# Untersuchung des Oxidationsverhaltens von orientierten Messing-Einkristallen zur Aufklärung der Bildung von Zinkoxid auf kupferähnlichen Oberflächen

# Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften der Fakultät für Chemie und Biochemie der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

# Andreas Zychma

aus Bottrop

Lehrstuhl für Physikalische Chemie I

Ruhr-Universität Bochum

Oktober 2015

Die Vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2010 bis Oktober 2015 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie 1 der Ruhr-Universität Bochum unter der Leitung von Dr. Alexander Birkner angefertigt.

Einige der hier gezeigten Ergebnisse wurden bereits in folgendem Artikel veröffentlicht: Andreas Zychma, Renate Wansing, Vadim Schott, Ulrich Köhler, Christof Wöll, Martin Muhler und Alexander Birkner: Elucidating elementary processes at Cu/ZnO interfaces: A microscopical approach.

Physica Status Solidi B 250, 2013, 1071

Referent: Dr. Alexander Birkner Korreferent: Prof. D. Martin Muhler

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung				
	1.1	Motivation: Heterogene Katalyse	5		
	1.2	2 Methanolsynthese			
	1.3	Zielsetzung			
2	Gru	Indlagen			
	2.1 Rastertunnelmikroskopie				
		2.1.1 Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie	9		
		2.1.2 Arbeitsprinzip der Rastertunnelmikroskopie	10		
		2.1.3 Rastertunnelspektroskopie	11		
	2.2 Photoelektronenspektroskopie				
		2.2.1 Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie	13		
		2.2.2 Arbeitsprinzip der Röntgenphotoelektronenspektroskopie	15		
		2.2.3 Anwendungen der Photoelektronenspektroskopie	15		
	2.3	Beugung niederenergetischer Elektronen	19		
3	Beschreibung der verwendeten Apparatur				
	3.1	Beschreibung der verwendeten Apparatur	21		
	3.2	.2 Apparaturspezifische Besonderheiten der Anordnung für photoelektronenspek-			
		troskopische Messungen	24		
4	Präparation und Charakterisierung der sauberen Messing(111)-Oberfläche				
	4.1 Messingeinkristall				
	4.2	Optimierung der Präparation der sauberen Messing(111)-Oberfläche	32		
		4.2.1 Charakterisierung einer präparierten Messing(111)-15% Zn-Probe	33		
		4.2.2 Charakterisierung einer präparierten Messing(111)-30% Zn-Probe	38		
		4.2.3 XPS-Untersuchung der präparationsbedingten Entzinkung von Messin-			
		geinkristalloberflächen	43		
	4.3	Vergleichende Untersuchungen zur Präparation bei einer Cu(111)-Referenzprobe	47		
		4.3.1 Einfluss der Ausheiltemperatur bei einer Cu(111)-Referenzprobe	47		
		4.3.2 Einfluss der Ausheiltemperatur auf die Oxidation einer Cu(111)-Referenzpr	obe 49		
5	Oxid	ationsverhalten von Messing(111) mit 15% Zink	55		
	5.1	Oxidation bei Raumtemperatur	55		
		5.1.1 Exposition von 100 L Sauerstoff	55		

		5.1.2	Exposition von 500 L Sauerstoff	58				
5.2 Oxidation bei 430 K								
		5.2.1	Exposition von 500 L Sauerstoff bei 430 K	63				
		5.2.2	Exposition von zusätzlichen 1000 L Sauerstoff bei 430 K	66				
6 Oxidationsverhalten von Messing(111) mit 30% Zink								
	6.1	Oxidat	tion bei Raumtemperatur	72				
		6.1.1	Exposition von 100 L Sauerstoff	75				
		6.1.2	Exposition von 250 L Sauerstoff	77				
		6.1.3	Exposition von 500 L Sauerstoff	79				
		6.1.4	Nebenstruktur bei der Sauerstoffexposition	81				
6.2 Oxidation bei 430 K				82				
		6.2.1	XPS-Untersuchungen der Oxidation bei höherer Probentemperatur	83				
		6.2.2	STM-Untersuchungen der Oxidation bei höherer Probentemperatur	86				
7	Zusa	amment	fassung	89				
Anhang 92								
Anhang A1: Inelastische mittlere freie Weglänge92								
Anhang A2: Elektronen Anregungswahrscheinlichkeit93								
Literaturverzeichnis 94								
Danksagung 9								
Lebenslauf 10								

# 1 Einleitung

## **1.1 Motivation: Heterogene Katalyse**

Ausgehend von alltäglichen Anwendungen bis hin zu vielen Bereichen der chemischen Industrie spielt die heterogene Katalyse eine wichtige Rolle. So laufen etwa 90% der chemischen Produktionsprozesse in einem katalytischen Verfahren ab [1, 2]. Bei der Herstellung von Medikamenten, Baumaterialien oder in der petrochemischen Industrie werden Katalysatoren verwendet. Die katalytische Ammoniaksynthese nach dem *Haber-Bosch-Verfahren* ist die Grundlage zur Weiterverarbeitung von Ammoniak zu künstlichem Düngemittel, was einen wesentlichen Beitrag zur Ernährung der Weltbevölkerung leistet [3, 4]. Auch dem namensgebenden Autoabgaskatalysator [5], als Beispiel für Abgasreinigung, liegt ein katalytischer Prozess zugrunde. Neben diesen etablierten Beispielen gewinnt die Katalyse in Bereichen der Brennstoffzellen, Nanotechnologie oder Biotechnologie zunehmend an Bedeutung ([2], sowie die darin angegebenen Referenzen).

Mit Hilfe der Katalyse lassen sich Rohmaterialien auf einem ökonomischen, effizienten und umweltschonenden Weg in nützliche Chemikalien umwandeln. So lassen sich Reaktionen gezielt selektiv steuern<sup>a</sup> oder Rohmaterialien effektiver verarbeiten<sup>b</sup>.

Obwohl der Begriff der Katalyse schon seit dem 19. Jahrhundert bekannt ist<sup>c</sup>, sind noch viele Fragen offen. Ein besseres Verständnis der Funktionsweise von Katalysatoren kann neue, effektivere Wege zu bekannten Produkten liefern. Die Forschung auf diesem Gebiet ist daher immer noch von großem Interesse, sie ist jedoch mit viel Aufwand verbunden.

Industriell verwendete Katalysatoren kommen meist in Pulverform vor. Grund hierfür ist, dass mit sinkender Partikelgröße die Größe der Oberfläche zunimmt, dadurch steigt die Anzahl an aktiven Zentren. Die Reaktion zwischen den flüssigen oder gasförmigen Reaktanden findet an der Oberfläche des Festkörpers statt. Häufig besteht der Katalysator zudem aus mehreren Komponenten. Diese komplexen Systeme sind mit den meisten oberflächenanalytischen Messmethoden unter Reaktionsbedingungen, wie hohen Drücken und erhöhten Temperaturen, nur schwer zu untersuchen. Stattdessen werden definierte Einkristallsysteme im Ultrahochvakuum

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>Beispiel: Herstellung von Ethenoxid. Thermodynamisch ist bei der Reaktion von Ethen mit Sauerstoff die Totaloxidation zu Wasser und Kohlenstoffdioxid bevorzugt. Unter Verwendung eines Silber-Katalysators wird stattdessen selektiv Ethenoxid hergestellt [4].

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup>Beispiel: katalytisches Cracken von hochsiedendem, langkettigen Kohlenwasserstoffen bei der Rohölverarbeitung [4].

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup>1835 durch Brezelius eingeführt und um 1900 durch Wilhelm Oswald definiert [3].

untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse werden dann auf die Reaktionsbedingungen extrapoliert. Dieser Ansatz ist zwar nicht allgemeingültig, führte jedoch beispielsweise bei der Ammoniaksynthese zum Erfolg [6].

#### **1.2 Methanolsynthese**

Neben der Synthese von Ammoniak ist ein weiteres, zentrales Forschungsgebiet der Katalyse die Methanolsynthese [6]. Als eine der am häufigsten produzierten Chemikalien weltweit [7], wird Methanol in der Industrie vorwiegend als Vorstufe für andere Chemikalien verwendet [8]. Auch als Kraftstoffzusatz gewinnt Methanol immer mehr an Bedeutung.

Hergestellt wird Methanol ( $CH_3OH$ ) katalytisch aus Synthesegas [9], einem Gemisch aus Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) und Wasserstoff ( $H_2$ ). Dabei spielen folgende Reaktionen eine Rolle:

$$CO_2 + 3 H_2 \Longrightarrow CH_3OH + H_2O$$
  
 $CO_2 + 2 H_2 \Longrightarrow CH_3OH$   
 $CO_2 + H_2 \Longrightarrow CO + H_2O$ 

Seit den 1960er Jahren wird für die Herstellung von Methanol das Niederdruck-Verfahren [10] verwendet, bei welchem auf Kupfer basierende Katalysatoren eingesetzt werden. Als Katalysator hat sich das System Kupfer auf Zinkoxid als Träger in Verbindung mit Aluminiumoxid ( $Cu/ZnO/Al_2O_3$ ) etabliert [8]. Trotz zahlreicher Studien auf diesem Gebiet sind einige Punkte der Methanolsynthese bislang noch nicht geklärt und weiterhin Gegenstand von Forschungsprojekten [8]. Die Natur der aktiven Zentren, die Rolle von ZnO und der genaue Mechanismus – die Frage nach dem dominierenden Reaktanden – sind weiterhin offen.

Das Verhalten von Kupfer auf Zinkoxidsubstraten wurde in der Literatur bereits mehrfach untersucht. Mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie [12, 13] sowie mit dem Rasterkraftmikroskop [14] konnte das Wachstum von Kupferclustern auf polaren Zinkoxideinkristalloberflächen studiert werden. Spektroskopische Untersuchungen zeigen zudem die Bildung von  $CuZn_x$ -Oberflächenlegierungen [15, 16] sowie von oxidierten  $ZnO_x$ -Spezies [17, 18] auf der Kupferoberfläche. Die Bildung von Zinkoxid auf Kupferoberflächen ist Ziel neuerer Untersuchungen.

Reaktion	$E^0$ [V]
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu^0$	+0,521
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0,153
$\operatorname{Cu}^{2+} + 2 \operatorname{e}^{-} \rightleftharpoons \operatorname{Cu}^{0}$	+0,3419
$\operatorname{Zn}^{2+} + 2 e^{-} \rightleftharpoons \operatorname{Zn}^{0}$	-0,7618

 Tabelle 1.1: Elektrochemische Potentiale von Kupfer und Zink aus [11].

Eine gängige Methode zur Erzeugung dieses "inversen Systems" ist die Bildung einer CuZn-Oberflächenlegierung durch Aufdampfen von Zink auf ein Kupfersubstrat [19] mit anschließender Oxidation [20]. Aufgrund des unterschiedlichen elektrochemischen Potentials (Tabelle 1.1) wird zunächst das unedlere Zink oxidiert. Auch das Aufdampfen von Zink in Sauerstoffumgebung ist eine Möglichkeit zur Herstellung von ZnO auf einem Kupfereinkristall [21]. In dieser Arbeit wurde direkt ein CuZn-Einkristall (Messing) verwendet, um durch Oxidation das "inverse System" zu erzeugen.

Bislang ist die Struktur von Zinkoxid auf Messing noch nicht eindeutig beschrieben worden. Untersuchungen von Wiame et al. [22] zeigen die Bildung von Zinkoxidinseln auf der (111)-Oberfläche. Diese weisen anhand von Tunnelspektroskopieaufnahmen eine polare (0001)- oder (0001)-Orientierung auf. Schott et al. [23] fanden hingegen bei Reflexionsabsorptions-IR-Messungen mit CO als Sondenmolekül eine ungewöhnliche Rotverschiebung der CO-Streckschwingung. Diese ließ sich keiner bekannten CO-Bande auf ZnO-Einkristallen, sowie bei Messungen an ZnO-Pulvern zuordnen. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass es sich hierbei nicht um die thermodynamisch stabilere Wurtzit-Struktur [24] handelt (dargestellt in Abbildung 1.1(a)), sondern sich das Zinkoxid in Form einer graphitähnlichen Struktur gebildet hat (Abbildung 1.1(b)). Bei der Wutzit-Struktur wird jedes Zinkatom tetragonal von vier Sauerstoffatomen koordiniert und jedes Sauerstoffatom entsprechend von vier Zinkatomen. Polare Oberflächen wie ZnO(0001) oder  $ZnO(000\overline{1})$  besitzen ein Oberflächendipolmoment, dass durch Rekonstruktionen der Oberfläche stabilisiert wird. Theoretische Berechnungen zeigen, dass für solche polaren Oberflächen, die aus weniger als 18 Atomlagen bestehen, die graphitische  $ZnO_{gr}$ -Struktur stabiler ist [25, 26]. In dieser liegen die Zink- und Sauerstoffatome dreifach koordiniert in einer Ebene, was zu einer Aufhebung des Oberflächendipolmomentes führt. Experimentell konnte diese dünne ZnO-Schicht auf Ag(111) [27] und Pd(111) [28] nach-



Abbildung 1.1: Strukturen von Zinkoxid: (a) Wurtzit-Struktur, bei der jedes Atome tetragonal von vier Atomen des jeweiligen anderen Elements koordiniert ist. (b) graphitische Struktur (ZnO<sub>gr</sub>), bei der Zinkund Sauerstoffatome, ähnlich dem Graphit, in einer Ebene liegend jeweils dreifach koordiniert sind.

gewiesen werden. Eine Diskrepanz zwischen den Gitterparametern führt jedoch zu einer Instabilität von  $ZnO_{gr}$  auf einem Kupfersubstrat [23], so dass die Autoren eine aplanar verzerrte Struktur vorschlagen.

# 1.3 Zielsetzung

Durch die Exposition von Sauerstoff auf einen sauberen Messing(111)-Einkristall soll Zinkoxid auf einer kupferähnlichen Messingoberfläche erzeugt werden (Abbildung 1.2). Ziel der Arbeit ist die Aufklärung der Struktur des gebildeten Zinkoxids auf der Messing(111)-Oberfläche. Mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie lässt sich die geometrische Struktur auf der Nanometer-Skala bis hin zu atomarer Auflösung untersuchen. Es soll geklärt werden, in welcher Struktur sich Zinkoxid auf dieser kupferähnlichen Oberfläche ausbildet. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie erlaubt die Unterscheidung zwischen oxidiertem und metallischem Zink. Mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie lässt sich also der Oxidationsvorgang parallel zur Mikroskopiestudie verfolgen.

Die Präparation einer sauberen Messingoberfläche ist aufgrund der in Kapitel 4 näher erläuterten Problematik der Entzinkung kritisch. Zwar wurde Messing und dessen Oxidation bereits spektroskopisch untersucht [29, 30, 31], die erste Publikation einer rastertunnelmikroskopischen Untersuchung stammt jedoch erst aus dem Jahr 2007 von Wiame et al. [22]. Bis zur Fertigstellung dieser Arbeit kamen nur wenige Publikationen hinzu [32, 14].



Abbildung 1.2: Die Exposition von Sauerstoff auf eine Messing(111)-Oberfläche führt zur Bildung von Oxiden.

# 2 Grundlagen

## 2.1 Rastertunnelmikroskopie

Das im Jahr 1981 von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer bei IBM in Zürich entwickelte Rastertunnelmikroskop ermöglicht die Abbildung von leitenden oder halbleitenden Oberflächen mit atomarer Auflösung [33, 34]. Neben einer Abbildung mit atomarer Auflösung können mit dem Rastertunnelmikroskop auch spektroskopische Eigenschaften der Oberfläche untersucht werden [35].

#### 2.1.1 Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie

Ein Teilchen kann aufgrund des *quantenmechanischen Tunneleffekts* eine endlich hohe Potentialbarriere durchdringen, auch wenn seine Energie geringer ist als die Höhe der Barriere [37, 38]. Die Tunnelwahrscheinlichkeit steigt dabei mit sinkender Masse des Teilchens. Ein Elektron kann daher bei Anlegen einer Spannung  $U_{bias}$  an eine Elektrode aus einem leitenden Material in eine andere leitende Elektrode gelangen, auch wenn beide Elektroden weder direkten, mechanischen Kontakt haben, noch durch ein leitendes Medium verbunden sind (Abb. 2.1). Der dabei



**Abbildung 2.1:** Energieniveauschema einer metallischen Spitze und einer metallischen Probe mit den entsprechenden eindimensionalen Wellenfunktionen  $\Psi$  und den Austrittsarbeiten  $\Phi$  (übernommen und nachbearbeitet aus [36]). Die Probe liegt in diesem Beispiel auf positivem Potential gegenüber der Spitze, so dass die Energieniveaus der Probe abgesenkt werden. Bei hinreichend kleinem Abstand d überlappen die Wellenfunktionen. Elektronen fließen hierbei von besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe.

fließende Tunnelstrom  $I_T$  ist proportional zur Tunnelwahrscheinlichkeit, und nimmt exponentiell mit dem Abstand zwischen beiden Elektroden ab [39].

$$I_T \propto \left(\frac{U_{bias}}{d}\right) \cdot \exp\left(-2 \cdot A \cdot \widetilde{\Phi}^{1/2} \cdot d\right)^{\dagger}$$
(2.1)

Hierbei ist  $A = \sqrt{(4\pi/h)/2m}$  eine Konstante, mit der Masse des Teilchens *m* und dem Planckschen Wirkungsquantum *h* [33].  $\tilde{\Phi}$  ist die mittlere Austrittsarbeit von Probe und Spitze.

#### 2.1.2 Arbeitsprinzip der Rastertunnelmikroskopie

Eine feine Metallspitze – bei Messungen im Ultrahochvakuum meist ein chemisch geätzter Wolframdraht – wird in einem Abstand von 5 - 10 Å über eine leitende Proben bewegt, wie in Abbildung 2.2 gezeigt. Die relative Bewegung der Spitze über die Oberfläche erfolgt mit Hilfe von piezoelektrischen Positioniereinheiten [39, 40].

In jedem Messpunkt eines quadratischen Bereiches der Oberfläche wird der Tunnelstrom aufgenommen. Dieser ist nach Gleichung 2.1 abhängig vom Abstand und somit von der vertikalen Position der Spitze. Aus den Messdaten wird anschließend die Oberflächentopografie berechnet<sup>a</sup>.



Abbildung 2.2: Arbeitsprinzip des Rastertunnelmikroskopes (übernommen und bearbeitet aus [33]). Eine feine Metallspitze wird mit Hilfe einer piezoelektrischen Positioniereinheit über eine Oberfläche bewegt. Durch Anlegen einer Spannung U<sub>bias</sub> fließt ein vom Abstand d abhängiger Strom. Durch eine Kontrolleinheit wird dieser Abstand konstant gehalten. Aus den Messdaten wird digital eine Abbildung der Oberfläche erstellt. An Kanten (Punkt A), sowie bei Vertiefungen (Punkt B) kann die Form der abgebildeten Struktur von der tatsächlichen Struktur spitzenbedingt abweichen. Ebenfalls führen Inhomogenitäten zu einer abweichenden Darstellung (Punkt C).

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Rastertunnelmikroskopie im Konstant-Strom-Modus betrieben. Nach Gleichung 2.1 ändert sich der Tunnelstrom bei der Veränderung des Abstandes zwischen zwei Elektroden. Bei dieser Betriebsart wird der Tunnelstrom konstant gehalten, indem der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche durch eine Kontrolleinheit nachreguliert wird [39]. Aus der vertikalen Position der Spitze wird auf die Struktur rückgeschlossen. Alternativ dazu kann bei abgeschalteter Regelung im Konstant-Höhen-Modus gearbeitet werden, bei welchem der Abstand nicht nachreguliert wird.

Eine rastertunnelmikroskopische Aufnahme stellt die Konturen der lokalen Zustandsdichte nahe dem Fermi-Niveau (engl. local density of states, LDOS) dar [40]. Bei Metallen spiegelt die Zustandsdichte die Verteilung der Atomrümpfe wieder. Bei nicht-metallischen oder inhomogenen Proben muss eine solche Aufnahme nicht zwangsläufig der realen Oberflächenstruktur entsprechen (Abb. 2.2, Punkt C). Jedoch lassen sich solche chemischen Kontraste bei der Unterscheidung zwischen Atomen bei Halbleitern [41] oder metallischen Legierungen ausnutzen. Besonders auf kleiner Skala ist zu beachten, dass die Spitzengeometrie einen Einfluss auf die Darstellung von Erhöhungen, sowie Vertiefungen hat (Abb. 2.2 A und B).

#### 2.1.3 Rastertunnelspektroskopie

Neben der reinen Abbildung, lassen sich mit Hilfe des Rastertunnelmikroskopes auch spektroskopische Informationen der Oberfläche erhalten<sup>b</sup>.

Durch Punktspektroskopie lassen sich Strom-Spannungs-Kennlinien an einem Punkt der Oberfläche erstellen. Dies wird als Rastertunnelspektroskopie bezeichnet (engl. *scanning tunneling spectroscopy*, STS). Hierbei wird die Spitze bei konstantem Abstand über der Oberfläche positioniert, und bei Variation der Spannung der Tunnelstrom gemessen<sup>c</sup>. Der Verlauf solcher



Abbildung 2.3: (a) Theoretischer Verlauf von Strom-Spannungs-Kurven an einer metallischen (blau) und halbleitenden (grün) Probe. I(U)-Kurven metallischer Proben besitzen nur einen Nulldurchgang bei 0 V. Halbleitende Proben weisen aufgrund ihrer Bandlücke einen größeren Spannungsbereich auf, in welchem kein Strom fließt. (b) Strom-Spannungskurven verschiedener Oberflächen von ZnO und Cu aus [43].

<sup>b</sup>Ursprünglich suchten Binnig und Rohrer nach einer Möglichkeit lokal im Ångströmbereich Spektroskopie zu betreiben. Sie erkannten jedoch, dass ein Abrastern der Oberfläche auch topografische Bilder liefern kann [42].

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup>Seltener werden Messungen durchgeführt bei denen der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche als Funktion der Spannung, oder der Tunnelstrom als Funktion des Abstandes aufgezeichnet werden.

I(U)-Kennlinien erlaubt Rückschlüsse auf elektronische Eigenschaften wie aus Abbildung 2.3 ersichtlich wird. So lässt sich anhand einer I(U)-Kennlinie zwischen metallischer und halbleitender, wie z.B. einer oxidierten Oberfläche unterscheiden. In Abbildung 2.3*a*, entspricht die grüne Kennlinie einer idealen metallischen, die blaue einer halbleitenden Probe. Die erste Abbleitung  $\frac{\partial I}{\partial U}$  einer solchen Funktion entspricht der lokale Zustandsdichte [39].

Die gleichzeitige Aufnahme von Topografie und Punktspektroskopie wird als Strom-Abbildungs-Tunnel-Spektroskopie (engl. *current imaging tunneling spectroscopy*, CITS) bezeichnet [40]. Hierbei wird in jedem Bildpunkt eine Strom-Spannungs-Kennlinie aufgenommen.

## 2.2 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie ermöglicht die Untersuchung der elektronischen Struktur einer Probe [44, 45]. Hierbei wird eine Probe im Ultrahochvakuum elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt, es kommt aufgrund des äußeren photoelektrischen Effektes zur Emission von Elektronen [38, 46]. Mit der in dieser Arbeit verwendeten Röntgenphotoelektronenspektroskopie<sup>d</sup> (engl. *x-ray photoelectron spectrosxopy*, XPS) können Elektronen aus kernnahen Rumpfniveaus emittiert werden [48]. Die Analyse dieser Elektronen erlaubt Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetztung der Probe und auf die Oxidationszustände der in der Probe vorliegenden Elemente.

#### 2.2.1 Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Wird eine leitende Probe elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt, so wechselwirken die Photonen mit Elektronen oberflächennaher Atome. Die Energie der einfallenden Strahlung ist gegeben durch

$$E_{Photon} = hv = \frac{hc}{\lambda} \tag{2.2}$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum h, der Vakuumlichtgeschwindigkeit c, sowie der Frequenz v bzw. Wellenlänge  $\lambda$  der elektromagnetischen Strahlung.

Ist die Energie der Strahlung größer als die Austrittsarbeit der Probe  $\Phi_{Probe}$ , werden Elektronen aus besetzten Anfangszuständen in unbesetzte, ungebundene Endzustände angehoben



Abbildung 2.4: Qualitative Beschreibung der Photoelektronenemission. Ein Photon wechselwirkt mit einem Elektron und gibt seine Energie hv an das Elektron ab. Ist diese Energie größer als die Summe aus Bindungsenergie  $E_{Bind}$  und Austrittsarbeit  $\Phi_{Probe}$ , so wird das Elektron energetisch über das Vakumniveau  $E_{Vac}$  angehoben.

<sup>&</sup>lt;sup>d</sup>In der Literatur wird diese Art der Spektroskopie auch als *Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse* (ESCA) bezeichnet [47].

(Abb. 2.4). Es kommt zur Emission von Photoelektronen aus oberflächennahen Regionen. Die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen

$$E_{Kin}(PE) = hv - E_{Bind} - \Phi_{Probe}$$
(2.3)

ist abhängig von der Energie der eingestrahlten Photonen hv und von der Bindungsenergie  $E_{Bind}$ . Die Bindungsenergie eines Elektrons ist näherungsweise nur von der Quantenzahl sowie von der Kernladungszahl abhängig.

Die bei der Emission des Photoelektrons entstandene Lücke im Rumpfniveau wird durch ein nachrückendes Elektron aus einem der höheren Zustände aufgehoben. Die dabei freiwerdende Energie kann entweder zur Emission von Strahlung führen (Abbildung 2.5 a) oder sie initiiert die Emission eines Auger-Elektrons (Abbildung 2.5 b). Die Wahrscheinlichkeit, welcher dieser beiden Effekte stattfindet, ist abhängig von der Ordnungszahl des Elementes, sowie von dem Niveau, aus welchem das Elektron ionisiert wird (Abb. 2.6). Für photoelektronenspektroskopische Untersuchungen ist nur letzterer Fall von Bedeutung, da bei der Detektion von Photoelektronen zusätzlich auch Auger-Elektronen erfasst werden. Die kinetische Energie der Auger-Elektronen ist im Gegensatz zur Energie der Photoelektronen (Gleichung 2.3) unabhängig von der eingestrahlten Photonenenergie. Sie hängt nur von den beim Auger-Prozess beteiligten Niveaus der Probe ab und ergibt sich zu

$$E_{Kin}(AE) = E_1 - E_2 - E_3 - \Phi_{Probe}.$$
 (2.4)

Die Parameter  $E_1$ ,  $E_2$  und  $E_3$  sind die in Abbildung 2.5 *b* gekennzeichneten Energieniveaudifferenzen.



Abbildung 2.5: Qualitative Beschreibung der Sekundärprozesse nach der Emission eines Photoelektrons. Die entstandende Lücke wird durch ein nachrückendes Elektron aufgefüllt. Die freiwerdende Energie wird entweder in Form von (a) Röntgenstrahlung abgegeben oder (b) führt zur Emission eines Auger-Elektrons. Die kinetische Energie eines Auger-Elektrons ist gegeben durch  $E_{Kin}(AE) = E_1 - E_2 - E_3 - \Phi_{Probe}$ , und ist somit unabhängig von der eingestrahlten Photonenenergie.



**Abbildung 2.6:** Auger-Elektronen-Ausbeute  $\alpha$  als Funktion der Ordnungszahl für die K-, L- und M-Schale als tiefsten Energiezustand (entnommen aus [49]). Für die Röntgenfluoreszenzausbeute  $\omega$  gilt  $\omega + \alpha = 1$ . Für Elemente bis zur Ordnungszahl 30 – Zink und Kupfer – liegt die Auger-Elektronen-Ausbeute mit L als tiefsten Energiezustand (LMM-Bande) nahe bei 1.

#### 2.2.2 Arbeitsprinzip der Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Messaufbau der Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist in Abbbildung 2.7 schematisch dargestellt. In einer Quelle wird durch Elektronenbeschuss einer Metallanode Röntgenstrahlung erzeugt. Diese wird anschließend auf eine Probe fokussiert, wo es zur Anregung und Emission von oberflächennahen Elektronen kommt. Ein Teil der emittierten Elektronen gelangt zum Spektrometer, durch welches die Elektronen energieselektiv detektiert werden.

Probe und Spektrometer stehen im direkten, elektronischen Kontakt, so dass sich deren Ferminiveaus angleichen (Abb. 2.8). Für die detektierte kinetische Energie der Elektronen folgt daraus

$$E_{Kin} = hv - E_{Bind} - \Phi_{Spec}.$$
 (2.5)

Die Austrittsarbeit des Spektrometers  $\Phi_{Spec}$  kann aus Referenzmessungen bestimmt werden. Aus der detektierten kinetischen Energie lässt sich die Bindungsenergie bestimmen.

#### 2.2.3 Anwendungen der Photoelektronenspektroskopie

Ein Photoelektronenspektrum weist meist mehrere Banden auf, die sich einem Element zuordnen lassen<sup>e</sup>. Eine Verschiebung der Emissionsbanden ermöglicht zudem Rückschlüsse auf die chemische Umgebung oder den Oxidationszustand des entsprechenden Elements.

Die Verschiebung einer Emissionsbande kann jedoch auch durch Aufladungseffekte, wie etwa durch eine schlechte Probenerdung während der Messung hervorgerufen werden. Eine gezielt

<sup>&</sup>lt;sup>e</sup>Bei den Banden kann es sich sowohl um Photoelektronenemissionsbanden, als auch um Auger-Elektronen-Emissions-Banden handelt.



Abbildung 2.7: Schematische Darstellung zur Funktionsweise der Röntgenphotoelektronenspektroskopie. In einer Quelle wird zunächst durch den Beschuss einer Metallanode (Al oder Mg) mit energiereichen Elektronen Röntgenstrahlung erzeugt und diese werden auf eine Probe fokussiert. Aufgrund des photoelektrischen Effektes kommt es zur Emission von Elektronen. Die Elektronen werden durch ein Linsensystem auf den Eintrittsspalt S gelenkt, und gelangen in den Analysator. Im Linsensystem werden die Elektronen weiterhin durch eine variable Bremsspannung E<sub>Brems</sub> auf eine bestimmte Energie E<sub>Pass</sub> gebracht. Nur Elektronen der Energie E<sub>Pass</sub> gelangen zum Detektor. Im vielen Fällen wird bei der Photoelektronenspektroskopie der hier dargestellte Halbkugelanalysator (engl. concentric hemispherical analyser, CHA) verwendet, der Detektor besteht aus mehreren Channeltrons. Detektiert wird die Anzahl an Elektronen gleicher kinetischer Energien.

angelegte Spannung an die Probe kann hingegen zu einer definierten Bandenverschiebung führen. Dieser Sachverhalt wird im Kapitel 3.2 näher erläutert.

Eine weitere Möglichkeit zur Unterscheidung von Oxidationszuständen ist das von Wagner eingeführte Konzept des Auger-Parameters [50]

$$\alpha' = E_{Kin}(AE) + E_{Bin}(PE). \tag{2.6}$$

Zur Berechnung werden jeweils die intensivsten Banden verwendet.  $E_{Kin}(AE)$  ist hierbei die Lage der kinetischen Energie des Auger-Elektron-Emissionbandenmaximums,  $E_{Bin}(PE)$  die Lage der Bindungsenergie des Photoelektrons desselben Elementes. Aufladungseffekte werden hierbei durch die Berücksichtigung von sowohl Auger- als auch Photoemissionsbanden kompensiert.

Neben der Verwendung des Auger-Parameters  $\alpha'$  ist eine weitere Möglichkeit zur Unterscheidung von Oxidationszuständen die graphische Auftragung der Energien im Form eines "*chemi*-



Abbildung 2.8: Energiediagramm der Emission und Detektion der Photoelektronen. Probe und Spektrometer sind in Kontakt und geerdet, so dass sich ihre Ferminiveaus angleichen.

cal state plots" [51] wie in Abbildung 2.9 dargestellt<sup>f</sup>.

In dieser Darstellung werden jeweils die Lagen der Bandenmaxima in einem zweidimensionalen Diagramm gegeneinander aufgetragen. Die kinetische Energie der Auger-Elektronen liegt hierbei auf der Ordinatenachse, die Bindungsenergie der Photoelektronenemissionsbande auf der Abszissenachse.

Neben den beschriebenen qualitativen Analysemöglichkeiten einer Oberfläche lassen sich mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie auch quantitative Aussagen treffen [48, 52].

Die Zusammensetzung einer homogenen Schicht, die aus den Elementen A und B besteht, kann anhand von Gleichung 2.7 bestimmt werden.

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_M(E_A) \cdot T_B(E_B) \cdot \sigma_B \cdot \lambda(E_B)}{I_M(E_B) \cdot T_A(E_A) \cdot \sigma_A \cdot \lambda(E_A)}.$$
(2.7)

Hier sind

- $I_M(E)$  das Integral der Intensität der Emissionsbande mit der Energie E
- T(E) die Apparaturfunktion für die Energie E
- $\sigma$  die Anregungswahrscheinlichkeit [53]
- $\lambda(E)$  die mittlere freie Weglänge eines Elektrons im Festkörper mit der Energie E [54].

<sup>&</sup>lt;sup>f</sup>In der Literatur wird diese von Wagner eingeführe Darstellung auch bisweilen als Wagner-Plot bezeichnet.



**Abbildung 2.9:** Chemical State Plot für verschiedene Kupferverbindungen (aus [50]). Aufgetragen sind hier die Position der Bindungunsenergie des Cu  $2p_{3/2}$  Bandenmaximums gegen die Position der kinetischen Energie der Cu  $L_3M_{45}M_{45}$  Auger-Elektron-Emissionsbandenmaximums.

Werden für die Bestimmung der Zusammensetzung nah beieinander liegende Emissionsbanden berücksichtigt, so können die Apparaturfunktionen  $T_A(E_A)$  und  $T_B(E_B)$  als näherungsweise gleich betrachtet werden. Gleichung 2.7 vereinfacht sich dann zu

$$\frac{n_A}{n_B} \approx \frac{I_M(E_A) \cdot \sigma_B \cdot \lambda(E_B)}{I_M(E_B) \cdot \sigma_A \cdot \lambda(E_A)}.$$
(2.8)

Die Anregungswahrscheinlichkeit  $\sigma$  wurde aus den Berechnungen von Scofield verwendet [53]. Die mittlere freie Weglänge wurde aus der NIST Datenbank entnommen, diese wurde nach der Theorie von Tanuma, Powell und Penn [55] bestimmt.

Die verwendeten Werte für  $\sigma$  und  $\lambda(E)$  sind dem Anhang beigefügt.

## 2.3 Beugung niederenergetischer Elektronen

Beugungsmethoden mit elektromagnetischer Strahlung oder Teilchen dienen zur Bestimmung von kristallinen Strukturen. Hierbei wird ein fokussierter Strahl an einer periodischen Struktur gebeugt. Aus dem Beugungsmuster können Rückschlüsse auf die kristalline Struktur erhalten werden. In dieser Arbeit wurde die Beugung niederenergetischer Elektronen genutzt (*low ener-gy electron diffraction*, LEED). Mit dieser Methode kann die Anordnung von Atomen oder Molekülen auf einer Oberfläche oder die Rekonstruktionen der Oberfläche untersucht werden. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde LEED verwendet, um zusätzliche Informationen über die Oberfläche und die sich nach Sauerstoffexposition gebildeten Oxide zu erhalten sowie die STM-Daten zu stützen. Da die LEED-Methode wenig genutzt wurde, folgt nur eine kurze Ausführung zu dieser Methode. Für eine detailliertere Beschreibung sei auf weiterführende Literatur verwiesen [56].

Nach der Beziehung von de Broglie besitzen Elektronen mit Energien von 20 bis 500 eV Wellenlängen im Bereich atomarer Abstände [45], Elektronen lassen sich daher an atomaren Strukturen beugen. Aufgrund der mittleren freien Weglänge in Festkörpern dringen die Elektronen mit Energien von 20 bis 500 eV nur in die obersten Schichtlagen ein. Ein LEED-Beugungsbild ist daher oberflächensensitiv und enthält Strukturinformationen der ersten Atomlagen einer Oberfläche.



Abbildung 2.10: (a) Schematische Darstellung der verwendeten Micro-Channelplate-LEED-Anordnung (übernommen aus [45], nachbearbeitet). Die Elektronen werden aus einer Kathode emittiert und auf eine geerdete Probe fokussiert und beschleunigt. An der Oberfläche kommt es zur Streuung der Elektronen. Das erste Repeller-Gitter  $G_1$  ist auf Erdpotential, dadurch ist der Raum zwischen Probe und dem Gitter feldfrei und die Elektronen können sich geradlinig bewegen. Die zwei Gitter  $G_2$  und  $G_3$  liegen auf negativem Potential um die unelastisch gestreuten Elektronen zu selektieren. Das Gitter  $G_4$  beschleunigt die elastisch gestreuten Elektronen auf ein Micro-Channelplate. Die Elektronen werden vervielfältigt und zeigen auf einem fluoreszierenden Schirm das in **b** gezeigte Beugungsmuster. (b) LEED-Beugungsbild einer Messing(111)-Oberfläche mit 15% Zink aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 104 eV. Das in dieser Arbeit verwendete LEED-System ist schematisch in Abbildung 2.10 a dargestellt. Die aus einer Kathode emittierten Elektronen werden auf eine geerdete Probe fokussiert und an der Probenoberfläche gestreut. Durch ein Repeller-Gitter werden unelastisch gestreute Elektronen aussortiert. Die elastisch gestreuten Elektronen, die das Repeller-Gitter durchdringen, werden auf ein Micro-Channelplate beschleunigt und an einem fluoreszierenden Schirm sichtbar gemacht. Abbildung 2.10 b zeigt das LEED-Beugungsbild einer Messing(111)-Oberfläche mit 15% Zink. Der Vorteil eines Micro-Channelplate-LEED-Systems besteht darin, dass auch sehr geringe Elektronenströme detektiert werden und damit auch empfindliche Proben untersucht werden können.

# **3** Beschreibung der verwendeten Apparatur *Jeol JSPM-4500S*

Die vorliegende Arbeit wurde an der in Abbildung 3.1 dargestellten Apparatur durchgeführt. Eine genaue Beschreibung erfolgte bereits in früheren Arbeiten und Publikationen [57, 58]. In Abschnitt 3.1 dieser Arbeit werden nur die wesentlichen Aspekte der Messapparatur erörtert. Anschließend werden in Kapitel 3.2 apparaturspezifische Besonderheiten der Anordnung für Photoelektronenspektroskopische Messungen erläutert, sowie die sich daraus ergebenden Korrekturen für die Messungen und die Interpretation der Messergebnisse formuliert.

## 3.1 Beschreibung der verwendeten Apparatur

Das Grundgerüst der Messapparatur bildet das Ultrahochvakuum-Rastertunnel-Rasterelektronenmikroskop *JSPM-4500S* der Firma *Jeol* [59], welches sich aus einer Ladekammer, einer Präparationskammer sowie einer Analysenkammer zusammensetzt. Die Kammern sind jeweils über pneumatische Ventile voneinander getrennt. Der Probentransfer erfolgt mit magnetgekoppelten Transferstangen.



Abbildung 3.1: Jeol JSPM-4500S (a) Fotoaufnahme der Apparatur; (b) Schematische Darstellung der Messapparatur mit Bezeichnung der Komponenten.

Die Ladekammer wird mit einem Turbomolekularpumpsystem evakuiert. Das Einschleusen einer Probe oder einer Spitze für die Rastertunnelmikroskopie kann innerhalb weniger Stunden erfolgen. Das Vakuum der beiden großen Kammern wird jeweils durch Ionengetter- sowie Titansublimationspumpen erzeugt.

Die Präparationskammer besitzt einen Manipulator mit insgesamt drei Parkstationen für STM-Spitzen und vier Probenparkstationen. In drei dieser Probenparkstationen lassen sich Proben direkt heizen, eine dieser Stationen bietet zusätzlich die Möglichkeit des indirekten Heizens. Oberhalb des Manipulators befindet sich eine Sputterquelle und ein Einlasssystem, das für Argon genutzt wird, und separat mit einem Turbomolekularpumpsystem evakuiert wird. Ein weiteres Dosiersystem wird für die Exposition von Gasen und leichtflüchtiger Substanzen verwendet. Weiterhin sind zwei Metallverdampfer für Gold bzw. Kupfer eingebaut. Eine durch ein Plattenventil verschlossene Anschlussstelle ermöglicht das Einsetzten eines organischen Verdampfers oder einer Reaktorkammer, welche die Präparation unter veränderten Bedingungen erlaubt, wie etwa bei höheren Drücken. Zusätzlich sind ein Quadrupol-Massenspektrometer der Firma *Pfeiffer* [60], sowie ein Channelplate-LEED-System der Firma *OCI Vacuum Microengineering* [61] eingebaut.

In der Analysenkammer befinden sich die in Kapitel 2 beschriebenen Messapparaturen zur Untersuchung einer Probenoberfläche unter Ultrahochvakuum-Bedingungen und in einem Temperaturbereich von 50 K bis 800 K <sup>a</sup>. Die Kammer enthält eine Elektronenquelle und einen Sekundärelektronendetektor zur Aufnahme von rasterelektronenmikroskopischen Bildern. Die Kombination aus Rasterelektronen- und Rastertunnelmikroskop ermöglicht die mikroskopische Untersuchung ab 30facher Vergrößerung bis hin zur atomaren Auflösung [57]. Weiterhin erlaubt diese Messanordnung eine grobe Positionierung der Spitze über einem bestimmten Bereich der Oberfläche, wie in Abbildung 3.2 veranschaulicht wird.



Abbildung 3.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Rastertunnelmikroskopie-Spitze bei der Annäherung an die Messing(111)-Probenoberfläche mit 30% Zinkgehalt (entnommen aus [62]).

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>Die Kühlung erfolgt mit einem Badkryostaten, welcher mit flüssigen Helium und/oder Stickstoff befüllt werden kann. Durch Kontakte nach außen kann eine Probe direkt, sowie indirekt in der Messstation geheizt werden.

Zusätzlich zu der Basiseinheit beinhaltet die Analysenkammer eine Röntgenquelle mit Al-/Mg-Doppelanode, sowie ein Halbkugelanalysator der Firma *Specs* [63]. Der Analysator befindet sich in einem Winkel von etwa 40° zur Oberflächennormalen, was zu einer erhöhten Oberflächenempfindlichkeit der Messung führt.

Mit dieser Messanordnung lassen sich photoelektronenspektroskopische Untersuchungen und rastertunnelmikroskopischen Messungen an derselben Probenposition durchführen (Abb. 3.3). Hierdurch können die rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen unter Zuhilfenahme der spektroskopischen Daten genauer interpretiert werden.

Abbildung 3.4 zeigt den für diese Apparatur konzipierten Probenhalter. Eine zu untersuchende Probe wird auf einem Tantalblech montiert, und dieses am Probenhalter befestigt. Das Tantalblech mitsamt Probe ist nur mit den entsprechenden Kontakten verbunden, und gegenüber dem restlichen Probenhalter elektrisch isoliert. Über diese Kontakte kann die Probe geerdet werden oder es kann gezielt eine Spannung an die Probe angelegt werden.

Um das Einkoppeln von äußeren Störungen in die Messapparatur zu minimieren, sind verschiedene Gegenmaßnahmen getroffen worden. Die Anlage befindet sich in einem schalldämpfenden Raum und die gesamte Anlage ist durch pneumatische Füße luftgefedert und gleichzeitig vom Laborfußboden entkoppelt.



Abbildung 3.3: Messanordnung in der Analysenkammer des Jeol JSPM-4500S (entnommen aus [64]). Zu sehen sind am oberen Rand des Bildes die eingebauten Messapparaturen, sowie am unteren Rand die Probenhalter-Aufnahme.



Abbildung 3.4: (a) Schematische Darstellung eines Probenhalters mit Probe, (b) schematische Darstellung eines Probenhalters ohne Probe, (c) Bild eines Probenhalters ohne Probe. Die Probe befindet sich auf einem Tantalblech, welches mit den Kontakten verbunden ist. Gegenüber dem restlichen Probenhalter ist die Probe elektrisch isoliert.

# 3.2 Apparaturspezifische Besonderheiten der Anordnung für photoelektronenspektroskopische Messungen

Die Abbildung 3.5 zeigt Übersichtspektren diverser photoelektronenspektroskopischer Messungen, die an der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Appartur durchgeführt wurden.

In schwarz dargestellt ist ein XP-Übersichtsspektrum der in [62] untersuchten Messing(111)-Probe mit 30% Zinkgehalt. Die prominentesten Emissionsbanden von Kupfer und Zink sind hierbei markiert. Der rote Graph zeigt das XP-Spektrum einer sauber präparierten Au(111)-Probe, welche in [62] als Referenz aufgenommen wurde. Neben den charakteristischen Gold-Banden bei 355 eV und 337 eV ( $Au \ 4d_{5/2}$  und  $Au \ 4d_{3/2}$ ), sowie bei 88 eV (überlappendes Signal von  $Au \ 4f_{7/2}$  und  $Au \ 4f_{5/2}$ ), weist dieses Spektrum auch zwei starke Sauerstoffbanden bei 978 eV ( $O \ KL_{23}L_{23}$ ) und 533 eV ( $O \ 1s$ ) auf. Der Ursprung dieser Signale wurde dem Probenhalter zugeordnet. Bekräftigt wird dies dadurch, dass sowohl das Messing(111)- als auch das Au(111)-XP-Spektrum schwache Banden aufweisen, die sich dem Tantal des in Abbildung 3.4 abgebildeten Probenhalters zuordnen lassen. Die prominentesten sind die beiden 4*d*-Banden bei 245 eV ( $Ta \ 4d_{3/2}$ ) und 233 eV ( $Ta \ 4d_{5/2}$ ).

Weitere photoelektronenspektroskopische Messungen, bei denen keine Probe im Spektrometer vorlag, wurden im Verlauf der vorliegenden Arbeit durchgeführt. Die blaue Linie in Abbildung 3.5 zeigt das XP-Spektrum eines Probenhalters mit Tantalplatte, aber ohne Probe, wie in Abbildung 3.4 *b* und *c* gezeigt. Die grüne Linie stellt ein Spektrum der Probenhalter-Aufnahme ohne Probenhalter dar (Vgl. Abb. 3.3). Wie erwartet zeigt das Spektrum des Probenhalters die Tantalbanden, während diese im Spektrum mit leerer Probenhalter-Aufnahme fehlen. Jedoch sind in beiden Fällen die Sauerstoffbanden zu erkennen. Detaillierte Spektren der beiden *O* 1*s*-Banden sind in Abbildung 3.6 *a* dargestellt<sup>b</sup>. Zu erkennen ist, dass die *O* 1*s*-Bande des Proben-

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup>Zur besseren Unterscheidung wurde das Spektrum der leeren Probenhalter-Aufnahme (grün) in gepunkteter anstatt durchgängier Linie dargestellt

halterspektrums breiter, und sein Maximum um 0,3 eV zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben ist. Das in gelb gezeigte Differenzspektrum ergibt eine Bande mit Maximum bei 530,6 eV. Dieser Wert entspricht oxidiertem Tantal  $Ta_2O_5$ . In der Literatur liegt die Bindungsenergie des O 1s Peaks bei 503,4 eV [65]. Somit setzt sich das erhaltene O 1s-Signal des Probenhalters aus den Einzelsignalen der oxidierten Tantalplatte des Halters, aber auch aus dem Hintergrundspektrum der Analysenkammer zusammen. Dies erklärt ebenfalls die Sauerstoffsignale bei den Spektren von Messing(111) und Au(111) in Abbildung 3.5.

Neben den bereits diskutierten Banden weisen auch das Übersichtsspektrum des Probenhalters ohne Probe und das Übersichtsspektrum der leeren Probenhalter-Aufnahme in Abbildung 3.5



**Abbildung 3.5:** Röntgenphotoelektronenspektren verschiedener Proben. Das Übersichtsspektrum der Messing(111)-Probe (schwarz), sowie das von Au(111) (rot) entstammen aus früheren Untersuchungen mit dieser Apparatur [62]. Das blaue Spektrum zeigt die Messungen des Probenhalters ohne Probe, jedoch mit dem zur Fixierung der Probe benötigten Tantal-Blech. Das grüne Spektrum entspricht dem Hintergrundspektrum der Analysenkammer ohne Probe oder Probenhalter. Markiert sind hier Bandenmaxima bei 1022 eV (Zn  $2p_{3/2}$ ), 978 eV (O  $KL_{23}L_{23}$ ), 533 eV (O 1s), sowie bei 497 eV (Zn  $L_3M_{45}M_{45}$ ). Alle Spektren wurden mit  $AlK_{\alpha}$ -Strahlung aufgenommen, mit einer Pass-Energie  $E_{pass} = 100 \text{ eV}$ , Dwell-Time von 0,1 s und Energieabständen von 1 eV.

Banden von Zink bei 1022 eV ( $Zn 2p_{3/2}$ ) und bei 497 eV ( $Zn L_{23}M_{45}M_{45}$ ) auf. Die Detailspektren der Auger-Elektronenbande in Abbildung 3.6 *b* zeigen in beiden Fällen ähnliche Banden, die sich oxidiertem Zink zuordnen lassen. Aufgrund der im späteren Abschnitt 4.2 diskutierten Problematik bei der Messingpräparation aufgrund des hohen Zinkdampfdruckes ist es denkbar, dass sich Zink um die Probenhalter-Aufnahme in der Analysenkammer abgesetzt hat, im Laufe der Zeit oxidiert ist und somit als störendes Hintergrundsignal bei XPS-Messungen auftritt. Daher ist davon auszugehen, dass auch das Zinksignal bei Untersuchung von Messing aus den Signalen der Probe und der Kammer besteht, was die genaue Analyse der Spektren von Messing erschwert.

Um die Spektren trotzdem möglichst genau auswerten zu können, wurde folgender Lösungsansatz bei der Aufnahme der späteren XP-Spektren gewählt. Eine Voraussetzung für die Aufnahme und anschließende Auswertung von XP-Spektren ist eine Erdung der Probe, damit diese auf demselben Potential liegt wie das Spektrometer. Eine schlechte Probenerdung führt zu Ladungseffekten und damit zu ungewollten Verschiebungen der Emissionsbanden. Das gezielte Anlegen einer Spannung an die Probe führt hingegen zu einer definierten Verschiebung der Banden<sup>c</sup>.



Abbildung 3.6: XP-Detailspektren des Probenhalters (blau), der Probenhalter-Aufnahme ohne Probenhalter (zur besseren Unterscheidung grün gepunktet), sowie die jeweiligen Differenzspektren (gelb) in den Bereichen um die (a) Photoelektronenemissionsbande O 1s von Sauerstoff und (b) Zink Zn L<sub>23</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub> Auger-Emissionsbande. Alle Spektren wurden mit AlK<sub> $\alpha$ </sub>-Strahlung aufgenommen bei einer Pass-Energie E<sub>pass</sub> = 70 eV, einer Dwell-Time von 1 s und Energieabständen von 0,1 eV.

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup>Durch das Anlegen einer negativen Spannung an die Probe werden deren Elektronenniveaus angehoben,

Die Probenmessstation des *Jeol JSPM-4500S* ist so konzipiert, dass die Probe samt Probenhalter vom Rest der Kammer elektrisch isoliert ist. Das Anlegen einer Spannung an die Probe führt dazu, dass nur Banden der Probe verschoben werden, solche, die als Hintergrund aus der Kammer resultieren, bleiben bei der gleichen Energie.

Abbildung 3.7 *a* zeigt die *Cu*  $2p_{3/2}$ -Emissionsbande einer Messing(111)-Probe bei verschiedenen Probenspannungen. Das Kupfersignal entstammt ausschließlich der Probe. Bei einer geerdeten, spannungsfreien Probe liegt das Bandenmaximum bei einer Bindungsenergie von 932,3 eV. Durch Anlegen einer Spannung verschiebt sich die gesamte Bande um den entsprechenden Wert.

Setzt sich das detektierte Spektrum aus Signalen von Probe und Kammer zusammen, verschiebt sich beim Anlegen einer Probenspannung nur ein Teil der Emissionsbande, wie in Abbildung 3.7 **b** erkennbar. Bereits bei einer Probenspannung von -7 V sind hier die  $Zn 2p_{3/2}$ Emissionsbanden der Probe und des Hintergrundes separiert.



**Abbildung 3.7:** XP-Spektren von Messing(111) mit 15% Zinkkonzentration der Enerigebereiche um (**a**)  $Cu 2p_{3/2}$ und (**b**) Zn  $2p_{3/2}$  bei verschiedenen angelegten Probenspannungen: geerdete Probe (schwarz), -2 V Probenspannung (rot), -5 V Probenspannung (blau) und in (**b**) -7 V Probenspannung (grün). Das Anlegen einer negativen Spannung an die Probe führt zu einer Verschiebung des Signals zu niedrigeren Bindungsenergien, sofern das Signal aus der Probe resultiert (wie in (**a**)). Banden, die nicht von der Probe verursacht werden ändern ihre Position nicht, wie das Nebenmaxima bei (**b**). Da das Signal der geerdeten Probe aus beiden Teilspektren besteht, ist das Maximum dieser Bande nicht gleich dem Maximum des reinen Probensignals, sondern um etwa 0,2 eV verschoben. Dies erklärt die Differenz  $\Delta 3 = 7,2 \ eV$  bei -7 V Probenspannung. Alle Spektren wurden mit  $AlK_{\alpha}$ -Strahlung aufgenommen, bei einer Pass-Energie  $E_{pass} = 70 \ eV$ , einer Dwell-Time von 1 s und Energieabständen von 0,1 eV.

wodurch die emittierten Elektronen eine höhere kinetische Energie besitzen, was zu einer Verschiebung der Emissionsbanden zu niedrigerer Bindungenergie führt.

#### Bestimmung der Parameter zur Approximation der XP-Spektren

Ein Teil der in dieser Arbeit dargestellten Spektren wurde bei einer Probenspannung von -10 V aufgenommen, was zu einer Verschiebung der Banden um 10 eV zu niedrigeren Bindungsenergien führte. Diese Verschiebung wurde beim Auswerten berücksichtigt und korrigiert.



**Abbildung 3.8:**  $Zn \ 2p_{3/2}$ -Spektren der Messing(111)-Probe mit 15% Zink bei (**a**) -10 V Probenspannung und (**b**) bei geerdeter Probe. Punktiert in schwarz dargestellt sind die gemessenen Spektren, in blau die approximierten Spektren. In rot dargestellt sind jeweils die Teilspektren von  $Zn^{2+}$ , in grün die Teilspektren  $Zn^0$ . Beide Spektren wurden mit  $AlK_{\alpha}$ -Strahlung aufgenommen, mit einer Pass-Energie  $E_{pass} = 70 \ eV$ , einer Dwell-Time von 0,1 s und Energieabständen von 0,1 eV. Das oben beschriebene Verhalten wurde bei der Bestimmung der Parameter zur Approximation der XP-Spektren ausgenutzt. Für die Auswertung der XP-Spektren wurde das Programm *CasaXPS* genutzt [66]. Bei der Auswertung von XP-Spektren ist zu berücksichtigen, dass die Verwendung unterschiedlicher Hintergrundfunktionen oder Peakfunktionen unterschiedliche Ergebnisse liefert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher bei der Auswertung aller Spektren einheitlich als Hintergrundabzug die Shirley-Funktion [67] und als Peakfunktion eine Gauß-Lorentz-Produktfunktion [68] mit 30%igen Lorentziananteil verwendet.

Das in Abbildung 3.8 *a* punktiert in schwarz dargestellte Spektrum zeigt die  $Zn 2p_{3/2}$ -Banden einer präparierten Messing(111)-Probe mit 15% Zink bei einer Probenspannung von -10 V. Die Bande bei einer Bindungsenergie von 1022,9 eV resultiert aus dem oxidierten  $Zn^{2+}$ , das sich um die Probenaufnahmestation abgesetzt hat. Diese Bande wurde mit den beschriebenen Funktionen angefittet. Die um etwa 10 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschobene Bande wurde versucht mit den gleichen Funktionen anzugefitten. Dieses von der Probe stammende Signal konnte jedoch nur mit zwei Peaks angefittet werden. Die intensive grüne Bande bei 1010,9 eV entspricht metallischem Zink, die kleinere rote bei 1012,6 eV oxidierten Zink<sup>d</sup>. Die blaue Bande entspricht dem summierten approximierten Spektrum.



**Abbildung 3.9:** *Cu* 2*p*-Spektrum einer präparierten Cu(111)-Probe bei 0 V Probenspannung. Das Spektrum wurde mit  $AlK_{\alpha}$ -Strahlung aufgenommen, mit einer Pass-Energie  $E_{pass} = 70 \ eV$ , einer Dwell-Time von 0,1 s und Energieabständen von 0,1 eV.

<sup>&</sup>lt;sup>d</sup>Aufgrund der Probenspannung von -10 V weichen diese Werte um etwa 10 eV von den Literaturwerten für metallisches und oxidiertes Zink ab.

Abbildung 3.8 *b* zeigt die  $Zn \ 2p_{3/2}$ -Banden derselben Probe bei 0 V Probenspannung. Das schwarze Spektrum setzt sich aus den sich überlappenden Signalen der Probe und dem  $Zn^{2+}$ -Signal aus dem Hintergrund der Analysenkammer zusammen. Zum Anfitten dieses Spektrums wurden zwei Gauß-Lorentz-Produktfunktion verwendet. Für das  $Zn^0$ -Signal wurden die Parameter aus Abbildung 3.8 *a* verwendet, wobei der Startwert des Approximations-Prozesses für das Bandenmaximum um 10 eV auf 1020,9 eV erhöht wurde. Da das  $Zn^{2+}$ -Signal der Probe und des Hintergrundes überlappen, wurde hierfür nur eine Bande verwendet. Nach dem Anfitten resultierten das in grün gezeigte Teilspektrum des  $Zn^0$ -Anteils mit Maximum bei 1020,9 eV und das in rot dargestellte Teilspektrum des  $Zn^{2+}$ -Anteils mit Maximum bei 1022,6 eV. In blau dargestellt ist das resultierende Gesamtspektrum. Die erhaltenen Parameter für die Approximation wurden im Folgendem für alle weiteren  $Zn \ 2p_{3/2}$ -Banden verwendet.

Um die Parameter für das Anfitten der *Cu*  $2p_{3/2}$ -Signal zu erhalten wurde ein XP-Spektrum einer päparierten Cu(111)-Probe verwendet. Abbildung 3.9 zeigt ein solches Spektrum, das ebenfalls unter Verwendung des Shirley-Hintergrundes und mehreren Gauß-Lorentz-Produktfunktionen approximiert wurde. Die intensive Bande bei 932,2 eV entspricht metallischen Kupfer, die schwächere Bande bei 934,5 eV oxidiertem Kupfer. Mit einer weiteren Bande bei 929,0 eV konnte das Spektrum mit geringer Abweichung approximiert werden. Für diese schwache Bande konnte kein sinnvoller Literaturwert gefunden werden. Es könnte sich um eine Bande handeln, die erzeugt wird, weil die Strahlungsquelle nicht "perfekt" monochromatisch ist. Da das *Cu*  $2p_{3/2}$ -Signal viel intensiver ist als die weiteren Banden der Probe, ist dieser Peak bei *Cu*  $2p_{3/2}$  erkennbar, bei den anderen Banden jedoch nicht.

# 4 Präparation und Charakterisierung der sauberen Messing(111)-Oberfläche

## 4.1 Messingeinkristall

Messing kommt abhängig vom Verhältnis der Kupfer- und Zinkatome sowie der Temperatur in verschiedenen Phasen mit unterschiedlichen kristallinen Strukturen vor (Abb. 4.1). In dieser Arbeit wurden Messingeinkristalle in der  $\alpha$ -Phase mit (111)-Orientierung verwendet. Die  $\alpha$ -Phase ist über einen weiten Bereich von geringer Zinkkonzentration bis hin zu einer Konzentration von etwa 30% stabil. Wie reines Kupfer besitzt Messing in der  $\alpha$ -Phase eine kubisch-flächenzentrierte Struktur, diese Struktur ist schematisch in Abbildung 4.2 gezeigt. Die Zinkatome liegen in dieser kristallinen Phase auf Kupfergitterplätzen. Mit steigender Zinkkonzentration werden über die Phasengrenzen hinaus andere intermetallische Phasen mit



**Abbildung 4.1:** Phasendiagramm von CuZn aus [69]. Die in dieser Arbeit verwendeten Kristalle in der α-Phase besitzen eine kubisch-flächenzentrierte Gitterstuktur. Mit steigender Zinkkonzentration werden andere Phasen begünstigt.



Abbildung 4.2: (a) Kubisch-flächenzentrierte Struktur (egnl. face centered cubic, fcc) mit eingezeichneter (111)-Ebene; (b) (111)-Oberfläche einer kubisch-flächenzentrierte Struktur.

verschiedenen Raumstrukturen bevorzugt<sup>a</sup>.

Die (111)-Orientierung dieser Kristalle wurde aufgrund ihres weniger starken Oxidationsverhaltens verwendet. Untersuchungen von Maroie et al. [29] zeigten, dass diese Oberfläche im Vergleich zu der (110)- und der (100)-Oberfläche weniger reaktiv gegenüber Sauerstoff ist, dadurch lässt sich der Oxidationsvorgang besser verfolgen.

Es wurden zwei Messing(111)-Einkristalle der Firma MaTeck GmbH mit unterschiedlichen Zinkkonzentrationen verwendet. Der Massenanteil des ersten Kristalls beträgt laut Hersteller 30% Zink, die Orientierungsgenauigkeit ist  $< 0, 1^{\circ}$ . Der Kristall wurde mit einer Rauhtiefe von weniger als 0,03  $\mu m$  poliert. Der zweite Messingeinkristall besteht zu 15% aus Zink, die Orientierungsgenauigkeit ist bei diesem Kristall  $< 2^{\circ}$ .

# 4.2 Optimierung der Präparation der sauberen Messing(111)-Oberfläche

Die Präparation sauberer Einkristalloberflächen von Metallen oder Metalloxiden im Vakuum erfolgt gewöhnlich in zwei Schritten. Durch Beschuss mit ionisierten Argonionen - dem *Sputtern* - wird die Oberfläche von Verschmutzungen befreit. Anschließendes Heizen sorgt dafür, dass durch das Sputtern entstandene Defekte ausgeheilt werden und sich so eine glatte Oberfläche ausbilden kann. Weiterhin kann dadurch das im Festkörper eingeschlossene Argon entweichen. Ein Präparationszyklus besteht jeweils aus beiden Schritten.

Beide Schritte sind bei der Präparation von Messingkristallen jedoch mit Komplikationen verbunden. Auger-Elektronen-Spektroskopie-Messungen an Messingkristallen zeigen, dass durch den Beschuss mit Edelgasionen vorrangig Zink aus der Messingkristalloberfläche entfernt wird [71, 72]. Dieser Effekt nimmt mit zunehmender Ionenenergie zu, so dass beim Sputtern von Messing geringe Ionenenergien verwendet werden sollten. Empirisch hat sich an der Anlage

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>Eine Beschreibung der verschiedenen Phasen ist z.B. auf der Internetsite des *European Copper Institute* [70] enthalten.

eine Beschleunigungsspannung für die Argonionen von 800 eV etabliert. Bei einem Argon-Druck von  $8 \times 10^{-3}$  Pa konnte ein Sputterstrom von etwa 1  $\mu$ A gemessen werden.

Auch das dem Sputtern anschließende Heizen von Messingkristallen ist aufgrund des hohen Zinkdampfdruckes kritisch [73]. Anders als bei reiner Metalleinkristallen<sup>b</sup> ist die Ausheiltemperatur bei Messing im Ultrahochvakuum auf 430 K beschränkt [64].

#### 4.2.1 Charakterisierung einer präparierten Messing(111)-15% Zn-Probe

Um trotz dieser geringen Temperatur für das Ausheilen eines Messingeinkristalls möglichst glatte und große Terrasse zu erhalten, wurden für eine Messing(111)-Probe mit 15% Zink verschiedene Präparationswege untersucht [76]. Am effektivsten erwies sich das "*warme Sputtern*". Bei diesem Präparationsweg wird Messing bei einer Probentemperatur von 370 K gesputtert, nach Beendigung des Sputtervorgangs wird die Temperatur auf 430 K erhöht. Dadurch wird der Oberfläche bereits beim Sputtern Energie zum Ausheilen zugefügt.

Abbildung 4.3 *a* zeigt rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Oberfläche nach der Präparation. Es sind glatte Terrassen mit Breiten von bis zu 70 nm erkennbar. Das in Abbildung 4.3 **b** gezeigte Linienprofil zeigt Stufenhöhen von etwa  $(0,20 \pm 0,01)$  nm Höhe. Dieser Wert entspricht den Stufenkanten von Cu(111) mit 0,208 nm [77]. Die Abbildungen 4.3 c bis e zeigen die Messing(111)-Oberfläche mit atomarer Auflösung. Deutlich ist hier die hexagonale (111)-Oberflächenstruktur erkennbar. Anhand des chemischen Kontrastes lässt sich weiterhin zwischen den heller erscheinenden Zinkatomen und den dunkler dargestellten Kupferatomen unterscheiden. Die Zinkatome sind nicht durchgängig einzeln verteilt, es sind ebenfalls Anhäufungen von mehreren Zinkatomen in der Kupfermatrix erkennbar. Aus Abbildung 4.3 d konnte aufgrund des Rauschens kein sinnvoller Höhenunterschied zwischen Zink und Kupfer vermessen werden. Abbildung 4.3 e zeigt zwar ein viel geringeres Rauschen, jedoch ist ein Spitzenartefakt erkennbar. Ein Spitzenartefakt beeinflusst bei der Abbildung im Wesentlichen die laterale Abmessung von Strukturen auf der Oberfläche, vertikale Höhenunterschiede können aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs zwischen Abstand von Spitze und Oberfläche und dem Tunnelstrom gut vermessen werden. Vertikal konnte ein Höhenunterschied von 0,02 nm bis 0,03 nm zwischen den Zinkatomen und den Kupferatomen bestimmt werden. Dieser Wert entspricht den von Sano et. al gemessenen Höhenunterschied von 0,035 nm (0,35 Å) [19]. Die Atomabstände in der Ebene wurden durch Fourier-Analyse ermittelt. Für die in den Abbildungen 4.3 c und d gezeigte Oberfläche liegen die Parameter bei  $(0,23 \pm 0,01)$  nm. Bei der Oberfläche in Abbildungen 4.3 e ist eine leichte Verzerrung zu beobachten. Hier liegt der Wert für die als x' bezeichnete Richtung bei  $(0,23 \pm 0,01)$  nm, für die mit y' gekennzeichnete

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup>Die Ausheiltemperatur bei Metallproben richtet sich nach deren Schmelztemperatur. Kupfer hat eine Schmelztemperatur von von 1083,4 °C (1355,6 K) [74]. In der Literatur wird Kupfer meist bei 773 K ausgeheilt [19], was in etwa  $\frac{2}{3}$  der Schmelztemperatur entspricht. In anderer Literatur wurde Kupfer erst kurzzeitig auf 823 K geheizt, anschließend wurde auch hier die Temperatur auf 773 K heruntergesetzt [75].



Abbildung 4.3: (a) Rastertunnelmikroskopische Übersichtsaufnahme der Messing(111)-Probe mit 15% Zink (I<sub>T</sub> = 0,1 nA; U<sub>Bias</sub> = 0,5 V; (5 × 5)-Median-Filter). (b) Linienprofil entlang der in a eingezeichneten Linie. (c) Atomare Auflösung der Messing(111)-15% Zn Oberfläche (I<sub>T</sub> = 3,5 nA; U<sub>Bias</sub> = 0,01 V; LowPass Filter 3 × 3). (d) Vergrößerung des in c eingezeichneten Bereiches. Die heller wirkenden Atome entsprechen Zink, die dunkleren Kupfer [19]. Die eingezeichneten Gitterparameter x und y wurden mittels Fourier-Analyse zu (0,23 ± 0,01) nm ermittelt. (e) Atomare Auflösung der Messing(111)-15% Zn Oberfläche (I<sub>T</sub> = 3,5 nA; U<sub>Bias</sub> = 0,01 V; (5 × 5)-Median-Filter). Die eingezeichneten Gitterparameter wurden mittels Fourier-Analyse zu x'=(0,23 ± 0,01) nm und y'=(0,25 ± 0,01) nm ermittelt. Die Zinkatome weisen eine um 0,02 nm bis 0,03 nm größere scheinbare Höhe auf als die Kupferatome.

Richtung beträgt der Abstand  $(0,25 \pm 0,01)$  nm. Die ermittelten Werte liegen im Bereich der Gitterkonstante von Cu(111) mit 0,255 nm [77]. Die Verzerrung bei Abbildung 4.3 *e* resultiert vermutlich aus einer thermischer Drift, oder durch eine nichtlineare Positionierung durch das Piezostellelement. Dieselbe Stelle der Oberfläche ist mit einem größeren Scanbereich in den Abbildungen 4.4 *a* und *b* gezeigt. Hier ist zu erkennen, dass sich die Spitzengeometrie während des Messvorgangs verändert hat. In Abbildung 4.4 *a* ist die erwartete hexagonale Struktur erkennbar. Abbildung 4.4 *b* wurde nur wenige Minuten später an derselben Probenposition aufgenommen. Hier ist eine "Honigwaben"-Struktur erkennbar. Um Missinterpretationen zu vermeiden, müssen solche Spitzenänderungen bei der Auswertung beachtet werden.

Um zu zeigen, dass der Präparationsweg des "warmen Sputterns" nicht nur zu einer glatten Oberfäche führt, sondern auch das Oxid von der Oberfläche entfernt, wurden jeweils vor und nach der Probenpräparation Photoelektronenspektren aufgenommen. Die hohe Empfindlichkeit



**Abbildung 4.4:** Atomare Auflösung der Messing(111)-15% Zn Oberfläche ( $I_T = 3,5 nA$ ;  $U_{Bias} = 0,01 V$ ). Beide Aufnahmen zeigen dieselbe Stelle. Es kam während der Messung zu einer Änderung der Spitze. In (**a**) ist eine hexagonale Anordnung der Atome erkennbar. (**b**) zeigt dieselbe Stelle mit veränderter Spitze. Die Oberfläche hat hier eine "Honigwaben-Form".

der Photoelektronenspektroskopie gegenüber der chemischen Umgebung eines Atoms ermöglicht die Unterscheidung von Oxidationszuständen. Durch den Sputtervorgang werden Oxide von der Oberfläche entfernt. Dies führt zu einer Verschiebung der Emissionsbande oder Änderung der Bandenbreite, wenn sich eine Bande aus Signalen von oxidierten und metallischen Elementen zusammensetzt. Untersuchungen an Kupfer und Zink zeigen jedoch, dass die Verschiebungen der intensiven  $2p_{3/2}$ -Banden von metallischen Kupfer und Zink zu deren Oxiden sehr gering sind [78]. Diese Unterschiede lassen sich mit einer nicht monochromatischen Strahlungsquelle nur schwer detektieren.

Zur Unterscheidung von oxidierten und metallischen Zink wird die  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektronen-Bande analysiert. Das in schwarz dargestellte Spektrum in Abbildung 4.5 *a* zeigt die  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Emissionsbanden einer unpräparierten Messing(111)-Probe mit 15% Zink. Diese breite Bande besitzt einem Maximum bei einer kinetischen Energie von 989,5 eV was sich oxidiertem  $Zn^{2+}$  zuordnen lässt. Weiterhin ist eine Schulter bei einer kinetischen Energie von 992,7 eV sichtbar, die metallischen  $Zn^0$  entspricht. Das in grün gezeigte Spektrum in Abbildung 4.5 *a* zeigt die  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Emissionsbanden derselben Probe nach 5maligen Präparieren duch Zyklen von "warmen Sputtern" gefolgt vom Heizen. Nach bereits wenigen ist nur noch eine Schulter erkennbar. Der Ursprung der Schulter ist nicht eindeutig. Die Auger-Emissionsbande  $L_3M_{45}M_{45}$  von Zink weist eine Feinstruktur auf [79]. Die entsprechenden Signale sind im grün dargestellten Spektrum mit Termsymbolen eingezeichnet<sup>c</sup>. Es ist erkennbar, dass das <sup>1</sup>S<sub>0</sub>-Signal des metallischen Zn<sup>0</sup> mit dem Signal des oxidierten Zn<sup>2+</sup> überlappen kann.

Die Präparation des Kristalls wurde daher so lange durchgeführt bis keine signifikante Änderung des Zinksignals mehr erkennen war. Dabei wurde die Annahme gemacht, dass die Schulter weitestgehend aus dem  ${}^{1}S_{0}$  des metallischen Zinks besteht.



präparierte Messing(111)-15% Zn Probe

**Abbildung 4.5:** Durch Photoelektronen induzierte Auger-Elektronen-Emissionsbanden der Messing(111)-Probe mit 15% Zink. (a) Zn  $L_3M_{45}M_{45}$  und (b) Cu  $L_3M_{45}M_{45}$  vor der Präparation (schwarze Spektren) und nach 5 Präparationszyklen durch das "warme Sputtern" und anschließendes Heizen (grüne Spektren unten). Aufgrund von Kopplungen der Gesamtdrehimpulse kommt es zu einer Aufspaltung. In den unteren Spektren sind zusätzlich die entsprechenden Termsymbole eingetragen. Die in (a) mit (1) bezeichnete Bande wird in [79] als Energieverlust-Peak von  ${}^{1}G_{4}$  interpretiert. Die Spektren wurden mit einer Pass-Energie  $E_{pass} = 70 \text{ eV}$ , einer Dwell-Time von 1 s und Energieabständen von 0,1 eV aufgenommen.

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup>Auch das Spektrum von oxidierten Zink weist eine solche Feinstruktur auf. Zur einfacheren Darstellung wurden nur das Spektrum der präparierten Probe mit den entsprechenden Termsymbolen markiert.
Die entsprechenden Spektren von  $Cu L_3M_{45}M_{45}$  sind in Abbildung 4.5 *b* gezeigt. Auch diese Bande besitzt eine ähnlichen Feinstruktur wie  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ . Die entsprechenden Termsymbole sind in dem unteren Spektrum eingetragen. Zusätzlich liegt bei einer Messingprobe auch die Emissionsbande  $Zn L_3M_{23}M_{45}$  in diesem Energiebereich [80]. Dies muss bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Die  $Cu L_3 M_{45} M_{45}$ -Emissionsbande in Abbildung 4.5 **b** besitzt ein Maximum bei einer kinetischen Energie von 918,9 eV. Dieser Wert entsprich metallischen Kupfer<sup>d</sup>. Nach der Präparation konnte trotzdem eine geringe Verschiebung des Bandenmaximums von etwa 0,1 eV zu höherer kinetischer Energie beobachtet werden. Es ist möglich, dass die  $Cu L_3 M_{45} M_{45}$ -Emissionsbande vor der Präparation zu einem geringen Anteil aus dem Signal von oxidierten Kupfer bestand. Nach dem Entfernen der Oxide nahm der Anteil an metallischen Kupfer zu, was zu einer geringen Bandenverschiebung führte. Ein Einfluss der  $Zn L_3 M_{23} M_{45}$ -Emissionsbande bei niedrigerer kinetischer Energie ist auszuschließen. Zwar verschiebt sich auch diese Bande nach dem Präparieren, dies hat aber nur Einfluss auf die Form der  $Cu L_3 M_{45} M_{45}$ -Emissionsbande, nicht jedoch auf die Lage des Maximums.

Es ist aber auch denkbar, dass die geringe Bandenverschiebung durch Aufladungseffekte hervorgerufen wurde. Um zu überprüfen, ob Aufladungseffekte beteiligt sein könnten, wurde der Auger-Parameter aus den Bandenmaxima der *Cu*  $L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektonen-Emissionsbande und der *Cu*  $2p_{3/2}$ -Photoelektronenemissionsbande bestimmt. Der Auger-Paramter kompensiert solche Aufladungseffekte. Die Berechnungen der Kupfer-Auger-Parameter für die unpräparierte und die präparierte Probe ergaben jeweils einen gleichen Wert von  $\alpha'(Cu) = (1851, 2 \pm 0, 2)$  eV. Es ist daher denkbar, dass diese geringe Bandenverschiebung auf Ladungseffekte zurück zu führen ist. Durch die Elektronenemission bei der XPS-Messung entsteht eine positive Ladung im Kristall, die durch Erdung oder eine angelegte Spannung an die Probe kompensiert wird. Aufgrund der weniger leitfähigen Oxide auf der Oberlfäche könnte die Ladung nicht vollständig kompensiert worden sein.

#### Auswirkung der Anzahl von Präparationszyklen auf die Alterung einer Messing(111)-Probe mit 15% Zink

Die Abbildung 4.6 zeigt rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Probe, die über einen Zeitraum von mehreren Jahren wiederholt präpariert und oxidiert wurde. Bei diesen Aufnahmen wurde mehrmals an einer Stelle gescannt. In Abbildung 4.6 *a* ist eine saubere Probenoberfläch zu sehen. Nachdem die STM-Spitze zweimal über den abgebildeten Bereich der Oberfläche gefahren wurde, sind auf den Terrassen Vertiefungen deutlich erkennbar

<sup>&</sup>lt;sup>d</sup>In der Literatur liegt der Wert für metallisches Kupfer bei 918,7 eV [78]. Abweichungen sind bei verschiedenen XPS-Messsystemen möglich. Banden von oxidierten Kupfer sind jedoch zu deutlich niedrigeren kinetischen Energien verschoben. Die Bande für  $Cu^+$  liegt bei 916,5 eV, die für  $Cu^{2+}$  bei 917,8 eV.



**Abbildung 4.6:** (a) - (c)Rastertunnelmikroskopische Aufnahme der Messing(111)-Probe mit 15% Zink, nachdem die Probe über einen längeren Zeitraum hinwegpräpariert wurde. Die Aufnahmen wurden an derselben Stelle mit den gleichen Parametern aufgenommen ( $I_T = 0, 3 nA; U_{Bias} = 0, 05 V$ ). Mit XPS konnte eine Zn-Konzentration von 7% bestimmt werden. Der Anteil an  $Zn^0$  beträgt 82%, der Anteil an  $Cu^0$  beträgt 97%

(Abb. 4.6 *b*). Nach einem weiteren Scanvorgang haben sich einige der Vertiefungen vergrößert. Weiterhin sind neu gebildete Vertiefungen erkennbar.

Die STM-Spitze fährt in einem sehr kleinen Abstand über die Oberfläche. Die dabei auftretenden Wechselwirkungen reichen aus, um die vorhandenen Defekte zu vergrößern. Diese werden ab einer bestimmten Größe als Vertiefungen auf der Nanometer-Skala sichtbar.

Die relativ niedrige Ausheiltemperatur reicht zwar aus, dass sich für die Rastertunnelmikroskopie hinreichend große Terrassen ausbilden, diese sind jedoch nicht defekt-frei. Um der Ausbildung der Defekte entgegenzuwirken, wurde die Heizdauer der letzten Präparationsschritte vor den jeweiligen Messungen und vor den Oxidationsexperiment der Oberfläche gesteigert.

### 4.2.2 Charakterisierung einer präparierten Messing(111)-30% Zn-Probe

Der in Abschnitt 4.2.1 diskutierte Präparationsansatz des "warmen Sputterns" wurde bei der Messing(111)-Probe mit 30% Zink aufgegriffen. Dieser führte jedoch wiederholt zur Bildung von optisch matten Bereichen auf der Oberfläche, wie in der Aufnahme in Abbildung 4.7 *a* zu erkennen ist. Diese matte Bereiche konnten nur durch Nachpolieren des Kristalls entfernt werden, bildete sich jedoch erneut beim gleichen Präparationsweg. Abbildung 4.7 *b* zeigt zum Vergleich den Messing(111)-Kristall mit 15% Zink. Dieser Kristall wurde über einen längeren Zeitraum durch das "warme Sputtern" präpariert, dabei ist weiterhin eine glatte und spiegelnde Oberfläche zu erkennen.

Die zur Verfügung stehenden Messmethoden wurden genutzt, um die Ursache für die Entstehung der matten Bereiche aufzuklären. Abbildung 4.8 zeigt XP-Übersichtsspektren der Messing(111)-Probe. Das in schwarz dargestellte Spektrum wurde aufgenommen, bevor sich die matten Bereiche auf der Oberfläche gebildet haben. Das in rot gehaltene Spektrum wurde nach der Bildung dieser Bereiche aufgenommen. Zur besseren Veranschaulichung wurden beide Spektren in Abbildung 4.8 übereinander gelegt. Ein XP-Übersichtsspektrum der Messing(111)-



Abbildung 4.7: (a) Bild der Messing(111)-Probe mit 30% Zink. Nach Präparation durch "warmes Sputtern" wurden einige Bereich der Probenoberfläche matt. (b) Bild der Messing(111)-Probe mit 15% Zink. Auch nach mehrmaligen Präparieren weist der Kristall eine glatte und spiegelnde Oberfläche auf.



**Abbildung 4.8:** Röntgenphotoelektronenspektren der Messing(111)-Probe mit 30% Zink vor der Bildung des in Abbildung 4.7 b zu erkennenden "matten Bereiches" (schwarz) sowie nach der Bildung dieser Bereiche auf der Oberfläche (rot). Das blaue Spektrum zeigt ein Übersichtspektrum der Messing(111)-Probe mit 15% Zink, deren Oberfläche trotz zahlreicher Präparationen optisch unverändert blieb. Alle Spektren wurden mit AlK<sub> $\alpha$ </sub>-Strahlung aufgenommen, mit einer Pass-Energie  $E_{pass}$ =100 eV, einer Dwell-Time von 0,1 s und Energieabständen von 0,5 eV.

Probe mit 15% Zink ist als Referenz in derselben Abbildung in blau dargestellt. Bis auf die unterschiedlichen Intensitäten der verschiedenen Zn-Emissionsbanden, die aus den verschiedenen Zinkkonzentrationen resultieren<sup>e</sup>, sind keine weiteren signifikanten Unterschiede erkennbar. Es sind keine zusätzlichen Banden zu erkennen, und auch die Position der Bandenmaxima ist unverändert. Es ist daher im Rahmen der XPS-Messungenauigkeiten auszuschließen, dass die matten Bereiche durch abgelagerte Fremdatome entstanden sind.

<sup>&</sup>lt;sup>e</sup>In Abschnitt 4.2.3 werden die  $Zn 2p_{3/2}$ -Bandenintensitäten der beiden Messing-Proben genauer beschrieben.

Eine weitere Möglichkeit ist es, dass sich in diesen Bereichen andere Oberflächenstrukturen gebildet haben. Ein Messingkristall mit einer Massenkonzentraion von 30% Zink liegt nah an der Phasengrenze, wie aus dem Phasendiagramm in Abbildung 4.1 zu entnehmen ist. Der Beschuss der Oberfläche mit Argonionen kombiniert mit der höheren Kristalltemperatur könnte zur Bildung von lokal unterschiedlichen Oberflächenstrukturen führen. Die Beugung niederenergetischer Elektronen wurde genutzt um Rückschlüsse auf die Bildung kristalliner Strukturen zu schließen. Das Beugungsbild entspricht jedoch nur der hexagonalen (111)-Struktur der kubischflächenzentrierten Einheitszelle. Rastertunnelmikroskopische Messungen zeigten neben den im weiteren Verlauf diskutierten Terrassen auch Bereiche mit einer sehr rauen Oberfläche. Diese Bereiche konnten mit der Rastertunnelmikroskopie nicht analysiert werden. Es ist daher denkbar, dass es sich bei den optisch matten Bereichen um amorphe Oberflächenstrukturen handelt. Eine genauere Aussage lässt sich mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht machen.

Die Messing(111)-Probe mit 30% Zink wurde daraufhin bei Raumtemperatur gesputtert und anschließend bei 430 K geheizt. Die Heizdauer der letzten Präparationsschritte wurde vor den jeweiligen Messungen gesteigert, damit die Oberfläche genügend Zeit zum Ausheilen hat [62]. Mit dieser Prozedur wurde keine Veränderung der Größe des matten Bereiches beobachtet.

Abbildung 4.9 a zeigt rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche, bevor die matten Bereiche optisch zu sehen waren. Ähnlich der Probe mit 15% Zink sind auch hier große Terrassen zu sehen. Die Terrassen scheinen jedoch nicht glatt zu sein, sondern es sind Strukturen auf den Terrassen und in der Nähe von Stufenkanten erkennbar. In Abbildung 4.9 b sind die entsprechenden Linienprofile dargestellt. Die Linienprofile wurden parallel zur schnellen Scanrichtung ausgemessen, um Einflüsse möglicher Versetzungen der Linien beim Messvorgang oder bei der Linienkorrektur zu minimieren. Die Linienprofile zeigen, dass die Strukturen auf den Terrassen Höhen von 0,03 bis 0,04 nm besitzen. Die Höhe dieser Strukturen entspricht der Höhe der Zinkatome in einer Kupferoberflächenmatrix, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben. Aufgrund der höheren Zinkkonzentration dieses Kristalls könnte es zur Anhäufung von Zinkclustern auf der Oberfläche kommen. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass diese Strukturen durch Bulkeffekte aus dem Festkörper resultieren.

Um einen Hinweis zu bekommen, ob diese Strukturen den Terrassen entstammen, wurde die vertikale Differenz zwischen zwei Strukturen auf benachbarten Terrassen vermessen (grüne Linie in Abb. 4.9 *b*). Diese beträgt  $(0,22 \pm 0,01)$  nm. Auch der Höhenunterschied zwischen zwei glatten Bereichen zweier benachbarter Terrassen liegt mit  $(0,21 \pm 0,01)$  nm im Bereich der Stufenhöhen von Messing(111), wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben.

Abbildung 4.10 a zeigt die Messing(111)-Oberfläche nachdem die matten Bereiche optisch sichtbar wurden. Auch hier sind auf den Terrassen Strukturen erkennbar. Die Abbildungen 4.10 c bis e zeigen dieselbe Aufnahme mit unterschiedlichen Kontrastwerten, so dass die Strukturen auf den einzelnen Terrassen besser sichtbar werden. Das Linienprofil in Abbildung 4.10 b zeigt



**Abbildung 4.9:** (a) Rastertunnelmikroskopische Aufnahme der Messing(111)-Probe mit 30% Zink bevor der die matten Bereiche beobachtet wurden ( $I_T = 0, 1 nA$ ;  $U_{Bias} = 0, 1 V$ ). (b) Linien Profile entlang der in **a** eingezeichneten Linien.

auch für diese Stelle Stufenkanten mit Höhen von  $(0,22 \pm 0,01)$  nm. Für die Strukturen auf den Terrassen ergibt sich wie für die Strukturen in Abbildung 4.9 eine Höhe von  $(0,05 \pm 0,01)$  nm. Die Abbildungen 4.11 *a* bis *c* zeigen die Messing(111)-Oberfläche mit atomarer Auflösung. Die hexagonale Anordnung ist erkennbar. Vereinzelt wird die Stuktur der Atome auch in einer "Honigwaben"-Struktur dargestellt, die aus einer Änderung der Spitzenform während des



**Abbildung 4.10:** (a) Rastertunnelmikroskopische Aufnahme der Messing(111)-Probe mit 30% Zink nachdem die matten Bereiche beobachtet wurden ( $I_T = 0, 2 nA; U_{Bias} = 0, 1 V; (5 \times 5)$ -Median-Filter). (b) Linien Profile entlang der in **a** eingezeichneten Linien. (c) - (e) Die in **a** gezeigte STM-Aufnahme mit unterschiedlichen Kontrasten.



Abbildung 4.11: Rastertunnelmikroskopische Aufnahme der Messing(111)-Probe mit 30% Zink nachdem die matten Bereiche beobachtet wurden mit atomarer Aufnahme ( $I_T = 0,5$  nA;  $U_{Bias} = 0,01$  V). Alle Aufnahmen wurden bei denselben Parametern gemacht. Aus (**a**) konnte eine Höhendifferenz zwischen den hellen Zn-Atomen und dunkleren Cu-Atomen von (0,04 ± 0,01) nm bestimmt werden. Durch Fourier-Analyse konnten Gitterparameter bestimmt werden zu (**b**) x'=(0,22 ± 0,01) nm und y'=(0,21 ± 0,01) nm; (**c**) x'=(0,21 ± 0,01) nm und y'=(0,19 ± 0,01) nm.

Messvorgangs resultiert.

Die Höhendifferenz zwischen den helleren und dunkleren Atomen in Abbildung 4.11 a wurde auf (0,04 ± 0,01) nm bestimmt und entspricht der Höhendifferenz zwischen Zn und Cu aus Abschnitt 4.2.1. Durch Fourier-Analyse wurden die lateralen Atomabstände bestimmt. Für die Abstände in Abbildungen 4.11 b ergaben sich Werte mit x'=(0,21 ± 0,01) nm und y'=(0,22 ± 0,01) nm, für die Abstände in c x'=(0,19 ± 0,01) nm und y'=(0,21 ± 0,01) nm. Aus Abbildung 4.11 c wurden auch Atomabstände aus den Linienprofilien ermittelt. Diese ergaben gleiche Werte mit x'=(0,19 ± 0,01) nm und y'=(0,21 ± 0,01) nm. Die Abweichungen sind auch hierbei auf thermische Drift zurückzuführen.

Die Zn- und Cu-Auger-Elektronen-Emissionsbanden vor und nach der Präparation sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Während bei der  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Emissionsbande eine deutliche Veränderung aufgrund der Entfernung von Zinkoxid durch den Sputterprozess erkennbar ist, gibt es bei der  $Cu L_3M_{45}M_{45}$  keine erkennbare Änderung. Auch der Auger-Parameter ist in beiden Fällen mit (1851,4 ± 0,2) eV gleich und entspricht metallischem Kupfer. Es lässt sich jedoch nicht ausschließen, dass vor der Präparation ein geringer Anteil an oxidierten Kupfer vorlag. Aus früheren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich bei dieser Probe durch starke Oxidation eine Schicht von Zinkoxidclustern auf der Oberfläche bildet [62], und damit eine Kupferoxidation auf der Oberfläche eingeschränkt ist. Der größte Teil des Kupfer-Signals weist auf metallisches Kupfer aus tieferen Lagen hin.



**Abbildung 4.12:** Photoelektronen induzierte Auger-Elektronen-Emissionsbanden von (**a**)  $Zn L_3M_{45}M_{45}$  und (**b**)  $Cu L_3M_{45}M_{45}$  der Messing(111)-Probe mit 30% Zink. Alle Spektren wurden mit einer Pass-Energie  $E_{pass} = 70 \text{ eV}$ , einer Dwell-Time von 0,5 s und Energieabständen von 0,1 eV.

## 4.2.3 XPS-Untersuchung der präparationsbedingten Entzinkung von Messingeinkristalloberflächen

Die Präparation eines Messingeinkristalls im Ultrahochvakuum birgt sowohl durch das Sputtern, als auch durch das anschließende Heizen des Kristalls die Gefahr einer Zinkverarmung der Oberfläche. Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektrokopie sollen die Auswirkungen der angewendeten Präparation auf den Zinkgehalt der oberflächennahen Lagen untersucht werden. Für die Analyse wurden nur XP-Spektren von möglichst sauber präparierten Proben genutzten<sup>f</sup>. Zunächst wurden die Intensitäten der  $2p_{3/2}$ -Photoelektronenemissionsbanden von Zink und Kupfer nach den in Abschnitt 3.2 beschriebenen Verfahren bestimmt und in Relation gebracht. Aus den Intensitätsverhältnissen  $I(Zn 2p_{3/2})/I(Cu 2p_{3/2})$  können Rückschlüsse auf den Zinkgehalt der Oberfläche geschlossen werden.

Die Zn  $2p_{3/2}$ -Photoelektronenemissionsbanden wurde mit zwei Banden angefittet. Es wurde eine Bande für das Zn<sup>0</sup>-Signal mit einem Bandenmaximum bei 1020,9 eV verwendet und eine Bande für das Zn<sup>2+</sup>-Signal bei 1022,6 eV. Die Cu  $2p_{3/2}$ -Bande wurde mit den in Abschnitt 3.2 auf Seite 30 näher erläuterten Banden bei 932,5 eV, 934,8 eV und 929,0 eV angefittet.

Der Verlauf der Intensitätsverhältnisse  $I(Zn \ 2p_{3/2})/I(Cu \ 2p_{3/2})$  der Messing(111)-Probe mit 15% Zink während der Präparationen ist in den Abbildungen 4.13 *a* und *b* dargestellt. In den Abbildungen 4.13 *c* und *d* sind die jeweiligen Intensitätsverhältnisse der  $Zn^0$ -Anteile und der  $Zn^{2+}$ -Anteile dargestellt.

<sup>&</sup>lt;sup>f</sup>Nach einer Anzahl von Präparationszyklen wurden jeweils XP-Spektren aufgenommen. Sobald nach mehreren Präparationszyklen keine signifikante Änderung der  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektonen-Emissionsbande zu beobachten war, wurde die Oberfläche als "sauber" angesehen.



Abbildung 4.13: (a) und (b): Intensitätsverhältnisse  $I(Zn 2p_{3/2})/I(Cu 2p_{3/2})$  in Abhängigkeit von der Anzahl der Präparationszyklen für eine Messing(111)-Probe mit 15%Zink. Die den Daten zugrundeliegenden XP-Spektren wurden bei **a** bei geerdeter Probe und bei **b** bei -10 V Probenspannung aufgenommen. (c) Intensitätsverhältnisse  $I(Zn^0)/I(Zn^{2+})$  der in **a** dargestellten Daten. (d) Intensitätsverhältnisse  $I(Zn^0)/I(Zn^{2+})$  der in **b** dargestellten Daten.

Die in Abbildung 4.13 *a* dargestellten Datenpunkte wurde aus XP-Spektren bestimmt, die bei geerdeter Probe aufgenommen wurden, die  $Zn 2p_{3/2}$ -Bande setzt sich daher aus den Signalen der Probe und den in Abschnitt 3.2 erläuterten Hintergrundsignal aus der Proben-Aufnahme zusammen. Bei den in schwarz dargestellten Datenpunkten wurde die gesamte  $Zn 2p_{3/2}$ -Bandenintensität berücksichtigt, für die in rot dargestellten Daten nur der entsprechende  $Zn^0$ -Anteil. Die dargestellten Daten, die das  $I(Zn 2p_{3/2})/I(Cu 2p_{3/2})$ -Intensitätsverhältnis zeigen, fluktuieren nach den ersten Präparationszyklen stark um einen Wert von 0,20. Anschließend sinkt das Intensitätsverhältnis auf etwa 0,10. Die  $Zn 2p_{3/2}$ -Bandenintensität sinkt im Vergleich zu der  $Cu 2p_{3/2}$ -Bandenintensität im Verlauf der Präparationen. Da davon auszugehen ist, dass bei der  $Zn 2p_{3/2}$ -Bande der  $Zn^{2+}$ -Anteil, der aus dem Kammerhintergund resultiert, konstant bleibt, ist die Intensitätsänderung auf eine sinkende Intensität des Zink-Anteil der Probe zurückzuführen. Diese resultiert vermutlich aus der Entzinkung der Oberfläche.

Es lässt sich nicht bestimmen, welcher Anteil des  $Zn^{2+}$ -Signales der Probe entstammt, da dieses Signal mit dem des Hintergrundsignales überlappt. Daher wurde bei den in rot dargestellten Datenpunkten nur der  $Zn^{0}$ -Anteil der  $Zn 2p_{3/2}$ -Bande berücksichtigt, welcher ausschließlich der Probe entstammt. Auch hier fluktuieren die Werte zunächst stark, stabilisieren sich jedoch um einen Wert von 0,05. Wird nur der  $Zn^{0}$ -Anteil der  $Zn 2p_{3/2}$ -Bande berücksichtig, so lässt sich nach Gleichung 2.7 aus Abschnitt 2.2.3 eine Konzentration von 5% an metallischem Zink berechnen.

In Abbildung 4.13 *c* wird das Intensitätsverhältnis des  $Zn^0$ -Anteils zum  $Zn^{2+}$ -Anteil der einzelnen  $Zn 2p_{3/2}$ -Bande gezeigt. Die  $I(Zn^0)/I(Zn^{2+})$ -Werte schwanken zunächst kontinuierlich in einem Bereich von 1,0 bis 2,0. Diese Fluktuation ist auf die Änderung des  $Zn^0$ -Anteils zurückzuführen. Mit steigender Anzahl an Präparationszyklen steigt der  $I(Zn^0)/I(Zn^{2+})$ -Wert auf 2,5. Der steigende  $Zn^0$ -Anteil kann auf eine oxidfreiere Probe zurückzuführen sein. Es ist auch denkbar, dass im Verlauf der Präparationen mehr metallisches Zink aus den tieferen Lagen des Festkörpers zur Oberfläche diffundiert ist.

Abbildung 4.13 *b* zeigt das  $I(Zn^0)/I(Zn^{2+})$ -Verhältnis im weiteren Verlauf der Präparationen, wobei hier die den Daten zugrunde liegenden XP-Spektren bei einer Probenspannung von -10 V aufgenommen wurden. Hier entstammen sowohl der  $Zn^0$ -Anteil als auch der  $Zn^{2+}$ -Anteil ausschließlich der  $Zn 2p_{3/2}$ -Bande der Probe. Sowohl die in rot als auch die in schwarz dargestellten Daten sind nahezu gleich. Aus Abbildung 4.13 *d* ist zu entnehmen, dass das Zink zu über 90% metallisch vorliegt.

Das  $I(Zn 2p_{3/2})/I(Cu 2p_{3/2})$ -Intensitätsverhältnis aus Abbildung 4.13 *b* beträgt weiterhin 0,05. Es ist zunächst keine Änderung erkennbar, erst bei späteren Präparationen fluktuiert das Intensitätsverhältnis wieder stärker.

Da die ersten XP-Spektren bei geerdeter Probe aufgenommen wurden und die  $Zn 2p_{3/2}$ -Bande aus Signalen der Probe und der Proben-Aufnahme besteht, ist die Untersuchung der Entzinkung zunächst schwierig. Ausgehend von der Annahme, dass die Probe nach den Präparationszyklen größtenteils oxidfrei ist, lässt sich anhand des  $Zn^0$ -Anteil folgendes schließen: Durch die Präparation ändert sich die Zinkkonzentration der Oberfläche zunächst willkürlich und es ist kein eindeutiger Trend einer kontinuierlichen Entzinkung feststellbar. Zink wird von der Oberfläche entfernt, wird aber aus dem Festkörper durch Diffusion nachgeliefert. Nach einer Anzahl an Präparationen hat sich ein Gleichgewicht eingestellt.

Eine gleiche Untersuchung wurde für die Messing(111)-Probe mit 30% Zinkgehalt durchgeführt. Die XP-Spektren wurden bei dieser Probe alle bei einer Probenspannung von -10 V auf-



Abbildung 4.14: (a) Intensitätsverhältnisse  $I(Zn 2p_{3/2})/I(Cu 2p_{3/2})$  in Abhängigkeit von der Anzahl der Präparationszyklen für eine Messing(111)-Probe mit 30%Zink. Die den Daten zugrundeliegenden XP-Spektren wurden bei -10 V Probenspannung aufgenommen. (b) Intensitätsverhältnisse  $I(Zn^0)/I(Zn^{2+})$  der in a dargestellten Daten.

genommen, die Spektren wurden bei der Analyse korrigiert. Hierbei entstammt der gesamte Teil des Zn 2p3/2-Bandensignals der Probe. Abbildung 4.14 *a* zeigt die Intensitätsverhältnisse  $I(Zn 2p_{3/2})/I(Cu 2p_{3/2})$  im Verlauf der Präparationen. Für die in schwarz dargestellten Daten wurde die gesamte Zn 2p3/2-Bandenintensität genutzt, für die in rot dargestellten Daten nur der entsprechende  $Zn^0$ -Anteil. Beide Datensätze sind entlang der Ordinatenachse verschoben, zeigen jedoch einen ähnlich konstanten Verlauf. Ein eindeutiger Trend, der eine Entzinkung zeigen würde ist nicht erkennbar.

Aus Abbildung 4.14 b lässt sich entnehmen, dass der Anteil von metallischem Zink mit der

Anzahl der Präparationszyklen zunimmt und in einem Bereich von 85% bis 90% liegt. Auch unter Ultrahochvakuum-Bedingungen ist Probe nicht gänzlich oxidfrei.

# 4.3 Vergleichende Untersuchungen zur Präparation bei einer Cu(111)-Referenzprobe

In Abschnitt 4.2 wurden die Schwierigkeiten der Präparation von Messingeinkristallen im Ultrahochvakuum erläutert. Durch den Sputter-Prozess wird bevorzugt Zink aus der Oberfläche entfernt. Auch das Ausheilen der Oberfläche durch Heizen des Kristalls ist aufgrund des hohen Zinkdampfdruckes nur bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen möglich. Dadurch kann es ebenfalls zu einer Zinkverarmung der Oberfläche kommen.

In den folgenden Abschnitten werden die Auswirkungen der angewendeten Präparationswege an einer Cu(111)-Referenzprobe näher untersucht. In Abschnitt 4.3.1 wird die Auswirkung unterschiedlich hoher Ausheiltemperaturen auf die Qualität der Oberfläche im Hinblick auf die Rastertunnelmikroskopie-Messung untersucht, während in Abschnitt 4.3.2 untersucht wird, wie sich die Ausheiltemperatur auf die anschließende Oxidation auswirkt.

#### 4.3.1 Einfluss der Ausheiltemperatur bei einer Cu(111)-Referenzprobe

Aufgrund des hohen Zinkdampfdruckes ist die Ausheiltemperatur bei Messingeinkristallen auf 430 K limitiert. Für reine Kupferkristalle wird in der Literatur hingegen eine Ausheiltemperatur von 773 K angegeben. Um den Einfluss der niedrigen Temperatur auf die Qualität der zu untersuchenden Messingoberfläche zu bestimmen, wurden Referenzmessungen an einer Cu(111)-Probe durchgeführt, die wie eine Messingprobe präpariert wurde.

Eine Cu(111)-Probe, die ebenfalls zum Kalibrieren des Rastertunnelmikroskops genutzt wird, wurde zunächst unter den gleichen Bedingungen wie die Messingkristalle präpariert. Die Cu(111)-Probe wurde bei einem Argondruck von  $8 \times 10^{-3}$  Pa und einer Beschleunigungsspannung von 800 eV gereinigt. Der gemessene Sputterstrom betrug etwa 1  $\mu$ A. Anschließend wurde die Probe bei 430 K geheizt.

Abbildung 4.15 a zeigt die rastertunnelmikroskopische Aufnahme der Cu(111)-Oberfläche nach diesem Präparationsweg. Es sind viele Terrassen unterschiedlicher Form und Größe erkennbar. Neben einigen großen, breiten Terrassen sind auch viele kleine und schmale Terrassen zu sehen. Die Stufenkanten verlaufen nicht geradlinig, eine grobe Orientierung an den Kristallrichtungen ist jedoch erkennbar. Es liegen teilweise monoatomare Stufen vor, jedoch sind auch viele Mehrfachstufen zu sehen. Das eingefügte Bild in Abbildung 4.15 a zeigt die Oberfläche mit atomarer Auflösung. Auch nach dem Ausheilen bei niedriger Temperatur ist die hexagonale Struktur der Cu(111)-Oberfläche erkennbar.

Um den Einfluss der Ausheiltemperatur zu untersuchen, wurde die Probe mit den gleichen Parametern wie zuvor gesputtert, das anschließende Heizen erfolgte bei 730 K. Eine Rastertunnelmikroskopische Aufnahme der Oberfläche nach diesem Präparationsweg ist in Abbildung 4.15 c gezeigt. Die Terrassen sind hierbei größer, die Stufenkanten verlaufen geradliniger. Die Orientierung der Stufenkanten an den Kristallrichtungen ist viel deutlicher ausgeprägt. Es sind weiterhin vermehrt monoatomare Stufen mit der zu erwartenden Höhen von  $(0,21 \pm 0,01)$  nm zu sehen.

Aus den Ergebnissen von Abschnitt 4.2.1 und Abschnitt 4.3.1 wird der Einfluss der Ausheiltemperatur deutlich. Eine Ausheiltemperatur von 430 K ist ausreichend, um atomar glatte Terrassen zu erhalten, die für die Rastertunnelmikroskopie eine ausreichende Größe besitzen. Durch die geringe Ausheiltemperatur werden jedoch nicht alle Oberflächendefekte ausgeheilt.



**Abbildung 4.15:** (a) Rastertunnelmikroskopische Aufnahme einer Cu(111)-Oberfläche nach Präparation durch Sputtern und anschließendes Heizen auf 430 K ( $I_T = 0, 2 nA$ ;  $U_{Bias} = 0, 01 V$ ). Das eingefügte Bild zeigt die Cu(111)-Oberfläche mit atomarer Auflösung ( $I_T = 3, 2 nA$ ;  $U_{Bias} = 0, 01 V$ ). (b) Linienprofil entlang der in **a** eingezeichneten Linie. (c) Rastertunnelmikroskopische Aufnahme einer Cu(111)-Oberfläche nach Präparation durch Sputtern und anschließendes Heizen auf 730 K ( $I_T = 0, 1 nA$ ;  $U_{Bias} = 0, 01 V$ ). (d) Linienprofil entlang der in **c** eingezeichneten Linie.

# 4.3.2 Einfluss der Ausheiltemperatur auf die Oxidation einer Cu(111)-Referenzprobe

Wie aus Abschnitt 4.3.1 ersichtlich ist, hat die Ausheiltemperatur einen starken Einfluss auf die Qualität der sauberen, nicht-oxidierten Kristalloberfläche. Es ist daher denkbar, dass sich unterschiedlich präparierte Oberflächen auch bei der Oxidation nicht gleich verhalten.

Dies ist vor allem im Hinblick auf die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit der Literatur von Bedeutung. In der Literatur wird das Substrat meist vor der Zinkabscheidung bei höherer Temperatur ausgeheilt. So wird Cu(111) auf 773 K geheizt [19], Ag(111) auf 750 K [27] und Pd(111) auf 1000 K [28]. Erst im Anschluss wird Zink auf die saubere Kristalloberflächen aufgedampft und oxidiert.

Um den Einfluss der Ausheiltemperatur der Präparation auf die anschließende Oxidation zu untersuchen, wurden die in Abschnitt 4.3.1 unterschiedlich präparierten Cu(111)-Proben auf die gleiche Weise oxidiert. Abbildung 4.16 zeigt rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Cu(111)-Oberfläche, nachdem diese zunächst durch Sputtern und Heizen auf 430 K präpariert wurde. Anschließend wurde die saubere Oberfläche bei Raumtemperatur mit einem Sauerstoff-



Abbildung 4.16: Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen einer Cu(111)-Oberfläche nach der Exposition von 250 L Sauerstoff ( $p(O_2) = 9, 0 \times 10^{-6}$  Pa für 60 Minuten). Die Probe wurde vor der Oxidation durch Sputtern und anschließendes Heizen auf 430 K präpariert ((a) und (d):  $I_T = 0, 2 nA$ ;  $U_{Bias} = 0,01 V$ ; (b):  $I_T = 0,2 nA$ ;  $U_{Bias} = 0,01 V$ ; (5 × 5)-Median-Filter; (c):  $I_T = 0,5 nA$ ;  $U_{Bias} = 0,01 V$ ).

partialdruck von  $p(O_2) = 9.0 \times 10^{-6}$  Pa für 60 Minuten oxidiert.

Das Verhalten einer Cu(111)-Oberfläche bei Exposition von Sauerstoff bei Raumtemperatur wurde bereits in der Literatur untersucht [75, 77, 81]. Bei den entsprechenden Experimenten wurde der Kupferkristall nach dem Sputtern bei Temperaturen von 770 K bis 870 K geheizt. Die auffälligsten Merkmale bei der Cu(111)-Oxidation sind "zerfranste" Stufenkanten sowie zwei Arten von Terrassenoxiden. Zum einen bilden sich Oxide, die an Defekten entstehen. Diese "Defektoxide" werden als trigonale Vertiefungen dargestellt. Zum anderen bilden sich Oxide, die als Erhöhungen auf den Terrassen dargestellt werden. Diese werden in der Literatur als "added oxides" bezeichnet [75, 81].

Abbildung 4.16 a zeigt eine Übersichtsaufnahme der Cu(111)-Oberfläche nach der Exposition von 250 L Sauerstoff bei Raumtemperatur. Die "zerfransten" Stufenkanten sind zwar nicht stark ausgeprägt, jedoch durchaus erkennbar. Anstatt Vertiefungen oder Erhöhungen sind auf den Terrassen orientierte Reihen zu sehen. Reihen auf Cu(111) konnten in der Literatur als metastabile Nebenstrukturen bei der Adsorption von Schwefelsäureelektrolyten beobachtet werden [82]. Die Autoren interpretierten diese Strukturen als co-adsorbierte Sulfate oder Wasser.

Die Abbildungen 4.16 b und c zeigen Teilbereiche aus Abbildung 4.16 a mit höherer Vergrößerung. Abbildung 4.16 *b* zeigt geradlinige, am Kristallgitter orientierte Reihen mit einem Abstand der Reihen von  $(0,86 \pm 0,02)$  nm auf der oberen Terrasse. Die Reihen entspringen dabei der Stufenkante. Abbildungen 4.16 c zeigt die orientierten Reihen auf einer größeren Terrasse. Die Reihen verlaufen entlang einer anderen Kristallrichtung und bestehen aus Atomketten. Die Ursprünge bzw. die Enden der Reihen sind mit blauen Pfeilen markiert. Solche Atomketten konnten bei der oxidierten Cu(110)-Oberfläche als  $(2 \times 1)$ -Überstruktur beobachtet werden [83, 84]. Dabei handelt es sich um Cu-O-Cu-Ketten. Aus Abbildung 4.16 d konnte mittels Fourier-Analyse ein Abstand der Kettenglieder von  $(0,48 \pm 0,01)$  nm bestimmt werden, der Abstand der Reihen ist mit  $(0.92 \pm 0.01)$  nm in etwa doppelt so groß wie der Abstand der Kettenglieder, so dass auch hier von einer Art " $(2 \times 1)$ -Überstruktur" ausgegangen werden könnte. Eine mögliche Einheitszelle wurde in Abbildungen 4.16 d mit weißen, durchgezogenen Linien eingezeichnet. Die Kanten der Einheitszelle wurden in der Abbildung mit x und y bezeichnet. Die Kante x verläuft innerhalb einer Reihe von einem Kettenglied zum nächstgelegenen. Die Kante y verläuft senkrecht zur Kante x zur nächstgelegenen Reihe. Wird die Einheitszelle innerhalb dieser beiden Reihen verschoben, dargestellt mit weißen, gestrichelten Linien in Abbildung 4.16 d, passt diese Einheitszelle auf die nachfolgenden Kettenglieder. Ein Verschieben der Einheitszelle zur nächsten Atomkette führt jedoch zu einem Versatz, dargestellt durch Rechtecke aus schwarzen, gestrichelten Linien. Die Eckpunkte der Einheitszelle liegen hierbei nicht mehr auf den Kettengliedern.

Abbildung 4.17 a zeigt die Atomketten mit höherer Auflösung, Abbildung 4.17 b stellt dieselbe Aufnahme zum besseren Erkennen mit anderer Farbskala dar. Zum Ausmessen der Reihenabstände wurden die in rot markierten Linien parallel zu den Atomketten gezogen. Es



Abbildung 4.17: (a) Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen einer Cu(111)-Oberfläche nach der Exposition von 250 L Sauerstoff (p(O<sub>2</sub>) = 9,0 × 10<sup>-6</sup> Pa für 60 Minuten). Die Probe wurde vor der Oxidation durch Sputtern und anschließendes Heizen auf 430 K präpariert (I<sub>T</sub> = 0,2 nA; U<sub>Bias</sub> = 0,01 V), (b) dieselbe Aufnahme wie in a nur mit anderer Farbskala zum besseren Erkennen der Struktur, (c) Modell zur Beschreibung der in a und b gezeigten Strukturen.

konnten zwei unterschiedliche Abstände zwischen den verschiedenen Linien bestimmt werden, (0,89  $\pm$  0,01) nm und (0,93  $\pm$  0,01) nm. Zwischen den Reihen, die 0,93 nm auseinander liegen, ist eine Art "Ellenbogen" zu erkennen. Der "Ellenbogenknick" liegt in der Mitte zwischen den Reihen, jeweils (0,47  $\pm$  0,01) nm von den beiden benachbarten Atomreihen entfernt. Dieser Abstand entspricht den Abständen der Kettenglieder. Der "Ellenbogenknick" führt zu einer Verschiebung der Atomketten was zum zuvor beschriebenen Versatz einer möglichen Einheitszelle führt.

Ausgehend davon, dass bei der  $Cu_2O(111)$ -Oberfläche die Cu-Ionen auf Zwischenatomplätzen liegen [85], kann aus den Daten das in Abbildung 4.17 *c* gezeigte Modell erstellt werden: Die Atome von  $Cu_2O(111)$  liegen auf den Zwischenatomplätzen, den *"hollow sites*". Es wird davon ausgegangen, dass die Atome der Oxidreihen zunächst auf jeder zweiten *hcp hollow site* liegen<sup>g</sup>, also auf den Zwischenatomplätzen mit Nachbarn in der zweiten Atomlage. Der Abstand zwischen zwei *hollow sites* beträgt wie der Abstand des nächsten Nachbarn auf einer Cu(111)-Oberfläche ebenfalls 0,255 nm, der Atomabstand von (0,47 ± 0,01) nm entspricht in etwa dem doppelten Wert, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Oxidatome jeweils zwei *hcp hollow sites* voneinander entfernt sind. Die nächste Atomkette liegt vier *hollow sites* entfernt, wobei die Oxidatome ebenfalls auf *hcp hollow sites* liegen. Bei der nächsten Kette kommt es zu einem Versatz der Atomreihe, so dass die Atome nun auf *fcc hollow sites* liegen, den Zwischenatomplätzen ohne Nachbarn in der zweiten Atomlage. Dies erklärt zum einen den

<sup>&</sup>lt;sup>g</sup>Es lässt sich nicht eindeutig klären, ob die ersten Atomketten tatsächlich auf den *hcp hollow sites* liegen, oder ob die ersten Atomketten auf den *fcc hollow sites* liegen und erst die folgenden auf den *hcp hollow sites*. Beide Varianten führen jedoch zum selben Ergebnis.



**Abbildung 4.18:** Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen einer Cu(111)-Oberfläche nach der Expostion von 250 L Sauerstoff ( $p(O_2) = 9, 0 \times 10^{-6}$  Pa für 60 Minuten). Die Probe wurde vor der Oxidation durch Sputtern und anschließendes Heizen auf 430 K präpariert ( $I_T = 0, 2$  nA;  $U_{Bias} = 0, 01$  V; (5 × 5)-Median-Filter).

etwas größeren Abstand zwischen einigen der Atomketten, zum anderen die Verschiebung der Einheitszelle.

Abbildung 4.18 zeigt einen Bereich der Oberfläche, an dem sich die Oxidreihen auf der unteren Terrasse in zwei unterschiedlichen Kristallrichtungen ausgebildet haben. Aus Abbildung 4.18 c lässt sich ein Winkel von  $(59 \pm 2)^{\circ}$  zwischen diesen Reihen vermessen. In Abbildung 4.18 a sind trigonale Vertiefungen erkennbar, die Ähnlichkeiten mit Defektoxiden aufweisen. Nachdem an dieser Stelle mehrmals gescannt wurde, sind in Abbildung 4.18 b die Defektoxide nicht mehr zu sehen, dafür haben sich die Oxidreihen weiter ausgeprägt. Die Struktur mit Oxidreihen scheint demnach die stabilere Struktur auf dieser präparierten Oberfläche zu sein.

Die obere Terrasse, an der die Reihen entspringen, wirkt "zerfranst", der Verlauf der Stufenkante orientiert sich jedoch an der Kristallstruktur (schwarze Linien in Abb. 4.18 c). Die Stufenkanten, an denen keine Reihen entstehen, zeigen einen ähnlichen Verlauf. An der unteren Terrasse sind jedoch Vertiefungen erkennbar, markiert mit den grünen Pfeilen in den Abbildungen 4.18 a und b.

In einem weiteren Experiment wurde dieselbe Cu(111)-Probe durch Sputter-Heiz-Zyklen präpariert, wobei die Ausheiltemperatur auf 730 K erhöht wurde. Anschließend wurde die sauber präparierte Probe bei Raumtemperatur ebenfalls mit einem Sauerstoffdruck von  $p(O_2) = 9,0 \times 10^{-6}$  Pa für 60 Minuten oxidiert. Zwar konnten die oben erwähnten Oxidreihen vereinzelt auch beobachtet werden, dominierend ist jedoch die in Abbildung 4.19 *a* gezeigte hexagonale Struktur, die auf den Terrassen neben dem sauberen Cu(111)-Substrat zu sehen ist. Das eingefügte Bild zeigt die hexagonale Struktur mit einer höheren Vergrößerung. Es sind hexagonal angeordnete Erhöhungen zu sehen. Mit der Fourier-Analyse konnte eine Periodizität von  $(1,31 \pm 0,01)$  nm in die mit y' bezeichnete Richtung. Der Winkel zwischen diesen Richtungen beträgt 63° und weicht gering von dem erwarteten Winkel von 60° einer



**Abbildung 4.19:** (a) Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen einer Cu(111)-Oberfläche nach der Exposition von 250 L Sauerstoff  $(p(O_2) = 9, 0 \times 10^{-6} Pa$  für 60 Minuten). Die Probe wurde vor der Oxidation durch Sputtern und anschließendes Heizen auf 730 K präpariert ( $I_T = 0, 3 nA$ ;  $U_{Bias} = 0, 01 V$ ). Das eingefügte Bild zeigt den Bereich mit hexagonaler Struktur mit höherer Auflösung. (b) Linienprofil entlang der in a gezeichneten Linie.

idealen hexagonalen Struktur ab. Eine solche Abweichung lässt sich auf eine thermische Drift zurückführen. Abbildung 4.19 *b* zeigt das Linienprofil entlang der in Abbildung 4.19 *a* eingezeichneten Linie. Aus dem Linienprofil ist zu entnehmen, dass der Bereich der unteren Terrasse auf dem die hexagonale Struktur vorliegt um  $(0,03 \pm 0,01)$  nm tiefer dargestellt wird als das saubere Cu(111)-Substrat.

Die rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4.20 a und b wurden auf dem selben Bereich der Oberfläche aufgenommen, zeigen jedoch unterschiedliche Strukturen. Die weiße, gestrichelte Linie in den Abbildungen dient als Referenzpunkt. In Abbildung 4.20 a ist die hexagonale Anordnung der Erhöhungen zu sehen. In Abbildung 4.20 b ist eine Struktur erkennbar, die der invertierten Struktur aus Abbildung 4.20 a entspricht. Die zuvor als Erhöhungen dargestellten Strukturen sind nun als Vertiefungen zu erkennen, und die zuvor dunkel darge-



**Abbildung 4.20:** Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen einer Cu(111)-Oberfläche nach der Expostion von 250 L Sauerstoff ( $p(O_2) = 9, 0 \times 10^{-6}$  Pa für 60 Minuten). Die Probe wurde vor der Oxidation durch Sputtern und anschließendem Heizen auf 730 K präpariert ((**a**):  $I_T = 0, 5$  nA;  $U_{Bias} = 0,05$  V; (**b**):  $I_T = 0, 5$  nA;  $U_{Bias} = 0,01$  V).

stellten Stellen dazwischen weisen nun eine hexagonale, netzartige Struktur auf, angedeutet mit den weißen "Zickzack"-Linien. An den Ecken dieser "Zickzack"-Linien sind Atome erkennbar. Der Abstand zwischen zwei solcher Atome beträgt ( $0,79 \pm 0,02$ ) nm. Beide Aufnahmen wurden bei verschiedenen Tunnelspannungen aufgenommen, die Erhöhungen wurden bei einer Tunnelspannung von 0,05 V aufgenommen, die Netzstruktur bei einer Tunnelspannung von 0,01 V. Es ist daher zunächst denkbar, dass es sich um einen elektronischen Effekt handelt. Das eingefügte Bild in Abbildung 4.19 *a* wurde jedoch ebenfalls bei einer Tunnelspannung von 0,01 V aufgenommen und zeigt statt der Netztstruktur die hexagonal angeordneten Erhöhungen. Wahrscheinlicher ist es, dass diese Kontrastumkehrung spitzenbedingt entstanden ist. Die Aufnahmen in Abbildung 4.20 wurden bei einem Tunnelstrom von 0,5 nA durchgeführt, der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche war sehr gering. Es ist vorstellbar, dass die Spitze bei diesem geringen Abstand mechanisch verändert wurde oder aber, dass adsorbierte Teilchen an der Spitze dazu führen, dass die Oberflächentopografie anders abgebildet wird.

# 5 Oxidationsverhalten von Messing(111) mit 15% Zink

Für die Untersuchung des Oxidationsverhaltens von Messing(111) mit 15% Zinkgehalt wurde der sauber präparierten Einkristall-Probe im Ultrahochvakuum Sauerstoff angeboten. Die Oxidation erfolgte jeweils bei zwei verschiedenen Kristalltemperaturen. Bei der ersten Messreihe wurde der Kristall nicht geheizt, d.h. die Oxidation erfolgte bei Raumtemperatur. Bei der zweiten Messreihe wurde der Kristall vor der Sauerstoffexposition auf 430 K geheizt. Zur Überprüfung des Verlaufs der Oxidation wurden jeweils vor und nach der Sauerstoffexposition Photoelektronenspektren der prominentesten Zink- und Kupferemissionsbanden aufgenommen. Mit der Rastertunnelmikroskopie wurde anschließend die oxidierte Oberfläche im Hinblick auf die sich gebildeten Strukturen untersucht.

## 5.1 Oxidation bei Raumtemperatur

#### 5.1.1 Exposition von 100 L Sauerstoff

Die Messing(111)-Probe mit 15% Zink wurde bei Raumtemperatur 30 Minuten lang bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $p(O_2) = 7,4 \times 10^{-6}$  Pa oxidiert, dies entspricht einer Dosis von etwa 100 L. Abbildung 5.1 zeigt die prominentesten Zink- und Kupfer-Banden der Messing-Probe vor der Exposition (schwarz) und nach der Exposition von Sauerstoff (rot). Die Spektren wurden bei einer Probenspannung von -10 V aufgenommen und bei der Auswertung korrigiert. Dadurch wurde gewährleistet, dass das detektierte Zn-Signal ausschließlich der Probe entstammt.

Abbildung 5.1 *a* zeigt die  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektronen-Emissionsbande der Messing-Probe. Diese Bande wurde sowohl bei der Präparation (Abschnitt 4.2.1) als auch bei der Oxidation der Messing-Probe für die Unterscheidung zwischen metallischem und oxidiertem Zink genutzt. Aufgrund des unterschiedlichen Hintergrundes der beiden dargestellten Spektren ist die Unterscheidung schwierig, ein signifikanter Unterschied ist kaum erkennbar. Die Analyse der in Abbildung 5.1 *b* gezeigten  $Zn 2p_{3/2}$ -Banden ergibt, dass vor der Exposition von Sauerstoff etwa 91% des oberflächennahen Zinks metallisch ist. Nach der Oxidation nahm der Anteil des metallischen  $Zn^0$  auf 85% ab. Ein geringer Anteil des oberflächennahen Zinks wurde demnach bei Raumtemperatur oxidiert. In der Literatur wurde hingegen eine Oxidation von Zink



Abbildung 5.1: Photoelektronenspektren der Messing(111)-Probe vor der Exposition von 100 L Sauerstoff (schwarz) und nach der Exposition (rot). (a) Zn L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub>-Auger-Elektronen-Emissionsbande, (b) Zn 2p<sub>3/2</sub>-Photoelektronenemissionsbande, (c) Cu L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub> und (d) Cu 2p<sub>3/2</sub>-Photoelektronenemissionsbande. Alle Spektren wurden bei einer Probenspannung von -10 V aufgenommen und korrigiert. Die Spektren wurden mit AlK<sub>α</sub>-Strahlung aufgenommen, mit einer Pass-Energie E<sub>pass</sub> = 70 eV, einer Dwell-Time von 1 s und Energieabständen von 0,1 eV.

auf einer Cu(111)-Oberfläche erst ab einer Temperatur von 600 K beobachtet [19]. Gründe für diese Diskrepanz liegen vermutlich in den unterschiedlichen Ausgangsbedingungen vor der Oxidation. Eine höhere Ausheiltemperatur bei der Präparation der Zn/Cu(111)-Probe sorgte für größere Terrassen sowie für eine homogene Verteilung der Zn-Atome in der Kupferoberflächenlage [19]. In Abschnitt 4.2.1 der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass nach der hier angewandten Präparation der Messing(111)-Probe die Zn-Atome teilweise in Form von

Anhäufungen in der Kupfermatrix vorlagen. Für die Bildung von Zinkoxid ist anscheinend eine entsprechend höhere lokale Zinkkonzentration notwendig.

Die dem Kupfer zugeordneten Banden *Cu*  $L_3M_{45}M_{45}$  (Abb. 5.1 c) und *Cu*  $2p_{3/2}$  (Abb. 5.1 d) zeigen bis auf eine niedrigere Intensität nach der Sauerstoffexposition keine Unterschiede. Die Lage der Bandenmaxima ist gleich, es lässt sich jeweils der gleiche Auger-Parameter von  $\alpha'(Cu) = (1851, 2 \pm 0, 2)$  eV berechnen. Auch die Analyse der *Cu*  $2p_{3/2}$ -Bande ergibt eine im Rahmen der Messungenauigkeiten unveränderte Konzentration von 94% metallischem Kupfer. Das Intensitätsverhältnis  $I(Zn 2p_{3/2}/I(Cu 2p_{3/2}))$  betrug vor der Sauerstoffexposition 0,054. Mit Gleichung 2.8 lässt sich die Oberflächenkonzentration von Zink vor der Oxidation auf 5% Zink berechnen. Nach der Oxidation stieg das Intensitätsverhältnis  $I(Zn 2p_{3/2}/I(Cu 2p_{3/2}))$  auf 0,063 an. Demnach stieg die Zinkkonzentration nach der Oxidation leicht an. Eine solche Zunahme der Zinkkonzentration an der Oberfläche nach der Oxidation konnte ebenfalls bei den XPS-Messungen von Schott et al. beobachtet werden [23].

Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Oberfläche nach der Sauerstoffexposition sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Übersichtsaufnahmen in den Abbildungen 5.2 aund c zeigen verschiedene Strukturen auf den Terrassen und an den Stufenkanten. Auf den



**Abbildung 5.2:** Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Probe mit 15% Zink nach Exposition von 100 L Sauerstoff. Alle Aufnahmen wurden mit denselben Tunnelparametern aufgenommen  $(I_T = 0, 1 nA; U_{Bias} = 0, 1 V)$ , bei **a** wurde zusätzlich ein (5 × 5)-Median-Filter verwendet.

Terrassen sind vereinzelt eindimensionale Kupferoxidketten erkennbar, wie sie auch bei den Cu(111)-Referenzmessungen beobachtet wurden (Abschnitt 4.3.2). Aufgrund des geringen Anteils dieser Strukturen an der Oberfläche konnte mit XPS das oxidierte Kupfer jedoch nicht detektiert werden.

Die Abbildungen 5.2 b und d zeigen die Kupferoxidketten jeweils mit höherer Vergrößerung. Die Oxidketten orientieren sich an den Kristallrichtungen, die "Kettenglieder" weisen Abstände von  $(0,49 \pm 0,01)$  nm auf. Die Oxidketten treten vermehrt in der Nähe von Vertiefungen auf, zumeist verlaufen die Ketten von einer Vertiefung zu einer anderen. Im Vergleich zu der Kupferoxidation sind die Oxidketten kürzer und eher willkürlich verteilt. Dies kann zum einen an der geringeren Sauerstoff-Dosis liegen, so dass sich keine weitläufigen Strukturen ausbilden konnten. Zum anderen hat auch das Zink und die Zinkoxidation einen Einfluss auf diese Strukturen.

In den Vertiefungen konnte nicht immer eine atomare Auflösung erreicht werden, vereinzelt können jedoch Strukturen in den Vertiefungen beobachtet werden. Es ist denkbar, dass die Bildung der Kupferoxidketten und der Vertiefungen wie folgt zusammenhängt: Bei der Oxidation von reinen Kupferoberflächen ist Sauerstoff in der Lage einzelne Kupferatome aus Defekten herauszunehmen [75]. Die Untersuchungen in Abschnitt 4.2.1 zeigten, dass die Messing(111)-Probe auch nach einer Reihe von Präparationszyklen nicht frei von Defekten ist. An den Defekten bilden sich sogenannte "Defektoxide", die als Vertiefungen dargestellt werden. Die aus den Defekten herausgezogenen Kupferatome werden anschließend oxidiert, wobei sich Terrassenoxide bilden [81]. Während aus den Cu(111)-Referenzmessungen naheliegend ist, dass diese Oxidketten aus Kupferoxid bestehen, ist es jedoch unklar, ob die Defektoxide reine Zinkoxide, Kupferoxide oder eine Mischung aus beiden Oxiden sind.

Auch entlang der Stufenkanten sind Strukturen zu sehen. Hier können sowohl Vertiefungen als auch erhöhte Strukturen beobachtet werden, wobei letztere nicht aus orientierten Ketten sondern aus kleinen Anhäufungen bestehen. Vereinzelt konnten solche Strukturen auch bei der Oxidation von Kupfer beobachtet werden, bei der Oxidation der Messingoberfläche sind diese Strukturen an Stufenkanten jedoch ausgeprägter. Es ist möglich, dass aufgrund des vorhandenen Zinks eine stärkere Oxidation stattfindet.

#### 5.1.2 Exposition von 500 L Sauerstoff

Einige der im folgendem Abschnitt gezeigten Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit im Rahmen der Masterarbeit von Renate Wansing aufgenommen und sind zum Teil in dieser veröffentlicht [76]. Mit den aus Abschnitt 4.3.2 erhaltenen neuen Erkenntnissen wurden die Ergebnisse neu ausgewertet und interpretiert.

Bei der Oxidation der Messing(111)-Oberfläche mit 500 L Sauerstoff wurden die entsprechenden XPS-Messungen vor und nach der Sauerstoffexposition bei geerdeter Probe durchgeführt.



**Abbildung 5.3:** Durch Photoelektronen induzierte Auger-Elektronen-Emissionsbanden der Messing(111)-Probe vor der Exposition von 500 L Sauerstoff (schwarz) und nach der Exposition (rot). (a)  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektronen-Emissionsbande, (b) Cu  $L_3M_{45}M_{45}$ . Alle Spektren wurden bei geerdeter Probe aufgenommen. Die Spektren wurden mit  $AlK_{\alpha}$ -Strahlung aufgenommen, mit einer Pass-Energie  $E_{pass} = 70 \text{ eV}$ , einer Dwell-Time von 1 s und Energieabständen von 0,1 eV.

Da die Zink-Banden aus den Signalen der Probe und dem Signal des Zinkoxids, dass sich um die Probenhalter-Aufnahme abgesetzt hat, überlappen, ist die Auswertung auf eine qualitative Analyse beschränkt.

Der Oxidationsfortschritt wurde anhand der Zink- und Kupfer-Auger-Elektronen-Emissionsbanden beobachtet. Die  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Emissionsbande vor der Sauerstoffexposition, dargestellt in schwarz in Abbildung 5.3 *a*, zeigte jeweils ein Maximum bei einer kinetischen Energie von 992,8 eV, was metallischem  $Zn^0$  entspricht, sowie einer Schulter bei einer kinetischen Energie



**Abbildung 5.4:** Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Probe mit 15% Zink nach Exposition von 500 L Sauerstoff ( $p(O_2) = 3, 0 \times 10^{-5}$  Pa für 36 Minuten) bei Raumtemperatur (**a**:  $I_T = 0, 1 nA; U_{Bias} = 2, V, \mathbf{b}: I_T = 0, 2 nA; U_{Bias} = 2, V$ ).

von 987,6 eV. Die Schulter setzt sich aus dem Signal des oxidierten  $Zn^{2+}$  und zu einem geringen Teil aus dem <sup>1</sup>S<sub>0</sub>-Signal des metallischen Zinks. Das in rot dargestellte Spektrum zeigt die  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Emissionsbande nach der Exposition von 500 L Sauerstoff. Das Maximum bei 992,8 eV ist nicht mehr zu erkennen, dafür ist ein neues Bandenmaximum bei einer kinetischen Energie von 988,9 eV zu sehen. Dies entspricht dem intensiven <sup>1</sup>G<sub>4</sub>-Signal von  $Zn^{2+}$ . Wie erwartet ist bei einer höheren Sauerstoff-Dosis eine stärkere Oxidation des oberflächennahen Zinks zu beobachten.

Die entsprechenden  $Cu L_3M_{45}M_{45}$ -Banden sind in Abbildung 5.3 **b** gezeigt. Neben einer Intensitätsabnahme nach der Sauerstoffexposition ist auch eine geringe Verbreiterung des Bandenmaximums des in rot dargestellten Spektrums bei einer kinetischen Energie von 919,0 eV zu sehen. Dies deutet darauf hin, dass auch Kupfer in einem stärkeren Maße oxidiert wurde. Die Analyse der entsprechenden Cu 2p-Banden zeigt ebenfalls einen Abnahme des  $Cu^0$ -Anteils. Das Intensitätsverhältnisses  $I(Zn 2p_{3/2})/I(Cu 2p_{3/2})$  nimmt nach der Sauerstoffexposition zu. Wird berücksichtigt, dass der  $Zn^{2+}$ -Anteil des Kammerhintergrundes im  $Zn 2p_{3/2}$ -Signal konstant bleibt, lässt sich daraus schließen, dass nach der Oxidation mehr Zink in den oberflächennahen Lagen vorliegt.

Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche nach der Exposition von 500 L Sauerstoff sind Abbildung 5.4 zu sehen. Die Aufnahmen zeigen verschiedene Strukturen auf den Terrassen, wie sie ebenfalls nach der Exposition einer geringeren Menge Sauerstoff zu beobachten waren. In Abbildung 5.4 *a* sind große dreieckige Vertiefungen erkennbar. Die Formen der kleineren Vertiefungen sind nicht eindeutig erkennbar, vereinzelt sind trigonale oder hexagonale Formen zu erahnen. Neben den als Vertiefungen dargestellten "Defektoxiden" sind auch vermehrt Kupferoxidreihen auf den Terrassen zu beobachten. Die Dichte dieser Oxide ist im Vergleich zu der bei einer niedrigen Sauerstoffexposition gestiegen, weshalb bei der oben diskutierten *Cu*  $L_3M_{45}M_{45}$ -Emissionsbanden eine Verbreiterung beobachtet werden konnte. Trotzdem sind die Oxidreihen bei dieser Probe im Vergleich zu den Referenzmessungen der Cu(111)-Oxidation weiterhin willkürlicher verteilt, die Reihen sind auch deutlich kürzer als bei der Cu(111)-Oxidation. Die Oxidreihen sind an den Kristallrichtungen orientiert und bilden sich ebenfalls in der Nähe von Defekten, wie im vorigen Abschnitt erklärt. Zusätzlich sind solche Oxidreihen auch in der Nähe von Stufenkanten zu beobachten. An den Stufenkanten sind neben den Oxidreihen auch Vertiefungen erkennbar, wie aus Abbildung 5.4 *b* deutlich wird.

Die Struktur der kleineren Vertiefungen kann spitzenbedingt nicht gut abgebildet werden. Bei den größeren Vertiefungen auf den Terrassen konnte dagegen ebenfalls eine Reihen-Struktur beobachtet werden. Abbildung 5.5 a zeigt eine der trigonalen Vertiefungen mit höherer Auflösung. An dieser Stelle der Oberfläche wurden auch rastertunnelspektroskopische Messungen durchgeführt. Dabei wurden neben der Topografie auch im jedem Punkt des abgerasterten Oberflächenbereiches Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen. Abbildung 5.5 b zeigt die

Topografie-Aufnahme der Spektroskopie-Messung. Aus den farblich markierten Bereichen in Abbildung 5.5 b wurden die Kennlinien ausgelesen. Diese sind in Abbildung 5.5 c dargestellt, mehrere Kennlinien aus einem homogenen Bereich der Oberfläche wurden gemittelt. Die blaue Kennlinie wurde an den Kupferoxidreihen aufgenommen, die in den Abbildungen 5.5 a und b jeweils mit einem blauen Pfeil markiert sind. In der rastertunnelmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 5.5 *a* sind diese Kupferoxidreihen als helle Erhöhungen auf dem Messingsubstrat zu erkennen. Im entsprechendem Spektroskopie-Bild in Abbildung 5.5 b ist zu erkennen, dass die Kupferoxidreihen aufgrund des oxidischen Charakters und der damit verbundenen höheren Austrittsarbeit der Elektronen dunkel dargestellt werden. Der Verlauf der blauen Kennlinie, die im blau markierten Bereich in Abbildung 5.5 b ausgelesen wurde, entspricht der Kennlinie einer oxidischen Oberfläche [12]. Die rote Kennlinie wurde auf den Reihen in der großeren Vertiefung aufgenommen. Obwohl diese Reihen Ähnlichkeiten mit den Reihen auf den Terrassen aufweisen, entspricht die Kennlinie eher der metallischen Kennlinie auf den strukturfreien Terrassen (grün). Auch die violette Kennlinie der kleineren Vertiefungen zeigt metallischen Charakter. Die Strukturen in den Vertiefungen scheinen demnach anderen Ursprungs zu sein als die Kupferoxidreihen. Theoretische Studien zeigen, dass polare Zinoxidoberflächen



Abbildung 5.5: (a) Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Probe mit 15% Zink nach Exposition von 500 L Sauerstoff ( $p(O_2) = 3, 0 \times 10^{-5}$  Pa für 36 Minuten) bei Raumtemperatur ( $I_T = 0, 1 nA$ ;  $U_{Bias} = 2, 0 V$ ), (b) CITS-Aufnahme derselben Stelle wie in **a** ( $I_T = 0, 1 nA$ ;  $U_{Bias} = 2, 0 V$ ), (c) gemittelte Strom-Spannungs-Kennlinien aus den in **b** markierten Bereichen.



**Abbildung 5.6:** Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen einer häufig präparierten Messing(111)-Probe mit 15% Zink nach Exposition von 500 L Sauerstoff ( $p(O_2) = 3.5 \times 10^{-5}$  Pa für 31 Minuten) bei Raumtemperatur ( $I_T = 0.2$  nA;  $U_{Bias} = 2.0$  V). (a) Übersichtsaufnahme, (b) und (c) zeigen größere Aufnahmen einer Terrasse mit hoher Dichte an Defektoxiden.

durch Bildung von zweidimensionalen metallischen Oberflächenzustände stabilisiert werden können [86, 87]. Eine denkbare Möglichkeit wäre die Bildung von Zinkoxid an Defekten mit einer modifizierten elektronischen Struktur.

Abbildung 5.6 zeigt rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Oberfläche nach der Exposition von 500 L Sauerstoff, jedoch nachdem die Probe bereits häufiger präpariert und wieder oxidiert wurde.

Abbildung 5.6 a zeigt eine Übersichtsaufnahme der Oberfläche mit mehreren Terrassen, Abbildung 5.6 b zeigt die Aufnahme einer größeren Terrasse. Die Dichte an Defektoxiden ist hierbei wesentlich größer als bei den früheren Untersuchungen. Auch weisen die Vertiefungen keine einheitlich trigonale oder hexagonale Form auf. Messungen von Matsumoto et al. zeigen, dass sich bei der Oxidation von Cu(111) zunächst Oxide an Stufenkanten und Defekten ausbilden, während sich die "added oxides" erst in letzter Stufe ausbilden [75]. In der Nähe der Defektoxide sind meist ungeordnete Anhäufungen zu sehen, deren Kennlinien metallischen Charakter aufweisen. Diese sind in Abbildung 5.6 c mit dem blauen Pfeil markiert. Vereinzelt sind kurze orientierte Ketten zu sehen, diese sind in Abbildung 5.6 c mit grünen Pfeilen markiert. Aufgrund der hohen Dichte an Defektoxiden und der daraus resultierenden geringen freien Substratfläche ist auch die Ausbildung von Oxidreihen eingeschränkt.

# 5.2 Oxidation bei 430 K

Bereits die Exposition von Sauerstoff auf eine nicht-geheizte Probe führte zur Bildung von Zinkoxid und Kupferoxid auf der Messing(111)-Kristalloberfläche. In der Literatur wird die Bildung von Zinkoxid auf (111)-orientierten kubisch-flächenzentrierten Substraten meist durch Oxidation bei höherer Probentemperatur durchgeführt, wie bei Untersuchungen von ZnO/Pd(111) [28] oder die Probe wird nach der Sauerstoffexposition noch einmal geheizt, wie

bei ZnO/Ag(111) [27].

#### 5.2.1 Exposition von 500 L Sauerstoff bei 430 K

Bei der vorliegenden Arbeit wurde der Messing(111)-Kristall mit 15% Zink zunächst auf eine Probentemperatur von 430 K geheizt, anschließend wurde die Oberfläche bei dieser Kristalltemperatur mit 500 L Sauerstoff oxidiert. Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit im Rahmen der Masterarbeit von Renate Wansing aufgenommen [76]. Mit den aus Abschnitt 4.3.2 erhaltenen neuen Erkenntnissen wurden die Ergebnisse neu ausgewertet und interpretiert.

Die Photoelektronenspektren wurden bei dieser Messreihe bei geerdeter Probe aufgenommen, die detektierten Zinksignale stammen sowohl von der Probe als auch von der Probenhalter-Aufnahme. Abbildung 5.7 zeigt die Zn  $L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektronen-Emissionsbande der sauberen Messing(111)-Probe in schwarz, und nach der Exposition von 500 L Sauerstoff bei einer Probentemperatur von 430 K in blau. Zum Vergleich ist in der Abbildung ebenfalls die Zn L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub>-Bande nach der Exposition derselben Menge Sauerstoff bei Raumtemperatur in rot dargestellt. Das Bandenmaximum der sauberen Probe (schwarz) bei einer kinetischen Energie von 992,8 eV, die metallischem  $Zn^0$  entspricht, ist nach der Oxidation von 500 L Sauerstoff bei Raumtemperatur zu einer Schulter geworden (rot). Nach der Exposition derselben Menge Sauerstoff bei 430 K ist die Schulter nur noch zu erahnen. Dafür dominiert ein Bandenmaximum bei einer kinetischen Energie von 988,0 eV, das oxidiertem  $Zn^{2+}$  zuzuordnen ist. Demnach scheint kaum noch metallisches Zink in oberflächennahen Lagen vorzuliegen. Die Bande nach der Exposition bei 430 K (blau) ist dadurch im Vergleich zu der Bande bei der Oxidation bei Raumtemperatur (rot) schmaler. Die Zn  $2p_{3/2}$ -Photoelektronenemissionsbande zeigte nach der Oxidation ebenfalls eine Abnahme des  $Zn^0$ -Signals. Aus der Analyse der Cu  $2p_{3/2}$ -Photoelektronenemissionsbande konnte eine Abnahme des  $Cu^0$ -Signals von 82% auf 73% beobachtet werden. Das Intensitätsverhältnis  $I(Zn \ 2p_{3/2})/I(Cu \ 2p_{3/2})$  stieg nach der Oxidation von 0,10 auf 0,12 deutlich stärker als bei der Oxidation bei Raumtemperatur, ein Verhalten, dass auch bei anderen Untersuchungen beobachtet worden ist [23] und mit der Bildung dickerer ZnO-Adschichten erklärt wurde.

Abbildung 5.8 *a* zeigt eine rastertunnelmikroskopische Aufnahme einer größeren Terrasse nach der Oxidation mit 500 L Sauerstoff bei 430 K. Im Vergleich zu der Oxidation bei Raumtemperatur sind hier kaum Vertiefungen mit Defektoxiden zu sehen. Bei der Oxidation von Cu(111) bei erhöhten Temperaturen konnten dagegen trigonale Vertiefungen beobachtet werden [75, 81]. Untersuchungen von Sano et al. zeigen eine hohe Diffusion der Zn-Atome in der Kupferoberfläche [19], die mit steigender Temperatur zunimmt. Es ist denkbar, dass der Oberfläche



**Abbildung 5.7:** Durch Photoelektronen induzierte Zn  $L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektronen-Emissionsbande der Messing(111)-Probe mit 15% Zink nach Exposition von 500 L Sauerstoff  $(p(O_2) = 3, 0 \times 10^{-5} Pa$  für 36 Minuten) bei 430K. Die Spektren wurden mit einer Pass-Energie  $E_{pass} = 70 \ eV$ , einer Dwell-Time von 1 s und Energieabständen von 0,1 eV aufgenommen.

bei 430 K Probentemperatur genügend Energie zugeführt wurde, so dass durch Zn-Diffusion Defekte temporär ausgeheilt wurden und es nur zu einer eingschränkten Bildung von Defektoxiden kommen konnte. Anstelle von Defektoxiden sind auf der Terrasse viele Domänen mit unterschiedlich orientierten Oxidketten zu beobachten, die in eine homogene Struktur übergehen. Diese sind mit den gelben Pfeilen markiert. Auch auf der monoatomar hohen Insel sind solche Oxidreihen zu sehen.

Abbildung 5.8 b zeigt einen Bereich der oxidierten Oberfläche mit höherer Dichte an Stufenkanten. In den grün markierten Bereichen an Stufenkanten und in großen Vertiefungen sind hohe, amorphe Cluster zu sehen. Hierbei scheint es sich um dickere ZnO-Schichten zu handeln, wie auch bei anderen Untersuchungen aus XPS-Messungen gefolgert wurde [23]. Auf den Terrassen sind einzelne Oxidreihen erkennbar. Die Reihen heben sich deutlich vom Substrat ab und gehen im Verlauf in eine andere Struktur über, wie auch die Reihen in Abbildung 5.8 a. Die Abbildungen 5.8 c und d zeigen diese Struktur mit höherer Vergrößerung. In Abbildung 5.8 c ist der Grenzbereich zwischen den Oxidreihen und einer hexagonalen Struktur zu sehen. Die hexagonale Struktur, mit den schwarzen Linien markiert, setzt sich aus "zickzack"-angeordneten Atomreihen zusammen. Die Abstände der Atome liegt zwischen 0,7 nm und 0,8 nm und weisen Ähnlichkeiten mit der Struktur auf, wie sie bei der Oxidation von Kupfer in Abbildung 4.19 a auf Seite 53 beobachtet wurde. Die in den weißen Rechtecken markierte Struktur liegt im Bereich zwischen der hexagonalen Struktur und den Oxidreihen. Dabei handelt es sich ver-



**Abbildung 5.8:** Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Probe mit 15% Zink nach Exposition von 500 L Sauerstoff ( $p(O_2) = 3, 0 \times 10^{-5}$  Pa für 36 Minuten) bei 430 K ( $I_T = 0, 2$  nA;  $U_{Bias} = 2, 0$  V).(a) Aufnahme einer größeren Terrasse, (b) Bereich mit höherer Dichte an Stufenkanten, (c) und (d) Vergrößerung des in b gezeigten Bereiches. Die Aufnahme in b wurde in [14] veröffentlicht.

mutlich um eine kompakte Übergangsstruktur.

Im LEED-Beugungsbild waren zusätzlich zu den Beugungsreflexen der (111)-Substratoberfläche der Messingprobe auch schwache Reflexe zu beobachten, die nicht mit der Digital-Kamera aufgenommen werden konnten [76]. Da nur periodische Strukturen zu Beugungsreflexen führen, ist es naheliegend, dass diese durch die periodischen Kupferoxidketten oder durch die hexagonalen Strukturen verursacht worden sind. Die geringe Intensität der Beugungsreflexe lässt schließen, dass die Oxidreihen zwar weiter ausgeprägt sind, jedoch die Größe der von ihnen bedeckten Fläche so klein ist, dass sich keine scharfen Reflexe ausbilden.

#### 5.2.2 Exposition von zusätzlichen 1000 L Sauerstoff bei 430 K

Die in Abschnitt 5.2 behandelte Messing(111)-Probe mit 15% Zink wurde nach den Messungen erneut auf 430 K geheizt, anschließend wurden der Oberfläche weitere 1000 L Sauerstoff angeboten. Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse wurden ebenfalls im Rahmen der Masterarbeit von Renate Wansing aufgenommen und wurden zum Teil in dieser veröffentlicht [76]. Mit den aus Abschnitt 4.3.2 erhaltenen neuen Erkenntnissen wurden die Ergebnisse neu ausgewertet und interpretiert.

Bei dieser Messreihe wurden die Photoelektronenspektren bei geerdeter Probe aufgenommen, das detektierte Zinksignal entstammt sowohl der Probe als auch der Probenhalter-Aufnahme. Abbildung 5.9 *a* zeigt die  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektronen-Emissionsbanden nach der Exposition von weiteren 1000 L Sauerstoff bei 430 K in grün dargestellt. Zum Vergleich sind in der Abbildung ebenfalls die  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Banden der sauberen Probe (schwarz) sowie nach Exposition von 500 L Sauerstoff bei 430 K (blau) enthalten. Beim Vergleich der beiden Spektren der unterschiedlich stark oxidierten Probe ist kein signifikanter Unterschied erkennbar.



**Abbildung 5.9:** Durch Photoelektronen induzierte (**a**)  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ - und (**b**)  $Cu L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektronen-Emissionsbande von Messing(111)-Probe mit 15% Zink nach Exposition von weiteren 1000 L Sauerstoff bei 430 K ( $p(O_2) = 3,5 \times 10^{-5}$  Pa für 62 Minuten). Die Spektren wurden mit einer Pass-Energie  $E_{pass} = 70 \ eV$ , einer Dwell-Time von 1 s und Energieabständen von 0,1 eV aufgenommen.



**Abbildung 5.10:** LEED-Bild der Messing(111)-Probe mit 15% Zink nach Exposition von weiteren 1000 L Sauerstoff bei 430 K ( $p(O_2) = 3.5 \times 10^{-5}$  Pa für 62 Minuten), aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 104 eV.

Die Bande zeigt ein Maximum bei einer kinetischen Energie von 988,1 eV, was oxidiertem  $Zn^{2+}$  entspricht. Eine Bande oder zumindest eine Schulter, die metallischem  $Zn^0$  zuzuordnen wäre, ist nicht erkennbar. Das oberflächennahe Zink ist demnach bereits nach der Exposition von 500 L Sauerstoff zum überwiegendem Teil oxidiert. Die Analyse des Intensitätsverhältnis  $I(Zn \ 2p_{3/2})/I(Cu \ 2p_{3/2})$  zeigt eine Zunahme von 1,2 auf 1,7 nach der weiteren Exposition. Durch Segregation gelangt mehr Zink zur Oberfläche [22, 30]. Das zur Oberfläche gelangte Zink wurde direkt oxidiert.

Neben der Zinkoxidation ist durch weitere Exposition von Sauerstoff auch eine stärkere Ausbildung von Kupferoxid-Spezies zu erwarten. In Abbildung 5.9 b sind die  $Cu L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektronen-Emissionsbanden der sauberen Probe in schwarz und der Probe nach Exposition von insgesamt 1500 L Sauerstoff bei 430 K in grün dargestellt. Es ist eine deutliche Verbreiterung der in grün dargestellten Bande zu sehen sowie eine Verschiebung des Maximums zu einer geringeren kinetischen Ernergie von 918,2 eV. Bei der zuvor durchgeführten, schwächeren Oxidation konnte keine Veränderung der  $Cu L_3M_{45}M_{45}$ -Emissionsbande beobachtet werden, obwohl mit dem Rastertunnelmikroskop im geringen Maße Kupferoxid nachgewiesen werden konnte. Der in Abbildung 5.9 b sichtbare Kurvenverlauf bekräftigt die Vermutung, dass nun auch vermehrt Kupferoxid entsteht.

Dies kann ebenfalls durch LEED-Messungen bestätigt werden. Abbildung 5.10 zeigt das LEED-Bild nach der Exposition von insgesamt 1500 L Sauerstoff bei 430 K Kristalltemperatur. Zusätzlich zu den in weiß markierten Beugungsreflexen des Messing(111)-Substrates sind weitere schwache, in rot markierte Reflexe zu sehen. Diese entsprechen den dominanten Reflexen der "44"-Struktur von  $Cu_2O$ , wie sie theoretisch von Matsumoto et al. berechnet wurden [75]. Abbildung 5.11 *a* zeigt eine Übersichtsaufnahme der oxidierten Messing(111)-Oberfläche. Der



**Abbildung 5.11:** Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Probe mit 15% Zink nach Exposition von weiteren 1000 L Sauerstoff ( $p(O_2) = 3,5 \times 10^{-5}$  Pa für 62 Minuten) bei 430 K ((**a**) und **b**:  $I_T = 0,2$  nA;  $U_{Bias} = 2,0$  V). (**c**) Linienprofil der in **b** eingezeichneten Linie.

größte Teil der Fläche ist mit unterschiedlichen Strukturen bedeckt. Nur wenige freie, unstrukturierte Bereiche zeigen die CuZn-Substratfläche. Da anhand der XPS-Daten das meiste oberflächennahe Zink oxidiert ist, handelt es sich dabei zum größten Teil um Cu(111)-ähnliche Bereiche.

In Abbildung 5.11 *b* sind mehrere Terrassen mit Stufenkanten zu sehen, wie sie ebenfalls bei den Oxidationsexperimenten von Sano et al. zu beobachten waren [20]. Die Bereiche mit hexagonaler Struktur entsprechen  $Cu_2O$ , unstrukturierte Flächen zwischen den  $Cu_2O$ -Bereichen sind dem nicht-oxidierten Messing-Substrat zuzuordnen. Das Linienprofil in Abbildung 5.11 *c* zeigt, dass die vertikale Höhendifferenz zwischen den beiden  $Cu_2O$ -Bereichen mit (0,20  $\pm$  0,01) nm einer monoatomaren Stufenhöhe von Cu(111) entspricht, diese Strukturen also gleichermaßen auf zwei verschiedenen Terrassen vorliegen. Der Höhenunterschied zwischen dem  $Cu_2O$ und dem blanken Substrat beträgt (0,13  $\pm$  0,01) nm, das Cu-Zn-Substrat wird demnach um (0,07  $\pm$  0,01) nm höher dargestellt. Sano et al. ermittelten einen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmenden Wert von 0,08 nm [20].



**Abbildung 5.12:** Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Probe mit 15% Zink nach Exposition von weiteren 1000 L Sauerstoff ( $p(O_2) = 3,5 \times 10^{-5}$  Pa für 62 Minuten) bei 430 K ((**a**):  $I_T = 0,2$  nA;  $U_{Bias} = 1,0$  V; (**b**):  $I_T = 0,2$  NA;  $U_{Bias} = 1,0$  V; (**b**):  $I_T = 0,2$  NA;  $U_{Bias} = 1,0$  V; (**b**):  $I_T = 0,2$  NA;  $U_{Bias} = 1,0$  V; (**b**):  $I_T = 0,2$  NA;  $U_{Bias} = 1,0$  V; (**b**):  $I_T = 0,2$  NA;  $U_{Bias} = 1,0$  V; (**b**):  $I_T = 0,2$  NA;  $U_{Bias} = 1,0$  V; (**b**):  $I_T = 0,2$  NA;  $U_{Bias} = 1,0$  V; (**b**):  $I_T = 0,2$  NA;  $U_{Bias} = 1,0$  V; (**b**):  $I_T = 0,2$  NA;  $U_{Bias} = 1,0$  V; (**b**):  $I_T = 0,2$  NA;  $U_{Bias} = 1,0$  V; (**b**):  $I_T = 0,2$  NA;  $U_{Bias} = 1,0$  V; (**b**):  $I_T = 0,2$  NA;  $U_{Bias} = 1,0$  V; (**b**):  $I_T = 0,2$  NA;  $U_{Bias} = 1,0$  V; (**b**):  $I_T = 0,2$  NA;  $U_{Bias} = 1,0$  V; (**b**):  $I_T = 0,2$  NA;  $U_{Bias} = 1,0$  V; (**b**):  $I_T = 0,2$  NA;  $U_{Bias} = 1,0$  V; (**b**):  $I_T = 0,2$  NA;  $U_{Bias} = 1,0$  V; (**b**):  $I_T = 0,2$  NA;  $U_{Bias} = 1,0$  V; (

Abbildung 5.12 a zeigt einen anderen Bereich der oxidierten Messing(111)-Oberfläche. Im linken Teil des Bildes sind die Kupferoxidreihen zu sehen (blauer Pfeil), die in eine andere Stuktur übergehen (grüner Pfeil). Hierbei sind hexagonal angeordnete Dreieckstrukturen zu sehen. Auf dieser Skala ist eine Ähnlichkeit zu der "Zickzack"-Struktur zu erkennen. Diese sind nur ein Übergang zu einer weiteren Struktur. Der entsprechende Bereich ist in besserer Auflösung in Abbildung 5.12 b gezeigt. Es sind Bereiche unterschiedlicher Höhe zu sehen, teilweise hexagonal angeordnete Erhöhungen, die 1,7 nm bis 1,8 nm entfernt liegen. Es ist denkbar, dass die Kupferoxidreihen eine Vorstufe der "Zickzack"-Reihen sind, die wiederum in die hexagonale Struktur übergehen.

Abbildung 5.13 a zeigt die Übersichtsaufnahme eines weiteren Bereiches der oxidierten Messingoberfläche, die mit insgesamt 1500 L Sauerstoff bei 430 K oxidiert wurde. An Stufenkanten, vorwiegend an "kink sites", sind große, amorphe ZnO-Cluster zu beobachten, die durch die Segregation von metallischem Zink zur Oberfläche und anschließende Oxidation entstanden sind. Auf den höherliegenden, kleineren Terrassen sind die orientierten Oxidketten zu sehen. Abbildung 5.13 b zeigt zwei benachbarte Terrassen. Auf der oberen sind die bereits beschriebenen Oxidketten zu sehen, auf der unteren Terrasse sind Strukturen zu erkennen, wie sie auch bei den zuvor beschriebenen Terrassen zu sehen waren. Zum einen findet man die hexagonal angeordnete Dreieckstruktur, die sich nah an der Stufenkante ausgebildet hat. Zum anderen eine Struktur, die auf größerer Skale den hexagonal angeordneten Erhöhungen in Abbildung 5.12 b ähnelt, und weiter von der Stufenkante entfernt sind. Abbildung 5.13 c zeigt die zuletzt genannte Struktur mit höherer Auflösung. Es sind Gruppen von hexagonal angeordneten Atomen mit jeweils einem Atom in der Mitte zu erkennen. Mittels Fourier-Analyse konnte ein Atomabstand



**Abbildung 5.13:** Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Probe mit 15% Zink nach Exposition von weiteren 1000 L Sauerstoff ( $p(O_2) = 3, 5 \times 10^{-5}$  Pa für 62 Minuten) bei 430 K ((**a**) und (**b**):  $I_T = 0, 2$  nA;  $U_{Bias} = 1, 0$  V; emph(**c**) und (**d**):  $I_T = 1, 0$  nA;  $U_{Bias} = 0, 5V$  (5 × 5)-Median-Filter). Die Aufnahmen **b** und **d** wurden in [14] veröffentlicht.

von 0,58 nm in die mit a(1) bezeichnete Richtung bestimmt werden, und ein Abstand nächster Nachbarn von 0,60 nm in die mit b(1) bezeichnete Richtung. Der Abstand entspricht dem der "44"-Struktur von  $Cu_2O$ . Der Winkel zwischen den Vektoren beträgt 57°. Dieser Wert weicht vom erwarteten Wert von 60° einer hexagonalen Oberfläche vermutlich aufgrund einer thermischen Drift ab, die auf kleinerer Skala eine besonders große Auswirkung hat. Auffällig ist, dass die Oxidatome nicht die gleiche scheinbare Höhe aufweisen, sondern teilweise als hexagonale Gruppen auftreten. Entgegen der ersten Vermutung bilden diese Atomgruppen keine eindeutige Struktur. Teilweise ist eine hexagonale Anordnung zu erkennen. Diese ist jedoch nicht großflächig ausgebildet.

Abbildung 5.13 *d* zeigt den Bereich, der in Abbildung 5.12 *a* als Dreiecks-Struktur bezeichnet wurde. Mit höherer Auflösung ist eine rautenförmige Anordnung von Vertiefungen zu erkennen. Dabei handelt es sich vermutlich um adsorbierte Sauerstoffatome, welche auf Cu(111) als Vertiefungen dargestellt werden [77]. Der Abstand der Vertiefungen wurde mit Fourier-Analyse zu 0,63 nm in die mit a(2) bezeichnete Richtung bestimmt und mit 0,61 nm in die mit b(2) bezeichnete Richtung. Diese Abstände entsprechen denen in Abbildung 5.13 *c* bestimmten Abständen für die Kupferoxidstruktur. Demnach kann es sich hierbei um eine Art Vorstufe der "44"-Struktur von  $Cu_2O$  handeln. Mit Fourier-Analyse wurde ebenfalls die Periodizität der Erhöhungen in Abbildung 5.13 *d* bestimmt. Diese beträgt 1,37 nm in die mit x bezeichnete Richtung, 1,29 nm in die mit y bezeichnete Richtung. Der Winkel zwischen den Vektoren wurde zu  $124^{\circ} \pm 2^{\circ}$  bestimmt. Für eine hexagonale Struktur wäre ein Winkel von  $120^{\circ}$  erwartet. Die Abweichung rührt vermutlich aus der bereits erwähnten thermischen Drift her.

Auffällig ist, dass sowohl bei der Kupferoxidation, als auch bei der Oxidation von Messing(111) mit 15% Zink verschiedene atomare Strukturen mit Abständen von 5 bis 6 nm zu nächsten Nachbarn vorkommen, sowie akkumulierte Erhöhungen mit einer Periodizität, die etwa dem doppelten Wert entspricht. Diese unterschiedlichen Strukturen bilden sich vermutlich aufgrund der nicht perfekt homogen ausgeheilten Oberfläche.

# 6 Oxidationsverhalten von Messing(111) mit 30% Zink

In Kapitel 5 wurde das Verhalten einer Messing(111)-Probe mit 15% Zinkgehalt bei der Exposition von Sauerstoff untersucht. Bereits bei einer Dosis von 100 L Sauerstoff wurde ein Teil des oberflächennahen Zinks bei Raumtemperatur oxidiert. Wegen der geringen Oberflächenkonzentration von Zink konnte ebenfalls eine Oxidation des oberflächennahen Kupfers mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie beobachtet werden. Während die verschiedenen Kupferoxidspezies anhand von Referenzmessungen an Cu(111) identifiziert werden konnte, ist die Struktur des sich gebildeten Zinkoxid weiterhin nicht eindeutig. Daher wurde eine Messing(111)-Probe mit höherem Zinkanteil verwendet. Dabei handelt es sich um einen Messing(111)-Kristall mit 30% Zinkgehalt. Aus früheren photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass auf dieser Oberfläche selbst bei starker Oxidation, d.h. bei hoher Sauerstoff-Dosis und erhöhter Kristalltemperatur, keine erkennbare Kupferoxidation beobachtet werden konnte [62].

In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Kristall mit geringeren Dosen Sauerstoff oxidiert, um nur eine schwache Zinkoxidation zu initiieren und so die Struktur des entstandenen Zinkoxids besser untersuchen zu können.

# 6.1 Oxidation bei Raumtemperatur

Der Messing(111)-Kristall wurde nach dem in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Weg präpariert. Nach einer Anzahl von jeweils zwei bis drei Präparationszyklen wurden Photoelektronenspektren aufgenommen. Wenn keine signifikante Änderung der  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektronen-Emissionsbande mehr beobachtet wird, wird die Oberfläche als oxidfrei angesehen und durch Exposition von Sauerstoff wieder oxidiert.

Die Probe wurde nicht geheizt, die Oxidation erfolgte bei Raumtemperatur. Es wurden jeweils Dosen von 100 L, 250 L und 500 L Sauerstoff verwendet. Dabei wurde Sauerstoff jeweils für eine Stunde bei den für die drei unterschiedlichen Dosen entsprechenden Drücken ins UHV-System eingelassen.

Es wurden vor und nach der Sauerstoffexposition Photoelektronenspektren aufgenommen. Die Spektren wurden bei einer Probenspannung von -10 V aufgenommen, so dass das detektierte Zinksignal ausschließlich der Messing-Probe entstammt. Die Lage der Banden wurde bei der


**Abbildung 6.1:** Photoelektronenspektren der Messing(111)-Probe mit 30% Zink vor der Sauerstoffexposition (schwarz) und nach der Exposition von jeweils 100 L (rot), 250 L (blau) und 500 L (grün) Sauerstoff bei Raumtemperatur. (**a**) Zn  $L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektronen-Emissionsbande, (**b**) Zn  $2p_{3/2}$ -Photoelektronenemissionsbande, (**c**) Cu  $L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektronen-Emissionsbande und (**d**) Cu  $2p_{3/2}$ -Photoelektronenemissionsbande. Alle Spektren wurden bei einer Probenspannung von -10 V aufgenommen und korrigiert. Die Spektren wurden mit  $AlK_{\alpha}$ -Strahlung aufgenommen, mit einer Pass-Energie  $E_{pass} = 70 \ eV$  und Energieabständen von 1 eV. Die Dwell-Time betrug bei den Spektren in **a** und **b** jeweils 0,5 s, bei den Spektren in **c** 0,2 s und bei den Spektren in **d** 0,1 s.

Auswertung korrigiert. Abbildung 6.1 zeigt die prominentesten Kupfer- und Zink-Banden der sauber präparierten Messing(111)-Probe mit 30% Zink in schwarz sowie nach der Exposition von 100 L Sauerstoff in rot, 250 L Sauerstoff in blau und 500 L Sauerstoff in grün.

Abbildung 6.1 *a* zeigt die entsprechenden  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektronen-Emissionsbanden. Sowohl das Spektrum der sauberen Probe als auch die Spektren der unterschiedlich stark oxidierten Messingprobe zeigen ein intensives Emissionsbandenmaximum bei einer kinetischen Energie von 992,8 eV, die metallischen  $Zn^0$  entspricht. Nach der Sauerstoffexposition ist das Bandenmaximum weiterhin stark ausgeprägt. Die Intensität nimmt jedoch im Vergleich zu der Intensität der Schulter bei einer kinetischen Energie von 988,7 eV, die  $Zn^{2+}$  zuzuordnen ist, ab. Auch bei den  $Zn 2p_{3/2}$ -Photoelektronenemissionsbanden in Abbildung 6.1 *b* ist eine geringe Verschiebung des Bandenmaximums zu höherer Bindungsenergie zu beobachten. Eine Analyse der beiden Banden läßt also auf eine Oxidation des oberflächennahen Zinks schließen.

Aus der Analyse der Zn  $2p_{3/2}$ -Banden wurde nach der Exposition von 100 L Sauerstoff eine Abnahme des metallischen Zinkanteils von 85% auf 80% ermittelt. Auch nach einer Exposition von 250 L bzw. 500 L Sauerstoff ergab sich die gleiche Abnahme des metallischen Zinkanteils von 85% auf 80%. Der Anteil an metallischem Zink sank also jeweils gleichermaßen unabhängig von der Menge an Sauerstoff.

Um zu überprüfen, ob die Dauer der Exposition einen Einfluss auf die Stärke der Oxidation hat, wurde eine Messreihe durchgeführt bei der die Probe mit 250 L Sauerstoff oxidiert wurde, dabei betrug die Expositionsdauer mit 120 Minuten die doppelte Zeit. Der Sauerstoffpartialdruck wurde dementsprechend auf  $p(O_2) = 3.6 \times 10^{-6}$  Pa eingestellt. Eine signifikanter Unterschied konnte nicht beobachtet werden in Übereinstimmung mit den Photoelektronenspektroskopiemessungen von Maroie et al. [30], die bei einem Messing(111)-Kristall mit 25% Zink erst ab einer Dosis von 500 L Sauerstoff einen Effekt der Sauerstoffexposition beobachten konnten. Bei den entsprechenden  $Cu L_3 M_{45} M_{45}$ -Auger-Elektronen-Emissionsbanden in Abbildung 6.1 cund den  $Cu 2p_{3/2}$ -Photoelektronenemissionsbanden in Abbildung 6.1 d sind keine signifikanten Unterschiede nach den verschiedenen Oxidationsschritten zu sehen. Die Analyse der Cu  $2p_{3/2}$ -Banden zeigt nach den Expositionen von 100 L und 250 L Sauerstoff keine Änderung des  $Cu^0$ -Anteils, dieser betrug sowohl vor als auch nach der Exposition bereits 85%. Nach der Exposition von 500 L konnte dagegen eine Abnahme des  $Cu^0$ -Signals von 90% auf 85% bestimmt werden. Das Intensitätsverhältnis  $I(Zn \ 2p_{3/2})/I(Cu \ 2p_{3/2})$  betrug vor der Oxidation (0,19±0,01) was nach Gleichung 2.8 in Abschnitt 2.2.3 einer Oberflächen-Zinkkonzentration von 15% entspricht. Aus den Ergebnissen in Abschnitt 4.2.3 konnte gezeigt werden, dass sich der Zinkanteil während der Präparationen nur geringfügig ändert, so dass eine ähnliche Ausgangsbedingungen vor den jeweiligen Präparationen vorlagen. Nach der Exposition von 100 L stieg das Intensitätsverhältnis  $I(Zn 2p_{3/2})/I(Cu 2p_{3/2})$  um 5% auf (0,20±0,01), die Exposition sowohl von 250 L als auch von 500 L führte zu einem Anstieg des Intensitätsverhältnis  $I(Zn 2p_{3/2})/I(Cu 2p_{3/2})$ um 15% auf  $(0,22\pm0,01)$ . Nach der Oxidation stieg demnach die Konzentration an Zink in den oberflächennahen Lagen.



Abbildung 6.2: Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Probe mit 30% Zink nach Exposition von 100 L Sauerstoff ( $p(O_2) = 3, 6 \times 10^{-6}$  Pa für 60 Minuten) bei Raumtemperatur ( $I_T = 0, 1$  nA;  $U_{Bias} = 0,01$  V). (a) Übersichtsaufnahme, (b) Vergrößerung des in a markierten Bereiches, (c) Aufnahme der obersten Terrasse, (d) - (f) entsprechen der Abbildung b mit unterschiedlichen Kontrastwerten.

### 6.1.1 Exposition von 100 L Sauerstoff

Die Messing(111)-Probe mit 30% Zink wurde 60 Minuten bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $p(O_2) = 3,6 \times 10^{-6}$  Pa oxidiert. Abbildung 6.2 *a* zeigt rastertunnelmikroskopische Aufnahme der Probenoberfläche mit mehreren Terrassen nach der Oxidation. Die Stufenkanten orientieren sich an den Kristallrichtungen der (111)-Substratoberfläche. Aus Abbildung 6.2 *b* ist erkennbar, dass sich entlang der Stufenkanten verschieden großen Vertiefungen mit Anhäufungen von kleinen Erhöhungen innerhalb der Vertiefungen gebildet haben. Diese sind in Abbildung 6.2 *f*, bei welcher ein hoher Kontrast verwendet wurde, besonders gut zu erkennen. Diese Strukturen sind an "kink sites" breiter als an Stufenkanten. Analog zu den Oxidationen der Messing(111)-Probe mit 15% Zink scheint es sich hierbei um Oxide an Stufenkanten zu handeln, die sich wie auch bei der Oxidation von reinen Cu(111) sich in den ersten Schritten der Oxidation bilden.

Auch auf den Terrassen sind verschieden große Vertiefungen zu sehen, die Defektoxiden zuzuordnen sind. Weiterhin ist auf derselben Terrasse in Abbildung 6.2 c eine Erhöhung erkennbar, wie sie auch auf dem sauberen Substrat in Abschnitt 4.2.2 zu sehen war. Diese Struktur wurde einer lokal hohen Zinkkonzentration zugeschrieben. Aus den XPS-Daten ist ersichtlich, dass



Abbildung 6.3: Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Probe mit 30% Zink nach Exposition von 100 L Sauerstoff (p(O<sub>2</sub>) = 3,6 × 10<sup>-6</sup> Pa für 60 Minuten) bei Raumtemperatur.
(a) Übersichtsaufnahme einer größeren Terrasse, (b) Aufnahme der Terrasse aus a mit höherer Vergrößerung, (c) Aufnahme eines anderen Bereiches derselben Probe. Das eingefügte Bild zeigt die in der oberen rechten Ecke zu sehende Struktur vergrößert. Alle Aufnahmen wurden mit den gleichen Parametern durchgeführt: I<sub>T</sub> = 0, 1 nA; U<sub>Bias</sub> = 0,01 V; Bei der Bearbeitung wurde bei allen Aufnahmen ein (5 × 5)-Median-Filter verwendet.

noch ein großer Anteil an dem oberflächennahen Zink metallisch vorliegt, so dass dieses analog zur sauberen Oberfläche mit dem STM abgebildet, sich vom restlichen Kupfer abhebt. Die Abbildungen 6.2 d bis f zeigen die Aufnahme in Abbildung 6.2 b mit unterschiedlichen Kontrasten, so dass die Strukturen auf den einzelnen Terrassen besser sichtbar werden. Hier ist zu erkennen, dass auf allen Terrassen Erhöhungen vorliegen, die metallischem Zink zugeordnet werden können.

Abbildung 6.3 a zeigt die rastertunnelmikroskopische Aufnahme einer Terrasse. Wie bei den vorherigen Aufnahmen sind auch hier verschieden große Vertiefungen, sowie die durch metallisches Zink verursachten Erhöhungen zu sehen. Diese Erhöhung ist an mehreren Stellen erkennbar. Abbildung 6.3 b zeigt die Vertiefungen mit höherer Vergrößerung. Die Struktur in den Vertiefungen konnte nicht abbgebildet werden, jedoch weisen die Vertiefungen hexagonale oder trigonale Formen auf, die für eine hexagonale (111)-Oberfläche charakteristisch sind.

In Abbildung 6.3 c ist eine weitere Terrasse mit unterschiedlich geformten Vertiefungen zu sehen. In den Vertiefungen ist eine Struktur erkennbar, die jedoch nicht gut aufgelöst werden konnte. Im oberen Bereich der Abbildung ist eine Stufenkante zu sehen, an der sich eine Struktur gebildet hat. Diese Struktur ist in dem eingefügtem Bild in Abbildung 6.3 c vergrößert dargestellt, sie weist eine verzerrte, hexagonale Anordnung auf. Die Abstände nächster Nachbarn variieren von 0,21 nm bis 0,36 nm. Aus diesen unterschiedlichen Abständen resultiert die Verzerrung der hexagonalen Struktur.

Aus den XPS-Untersuchungen ist zu entnehmen, dass nur ein geringer Teil des oberflächennahen Zinks oxidiert wurde. Strukturen, die eindeutig Kupferoxid zugeordnet werden könnten, sind nicht zu sehen.

#### 6.1.2 Exposition von 250 L Sauerstoff

Für die Oxidation mit 250 L Sauerstoff wurde der Sauerstoff in einem Zeitraum von 60 Minuten bei einem Druck von  $p(O_2) = 9, 0 \times 10^{-6}$  Pa in die Apparatur eingelassen. Abbildung 6.4 *a* zeigt eine Übersichtsaufnahme der Oberfläche, die Abbildungen 6.4 *b* und *c* zeigen jeweils die markierten Teilbereiche vergrößert. Obwohl mittels Photoelektronenspektroskopie keine Zunahme an oxidierten Zink mit steigender Sauerstoff-Dosis beobachtet werden konnte, ist zumindest an dieser Stelle der Oberfläche eine deutliche Zunahme der Anzahl sowie der Größe von Defektoxiden zu beobachten. Vereinzelt reichen die Defektoxide bis hin zur Stufenkante, wie in Abbildung 6.4 *b* mit dem schwarzen Pfeil markiert.

Abbildung 6.5 *a* zeigt einen anderen Bereich der Messing(111)-Oberfläche mit drei Stufenkanten und verschiedenen koexistierenden Strukturen. Auf der untersten Terrasse sind die Defektoxide als Vertiefungen mit inneren Strukturen erkennbar. Die Stufenkante wirkt "zerfranst", sie orientiert sich jedoch sichtbar an der Kristallrichtung des Messingsubstrates. An der Stufenkante sind größere Stufenoxide erkennbar, die sich auf der unteren Terrasse entlang der Stufenkante in Vertiefungen ausbreiten. Auf der mittleren Terrasse ist eine große Vertiefung zu erkennen, die in den Abbildungen 6.5 b vergrößert dargestellt ist. Die Vertiefung zeigt im oberen Bereich eine hexagonale, an den Kristallrichtungen orientierte Form. Der obere Bereich der Vertiefung setzt sich aus einer Anhäufung von Oxidatomen zusammen, die in Abbildung 6.5 c mit höherer Vergrößerung dargestellt werden. Die Struktur ist weitflächiger ausgeprägt als an den Stufenkanten oder an Defekten. Die Oxidatome orientieren sich an den Kristallrichtungen, es sind jedoch auch viele Fehlstellen vorhanden. Die Abstände zum nächsten Nachbarn variieren stark von 0,25 nm bis hin zu 0,38 nm. Im Bereich unterhalb dieser Oxide ist in der Vertiefung ebenfalls eine Struktur zu erkennen. Abbildung 6.5 d zeigt die Anhäufung im unteren Bereich der Vertiefung vergrößert dargestellt. Auch hier sind Oxidatome erkennbar, im Gegensatz zu den Oxidatomen im oberen Bereich lässt sich hier annähernd eine hexagonale Struktur erkennen.



Abbildung 6.4: Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Probe mit 30% Zink nach Exposition von 250 L Sauerstoff ( $p(O_2) = 9, 0 \times 10^{-6}$  Pa für 60 Minuten) bei Raumtemperatur. (a) Übersichtsaufnahme der Oberfläche ( $I_T = 0, 1$  nA;  $U_{Bias} = 0, 01$  V). (b) und (c) zeigen die in a markierten Bereiche vergrößert.



Abbildung 6.5: Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Probe mit 30% Zink nach Exposition von 250 L Sauerstoff ( $p(O_2) = 9, 0 \times 10^{-6}$  Pa für 60 Minuten) bei Raumtemperatur. (a) Übersichtsaufnahme mit mehreren Terrassen. Der grüne Pfeil markiert eine als "added oxide" zugeordnete Struktur. (b) Vergrößerte Aufnahme der großen Vertiefung auf der mittleren Terrasse in **a**, (**c**) und (**d**) die in **b** markierten Bereiche mit höherer Vergrößerung. Alle Aufnahmen wurden bei denselben Parametern aufgenommen:  $I_T = 0, 1$  nA;  $U_{Bias} = 0,01$  V).



**Abbildung 6.6:** Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Probe mit 30% Zink nach Exposition von 250 L Sauerstoff ( $p(O_2) = 9, 0 \times 10^{-6}$  Pa für 60 Minuten) bei Raumtemperatur. (a) Terrasse mit Stufenkante. Der blaue Pfeil markiert ein Stufenoxid, das in die obere Terrasse hineinragt. (b) Vergrößerung der in a zu sehenden Defektoxide. Alle Aufnahmen wurden bei denselben Parametern durchgeführt:  $I_T = 0, 1$  nA;  $U_{Bias} = 0, 01$  V.

Die Abstände der Oxidatome sind nicht einheitlich und reichen von 0,25 nm bis zu 0,35 nm. Die rechte Stufenkante in Abbildung 6.5 a ist weniger "zerfranst" als die linke Stufenkante. An der rechten Stufenkante sind ebenfalls Stufenoxide zu sehen, die jedoch nicht in Vertiefungen liegen sondern auf der mittleren Terrasse. Auf der oberen Terrasse ist eine Erhöhung zu sehen, die nicht in einer Vertiefung liegt sondern auf der Terrasse selber, markiert mit einem grünen Pfeil. Dabei handelt es sich vermutlich um "added oxides" wie sie im letzten Schritt einer Kupferoxidation auftreten.

Abbildung 6.6 a zeigt den Bereich unterhalb der großen Vertiefung aus Abbildung 6.5 a. Hier sind ebenfalls Defektoxide zu erkennen, die in Abbildung 6.6 b vergrößert dargestellt sind. Der in Abbildung 6.6 a mit dem blauen Pfeil markierte Bereich zeigt die Ausdehnung eines Stufenoxides in obere Terrasse hinein. Bei der Kupferoxidation ist bekannt, dass sich Stufenoxide an den Stufenkanten in trigonaler Form in die obere Terrasse hinein ausdehnen [75]. Die Form des Stufenoxides in Abbildung 6.5 a ist jedoch unstrukturiert.

### 6.1.3 Exposition von 500 L Sauerstoff

Für die Oxidation mit 500 L Sauerstoff wurde Sauerstoff 60 Minuten lang bei einem Druck von  $p(O_2) = 1.8 \times 10^{-5}$  Pa in die UHV-Kammer gelassen. Abbildung 6.7 *a* zeigt eine Übersichtsaufnahme nach der Oxidation. Auch hierbei sind primär nur Stufenoxide an Stufenkanten sowie Defektoxide auf Terrassen erkennbar. Die Abbildungen 6.7 *b* und *c* zeigen die Stufenoxide mit höherer Vergrößerung. Es lassen sich vereinzelt hexagonal angeordnete Atome erkennen.

Abbildung 6.7 d zeigt eine größere Aufnahme der Terrasse mit unterschiedlich großen Vertiefungen. Die große Vertiefung in der Mitte konnte atomar aufgelöst werden und ist in Abbildung 6.7 e mit höherer Vergrößerung gezeigt. Auch hier sind Oxidatome zu sehen. Die Abstände zu den nächsten Nachbarn variieren von 0,26 nm bis zu 0,32 nm. Es ist eine verzerrte hexagonale Anordnung zu erkennen, die Atomreihen verlaufen nicht geradlinig, sondern leicht



Abbildung 6.7: Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Probe mit 30% Zink nach Exposition von 500 L Sauerstoff (p(O<sub>2</sub>) = 1,8 × 10<sup>-5</sup> Pa für 60 Minuten) bei Raumtemperatur.
(a) Übersichtsaufnahme mit mehreren Terrassen. (b) und (c) zeigen die in a markierten Stufenoxide mit höherer Vergrößerung, (d) zeigt den in a markierten Bereich auf der Terrasse vergrößert.
(e) Atomare Auflösung des in d markierten Bereiches. Alle Aufnahmen wurden mit denselben Parameter durchgeführt: I<sub>T</sub> = 0,2 nA; U<sub>Bias</sub> = 0,01 V.



**Abbildung 6.8:** Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Probe mit 30% Zink nach Exposition von 500 L Sauerstoff ( $p(O_2) = 1, 8 \times 10^{-5}$  Pa für 60 Minuten) bei Raumtemperatur. (a) Übersichtsaufnahme ( $I_T = 0, 1$  nA;  $U_{Bias} = 0, 01$  V); (b) der in a mit dem Pfeil markierte Bereich mit höherer Vergrößerung ( $I_T = 0, 2$  nA;  $U_{Bias} = 0, 01$  V); (c) Ein anderer Bereich derselben Probe mit mehreren Terrassen sowie Stufenoxiden, die in die obere Terrasse hineinragen (d) und (e) Stufenoxiden, die sich entlang der Stufenkante anordnen ( $I_T = 0, 4$  nA;  $U_{Bias} = 0, 01$  V).

"zickzack"-förmig, wie mit den gestrichelten Linien angedeutet werden soll.

Der Abstand von 0,26 nm entspricht dem der Cu(111)-Gitterkonstante mit 0,255 nm [77]. Der Abstand von 0,32 nm entspricht dagegen der Gitterkonstante von ZnO(0001), wie sie z. B. mit einem Wert von 0,325 nm beim Wachstum von ZnO auf Ag(111) beobachtet wurde [21]. Schott et al. fanden in theoretischen Studien heraus, dass es aufgrund der Diskrepanz zwischen der Gitterkonstante von ZnO und dem Cu(111)-Substrat zu einer aplanaren Verzerrung der ZnO-Schicht auf einem Kupfersubstrat kommt [23]. Die in Abbildung 6.7 e gezeigte Struktur liegt jedoch nicht direkt auf dem Substrat, sondern in einer an Defekten entstandenen Vertiefung. Abbildung 6.8 a zeigt einen Bereich der Oberfläche auf dem die Anzahl an Defektoxiden gering

Abbildung 6.8 a zeigt einen Bereich der Oberfläche auf dem die Anzahl an Defektoxiden gering ist, dafür vermehrt Stufenoxide zu beobachten sind. Vermutlich wurde dieser Bereich des Kristalls besser ausgeheilt, so dass vor der Sauerstoffexposition weniger Defekte vorlagen, so dass sich mehr Oxide an den Stufenkanten gebildet haben. Abbildung 6.8 b zeigt den in a markierten Bereich an dem mehrere Stufenkanten an einer Stuktur münden. Die Struktur ist größer als die normalerweise an Stufenkanten beobachteten Oxidstrukturen. Im Gegensatz zu den zuvor beobachteten Strukturen ist hier keine hexagonale Anordnung zu erkennen, auch eine Orientierung der Oxidatome an einer Kristallrichtung ist nur ansatzweise zu erahnen.

Abbildung 6.8 c zeigt mehrere Terrassen, an deren Stufenkanten sich oxidische Strukturen gebildet haben. Einige der Stufenoxide ragen in die obere Terrasse hinein und bilden sich zu Defektoxiden auf der oberen Terrasse weiter aus (Abb. 6.8 d). Andere Stufenoxide breiten sich entlang der Stufenkante aus (Abb. 6.8 e)

#### 6.1.4 Nebenstruktur bei der Sauerstoffexposition

Im Gegensatz zu der Oxidation von Messing mit 15% Zink konnten bei dieser Probe meist nur Oxide an Stufenkanten oder Defekten beobachtet werden, jedoch kaum "added oxides" oder Kupferoxidreihen. Diese in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Strukturen wurden an mehreren Stellen und nach verschiedenen Oxidationen beobachtet. Die in diesem Abschnitt beschriebene Struktur wurde bislang einzig nach der Exposition von von 250 L Sauerstoff beobachtet. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass diese Struktur auch vereinzelt bei anderen Messreihen an Bereichen der Oberfläche auftrat, die nicht mit dem Rastertunnelmikroskop aufgenommen wurden.

Abbildung 6.9 *a* zeigt als Vertiefung dargestellte Defektoxide, sowie vereinzelt kurze, orientierte Oxidreihen wie sie bei der Kupferoxidation in Abschnitt 4.3.1 oder auch bei der Oxidation der Messing(111)-Probe mit 15% Zink in Kapitel 5 als "added oxides" beobachtet werden konnten. Aus Abbildung 6.9 *c* konnten die Abstände der Kettenglieder zu  $(0,51 \pm 0,01)$  nm bestimmt werden und entsprechen den Abständen der Kettenglieder der Kupferoxidreihen in Abschnitt 4.3.1. Die Konzentration dieser Oxidreihen ist sehr gering, daher konnte kein Kupferoxid mit der Photoelektronenspektroskopie detektiert werden.

Rastertunnelmikroskopische Messungen konnten an dieser Stelle der Oberfläche nicht stabil durchgeführt werden. Die Spitze wurde bei einer Spannung von 0,5 V und einem Tunnelstrom von 0,1 nA relativ nah an die Oberfläche gefahren. Durch die wechselnde Polarität der Tunnelspannung von -1 V auf +1 V und zurück wurde ein Teil der abgebildeten Struktur zerstört. Nachdem die STM-Spitze wieder stabilisiert werden konnte, wurde die in Abbildung 6.9 *b* und *d* gezeigte Struktur aufgenommen. Die als "added oxides" vorliegenden Kupferoxidreihen sind verschwunden, dafür bildete sich eine trigonale Vertiefung zwischen den Defektoxiden. Innerhalb dieser Vertiefung sind orientierte Atomreihen mit Abständen der Kettenglieder von  $(0,43 \pm 0,02)$  nm zu sehen (blaue Pfeile). Auch an der Grenze dieser Vertiefung, markiert mit dem grünen Pfeil, sind "Sägezahn-ähnliche" Muster mit Abständen von  $(0,45 \pm 0,01)$  nm zu sehen.

Auf der oxidierten Cu(111)-Probe sowie auf der oxidierten Messing(111)-Probe mit 15% Zink konnten diese Kuperoxidreihen auch nach rastertunnelspektroskopischen Messungen beobach-



**Abbildung 6.9:** Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Probe mit 30% Zink nach Exposition von 250 L Sauerstoff ( $p(O_2) = 9, 0 \times 10^{-6}$  Pa für 60 Minuten) bei Raumtemperatur (**a**) Terrasse mit Defektoxiden und Kupferoxidreihen, (**b**) der in **a** mit dem weißem Pfeil markierte Bereich mit höherer Vergrößerung, (**c**) Derselbe Bereich der Oberfläche wie in **a** nach der CITS-Messung. An der mit dem weißen Pfeil markierten Stelle hat sich eine trigonale Vertiefung gebildet. (**d**) Vergrößerte Aufnahme der in **c** zu sehenden Vertiefung. Alle Aufnahmen wurden mit denselben Parametern durchgeführt:  $I_T = 0, 1 nA$ ;  $U_{Bias} = 0, 01 V$ .

tet werden. Im Gegensatz dazu sind diese "added oxide" Strukturen auf dieser Messing(111)-Oberfläche mit höherer Zinkkonzentration nicht stabil, so dass sie sich vermutlich nur sehr selten ausbilden. Die ausgebildeten Oxidreihen sind zudem nicht beständig gegenüber Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop.

### 6.2 Oxidation bei 430 K

Die Oxidation der Messing(111)-Probe mit 30% Zink mit höheren Dosen Sauerstoff bei 430 K wurde bereits zuvor untersucht [62]. Es konnten dabei zunächst die Bildung von großen Zinkoxid-Clustern an Stufenkanten beobachtet werden, mit steigender Sauerstoff-Dosis bildeten sich vermehrt auch Zinkoxid-Cluster auf den Terrassen. Eine Kupferoxidation konnte nicht nachgewiesen werden.

In dieser Arbeit wurde die Oxidation bei 430 K mit geringeren Dosen Sauerstoff durchgeführt. Eine schwächere Oxidation sollte die Aufklärung der Struktur des sich ausbildenden Zinkoxids vereinfachen. Die sauber präparierte Probe wurde zunächst auf 430 K geheizt. Anschließend wurde jeweils 60 Minuten lang Sauerstoff in die Präparationskammer eingelassen. Es wurden dabei Sauerstoffmengen von 50 L Sauerstoff ( $p(O_2) = 1,8 \times 10^{-6}$  Pa) und 100 L Sauerstoff ( $p(O_2) = 9,0 \times 10^{-6}$  Pa) angeboten.

#### 6.2.1 XPS-Untersuchungen der Oxidation bei höherer Probentemperatur

Um das Oxidationsverhalten von Messing(111) bei höherer Temperatur genauer zu untersuchen, wurden jeweils vor und nach der Sauerstoffexposition Photoelektronenspektren aufgenommen. Bei den Messungen lag die Probe auf einer Spannung von -10 V, so dass das detektierte Zinksignal ausschließlich der Probe entstammt. Die Bandenpositionen wurden bei der Auswertung berücksichtigt und korrigiert.

In Abbildung 6.10 sind die charakteristischen Kupfer- und Zink-Banden zusammengefasst. Die in schwarz dargestellten Spektren entsprechen der sauber präparierten, nicht-oxidierten Probe, die roten Spektren wurden nach der Exposition von 50 L Sauerstoff bei 430 K Probentemperatur aufgenommen und die blauen Spektren nach der Exposition von 100 L Sauerstoff bei 430 K. Die Exposition von 50 L Sauerstoff zeigt bei den in Abbildung 6.10 *a* dargestellten  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektronen-Emissionsbanden nur einen geringen Effekt. Sowohl bei dem in schwarz dargestellten Spektrum der sauberen Probe als auch bei dem roten Spektrum ist das Bandenmaximum von metallischem  $Zn^0$  bei einer kinetischen Energie von 992,8 eV stark ausgeprägt. Nach der Exposition von 50 L Sauerstoff nimmt die Intensität der Schulter bei einer kinetischen Energie von 998,5 eV im Verhältnis zur Intensität des Bandenmaximums leicht zu. Erst bei der in blau dargestellten Bande, die nach der Exposition von 100 L Sauerstoff bei 430 K aufgenommen wurde, zeigt sich ein deutlich sichtbares Nebenmaximum bei einer kinetischen Energie von 998,5 eV, das oxidiertem  $Zn^{2+}$  zuzuordnen ist.

Bei der  $Zn 2p_{3/2}$ -Photoelektronenemissionsbande in Abbildung 6.10 *b*, die nach er Sauerstoffexposition von 50 L aufgenommen wurde (rot) ist im Vergleich zur Emissionsbande der sauberen Probe ebenfalls kaum ein signifikanter Unterschied erkennbar. Eine Verbreiterung der Bande im Bereich höherer Bindungsenergien ist nur zu erahnen. Die Exposition von 100 L Sauerstoff bei 430 K zeigt hingegen eine Verschiebung des Bandenmaximums um 0,2 eV zu höherer Bindungsenergie. Diese Verschiebung ist zwar gering, sie liegt jedoch außerhalb der bei den Aufnahmen der Spektren verwendete Energieauflösung von 0,1 eV, und somit außerhalb der Fehlergrenzen von 0,1 eV. Die Analyse der  $Zn 2p_{3/2}$ -Photoelektronenemissionsbanden zeigt für beide Sauerstoffmengen nur einen geringen Anstieg des  $Zn^{2+}$ -Anteils von 15% auf 20%, obwohl die  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektronen-Emissionsbanden einen deutlich höheren Oxid-Anteil nach der Exposition von 100 L Sauerstoff vermuten lassen würde.

Daher wurde die  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektronen-Emissionsbanden genauer untersucht. Dabei muss zunächst die Feinstruktur einer Auger-Emissionsbande berücksichtigt werden. Weiterhin



**Abbildung 6.10:** Photoelektronenspektren der Messing(111)-Probe mit 30% Zink vor der Sauerstoffexposition (schwarz) und nach der Exposition von jeweils 50 L (rot) und 100 L (blau) Sauerstoff bei 430 K Probentemperatur. (a)  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektronen-Emissionsbande, (b)  $Zn 2p_{3/2}$ -Photoelektronenemissionsbande, (c)  $Cu L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektronen-Emissionsbande und (d)  $Cu 2p_{3/2}$ -Photoelektronenemissionsbande. Alle Spektren wurden bei einer Probenspannung von -10 V aufgenommen und korrigiert. Die Spektren wurden mit  $AlK_{\alpha}$ -Strahlung aufgenommen, mit einer Pass-Energie  $E_{pass} = 70 \ eV$  und Energieabständen von 1 eV. Die Dwell-Time betrug bei den Spektren in **a** und **b** jeweils 0,5 s, bei den Spektren in **c** 0,2 s und bei den Spektren in **d** 0,1 s.

ist zu berücksichtigen, dass es sich dabei um einen Drei-Elektronen-Prozess handelt, und dass bei der  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Bande auch Zink-Valenzelektronen eine Rolle spielen. Die Analyse ist daher trotz ihres quantitativen Charakters rein qualitativ zu betrachten.

Abbildung 6.11 a zeigt die Zn  $L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektronen-Emissionsbande einer sauber prä-

parierten Messing(111)-Probe mit 30% Zink. Obwohl diese Bande nach weiteren Präparationen keine Änderung aufzeigt, ist nicht auszuschließen, dass das angefittete Signal zu einem gewissen Teil aus oxidiertem Zink bestand.

Die Bande wurde unter Verwendung einer Shirley-Hintergrundfunktion sowie Gauß-Lorentz-



Abbildung 6.11: Durch Photoelektronen induzierte Zn L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub>-Auger-Elektronen-Emissionsbande von Messing(111) mit 30% Zink. (a) Emissionsbande einer sauber präparierten Probe. Weiß eingezeichnet sind die Banden der Feinstruktur mit den entsprechenden Termsymbolen. Die mit (1) bezeichnete Bande wird in [79] als Energieverlust-Peak von <sup>1</sup>G<sub>4</sub> interpretiert. Die grüne Fläche entspricht dem aufsummierten Spektrum. (b) Emissionsbande nach Exposition von 50 L Sauerstoff bei 430 K Probentemperatur, (c) Emissionsbande nach Exposition von 100 L Sauerstoff bei Raumtemperatur. Die blauen Flächen entsprechen dem Zn<sup>0</sup>-Anteil, die roten Flächen entsprechen dem Zn<sup>2+</sup>-Anteil. Die grüne Linie zeigt jeweils die aufsummierten Spektren. Alle Spektren wurden bei einer Probenspannung von -10 V aufgenommen und korrigiert. Die Auger-Elektronen-Emission wurde duch AlK<sub>α</sub>-Strahlung initiiert. Die Spektren wurden mit einer Pass-Energie E<sub>pass</sub> = 70 eV, Energieabständen von 0,1 eV und einer Dwell-Time von 0,5 s.

Produktfunktion mit 30% igen Lorentziananteil approximiert. Dabei wurde die von Fox et al. ermittelte Feinstruktur der  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Bande berücksichtigt [79]. Mit den erhaltenen Parametern wurden die  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Banden nach der Exposition von 50 L Sauerstoff bei 430 K (Abb. 6.11 *b*) und 100 L Sauerstoff bei 430 K (Abb. 6.11 *c*) angefittet. Die in blau gezeigten Flächen entsprechen dem Anteil an  $Zn^0$ , die in rot dargestellten Flächen zeigt den  $Zn^{2+}$ -Anteil. Die grüne Linie entspricht dem aufsummierten Spektrum. Nach der Exposition von 50 L Sauerstoff beträgt der Anteil an  $Zn^{2+}$  etwa 10% der integrierten Fläche der  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Banden. Nach der Oxidation mit 100 L konnte ein Anteil von 30% dem oxidierten  $Zn^{2+}$  zugeordnet werden.

Abbildung 6.11 *d* zeigt zum Vergleich die  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Emissionsbande nach der Exposition derselben Menge Sauerstoff bei Raumtemperatur. Hier ist der Flächenanteil, der dem  $Zn^{2+}$ -Signal zugeordnet wurde mit etwa 3% deutlich geringer. Die Exposition von 100 L Sauerstoff ist demnach bei 430 K etwa um den Faktor 10 effektiver als bei Raumtemperatur.

Die  $Cu L_3 M_{45} M_{45}$ -Auger-Elektronen-Emissionsbanden in Abbildung 6.10 c und die  $Cu 2p_{3/2}$ -Photoelektronenemissionsbanden in Abbildung 6.10 d zeigen nach den unterschiedlichen Expositionsdosen keinen signifikanten Unterschied. Die Analyse der  $Cu 2p_{3/2}$ -Bande zeigt in beiden Fällen keine Änderung des  $Cu^0$ -Signals im Rahmen der Messungenauigkeit.

Das Intensitätsverhältnis  $I(Zn 2p_{3/2})/I(Cu 2p_{3/2})$  betrug vor der Oxidation jeweils 0,19±0,01, woraus sich nach Gleichung 2.8 in Abschnitt 2.2.3 eine Zinkkonzentration von 15% berechnen lässt. Nach der Exposition von 50 L Sauerstoff stieg das Intensitätsverhältnis  $I(Zn 2p_{3/2})/I(Cu 2p_{3/2})$  um etwa 30% auf 0,24 ± 0,01, nach der Exposition von 100 L Sauerstoff sogar um 57% auf 0,30 ± 0,01. Wie auch bei den vorherigen Untersuchung stieg der oberflächennahe Zinkanteil während der Oxidation im Verhältnis zum Kupfer an. Der Anstieg ist bei höherer Temperatur deutlich größer. Die höhere Kristalltemperatur sorgt dafür, dass mehr Zink aus dem Festkörper in die oberflächennahen Lagen gelangt. Die Konzentration an Zink ist dadurch höher als bei Raumtemperatur. Auch die Diffusion ist bei höherer Temperatur, verbunden mit der höheren Energie, stärker. Aus beiden Gründen kann mehr Zink oxidiert werden, so dass die Zinkoxidation bei höherer Temperatur effektiver ist.

#### 6.2.2 STM-Untersuchungen der Oxidation bei höherer Probentemperatur

Die Analyse der  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Elektronen-Emissionsbande zeigte, dass die Exposition von 100 L Sauerstoff bei 430 K zu einer um den Faktor 10 stärkeren Oxidation führt, als die Exposition der gleichen Menge Sauerstoff bei Raumtemperatur. Nach der Sauerstoffexposition bei Raumtemperatur konnte Zinkoxid in Form von verzerrten hexagonalen Strukturen an Stufenkanten und Defekten beobachtet werden. Abbildung 6.12 zeigt die Messing(111)-Probe mit 30% Zink nach der Exposition der gleichen Menge Sauerstoff von 100 L bei 430 K Probentemperatur. In Abbildung 6.12 *a* sind mehrere Terrassen zu sehen. Aufgrund der höheren



Abbildung 6.12: Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Probe mit 30% Zink nach Exposition von 100 L Sauerstoff ( $p(O_2) = 9, 0 \times 10^{-6}$  Pa für 60 Minuten) bei 430 K Probentemperatur. (a):  $I_T = 0, 2 nA$ ;  $U_{Bias} = 0,01 V$ , (b):  $I_T = 0, 1 nA$ ;  $U_{Bias} = 0,01 V$ .

Kristalltemperatur wurden durch Diffusion der Zinkatome Defekte temporär ausgeheilt, so dass sich keine Defektoxide ausbilden konnten, ähnlich wie bei der Oxidation von Messing(111) mit 15% Zink bei höherer Temperatur. Während sich bei der Messing(111)-Probe mit 15% Zink Kupferoxidreihen ausgebildet haben, ist bei der Messing-Probe mit mehr Zink keine Struktur auf den Terrassen zu erkennen. Dafür sind in Abbildung 6.12 *a* dreidimensionale Stufenoxide am Rand der mit dem grünen Pfeil markierten Terrasse zu sehen. Auch auf einer der tieferliegenden Terrassen ist in der Nähe der Stufenkante ein Zinkoxid-Cluster zu erkennen.

Abbildung 6.12 b zeigt eine andere Stelle der Probe. Hier sind viele hohe ZnO-Cluster auf dem Messingsubstrat verteilt zu erkennen. Die Struktur dieser Cluster konnte nicht aufgelöst werden. Durch diese Strukturen erhöht sich die Rauigkeit der Oberfläche. Verbunden mit den unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Cluster und der metallischen Substratfläche ist die STM-Abbildung dieser stärker oxidierten Probe mit Komplikationen verbunden, was die schlechter Bildqualität erklärt.

Um eine weniger stark oxidierte Probenoberfläche besser untersuchen zu können, wurden wei-



Abbildung 6.13: Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Messing(111)-Probe mit 30% Zink nach Exposition von 50 L Sauerstoff ( $p(O_2) = 1, 8 \times 10^{-6}$  Pa für 60 Minuten) bei 430 K Probentemperatur. (a) und (b) ( $I_T = 0, 1 nA$ ;  $U_{Bias} = 0, 01 V$ ).

tere Oxidationsexperimente mit geringerer Menge Sauerstoff durchgeführt. Abbildung 6.13 a zeigt ein Übersichtsaufnahme der Messing(111)-Probe mit 30% Zink nach der Exposition von 50 L Sauerstoff bei 430 K Probentemperatur. Es sind mehrere Terrassen zu sehen, in der Nähe der Stufenkante, aber auch auf der Terrasse sind Strukturen zu erkennen, die in Abbildung 6.13 b mit höherer Vergrößerung dargestellt sind. Die Strukturen weisen eine hexagonale Anordnung auf, die Abstände zu den nächsten Nachbarn variieren zwischen 0,28 nm und 0,36 nm, ähnlich wie bei der Zinkoxidstruktur nach der Oxidation bei Raumtemperatur.

Bei kleinerer Sauerstoff-Dosis bilden sich demnach bei höherer Temperatur ebenfalls hexagonal angeordnete Strukturen, die mit steigender Sauerstoff-Dosis zu hohen Clustern wachsen. Ob die Cluster weiterhin eine kristalline Struktur besitzen oder amorph wachsen konnte nicht aufgelöst werden.

### 7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Struktur des sich bei einer Oxidation ausbildenden Zinkoxids auf einer kupferähnlichen Messing(111)-Oberfläche untersucht werden. In der Literatur wird bei der Untersuchung des "inversen System" Zinkoxid auf Kupfer meist erst das Kupfersubstrat präpariert und bei hohen Temperaturen ausgeheilt und erst im nächsten Schritt das Zinkoxid in der Oberflächenlage gebildet [20, 21]. Zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens von Messingeinkristallproben mit dem Rastertunnelmikroskop gibt es bislang nur eine überschaubare Anzahl an Publikationen [22, 32, 14], die erste erschien im Jahr 2007. Der Hauptgrund dafür liegt in der schwierigen Präparation dieses komplexen Systems einer Kupfer-Zink-Legierung.

Die Präparation eines Messingeinkristalls ist aufgrund der Entzinkung, die bei einer Temperaturbehandlung auftritt, eingeschränkt [73]. Ein mildes Sputtern mit Ionenenergien von 800 eV und die Verwendung einer relativ niedrigen Ausheiltemperatur von 430 K führen zu keinem signifikanten Zinkverlust in den oberflächennahen Lagen. Dies ist dahingehend von Bedeutung, dass sich Messingkristalle mit unterschiedlicher Zinkkonzentration bereits bei der Präparation und auch bei der späteren Oxidation unterschiedlich verhalten. Konsistent mit der Literatur ist die Zinkkonzentration der oberflächennahen Lagen geringer als die nominelle Bulkkonzentration von Zink. Für die Messingprobe mit 15% Zinkkonzentration wurde mit der Photoelektronenspektroskopie eine Oberflächenkonzentration von etwa 5% ermittelt. Die Oberflächenkonzentration von Zink der Messing(111)-Probe mit 30% Zink lag zwischen 12% und 15%.

Die Messing(111)-Probe mit 15% Zinkgehalt wurde durch das "warme Sputtern" präpariert, wobei der Kristall auf 370 K geheizt wurde und dann bei dieser Kristalltemperatur durch den Beschuss mit Argon-Ionen gereinigt wird. Anschließend wurde die Temperatur zum Ausheilen auf 430 K erhöht. Dieser Präparationsweg führte zu einer Oberfläche mit großen Terrassen. Die Zinkatome, die im Vergleich zu den Kupferatomen heller dargestellt werden, sind nicht homogen in der obersten Kristalllage verteilt, wie es bei aufgedampften Zinkatomen auf Cu(111) der Fall ist [19], sondern liegen teilweise in Form von Bereichen mit höherer Zinkkonzntration in der Kupfermatrix vor. Die Terrassen sind aufgrund der relativ niedrigen Ausheiltemperatur nicht gänzlich frei von Defekten oder Fehlstellen, was einen Einfluss auf die spätere Oxidation hat, da sich an diesen Stellen nach der Sauerstoffexposition Defektoxide ausbilden können.

Der gleiche Präparationsweg des "warmen Sputterns" führte bei der Messing(111)-Probe mit 30% Zinkgehalt wiederholt zur Bildung von optisch matten Bereichen auf der Oberfläche, bei denen es sich vermutlich um eine amorphe Oberflächenstruktur handelt. Die Präparation muss-

te dahingehend modifiziert werden, dass die Probe bei Raumtemperatur gesputtert wurde und anschließend über einen längeren Zeitraum bei 430 K geheizt wurde. Aufgrund der höheren Zinkkonzentration dieses Einkristalls im Festkörper waren auch die Bereiche mit höherer Zinkkonzentration in der Oberflächenlage deutlich ausgeprägt.

Anhand von Referenzmessungen an einer Cu(111)-Probe konnte gezeigt werden, dass der Schritt der Präparation einer sauberen Kristalloberfläche bereits einen Einfluss auf die spätere Oxidation der Oberfläche hat. Auf einem Cu(111)-Kristall, der bei einer relativ niedrigen Temperatur von 430 K ausgeheilt wurde, bildeten sich nach der Exposition von 250 L Sauerstoff bei Raumtemperatur neben den für eine Kupferoxidation charakteristischen Oxiden an Stufenkanten und an Terrassendefekten [75, 81] auch Terrassenoxide in Form von orientierten Kupferoxidreihen, die zwar auf Cu(110) bekannt sind [83], auf Cu(111) jedoch nur als metastabile Nebenstrukturen beobachtet worden sind [82]. Auf dieser präparierten Oberfläche sind auf den Terrassen die Kupferoxidreihen stabiler als die Defektoxide. Wird Cu(111) nach dem Sputtern bei einer höheren Temperatur von 730 K ausgeheilt, so bilden sich nach der Exposition der gleichen Menge Sauerstoff wie bei den Raumtemperaturexperimenten vorwiegend Bereiche mit hexagonal angeordneten Erhöhungen auf den Terrassen.

Aufgrund des beträchtlichen Einflusses der Präparation auf die anschließende Oxidation ist die Einordnung der hier erhaltenen Ergebnisse zur Oxidation von Messing im Kontext der Untersuchungen der Bildung von Zinkoxid auf Kupferoberflächen kompliziert.

Die Oxidation der Messing(111)-Probe mit 15% Zink zeigt viele Analogien zur Oxidation von Cu(111). So werden bei der Oxidation bei Raumtemperatur zunächst Oxide an Stufenkanten und an Terrassendefekten gebildet. Bei der Oxidbildung entzieht der Sauerstoff Kupferatome aus den Defekten auf den Terrassen und es bilden sich "added oxide"-Spezies auf den Terrassen [75]. Diese "added oxides" in der Nähe von Defektoxiden sowie Stufenkanten ordnen sich wie bei der obengenannten Cu(111)-Oxidation in Form von Kupfer-Sauerstoff-Reihen an, die der Kristallsymmetrie folgen. Ob die Stufenoxide und Defektoxide aus Zinkoxid oder Kupferoxid bestehen, lässt sich aus den Ergebnissen dieser Probe nicht ableiten. Anhand der Ergebnisse der Oxidation der Messing(111)-Probe mit 30% Zink können diese Strukturen vermutlich als Zinkoxid angesehen werden.

Die Exposition von Sauerstoff bei höherer Kristalltemperatur führt zur Bildung von großen, amorphen Zinkoxid-Clustern an Stufenkanten sowie zur Bildung von verschiedenen Kupferoxidspezies auf den Terrassen. Defekte werden durch Diffusion der Zinkatome temporär ausgeheilt, so dass sich kaum Defektoxide ausbilden. Dafür entstehen jedoch Kupferoxidreihen, die auf den Terrassen in eine hexagonal angeordnete Struktur und schließlich in eine Struktur übergehen, die der "44"-Struktur von  $Cu_2O$  entspricht. LEED-Messungen zeigen, dass sich diese Struktur auf großen Bereichen der Oberfläche ausgebildet hat.

Während sich die Messing(111)-Probe mit wenig Zink in der Oberflächenlage bei der Oxidation kupferähnlich verhält, sind bei der Oxidation einer Messingprobe mit einem größeren Zinkanteil

Unterschiede zu sehen. Die Bildung von Kupferoxiden konnte mit dem Rastertunnelmikroskop nur einmalig beobachtet werden. Zudem war diese Struktur instabil und wurde durch Spektroskopiemessungen zerstört. Dies ist konsistent mit früheren Untersuchungen, die zeigten, dass auch bei stärkerer Oxidation dieser Probe keine Anzeichen für eine Kupferoxidation beobachtet werden konnten [62]. Auch bei hochaufgelösten Photoelektronenspektroskopie-Messungen von Wiame et al. und Ozawa et al. gab es keine Anzeichen für die Ausbildung von Kupferoxid [88, 31].

Bei der Exposition von Sauerstoff bei Raumtemperatur kommt es zur Bildung von atomaren, hexagonal verzerrten Strukturen an Stufenkanten und in Defekten. Die Abstände zum nächsten Nachbarn variieren stark von 0,26 nm bis zu 0,36 nm. Theoretische Studien erwarten für die Bildung von Zinkoxid auf Kupferoberflächen aufgrund der Diskrepanz zwischen den Gitterparametern eine aplanare Verzerrung [23]. Die in der vorliegenden Arbeit beobachtete Struktur liegt jedoch nicht auf der Terrasse, sondern in Defekten oder an Stufenkanten. Aufgrund des Einflusses des umgebenden Substrates kommt es vermutlich zu der axialen Verzerrung der sich gebildeten Zinkoxidstruktur. Dieses Verhalten müsste bei zukünftigen, theoretischen Berechnungen berücksichtigt werden.

Die Exposition von Sauerstoff zeigte bei einer Kristalltemperatur von 430 K eine um den Faktor 10 effektivere Oxidation des Zinks. Aufgrund der höheren Temperatur gelangt mehr Zink aus dem Festkörper in oberflächennahe Lagen als bei Raumtemperatur [29].

Im Rahmen dieser Arbeit konnte mit dem Rastertunnelmikroskop die Struktur des Zinkoxids, die sich auf einer kupferähnlichen Messing(111)-Oberfläche ausgebildet hat, aufgelöst werden. Analog zur Bildung von Kupferoxid auf Cu(111) bilden sich bei Messing(111) mit genügend hoher Zinkkonzentration Oxidstukturen an Stufenkanten und Defekten. Diese Oxidstrukturen zeigen eine hexagonale Anordnung. Aus der Diskrepanz zwischen dem Abstand der Oberflächenatome von Zn(0001) sowie des Cu(111)-Substrates kommt es zu einer axialen Verzerrung. Die Abstände nächster Nachbarn variieren zwischen den Werten des Cu(111)-Substrates und dem Abstand der Oberflächenatome von Zn(0001).

## Anhang

### Anhang A1: Inelastische mittlere freie Weglänge

Die zur Berechung der Zinkkonzentration benötigte mittlere freie Weglänge wurde nach der Theorie von Tanuna, Powell und Pen [55] aus der NIST Datenbank entnommen. Als Quellen für die Berechnung wurden für Kupfer [89] für Zin [90] angegeben.



Die erhaltenen Werte für die mittlere freie Weglänge sind der folgenden Tabelle zusammenge-
fasst. Zusätzlich enthält die Tabelle die mittleren freien Weglängen für die Auger-Elektronen.

Emissinsbannde	Bindungsenergie	kinetische Energie	mittlere freie Weglänge
Zn 2p3/2	1021,0 eV	465,6 eV	1,003 nm
Cu  2p3/2	932,3 eV	554,3 eV	1,072 nm
$Zn L_{23}M_{45} (Zn^0)$	_	992,8 eV	1,722 nm
$Zn L_{23}M_{45} (Zn^{2+})$	_	998,5 eV	1,716 nm
$Cu L_{23}M_{45}$	_	918,9 eV	1,539 nm

## Anhang A2: Elektronen Anregungswahrscheinlichkeit

Die zur Berechung der Zinkkonzentration benötigte Elektronen Anregungswahrscheinlichkeit wurde aus [53] übernommen.

$\sigma_{Cu \ 2p_{3/2}}$	16,73
$\sigma_{Zn} 2p_{3/2}$	18,92

### Literaturverzeichnis

- [1] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis*, VCH, Weinheim, **1997**, 1. Auflage.
- [2] J. A. Dumesic, G. W. Huber, M. Boudart, *Principles of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Herausgeber, *Handbook of Heterogeneous Catalisis*, Band 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, 2. Auflage, 1.
- [3] G. Ertl, Angew. Chem. 120, 2008, 3578.
- [4] F. Schüth, Chem. Unserer Zeit 40, 2006, 92.
- [5] E. S. J. Lox, Automotive Exhaust Treatment, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Herausgeber, Handbook of Heterogeneous Catalisis, Band 5, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, 2. Auflage, 2274.
- [6] R. Schlögl, Angew. Chem. 105, 1993, 402.
- [7] M. Institute, URL www.methanol.org.
- [8] J. B. Hansen, P. E. H. Nielsen, *Methanol Synthesis*, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Herausgeber, *Handbook of Heterogeneous Catalisis*, Band 6, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 2. Auflage, 2920.
- [9] C. Lormand, Ind. Eng. Chem. 17, 1925, 430.
- [10] D. H. Bolton, Chem. Ing. Techn. 41, 1969, 129.
- [11] D. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston, 1990-1991, 71. Auflage.
- [12] O. Dulub, M. Batzill, U. Diebold, Top. Catal. 36, 2005, 65.
- [13] M. Kroll, U. Köhler, Surf. Sci. 601, 2007, 2182.
- [14] A. Zychma, R. Wansing, V. Schott, U. Köhler, C. Wöll, M. Muhler, A. Birkner, *Phys. Stat. Sol. B* 250, 2013, 1071.

- [15] Z. Liu, A. Rittermeier, M. Becker, K. Kähler, E. Löffler, M. Muhler, *Langmuir* 27, 2011, 4728.
- [16] E. D. Batyrev, N. Raveendran Shiju, G. Rothenberg, J. Phys. Chem. C 116, 2012, 19335.
- [17] R. Naumann d'Alnoncourt, X. Xia, J. Strunk, E. Löffler, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 2006, 1525.
- [18] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kühl, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep, M. Tovar, R. Fischer, J. Nørskov, R. Schlögel, *Science* 336, 2012, 893.
- [19] M. Sano, T. Adaniya, T. Fujitani, J. Nakamura, J. Phys. Chem. B 106, 2002, 7626.
- [20] M. Sano, T. Adaniya, T. Fujitani, J. Nakamura, Surf. Sci. 514, 2002, 261.
- [21] Q. Pan, B. H. Liu, M. E. McBriarty, Y. Martynova, I. M. N. Groot, S. Wang, M. J. Bedzyk, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Catal. Lett.* 144, 2014, 648.
- [22] F. Wiame, V. Maurice, P. Marcus, Surf. Sci. 601, 2007, 4402.
- [23] V. Schott, H. Oberhofer, A. Birkner, M. Xu, Y. Wang, M. Muhler, K. Reuter, C. Woell, Angew. Chem. 125, 2013, 12143.
- [24] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc, J. Appl. Phys. 98, 2005, 041301.
- [25] F. Claeyssens, C. L. Freeman, N. L. Allan, Y. Sun, M. N. R. Ashfold, J. H. Harding, J. Matter. Chem. 15, 2005, 139.
- [26] C. L. Freeman, F. Claeyssens, N. L. Allan, Phys. Rev. Lett. 96, 2006, 066102.
- [27] C. Tusche, H. L. Meyerheim, J. Kirschner, Phys. Rev. Lett. 99, 2007, 026102.
- [28] G. Weirum, G. Barcaro, A. Fortunelli, F. Weber, R. Schennach, S. Surnev, F. P. Netzer, J. Phys. Chem. C 114, 2010, 15432.
- [29] S. Maroie, R. Caudano, J. Verbist, Surf. Sci. 100, 1980, 1.
- [30] S. Maroie, P. A. Thiry, R. Caudano, J. J. Verbist, Surf. Sci. 127, 1983, 200.
- [31] K. Ozawa, Y. Mimori, S. Kato, H. Imanishi, K. Edamoto, K. Mase, Surf. Sci. 623, 2014,
   1.
- [32] F. Wiame, B. Salgin, J. Swiatowska-Mrowiecka, V. Maurice, P. Marcus, J. Phys. Chem. C 112, 2008, 7540.

- [33] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49, 1982, 57.
- [34] H. Rohrer, Surf. Sci. 299/300, 1994, 956.
- [35] D. A. Bonnell, Scanning tunneling microscopy and spectroscopy, Wiley, New York, Weinheim, 1993, 1. Auflage.
- [36] P. Avouris, J. Phys. Chem. 94, 1990, 2246.
- [37] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006, 4. Auflage.
- [38] D. Meschede, Gerthsen Physik, Springer-Lehrbuch, Springer, Berlin, 2006, 23. Auflage.
- [39] Y. Kuk, P. J. Silverman, Rev. Sci. Instrum. 60, 1989, 165.
- [40] G. Friedbacher, H. Fuchs, Pure Appl. Chem. 71, 1999, 1337.
- [41] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, J. Tersoff, A. P. Fein, Phys. Rev. Lett. 58, 1987, 1192.
- [42] G. Binnig, H. Rohrer, Rev. Mod. Phys. 59, 1987, 615.
- [43] O. Dulub, L. A. Boatner, U. Diebold, Surf. Sci. 519, 2002, 202.
- [44] C. Nordling, E. Sokolowski, K. Siegbahn, Phys. Rev. 105, 1957, 1676.
- [45] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart, **1994**, 2. Auflage.
- [46] A. Einstein, Annalen der Physik 322, 1905, 132.
- [47] C. Nordling, Angew. Chem. 84, 1972, 144.
- [48] D. Briggs, J. T. Grant, *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publications LLP and SurfaceSpectra Limited, West Sussex, Manchester, 1996, 2. Auflage.
- [49] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Raster-Elektronenmikroskopie*, Springer, Berlin West, Heidelberg, New York, **1973**, 1. Auflage.
- [50] G. Moretti, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom 95, 1998, 95.
- [51] C. D. Wagner, L. H. Gale, R. H. Raymond, Anal. Chem. 51, 1979, 466.
- [52] I. S. Tilinin, A. Jablonski, W. S. M. Werner, Prog. Surf. Sci. 52, 1996, 193.
- [53] J. H. Scofield, J. Electron Spectrosc. 8, 1975, 129.
- [54] A. Jablonski, C. J. Powell, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom 100, 1999, 137.

- [55] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, J. Electron Spectrosc. 52, 1990, 285.
- [56] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, C.-M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction: Experiment, Theory and Surface Structure Determination*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986, 1. Auflage.
- [57] L. Ruppel, *Charakterisierung ultradünner Pentacen–Filme auf sauberem und chemisch/elektronisch modifiziertem Au(111)*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2006**.
- [58] S. Müllegger, S. Mitsche, P. Pölt, K. Hänel, A. Birkner, C. Wöll, A. Winkler, *Thin Solid Films* 484, 2005, 408.
- [59] JEOL (Germany) GmbH, URL www.jeol.de.
- [60] Pfeiffer Vacuum, URL www.pfeiffer-vacuum.de.
- [61] OCI Vacuum Microengineering, URL www.ocivm.com.
- [62] A. Zychma, Charakterisierung von oxidierten Messing(111)-Oberflächen mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie und der Photoelektronenspektroskopie, Masterarbeit, Ruhr-Universität Bochum, **2010**.
- [63] SPECS Surface Nano Analysis GmbH, URL www.specs.de.
- [64] V. Schott, Untersuchungen von oxidierten Messing- und kupferbedampften ZnO-Oberflächen - Modellsysteme für das Verständnis der Methanolsynthese an ZnOgeträgerten Cu-Partikeln, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2012**.
- [65] B. F. Dzhurinskii, D. Gati, N. P. Sergushin, V. I. Nefedov, Y. V. Salyn, Russ. J. Inorg. Chem. 20, 1975, 2307.
- [66] CasaXPS, URL www.casaxps.com.
- [67] J. Végh, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 151, 2006, 159.
- [68] S. Evans, Surf. Interface Anal. 17, 1991, 85.
- [69] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, Oldenbourg,, **2006**, 14. Auflage.
- [70] E. C. Institute, URL http://www.conductivity-app.org/single-article/ cu-overview.
- [71] J. Ferron, L. S. De Bernardez, E. C. Goldberg, R. H. Buitrage, *Appl. of Surf. Sci. 17*, **1983**, 241.

- [72] G. E. Hammer, R. M. Shemenski, J. Vac. Sci. Technol. A 2, 1984, 1132.
- [73] R. G. Musket, W. McLEan, C. A. Colmenares, D. M. Makowiecki, W. J. Siekhaus, Appl. of Surf. Sci. 10, 1982, 143.
- [74] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, 14. Auflage.
- [75] T. Matsumoto, R. A. Bennett, P. Stone, T. Yamada, K. Domen, M. Bowker, *Surf. Sci.* 471, 2001, 225.
- [76] R. Wansing, Vergleichende Untersuchung von Zinkoxid-Oberflächen und oxidierten Messing(111)-Oberflächen mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie und der Photoelektronenspektroskopie, Masterarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2011.
- [77] F. Wiame, V. Maurice, P. Marcus, Surf. Sci. 601, 2007, 1193.
- [78] G. Deroubaix, P. Marcus, Surf. Interface Anal. 18, 1992, 39.
- [79] J. H. Fox, J. D. Nuttall, T. E. Gallon, Surf. Sci. 63, 1977, 390.
- [80] E. Antonides, E. C. Janse, G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B 15, 1977, 1669.
- [81] C. Pérez León, C. Sürgers, H. v. Lohneysen, Phys. Rev. B 85, 2012, 035434.
- [82] M. Wilms, P. Broekmann, C. Stuhlmann, K. Wandelt, Surf. Sci. 416, 1998, 121.
- [83] F. Besenbacher, J. Nørskov, Surf. Sci. 44, 1993, 5.
- [84] F. M. Leibsle, P. W. Murray, N. G. Condon, G. Thornton, J. Phys. D: Appl. Phys. 30, 1997, 741.
- [85] A. Önsten, M. Göthelid, U. O. Karlsson, Surf. Sci. 603, 2009, 257.
- [86] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton, N. M. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* 86, 2001, 3811.
- [87] J. M. Carlsson, Comp. Mat. Sci. 22, 2001, 24.
- [88] F. Wiame, F. R. Jasnit, J. Swiatowska, A. Seyeux, F. Bertran, P. Le Fevre, A. Taleb-Ibrahimi, V. Maurice, P. Marcus, *Surf.Sci.* 641, 2015, 51.
- [89] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Surf. Interface Anal. 17, 1991, 911.
- [90] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Surf. Interface Anal. 21, 1993, 165.

## Danksagung

"Accept responsibility for what I've done, but not for who I am" Michael John Burkett, US-amerikanischer Musiker

Zum Schluss möchte ich mich an dieser Stelle bei alldenjenigen bedanken, die mich während meiner Promotion unterstützt haben und dadurch das Anfertigen dieser Arbeit erst ermöglicht haben. Zunächst möchte ich mich bei *Dr. Alexander Birkner* bedanken, für die Möglichkeit meine Doktorarbeit am Lehrstuhl für Physikalische Chemie 1 anfertigen zu können, für seine Betreuung, für die interessante Thematik, für Anregungen und Diskussionen sowie für seine Korrektur- und Verbesserungsvorschläge, insbesondere zum Ende dieser Arbeit hin.

*Prof. Dr. Martin Muhler* möchte ich für die Unterstützung danken, dass Dr. Birkner mich als Doktoranden aufnehmen konnte.

Prof. Dr. Karina Morgenstern danke ich für die Nutzung der Messräume.

*Dr. Vadim Schott* möchte ich dafür danken, dass er mich in die interessante Thematik und die Messtechniken eingeführt hat, vor allem für die Einarbeitung am "*Schmetterling*".

*Renate Warmers*, geb. *Wansing* möchte ich für die gute Zusammenarbeit im meinem ersten Doktorandenjahr danken, in welchem bereits viele interessante Ergebnisse zustande gekommen sind.

*Reiner Krause* danke ich für seine Unterstützung bei Problemen, Fragen und bei Reparaturen (die letzte ist schon fast 3 Jahre her!) sowie für seine ausführlichen Erläuterungen. Ich möchte mich auch bei allen anderen aktuellen und ehemaligen technischen Mitarbeitern für ihre Hilfe und Unterstützung bedanken.

Ein großer Dank gilt auch *Ursula Uhde* und *Angelika Kruse-Fernkorn* für ihre Hilfe und Unterstützung bei Fragen, vorallem "administrativen" Fragen .

Ich danke auch allen aktuellen und ehemaligen wissenschaftlichen Mitarbeitern – Doktoranten, HiWis und Bachelor- und Masterstudenten – am Lehrstuhl für ihr Hilfe und Unterstützung, für das gute Arbeitsklima, für ausführliche Diskussionen und Gespräche während der Mittagspause sowie für ein erfolgreiches Abschneiden beim letzten Fußballturnier (nächstes Jahr schlagt ihr die PC-II!).

Zum Schluss, aber eigentlich an erster Stelle stehend, gilt mein größter Dank meiner Familie und meinen Eltern, die mich nicht nur während meines Studiums, sondern mein ganzes Leben lang unterstützt haben.

– Dziękuje za wszystko –

# Lebenslauf

#### Persönliche Daten:

Name:	Andreas Siegmund Zychma		
Geburtstag:	31. Mai 1985		
Geburtsort:	Wodisłwa Śląski (Loslau), Polen		
Familienstand:	ledig		
Nationalität:	Deutsch		
Eltern:	Erwin Zychma, Elektrikera		
	Gabriele Zychma, geb. Szczepan, Krankenschwester		
Schulbildung:			
1992 - 1996:	Grundschule Welheim in Bottrop		
1996 - 2005:	Josef-Albers-Gymnasium in Bottrop		
	Abitur am 26. Juni 2015		
Studium:			
2005 - 2008	Bachelorstudiengang Chemie an der Ruhr-Universität- Bochum		
	Abschluss: Bachelor of Science im September 2008		
2008 - 2010	Masterstudiengang Chemie an der Ruhr-Universität- Bochum		
	Abschluss: Master of Science im September 2010		
seit November 2011	Promotionsstudiengang an der Ruhr-Universität Bochum		
	Lehrstuhlf für Physikalische Chemie 1		

Beruflicher Werdegang:

August 2008 - März 2010	Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I an der Ruhr-Universität Bochum	
April 2010 - Dezember 2010	Wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl für Physikali- sche Chemie I an der Ruhr-Universität Bochum	
seit Januar 20011	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Physikali- sche Chemie I an der Ruhr-Universität Bochum	
Publikation		
2013	A. Zychma, R. Wansing, V. Schott, U. Köhler, Ch. Wöll, M. Muhler, A. Birkner: Elucidating elementary processes at Cu/ZnO interfaces: A microscopical approach. <i>Phys. Status Sol. B</i> 250, 2013, 1071	