysator des UP-Spektrometers verwendet).

II.1.4. Beugung niederenergetischer Elektronen

Bei der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) wird die Streuung von Elektronen an einer Kristalloberfläche untersucht. Dazu wird ein Elektronenstrahl konstanter Energie E auf die Kristalloberfläche gerichtet, an der dann die Beugung stattfindet und die gebeugten Elektronen dann z. B. mit einem Leuchtschirm detektiert werden [Hen 91, Zan 88, Pru 83]. Für die Amplitude in großer Entfernung von der Probe gilt die Fraunhofer-Näherung, d. h. daß es sich in großer Entfernung vom Streuzentrum um ebene Wellen handelt:

$$\underline{A} = \sum \underline{A}_i \exp(i \underline{k} \underline{r}_i)$$

Wobei die gesamte Amplitude \underline{A} der Wellenfront sich als Summe über die Teilwellen \underline{A}_i zusammensetzt. Hierbei ist \underline{k} der Streuvektor, der sich aus der Differenz des Anfangs- und Endimpulses des Elektrons ergibt (Abb.2.4.). Für die Intensität des Beugungsbildes gilt dann:

$$I = \sum A_i A_j \exp(i \underline{k} (\underline{r}_i - \underline{r}_j))$$

Um diesen Ausdruck weiter auswerten zu können benötigt man nun Näherungen oder sehr gute Computer. Hier soll nun die kinematische Näherung angesprochen werden. Dabei geht man davon aus, daß alle Streuer identisch sind und so alle Teilamplituden gleich sind. Damit ergibt sich, daß die Amplituden aus der Summe herausgezogen werden können und als Formfaktor F vor der Summe erscheinen:

$$I = F \sum \exp(i \underline{k} (\underline{r}_i - \underline{r}_j))$$

Die verbleibende Summe wird auch Gitterfaktor genannt. Dieser gibt analog zu den Lauebedingungen die Reflexpositionen im Beugungsbild. Um dieses einfach zu konstruieren, benutzt man die Ewaldkonstruktion (Abb.2.4.). Dabei wird ein Kreis mit dem Radius des Anfangsimpulses \underline{k}_i tangential an die Oberfläche angetragen. Zusätzlich werden die Stangen des reziproken Gitters der Oberfläche eingetragen, die sich aus den Punkten der Lauebedingungen ergeben, für den Fall, daß eine der Lauegleichungen wegfällt. Die Reflexpositionen ergeben sich somit aus den Schnittpunkten des Ewaldkreises mit den Stangen des reziproken Gitters.

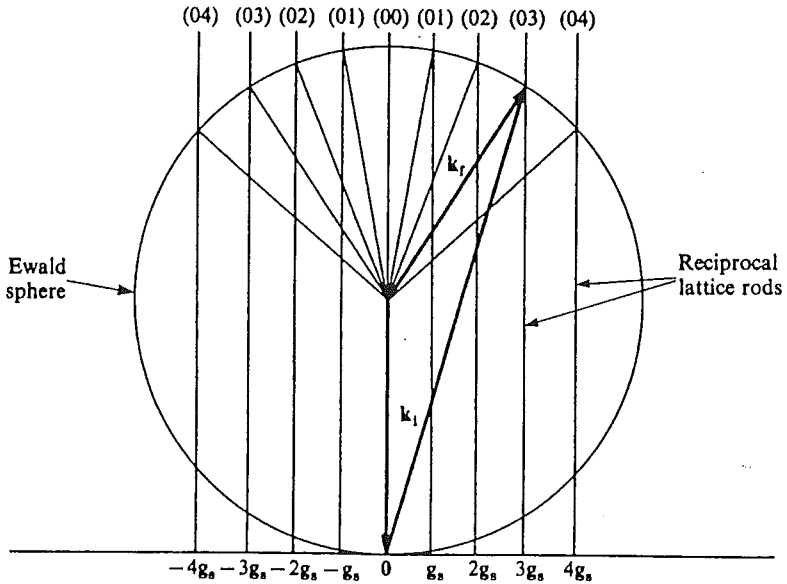


Abb.2.4.: Ewald-Konstruktion zur Erklärung der Entstehung des LEED-Beugungsbildes [Zan 88].

Bei Erhöhung der Energie E des Elektronenstrahles vergrößert sich die Ewaldkugel und somit werden in einem endlichen Raumwinkel mehr Reflexe sichtbar.

Um die Gitterkonstante einer Oberfläche zu bestimmen, kann man die LEED-Bilder dieser und einer Oberfläche mit bekannter Gitterkonstanten vergleichen. Wobei die Energien bei beiden LEED-Bildern gleich sein müssen. Aus dem Reflexabstand d_1 und der Gitterkonstanten a_1 des bekannten Gitters und dem Reflexabstand d_2 des gesuchten, kann die gesuchte Gitterkonstante a_2 bestimmt werden:

$$a_2 = a_1 \cdot d_1 / d_2$$

II.2. Wachstumsverhalten

Die Untersuchung des Wachstums von dünnen Schichten auf kristallinen Substraten ist ein wichtiges Teilgebiet der modernen Festkörperphysik; zumal es möglich ist dieses heute auf atomarer Ebene zu untersuchen [Hen 91]. Da in dieser Arbeit das Wachstum dünner Alkalihalogenidschichten untersucht wurde, sollen hier einige Grundlagen vorgestellt werden.

II.2.1. Grundlagen der Epitaxie

Für das Wachstum jeder neuen Kristallschicht ist es wichtig, daß es zu einer Keimbildung kommt. Dabei existiert für jedes System eine kritische Anzahl n von Atomen bzw. Molekülen, die einen Keim bilden. Bilden sich Cluster mit mehr als n Atomen so wächst der Kristall weiter, ansonsten wird der Cluster wieder zerstört. Hat die Keimbildung stattgefunden so beginnt das Wachstum, dabei kann es zu einem rein statistischen Wachstum eines amorphen Festkörpers kommen. Ist jedoch durch die Umgebung (z. B. die Unterlage auf der die Schicht aufwächst) eine bestimmte Orientierung vorgegeben, so führt dies meist zu einem geordneten Wachstum. Dabei unterscheidet man drei Wachstumsarten [Hen 91, Zan 88]:

1. Ideales Schicht auf Schicht Wachstum auch Frank van Merwe-Wachstum genannt. Hierbei wird der Kristall Atomlage für Atomlage aufgebaut, d.h. es bildet sich eine ideale Kristallstruktur aus.
2. Reines Inselwachstum oder Volmer-Weber-Wachstum. Hier bilden sich Inseln um die Anfangskeime und es beginnt ein dreidimensionales Wachstum. Somit ist so eine Schicht nicht zusammenhängend, es sei denn die Inseln wachsen zusammen.
3. Stransky-Krastanow-Wachstum. Dies ist eine Mischung aus den beiden zuvor vorgestellten Wachstumsarten. Dabei wächst zunächst eine geschlossene Schicht auf, die sich an die Unterlage anpaßt, danach setzt aber Inselwachstum ein.

Diese Wachstumsarten können mit XPS nachgewiesen werden. Dazu betrachtet man die Intensitätsvariation eines charakteristischen Substrat- und eines Adsorbatpeaks mit zunehmender Substratbedeckung durch das Adsorbat. Dabei gibt es unterschiedliche Intensitätsverläufe:

1. Im Fall des Schicht auf Schicht Wachstums ist der Intensitätsverlauf ein Polygonzug. Jeder Knick im Polygon zeigt an, daß eine weitere Lage geschlossen ist.
2. Im Fall des Inselwachstums ist ein exponentieller Verlauf zu erwarten.
3. Im Fall des Stransky-Krastanow-Wachstums ist zunächst ein linearer Verlauf zu erwarten, der dann in einen exponentiellen übergeht.

II.2.2. Aufladung einer Isolatorschicht

Wie schon Eingang erwähnt, treten bei der Untersuchung von Alkalihalogenidschichten Aufladungen auf. Ursache dafür ist, daß durch den Photoemissionsprozeß fortwährend Elektronen der Schicht entzogen werden, die erst durch Elektronen des Substrates durch Tunnelprozesse ersetzt werden müssen. Dabei werden besonders an Störstellen, die beim Wachstum der Schichten entstehen, Ladungsträger festgehalten. Um diese lokalisierten Ladungen zu neutralisieren, müssen aus dem Substrat Elektronen über sogenannte Hopping-Prozesse zu den betreffenden Stellen gelangen. Wird eine Isolatorschicht durch das Wachstum dicker, so fällt auch die Wahrscheinlichkeit p , daß ein solcher Hopping-Prozeß stattfindet [Mad 73]:

$$p = p_0 \exp(-z/d)$$

Darin ist z die Entfernung zu der Ladungsstelle und d eine charakteristische Sprungweite der Elektronen in diesem Material. Somit fällt mit zunehmender Schichtdicke die effektive Neutralisation ab und es kommt zu einer schichtdickenabhängigen Aufladung. Wird diese Aufladung zu groß, so gelangen die benötigten Elektronen mittels Feldionisation zu den Ladungsstellen, d.h. es kommt zu keiner weiteren Aufladung.

Außerdem ist die Hopping-Wahrscheinlichkeit über einen Boltzmannfaktor temperaturabhängig:

$$p = p_1 \exp(- E / kT)$$

Somit ist die Aufladung temperaturabhängig, da sich mit abnehmender Temperatur der Ladungsträgertransport verschlechtert.

Insgesamt kommt es also zu einer temperatur- und schichtdickenabhängigen Aufladung der Alkalihalogenidschichten.

II.3. Adsorption

Adsorptionsprozesse stehen im Brennpunkt des wissenschaftlichen Interesses [Kre 90, Zan 88]. Zum einen um grundlegende Erkenntnisse der Wechselwirkung Atom - Festkörper bzw. Molekül - Festkörper zu verstehen, zum anderen um die physikalisch relevanten Prozesse bei vielen technologischen Verfahren (z.B. der Katalyse) zu ergründen. Hier sollen die wesentlichen Grundlagen für die Gasadsorption an einer Festkörperoberfläche vorgestellt werden.

II.3.1. Wechselwirkung Gas - Festkörper

Zwischen einem Gasmolekül (oder Atom) und einer Festkörperoberfläche gibt es immer ein Wechselwirkungspotential, dieses kann rein repulsiv sein, so daß das Molekül nicht auf die Oberfläche gelangt. Meist handelt es sich aber um ein attraktives Potential, so daß das Molekül in einem Abstand r_e an der Oberfläche haften bleibt (Abb.2.5.).

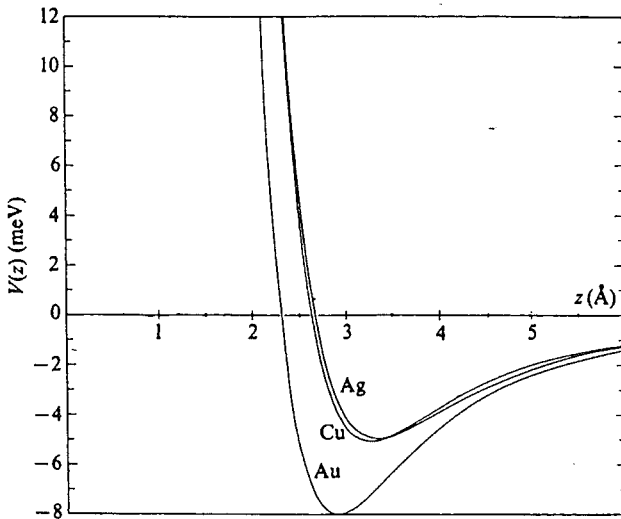


Abb.2.5.: Typischer Potentialverlauf für eine Physisorption [Zan 88].

Je nach Stärke der Bindung unterscheidet man die Adsorption in Physisorption und Chemisorption. Ist die Bindungsenergie kleiner als 1eV , so spricht man meist von Physisorption. Dabei handelt es sich meist um Van der Waals- oder Wasserstoffbrückenbindungen. Im Fall der Chemisorption sind kovalente oder ionische Bindungen beteiligt, was dann auch zu der höheren Bindungsenergie führt. Während die Chemisorption, durch die chemische Bindung des Adsorbates an das Substrat, ein häufig irreversibler Prozeß ist, handelt es sich bei der Physisorption im Allgemeinen um einen reversiblen Gleichgewichtsprozeß.

II.3.2. Adsorptionskinetik

Betrachtet man nur die Adsorption eines Moleküls an einer Festkörperoberfläche, so geschieht dies in einer Zeit t . Hingegen vergeht eine größere Zeitspanne $T > t$ bis die gesamte Oberfläche mit Molekülen bedeckt ist. Um dies quantitativ zu behandeln, wird die kinetische Gastheorie [Bre 89] benötigt. Dabei erweist es sich als nützlich nicht die Gesamtzahl der Adsorbatteilchen zu verwenden, sondern die Bedeckung θ einzuführen als den Anteil der besetzten zu den möglichen Adsorptionsplätzen:

$$\theta = \text{besetzte Adsorptionsplätze} / \text{mögliche Adsorptionsplätze}$$

Um die Kinetik von θ zu bestimmen bedient man sich einfacher Ratengleichungen [Hen 91, Zan 88]. Für die Änderung der Bedeckung mit der Zeit ist die Differenz aus einfallendem und ausfallendem Teilchenstrom verantwortlich:

$$d\theta / dt = j_{\text{ein}} - j_{\text{aus}}$$

Der einfallende Teilchenstrom auf die Oberfläche ist abhängig vom Gaspartialdruck des Adsorbates p und der Wahrscheinlichkeit s , daß ein Adsorbatteilchen an der Oberfläche haften bleibt (s wird auch Haftkoeffizient genannt):

$$j_{\text{ein}} = k_A s p$$

Worin k_A eine Konstante ist und s auch eine Funktion von θ sein kann. Auf der anderen Seite hängt der ausfallende Teilchenstrom von der Bedeckung ab, da nur Teilchen desorbieren können, die zuvor adsorbiert sind. Zudem wird eine Desorptionskonstante D eingeführt, in der alle weiteren funktionellen Abhängigkeiten des Desorptionsstroms von θ und T (Temperatur) stecken. Im einfachsten Fall gilt:

$$D = D_0 \exp(-E / kT)$$

So daß für den Desorptionsstrom insgesamt gilt:

$$j_{\text{aus}} = D(\theta, T) \theta$$

Insgesamt erhält man dann folgende Ratengleichung:

$$d\theta / dt = k_A s p - D \theta$$

Mit der prinzipiell die Adsorptionskinetik $\theta = \theta(t)$ berechnet werden kann. Unter den einfachsten Bedingungen ($s=\text{konst.}$, $k_A=\text{konst.}$, $D=\text{konst.}$) läßt sich die Lösung sofort angeben:

$$\theta = \theta_0 \{ 1 - \exp(- D t) \}$$

Wie in Abb.2.6. zu sehen ist.

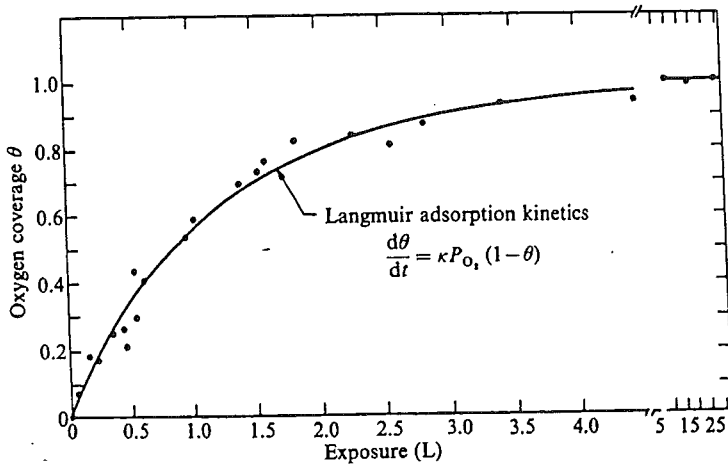


Abb.2.6.: Adsorptionskinetik des Langmuir-Modells. Dargestellt ist der Anstieg der Bedeckung mit zunehmendem Gasangebot [Zan 88].

Für kleine Bedeckungen ($\theta \ll 1$) kann die Desorption vernachlässigt werden und der Haftkoeffizient ist eine Konstante, da sich nur wenige Adsorbatteilchen auf der Oberfläche befinden und Wechselwirkungen unter den Molekülen vernachlässigt werden können.

$$d\theta / dt |_{\text{Anf}} = k_A s_0 p$$

Ist bereits die Sättigung θ_s erreicht, so verschwindet die zeitliche Ableitung der Bedeckung, und es gilt:

$$\theta_s D = k_A s(\theta_s) p$$

Beim Einsetzen der Desorption, d.h. wenn der Gaspartialdruck extrem vermindert wird ($p \approx 0$ mbar), gilt:

$$d\theta / dt |_{\text{Des}} = - D \theta$$

Nimmt man diese drei Gleichungen zusammen, so ergibt sich aus dem Quotienten der Anfangssteigungen der Adsorption und Desorption die Sättigungsbedeckung wie folgt:

$$d\theta/dt|_{\text{Anf}} / d\theta/dt|_{\text{Des}} = 1 / (1-\theta_s)$$

Mit dieser Gleichung kann also eine Sättigungsbedeckung abgeschätzt werden.

II.3.3. Isothermen

Beim Betrachten der Adsorptionskinetik gelangt man zu dem Ergebnis, daß zu jedem Druck und zu jeder Temperatur eine Sättigungsbedeckung existiert. Betrachtet man nun bei konstanter Temperatur das Verhalten der Sättigungsbedeckung als Funktion des Gaspartialdrucks, so erhält man eine Isotherme [Zan 88]. Entscheidend dafür ist, daß sich jeder Punkt der Isothermen im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, d. h., daß die Bedeckung gleich ihrem Sättigungswert ist. Somit ergibt sich aus der Ratengleichung:

$$s(\theta) p k_A = D(\theta) \theta$$

Zur weiteren Lösung dieser Gleichung benutzt man verschiedene Näherungen:

1.) Die Desorptionskonstante hängt nicht von θ ab, so daß Wechselwirkungen der Moleküle untereinander, die eine Desorption verzögern könnten, vernachlässigt werden.

a) Als weitere Annahme wird der Haftkoeffizient als konstant angesehen. Somit hat jedes Adsorbatteilchen die gleiche Haftwahrscheinlichkeit unabhängig von der Besetzung der Adsorptionsplätze. Mit diesen Annahmen ergibt sich die sogenannte Henry-Isotherme:

$$p = p_0 \theta$$

b) Wird hingegen die Annahme gemacht, daß der Haftkoeffizient linear mit der Bedeckung abnimmt:

$$s = s_0 (1-\theta)$$

so ergibt sich daraus die Langmuir-Isotherme:

$$p = p_1 \theta / (1-\theta)$$

2.) Betrachtet man nun den Einfluß der Wechselwirkung der Adsorbatteilchen untereinander, so erhält man eine von θ abhängige Desorptionskonstante:

$$D = D_0 \exp\{ - (E + W \theta) / kT \}$$

Darin ist W die Wechselwirkungsenergie zwischen benachbarten Adsorbateilchen. Unter Verwendung des Haftkoeffizienten aus 1.) b) ergibt sich die Fowler-Isotherme:

$$p = p_2 \frac{\theta}{(1-\theta)} \exp(-W\theta/kT)$$

In Abb.2.7. ist der Übergang von der reinen Langmuir-Isothermen zur Fowler-Isothermen dargestellt, wobei als Parameter die Wechselwirkungsenergie (hier mit Φ bezeichnet) erhöht wurde.

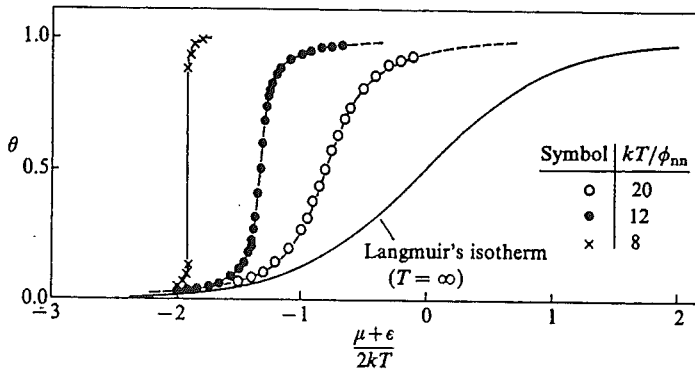


Abb.2.7.: Beispiele für Adsorptionsisothermen für verschieden starke Wechselwirkungen der Adteilchen (Φ) untereinander [Zan 88].

III. Experimenteller Aufbau

III.1. Die Vakuumanlage

Alle hier vorgestellten Messungen wurden in einer magnetfeldabgeschirmten Ultrahochvakuum-Edelstahlapparatur der Firma Leybold durchgeführt. Der Enddruck von 10^{-10} mbar nach zuvorigem Ausheizen wurde durch zwei unabhängige Pumpzweige erzeugt. Zum einen wurde mittels einer 360 l/sec Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe evakuiert, und zum anderen mit einer Ionengetterpumpe (240 l/sec) und einer mit flüssigem N_2 kühlbaren Titansublimationspumpe. Während des UPS-Betriebs wurde ein Druck von 10^{-8} mbar gehalten, bedingt durch das eindringende Helium aus der Gasentladungslampe.

Die zu untersuchenden Kristalle wurden auf schleußbare Kristallhalter befestigt, welche im UHV von einem Manipulator getragen wurden. Mit Hilfe dieses Manipulators war es möglich die vier verschiedenen Meßebenen anzufahren, sowie die Justierung der Probe für die jeweilige Meßmethode durchzuführen. Zusätzlich konnte die Probe am Manipulator mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Dabei wurden Temperaturen bis 106 K erreicht.

Die schon eben erwähnten Meßebenen sahen wie folgt aus:

Die unterste Ebene enthielt die differentiell über zwei Pumpstufen vorgepumpte Gasentladungslampe, eine Elektronenkanone mit einer Energieunschärfe von ca. 0.4 eV, sowie einen dreh- und kippbaren Halbkugelanalysator (Energieauflösung ca. 30 meV) mit einem Channeltron als Detektor. In der zweiten Ebene befand sich die Schleuse, welche zwei Kammern besaß. In der Vorkammer konnte die Probe auf 10^{-3} mbar evakuiert werden und in der Hauptschleuse auf 10^{-9} mbar. Danach konnte mit Hilfe eines Transferstabsystems die Probe durch ein Ventil zum Hauptrezipienten eingeschleust werden. Außerdem befanden sich in dieser Ebene die Salzverdampfer, welche mit einer Schwingquarzwage ausgestattet waren. Die Verdampfer bestanden aus Keramikröhrchen, welche das Verdampfungsmaterial

(NaCl bzw. KCl) enthielten, um die ein Wolframdraht gewickelt war. So konnte mittels Stromdurchgang die gewünschte Verdampfungsleistung erreicht werden. Die dritte Ebene enthielt zum einen die Röntgenröhre für das XP-Spektrometer, welche wahlweise Al- (1486.6 eV) oder Mg- (1253.6 eV) K-Strahlung erzeugte, sowie einen Halbkugelanalysator (Energieauflösung 10 meV) mit nachfolgendem Photomultiplier als Detektor. Zudem befand sich in dieser Ebene eine differentiell gepumpte Ionenkanone, die zum Sputtern der Proben verwendet wurde, sowie ein Quadrupolmassenspektrometer zur Gasanalyse und zur Bestimmung des Gaspartialdrucks bei den Adsorptions-Messungen. In der obersten MeBebene befand sich das optische LEED-System.

III.2. Probenpräparation

Als Substrat für die epitaktischen Schichten wurden Ge(100)-Kristalle benutzt. Diese wurden mit einer Diamantsäge aus einem Germanium-Einkristall geschnitten und mit Hilfe einer Laue-Kamera orientiert. Anschließend wurden die Kristalle mit 5 μm Körnung plangeläppt und in absteigender Folge mit Diamantpaste der Körnung 15 - 0.25 μm poliert. Schließlich wurden die Kristalle auf die Größe 10 x 10 mm gesägt und mit chemischen Lösungsmitteln gereinigt. Die so präparierten Kristalle wurden auf die bereits erwähnten Probenhalterklötzchen mit Tantalblechen befestigt. Diese Klötzchen wurden dann mit dem Kristall darauf innerhalb eines Tages ins UHV eingeschleust. Im UHV wurde die Präparation weitergeführt. Dazu wurde der Kristall zunächst mehrmals bis zur schwachen Rotglut geheizt. Danach wurde er einem 20 Minuten dauernden Argonionenbeschuß (800 eV) ausgesetzt. Nach dem Sputtern wurde der Kristall ausgeheilt. Der so präparierte Germaniumkristall zeigte im optischen LEED eine (2x1)-Rekonstruktion. Mit Hilfe von XPS konnten keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden.

Auf die so präparierte Ge(100)-Oberfläche wurde dann die NaCl-Schicht bei 150 K aufgedampft. Dazu wurde NaCl der Firma MERCK (NaCl krist. zur Analyse min. 99.5 %) verwendet. Diese Schichten zeigten nach einem Ausheilprozeß

ein klares (1x1)-LEED-Bild.

Die KCl-Schichten wurden auf die so präparierten NaCl-Schichten bei 150 K aufgedampft. Dazu wurde KCl der Firma MERCK (KCl krist. zur Analyse min. 99.5 %) verwendet. Die Präparation dieser Schichten, die mit Teil dieser Arbeit war, wird in IV.1. ausführlich diskutiert.

III.3. Adsorbate

In dieser Arbeit wurde die Adsorption von H_2O auf KCl untersucht. Dabei handelte es sich um H_2O der Firma MERCK (Wasser für die Chromatographie). Dieses wurde in eine evakuierte Metallflasche gepumpt und mit flüssigem Stickstoff eingefroren, so daß das Restgas mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe abgepumpt werden konnte. Die wieder aufgetaute Flasche wurde dann an das evakuierbare Gaszuleitungssystem der Apparatur angebaut. Der gewünschte Wasserpartialdruck in der Apparatur konnte über ein Leakventil eingestellt werden.

III.4. Temperaturmessung

Zur Bestimmung der Temperatur des Kristalls wurde ein temperaturabhängiger Widerstand (PT 100) verwendet. Dieser wurde in das Probenhalterklötzchen eingebaut, so daß er thermischen Kontakt mit der Rückseite des Germaniumkristalls hatte. Über diesen Widerstand konnte dann die Proben temperatur über ein Digitalmultimeter und den Meßrechner auf 0.1 K genau bestimmt werden. Mögliche Meßfehler durch eine Temperaturdifferenz zwischen der Salzoberfläche (deren Temperatur gesucht wird) und der Germaniumkristallrückseite, aber auch mögliche Zuleitungswiderstände konnten nach oben auf 1 K abgeschätzt werden. So daß die absoluten Temperaturwerte um maximal ein Kelvin abweichen können, aber die relativen Temperaturwerte auf 0.1 K genau sind.

III.5. Druckmessung

Zur Beschreibung der Wasseradsorption wird der angebotene Wasserpartialdruck benötigt. Dieser wurde hier auf zwei Arten bestimmt. Zum einen wurde der Gesamtdruck in der Apparatur, dieser ist bei den verwendeten Gasangeboten mindestens zu 99 % dem Wasserpartialdruck gleichzusetzen, mit Hilfe eines Ionisationsmanometers bestimmt, und zum anderen wurde der Wasserpartialdruck direkt mit dem Quadrupolmassenspektrometer bestimmt. Beide Meßmethoden ergaben in dem hier verwendeten Druckbereich gleiche Ergebnisse.

IV. Messungen

IV.1. Die Alkalihalogenidoberflächen

IV.1.1. Eigenschaften von KCl und NaCl

Die Alkalihalogenidoberflächen (KCl und NaCl) sind bisher kaum systematisch mit Hilfe der Photoemissionsspektroskopie bzw. LEED untersucht worden. Erste Arbeiten finden sich bei [Bro 70, Him 78, Bar 87]. Der Grund dafür liegt in der Eigenschaft der Isolatoren sich bei der Photoemissionsspektroskopie, durch den fortwährenden Entzug von Elektronen, aufzuladen. Diese Aufladung führt schließlich dazu, daß keine Spektroskopie durchgeführt werden kann. Um dieses Phänomen zu umgehen wurden hier [Bar 87, Sto 90, Föl 91] und bei [Kle 92] in Stuttgart dünne NaCl-Schichten auf Germanium verwendet. Bei diesen Schichten können UPS und LEED ohne Aufladungserscheinungen durchgeführt werden, da ein effektiver Ladungsausgleich aus dem Substrat durch Tunnelprozesse in die Salzschrift stattfindet. Somit ist es möglich dünne NaCl-Schichten auf Ge(100) zu untersuchen.

Bei KCl gelingt diese Methode auch, allerdings wachsen KCl-Schichten auf Ge(100), im Gegensatz zu den kristallinen NaCl-Schichten, nicht kristallin auf [Bar 87]; so daß mit diesen Schichten nur bedingt Aussagen über die Eigenschaften von KCl-Kristalloberflächen gemacht werden können. Um die KCl-Kristalloberfläche dennoch untersuchen zu können, wird in dieser Arbeit eine Methode vorgestellt, mit deren Hilfe es gelingt kristalline KCl-Schichten herzustellen. Dabei wird als Substrat eine auf Ge(100) aufgewachsene und ausgeheilte NaCl-Schicht verwendet.

Zunächst sollen hier einige schon bekannte Eigenschaften der Alkalihalogenide erwähnt werden. In Abb.4.1. ist sowohl die Bandstruktur von NaCl (links) [Pag 70] als auch von KCl (rechts) [Cic 66] dargestellt, wie sie mit Hilfe der APW-Methode [Ash 88] berechnet wurden. Bei diesen

Bandstrukturen fällt auf, daß die Valenzbänder nur eine geringe Dispersion (kleiner als 0.5 eV) aufweisen. Dies wird durch die hier vorgestellten Messungen unterstützt (Abschnitt IV.1.2.).

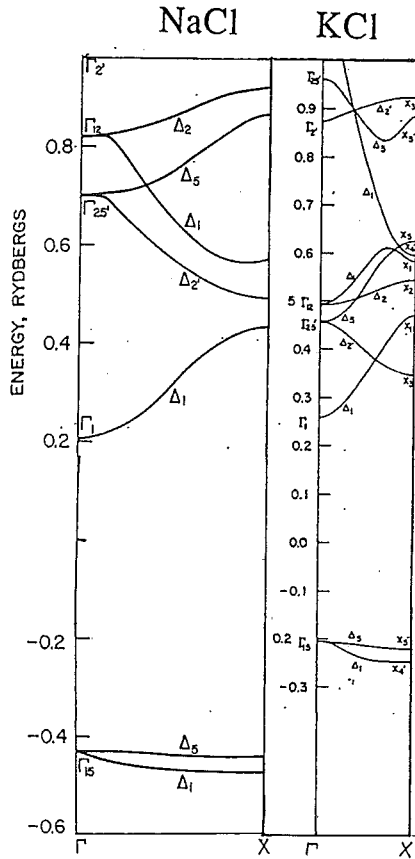


Abb.4.1.: Bandstrukturrechnung für NaCl (links) [Pag 70] und für KCl (rechts) [Cic 66], jeweils mit der APW-Methode bestimmt.

Zur Erläuterung der Entstehung der Bandstruktur von KCl dient Abb.4.2. die zeigt, wie bei Verringerung des Ionenabstandes a aus den Energieniveaus der Ionen die Bänder entstehen. Dabei entspricht der rechte Bildrand der Termfolge der freien Ionen und der linke dem eines freien Elektronengases in einem periodischen Potential. Bei einem Ionenabstand von $a = 5.9 \text{ au} = 0.629 \text{ nm}$ ergibt sich die KCl-Bandstruktur. Dabei fällt auf, daß die Termfolge der $K3p$ - und $Cl3s$ -Niveaus invertiert ist und daß das Valenzband im Wesentlichen aus dem $Cl3p$ -Niveau gebildet wird. Dieser letzte Punkt erklärt auch die schwache Banddispersion.

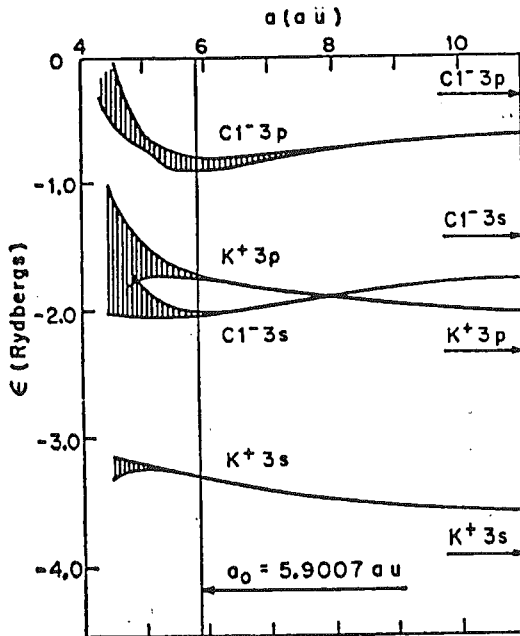


Abb.4.2.: Entstehung der KCl-Bandstruktur beim Zusammenführen der einzelnen Ionen. Der Abstand $5.9 \text{ au} = 0.629 \text{ nm}$ ist die KCl-Gitterkonstante [How 58].

In Abb.4.3. sind zwei Photoemissionsspektren von NaCl (oben) und KCl (unten) gezeigt. Dabei handelt es sich um auf Edelstahl-Substrat aufgedampfte Schichten [Pon 74]. Diese Spektren sind durchaus mit den hier untersuchten Spektren (Abschnitt IV.1.2.) vergleichbar. Dabei fällt auf, daß das KCl-Valenzband (rechte Bildhälfte) wesentlich schmäler als das NaCl-Valenzband ist, wobei letzteres zusätzlich noch aufgespalten ist.

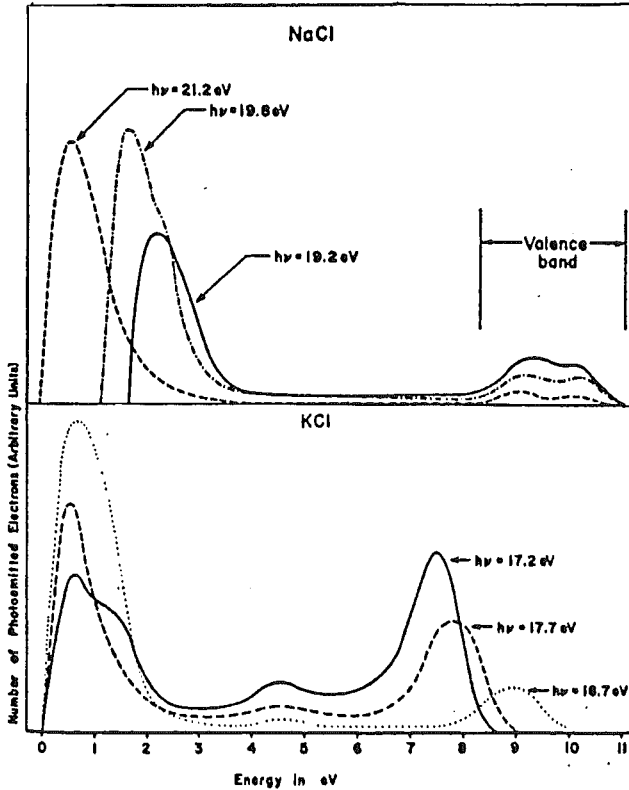


Abb.4.3.: UP-Spektren von NaCl- (oben) und KCl- (unten) Schichten, welche auf Edelstahl aufgedampft wurden [Pon 74].

IV.1.2. Beschreibung

Nach dem vorhergehenden Überblick sollen nun die Alkalihalogenidoberflächen, mit Hilfe der in dieser Arbeit verwendeten Meßmethoden, vorgestellt werden. Da die Photoemissionsspektroskopie eine zentrale Rolle hier einnimmt, sollen zunächst diese Spektren besprochen werden.

In Abb.4.4. ist das UP-Spektrum (HeI, 21.22 eV) einer NaCl-Schicht auf Ge(100) und in Abb.4.5. das einer KCl-Schicht, aufgedampft auf einer NaCl-Schicht, gezeigt. Beide Spektren wurden mit der gleichen Geometrie, Einfallswinkel 50° und senkrechter Detektorstellung, aufgenommen. Außerdem wurde der Kristall bei beiden Spektren auf ein negatives Potential gelegt, so daß die Einsatzkante mitgemessen wurde. An diese Einsatzkante schließt sich bei beiden Spektren ein extremer Intensitätsanstieg an (dessen Maximum aus Darstellungsgründen hier abgeschnitten ist), welcher auf die Produktion von Sekundärelektronen am Kristall zurückzuführen ist. Mit zunehmender kinetischer Energie der Elektronen (in den Spektren ist die Bindungsenergie bezogen auf die Ge-Valenzbandkante eingetragen) fällt die Sekundärelektronenintensität stark ab. Bei dem NaCl-Spektrum schließt sich ein Bereich mit zwei deutlichen Emissionen, bei -11.6 eV und -9.2 eV, an. Während bei dem KCl-Spektrum in diesem Bereich nur eine Emission bei -9.2 eV zu sehen ist. Diese Strukturen werden auf die Erzeugung "wahrer Sekundärer" zurückgeführt [Him 78], also auf eine Modulation der Sekundärelektronen durch die Leitungsbandzustandsdichte.

Die Zuordnung bei NaCl erfolgte bereits in [Föl 91] und ist auf das zweite Delta-Eins-Leitungsband (siehe Abb.4.1.) zurückzuführen. Auch bei KCl handelt es sich um dieses Leitungsband, das dort ein deutliches Maximum bei 8 eV (≈ 0.6 Rydberg) aufweist.

An diesen Sekundärelektronenbereich schließt sich in beiden Spektren eine deutliche, das Bild dominierende, Struktur an. Dabei handelt es sich um die Valenzbänder der beiden Alkalihalogenide. Das NaCl-Valenzband zeigt deutlich die bekannte Aufspaltung [Pag 70], während das KCl-Valenzband nicht aufgespalten ist. Diese fehlende Aufspaltung wird durch die höhere Symmetrie der isoelektronischen Ionen im KCl bestimmt. Die sich an die Valenzbänder anschließende flache Struktur wird durch die HeI-Satellitenlinien verursacht.

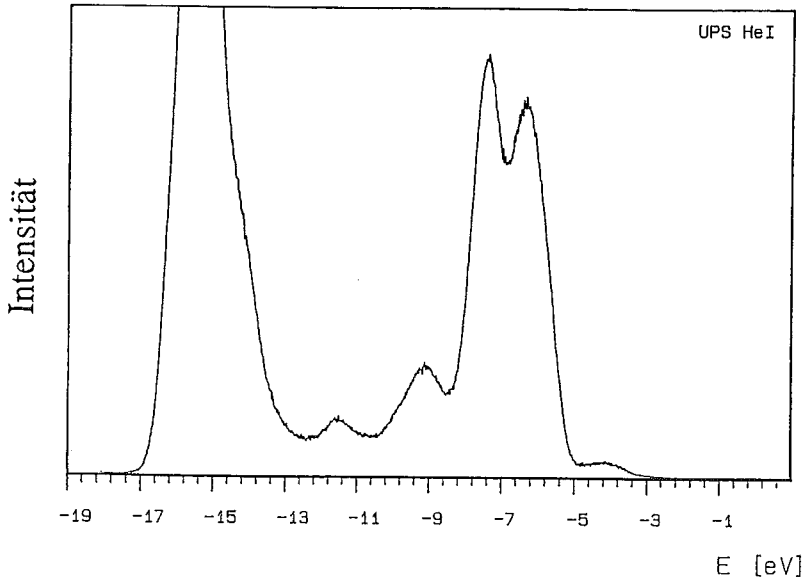


Abb.4.4.: Photoemissionsspektrum (HeI, 21.22 eV) einer auf Ge(100) aufgedampften NaCl-Schicht. Die Bindungsenergie ist in allen UP-Spektren auf die Ge-Valenzbandkante bezogen.

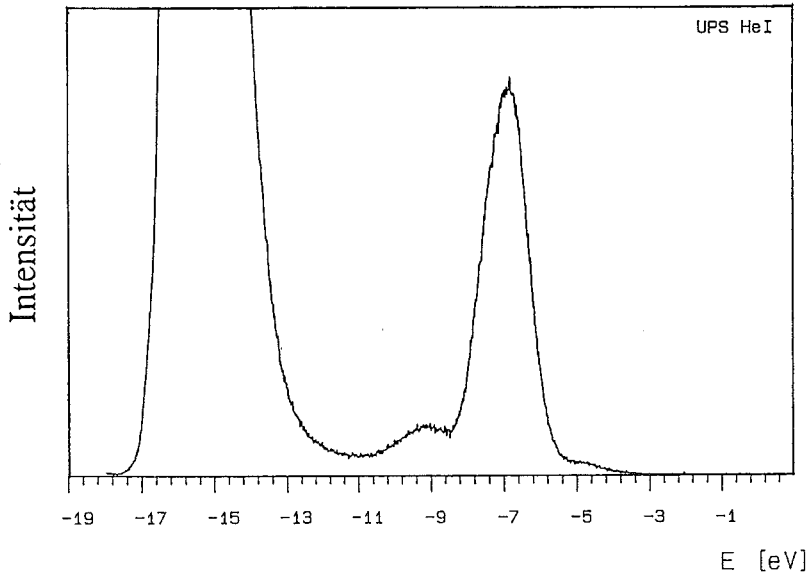


Abb.4.5.: Photoemissionsspektrum (HeI, 21.22 eV) einer, auf einer NaCl-Schicht aufgedampften KCl-Schicht.

In den folgenden Abbildungen sind die HeII (40.8 eV) UP-Spektren von NaCl (Abb.4.6.) und von KCl (Abb.4.7.) dargestellt. Dieser Spektralbereich bietet den Vorteil, daß keine Sekundärelektronen in dem betrachteten Energieintervall auftreten, und somit für die Untersuchung von Adsorbatzuständen geeignet ist (siehe Abschnitt IV.2.).

Betrachtet man nun das NaCl-Spektrum, so fällt auf, daß zunächst eine flache Emission bei -17 eV zu sehen ist. Diese ist auf das Cl3s-Atomniveau zurückzuführen. Daran schließt sich ein freier Bereich an. Erst bei -5.8 eV Bindungsenergie ist ein deutlicher Photopeak zu erkennen, der von der NaCl-Valenzbandstruktur stammt. Hierbei ist nur das schwächer gebundene Valenzband zu sehen, da die Anregungswahrscheinlichkeit des tieferen Bandes bei der höheren Energie (40.8 eV) geringer ist.

Bei KCl hingegen ist die Emission bei -17 eV viel stärker, was zurückzuführen ist auf den Beitrag des K3p-Niveaus, das ebenfalls bei dieser Energie liegt [Bro 70]. In der Mitte dieses Spektrums ist ein durch die HeII-Satellitenlinie (48.4 eV) erzeugte Struktur des K3p-Peaks zu sehen. Das Valenzband ist hier bei -6.7 eV sichtbar, d. h. daß das KCl-Valenzband bezogen auf die Germaniumvalenzbandoberkante stärker gebunden ist als das NaCl-Valenzband.

Auffallend beim Vergleich der HeI- und HeII-Spektren jeweils eines Alkalihalogenids ist, daß es zu keiner Energiedispersion kommt, obwohl durch die Variation der Anregungsenergie sich der senkrecht zur Oberfläche gerichtete Anteil des Photoelektronenimpulses ändert [Hsi 84, Hen 91]. Ebenso fehlt jedwede Energiedispersion bei der Variation des Ausfallwinkels der Photoelektronen, obwohl dabei der zur Oberfläche parallele Teil des Elektronenimpulses variiert wird. Dies ist in Abb.4.8. für eine NaCl- und in Abb.4.9. für eine KCl-Schicht gezeigt.

Diese Ergebnisse belegen also, daß das Valenzband von KCl und NaCl im Wesentlichen durch das atomare Cl3p-Niveau gebildet wird, das lediglich im Kristallfeld leicht aufweitet, d. h. die Elektronen im Salzvalenzband sind nicht delokalisiert, sondern ziemlich stark an das Cl-Ion gebunden.

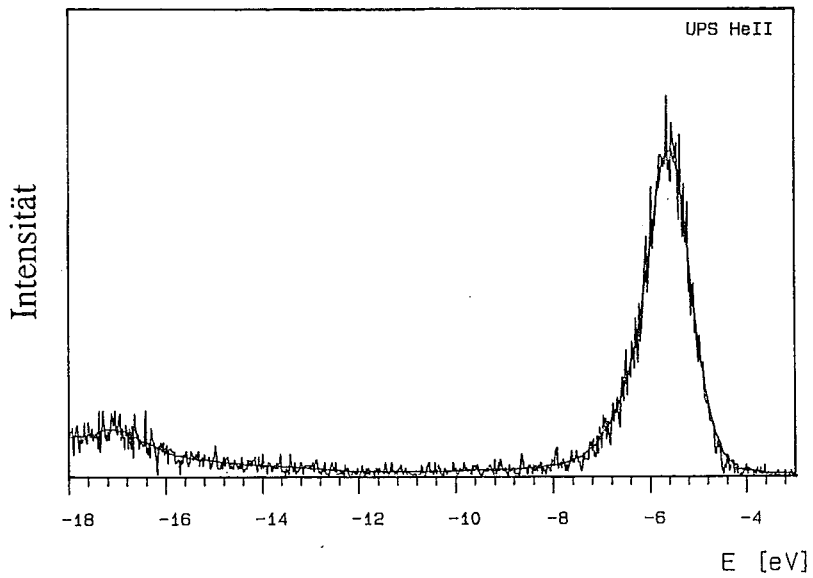


Abb.4.6.: Photoemissionsspektrum (HeII, 40.8 eV) einer NaCl-Schicht auf Ge(100).

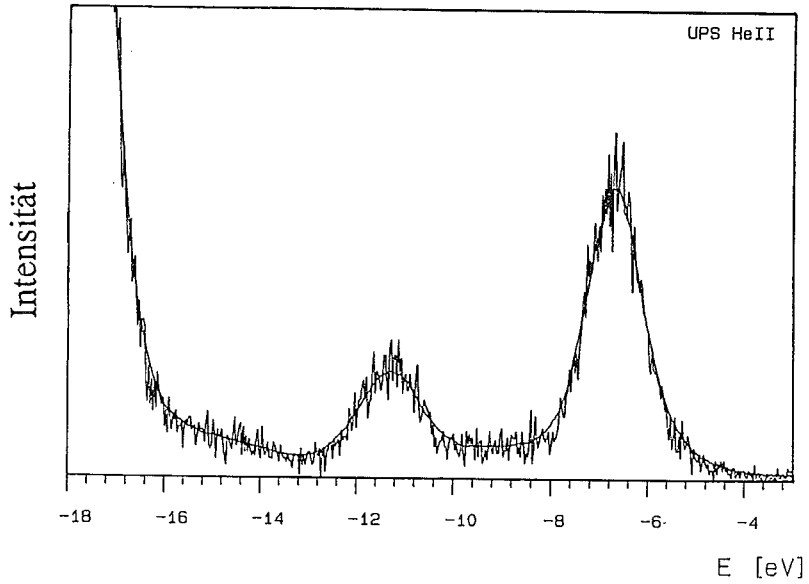


Abb.4.7.: Photoemissionsspektrum (HeII, 40.8 eV) einer auf einer NaCl-Schicht aufgedampften KCl-Schicht.

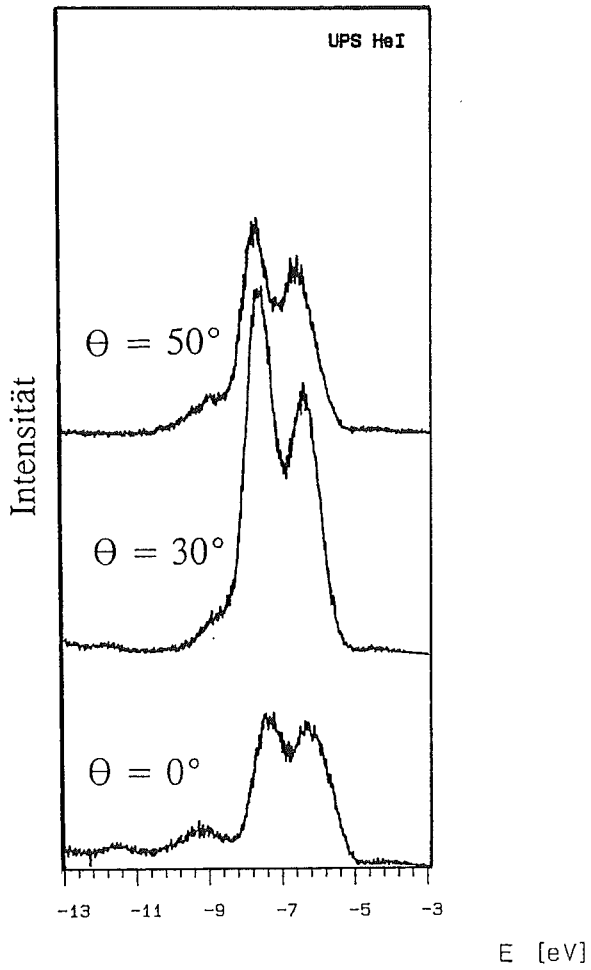


Abb.4.8.: Photoemissionsspektren (HeI, 20.22 eV) einer NaCl-Schicht auf Ge(100) für verschiedene Ausfallswinkel θ .

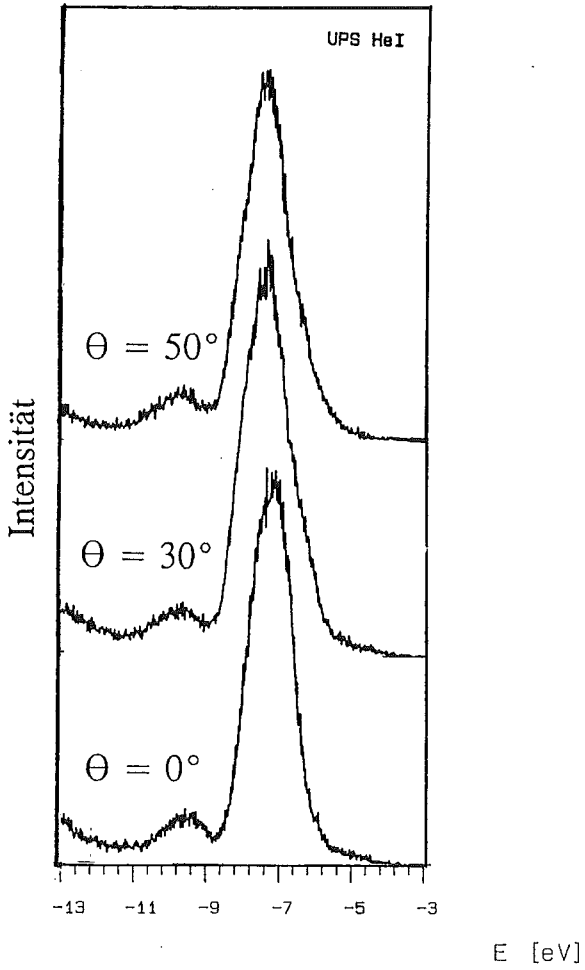


Abb.4.9.: Photoemissionsspektren (HeI, 20.22 eV) einer KCl-Schicht auf NaCl für verschiedene Ausfallswinkel θ .

Mit den folgenden XP-Spektren (Abb.4.10.) soll gezeigt werden, daß zum einen die stöchiometrische Zusammensetzung der Schichten erreicht wird, und daß diese Schichten geschlossen sind.

Im einzelnen ist in Abb.4.10. unten das AlK_{α} -XP-Spektrum einer reinen NaCl-Schicht auf Ge(100) gezeigt. Dabei treten von links nach rechts folgende Strukturen auf: Eine Cl-Auger-Struktur bei 182 eV gefolgt von einem stark ausgeprägten Na1s-Peaks bei 414 eV und einer Na-Auger-Struktur bei 990 eV. Bei höheren kinetischen Energien sind noch weitere Na- und Cl-Photopeaks zu erkennen.

Über diesem Spektrum schließt sich das AlK_{α} -XP-Spektrum einer KCl-Schicht auf NaCl an. Auch hier ist wieder die Cl-Auger-Struktur bei 182 eV zu sehen, gefolgt von der K-Auger-Struktur bei 251 eV. Der Na1s-Peak ist hier bereits vollständig abgeschirmt. Erst bei 1108 eV und 1190 eV sind die $K2s$ - und $K2p$ -Photopeaks sichtbar, gefolgt von den $Cl2s$ - und $Cl2p$ -Peaks. Zum Vergleich ist in Abb.4.10. oben ein MgK_{α} -Spektrum der gleichen KCl-Schicht dargestellt. Dabei ist gut zu erkennen, daß die Auger-Strukturen bei den gleichen kinetischen Energien bleiben, während die Photopeaks verschoben werden.

Neben der Photoemissionsspektroskopie wurde auch die Elektronenstreuung zur Untersuchung der Schichten herangezogen. Hier sollen die EEL-Spektren der beiden Schichten vorgestellt werden. Abb.4.11. zeigt das EEL-Spektrum einer NaCl-Schicht auf Ge(100) und Abb.4.12. ein entsprechendes Spektrum einer KCl-Schicht auf einer NaCl-Schicht. Beide Spektren wurden mit Elektronen einer kinetischen Energie von 40 eV spekulär ($\alpha = \theta = 30^\circ$) erzeugt, und sind vergleichbar mit denen der zugehörigen Einkristalle [Cre 66]. Der Verlauf der beiden Spektren ist sehr ähnlich. An den Peak der elastisch gestreuten Elektronen bei 0 eV, schließt sich der Bereich der Bandlücke an, in der keine Zustände sich befinden. Erst bei -8 eV Verlustenergie bei NaCl und -7.3 eV bei KCl schließt sich ein scharfer Verlustpeak eines Frenkel-Excitons an, gefolgt von der eigentlichen Bandkante, die sich bei NaCl bei -8.8 eV und bei KCl bei -7.9 eV befindet. Bei der KCl-Schicht ist bei -13.2 eV ein breiter Peak zu sehen, der in der Literatur [Cre 66, Roe 68] auf ein Plasmon zurückgeführt wird. Das entsprechende Plasmon bei NaCl befindet sich bei größeren Verlustenergien (hier nicht mehr sichtbar).

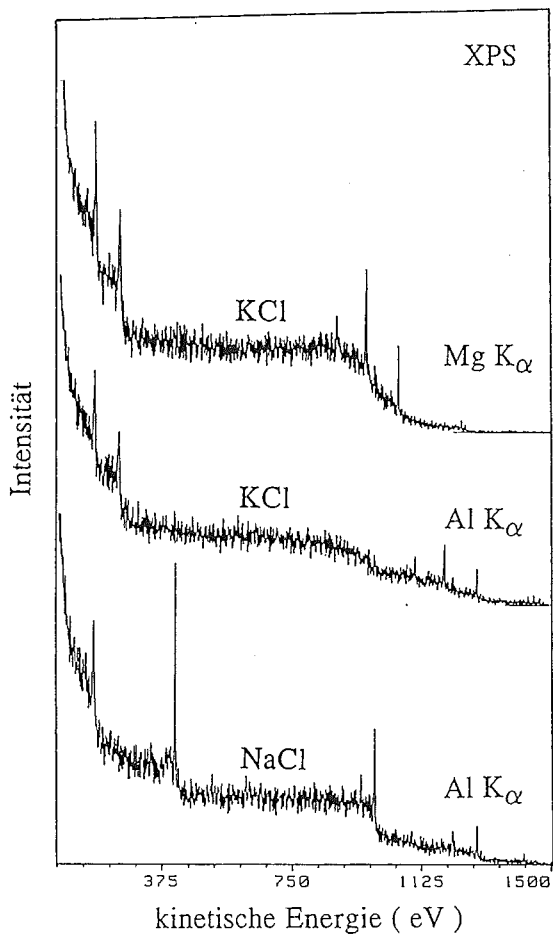


Abb.4.10.: XP-Spektren einer NaCl-Schicht auf Ge(100) und darüber einer KCl-Schicht auf dieser NaCl-Schicht, aufgenommen mit 1486.6 eV Photonenenergie. Darüber XP-Spektrum der gleichen KCl-Schicht mit 1253.6 eV Photonenenergie aufgenommen.

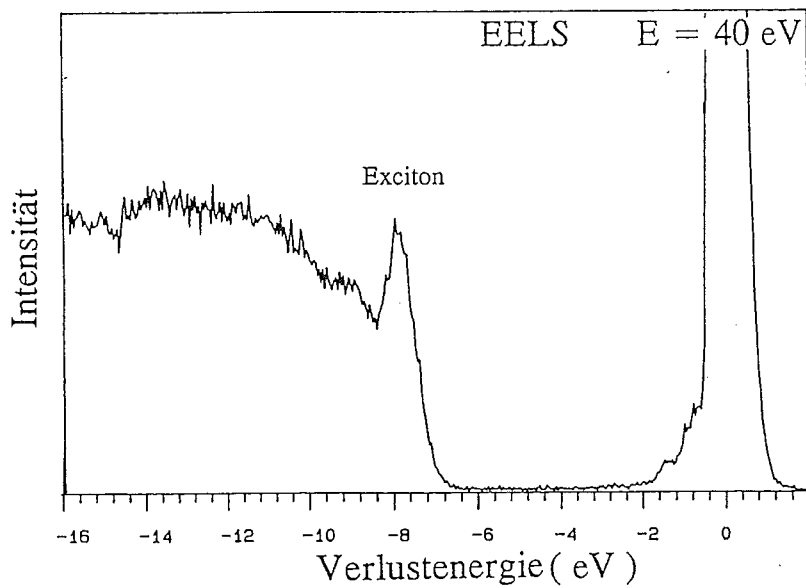


Abb.4.11.: EEL-Spektrum einer NaCl-Schicht auf Ge(100), aufgenommen mit 40 eV Elektronenenergie, spekulär 30°.

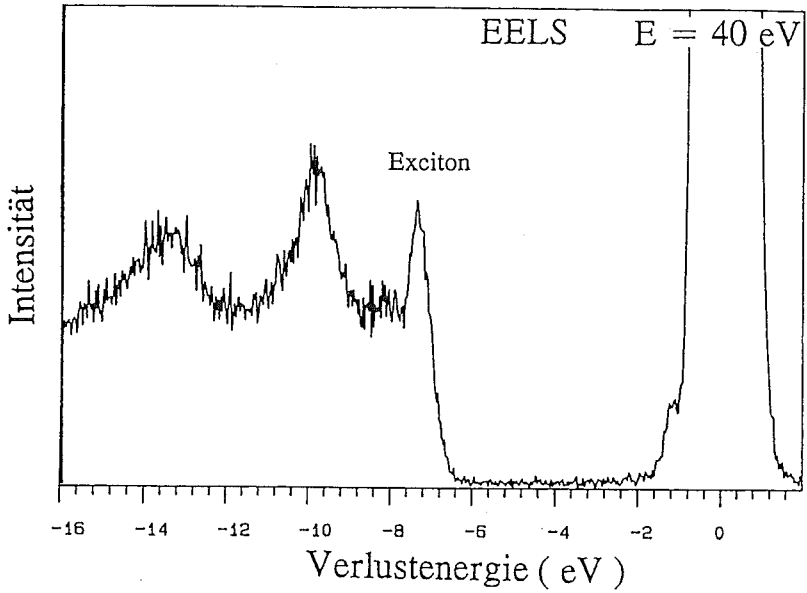


Abb.4.12.: EEL-Spektrum einer KCl-Schicht auf einer NaCl-Schicht, aufgenommen mit 40 eV Elektronenenergie, spekulär 30°.

Ein wesentliches Gütezeichen einer Salzschrift besteht darin, daß innerhalb der Bandlücke keine Verluststrukturen auftreten. Diese treten z.B. bei extremen Elektronenbeschuß der Schichten auf [Föl 91, Bö1 92]. Das verbleibende Rauschen ist somit auf an intrinsischen Defekten gestreute Elektronen zurückzuführen.

Zur Untersuchung der Kristallstruktur der Alkalihalogenidschichten wurde die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) verwendet. In Abb.4.13. ist das LEED-Bild einer auf Ge(100) aufgedampften und ausgeheilten NaCl-Schicht zu sehen. Es sind deutlich die Reflexe erster Ordnung zu erkennen. Abb.4.14. zeigt das LEED-Bild einer KCl-Schicht, die auf eine solche NaCl-Schicht aufgedampft und ausgeheilt wurde. Es wird beim Vergleich der beiden Bilder deutlich, daß beide Schichten in der $\langle 100 \rangle$ -Richtung aufgewachsen sind, daß aber die Reflexabstände bei der KCl-Schicht deutlich geringer sind als bei der NaCl-Schicht. Unter der Annahme, daß NaCl die eigene Gitterkonstante von 0.563 nm besitzt, ergibt sich aus dem Verhältnis der Reflexabstände für die KCl-Schicht eine Gitterkonstante von 0.63 nm. Dieser Wert ist zu vergleichen mit der Volumengitterkonstanten von KCl von 0.629 nm. Somit wachsen die KCl-Schichten auf den NaCl-Schichten in der $\langle 100 \rangle$ -Richtung mit eigener Gitterkonstante auf.

Wird auf eine wie oben präparierte KCl-Schicht wiederum NaCl aufgedampft, so ergibt sich das LEED-Bild in Abb.4.15. Aus dem Vergleich der Reflexabstände mit Abb.4.13. folgt, daß es sich hier wieder um die NaCl-Gitterkonstante handelt. Somit wachsen auch NaCl-Schichten auf den KCl-Schichten mit eigener Gitterkonstanten auf.

Insgesamt konnte also gezeigt werden, daß sowohl KCl auf einer NaCl-Schicht epitaktisch mit eigener Gitterkonstanten aufwächst, wie auch umgekehrt. Die hier betrachteten Schichten zeigen also bei allen verwendeten Meßmethoden die Eigenschaften ihrer Einkristalle.

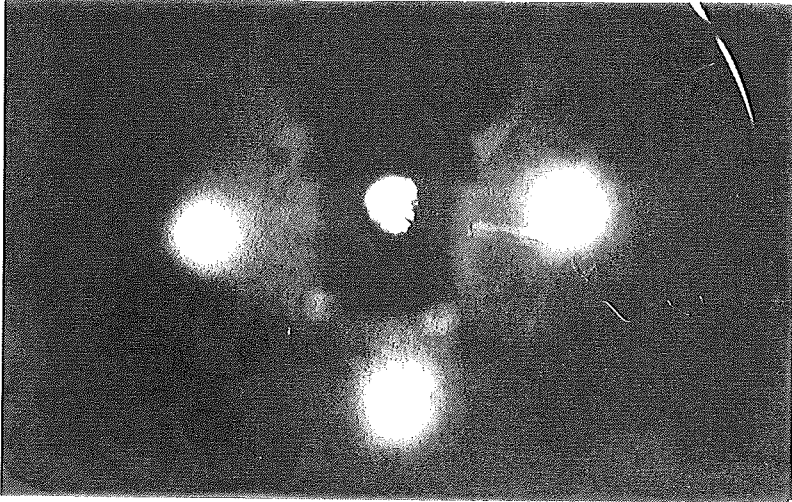


Abb.4.13.: LEED-Bild ($E = 32 \text{ eV}$) einer NaCl-Schicht auf Ge(100).

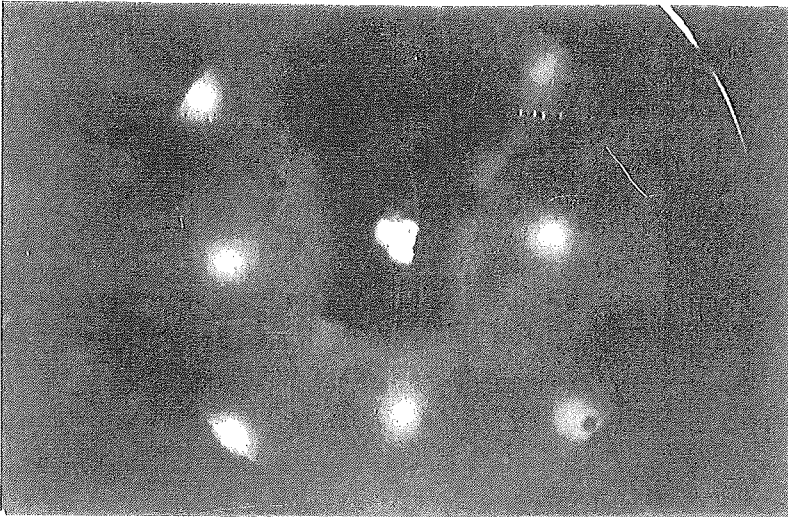


Abb.4.14.: LEED-Bild ($E = 32 \text{ eV}$) einer KCl-Schicht auf der NaCl-Schicht aus Abb.4.13.



Abb.4.15.: LEED-Bild ($E = 32 \text{ eV}$) einer NaCl-Schicht auf der KCl-Schicht aus Abb.4.14.

IV.1.3. Wachstum

Wie schon in vorhergehenden Arbeiten [Föl 87, Wac 91] gezeigt wurde, gelingt es dünne epitaktische NaCl-Schichten auf Ge(100) aufzudampfen. In Abb.4.16. ist eine Reihe UP-Spektren mit zunehmender Bedeckung des Germaniums mit NaCl aufgeführt. Bei dem untersten Spektrum handelt es sich um die reine Germanium-Oberfläche (siehe auch [Hsi 84]). Schon beim ersten Aufdampfschritt von ca. 20 % einer geschlossenen Lage ist deutlich ein Peak zu sehen, aus dem sich mit zunehmender Bedeckung das NaCl-Valenzband herausbildet. Aus der energetischen Lage des Peaks wird ersichtlich, daß es sich hierbei um das $C13p$ -Niveau handelt, das wie in IV.1.2. gezeigt wurde das Valenzband bildet. Des weiteren ist erkennbar, daß bereits bei einer Teilbedeckung unter einer geschlossenen Lage (ca. 0.6 ML) das Valenzband aufspaltet und seine Struktur erhält. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die NaCl-Schichten auf Ge(100) in Inseln aufwachsen, da nur so die Ausbildung der Bandstruktur so früh einsetzen kann. In Abb.4.17. ist die frühe Wachstumsphase von NaCl auf Ge(100) gezeigt. Dabei fällt auf, daß schon die ersten Prozente NaCl die energetische Position einnehmen, die das spätere Valenzband besitzt. Die Germaniumvalenzbandkante hingegen bleibt energetisch unbeeinflusst davon, d. h. es kommt zu keiner Bandverbiegung in diesem Bereich. Beim Aufdampfen von KCl auf Ge(100) ergibt sich ein ähnliches Bild im Bereich der Submonolagenbedeckung (Abb.4.18.).

Das Wachstum von KCl auf NaCl läßt sich nicht so einfach verfolgen, da in dem Energiebereich des KCl-Valenzbandes sich das NaCl-Valenzband befindet, so daß man beim Wachstum eine Überlagerung aus beiden Strukturen sieht (Abb.4.19.). Dabei wird deutlich, wie sich kontinuierlich das NaCl-Valenzband unter dem KCl-Valenzband verschwindet. Auch hier wird das Modell des Inselwachstums nahegelegt, da nur so die frühe Entstehung des Valenzbandes erklärbar ist.

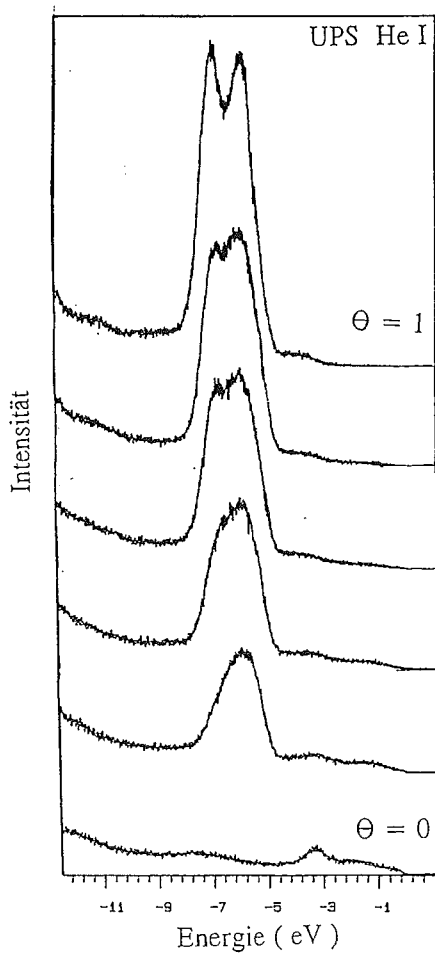


Abb.4.16.: UP-Spektren (HeI, 21.22 eV) der Entwicklung des NaCl-Valenzbandes mit zunehmender NaCl-Bedeckung der Ge(100)-Oberfläche.

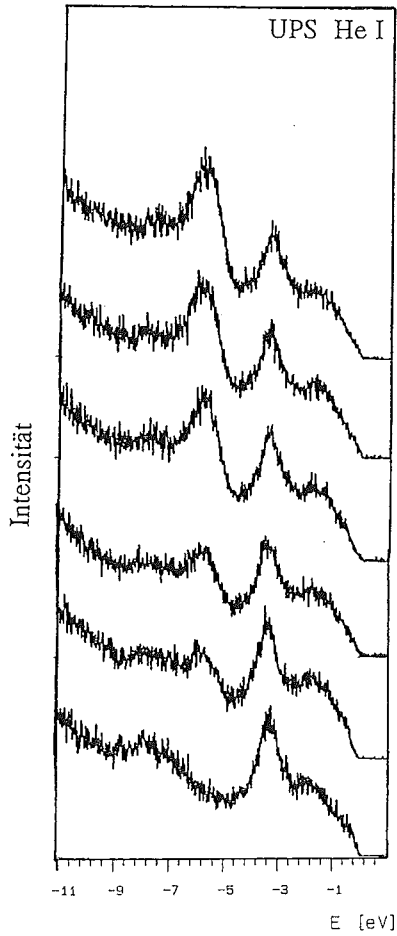


Abb.4.17.: UP-Spektren (HeI, 21.22 eV) der frühen Wachstumsphase von NaCl auf Ge(100). Die Aufdampfschritte entsprechen ca. 1 % einer Doppellage NaCl.

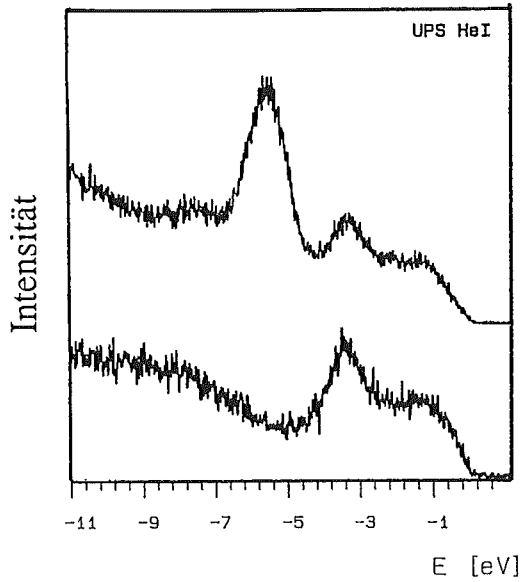


Abb.4.18.: UP-Spektren (HeI, 21.22 eV) der reinen Ge(100)-Oberfläche und darüber nach teilweiser KCl-Bedeckung. Die Verdampfungs-
menge entspricht der, der NaCl-Bedeckung in Abb.4.17. oben.

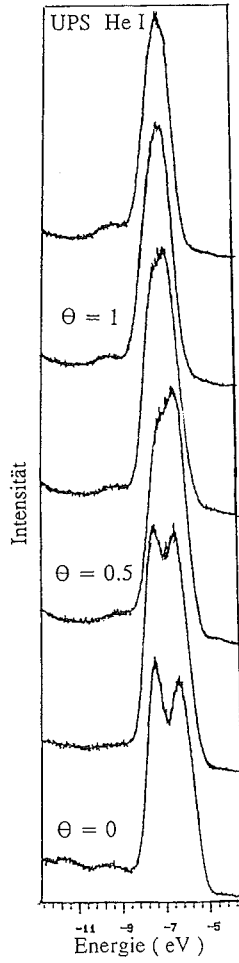


Abb.4.19.: UP-Spektren (HeI, 21.22 eV) mit zunehmender KCl-Bedeckung einer NaCl-Schicht.

Um das Wachstum im Detail zu untersuchen, wurde die XP-Spektroskopie eingesetzt. Dabei wurde nach jedem Aufdampfschritt ein Photopeak des Substrats und einer des Adsorbats aufgenommen. In Abb.4.20. ist eine Sequenz von XP-Spektren (AlK_{α} , 1486.6 eV) des Nals-Photopeaks mit steigender NaCl-Bedeckung dargestellt. Auffallend ist, daß es ab einer bestimmten Bedeckung (hier mit $\theta = 1$ bezeichnet) zu einer Verschiebung des Peaks mit weiterer Bedeckung zu geringerer kinetischer Energie kommt. Diese Verschiebung wurde schon von [Föl 91] als Aufladung der NaCl-Schicht mit zunehmender Schichtdicke erklärt, die durch den Photoemissionsprozeß ausgelöst wird.

Trägt man nun die Peakintensität gegen die Aufdampfzeit, die also einer NaCl-Bedeckung entspricht, auf, so erhält man Abb.4.21. Dabei sind deutlich Knickpunkte im Intensitätsverlauf des Substrat- als auch des Adsorbatpeaks zu sehen. Der Aufdampfschritt, der dem ersten Knickpunkt entspricht, wird als Bedeckung Eins ($\theta = 1$) bezeichnet. Nach [Föl 87] handelt es sich dabei um die erste geschlossene Doppellage NaCl auf Ge(100). Da gleichzeitig mit dem Aufdampfen die Frequenzänderung der Schwingquarzwaage aufgezeichnet wurde, konnten auch alle weiteren Schichten dieser Bedeckungseichung unterzogen werden.

Der weitere Wachstumsprozeß steht im Einklang mit dem Wachstumsmodell von [Föl 87], wonach nach der ersten Schicht, die als Doppellage aufwächst, die weiteren Schichten als Einzellage folgen. Experimentell wurde dies auch mit He-Atomstreuung bestätigt [Wac 91].

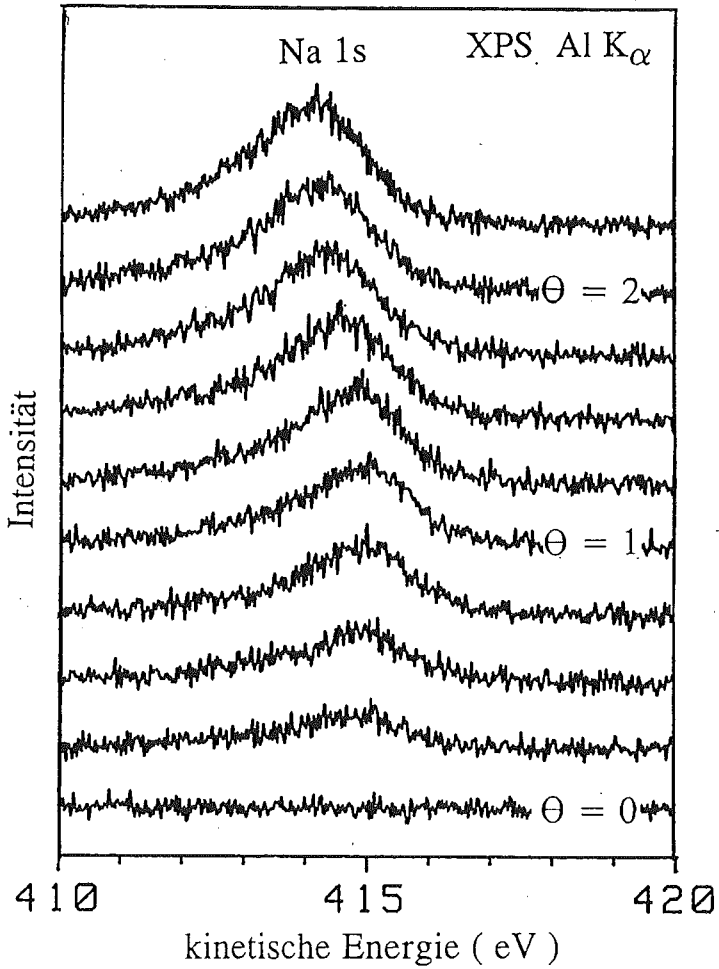


Abb.4.20.: XP-Spektren (AlK_{α} , 1486.6 eV) des Na1s-Photopeaks mit zunehmender NaCl-Bedeckung des Ge(100).

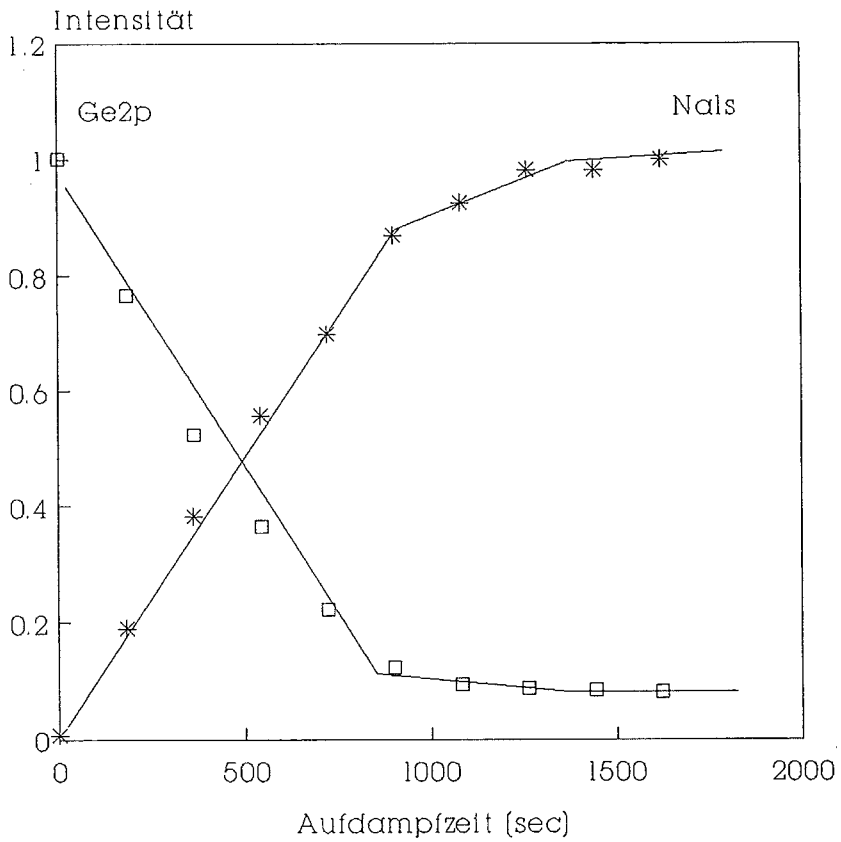


Abb.4.21.: Verlauf der XPS-Intensitäten des Na1s- und des Ge2p-Peaks, bei der NaCl-Epitaxie auf Ge(100).

Desweiteren soll hier das Wachstum einer KCl-Schicht, auf einer, auf Ge(100) aufgedampften und ausgeheilten, NaCl-Schicht, vorgestellt werden. In Abb.4.22. ist der K2p-Photopeak (erzeugt mit AlK_{α} -Strahlung) dargestellt mit zunehmender KCl-Bedeckung. Dabei fällt auf, daß der K2p-Peak keine energetische Verschiebung, wie der Na1s-Peak beim Wachstum erfährt.

Trägt man nun die XPS-Intensität des K2p- und des Na1s-Photopeaks gegen die Aufdampfzeit auf, so ergibt sich Abb.4.23. Auch hier sind deutliche, aber im Gegensatz zu Abb.4.21., äquidistante Knickpunkte im Intensitätsverlauf von Substrat- und Adsorbatemission zu erkennen. Der erste Punkt gibt wieder die Eichung für die erste geschlossene Lage KCl auf NaCl. Um nun die Schichtdicke dieser ersten KCl-Lage auf NaCl zu bestimmen, vergleicht man diese mit der ersten NaCl-Lage auf Ge(100), von der man mit Bestimmtheit weiß, daß es sich um eine NaCl-Doppellage handelt [Föl 87, Wac 91]. Dazu bestimmt man aus dem jeweiligen Intensitätsverhältnis vor und nach Aufdampfen der ersten Lage die Ausdringtiefe μ . Dabei wird bei der NaCl-Schicht die bekannte Schichtdicke eingesetzt und bei der KCl-Schicht die KCl-Gitterkonstante a_0 bzw. deren Hälfte:

	Schichtdicke	Ausdringtiefe
NaCl auf Ge(100)	$a_0 = 0.563 \text{ nm}$	$\mu = 0.25 \text{ nm}$
KCl auf NaCl	$a_0 = 0.629 \text{ nm}$	$\mu = 0.38 \text{ nm}$
KCl auf NaCl	$a_0 / 2$	$\mu = 0.19 \text{ nm}$

Fordert man nun, daß die Ausdringtiefe μ bei dem Na1s-Peak größer sein muß, da er eine größere kinetische Energie besitzt, als die beim Ge2p-Peak, so läßt dies nur zu, daß auch die erste KCl-Schicht eine Doppellage KCl ist.

Da die Knickpunkte alle in gleichen Zeitabständen auftreten, muß KCl auf NaCl Lage für Lage mit gleicher Schichtdicke aufwachsen. Die Kristallstruktur dieser Schichten wurde bereits in IV.1.2. vorgestellt.

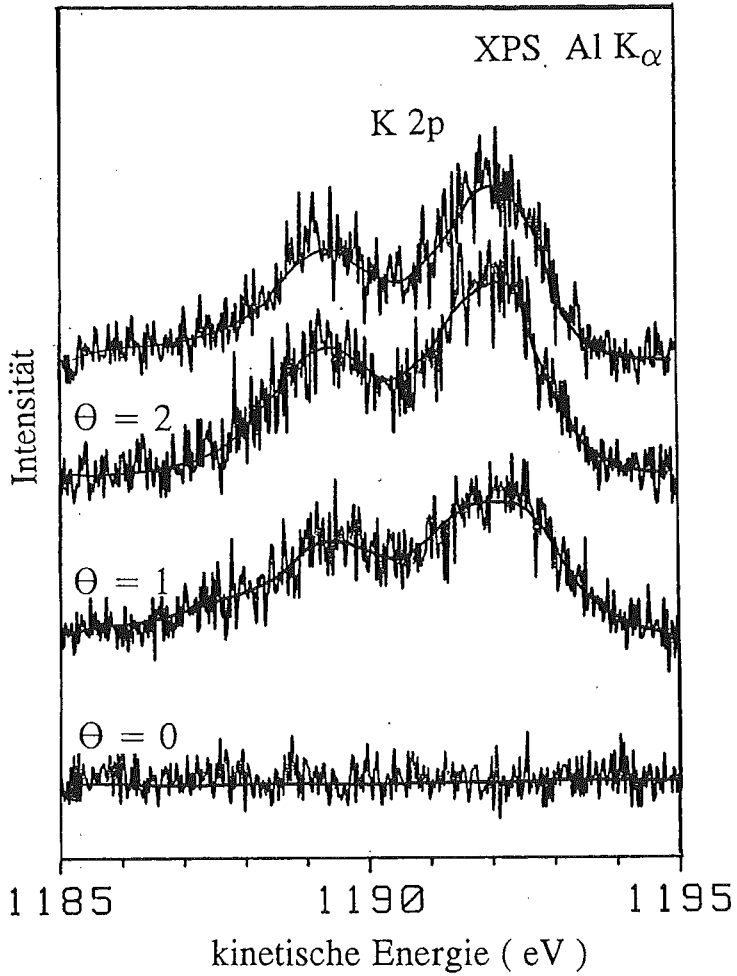


Abb.4.22.: XP-Spektrum (AlK_{α} , 1486.6 eV) des K2p-Photopeaks mit zunehmender KCl-Bedeckung der NaCl-Schicht.

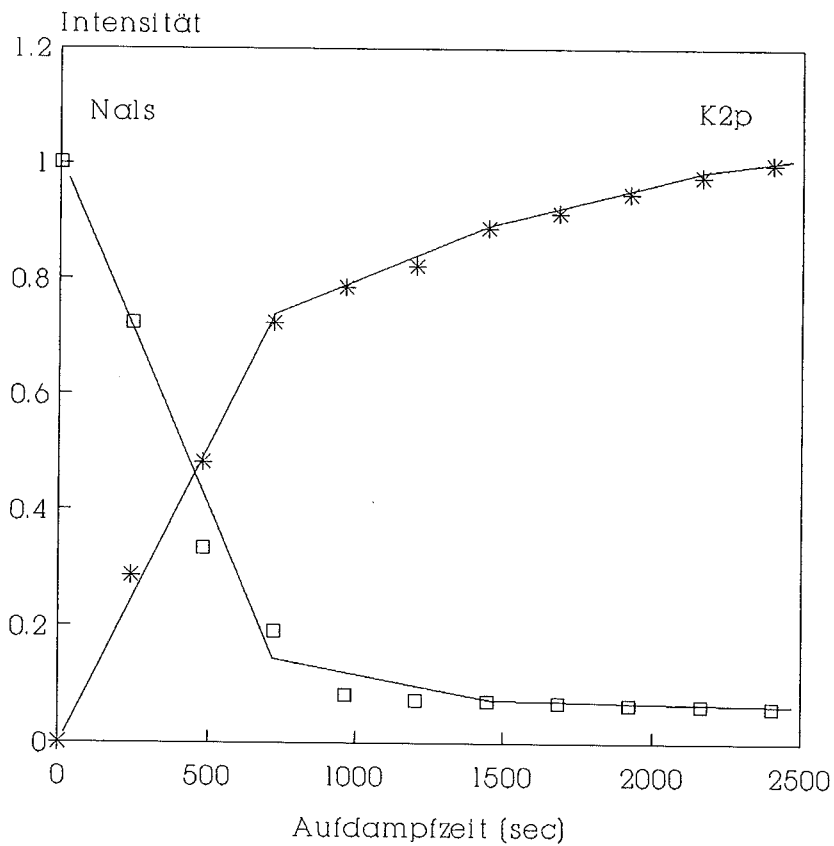


Abb.4.23.: Verlauf der XPS-Intensitäten des K2p- und des Na1s-Photopeaks, bei der KCl-Epitaxie auf NaCl.

Bedampft man eine wie zuvor präparierte KCl-Schicht wiederum mit NaCl, so erhält man das NaCl-LEED-Bild, mit der für NaCl typischen Gitterkonstanten (siehe IV.4.2.). In Abb.4.24. ist der Intensitätsverlauf des Na1s- und des K2p-Photopeaks mit zunehmender Aufdampfzeit, beim Bedampfen einer KCl-Schicht mit NaCl, gezeigt. Wieder sind äquidistante Knickstellen im Intensitätsverlauf zu erkennen. Auffallend ist auch, daß der K2p-Peak aufgrund seiner hohen kinetischen Energie (1190 eV) kaum abgeschirmt wird. Führt man für die Schichtdicke eine ähnliche Betrachtung durch, wie bei der KCl-Epitaxie auf NaCl, so erhält man hier, daß NaCl in Einfachlagen aufwächst. Dies wird zusätzlich unterstützt dadurch, daß hier die Aufdampfzeit und die Frequenzänderung der Schwingquarzwage beim Aufdampfen der ersten Lage nur halb so groß sind, wie bei der NaCl-Epitaxie auf Ge(100). Da hier wieder äquidistante Knickpunkte vorliegen, wächst NaCl auf KCl Lage für Lage in Einfachlagen auf.

Wie schon Eingangs erwähnt gelingt es nicht kristalline KCl-Schichten auf Ge(100) aufzudampfen. Eine auf Ge(100) aufgebrachte KCl-Schicht weist kein LEED-Bild auf. Untersucht man nun das Wachstum von KCl auf Ge(100), so erhält man Abb.4.25. Hier sind keine Knickpunkte im Intensitätsverlauf der Substrat- und Adsorbatemissionen eindeutig zu erkennen. Allerdings zeigen beide Photopeaks einen exponentiellen Anstieg (bzw. Abfall) der Intensität. Vergleicht man den Intensitätsanstieg des K2p-Photopeaks hier mit dem, bei der KCl-Epitaxie auf NaCl, so müßte eine Schicht der Dicke von mindestens zwei Doppellagen aufgewachsen sein. Andererseits ist die Abschattung der Ge2p-Emission so schwach, wie sie bei einer halben Lage NaCl auf Ge(100) wäre. Dies läßt nur die Deutung zu, daß hier dreidimensionale KCl-Inseln aufwachsen und Ge-Bereiche unbedeckt oder nur schwach bedeckt werden.

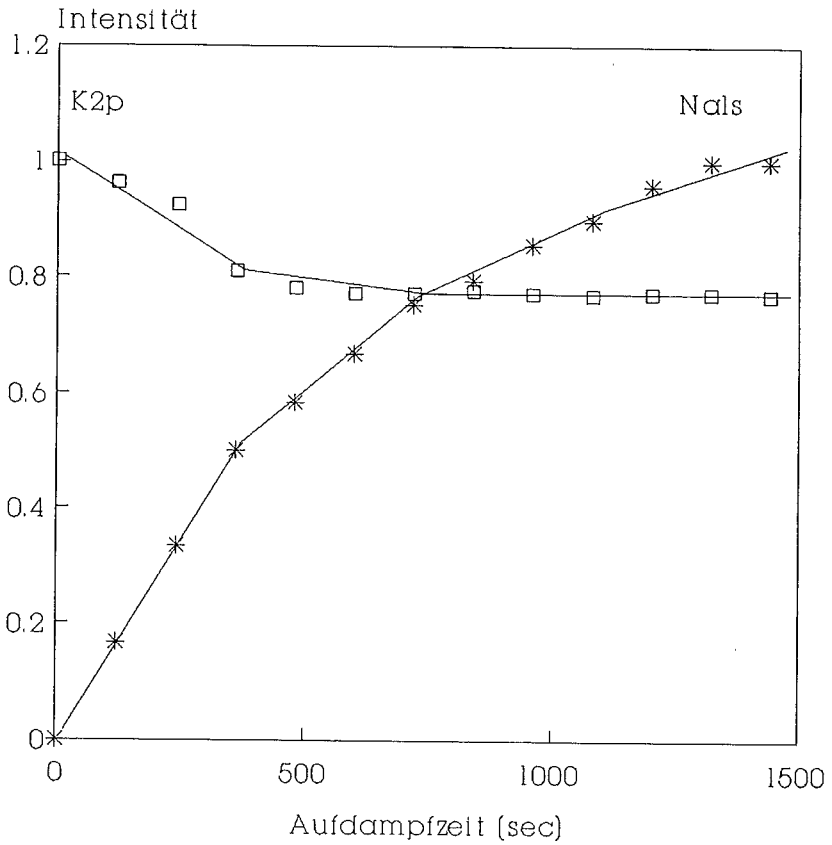


Abb.4.24.: Verlauf der XPS-Intensitäten des Na1s- und des K2p-Photopeaks, beim Wachstum einer NaCl-Schicht auf einer KCl-Schicht.

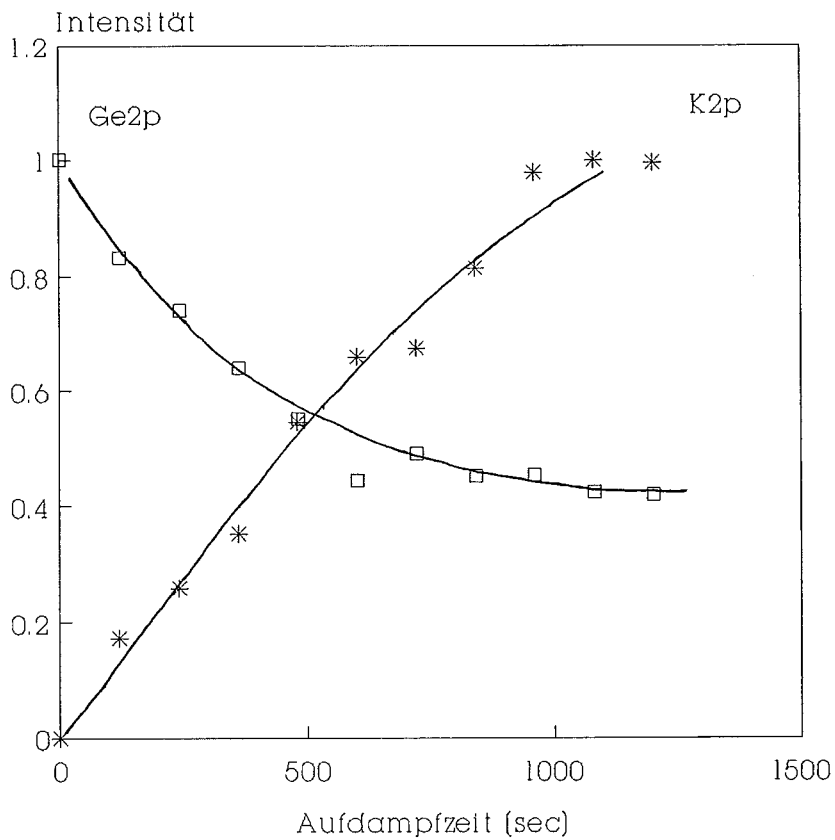


Abb.4.25.: Verlauf der XPS-Intensitäten des K2p- und des Ge2p-Photopeaks, beim Wachstum einer nichtkristallinen KCl-Schicht auf Ge(100).

IV.1.4. Aufladung

Wie schon einführend erwähnt wurde kommt es bei der Untersuchung von Isolatoren mit Elektronen (UPS, LEED) zu Aufladungserscheinungen [Wei 71, Tok 68]. Dieses Phänomen erzwingt die Verwendung dünner Alkalihalogenidschichten auf einem leitenden (z.B. Ge(100)) Substrat. Wie aber in Kapitel II. gezeigt wurde, sind auch dünne Isolatorschichten nicht vollständig aufladungsfrei, sondern gleichen die Aufladung nur bedingt aus, je nach Schichtdicke und Temperatur. Somit soll hier gezeigt werden inwieweit dies bei den verwendeten Schichten zutrifft.

In Abb.4.26. ist die energetische Lage des Na1s-Peaks im XP-Spektrum (AlK_{α} , 1486.6 eV) bei zunehmender NaCl-Schichtdicke auf Ge(100) zu sehen. Dabei wird deutlich, daß der Na1s-Peak mit zunehmender Schichtdicke eine energetische Verschiebung erfährt, die einen exponentiell abfallenden Verlauf besitzt. Dies steht im Einklang mit dem in II.2.2. entwickelten Modell der Aufladung einer Isolatorschicht. Dieses Verhalten wurde bereits von [Föl 91] untersucht.

Im Fall der epitaktischen KCl-Schichten auf NaCl ist kaum eine schichtdickenabhängige Aufladung zu erkennen (Abb.4.27.). Dies wird zum einen dadurch bedingt, daß die KCl-Schicht bereits auf einem Isolator (NaCl) aufwächst. Denn betrachtet man nochmals Abb.4.26. so fällt auf, daß bereits in den ersten Lagen die größte Aufladung stattfindet, so daß die zusätzlich aufgedampfte KCl-Schicht nur noch eine geringe Aufladung erfährt. Zudem ist die Durchbruchfeldstärke bei KCl, bedingt durch die kleinere Bandlücke, geringer als bei NaCl, so daß auch bei geringerer Schichtdicke die Sättigung der Aufladung eintritt. Dieses zusammen kann die schwache Aufladung der KCl-Schichten bestimmen.

Somit konnte im Fall der NaCl-Schichten gezeigt werden, daß es zu einer schichtdickenabhängigen Aufladung kommt, entsprechend dem hier vorgestellten Modell.

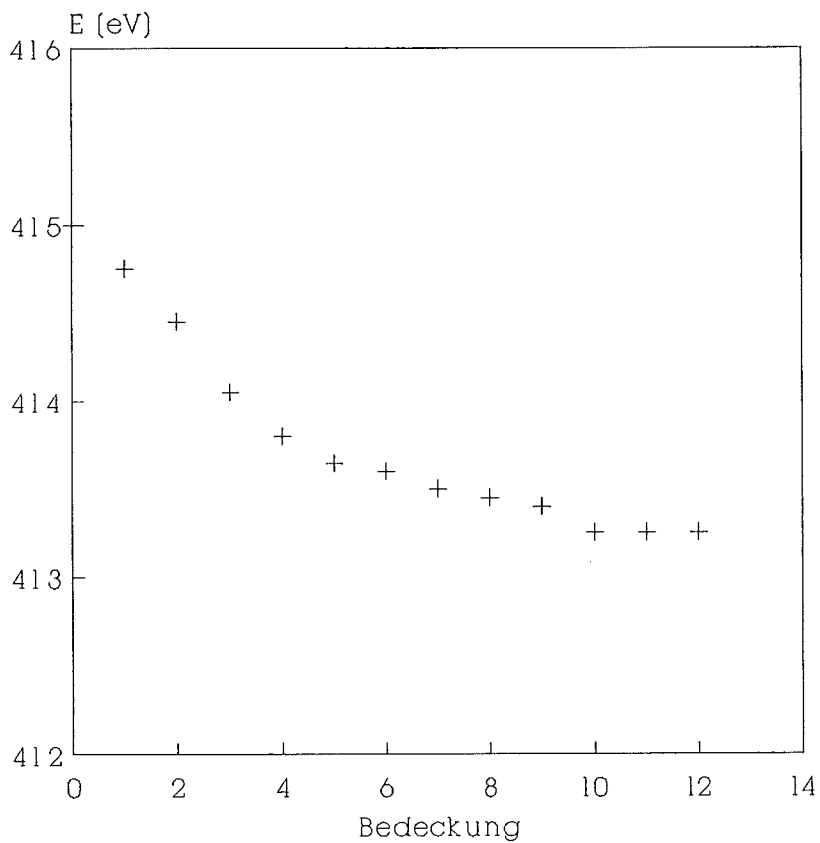


Abb.4.26.: Energetische Lage des Na1s-Photopeaks (XPS AlK_{α}) mit zunehmender NaCl-Schichtdicke auf Ge(100).

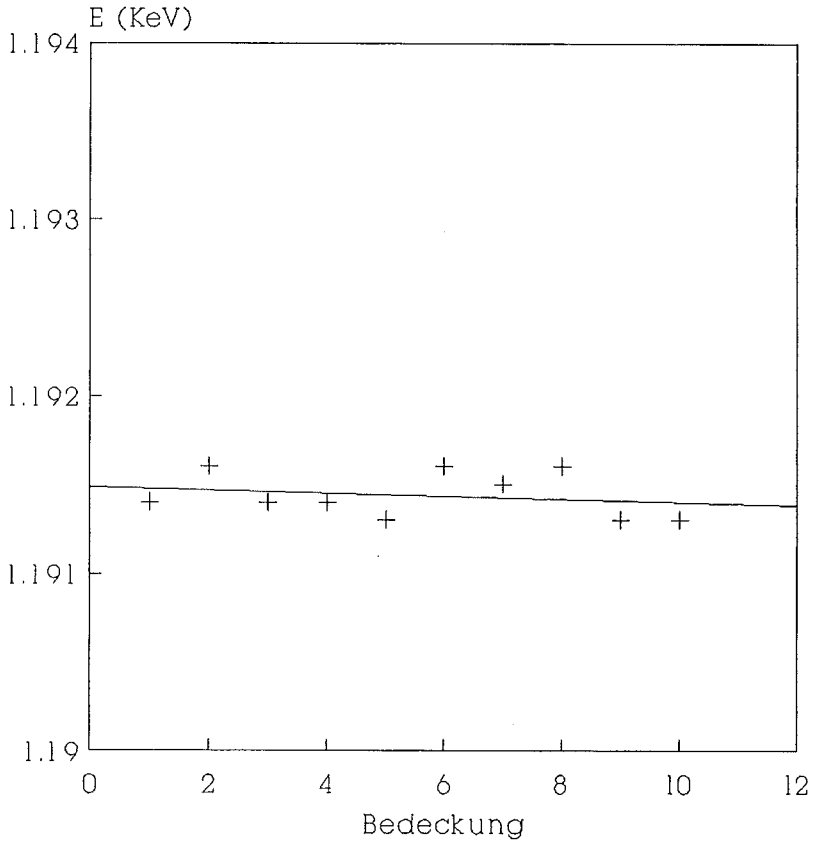


Abb.4.27.: Energetische Lage des K2p-Photopeaks (XPS AlK_α) mit zunehmender KCl-Schichtdicke auf NaCl.

Die temperaturabhängige Aufladung der Schichten wurde mit UPS untersucht, da so bei einer längeren Bestrahlungsdauer (bedingt durch den Kühlprozeß) Störungen der Schicht durch Photodesorption vermieden werden. Dabei wurde die energetische Lage des KCl-Valenzbandes im UP-Spektrum bei fallender Temperatur aufgenommen und in Abb.4.28. dargestellt. Dabei wird deutlich, daß das Valenzband zu höheren Bindungsenergien mit fallender Temperatur verschoben wird, d. h., daß es zu einer temperaturabhängigen Aufladung der Schicht kommt. Dies läßt sich durch die Temperaturabhängigkeit der Tunnelprozesse erklären, deren Wahrscheinlichkeit bei fallender Temperatur abnimmt, so daß es zu einer Aufladung der Schicht kommt.

Insgesamt ist also gezeigt worden, daß dünne Alkalihalogenidschichten eine schichtdicken- und temperaturabhängige Aufladung bei der Photoemission erfahren. Betrachtet man aber eine Schicht bekannter Dicke und untersucht diese in einem kleinen Temperaturintervall, so ist eine aufladungsfreie Photoemissionsspektroskopie möglich.

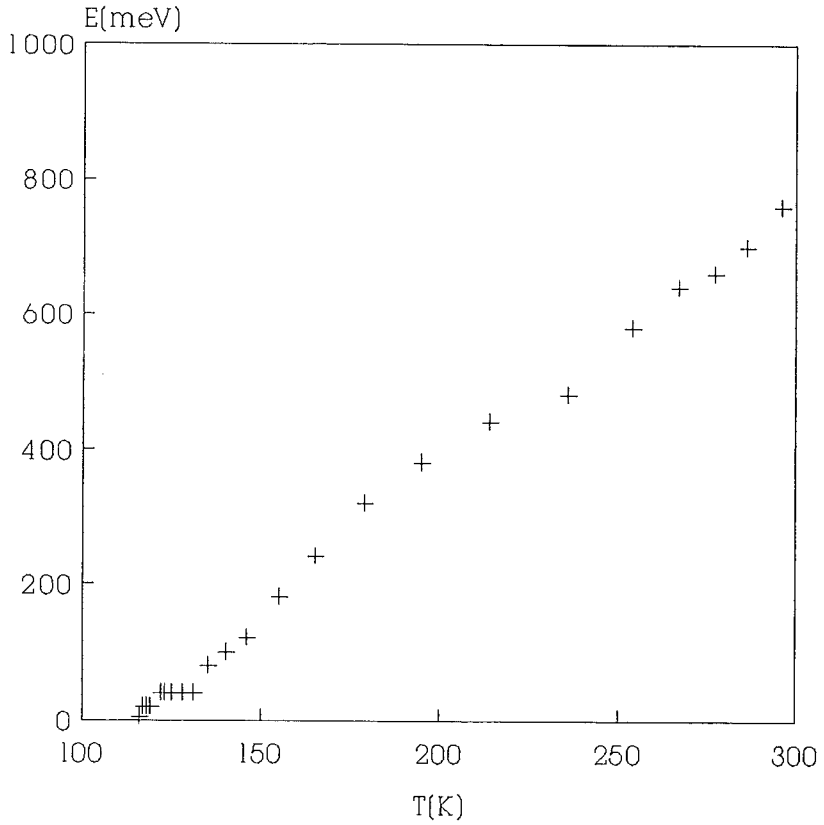


Abb.4.28.: Energetische Verschiebung des KCl-Valenzbandes im UP-Spektrum (HeI, 21.22 eV) bei fallender Kristalltemperatur.

IV.1.5. Diskussion

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß die hier untersuchten epitaktischen NaCl- und KCl-Schichten in ihren elektronischen und kristallinen Eigenschaften mit den entsprechenden Einkristallen vergleichbar sind. Zusätzlich bieten sie die Möglichkeit ultradünne Alkalihalogenidschichten, sowie deren Wachstum mit Hilfe der Photoemissionsspektroskopie und der Beugung niederenergetischer Elektronen zu untersuchen.

Hier konnte gezeigt werden, daß das Wachstum dünner KCl-Schichten auf einer (auf Ge(100) aufgedampften) NaCl-Schicht Lage für Lage geschieht. Wobei die Dicke der einzelnen Lagen gleich sind, im Gegensatz zu NaCl auf Ge(100), daß zunächst eine Doppellage ausbildet bevor ein Einfachlagenwachstum einsetzt. Dieses Wachstum führt zu einer kristallinen KCl-Schicht, mit der KCl-Gitterkonstanten von 0.63 nm. Ebenso wurde ein Einfachlagenwachstum von NaCl auf einer so präparierten KCl-Schicht beobachtet. Das Wachstum von KCl auf Ge(100) führt allerdings zu wahrscheinlich polykristallinen Schichten, bedingt durch das anfängliche Wachstum in dreidimensionalen Inseln.

Es bleibt also festzuhalten, daß NaCl und KCl in beliebiger Reihenfolge aufeinander, mit eigener Gitterkonstanten, Lage für Lage aufwachsen. Das Wachstum eines Alkalihalogenids (NaCl oder KCl) auf Ge(100) führt dazu, daß die erste Lage in einer Doppellage aufwächst bevor Einzellagenwachstum einsetzt. Dieses Aufwachsen in Doppellagen, d. h. senkrechte Adsorption der Moleküle führt bei den KCl-Schichten zu einem polykristallinen Wachstum, aufgrund der Gitterfehlanspassung von ca. 10 % zwischen Ge und KCl. Über die Gitteranpassung, sowie über mögliche Defekte der KCl-Schichten auf NaCl konnte mit den hier verwendeten Meßmethoden keine Aussage getroffen werden. Sollten Defekte auf diesen KCl-Schichten existieren, so dürften sie weder einen Einfluß auf die Fernordnung der Schicht, noch auf die elektronischen Eigenschaften und auf die unten noch vorzustellende Wasseradsorption auf diesen Schichten haben.

IV.2. Wasseradsorption

IV.2.1. Eigenschaften von H_2O

Das Wassermolekül gehört zu den gut verstandenen dreiatomigen Molekülen. Da es sich noch relativ genau berechnen läßt, sind seine Energieniveaus (Abb.4.29.) und das Aussehen seiner Orbitale gut bekannt. Allerdings gibt es nur wenige Arbeiten, die sich mit der Adsorption von Wasser auf NaCl- [Bar 74, Est 76] oder KCl- [Fra 77, Kaa 77] Oberflächen befassen, obwohl H_2O im Vergleich mit anderen einfachen Molekülen (CO auf NaCl [Har 85], CO_2 auf NaCl [Hei 90]) schon bei relativ hohen Temperaturen auf NaCl adsorbiert.

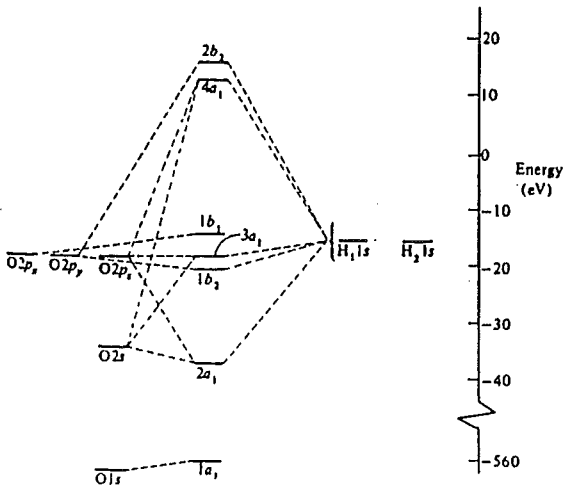


Abb.4.29.: Termschema des Wassermoleküls [Mad 87]

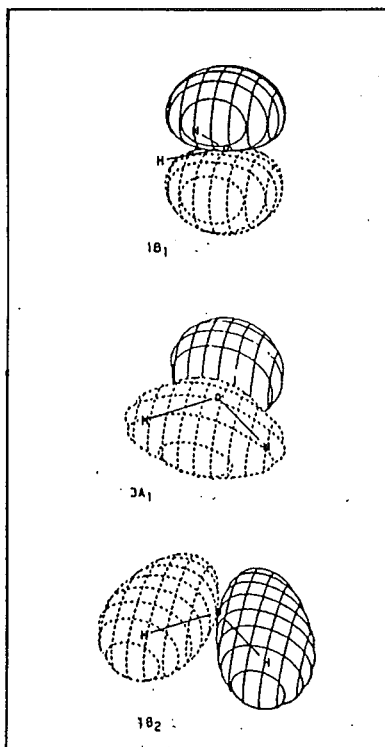


Abb.4.30.: Orbitale des Wassermoleküls, die für die hier vorgestellten UP-Spektren von Bedeutung sind [Mad 87].

Dabei wird folgendes Adsorptionsmodell angenommen [Bar 74, Häs 92], daß das Wassermolekül mit seinem starken Dipolmoment von $\mu = 6 \cdot 10^{-30}$ Cm mit dem positiv geladenem Na-Ion wechselwirkt, so daß das Molekül mit dem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs über dem Na-Ion physisorbiert. Die mit positiver Partialladung versehenen Wasserstoffatome würden sich dann zu den negativ geladenen Cl-Ionen orientieren.

Ein ähnliches Adsorptionsmodell wäre auch für die KCl-Oberfläche denkbar. Da hier jedoch das K-Ion einen größeren Ionenradius einnimmt (K-Ion 0.133 nm gegenüber dem Na-Ion 0.098 nm), kann das Wassermolekül (Van der Waals-Radius 0.145 nm) näher an der Oberfläche gebunden werden, was sich in einer höheren Adsorptionsenergie ausdrückt.

Zum Vergleich der unten vorgestellten UP-Spektren von H_2O auf KCl soll hier das Gasphasenspektrum von Wasser (Abb.4.31.) vorgestellt werden. Dabei sind im Wesentlichen drei Strukturen zu sehen. Die erste mit einem Maximum bei 18.5 eV wird dem $1b_2$ -Orbital zugeordnet, das zweite Maximum bei 14.7 eV dem $3a_1$ -Orbital und das dritte bei 12.6 eV dem $1b_1$ -Orbital, entsprechend dem Termschema.

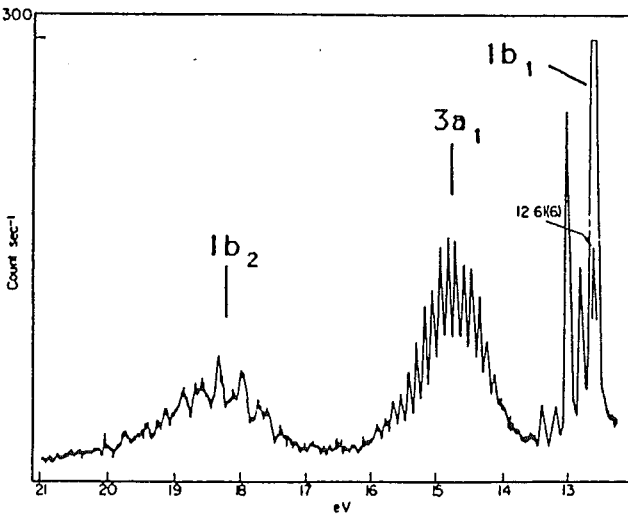


Abb.4.31.: HeI UP-Spektrum von H_2O in der Gasphase [Mad 87].

IV.2.2. Beschreibung

Zur Untersuchung der Wasseradsorption auf einer KCl(100)-Oberfläche (Präparation siehe IV.1.) wurde die HeII-UP-Spektroskopie verwendet. Diese Methode besitzt den Vorteil, daß die Bindungszustände des Adsorbats direkt untersucht werden können. Da sich im Fall der Wasseradsorption auf einer Alkalihalogenidoberfläche (KCl oder NaCl) die Einzelspektren von Substrat und Adsorbat lediglich addieren, können schon sehr geringe Adsorbatmengen eindeutig nachgewiesen werden. Damit in dem betrachteten Energieintervall keine Sekundärelektronen stören, wurde die HeII-Strahlung verwendet. Sie bietet den Vorteil, daß die Anregungsenergie und die Intensität geringer ist als bei XPS, so daß eventuelle Strahlungsschäden, wie sie durch XPS [Pia 83, Bun 91] oder durch Elektronenbeschuß [Böl 92] entstehen, vermieden werden.

In Abb.4.32. sind drei Photoemissionsspektren dargestellt, die die Phasen der Wasseradsorption bei konstantem Wasserpartialdruck und fallender Kristalltemperatur charakterisieren. Zuunterst befindet sich das reine KCl-Spektrum, wie es aus IV.1.2. her bekannt ist, allerdings ist hier bereits ein endlicher Wasserpartialdruck eingestellt. Da die Temperatur noch zu hoch ist kommt es noch zu keiner Adsorption, d. h., das Wasser befindet sich in der Gasphase. Erst unter einer bestimmten Temperatur T_1 beginnt sich das Spektrum spontan zu ändern. Dabei entsteht das mittlere Spektrum in Abb.4.32. Die zusätzlich auftauchenden Strukturen sind identisch mit den Wasseremissionen aus Abb.4.31., gleichzeitig ist aber das KCl-Valenzband noch sichtbar. Die energetische Lage der drei Wasseremissionen ist identisch mit der des Gasphasenspektrums. Das bedeutet, daß H_2O auf KCl(100) physisorbiert ist. Dieses Spektrum bleibt in einem endlichen Temperaturintervall bestehen, bevor, ab einer Temperatur $T_2 < T_1$, ein erneuter Intensitätsanstieg stattfindet, so daß das Valenzband vollständig abgeschattet wird (Abb.4.32. oben). Dies kann nur darauf zurückgeführt werden, daß hier auf die physisorbierte Wasserschicht (mittleres Spektrum) weiter H_2O adsorbiert. Dieser letzte Temperaturbereich ist verknüpft mit dem Verschwinden jeglicher LEED-Struktur. Dabei könnte es sich wie bei Wasser auf NaCl, um die Kondensation eines polykristallinen Eisfestkörpers handeln [Sto 90].

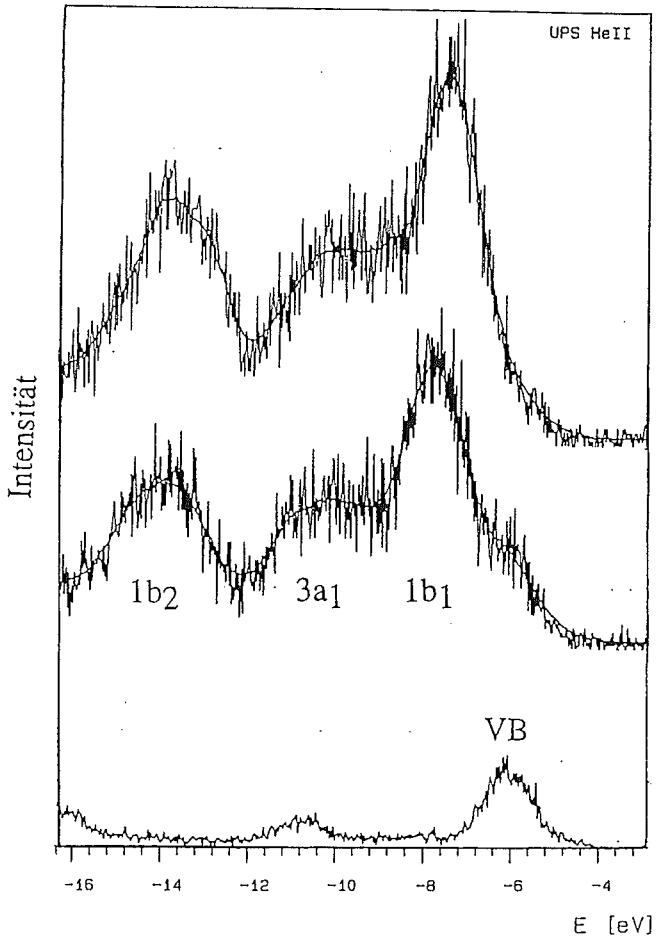


Abb.4.32.: Photoemissionsspektren (HeII, 40.8 eV) der drei Adsorptionsphasen von H₂O auf KCl(100). Reine KCl-Schicht unten, Wasser 2D-Phase darüber und die 3D-Phase oben.

In Abb.4.33. sind zum Vergleich die drei Adsorptionsphasen von Wasser auf einer NaCl(100)-Oberfläche gezeigt. Dabei lassen sich einige Parallelen ziehen, obwohl sich thermodynamische Unterschiede der Wasseradsorption auf den beiden Oberflächen zeigen (Abschnitt IV.2.5.). Auch auf der NaCl-Oberfläche wurde, bei hohen Temperaturen und konstantem Wasserpartialdruck, nur das NaCl-Spektrum gefunden. Ebenso beginnt die Wasseradsorption erst bei einer bestimmten Temperatur. Die dabei entstehende Wasserschicht zeigt das mittlere Spektrum. Auch hier findet ein weiterer Übergang zur Kondensation eines Eisfestkörpers auf dieser Schicht erst bei einer noch tieferen Temperatur statt. Führt man dieses Experiment mit LEED durch, so ergibt sich im ersten Temperaturbereich (hohe Temperatur) eine (1x1)-Struktur, gefolgt von einer c(4x2)-Struktur im mittleren Temperaturbereich und dem verschwinden jeglicher Struktur für tiefere Temperaturen.

Zur genaueren Analyse der physisorbierten Wasserschicht auf KCl wurde diese Phase auch mit den anderen Meßmethoden untersucht. In Abb.4.34. ist das HeI-Spektrum dieser Adsorptionsphase (oben) und zum Vergleich der reinen Schicht dargestellt. Die Wasseremissionen sind hier, bedingt durch den Untergrund der Sekundärelektronen, nur schwierig zu erkennen. Zudem ist hier das KCl-Valenzband kaum abgeschattet, da die mit HeI-Strahlung ausgelösten Elektronen eine geringere kinetische Energie haben als die HeII-Photoelektronen, und somit eine größere Ausdringtiefe besitzen.

In Abb.4.35. ist ein EEL-Spektrum einer mit der Wasserschicht bedeckten (oben) und zum Vergleich der reinen (unten) KCl-Oberfläche zu sehen. Hier wird eine allgemeine Abschirmung aller Strukturen im Spektrum sichtbar, ohne daß neue Strukturen auftauchen. Vor allem aber entstehen keine adsorbatbedingten Verlustpeaks in der Bandlücke, wie dies von der OH-Adsorption an F-Zentren [Fö1 91] oder von organischen Säuren her bekannt ist [Mal 92].

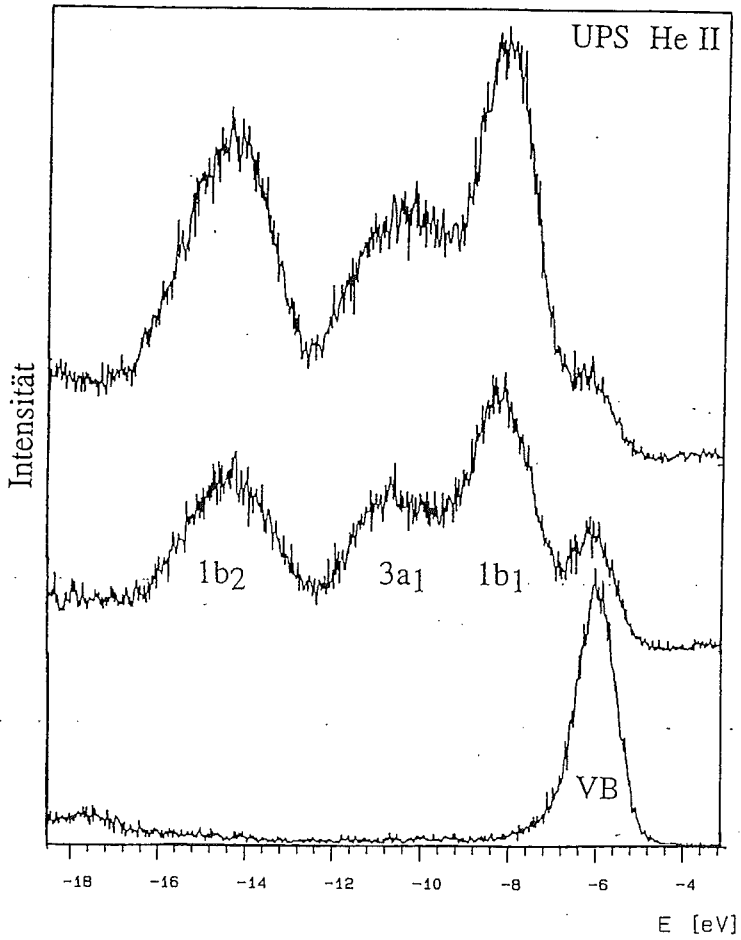


Abb.4.33.: Photoemissionsspektren (HeII, 40.8 eV) der drei Phasen bei der Adsorption von H_2O auf NaCl. Zuunterst die reine NaCl-Schicht, darüber die Wasser-2D-Phase und schließlich die 3D-Schicht.

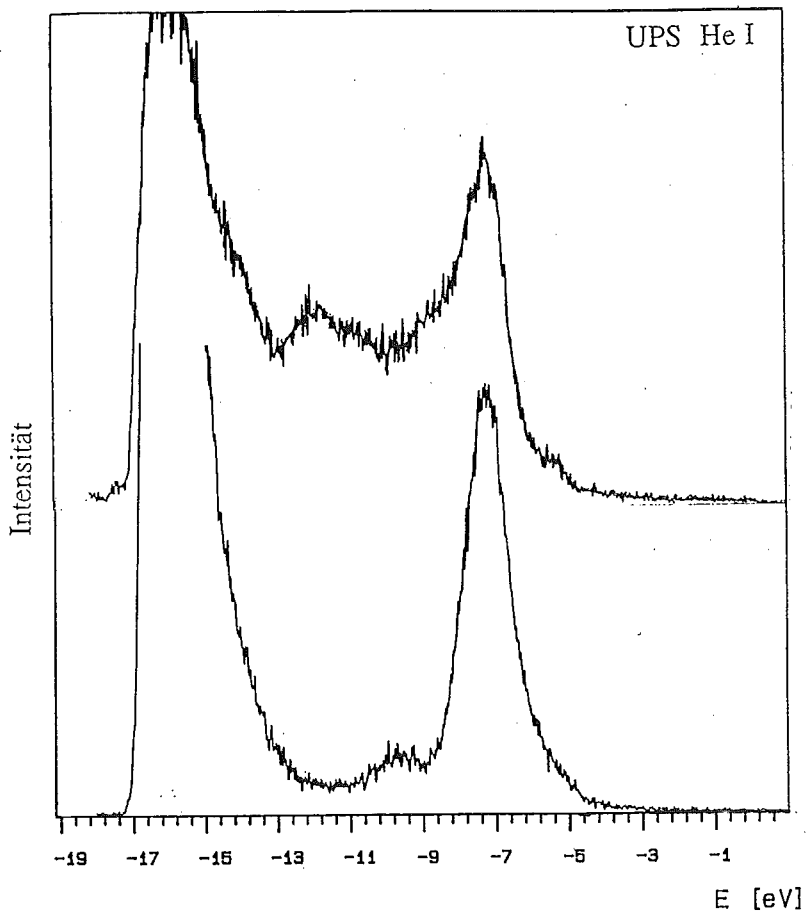


Abb.4.34.: HeI-Spektren der reinen KCl-Oberfläche (unten) und der mit einer Wasserschicht bedeckten Oberfläche (oben).

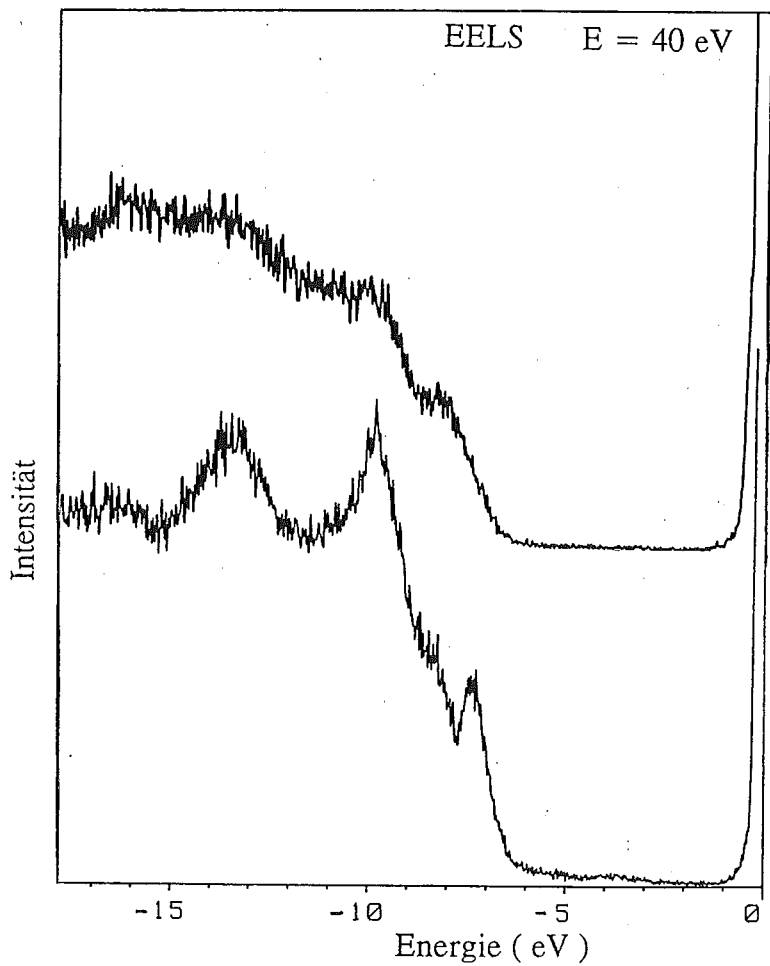


Abb.4.35.: EEL-Spektren ($E = 40 \text{ eV}$, spekulär 30°) der reinen (unten) und der mit Wasser bedeckten (oben) KCl-Oberfläche.

Um nun die Schichtdicke, der auf KCl(100) physisorbierten H₂O-Schicht, abschätzen zu können wurde das aus II.1.2. bekannte Absorptionsgesetz verwendet:

$$d = \mu \ln (I_0 / I)$$

Worin I₀ die Intensität des Substratpeaks ohne und I die mit der Wasserbedeckung ist. Dazu wurde bei den UP-Spektren die Abschattung des Valenzbandes und bei den XP-Spektren die Abschattung des Nals-Peaks betrachtet. Dabei ergaben sich folgende Schichtdicken:

Meßmethode	I ₀ / I	μ aus Abb.2.3.	d
HeI	1.14	1.5 nm	0.2 nm
HeII	1.4	0.6 nm	0.2 nm
XPS	1.2	1.2 nm	0.22 nm

Somit ergibt sich eine ungefähre Schichtdicke von 0.2 nm. Dieser Wert ist zwar mit Fehlern behaftet, soll aber hier die Größenordnung der Schichtdicke geben. Somit ist dieser Wert ein weiterer Hinweis dafür, daß es sich bei der physisorbierten Wasserschicht auf KCl(100) um eine zweidimensionale Struktur handelt. Darum soll diese Wasserschicht auch mit 2D-Phase von H₂O auf KCl(100) bezeichnet werden.

Bei der Adsorption von Wasser auf NaCl(100) [Sto 90] wurde ein ähnliches Ergebnis erzielt, auch hier handelte es sich um die Adsorption einer zweidimensionalen Wasserschicht. Betrachtet man beide 2D-Phasen (Abb.4.36.) von Wasser auf NaCl(100) (unten) und auf KCl (oben), so fällt auf, daß die Wasseremissionen auf beiden Oberflächen die gleiche energetische Lage und die gleiche Intensität besitzen. Die energetische Lage ist wiederum zu vergleichen mit der des Gasphasenspektrums. Auch die relative Abschattung des Valenzbandes ist ungefähr gleich. Einzig die Valenzbänder sind auf unterschiedlichen energetischen Positionen, wie in IV.1.2. bereits gezeigt wurde.

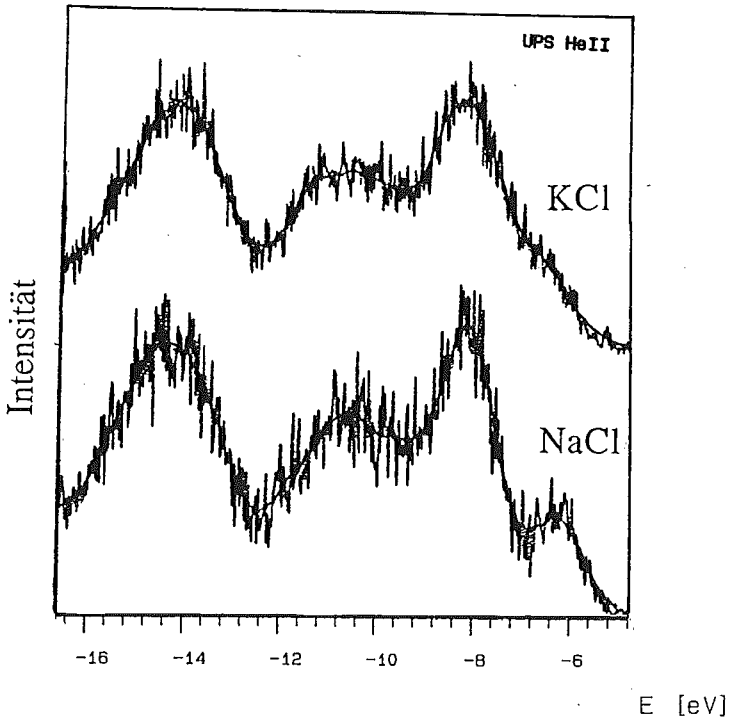


Abb.4.36.: HeII-Spektren der Wasser-2D-Phase auf NaCl (unten) und auf KCl (oben).

Bis hierher wurde nur das Adsorptionsverhalten von Wasser auf KCl untersucht. Zur vollständigen Beschreibung soll hier noch die Desorption erwähnt werden. Adsorbiert man die Wasser-2D-Phase auf KCl unter Gleichgewichtsbedingungen und stellt dann das Wasserangebot ab, so beginnt das Wasser von der Oberfläche zu desorbieren. Dabei bleibt eine Restbedeckung (siehe Abb.4.37.) auf der KCl-Oberfläche zurück, die erst nach längerer Wartezeit desorbiert (Abschnitt IV.2.3.). Das UP-Spektrum dieser Restbedeckung ist in Abb.4.37. unter dem Spektrum der 2D-Phase dargestellt. Bei dieser Abbildung fällt auf, daß die $1b_1$ -Emission in der Restadsorbatphase um 0.7 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Dabei könnte es sich um, an intrinsischen Defekten der KCl-Schichten gebundene, Wassermoleküle handeln. Eine XPS-Analyse zeigt, daß es sich um 10 % der Wasserbedeckung der 2D-Phase handelt (Abb.4.38.). Ist allerdings diese Restadsorbatphase vollständig desorbiert, so liegt wieder die Ausgangsfläche vor. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits auf NaCl-Oberflächen gefunden [Föl 91].

Somit ist also insgesamt die Wasseradsorption mit den hier verwendeten Meßmethoden charakterisiert. Dabei zeigte es sich, daß auch auf KCl-Oberflächen eine 2D-Phase auftritt, bevor der Wasserfestkörper aufwächst. Im Bereich der 2D-Phase wurde hier nur die (1x1)-LEED-Struktur des KCl gefunden, während auf NaCl eine c(4x2)-Struktur auftaucht. Dabei könnte es sich auch um die Struktur der Wasserschicht handeln, wenn die H_2O -Moleküle direkt auf den K-Ionen adsorbieren. Denn diese (1x1)-Struktur von H_2O auf KCl wurde auch schon von [Fra 77] mit Atomstreuung gefunden.

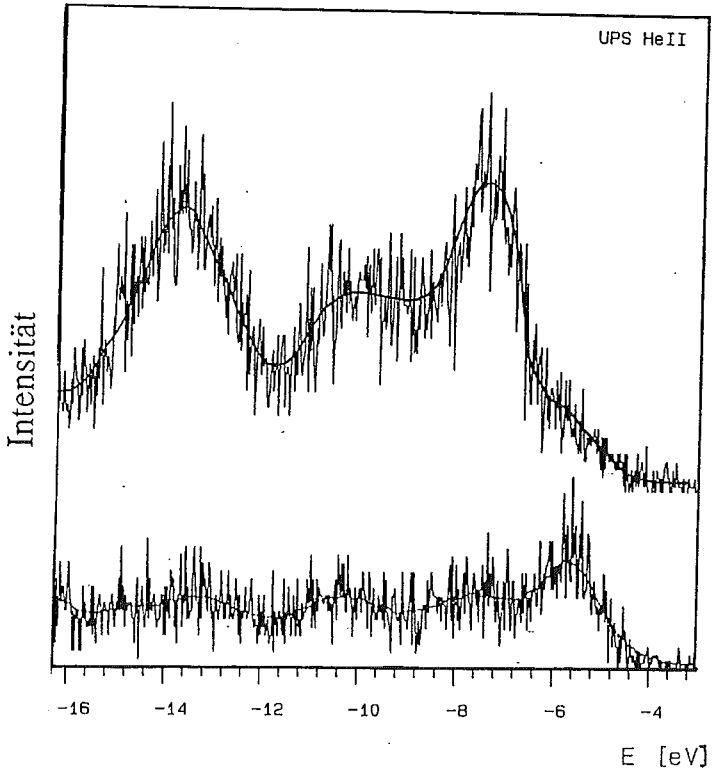


Abb.4.37.: HeII-Spektren der Wasser-2D-Phase auf KCl (oben) und der im Text erwähnten Restadsorption (unten).

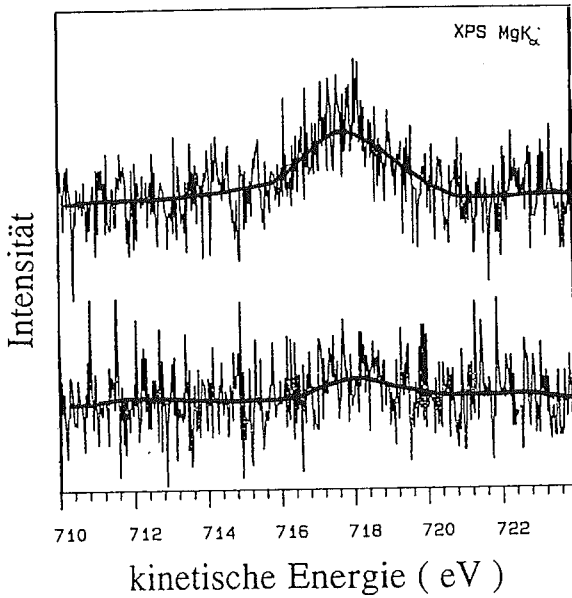


Abb.4.38.: XP-Spektren ($\text{MgK}\alpha$, 1253.6 eV) der Wasser-2D-Phase auf KCl und der Restadsorption darunter. Dargestellt ist der $01s$ -Photopeak.

IV.2.3. Kinetik

Zur Untersuchung der Wasseradsorptionkinetik auf KCl(100)-Oberflächen wurde ebenfalls die HeII-UP-Spektroskopie verwendet. Dabei wurden die Spektren nacheinander bei konstanter Kristalltemperatur und konstantem Wasserpartialdruck aufgenommen. Die Adsorptionsbedingungen (Temperatur und Druck) wurden hierbei so gewählt, daß sich die Wasser-2D-Phase bilden konnte. Trägt man nun die Intensität eines Orbitals (hier das $1b_2$ -Orbital) gegen die Adsorptionszeit t auf, so erhält man Abb.4.39. Darin wird deutlich, daß sich erst nach einer bestimmten Zeit (ca. 1000 sec.) die Intensität sättigt, d. h. daß sich die 2D-Phase ausbildet. Ein qualitativ gleiches Adsorptionsverhalten ist von H_2O auf NaCl bekannt [Sto 90]. Ebenso wurde auf den KCl-Oberflächen keine Energiedispersion während der Adsorption beobachtet. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Moleküle untereinander nur eine geringe Wechselwirkung erfahren, da die ersten adsorbierten Moleküle (kleine Bedeckung) das gleiche UP-Spektrum aufweisen, wie die geschlossene 2D-Schicht.

Die Adsorptionskinetik aus der Gasphase in die 3D-Phase des Eisfestkörpers ist in Abb.4.40. zu sehen. Dabei ist ein fast linearer Anstieg der Intensität zu erkennen, bedingt durch das fortwährende dreidimensionale Wachstum des Eisfestkörpers. Das Sättigungsverhalten ist nur durch die endliche Ausdringtiefe der Photoelektronen bestimmt. Damit ist eine Unterscheidung der beiden Adsorptionsphasen von Wasser auf KCl, anhand ihrer Kinetik und der höheren Intensität (siehe IV.2.2.) möglich.

Führt man diese kinetischen Untersuchungen der Wasseradsorption auf KCl-Oberflächen bei höheren Wasserpartialdrücken p durch, so verkürzen sich die Adsorptionszeiten T_A erheblich, gemäß der Beziehung:

$$T_A p = \text{konst.}$$

Dies ist auch die Grundlage für die Durchführbarkeit von isobaren und isothermen Adsorptionsmessungen in endlicher Meßzeit.

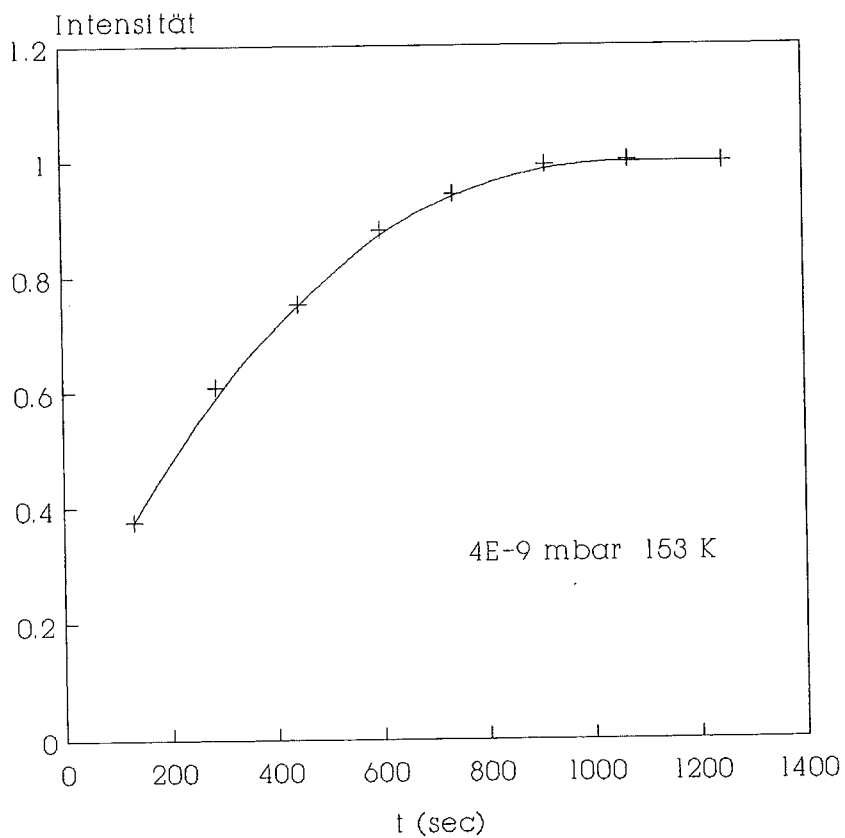


Abb.4.39.: Adsorptionskinetik von Wasser auf KCl(100) aus der Gas- in die 2D-Phase. Aufgenommen unter Gleichgewichtsbedingungen mit Hilfe von UPS.

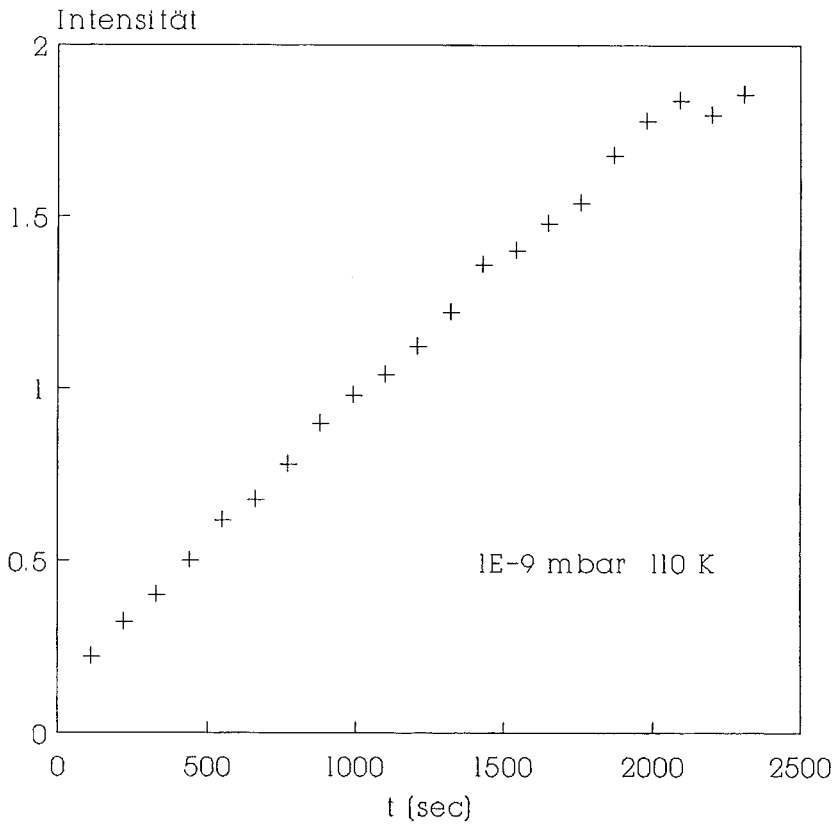


Abb.4.40.: Adsorptionskinetik von Wasser auf KCl(100) aus der Gas- in die 3D-Phase. Aufgenommen unter Gleichgewichtsbedingungen mit Hilfe von UPS.

Auch die Desorption ist vergleichbar mit der auf NaCl(100). Adsorbiert man die 2D-Phase und reduziert den Wasserpartialdruck spontan, durch Abstellen der Gaszufuhr und gleichzeitigem Einkühlen der Titansublimationspumpe, so gelingt es die Desorptionskinetik bei konstanter Temperatur aufzunehmen. Betrachtet man nun Abb.4.41. so fällt auf, daß die Intensität der Wasseremissionen zunächst stark abfällt, um dann in einen schwächeren Abfall überzugehen. Dies ist in den UP-Spektren im sogenannten Restadsorbat sichtbar (siehe IV.2.2.). Durch diese Änderung in der Desorptionskinetik ist dieses Restadsorbat deutlich von dem normalen Adsorbat zu trennen. So daß hier nur ein anderer Adsorptionsplatz in Frage kommt, d. h., daß Wassermoleküle z. B. an Defekten adsorbiert sind (siehe hierzu IV.3. Defekte).

Vergleicht man nun den primären Intensitätsabfall bei der Desorption mit dem primären Anstieg in der Adsorption, so ergibt sich nach dem Adsorptionsmodell aus Abschnitt II.3.2. eine Sättigungsbedeckung von 0.9 ± 0.1 , d. h. man kann bei obiger Adsorptionszeit von einer fast vollständig geschlossenen Wasserschicht ausgehen.

Betrachtet man schließlich noch die Desorption aus der 3D-Phase, so ergibt sich Abb.4.42. Darin wird deutlich, daß der Eisfestkörper nur sehr langsam desorbiert bedingt durch die tiefen Temperaturen und die Schichtdicke.

Insgesamt wird deutlich, daß die Physisorption von H_2O auf KCl(100) nur unter Gleichgewichtsbedingungen abläuft. Somit sind hier die Voraussetzungen für die Aufnahme von Isobaren und Isothermen untersucht worden.

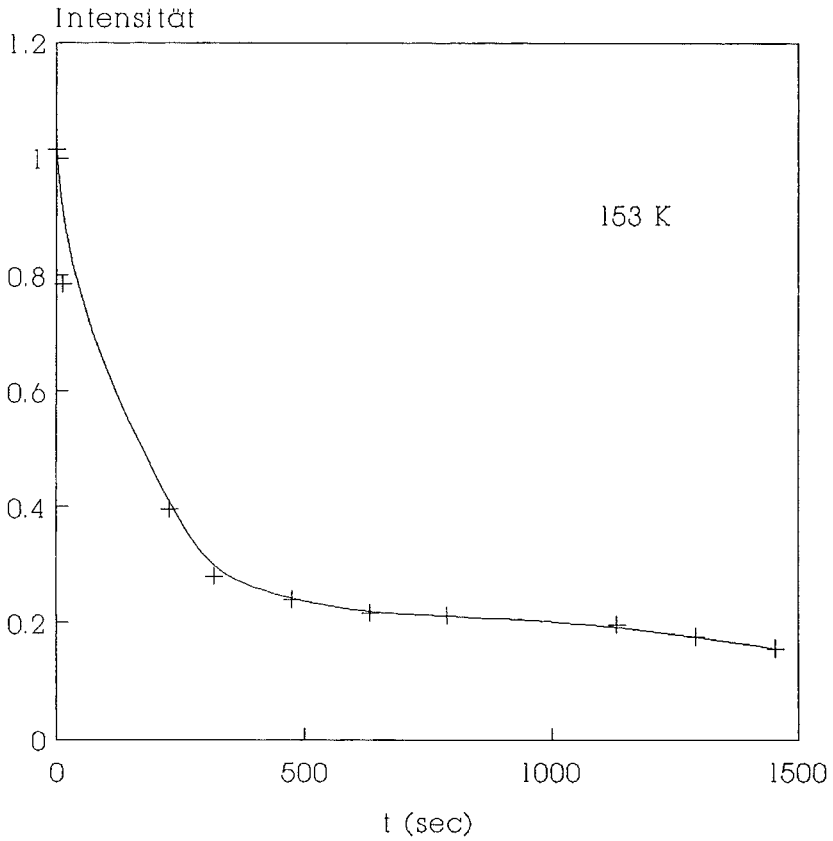


Abb.4.41.: Desorptionskinetik von Wasser auf KCl(100) aus der 2D- in die Gasphase. Aufgenommen mit Hilfe von UPS.

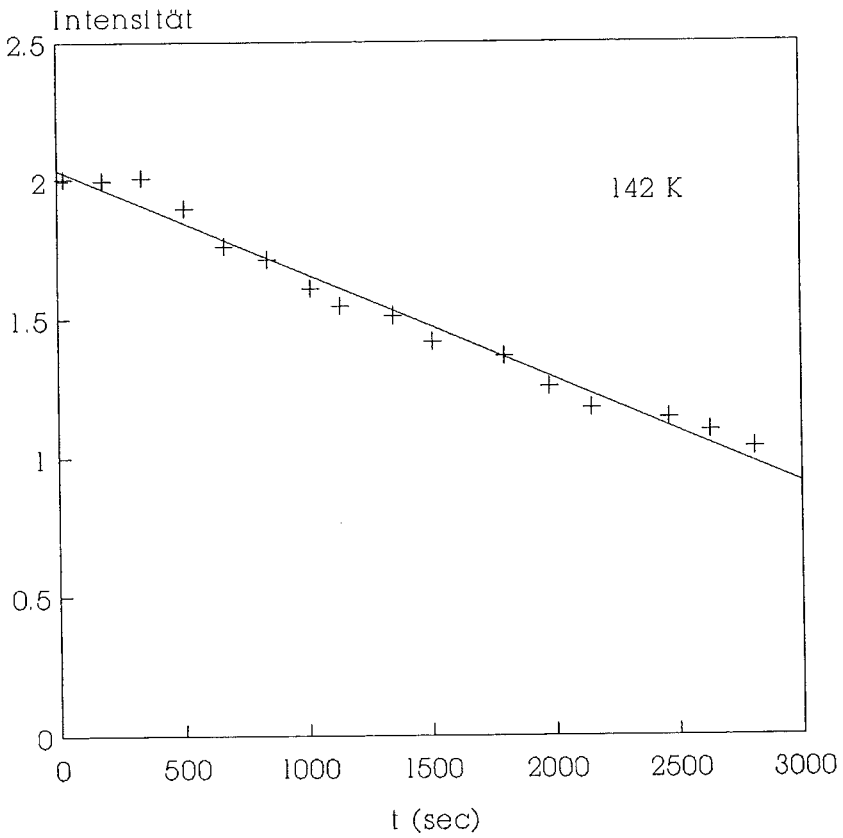


Abb.4.42.: Desorptionskinetik von Wasser auf KCl(100) aus der 3D-Phase.
Aufgenommen mit Hilfe von UPS.

IV.2.4. Isobaren und Isothermen

Zunächst sollen die Isobaren der Wasseradsorption auf KCl(100) vorgestellt werden. Dabei wurde wiederum die HeII-UP-Spektroskopie verwendet. Die Spektren wurden hierzu bei stark gedrosselter Kühlrate (0.2 K/min) aufgenommen. In Abb.4.43 ist eine Isobare für einen Wasserpartialdruck von 10^{-8} mbar gezeigt. Über 150 K ist nur das reine KCl-UP-Spektrum detektierbar, und die aufgetragene Intensität entspricht dem Untergrund im Spektrum. Bei 147 K folgt dann der plötzliche Übergang in die 2D-Phase, d. h. es erfolgt ein Übergang vom reinen KCl- in das "Wasser auf KCl"-Spektrum (siehe IV.2.2.). Dieser Übergang erscheint hier noch etwas verbreitert, was aber durch kinetische Effekte bei diesem geringen Wasserpartialdruck hervorgerufen wird. Die 2D-Phase selbst zeichnet sich durch ein, verglichen mit der entsprechenden Isobare von Wasser auf NaCl [Sto 90], extrem breites Plateau mit konstanter Intensität aus. An dieses Plateau schließt sich ein weiterer Intensitätsanstieg unter 137 K an, der auf das Aufwachsen des Wasserfestkörpers zurückzuführen ist.

Erniedrigt man die Kühlrate, so wird der Übergang von der Wasser-Gasphase in die 2D-Phase steiler. Dies ist in Abb.4.44. zu sehen, in der der Übergang von der Gas- in die 2D-Phase aufgenommen wurde, für den Wasserpartialdruck von $6 \cdot 10^{-8}$ mbar, d. h. hier wurde die Adsorptionszeit durch den höheren Wasserpartialdruck zusätzlich erniedrigt. Außerdem wird hier sehr deutlich, daß über einen weiten Temperaturbereich vor dem Phasenübergang kein Wasser adsorbiert, da über diesen Bereich nur das KCl-UP-Spektrum zu detektieren ist.

In Abb.4.45. ist eine weitere Isobare dargestellt, diesmal für einen Wasserpartialdruck von $8 \cdot 10^{-7}$ mbar. Im Vergleich zu Abb.4.43. fällt auf, daß das Plateau der 2D-Phase schmaler geworden ist, und daß beide Phasenübergänge zu höheren Temperaturen verschoben sind. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei der Wasseradsorption auf NaCl beobachtet.

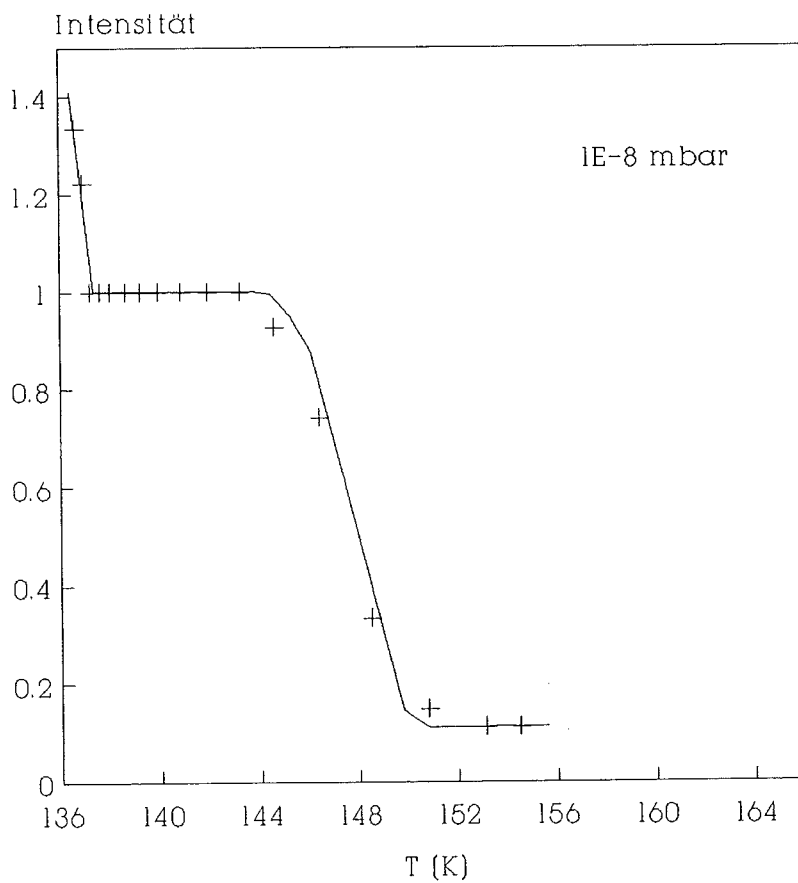


Abb.4.43.: Isobare ($p = 10^{-8}$ mbar) der Wasseradsorption auf KCl(100), aufgenommen mit Hilfe von UPS.

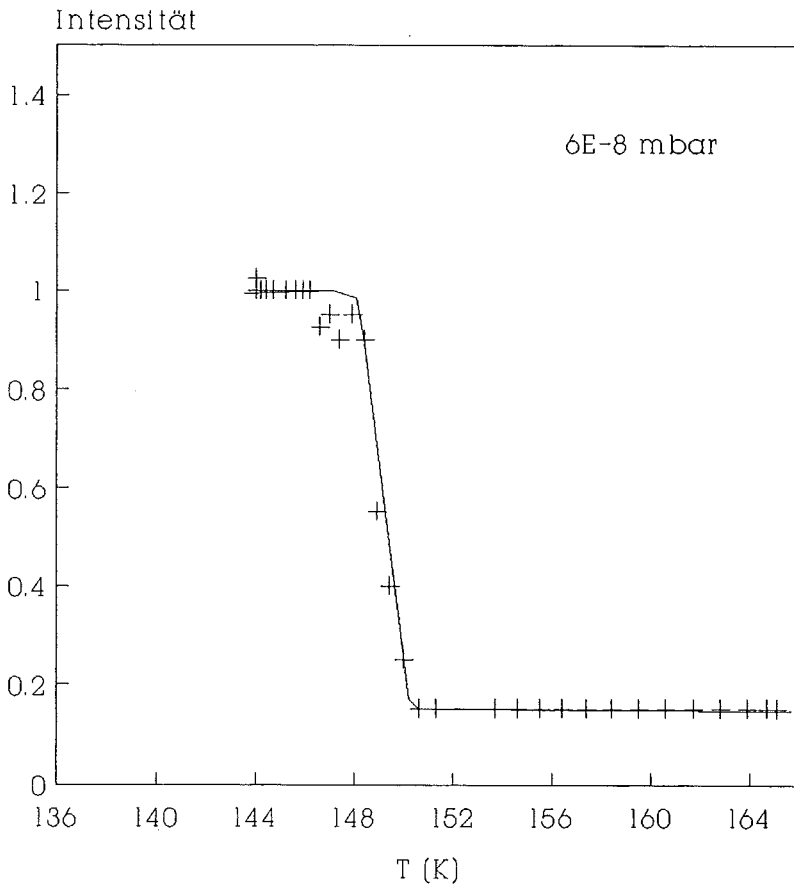


Abb.4.44.: Isobare ($p = 6 \cdot 10^{-8}$ mbar) der Wasseradsorption auf KCl(100), aufgenommen mit Hilfe von UPS.

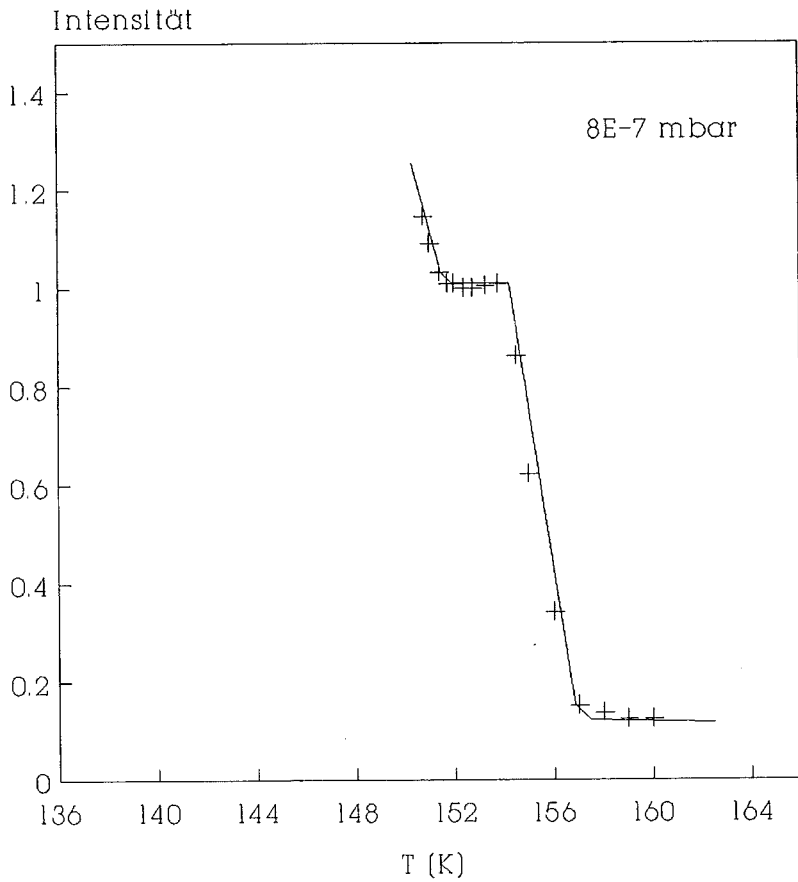


Abb.4.45.: Isobare ($p = 8 \cdot 10^{-7}$ mbar) der Wasseradsorption auf KCl(100), aufgenommen mit Hilfe von UPS.

Zusätzlich zu den isobaren wurden auch isotherme Messungen durchgeführt. In Abb.4.46. ist die Isotherme für die Wasseradsorption auf KCl bei 154 K dargestellt. Hier wird deutlich, daß über den Druckbereich vor dem Phasenübergang in die 2D-Phase kein Wasser adsorbiert, da hier bis zu einem Wasserpartialdruck von $6 \cdot 10^{-7}$ mbar nur das KCl-UP-Spektrum detektierbar war. Oberhalb dieses Druckes bildet sich dann die 2D-Phase aus, die wieder durch ihr charakteristisches Spektrum (Abb.4.32.) erkennbar ist. An das Plateau der 2D-Phase schließt sich wiederum der Übergang zum Wasserfestkörper an.

Insgesamt konnte also mit den isobaren und isothermen UPS-Untersuchungen gezeigt werden, daß die drei Phasen von H_2O auf KCl(100) in wohldefinierten Bereichen von Temperatur und Wasserpartialdruck existieren. Die Übergänge zwischen den Phasen erfolgen spontan, so daß hier Phasenübergänge erster Ordnung vorliegen müssen.

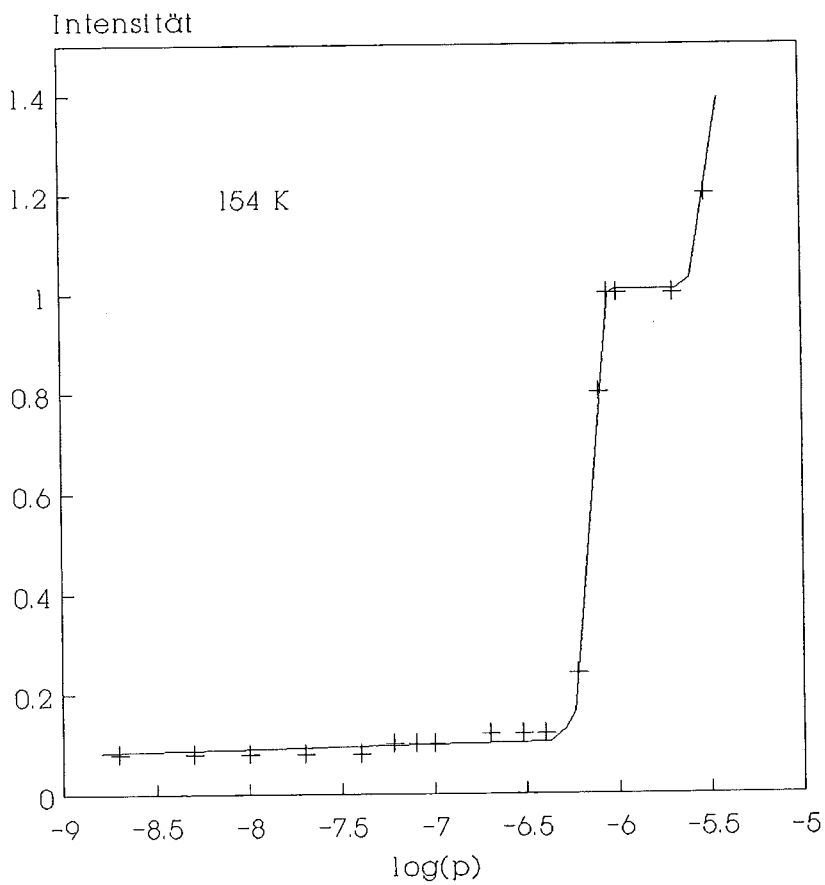


Abb.4.46.: Isotherme ($T = 154 \text{ K}$) der Wasseradsorption auf $\text{KCl}(100)$, aufgenommen mit Hilfe von UPS.

IV.2.5. Phasendiagramm

In den vorhergehenden Abschnitten wurden die verschiedenen Phasen der Wasseradsorption auf KCl(100) beschrieben. Zur Charakterisierung der beiden Phasenübergänge, Gas \rightarrow 2D bzw. 2D \rightarrow 3D, genügt es den Wasserpartialdruck und die zugehörige Kristalltemperatur anzugeben. Dabei wurde für den ersten Phasenübergang (Gas \rightarrow 2D) in den Isobaren (Isothermen) die Temperatur (Druck) gewählt, bei der die Intensität die Hälfte des Plateaus erreichte. Bei dem zweiten Phasenübergang (2D \rightarrow 3D) hingegen wurde der Einsatzpunkt des erneuten Intensitätsanstiegs gewählt. Trägt man nun diese Werte von Wasserpartialdruck und Temperatur für die Wasseradsorption auf KCl und auf NaCl auf, so erhält man das Phasendiagramm von Abb.4.47.; dabei wurde aufgrund der Übersichtlichkeit direkt die Temperatur statt der reziproken Temperatur aufgetragen. Hierin ist deutlich zu sehen, daß die Phasenübergänge entlang der eingezeichneten Geraden verlaufen. Deutlich wird hier, die unterschiedliche Größe der 2D-Phase auf den beiden Oberflächen, und daß der Phasenübergang 2D \rightarrow 3D auf KCl und auf NaCl auf einer Geraden liegen.

Unter Zuhilfenahme der Clausius-Clapeyron-Gleichung [Bec 85] für einen Phasenübergang erster Ordnung gelingt es, aus Wasserpartialdruck p und Temperatur T , die Adsorptionsenergie E_A zu bestimmen:

$$p = p_0 \exp(-E_A / kT)$$

Dabei ergeben sich die Adsorptionsenergien von Wasser auf KCl und auf NaCl:

	H ₂ O auf KCl(100)	H ₂ O auf NaCl(100)
Gas \rightarrow 2D	0.99 \pm 0.05 eV	0.77 \pm 0.05 eV
2D \rightarrow 3D	0.57 \pm 0.05 eV	0.57 \pm 0.05 eV

Dabei fällt auf, daß der Übergang 2D \rightarrow 3D auf beiden Oberflächen mit der gleichen Adsorptionsenergie geschieht, entsprechend dem Modell, daß ein Wasserfestkörper auf einer Wasserschicht adsorbiert. Die Adsorptionsenergien für die Übergänge Gas \rightarrow 2D dagegen unterscheiden sich deutlich.

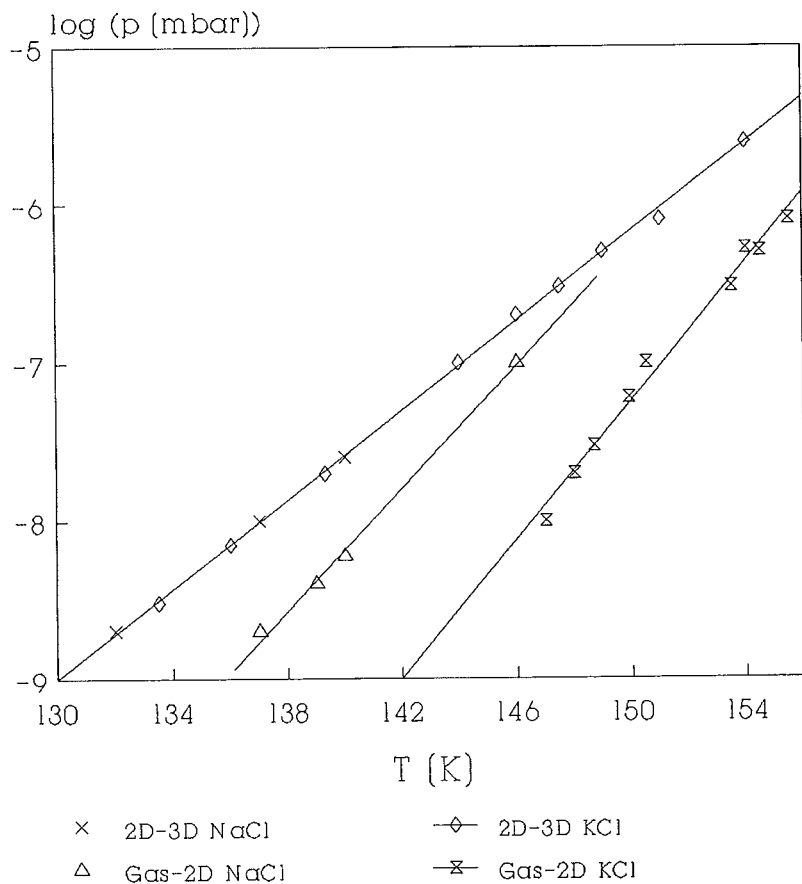


Abb.4.47.: Phasendiagramm der Wasseradsorption auf KCl und auf NaCl, aus den isobaren und isothermen UPS-Messungen.

IV.2.6. Diskussion

Zusammenfassend soll hier die Wasseradsorption auf dünnen kristallinen KCl-Schichten beschrieben werden. Betrachtet man dazu eine isobare Adsorption, so lassen sich bei fallender Temperatur drei Phasen unterscheiden. Zunächst liegt die Wassergasphase vor. Im UPS ist nur das reine KCl-Spektrum sichtbar und im LEED ist eine (1x1)-Struktur der KCl-Oberfläche detektierbar. Unter einer bestimmten Temperatur T_1 tritt die Wasser-2D-Phase auf. Sie wird charakterisiert durch ein UP-Spektrum, in dem sowohl die Wasseremissionen, als auch das Salzvalenzband sichtbar sind; durch eine für eine Wasserschicht charakteristische Adsorptionskinetik; durch das Plateau in den Isobaren (Isothermen); durch die Abschattung der verschiedenen Emissionen in den XP- und UP-Spektren und durch eine (1x1)-Struktur [Fra 77], die hier auch mit LEED gefunden wurde. Aus der Schärfe des Überganges kann auf einen Phasenübergang erster Ordnung geschlossen werden. Dabei handelt es sich bei der 2D-Phase um eine reversible, physisorbierte Wasserschicht. Bei noch tieferen Temperaturen kommt es zum Wachstum eines Wasserfestkörpers. Diese Phase ist gekennzeichnet durch die vollständige Abschattung der KCl-Emissionen, durch das Verschwinden der LEED-Struktur und durch einen weiteren Intensitätsanstieg in den Isobaren (Isothermen). Auch hier handelt es sich um einen reversiblen Phasenübergang erster Ordnung.

Vergleicht man die Wasseradsorption auf KCl(100) mit der auf NaCl(100), so ergeben sich einige Gemeinsamkeiten: Zunächst einmal existieren auf beiden Oberflächen die drei oben erwähnten Phasen, die durch Phasenübergänge 1. Ordnung getrennt sind. In der 2D-Phase sind die UP-Spektren bezüglich energetischer Lage und der Intensität der Wasseremissionen identisch. Abschätzungen der Schichtdicke auf beiden Oberflächen kommen zu gleichen Ergebnissen. Die Übergänge von der 2D- in die 3D-Phase liegen im Phasendiagramm auf einer Geraden, was aufgrund der Adsorption von Wasser auf einer Wasserschicht verständlich ist.

Aber es treten auch Unterschiede der beiden 2D-Phasen von Wasser auf:

Zunächst einmal ist das Existenzgebiet der 2D-Phase auf KCl größer als das von NaCl, d. h., es gibt Bedingungen von Druck und Temperatur bei der die 2D-Phase auf KCl existiert und auf NaCl noch nicht, umgekehrt gilt dies nicht. Zusätzlich unterscheiden sich die beiden Wasserschichten durch ihre Adsorptionsenergien, die auf KCl um 0.22 eV größer sind als auf NaCl. Dies

ist auf die schon Eingangs (Abschnitt IV.2.1.) erwähnte größere Anziehungskraft des, im Vergleich zum Na-Ion, größeren K-Ions zurückzuführen, so daß das Wassermolekül näher an der Oberfläche gebunden wird. Dies ist auch die Erklärung für die (1x1)-LEED-Struktur, da so pro K-Ion ein Wassermolekül adsorbiert. Bei NaCl liegt gemäß der c(4x2)-Struktur [Föl 91] und der Bedeckungsabschätzung aus [Häs 92] eine geringere Wasserbedeckung vor, dies wird durch zusätzliche laterale Wechselwirkungen der schwächer zur Unterlage gebundenen Wassermoleküle bedingt.

IV.3. Defekte

IV.3.1. Eigenschaften von Defekten

Jede reale Kristalloberfläche besitzt Defektstrukturen. Diese Defekte können beim Wachstum der hier verwendeten Schichten entstanden, oder auch durch das Substrat (Ge(100)) vorgegeben sein. Damit stellt sich die Frage, inwieweit das bisher gesagte durch Defekte der Schichten verändert bzw. beeinflusst wird. Aus Messungen mit Atomstreuung [Wac 91], Elektronenbeugung [Föl 87] und Golddekoration [Höc 91] ist bekannt, daß die NaCl-Schichten auf Ge(100) sehr defektarm sind. Dennoch könnten geringe Defektdichten die Wasseradsorption beeinflussen. Um den Effekt von Defekten auf die Wasseradsorption beobachten zu können, muß die Defektdichte künstlich erhöht werden. Dies kann dadurch geschehen, daß bei den verwendeten KCl-Schichten auf das Ausheilen verzichtet wird. In Analogie zu den NaCl-Schichten [Föl 87] besitzen auch diese Schichten verbreiterte LEED-Reflexe. Ursache dafür ist, daß noch nicht alle Atome auf ihren Gitterplätzen sitzen, verursacht durch das Inselwachstum bei tiefer Temperatur. Zum Beispiel weist ein Rand einer Insel (Abb.4.48.) günstigere Adsorptionsplätze auf, da hier die Alkaliionen wesentlich direkter für die Wasseradsorption zugänglich sind. Somit ist auch eine Adsorption von Wassermolekülen vor der Adsorption der 2D-Phase zu erwarten. Dieses Verhalten wurde auf NaCl bereits gefunden [Sto 90].

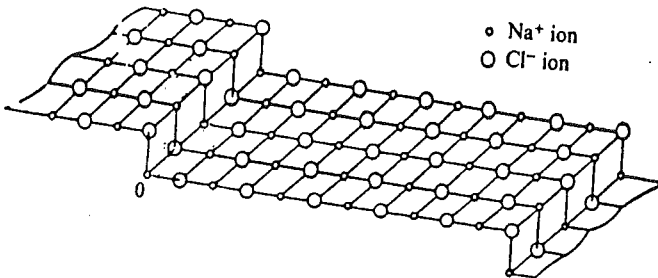


Abb.4.48.: Darstellung einer Stufe auf einem NaCl-Kristall [Zan 88].

IV.3.2. Beschreibung der Defekte

Eine quantitative Analyse von Defekten [Hen 91] ist mit den hier verwendeten Meßmethoden nicht möglich, dazu wären hochauflösende Beugungsverfahren (Röntgenbeugung, SPA-LEED) oder mikroskopische Verfahren (AFM) nötig. Dennoch lassen sich indirekt Analysen, wie unten gezeigt wird, durchführen. Vorab sollen hier einige Defektarten vorgestellt werden.

In Analogie zu Messungen an NaCl-Oberflächen [Sto 90] sollen hier zunächst nicht ausgeheilte KCl-Schichten auf NaCl betrachtet werden. Das heißt, daß es sich bei diesen Schichten um KCl-Oberflächen mit Molekülen auf noch nicht idealen Gitterplätzen handelt. Zusätzlich könnten sich auch Stufen auf der Oberfläche befinden, die erst beim vollständigen Ausheilverfahren geglättet werden. Somit weist eine solche Oberfläche genügend zusätzliche Adsorptionsplätze auf, wenn man davon ausgeht, daß die Wasseradsorption an den K-Ionen stattfindet.

Eine andere Methode eine gestörte KCl-Oberfläche zu erzeugen besteht darin, daß KCl auf Ge(100) aufgedampft und ausgeheilt wird, so daß eine geschlossene, aber polykristalline Schicht entsteht (Abschnitt IV.1.). Dabei besitzen die Grenzen der unterschiedlichen Kristallite genügend zusätzliche Adsorptionsplätze in Form von K-Ionen an Kanten- und Eckpositionen.

Um das Gesamtbild der Wasseradsorption auf KCl und auf NaCl, sowie den Einfluß von Defekten zu überprüfen, wurde eine halbe Lage KCl auf eine NaCl-Oberfläche aufgedampft und ausgeheilt, und die Wasseradsorption an den dabei auftretenden Adsorptionsplätzen untersucht.

IV.3.3. Einfluß auf die Wasseradsorption

Wasseradsorption auf einer ungetemperten KCl-Schicht

Der Verzicht auf den Ausheilprozeß der Schicht bewirkt, daß eine defektbehaftete Oberfläche entsteht. Die nicht ausgeheilte KCl-Schicht auf NaCl unterscheidet sich spektroskopisch kaum von der ausgeheilten, nur die LEED-Reflexe sind verbreitert, wie dies auch bei ungetemperten NaCl-Schichten beobachtet wird [Föl 87]. Die HeI-UP-Spektren einer ausgeheilten (oben) und einer nicht ausgeheilten (unten) KCl-Schicht auf NaCl sind in Abb.4.49. zu sehen. Dabei ist lediglich ein erhöhter Untergrund, aufgrund der höheren Sekundärelektronenerzeugung auf einer defektbehafteten Schicht, sichtbar. Dies wird im HeII-Spektrum (Abb.4.50.) noch deutlicher.

Führt man an einer so präparierten KCl-Schicht eine isobare Wasseradsorptionsmessung durch, so ist zunächst wieder bis zu einer Temperatur T_0 das UP-Spektrum der Ausgangsschicht zu detektieren. Unterhalb von T_0 sind dann eindeutig Wasseremissionen in den Spektren zu sehen (Abb.4.51. unten), bevor bei noch tieferen Temperaturen die 2D-Phase adsorbiert (Abb.4.51. oben). Die zugehörige Isobare ist in Abb.4.52. zu sehen. Hierin ist deutlich eine Voradsorptionsphase vor der 2D-Phase zu erkennen. Der Übergang in die 2D-Phase bleibt aber weitestgehend davon unberührt.

Um den Zusammenhang zwischen Defektdichte und Voradsorptionsintensität zu zeigen, wurde die Defektdichte drastisch erhöht. Dazu wurde KCl erst bei 105 K (statt 150 K) aufgedampft. Dies wurde deshalb getan, da von NaCl-Schichten bekannt ist, daß sie bei diesen Wachstumstemperaturen eine extreme Defektdichte aufweisen [Föl 87, Wac 91]. Führt man an dieser Schicht eine isobare Wasseradsorption durch, so ist tatsächlich die Intensität im Bereich der Voradsorption drastisch erhöht. Auch hier bildet sich wiederum die 2D-Phase aus, so daß noch genügend ungestörte Bereiche der Oberfläche vorliegen müssen.

Insgesamt konnte also gezeigt werden, daß auf nicht ausgeheilten KCl-Schichten auf NaCl eine Voradsorption von Wasser vor der 2D-Phase auftritt, deren Intensität, d.h deren Bedeckung, von der Defektdichte abhängt.

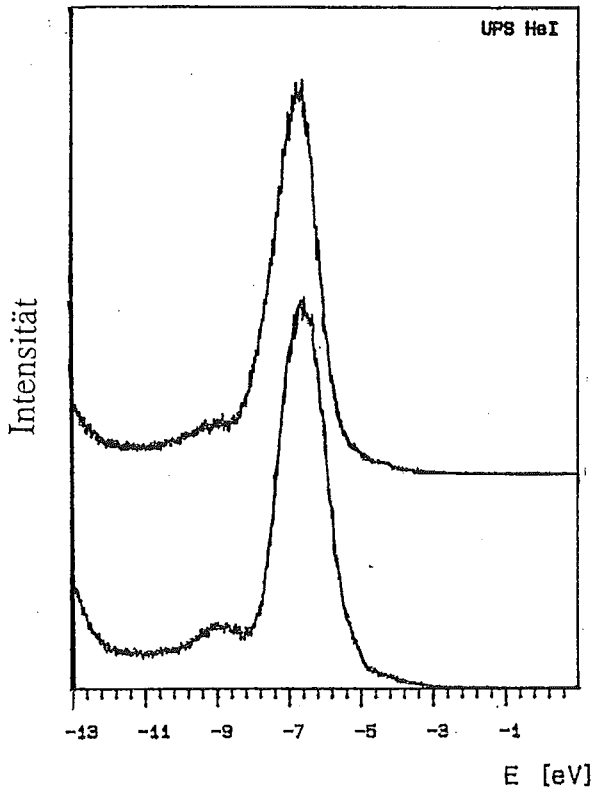


Abb.4.49.: HeI-UP-Spektren einer nicht ausgeheilten (unten) und einer ausgeheilten (oben) KCl-Schicht auf NaCl.

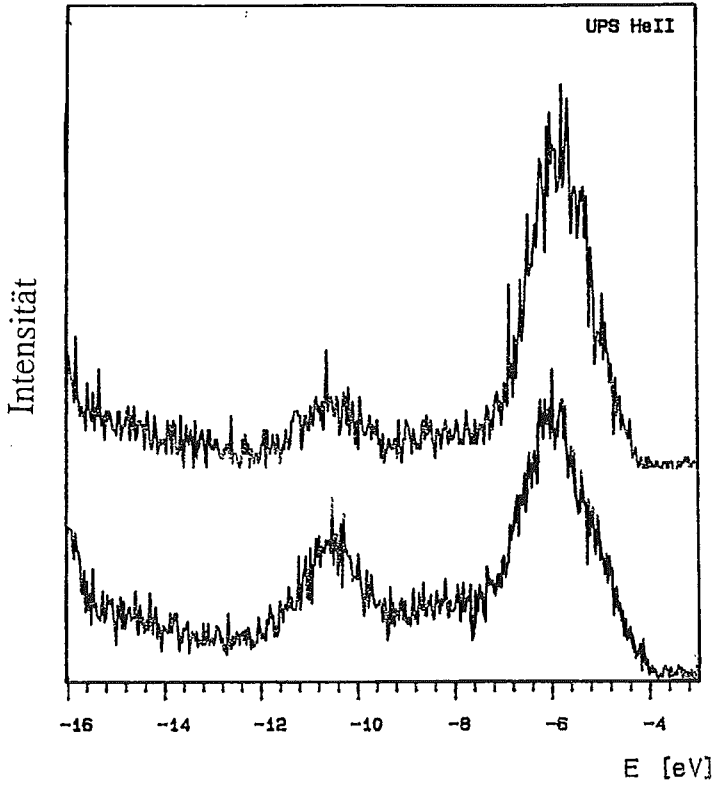


Abb.4.50.: HeII-UP-Spektrum einer nicht ausgeheilten (unten) und einer ausgeheilten (oben) KCl-Schicht auf NaCl.

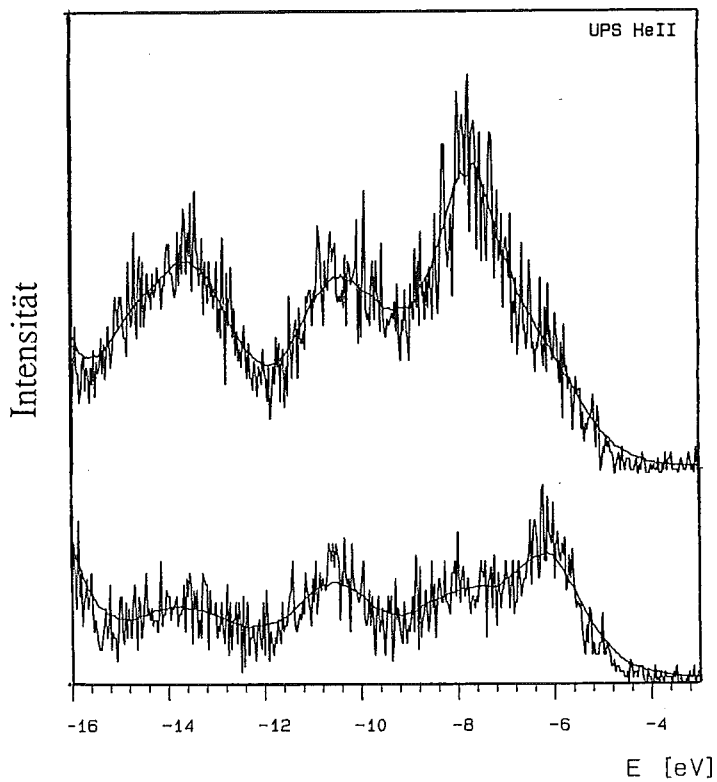


Abb.4.51.: HeII-Spektren der Voradsorptionsphase (unten) und der 2D-Phase (oben) bei der Wasseradsorption auf ungetemperten KCl-Schichten auf NaCl.

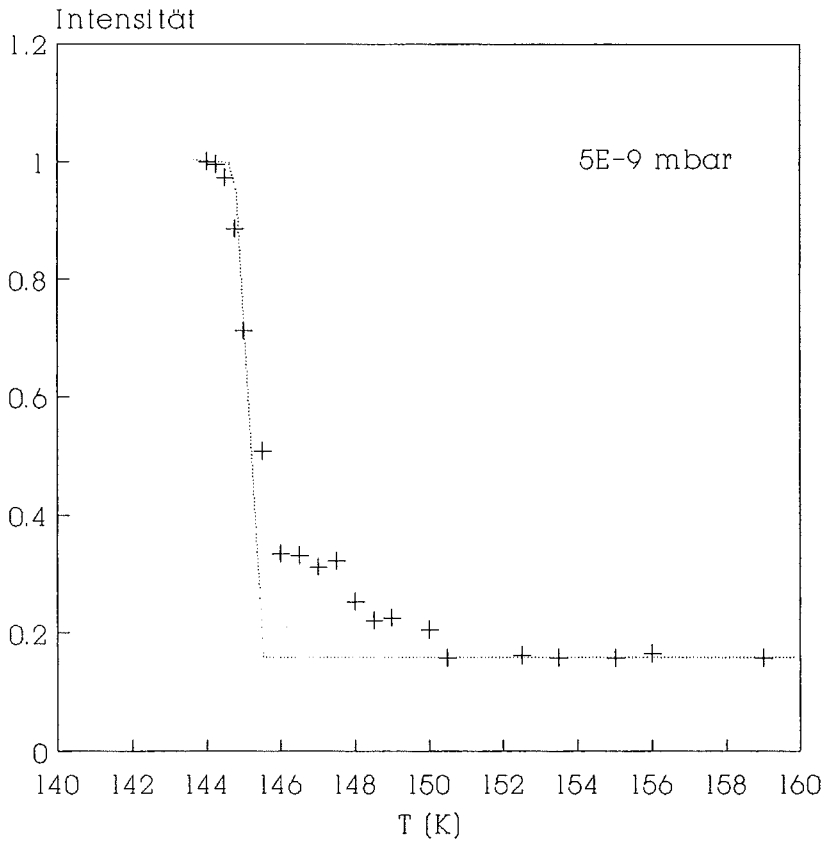


Abb.4.52.: Isobare ($p = 5 \cdot 10^{-9}$ mbar) der Wasseradsorption auf einer ungetemperten KCl-Schicht. Punktiert ist die entsprechende Isobare auf einer ausgeheilten KCl-Schicht eingezeichnet.

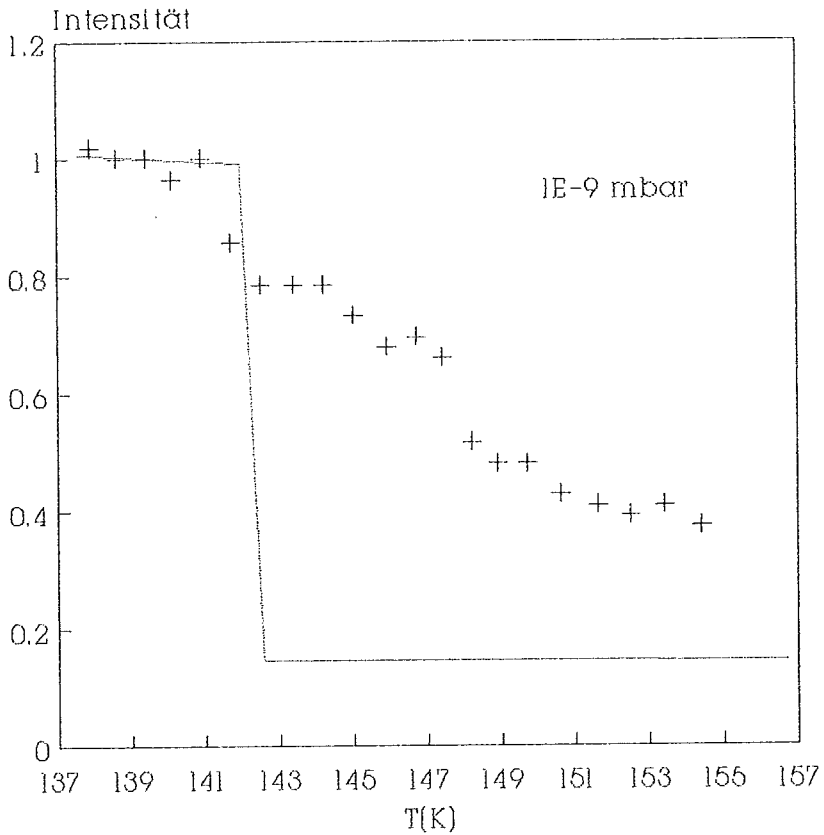


Abb.4.53.: Isobare ($p = 10^{-9}$ mbar) der Wasseradsorption auf einer ungetemperten KCl-Schicht. Punktiert ist die entsprechende Isobare auf einer ausgeheilten KCl-Schicht eingezeichnet. Die Defektdichte ist hier größer als in Abb.4.52.

Wasseradsorption auf einer auf Ge(100) aufgedampften KCl-Schicht

Es wurde in dieser Arbeit bereits mehrfach darauf hingewiesen, daß KCl auf Ge(100) als polykristalliner Festkörper aufwächst. Obwohl keine Fernordnung (fehlende LEED-Struktur) besteht, weist das UP-Spektrum (Abb.4.54.) die gleichen Strukturen auf, wie das Spektrum einer kristallinen KCl-Schicht. Vergleicht man dieses Spektrum mit dem einer kristallinen KCl-Schicht, so fällt auf, daß das Valenzband wesentlich schmaler und leicht zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist. Dies ist verständlich, durch die bestehende Nahordnung der polykristallinen Schicht, bei der die Moleküle aber schwächer gebunden sind, als in einem Einkristall. Abb.4.55. zeigt das EEL-Spektrum dieser Schicht, es weist, im Vergleich zu dem einer kristallinen KCl-Schicht, einen erhöhten Untergrund, im Bereich der Bandlücke, auf. Dies ist, wie bereits in IV.1.2. gezeigt wurde, auf eine erhöhte Defektdichte an der Oberfläche zurückzuführen.

Untersucht man an einer so präparierten KCl-Schicht die Wasseradsorption, so stellt man zwei Dinge fest. Erstens tritt auch hier deutlich eine Voradsorptionsphase auf (Abb.4.56. oben), die wiederum erklärt wird durch die zusätzlichen Defekte der Schicht. Zweitens ist der Übergang in die 2D-Phase in den Isobaren (Abb.4.57.) wesentlich weicher, im Vergleich zu der entsprechenden Isobaren (punktiert in Abb.4.57.) auf einer kristallinen KCl-Schicht. Trotzdem ist die Temperatur des Phasenüberganges gleich der auf den kristallinen Schichten. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, daß sich die Wasser-2D-Schicht auch schon auf kleinsten KCl-Kristallschichten ausbildet.

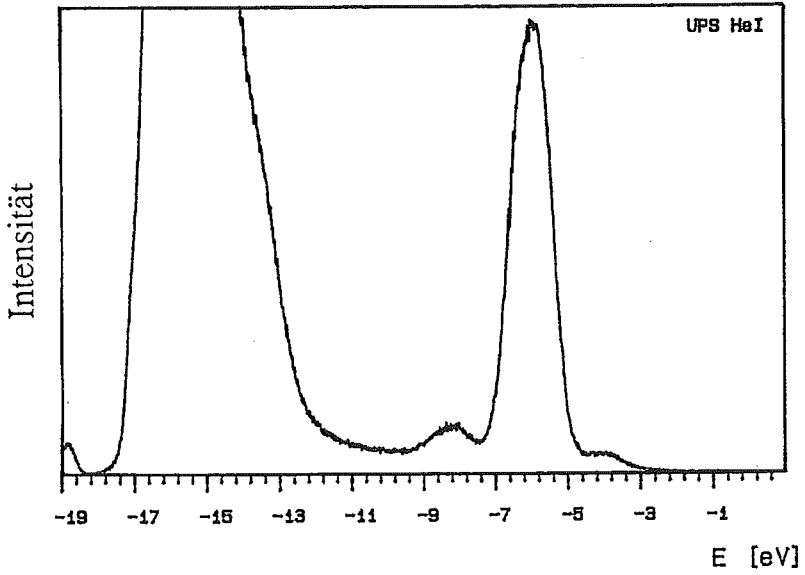


Abb.4.54.: HeI-Spektrum einer auf Ge(100) aufgedampften KCl-Schicht.

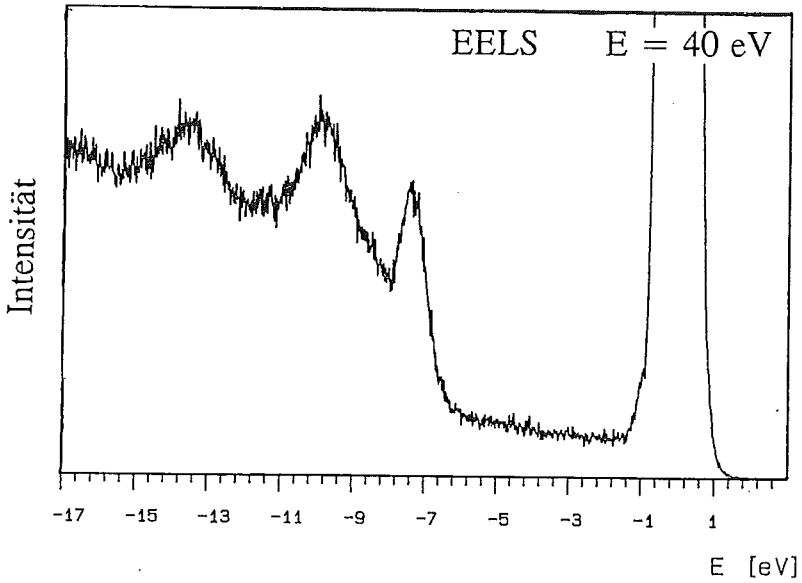


Abb.4.55.: EEL-Spektrum ($E = 40 \text{ eV}$, spekulär 30°) einer KCl-Schicht auf Ge(100). Der erhöhte Untergrund im Bereich der Bandlücke wird durch die Defekte der Oberfläche bedingt.

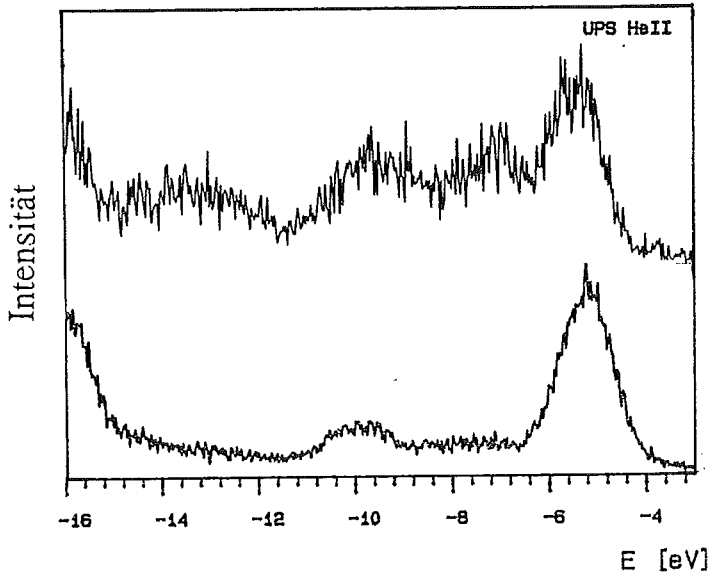


Abb.4.56.: HeII-Spektren einer KCl-Schicht auf Ge(100) (unten) und der darauf auftretenden Voradsorptionsphase (oben).

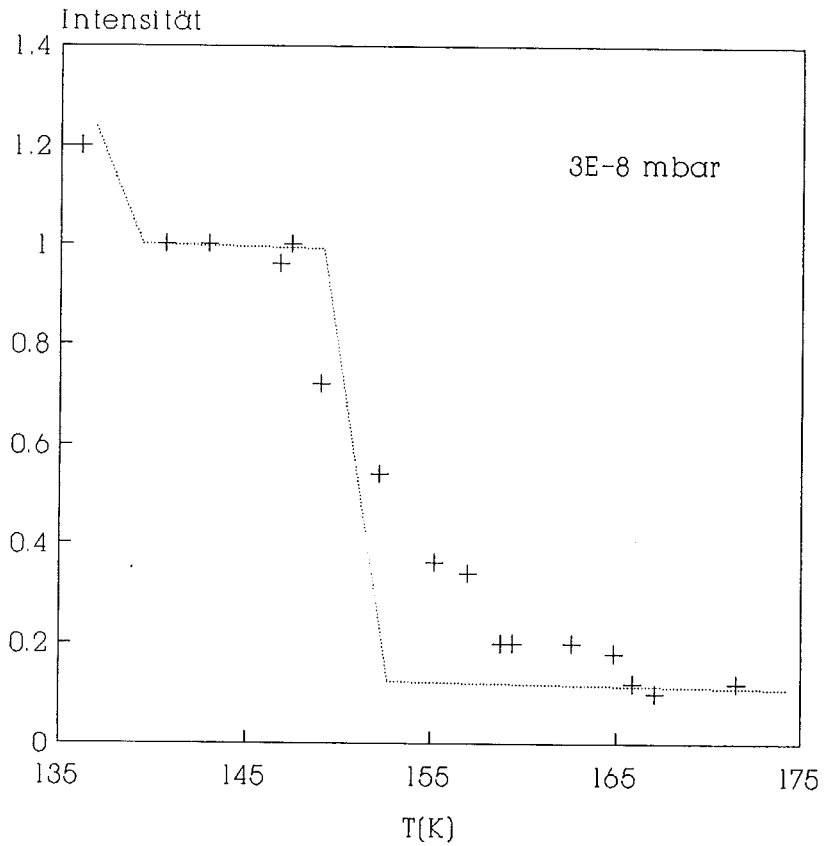


Abb.4.57.: Isobare ($p = 3 \cdot 10^{-8}$ mbar) der Wasseradsorption auf einer KCl-Schicht auf Ge(100). Punktiert ist die Isobare auf einer kristallinen KCl-Schicht eingezeichnet.

Wasseradsorption auf einer nicht geschlossenen KCl-Schicht

Um eine nicht geschlossene KCl-Schicht auf einer ausgeheilten NaCl-Schicht zu untersuchen, wurde die einer halben Monolage entsprechende KCl-Menge auf NaCl aufgedampft. Diese Schicht wurde anschließend getempert, um möglichst große KCl-Inseln zu erzeugen. Ein einfaches Modell einer solchen Schicht ist in Abb.4.58. zu sehen, auf der ebenen NaCl-Unterlage befindet sich eine KCl-Insel. Entsprechend dem Adsorptionsmodell von H_2O auf KCl und NaCl, sollten auf dieser Schicht drei verschiedene Adsorptionsplätze vorhanden sein. Bei noch hohen Temperaturen, es wird wiederum eine Isobare betrachtet, sollte eine Voradsorption an den Rändern der KCl-Inseln (1) stattfinden. Daran anschließend sollte es zur Ausbildung der Wasser-2D-Phase auf den KCl-Inseln (2) kommen. Bei weiterer Abkühlung sollte dann die 2D-Phase auf den noch freien NaCl-Bereichen (3) sich anschließen. Und schließlich bei noch tieferen Temperaturen sollte es zum Aufwachsen des Wasserfestkörpers kommen.

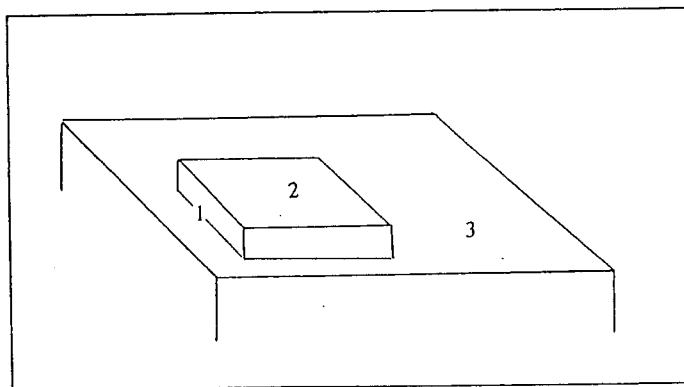


Abb.4.58.: Modell einer nicht geschlossenen KCl-Schicht auf NaCl, mit den möglichen Adsorptionsplätzen darauf.

Betrachtet man das HeI-Spektrum einer so präparierten Schicht (Abb.4.59.), so fällt auf, daß es sich dabei um eine Mischung aus dem NaCl- und dem KCl-Spektrum handelt. Vergleicht man diese Abbildung mit Abb.4.19., so entspricht dieses Spektrum dem einer halben Monolage KCl auf NaCl.

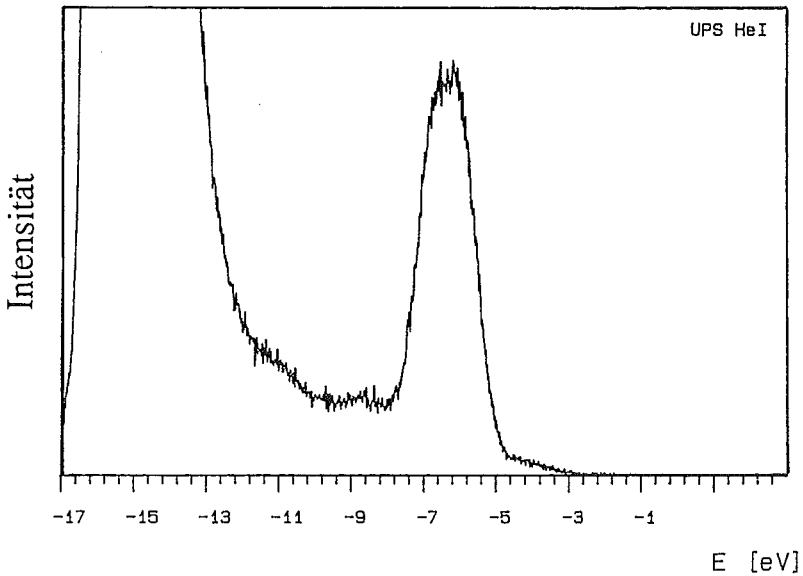


Abb.4.59.: HeI-Spektrum einer halben Monolage KCl auf NaCl.

Führt man schließlich die Wasseradsorption an einer so präparierten Schicht isobar durch, so ergeben sich bei fallender Temperatur 5 charakteristische Spektren (Abb.4.60.). Bei hohen Temperaturen (unten) ist das HeII-Spektrum der noch unbedeckten Schicht zu sehen. Ab etwa 150 K beginnt dann die Voradsorption (2. Spektrum), die bis 146 K eine konstante Intensität aufweist. Danach beginnt eine weitere Adsorptionsphase, die eine weitaus höhere Intensität aufweist (mittleres Spektrum) und bis 142.5 K eine konstante Intensität besitzt. Erst danach beginnt das Spektrum deutlich die Strukturen der Wasser-2D-Phase zu zeigen (4. Spektrum). Für Temperaturen unter 140 K beginnt dann wieder die Adsorption des Wasserfestkörpers (oberstes Spektrum).

Betrachtet man diesen Vorgang nochmals in der Isobaren (Abb.4.61.), so sind deutlich drei Plateaus erkennbar. Punktiert ist hier die zu erwartende Isobare auf einer ausgeheilten NaCl-Schicht eingezeichnet. Dies deutet schon darauf hin, daß das letzte Plateau identisch ist mit dem der 2D-Phase des Wassers auf NaCl. Das erste Plateau, aufgrund von Intensität und Lage im Phasendiagramm, kann nur der Voradsorption an Defekten (hier Inselränder) zugeordnet werden. Somit ist von der Lage im Phasendiagramm ersichtlich, daß das zweite Plateau dem der 2D-Phase von Wasser auf KCl zugeordnet werden muß.

Somit ließ sich mit dem oben entwickelten Adsorptionsmodell die hier auftretende Isobare erklären. Außerdem führten die hier auftretenden Defekte (Inselränder) zu einer Wasservoradsorption, wie sie auch auf NaCl-Inseln auf NaCl auftritt [Sto 90].

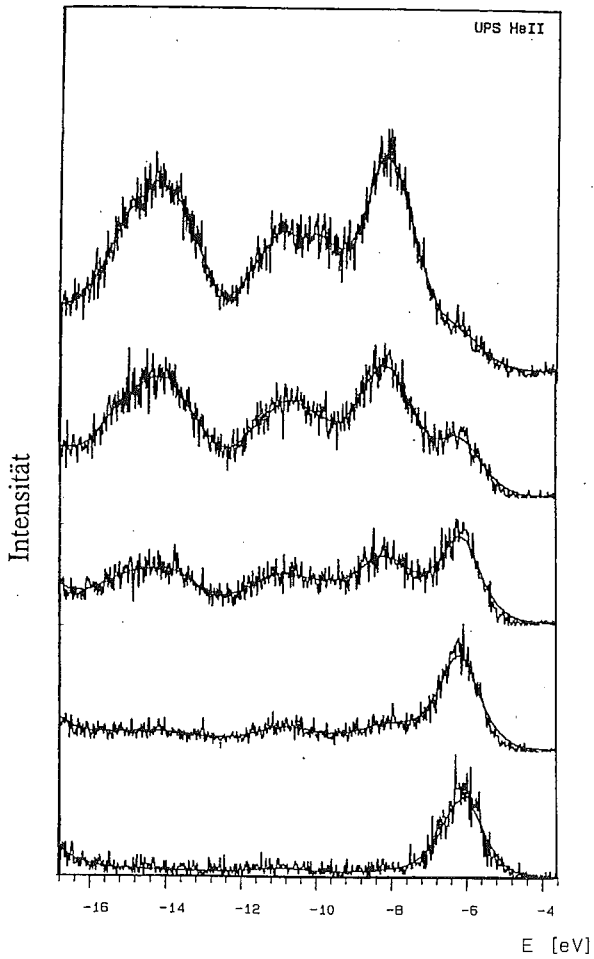


Abb.4.60.: HeII-Spektren der, bei der Wasseradsorption auf einer nicht geschlossenen KCl-Schicht auf NaCl, auftretenden Adsorptionsphasen.

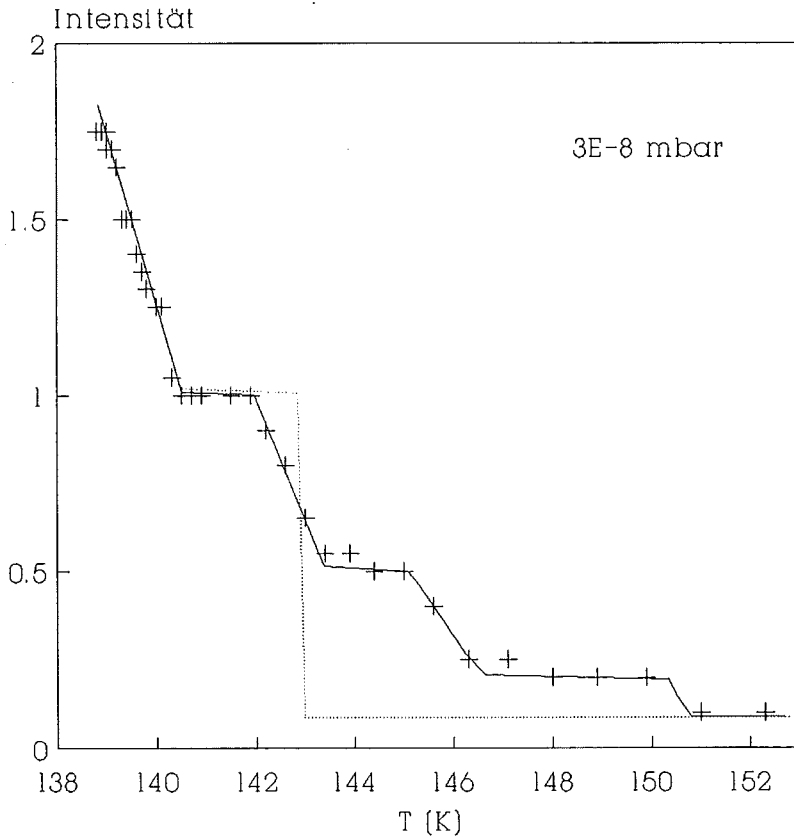


Abb.4.61.: Isobare ($p = 3 \cdot 10^{-8}$ mbar) der Wasseradsorption auf einer nicht geschlossenen KCl-Schicht auf NaCl. Punktiert ist die entsprechende Isobare einer ausgeheilten NaCl-Schicht eingezeichnet.

IV.3.4. Diskussion

Bei allen hier vorgestellten defektbehafteten KCl-Schichten war deutlich eine defektbedingte Voradsorption von Wasser zu detektieren. Dabei liegt das adsorbierte Wasser im nichtdissoziativen Zustand vor, und die UP-Spektren sind vergleichbar mit dem H_2O -Gasphasenspektrum. Im Gegensatz dazu führen Farb-Zentren auf NaCl zu einer dissoziativen Chemisorption von Wasser [Föl 91, Bö1 92]. Da hier aber die untersuchten Defektstrukturen nur indirekt nachweisbar waren, zum Teil eben erst durch das Auftreten einer Voradsorption, können hier keine Aussagen über die Art der Defekte gemacht werden. Jedoch kann, gemäß dem Adsorptionsmodell von Wasser auf KCl (NaCl), zusammenfassend gesagt werden, daß die hier erzeugten defektbehafteten KCl-Schichten zusätzliche Adsorptionsplätze, wahrscheinlich durch K-Ionen an freieren Positionen als in der kristallinen Oberfläche, besitzen. Diese zusätzlichen Adsorptionsplätze führen zu der beobachteten Voradsorption von Wasser vor dem Übergang in die 2D-Phase.

V. Schlußbetrachtungen

Betrachtet man das Gesamtergebnis dieser Arbeit, zusammen mit [Sto 90] und [Föl 87], so ergibt sich ein Gesamtbild des Wachstums ultradünner Alkalihalogenidschichten und der Wasseradsorption auf diesen. Es konnte hier gezeigt werden, daß es möglich ist, kristalline, defektarme KCl-Schichten zu erzeugen. Dazu wurde auf eine gut ausgeheilte NaCl-Schicht KCl aufgedampft und ausgeheilt. Dabei zeigte es sich, daß diese Schichten epitaktisch mit eigener Gitterkonstanten auf NaCl aufwachsen. Die elektronischen Strukturen dieser KCl-Schichten und ihre anderen hier gezeigten Eigenschaften sind identisch mit denen eines KCl-Einkristalls. Da beim direkten Aufdampfen von KCl auf Ge(100) keine kristallinen KCl-Schichten entstehen, gelang es hier erstmals über die eben beschriebene Präparation kristalline KCl-Oberflächen der Photoemissionsspektroskopie zugänglich zu machen. Ebenso gelang die Epitaxie dünner NaCl-Schichten auf diesen KCl-Oberflächen, auch hier wuchsen die NaCl-Schichten mit eigener Gitterkonstanten auf. Insgesamt ergibt sich also, daß die Ionenkristalle NaCl und KCl in beliebiger Reihenfolge aufeinander kristallin aufwachsen. Mögliche Defekte dieser Schichten wurden hier nicht festgestellt.

Diese KCl-Schichten wurden zur Untersuchung der Wasseradsorption verwendet. Dabei zeigte es sich, daß das Adsorptionsverhalten vergleichbar mit der Wasseradsorption auf NaCl ist [Sto 90, Föl 91]. Auch auf den KCl-Oberflächen bildet sich zunächst eine geordnete Wassermonolage aus, bevor bei tieferen Temperaturen ein polykristalliner Eisfestkörper aufwächst. Dabei zeigte es sich, daß der Bereich der 2D-Phase im Phasendiagramm wesentlich größer ist, als auf den NaCl-Oberflächen. Die sich hieraus ergebenden Adsorptionsenergien für die 2D-Phase betragen bei KCl 0.99 eV und bei NaCl 0.77 eV. Der Übergang zum Eisfestkörper vollzog sich auf beiden Oberflächen unter identischen Bedingungen mit einer Adsorptionsenergie von 0.57 eV. Die hier vorgestellten Messungen bestätigen das Modell, daß die Wassermoleküle direkt über den Alkalimetall-Ionen adsorbieren. Da das Eisgitter zu den Strukturen der 2D-Phase inkommensurable ist, wächst der Eisfestkörper polykristallin auf, entsprechend der fehlenden Fernordnung der 3D-Phase.

Der Einfluß von Defekten auf dieses Adsorptionsverhalten konnte, wie schon auf NaCl [Sto 90] gezeigt, nachgewiesen werden. Auch auf defektbehafteten KCl-Oberflächen bildet sich eine nichtdissoziative Voradsorption von Wasser an den Defekten aus. Die weiteren Phasenübergänge bleiben auch bei extremen Defektdichten (KCl auf Ge(100)) davon unbeeinflusst. Dieser letzte Punkt unterstützt die oben gemachte Aussage, daß es sich um eine lokale Adsorption des Wassermoleküls handelt. Somit konnten indirekt Defekte über die Voradsorption von Wasser mit Hilfe der Photoemissionsspektroskopie nachgewiesen werden.

Insgesamt ergibt sich ein geschlossenes Adsorptionsmodell von H_2O auf NaCl und KCl-Oberflächen. Einzig die Frage nach den Defektstrukturen, die hier nur indirekt untersucht werden konnten bleibt offen. Insbesondere mikroskopische Untersuchungen (AFM) aber auch Streuversuche, wie Helium-Atomstreuung und SPA-LEED, sollten zu einer Klärung beitragen. Dabei sind bereits erste Vorstudien gemacht worden [Duw 91], die aber auch auf die Probleme der Elektronenstreuung an einer Isolatoroberfläche hinweisen [Böl 92]. Desweiteren ist die hier vorgestellte Wasseradsorption mit anderen Gasadsorptionen an KCl zu vergleichen. Dazu wären sicherlich einfache Moleküle wie CO oder CO_2 geeignet, aber auch kompliziertere Moleküle sind von hohem Interesse. Erste Ergebnisse zur Adsorption von Benzoesäure und Salicylsäure auf NaCl [Eng 89, Mal 92] wurden bereits erzielt, so daß die Adsorption auf KCl-Oberflächen einen interessanten Vergleich ergeben sollten.

Um den eingangs erwähnten Salztrennprozeß (ESTA) der Kali + Salz AG zu verstehen, muß auch die Koadsorption von Salicylsäure (oder einem anderen Konditionierungsmittel) und Wasser, sowohl auf NaCl, als auch auf KCl verstanden werden. Die Gesamtheit dieser Ergebnisse erst kann eine Grundlage zum Verständnis des ESTA-Prozesses darstellen.



Literaturverzeichnis

- [Ash 88] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College, 1988
- [Atk 86] P.W. Atkins, Physical Chemistry, Ed. Oxford University Press, Oxford 1986
- [Bar 74] P.B. Barraclough, Surf. Sci. 46 (1974) 393
- [Bar 87] U. Barjenbruch, Dissertation Universität Hannover 1987
- [Bec 85] R. Becker, Theorie der Wärme, Springer 1985
- [Böl 92] M. Böl, Dissertation Universität Hannover vorraus. 1992
- [Bre 89] W. Brenig, Statistical Theory of Heat, Springer 1989
- [Bro 70] F.C. Brown, Phys.Rev. B Vol 2 No 6 2126
- [Bru 75] C.R. Brundl, Surf.Sci. 48 (1975) 99
- [Bun 91] P.H. Bunton, Surf.Sci. 234 (1991) 227
- [Cic 66] P.D. De Cicco, Phys.Rev. Vol 153 No 3 931
- [Cre 66] M. Creuzburg, Zeitschrift für Physik 196 , 433 (1966)
- [Duw 91] P. Duwe, Diplom Universität Hannover 1991
- [Ert 74] G. Ertl and J. Kupperts, Low Energy Electron and Surface Chemistry, Weinheim 1974
- [Est 76] J. Estel, Surf.Sci. 54 (1976) 393
- [Fin 85] J. Fink, Z.Phys. B 61 , 463 (1975)
- [Fra 77] H. Frank, Surf.Sci. 63 (1977) 121
- [Föl 87] S. Fölsch, Diplom Universität Hannover 1987
- [Föl 91] S. Fölsch, Dissertation Universität Hannover 1991
- [Gol 82] A. Goldmann, Vakuum-Technik 31.Jahrgang Heft 7 204
- [Häs 92] W. Häser, Dissertation Universität Hannover 1992
- [Har 85] J.P. Hardy, Surf.Sci. 159 (1985) L474
- [Hei 90] J. Heidberg, Surf.Sci. 226 (1990) L43
- [Hen 91] M. Henzler, Oberflächenphysik des Festkörpers, Teubner 1991
- [Him 78] F.J. Himself, Phys.Rev. B Vol 17 No 6 2537
- [Höc 91] Höche, Halle, private Mitteilung November 1991
- [How 58] L.P. Howland, Phys.Rev. Vol 109 No 6 1927
- [Hsi 84] T.C. Hsieh, Phys.Rev. B Vol 30 No 12 7005
- [Kaa 77] H. Kaarmann, Journal of Chem.Phys. Vol 66 No 10 4572
- [KFA 87] KFA Jülich, 18. IFF-Ferienkurs, Synchrotronstrahlung in der Festkörperforschung 1987

- [Kit 88] C. Kittel, Festkörperphysik, Oldenbourg 1988
- [Kle 92] A. Klekamp, Dissertation Universität Stuttgart 1992
- [Kre 90] G. Krey, Phasenübergänge und kritische Phänomene Vieweg 1990
- [Kuz 90] H. Kuzmany, Festkörperspektroskopie, Springer 1990
- [Mad 73] O. Madelung, Festkörpertheorie, Springer 1973
- [Mad 87] T.E. Madey, Surf.Sci.Rep. 7 (1987) 211
- [Mal 92] U. Malaske, Diplom Universität Hannover 1992
- [Mes 81] A. Messiah, Quantenmechanik, W de G 1981
- [Pag 70] L.J. Page, Phys.Rev. B Vol 1 No 6 3472
- [Par 55] L.G. Parrat, Phys.Rev. Vol 97 No 4 916
- [Pia 83] T.R. Pian, Surf.Sci. 128 (1983) 13
- [Pon 74] W. Pong, Phys.Rev. B Vol 9 No 6 2674
- [Pru 83] M. Prutton, Surface physics, 1983
- [Rig 75] W.M.Riggs and M.J. Parmer, Methods of Surface Analysis 1975
- [Roe 68] D.M. Roessler, Phys.Rev. Vol 166 No 3 599
- [Sto 90] A. Stock, Diplom Universität Hannover 1990
- [Tok 68] H. Tokutaka, Surf.Sci. 11 (1968) 216
- [Wac 91] T. Wach, Diplom Universität Göttingen 1991
- [Wei 71] P.S.P. Wei, Surf.Sci. 24 (1971) 219
- [Zan 88] A.Zangwill, Physics at Surfaces, Cambridge 1988



Danksagung

Herrn Prof. Dr. M. Henzler danke ich für die Ermöglichung und Unterstützung dieser Arbeit. Sein stetes Interesse und seine Teilnahme an vielen Diskussionen waren außerordentlich hilfreich.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. H. Pfnür für seine Denkanstöße und Anregungen.

Besonderen Dank schulde ich dem engsten Kreis meiner Mitarbeiter Herrn Dr. S. Fölsch, Herrn Dipl.-Phys. M. Böhl, Herrn U. Malaske und Herrn R. Püttner für ihre stete Bereitschaft zur kollegialen Zusammenarbeit.

Hiermit bedanke ich mich auch bei allen weiteren Mitgliedern des Institutes und der Werkstätten für jegliche Unterstützung.

Ebenso möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit durch die Kali + Salz AG Kassel bedanken, insbesondere bei Herrn Dr. Stahl und Herrn Dr. Geißler.

Doch den größten Dank schulde ich meiner Frau Susanne für ihre Unterstützung während der Promotionszeit.



Lebenslauf

22. Januar 1965 : Geboren in Hannover als erstes Kind von Eberhard und Helga Stock (geb. Tautz)

Sept. 71 - Jul. 75 Besuch der Grundschule In den Sieben Stücken

Aug. 75 - Jun. 85 Besuch des Gymnasiums Misburg

Juni 1985 Abitur

Jul. 85 - Sept. 86 Grundwehrdienst in Munster

Okt. 86 - Dez. 90 Studium der Physik an der Uni Hannover

Feb. 90 - Dez. 90 Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Thema :
H₂O-Adsorption auf der epitaktischen NaCl(100)-
Fläche

Dezember 1990 Diplomhauptprüfung

seit Januar 1991 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut
für Festkörperphysik der Uni Hannover

