

Untersuchungen zur  
Adsorption und Reaktion von Stickstoffwasserstoffsäure an  
NaCl(100)- und Si(111)-Einkristallflächen  
mittels  
Polarisations-FTIR-Spektroskopie, SPA-LEED, XPS und AFM

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

**Dr. rer. nat.**

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Jan Oppermann**

geboren am 19.09.1968 in Langenhagen

1998

Referent: Prof. Dr. J. Heidberg

Korreferent: Prof. Dr. R. Imbihl

Tag der Promotion: 25.06.1998

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. J. Heidberg in der Zeit von Juli 1994 bis Mai 1998 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover angefertigt.

Danken möchte ich an dieser Stelle

Herrn Prof. Dr. J. Heidberg für das sehr interessante Thema und die Gewährung eines großen forschersichen Freiraums,

Herrn Prof. Dr. R. Imbuhl für die Übernahme des Korreferats,

Herrn Prof. Dr. H. Willner und seinen Mitarbeitern für die großzügige Überlassung ihrer  $\text{HN}_3$ -Vorräte,

Herrn Priv.-Doz. Dr. M. Horn-von-Hoegen und seinen Mitarbeitern für die Tips zum Entwurf des Si-Probenhalters und konstruktive Diskussionen,

Herrn Dr. O. Schönekas und Herrn Jens Barner für die Durchsicht des Manuskripts,

Herrn Buchwald und Mitarbeitern aus der Feinmechanik-Werkstatt für die Anfertigung wesentlicher Elemente des Si-Probenhalters sowie für die schnelle Ausführung vieler kleiner und größerer Arbeiten,

Herrn Ribbe und Herrn Rogge aus der Elektronikwerkstatt für die Tips beim Bau der "Flashbox",

Herrn Düngefeld aus der Glasbläserei für zahlreiche Glasarbeiten,

Herrn Gregor Surawicz für seine Geduld bei "endlosen" Telefonaten und seine Hilfe, das "113er" am Laufen zu halten,

Herrn Dipl.-Phys. Andreas "Champ" Rugullies und Herrn Dipl.-Chem. Michael "Don" Hustedt für gute Zusammenarbeit und ihre stete Diskussionsbereitschaft,

Herrn Dipl.-Chem. Stefan Wiesner für die Unterstützung bei den AFM-Messungen,

allen bisher nicht genannten und auch ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Heidberg für ihre Hilfsbereitschaft und ein freundliches Arbeitsklima

sowie allen anderen Angestellten des Instituts, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

## Kurzzusammenfassung

Das Aufwuchsverhalten von  $\text{HN}_3$  an  $\text{NaCl}(100)$  wurde untersucht. Anhand der bei 120 K beobachteten scharfen IR-Moden im Bereich der  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  kann auf eine wohlgeordnete Adsorbatstruktur geschlossen werden. Die aus der Polarisationsabhängigkeit der IR-Absorptionen im Bereich der  $\nu(\text{HN})$  und der  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  erhaltene lokale Geometrie der adsorbierten  $\text{HN}_3$ -Moleküle und die durch LEED-Messungen gefundene kommensurable  $2 \times 2$ -Überstruktur ermöglichten im Zusammenhang mit den durch Spektrensimulationen auf der Basis elektrodynamischer Theorien erhaltenen Lagen der Molekülschwerpunkte in der Adsorbatelementarzelle die Entwicklung eines Modells der Monolagenstruktur  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$ . Anhand der  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  konnte gezeigt werden, daß beim Einkühlen des Adsorbats auf 12 K keine Tieftemperaturphase der Monolagenstruktur auftritt. Demgegenüber lassen sich die kontinuierlichen Frequenzverschiebungen und Verringerungen der Halbwertsbreiten im Bereich der  $\nu(\text{HN})$  mit Hilfe des Dephasing-Modells erklären. Die bei 12 K aufgelösten vier scharfen Banden sind Ausdruck des von der  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  bekannten Korrelationsfeldes zweier energetisch unterschiedlicher Molekülpaare in der Adsorbatelementarzelle. Aus dem Verhalten der Frequenzlagen und der Halbwertsbreiten der  $\nu(\text{HN})$ -Moden läßt sich auf zwei verschiedene H-Brücken im Adsorbat - eine Dimerbrücke und eine H-Brücke vermutlich zu einem Cl<sup>-</sup> der Substratoberfläche - schließen; ferner erhält man aus der Anpassung des Dephasing-Modells den Hinweis, daß an die innere  $\nu(\text{HN})$ -Mode eine niederfrequente äußere Mode des Adsorbats koppelt, was maßgeblich zur Verbreiterung der bei 120 K beobachteten Banden führt.

Bei der Reaktion des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  mit gasförmigen Ammoniak wurde die restlose Abreaktion der Monolage gefunden. Es konnte ein Film  $\text{NH}_4\text{N}_3\text{-NaCl}(100)$  erzeugt werden, der strukturelle Ähnlichkeiten zur kristallinen Phase von  $\text{NH}_4\text{N}_3$  erkennen läßt. Der Absorptionsquerschnitt der  $\nu(\text{NNN})$  des Azids weist etwa den 3,5fachen Wert desjenigen der  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  von  $\text{HN}_3$  auf. Die bei verschiedenen Temperaturen untersuchte photoinduzierte Reaktion des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$ , in deren Verlauf  $\text{NH}_4\text{N}_3$  gebildet wird, kann auf der Grundlage der Monolagenstruktur verstanden werden. Aus der kinetischen Modellierung der Photoreaktion ist ersichtlich, daß vier  $\text{HN}_3$ -Moleküle bei nahezu 100 %igem Umsatz ein Teilchen  $\text{NH}_4\text{N}_3$  bilden; ferner konnte eine Aktivierungsenergie von  $(3,8 \pm 0,5)$  kJ/mol für die Azidbildung abgeschätzt werden. Bei der Anlagerung von CO an die Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  konnten im Temperaturbereich von 39 bis 13 K zwei zur Unterlage vermutlich kommensurable Koadsorbatphasen identifiziert werden. Eine photoinduzierte Reaktion zwischen dem adsorbierten CO und dem im Primärschritt der Photolyse gebildeten  $\text{NH}(a^1\Delta)$  wurde nicht beobachtet, stattdessen kam es wiederum zur  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Bildung.

Bei 120 K konnte eine Adsorbatphase  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  generiert werden, die wie die Substratunterlage im LEED eine  $7 \times 7$ -Überstruktur zeigt; IR-Banden bei 2162 und 2141  $\text{cm}^{-1}$  und molekulare Peaks im XPS-N(1s)-Spektrum deuten auf zwei vermutlich über H-Brücken miteinander verknüpfte, energetisch unterschiedliche, aber molekular an Si(111) gebundene Adsorbatspezies hin. Erhöhung der Temperatur auf oberhalb von 120 K führte zur Desorption der lediglich physisorbierten Spezies; die Adsorption der chemisorbierten  $\text{HN}_3$ -Moleküle lediglich an reaktiven, ungesättigten Bindungen der  $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ -Fläche wird vermutet.

Endprodukt der Thermolyse des an der Oberfläche verbleibenden Chemisorbats war Siliziumnitrid. Dabei wurden im Temperaturbereich von 200 bis etwa 1300 K mittels LEED verschiedene Überstrukturen beobachtet, während mit Hilfe von XPS die chemische Zusammensetzung der Oberfläche ermittelt werden konnte. Bei etwa 1250 K war schließlich eine Überstruktur zu erkennen, die als Überlagerung des  $7 \times 7$ -Musters der reinen, rekonstruierten  $\text{Si}(111)$ -Fläche mit dem " $8 \times 8$ "-Muster des in Inseln aufwachsenden Siliziumnitrids gedeutet werden kann. Für die vollständige, vermutlich monoatomare Nitridschicht ließ sich der Bedeckungsgrad von N aus der quantitativen Analyse der XPS-Signale zu etwa 1,8 bis 2,1 ermitteln. Es ergibt sich eine Stöchiometrie der Nitridschicht entsprechend der Formel  $\text{SiN}$ , wobei die XPS-Spektren von Si(2p) und von N(1s) zeigen, daß in der Nitridschicht N und Si in einer dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Festkörper vergleichbaren chemischen Umgebung angeordnet sind. Die von  $\text{SiN}$  erhaltene Überstruktur konnte unter Berücksichtigung von Zweifachstreuung zwischen Substratunterlage und Adsicht konstruiert werden; es liegt demnach eine kommensurable  $\frac{8}{3} \times \frac{8}{3}$ -Überstruktur vor, wobei sich ein Hinweis auf zwei relativ zueinander um  $60^\circ$  gedrehte Domänen von  $\text{SiN}$  ergibt. Mit Hilfe von AFM-Messungen konnte gezeigt werden, daß unter dem Einfluß der Adsorption und Reaktion von  $\text{HN}_3$  und hoher Temperaturen die Oberflächenmorphologie der verwendeten Si-Substrate eine erhebliche Veränderung erfährt, welche in einer Stufenhäufung und Terrassenaufweitung zum Ausdruck kommt.

**Schlagworte:**

Photoreaktion, Wasserstoffbrückenbindung, Siliziumnitrid, Stickstoffwasserstoffsäure,  
NaCl(100), Si(111), Adsorption

## Abstract

The adsorption of hydrazoic acid  $\text{HN}_3$  on the  $\text{NaCl}(100)$  single crystal surface has been investigated. At 120 K sharp IR-absorptions in the range of the  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  were observed indicating a well ordered adsorbate structure. From the polarization dependence in the range of both the  $\nu(\text{HN})$  and the  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  vibration the local geometry of the adsorbed  $\text{HN}_3$  molecules was obtained. LEED-measurements revealed a commensurate  $2 \times 2$  superstructure. In combination with spectra simulations based on a model of classical electrodynamics, from which the centre of the molecules with respect to the adsorbate unit cell was derived, these results lead to a model for the monolayer  $\text{HN}_3$  on  $\text{NaCl}(100)$ . As the absorptions of the  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  show upon cooling to 12 K, there is no low temperature phase of the adsorbate. In contrast to this the continuous frequency shifts and decreasing band widths in the range of the  $\nu(\text{NH})$  can be explained by the dephasing model. At 12 K the four resolved sharp absorptions of the  $\nu(\text{NH})$  are due to the well known correlation field of two energetically inequivalent pairs of molecules in the adsorbate unit cell observed in the range of the  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  at 120 K. Due to the frequency shifts and decreasing band widths of the  $\nu(\text{NH})$  two energetically different hydrogen bonds within the adsorbate are assumed - one bond linking two  $\text{HN}_3$  molecules to a dimer and one bond probably directed to a  $\text{Cl}^-$  of the substrate surface. Besides, the fit of the dephasing model indicates that a low frequency mode of the adsorbate couples with the internal  $\nu(\text{NH})$  mode, which decisively leads to the broadening of the bands at 120 K.

The reaction of the monolayer  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  with gaseous ammonia was found to be complete. A film  $\text{NH}_4\text{N}_3\text{-NaCl}(100)$  was generated, showing structural similarities to the crystal phase of  $\text{NH}_4\text{N}_3$ . The absorption cross section of the  $\nu(\text{NNN})$  of the azide is about 3.5 times larger than the one of the  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  of  $\text{HN}_3$ . At different temperatures the photoinduced reaction of the adsorbate  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  was investigated. The formation of  $\text{NH}_4\text{N}_3$  and the mechanism of the photoreaction can be understood on the basis of the monolayer structure. Kinetic modelling of the photoreaction shows that four  $\text{HN}_3$  molecules generate one  $\text{NH}_4\text{N}_3$  species at nearly 100 % yield. Furthermore the activation energy of the formation of the azide was estimated to  $(3.8 \pm 0.5)$  kJ/mol. The adsorption of CO on the monolayer  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  in the temperature range from 39 to 13 K was studied. Two with respect to the sublayer probably commensurate co-adsorption phases were obtained. No photoinduced reaction between co-adsorbed CO and  $\text{NH}(\text{a}^1\Delta)$  formed in the primary step of the photolysis was observed, instead formation of  $\text{NH}_4\text{N}_3$  was found again.

At 120 K an adsorption phase  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  could be generated, which also shows the  $7 \times 7$  LEED pattern as the substrate. IR-bands at 2162 and 2141  $\text{cm}^{-1}$  and molecular peaks in the XPS of  $\text{N}(1s)$  can be interpreted as adsorption of two energetically different, hydrogen bond linked intact  $\text{HN}_3$  species. Upon warming the adsorbate above 120 K only desorption of the physisorbed species occurred. Adsorption of chemisorbed  $\text{HN}_3$  molecules is assumed only at reactive dangling bonds of the  $\text{Si}(111)(7 \times 7)$  surface.

Product of the thermolysis of the chemisorbed species was silicon nitride. During this process different superstructures were observed in the temperature range from 200 to 1300 K by means of LEED, while XPS-spectra show the chemical composition of the substrate surface. At about 1250 K a superstructure pattern was obtained which can be interpreted as the  $7 \times 7$  pattern of the pure, reconstructed  $\text{Si}(111)$  surface superimposed by the "8x8" pattern of silicon nitride islands. The nitrogen coverage of the complete, probably monoatomic nitride layer was found by means of quantitative analysis of the XPS peaks at an amount of 1.8 to 2.1. The composition of the nitride layer corresponds to the formula  $\text{SiN}$ , with the XPS spectra of  $\text{Si}(2p)$  and  $\text{N}(1s)$  showing that within the nitride layer N and Si have the same chemical environment as in the bulk phase of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . The superstructure of the  $\text{SiN}$  layer could be generated by applying the model of double scattering between adlayer and substrate and results in a commensurate  $\frac{8}{3} \times \frac{8}{3}$  superstructure. The construction of the superstructure pattern indicates two  $\text{SiN}$  domains rotated relatively to each other by  $60^\circ$ . By means of AFM it was shown that upon adsorption and reaction of  $\text{HN}_3$  as well as high temperatures the surface morphology of the Si-substrate undergoes a considerable change revealed by step bunching and terrace widening.

**Key words:**

photoreaction, hydrogen bonding, silicon nitride, hydrazoic acid, NaCl(100), Si(111),  
adsorption

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einführung in das Thema der Arbeit</b> .....	1
<b>2. Untersuchungsmethoden und experimenteller Aufbau</b> .....	5
2.1. Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie .....	5
2.1.1. Theoretische Grundlagen.....	6
2.1.2. Informationsgehalt von IR-Spektren .....	8
2.1.3. Experimentelles .....	14
2.2. Beugung langsamer Elektronen (LEED).....	18
2.2.1. Physikalisches Prinzip .....	18
2.2.2. Experimentelles .....	21
2.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) .....	24
2.3.1. Theoretische Grundlagen.....	24
2.3.2. Experimentelles .....	28
2.4. Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	29
2.4.1. Meßprinzip .....	30
2.4.2. Experimentelles .....	31
2.5. Experimenteller Aufbau .....	32
2.5.1. Die UHV-Rezipienten .....	32
2.5.2. Druckbestimmung .....	34
2.5.3. Temperaturmessung .....	36
2.5.4. Probenpräparation .....	37
<b>3. Adsorptive und Substrate</b> .....	41
3.1. Stickstoffwasserstoffsäure $\text{HN}_3$ .....	41
3.1.1. Physikalische Eigenschaften.....	43
3.1.2. Spektroskopische Daten .....	44
3.2. Ammoniak und Kohlenstoffmonoxid .....	47
3.3. $\text{NaCl}(100)$ .....	48
3.4. $\text{Si}(111)$ .....	50
3.5. Bisherige Untersuchungen zur Adsorption von $\text{HN}_3$ .....	54

---

<b>4. Untersuchungen am System <math>\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)</math></b> .....	55
4.1. Zur Präparation des Adsorbats $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$ .....	55
4.1.1. Einleitung .....	55
4.1.2. Experimentelles .....	56
4.1.3. Experimentelle Befunde und Diskussion der Meßergebnisse .....	57
4.1.3.1. Integrale Dosierung bei 120 K.....	57
4.1.3.2. Dosierung im Submonolagenbereich.....	60
4.1.3.3. Adsorptionsisotherme bei 133 K .....	68
4.1.4. Zusammenfassung .....	70
4.2. Zum Temperaturverhalten der Monolage $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$ .....	71
4.2.1. Einleitung .....	71
4.2.2. Experimentelles .....	75
4.2.3. Experimentelle Befunde .....	76
4.2.3.1. Spektrales Verhalten im Bereich der $\nu_2$ .....	76
4.2.3.2. Diskussion der Meßergebnisse .....	80
4.2.3.3. Spektrales Verhalten im Bereich der $\nu_1$ .....	80
4.2.3.4. Diskussion der Meßergebnisse .....	89
4.3. Zur Struktur des Adsorbats $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$ .....	92
4.3.1. Einleitung .....	92
4.3.2. IR-Absorption im Bereich der Fundamentalen $\nu_1$ bis $\nu_4$ .....	93
4.3.3. Domänenverteilung .....	96
4.3.4. Das Absorptionsmultiplett der $\nu_2$ .....	99
4.3.5. Translationssymmetrie des Adsorbats .....	101
4.3.6. Matrix-Untersuchungen.....	104
4.3.7. Die Monolagenstruktur.....	108
4.4. Zur Reaktion von $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$ mit Ammoniak.....	112
4.4.1. Einleitung .....	112
4.4.2. Experimentelles .....	113
4.4.3. Experimentelle Befunde .....	114
4.4.4. Diskussion der Meßergebnisse .....	122
4.5. Zur Photoreaktion von $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$ .....	128
4.5.1. Einleitung .....	128
4.5.2. Experimentelles .....	131

---

4.5.3. Ergebnisse .....	132
4.5.3.1. IR-spektroskopische Befunde .....	133
4.5.3.2. Massenspektroskopische Befunde .....	141
4.5.4. Diskussion der Meßergebnisse .....	145
4.6. Zur Koadsorption von CO an HN <sub>3</sub> -NaCl(100) .....	154
4.6.1. Einleitung .....	154
4.6.2. Experimentelles .....	155
4.6.3. IR-Spektren des Koadsorptionssystems <sup>12</sup> CO-HN <sub>3</sub> -NaCl(100) im Bereich der $\nu_1$ und der $\nu_2$ .....	155
4.6.4. IR-Spektren des Koadsorptionssystems <sup>13</sup> CO-HN <sub>3</sub> -NaCl(100) im Bereich der $\nu_1$ und der $\nu_2$ .....	160
4.6.5. Photolyse des Systems <sup>13</sup> CO-HN <sub>3</sub> -NaCl(100).....	164
4.6.6. Diskussion der Meßergebnisse .....	166
<b>5. Untersuchungen am System HN<sub>3</sub>-Si(111) .....</b>	<b>170</b>
5.1. XPS-Messungen am System HN <sub>3</sub> -Si(111).....	171
5.1.1. Experimentelles .....	172
5.1.2. Zur Präparation des Adsorbats HN <sub>3</sub> -Si(111) unter XPS-Kontrolle .....	174
5.1.3. Zur Thermolyse des Systems HN <sub>3</sub> -Si(111) .....	178
5.1.4. Berechnung des Bedeckungsgrads von N.....	183
5.1.5. Zusammenfassung und Diskussion .....	184
5.2. RAIRS- und XPS-Messungen am System HN <sub>3</sub> -Si(111).....	185
5.2.1. Experimentelles .....	186
5.2.2. Zur Thermolyse des Systems HN <sub>3</sub> -Si(111) .....	187
5.2.3. Zusammenfassung und Diskussion .....	198
5.3. SPA-LEED-Messungen am System HN <sub>3</sub> -Si(111) .....	202
5.3.1. Experimentelles .....	203
5.3.2. Experimentelle Befunde .....	204
5.3.2.1. SPA-LEED-Messungen bei 96 eV an Probe Nr. 1 .....	204
5.3.2.2. SPA-LEED-Messungen bei 88 eV an Probe Nr. 1 .....	209
5.3.2.3. SPA-LEED-Messungen bei 96 eV an Probe Nr. 2 .....	212
5.3.2.4. SPA-LEED-Messungen bei 81 eV an Probe Nr. 2 .....	214
5.3.3. Zusammenfassung und Diskussion .....	217

5.4. AFM-Messungen der nitrierten Si-Oberfläche .....	223
5.4.1 Experimentelles .....	224
5.4.2 AFM-Bild der nitrierten Si(111)-Oberfläche .....	224
5.5. Adsorption und Reaktion von $\text{HN}_3$ an Si(111) .....	227
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>230</b>
<b>7. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>239</b>

In dieser Arbeit häufig auftretende Abkürzungen sind im folgenden aufgelistet:

A	Absorption	RAIRS	Reflexions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie
AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraft-Mikroskopie)	RES	Auflösung
AEZ	Adsorbatelementarzelle	S	Haftkoeffizient
$A_{\text{int}}$	integrale Intensität	SAP	Surface Aligned Photochemistry
B	gerätespezifische Konstante	SNR	Signal-Rausch-Verhältnis
c	Lichtgeschwindigkeit	SPA-LEED	Spot-Profile-Analysis- Low-Energy-Electron-Diffraction (Beugung langsamer Elektronen mit Spotprofilanalyse)
E	Energie	STM	Scanning Tunneling Microscopy (Rastertunnel-Mikroskopie)
F	Fläche	t	Zeit
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie	T	Temperatur, Transmission
h	Planck'sches Wirkungsquantum	TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
HWB	Halbwertsbreite	UPS	Ultraviolettphotoelektronen-Spektroskopie
I	Intensität	V	Volumen
IM	Ionisationsmanometer	x,y,z	Ortskoordinaten
IR	Infrarot	XPS	Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie
IZ	Ionenzerstäuberpumpe	Z	Stoßzahl
k	Wellenvektor, Kraftkonstante, Geschwindigkeitskonstante	$\alpha$	Polarisierbarkeit
K	Gleichgewichtskonstante	$\Delta$	Differenz
k, $k_b$	Boltzmannkonstante	$\Theta$	Bedeckungsgrad
LEED	Low-Energy-Electron-Diffraction (Beugung langsamer Elektronen)	$\lambda$	Wellenlänge, mittlere freie Weglänge
m	Masse	$\mu$	reduzierte Masse, Übergangsdipolmoment
ML	Monolage	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
MS	Massenspektrum	$\nu$	Frequenz
n	Brechungsindex	$\nu_i$	Schwingungsmode i
N	Teilchenzahl	$\rho$	Dichte
OF	Oberfläche	$\sigma$	Absorptionsquerschnitt
p	Druck	$\tau$	Lebensdauer
PIRS	Polarisations-Infrarot-Spektroskopie		
QMS	Quadrupolmassenspektrometer		
R	allgemeine Gaskonstante, Reflexion		



## **1. Einführung in das Thema der Arbeit**

Vorgänge an Festkörperoberflächen berühren auf vielfältige Art und Weise das alltägliche Leben und spielen im Zeitalter der Miniaturisierung in der Hochtechnologie eine überaus wichtige Rolle: Natürliche Prozesse, wie z.B. die Korrosion, können hohe volkswirtschaftliche Schäden zur Folge haben. Die industrielle Herstellung der verschiedensten Produkte, aber auch die Begrenzung des Schadstoffausstoßes wäre ohne die heterogene Katalyse kaum denkbar. In der Halbleitertechnologie kommt bei der Produktion von Halbleiterbauelementen z.B. der Passivierung bzw. der Maskierung von Oberflächen ein zentraler Aspekt zu.

Daher ist die Forschung bemüht, ein Verständnis um die aufgezeigten Prozesse zu erhalten und Methoden zur effizienteren Reduzierung der durch sie verursachten Schäden oder auch zur Optimierung großtechnischer Produktionen aufzuzeigen. Daß heutzutage Informationen über Vorgänge an Oberflächen auf bis zu atomarer Ebene erhalten werden können, ist der stetigen Verbesserung experimenteller Techniken, insbesondere der Vakuumtechnik, und der Entwicklung neuer Untersuchungsmethoden zu verdanken. In dem Sonderband *Surface Science "The First Thirty Years"* [1] ist ein interessanter Rückblick zu finden, in dem die Entwicklung der letzten 30 Jahre sowie eine Übersicht der heute zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden aufgezeigt werden. Wichtige Methoden sind die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), die Röntgen- und Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS und UPS), die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) und die Beugung langsamer Elektronen (LEED); die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) und die Helium-Atomstrahl-Streuung (HAS) stellen Techniken dar, mit denen Oberflächen auf nicht-destruktive Art geprobt werden können; die aus der Weiterentwicklung der Rastertunnel-Mikroskopie (STM) hervorgegangene Rasterkraft-Mikroskopie (AFM) ermöglicht die reale Abbildung auch von Isolatoroberflächen mit bis zu atomarer Auflösung.

Erst in neuerer Zeit ist das Interesse an der Untersuchung photochemischer Prozesse an Oberflächen aufgekommen und stetig gewachsen. Ausgelöst wurde die Erforschung dieses neuen Feldes insbesondere durch einen von Chuang 1983 veröffentlichten umfassenden Übersichtsartikel zur systematischen Untersuchung grundlegender Mechanismen photoinduzierter Prozesse an Oberflächen [2]. Ein wesentlicher Gesichtspunkt wurde in diesem Zusammenhang von Polanyi beleuchtet. Er fand, daß Adsorptionssysteme neue Aspekte beim Studium

photochemisch induzierter Reaktionen eröffnen. So werden Moleküle unter bestimmten Orientierungen, gegenüber der Gasphase mit eingeschränkten Freiheitsgraden an geeigneten Oberflächen adsorbiert; es ergeben sich im Vergleich zur Photochemie des Gases neue Reaktionskanäle im Adsorbat. Der Ausdruck der "Surface Aligned Photochemistry" (SAP) etablierte sich, um die Photochemie adsorbierter Moleküle zu beschreiben [3]. Ob ein Adsorbatsystem jedoch unter diesem Gesichtspunkt eingeführt und studiert werden kann, hängt maßgeblich von der Ausbildung einer wohlgeordneten Struktur und deren Charakterisierung ab.

In der Arbeitsgruppe Heidberg ist es vor allem mittels der Polarisations-FTIR-Spektroskopie (PIRS) gelungen, Systeme einfacher, an verschiedenen Substraten adsorbierter Moleküle zu charakterisieren. Durch die Verwendung von polarisiertem IR-Licht und Isolatoreinkristalloberflächen bei Messung in Transmissionsgeometrie können neben der Ermittlung energetischer Zustände auch detaillierte Informationen über die Orientierung der adsorbierten Spezies erhalten werden, da die für Metalloberflächen geltenden Auswahlregeln für Ioneneinkristalle keine Gültigkeit haben [4]. So wurden Adsorptionsgeometrien, 2D-Phasenumwandlungen und statische und dynamische Wechselwirkungen sowie thermodynamische Daten, wie Adsorptionswärmen, von z.B. CO<sub>2</sub>-NaCl(100) [5-8], CO-NaCl(100) [9-11], D<sub>2</sub>O-NaCl(100) [12], CH<sub>4</sub>-NaCl(100) [13] sowie CO<sub>2</sub>-MgO(100) [14-16], CO-MgO(100) [17] und H<sub>2</sub>O-MgO(100) [18] eingehend untersucht. Auch für das System HN<sub>3</sub>-NaCl(100) gelang es, eine wohlgeordnete Adsorbatphase zu identifizieren und ein Modell der Adsorbatstruktur vorzuschlagen [19]; auf der Grundlage eines solchen Modells kann eine Untersuchung dieses hochreaktiven Systems im Hinblick auf Polanyis SAP-Konzept erfolgen. Ergänzend zu den PIRS-Messungen wird im Arbeitskreis Heidberg die SPA-LEED-Methode (Spot Profile Analysis of LEED) angewandt, die erfolgreich auch bei der Untersuchung an reinen Isolatoreinkristalloberflächen eingesetzt wurde und so Informationen zur Strukturaufklärung lieferte [14,18,20].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, auf Ergebnissen früherer Arbeiten aufbauend [21,22], unter definierten Bedingungen die Translationssymmetrie des Adsorbats HN<sub>3</sub>-NaCl(100) mittels SPA-LEED zu bestimmen, wobei sich gerade die mit der SPA-LEED-Methode verbundenen niedrigen Elektronenströme an der Substratoberfläche bei der Untersuchung dieses photo- und thermolabilen Systems vorteilhaft auswirken sollten. Die sich aus früheren Arbeiten abzeichnende HN<sub>3</sub>-Dimerenbildung im Adsorbat [19,21,22] soll durch systematisches Studium der NH-Moden sowie vergleichende Messungen am matrixisolierten

$\text{HN}_3$  untersucht werden. Aus den hieraus gewonnenen Informationen sowie aus den Resultaten der LEED-Messungen soll im Zusammenhang mit der Analyse der Polarisationsabhängigkeit der IR-Moden im Adsorbat und in Kombination mit Spektrensimulationen eine genauere Vorstellung von der Adsorbatstruktur erhalten werden. Auf der Basis des entwickelten Adsorbatmodells soll die Reaktivität des Systems untersucht werden. Hierbei ist in Anbetracht der bereits gut erforschten Photochemie von  $\text{HN}_3$  in der Gasphase [23-26] zentraler Aspekt, ob die Photochemie von  $\text{HN}_3$ -NaCl(100) im Hinblick auf Polanyis SAP-Konzept verstanden werden kann. Es wird untersucht, ob CO und NO geeignete Reaktionspartner einer möglichen photoinduzierten Reaktion für  $\text{HN}_3$  darstellen.

In der Halbleitertechnologie werden große Anstrengungen unternommen, nach geeigneten N-haltigen Molekülen und experimentellen Bedingungen zur Maskierung von Oberflächen zu suchen. In neuerer Zeit stand insbesondere  $\text{HN}_3$  im Blickpunkt forscherschen Interesses bei der Untersuchung der Nitridbildung an verschiedenen Halbleiteroberflächen, wie Si [27-30], Ge [31] und GaAs [32]. Im Falle der niedrig indizierten Si-Oberflächen wurde bei der Reaktion mit  $\text{HN}_3$  die Bildung eines " $\text{Si}_3\text{N}_4$ "-Filmes mit einer für die (111)-Fläche erhaltenen " $8\times 8$ "-Überstruktur beschrieben. Die technologische Bedeutung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  wird durch einen Blick in den "Gmelin" offenbar; so sind in den Jahren 1991 bis 1997 allein zu  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fünf Ergänzungsbände herausgegeben worden [33-37]; so kommt der Verwendung von Siliziumnitrid neben der Anwendung als Hochtemperaturkeramik insbesondere in der Mikroelektronik und Halbleitertechnologie sowie in der Sensor- und Solarzellentechnik eine große Bedeutung zu.

Nach ersten Untersuchungen der Siliziumnitridbildung an Si(111) Ende der 60er, Anfang der 70er Jahre mittels LEED und AES [38] gelang es mit Hilfe von LEED, AES und EELS in den 80er Jahren, ein Modell für die gefundene " $8\times 8$ "-Überstruktur der in der Reaktion von Si(111) mit  $\text{NH}_3$ , NO oder auch N gebildeten Nitridschicht zu entwickeln (daneben wurde eine sog. "Quadruplettphase" beobachtet, welche bei Kohlenstoffkontamination der Oberfläche bzw. höheren Reaktionstemperaturen auftritt) [39-41]. Erst kürzlich veröffentlichte Arbeiten zur Untersuchung der Nitridbildung an Si(111) mittels STM in Kombination mit LEED und LEEM (Low-Energy Electron Microscopy) [42] sowie in Kombination mit XPS [43,44], in denen die reale Abbildung der Adsicht mit atomarer Auflösung gelang, stellten jedoch das zuvor diskutierte Strukturmodell in Frage.

Um einen Beitrag zur Untersuchung der Adsorption und Reaktion von  $\text{HN}_3$  an  $\text{Si}(111)$  zu leisten, soll in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der nicht destruktiven Reflexions-Absorptions-IR-Spektroskopie (RAIRS) in Kombination mit XPS und LEED die zuvor gefundene Adsorbatphase  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  genauer charakterisiert und die Reaktion zwischen den adsorbierten  $\text{HN}_3$ -Molekülen und der Si-Oberfläche während der Thermolyse des Systems verfolgt werden; aus der quantitativen Analyse von XPS-Signalen und LEED-Spots werden Informationen über das Ausmaß der gebildeten Siliziumnitridschicht sowie über die Struktur der Adsorbatphase erwartet; außerdem soll die durch die Reaktion hervorgerufene Änderung der Oberflächenmorphologie mittels AFM untersucht werden.

Abschließend sei noch kurz die Gliederung dieser Arbeit aufgezeigt: So werden in Kapitel 2. die Untersuchungsmethoden RAIRS, LEED, XPS und AFM sowie wesentliche Techniken, wie Druckbestimmung, Temperaturmessung und Probenpräparation und der experimentelle Aufbau, vorgestellt. Es folgt in Kapitel 3. eine Übersicht über die wesentlichen Eigenschaften der verwendeten Adsorptive und Substrate sowie eine Zusammenfassung der in der Literatur beschriebenen Adsorption von  $\text{HN}_3$  an verschiedenen Einkristallobereflächen. Das Kapitel 4. ist der Adsorption und Reaktion von  $\text{HN}_3$  an  $\text{NaCl}(100)$  gewidmet; auf der Grundlage eines zuvor entwickelten Modells der Adsorbatstruktur soll die Reaktionsfähigkeit des Systems von verschiedenen Gesichtspunkten her beleuchtet und diskutiert werden. In Kapitel 5. werden Ergebnisse zur Adsorption und Reaktion von  $\text{HN}_3$  an bzw. mit  $\text{Si}(111)$  vorgestellt; Schwerpunkte bilden hierbei insbesondere die Charakterisierung der Adsorbatphase und der gebildeten Nitridschicht. Zusammenfassung und Ausblick stellen den Abschluß dieser Arbeit dar.

## 2. Untersuchungsmethoden und experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden die Untersuchungsmethoden sowie deren experimentelle Realisierung dargestellt. Als Hauptuntersuchungsmethode diene die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR), welche sich als nicht invasive Methode insbesondere zur Charakterisierung von Adsorbatsystemen an Isolatoreinkristalloberflächen eignet. Daneben dienten die Beugung langsamer Elektronen (LEED) der Ermittlung möglicher Translations-symmetrien sowie die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) der chemischen Analyse bzw. der Identifizierung von Oberflächenspezies. Mittels der Raster-Kraftmikroskopie (AFM) konnte gegenüber den vorherigen, lediglich über den Realraum mittelnden Methoden ein Abbild der Oberfläche auf bis zu atomarer Ebene erreicht werden, so daß die Möglichkeit bestand, auch lokale Effekte zu untersuchen. Dieses Kapitel abschließend werden die für die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Untersuchungen relevanten experimentellen Techniken, wie der Druck- und der Temperaturbestimmung sowie einige die Erzeugung niedriger Temperaturen im Ultrahochvakuum betreffende Aspekte, soweit noch nicht ausführlich in anderen Arbeiten geschildert, vorgestellt.

### 2.1. Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Die Schwingungsfrequenz einer chemischen Bindung ist abhängig von molekularen Parametern, wie der Kraftkonstanten der Bindung, der Masse der an der Schwingung beteiligten Atome und der Form des Bindungspotentials; hieraus läßt sich erkennen, daß die IR-Spektroskopie eine sehr substanzspezifische Methode darstellt, welche daher in der chemischen Analyse schon lange als Standard-Untersuchungsverfahren genutzt wird.

Im folgenden Abschnitt werden die Grundlagen der FTIR-Spektroskopie dargestellt; für eine ausführliche Übersicht sei auf die Veröffentlichungen von Griffiths und de Haseth sowie von Bell verwiesen [45,46].

### 2.1.1. Theoretische Grundlagen

Aufbau und Funktionsweise des häufig eingesetzten Interferometers vom Michelson-Typ ist ausführlich in [45-49] beschrieben. Die von einer Quelle ausgehende Strahlung gelangt zu einem Strahlteiler, von dem im Idealfall 50 % des Lichtes auf einen festen Spiegel reflektiert werden, der verbleibende, durch den Strahlteiler transmittierte Anteil fällt auf einen beweglichen Spiegel. Nach Reflexion an den beiden Spiegeln rekombinieren die Teilstrahlen wieder auf dem Strahlteiler; dabei kommt es in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge und der Auslenkung des beweglichen Spiegels zur Phasenverschiebung und Interferenz der Teilstrahlen. Die interferierenden Teilstrahlen werden auf die Probe fokussiert und schließlich mit einem Detektor nachgewiesen. Das dabei als Funktion der Spiegelauslenkung  $x$  gemessene Interferogramm  $I(x)$  mit dem Amplitudenfaktor  $B(v)$  kann durch Fourier-Transformation (FT) in ein Spektrum  $I(v)$  (Intensität als Funktion der Frequenz  $v$ ) umgerechnet werden:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(v) \cdot \cos(2\pi \cdot v \cdot x) dv \quad (2.1-1)$$

$$\stackrel{\text{FT}}{\Rightarrow} I(v) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cdot \exp(-2\pi \cdot x \cdot v \cdot i) dx$$

Gegenüber herkömmlichen, dispersiven Geräten bringt diese Methode wichtige Vorteile mit sich:

- I. Der **Multiplex- oder Fellgett-Vorteil** besteht darin, daß alle Frequenzen gleichzeitig am Detektor gemessen werden. Dadurch kann das Spektrum wesentlich schneller aufgezeichnet oder aber durch Summation mehrerer Spektren und Mittelung das Signal/Rausch-Verhältnis (SNR) erheblich verbessert werden.
- II. Da mit kreisförmigen Aperturen gearbeitet wird, welche einen wesentlich größeren Strahlungsdurchsatz als die Eintritts- und Austrittsspalte herkömmlicher Gittergeräte aufweisen, und die Auflösung allein über die optische Wegdifferenz der beiden Teilstrahlen (s.u.) bedingt ist, ergibt sich ein besserer SNR-Wert (**Jacquinot-Vorteil**).
- III. Der **Connes-Vorteil** ist bedingt durch den Einsatz eines HeNe-Lasers, der die Datenerfassung synchronisiert und eine interne Frequenzkalibrierung des Interferometers ermöglicht.

IV. Die nominell erreichbare Auflösung (RES) eines Interferometers wird allein durch die optische Wegdifferenz (OWD) bestimmt:  $OWD = 0,9 \cdot RES^{-1}$ . Aufgrund dessen sind mit Interferometern Auflösungen zu erreichen, die mit dispersiven Geräten nicht oder nur sehr schwierig zu realisieren sind.

Im Falle schwacher Absorber oder auch bei geringer Anzahl von IR-aktiven Spezies kommt dem SNR eine große Bedeutung zu. Es kann durch viele Parameter beeinflusst werden, welche aber auch dem Experimentator die Möglichkeit geben, durch geeignete Wahl den SNR-Wert zu optimieren (vgl. Gl. 2.1-2):

$$SNR = U_{\tilde{\nu}}(T) \cdot \theta \cdot \Delta\tilde{\nu} \cdot \sqrt{t} \cdot \xi \cdot D^* \cdot (A_D)^{-1/2}, \quad (2.1-2)$$

wobei  $U_{\tilde{\nu}}(T)$  die durch die Quelle gegebene spektrale Strahlungsdichte,  $\Delta\tilde{\nu}$  und  $t$  die vom Experimentator gewählte Auflösung bzw. Meßzeit,  $\xi$  die apparative Effizienz und  $\theta$  der durch die Apertur bestimmte Strahlungsdurchsatz des Interferometers darstellen und  $D^*$  und  $A_D$  die spezifische Detektivität bzw. die Fläche des Detektorelements sind.

Durch die Datenaufnahme bedingt, liegt kein kontinuierliches Interferogramm vor, sondern ein aus  $N$  Stützpunkten im Abstand  $\Delta x \approx n \cdot 0,632 \text{ nm}$  aufgebautes, nach einer endliche Anzahl von Punkten endendes Spektrum. Der Abstand ergibt sich aus der Wellenlänge des HeNe-Lasers, der in einem zum Hauptinterferometer gekoppelten Michelson-Interferometer ein cosinus-förmiges Interferogramm erzeugt, bei dessen Nulldurchgängen die Datenaufnahme getriggert ist. Die FT erfolgt daher diskret über insgesamt  $N$  Punkte und erzeugt ebensoviele Punkte im Spektrum:

$$I(k \cdot \Delta\tilde{\nu}) = \sum_{n=0}^{N-1} I(n \cdot \Delta x) \cdot e^{-\frac{2\pi i n k}{N}} \quad (2.1-3)$$

Durch eine Phasenkorrektur kann das komplexe Spektrum in ein reelles umgewandelt werden [45,48]. Es werden jedoch in der Regel noch weitere mathematische Operationen angewandt, um Artefakte im Spektrum, die durch Aufzeichnung eines diskreten und endlichen Interferogramms anstelle eines kontinuierlichen und unendlichen verursacht sind, zu vermeiden.

(i) Durch **Zerofilling** kann die Anzahl der  $N$  Stützpunkte im Spektrum erhöht werden; dies geschieht über das Anhängen von Nullen an das Ende des Interferogramms, ohne daß nach der FT die Linienform fehlerhaft verändert würde. Durch die Erhöhung der Stützpunkte wird der sog. "picket-fence-Effekt" vermindert, der zustande kommt, wenn eine scharfe Absorption genau zwischen zwei solcher Stützpunkte liegt.

(ii) Der Abbruch des gemessenen Interferogramms nach N Punkten führt im transformierten Spektrum zum Auftreten von Nebenbanden einer Absorptionslinie, entsprechend einer Faltung des Spektrums mit der Fouriertransformierten einer Rechteckfunktion (sinc-Funktion). Dieser Effekt kann durch Multiplikation des Interferogramms mit einer langsam gegen Null abfallenden Funktion vermindert werden (**Apodisation**). Die Apodisation hat allerdings einen Einfluß auf die nominelle Auflösung des Spektrums, was sich bei einer Messung an der Auflösungsgrenze in einer gegenüber der gewählten instrumentellen Auflösung zu beobachtenden Linienverbreiterung ausdrückt [48].

### 2.1.2. Informationsgehalt von IR-Spektren

Die aus den IR-Spektren von Adsorbaten an definierten Isolatoreinkristallflächen ableitbaren Informationen über das System seien im folgenden kurz vorgestellt:

#### *Frequenz maximaler Absorption.*

Aus dem Vergleich der Absorptionsfrequenz eines adsorbierten mit der des freien Moleküls in der Gasphase können Informationen über die Art der Bindung an die Oberfläche gewonnen werden. Im Modell des zweiatomigen harmonischen Oszillators sind die Absorptionsfrequenz  $\nu$ , die reduzierte Masse  $\mu$  und Kraftkonstante  $k$  über  $\nu = 1/2\pi \cdot \sqrt{k/\mu}$  miteinander verknüpft. Kleine Frequenzverschiebungen im Vergleich zur Gasphase lassen auf schwache Wechselwirkung des Moleküls mit der Oberfläche schließen, was i.a. bei Physisorption beobachtet wird. Eine deutlich größere Frequenzverschiebung, zumeist in Richtung niedrigerer Wellenzahlen ("Rotverschiebung"), wird für Chemisorbate beobachtet, was auf eine Schwächung der Bindung im Molekül schließen läßt. In diesem Zusammenhang sei jedoch auf die bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken beobachteten, erheblichen Frequenzverschiebungen hingewiesen. Es tritt eine starke Rotverschiebung auf, die mit einer extremen Verbreiterung der Absorptionslinien verbunden ist, obgleich solche Systeme aufgrund ihrer Adsorptionswärmen eher in den Bereich der Physisorption einzuordnen sind. Neben den zuvor aufgeführten müssen häufig auch belegungsabhängige Effekte der Absorptionsfrequenz berücksichtigt werden. Die Frequenzverschiebung kann in einen "statischen" und einen "dynamischen" Anteil zerlegt werden [50,51], wobei ersterer die belegungsabhängige Wechselwirkung mit dem Substrat und benachbarten Molekülen und

letzterer die Kopplung adsorbierter Moleküle über die Felder schwingender Dipole beschreibt. Die Trennung der beiden Anteile kann über Isotopomerenmischungen erfolgen; dabei ist die stark verdünnte Unterschlußkomponente bei identischer chemischer Umgebung von ihren Nachbarmolekülen schwingungsentkoppelt. Im Spektrum dieser Komponente wird lediglich die durch den statischen Anteil hervorgerufene Verschiebung, die sog. "Singletonfrequenz", beobachtet [52].

#### *Bandenzahl.*

Die Anzahl von Banden im IR-Spektrum eines hochgeordneten Adsorbats gibt einen Hinweis auf die Mindestanzahl energetisch oder auch translatorisch inäquivalenter Moleküle in der Adsorbatelementarzelle (AEZ). Im allgemeinen gilt, daß für  $m$  Moleküle in der AEZ auch  $m$  Absorptionen im Bereich einer in der Gasphase nicht entarteten Schwingung erwartet werden. Da nicht alle Schwingungen infrarotaktiv sein müssen oder auch eine nicht hinreichende Frequenzaufspaltung vorliegen kann, kann die Zahl der tatsächlich in der AEZ vorhandenen Moleküle jedoch größer sein.

Werden z.B. zwei Absorptionen beobachtet, so kann dies auf mindestens zwei unterschiedliche Moleküle in der AEZ zurückgeführt werden; einerseits kann die Aufspaltung durch zwei Moleküle verursacht werden, die an energetisch inäquivalente Adsorptionsplätze gebunden sind - die unterschiedlichen Adsorptionspotentiale der beiden Moleküle führen zu zwei verschiedenen Schwingungsfrequenzen; andererseits kann durch zwei energetisch äquivalente, aber translatorisch unterschiedliche Moleküle in der AEZ eine Aufspaltung als Folge der Kopplung ihrer Dipolfelder hervorgerufen werden - es kommt zum Auftreten einer In-Phase- und einer Außer-Phase-Schwingung mit unterschiedlichen Frequenzen. Dieser Effekt wird als "Korrelationsfeld-" oder auch "Davydov-Aufspaltung" bezeichnet [53,54].

#### *Halbwertsbreite und Linienform.*

Die Halbwertsbreite und Linienform von Absorptionen in einem Adsorbatsystem werden durch "homogene" oder "inhomogene" Verbreiterungsmechanismen beeinflusst. Die homogenen Verbreiterungsprozesse werden dabei in durch Energierelaxation (Dämpfung,  $T_1$ -Mechanismus) und Phasenrelaxation (Dephasing,  $T_2$ -Mechanismus) hervorgerufene eingeteilt; in guter Näherung sind resultierende Bandenprofile in beiden Fällen durch symmetrische Lorentzprofile zu beschreiben. Die Prozesse, welche zur Energierelaxation führen, lassen sich wiederum in strahlende und nicht-strahlende Prozesse aufteilen. Als strahlender  $T_1$ -Prozeß ist

die Fluoreszenz zu nennen, welche die "natürliche" Linienbreite des Schwingungsübergangs bestimmt. Nicht-strahlende Prozesse sind z.B. die Energieabgabe an Substratphononen, die Anregung von Adsorbatphononen und die Anregung von Elektronen-Loch-Paaren bei Metallen.

Während die  $T_1$ - und die inhomogenen Prozesse nicht oder nur wenig von der Temperatur abhängen, weisen die  $T_2$ -Prozesse eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit auf [55,56]. Sie können als Kopplung einer "inneren" Schwingung des Moleküls  $\nu_i$  mit einer "äußeren" Schwingung  $\nu_e$  gegen die Oberfläche verstanden werden, was zu einer Resonanzverschiebung führt. Die Anregung der äußeren Schwingung ändert die Frequenz der inneren Schwingung um  $\Delta\nu$  und bewirkt eine Störung der Phase von  $\nu_i$ . Die Folge ist eine Frequenzverschiebung und Verbreiterung der  $\nu_i$ -Absorption. Die Besetzung des ersten angeregten Schwingungszustandes von  $\nu_e$  erfolgt thermisch nach der Boltzmann-Verteilung. Für  $T \rightarrow 0$  K ist der  $T_2$ -Prozeß vernachlässigbar, der Dephasingmechanismus findet nicht statt; die Linienbreite wird durch die  $T_1$ -Prozesse und die inhomogene Verbreiterung bestimmt. Letztere sind z.B. auf Adsorption an oder in der Nähe von Defekten oder auch auf die Ausbildung unterschiedlich großer Domänen zurückzuführen. Das hieraus resultierende Linienprofil kann häufig durch eine Gauß-Funktion beschrieben werden.

### *Integrale Absorption.*

Die Absorption ( $\Delta I/I_0$ ) einer einzelnen, adsorbierten Molekülschicht ist gegeben durch:

$$A(\nu) = \frac{\Delta I(\nu)}{I_0(\nu)} = \frac{I_0(\nu) - I_1(\nu)}{I_0(\nu)} = \frac{\sigma(\nu) \cdot N}{F \cdot \cos \alpha}, \quad (2.1-4)$$

wobei  $I_0$  und  $I_1$  die Intensität von einfallendem bzw. austretendem Lichtstrahl,  $\sigma(\nu)$  den Absorptionsquerschnitt eines Moleküls,  $N/F$  die Zahl der an der Fläche  $F$  adsorbierten Moleküle darstellen und  $\alpha$  der Winkel zwischen Lichtstrahl und Oberflächennormalen ist [57,58]. Aus der Messung von  $A(\nu)$  ist demnach der Belegungsgrad der Oberfläche zugänglich. Für den Fall sehr vieler Absorberschichten geht die Gl. 2.1-4 in das Lambert-Beer'sche Gesetz der Volumenabsorption über. Für den Fall einer einzelnen, adsorbierten Molekülschicht muß die Orientierung der Moleküle relativ zur Oberfläche bzw. zum anregenden elektrischen Feld berücksichtigt werden, da der Absorptionsquerschnitt nicht mehr als isotrop angenommen werden kann. Ferner führen intermolekulare Wechselwirkungen der Moleküle (z.B. Schwingungskopplung, s.o.) zu einer nicht-linearen Beziehung zwischen Absorption und Belegung, d.h. Teilchenzahldichte, so daß über die Messung von

$A(\nu)$  die Bestimmung der Teilchenzahldichte eines Adsorbats ohne Kenntnis weiterer Größen nur bedingt erfolgen kann. Bei konstanter Zahl adsorbierter Moleküle ist die maximale Absorption eine Funktion der Linienform. Sie wird durch Präparationsbedingungen, die Defektdichte der Oberfläche, die gewählte Spektrometerauflösung und intermolekulare Wechselwirkungen beeinflusst; daher ist für praktische Anwendungen die integrale Absorption  $A_{\text{int}}$  die geeignetere Meßgröße zur Bestimmung von Belegungsgraden oder auch Wirkungsquerschnitten.

### *Polarisationsabhängigkeit.*

Aus der Polarisationsabhängigkeit der IR-Absorptionen an Isolatoroberflächen adsorbierter Moleküle lassen sich Molekülorientierungen relativ zur Substratoberfläche ermitteln. "Fermi's Goldene Regel" beschreibt die Wahrscheinlichkeit  $W$  einer Lichtabsorption, welche aus einem Zustand  $n$  in den Zustand  $m$  erfolgt, durch:

$$W = \frac{8\pi^3}{h^2} \left| \langle m | \vec{E} \cdot \vec{\mu} | n \rangle \right|^2 \cdot \delta(\nu - \nu_0), \quad (2.1-5)$$

wobei  $\vec{E}$  und  $\vec{\mu}$  den Vektoren des elektrischen Feldes sowie des Übergangsdipolmomentes entsprechen und  $\delta(\nu - \nu_0)$  die Zustandsdichte bei der Frequenz des Überganges darstellt.

Die Absorption  $A$  ist proportional dem Skalarprodukt aus Vektor des elektrischen Feldes und Übergangsdipolmomentes, welche einen Winkel  $\beta$  einschließen:

$$A \propto |\vec{E} \cdot \vec{\mu}|^2 = |\vec{E}|^2 \cdot |\vec{\mu}|^2 \cdot \cos\beta. \quad (2.1-6)$$

Bei nicht senkrechtem Einfall des linear polarisierten Lichts auf eine ebene Oberfläche kann der elektrische Feldvektor z.B. parallel zur Einfallsebene des eingestrahnten Lichts (p-Polarisation) oder senkrecht dazu (s-Polarisation) orientiert sein. Hieraus ergibt sich, daß bei einem senkrecht zur Oberfläche orientierten Dipol keine Absorption bei s-Polarisation zu erwarten wäre. Nach [59] ist für die integrale Absorption quantitativ abgeleitet worden:

$$\begin{aligned} A &= 4\pi^3 \cdot \tilde{\nu}_0^2 \cdot \frac{2|\vec{\mu}|^2}{hc\tilde{\nu}_0} \cdot G \cdot \frac{N}{F \cdot \cos\alpha} \\ &= 4\pi^3 \cdot \tilde{\nu}_0^2 \cdot \alpha_v \cdot G \cdot \frac{N}{F \cdot \cos\alpha} \quad , \\ &= \sigma_{\text{int}} \cdot G \cdot \frac{N}{F \cdot \cos\alpha} \end{aligned} \quad (2.1-7)$$

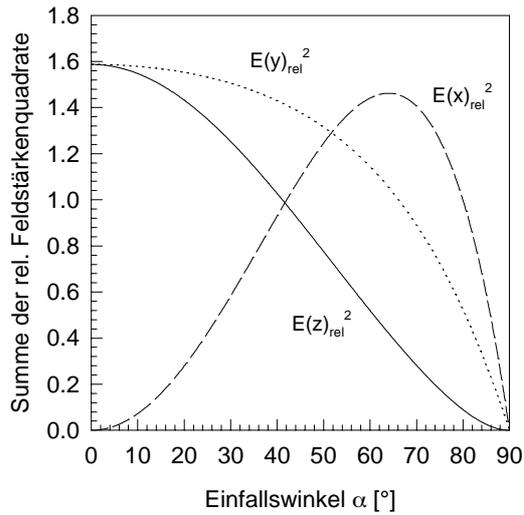


Abb. 2.1.1: Summe der relativen Feldstärkenquadrate an Vorder- und Rückseite eines NaCl-Kristalls als Funktion des Einfallswinkels bei  $2000 \text{ cm}^{-1}$  ( $n = 1,52$ ).

wobei  $\alpha_v$  die Schwingungspolarisierbarkeit und  $\sigma_{\text{int}}$  den integralen Absorptionsquerschnitt darstellen.  $G$  ist ein Faktor, der die Orientierung des Dipolmoments zum elektrischen Feld und die relative Stärke des Feldes an der Oberfläche berücksichtigt.

Die elektrischen Feldstärken an einer Oberfläche im Vakuum können mit Hilfe der Fresnel-Gleichungen berechnet werden [60,61]. Sie sind lediglich vom Brechungsindex  $n$  des Substrats, von der Polarisierung und dem Einfallswinkel des Lichtes relativ zur Oberflächennormalen abhängig; entsprechende Gleichungen

finden sich in [61,62]. In Abb. 2.1.1 sind für NaCl die Summen der relativen Feldstärkenquadrate bei Transmissionsgeometrie an Vorder- und Rückseite des Kristalls für eine Frequenz von  $2000 \text{ cm}^{-1}$  als Funktion des Einfallswinkels dargestellt. Der Abb. 2.1.1 kann entnommen werden, daß im Bereich zwischen  $45^\circ$  und  $55^\circ$  für alle drei Raumrichtungen eine vergleichbare Stärke der Felder und damit Möglichkeit der Schwingungsanregung vorliegt. Daher wurden in dieser Arbeit die Experimente bei einem Einfallswinkel von  $50^\circ$  realisiert.

Die  $C_{4v}$ -Symmetrie der Oberfläche eines kubischen Gitters, wie es für NaCl gegeben ist, läßt für die Adsorption eines Moleküls im Mittel keine bevorzugte Orientierung entlang der x- oder y-Richtung erwarten, so daß sich für Infrarotabsorptionen keine azimuthale Abhängigkeit ergibt. Wird diese Gleichverteilung angenommen und werden die Feldstärken an der Oberfläche berücksichtigt, so konnten Kampshoff und Kühnemuth zeigen, daß das Verhältnis der integralen Absorptionen bei s- und bei p-Polarisation  $A_s/A_p$  für einen gegebenen Einfallswinkel berechnet werden kann [62,63]:

$$\frac{A_s}{A_p} = \frac{(1+Q) \cdot \cos^2 \vartheta}{2 \cdot (1+Q \cdot n^2) \cdot \left( \sin^2 \alpha \cdot \sin^2 \vartheta + \frac{Q}{2} \cdot \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \vartheta \right)} \quad (2.1-8)$$

$$Q = \frac{\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}}{n^2 \cdot \cos \alpha}$$

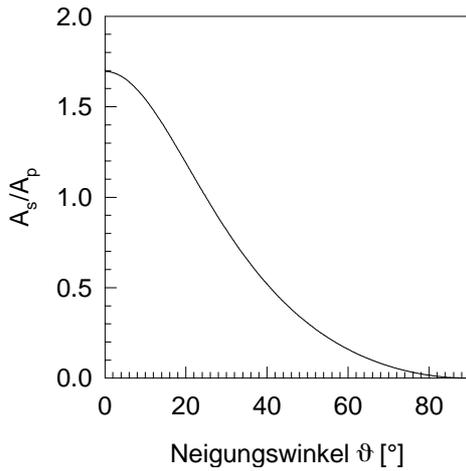


Abb. 2.1.2: Berechnetes Absorptionsverhältnis  $A_s/A_p$  als Funktion des Neigungswinkels des Übergangsdipolmomentes ( $\alpha = 50^\circ$ , NaCl,  $n = 1,52$ ).

Die Bestimmung von  $A_s/A_p$  aus dem Experiment erlaubt also die Ermittlung des Neigungswinkels  $\vartheta$  eines Dipols relativ zur Oberflächennormalen. Abb. 2.1.2 zeigt den berechneten Verlauf von  $A_s/A_p$  als Funktion von  $\vartheta$  für einen NaCl-Kristall bei Vorder- und Rückseitenbelegung ( $\alpha = 50^\circ$ ,  $n = 1,52$  ( $2000 \text{ cm}^{-1}$ )).

### Reflexions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie.

Für die in RAIRS zu beobachtende Reflektivitätsänderung  $\Delta R/R_0$ , also den absorbierenden Anteil des Lichtes in Abhängigkeit der Wellenzahl, erhält man nach [58]:

$$\Delta R / R_0 = 8\pi^2 \tilde{\nu}_0 \cdot \frac{G \cdot N}{F \cdot \cos \alpha} \cdot \text{Im}[\alpha(\tilde{\nu})], \quad (2.1-9)$$

wobei  $\alpha(\tilde{\nu})$  die lokale Polarisierbarkeit darstellt, welche sich in einen elektronischen und einen Schwingungsanteil zerlegen läßt; der elektronische Anteil  $\alpha_e$  ist im Bereich des IR praktisch unabhängig von der Wellenzahl

$$\alpha(\tilde{\nu}) = \alpha_e + \alpha_v = \alpha_e + \frac{1}{4\pi^2 c^2} \cdot \frac{e'^2 / m'}{\tilde{\nu}_0^2 - \tilde{\nu} - i\Gamma' \tilde{\nu}} \quad (2.1-10)$$

mit  $\Gamma' = \Gamma/2\pi c$  ( $\Gamma$  stellt die Dämpfungskonstante im klassischen Modell des Lorentz-Oszillators dar);  $e'$  und  $m'$  sind die effektive Ladung bzw. Masse des Oszillators. Die Schwingungspolarisierbarkeit  $\alpha_v$  und der Absorptionsquerschnitt sind nach

$$\sigma(\tilde{\nu}_0) = 8\pi \frac{\tilde{\nu}_0^2}{\Delta\tilde{\nu}} \alpha_v \quad (2.1-11)$$

miteinander verknüpft [64], wobei  $\Delta\tilde{\nu}$  die Halbwertsbreite der gemessenen IR-Absorption darstellt. Im Falle externer Reflexion an Halbleitern finden sich bei Chabal Ausdrücke für  $\Delta R / R_0$  in Abhängigkeit des Polarisationswinkels [58].

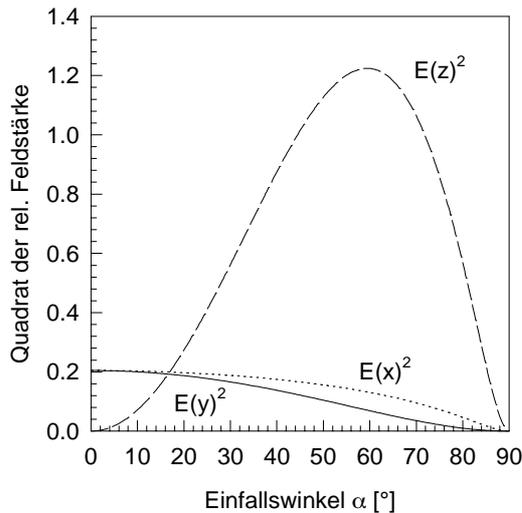


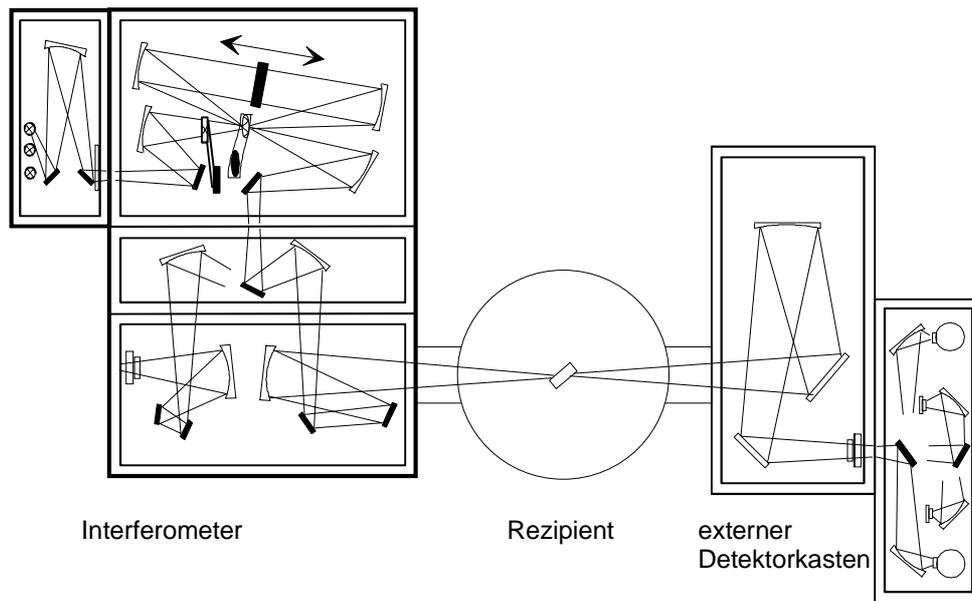
Abb. 2.1.3: Relative Feldstärkenquadrate an der Vorderseite eines Si-Kristalls als Funktion des Einfallswinkels bei  $2000\text{ cm}^{-1}$  ( $n = 3,426$ ).

Analog zum NaCl-Substrat lassen sich auch für Si die relativen Feldstärken an der Oberfläche mit Hilfe der Fresnelgleichungen berechnen, was in Abb. 2.1.3 veranschaulicht wird. Es ist zu erkennen, daß die relativen Feldstärkenquadrate mit größerem  $\alpha$  sehr klein werden. Ebenfalls mittels der Fresnelgleichungen kann der Reflexions- und der Transmissionsgrad von Si als Funktion von  $\alpha$  berechnet werden (siehe hierzu Kap. 3.4., Abb. 3.4.1). Hier zeigt sich, daß gerade für streifenden Einfall ( $\alpha > 80^\circ$ ) der Reflexionsgrad stark anwächst. Aufgrund dessen ist im Experiment mit einem Einfallswinkel von  $85^\circ$  ein Kompromiß angestrebt worden; es wird allerdings in s-Polarisation nur eine sehr geringe Absorption erwartet. Trotz der geringen Empfindlichkeit bzw. des ungünstigen SNR bei lediglich einmaliger äußerer Reflexion demonstrierten in neuerer Zeit erschienene Veröffentlichungen die gute Anwendbarkeit von RAIRS an Si-Oberflächen; so konnte die schichtweise Abscheidung von Siliziumnitrid verfolgt, die Oberflächenbeschaffenheit bei verschiedenen Reinigungsprozeduren kontrolliert und eine Reihe von Adsorbaten an Si-Oberflächen charakterisiert werden [65-69].

### 2.1.3. Experimentelles

In der vorliegenden Arbeit wurden Adsorbate an NaCl(100)- und Si(111)-Substraten untersucht. Dabei wurde am NaCl-Substrat in Transmissionsgeometrie (Polarisations-Fourier-Transform-IR-Spektroskopie, PIRS) und am Si-Substrat in Reflexionsgeometrie (Reflexions-Absorptions-IR-Spektroskopie, RAIRS) gemessen. Zur Durchführung der Experimente standen zwei evakuierbare FTIR-Spektrometer der Firma Bruker zur Verfügung: ein IFS 113v und ein IFS 120 HR. Eine detaillierte Beschreibung der Geräte und der verfügbaren optischen und elektronischen Komponenten ist u.a. in der Arbeit von Wetter zu finden [70]. Im folgenden sollen daher nur die für diese Arbeit relevanten Punkte angesprochen werden.

## IR-Messung in Transmissionsgeometrie



## IR-Messung in Reflexionsgeometrie

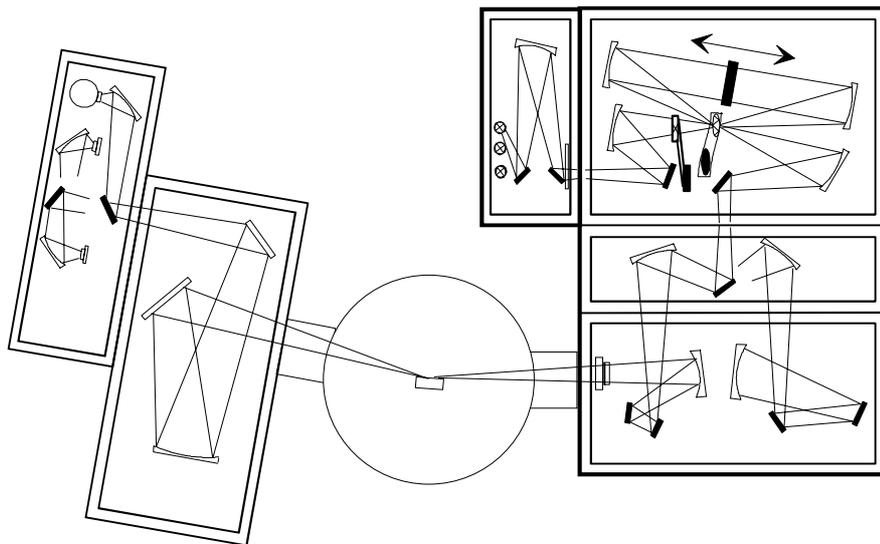


Abb. 2.1.4: Experimenteller optischer Aufbau mit FTIR-Spektrometer (Bruker 113v), Rezipient und externem Detektorkasten, dargestellt für Transmissions- und Reflexionsgeometrie. Es ist jeweils der Strahlengang dargestellt.

Die experimentelle Realisierung der PIRS- und RAIRS-Messungen ist am Beispiel des Bruker IFS 113v in der Abb. 2.1.4 schematisch dargestellt (Einfallswinkel der IR-Strahlung von  $50^\circ$  bzw.  $85^\circ$  relativ zur Probenormalen). Beide Interferometer sind gegenüber ihren "Standardausführungen" dahingehend modifiziert, daß Systeme mit Hilfe der IR-Spektroskopie charakterisiert werden können, welche sich "außerhalb" des Interferometergehäuses befinden. Dies gelingt mittels einer modulare Umlenkoptik nach Heidberg, Hoge und Warskulat, die sich in der eigentlichen Probenkammer befindet [64]. Der IR-Strahl wird durch sie aus dem

Hauptgerät ausgekoppelt und gelangt durch IR-durchlässige Fenster in den mit vakuumdichten Übergangsstücken adaptierten UHV-Rezipienten. Hier transmittiert der Strahl den Kristall bzw. wird von diesem reflektiert und wird schließlich in eine externe Kammer gelenkt und dort detektiert. Der (theoretische) Abbildungsmaßstab der Transferoptiken beträgt beim IFS 113v etwa 1:1,5 und beim IFS 120 HR 1:1,67, d.h. eine Quellenapertur von 5 mm Durchmesser hat auf der Probe einen von 7,5 (8,35) mm [70]. Beide Spektrometer sind mit schrittmotorgesteuerten, drehbaren Polarisatoreinheiten ausgerüstet, mit denen die Polarisationssebene des Lichtes zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$  variiert werden kann.

#### *Bruker IFS 113v.*

Das Bruker IFS 113v ist ein Interferometer vom Genzel-Typ, das sich in der Bauweise vom Michelson-Typ u.a. darin unterscheidet, daß der sich bewegende Spiegel auf der Vorder- und der Rückseite vom Licht getroffen wird und damit das Verhältnis von optischer zu mechanischer Wegdifferenz vier beträgt (beim Michelson-Interferometer zwei). Außerdem ist der Lichtstrahl auf den Strahlenteiler fokussiert, was aufgrund der damit erreichbaren kompakten Ausführung das Unterbringen verschiedener Strahlenteiler auf einem Wechselrad und automatisches Wechseln im Vakuum ermöglicht. Das Hauptgerät kann nur bis zu einem Druck von etwa 5 mbar evakuiert werden, da der bewegliche Spiegel (Scanner) auf einem Stickstoffpolster läuft, was allerdings gegenüber einer mechanischen Lagerung eine ruhigere Spiegelbewegung ermöglicht (die externe Detektorkammer kann bis zu  $< 10^{-2}$  mbar evakuiert werden). Die maximale nominelle Auflösung des Spektrometers beträgt ca.  $0,03 \text{ cm}^{-1}$ . Als Frequenzstandard dient ein in den Strahlengang eingekoppelter HeNe-Laser. Den Startpunkt der Datenerfassung setzt das Interferogramm einer Weißlichtquelle. Die Datenerfassung und -verarbeitung erfolgt mit einem von der Firma Bruker gebauten Mikrocomputer Aspect 3000, dem Betriebssystem ADAKOS und der multitaskingfähigen Software ATS.

#### *Bruker IFS 120 HR.*

Das Bruker IFS 120 HR ist ein Interferometer vom Michelson-Typ. Mit einer maximalen Auslenkung des beweglichen Spiegels von 3,85 m kann eine nominelle Auflösung von bis zu  $< 0,002 \text{ cm}^{-1}$  erreicht werden. Durch Verwendung einer rein mechanischen Scannerlagerung ist es möglich, das Gerät bis zu  $< 1 \cdot 10^{-2}$  mbar zu evakuieren. Für zeitintensive, hochauflösende Messungen kann die Datenaufnahme in Vorwärts- und Rückwärtsbewegung des Scanners erfolgen, um die Meßzeit zu reduzieren. Als Frequenzstandard dient ein in den

Strahlengang eingekoppelter, frequenzstabilisierter HeNe-Laser. Der Startpunkt der Datenaufnahme wird nicht wie beim IFS 113v durch ein zusätzliches Weißlichtinterferogramm, sondern durch eine definierte Anzahl von Nulldurchgängen des HeNe-Lasers von einem ortsfesten Startpunkt aus gesetzt. Die Datenerfassung und -verarbeitung wird mit einem Personal Computer, dem Betriebssystem OS/2 und der Meßsoftware Opus der Firma Bruker durchgeführt.

Für beide Interferometer stehen verschiedene Strahlungsquellen (SiC-Stab, Wolfram- und Halogenlampe) zur Verfügung, die den nahen bis fernen IR-Bereich abdecken. Für die verschiedenen Meßbereiche sind entsprechende Strahlteiler (z.B. Si/CaF<sub>2</sub>, Ge/KBr), Detektoren (z.B. InSb, MCT, Bolometer) und optische Filter vorhanden. Wesentliche Parameter für Aufnahme und Berechnung der in dieser Arbeit präsentierten Spektren werden zusammen mit den Ergebnissen aufgeführt. Eine Übersicht der zumeist verwendeten Einstellungen gibt Tabelle 2.1.1.

Tabelle 2.1.1: Meßparameter für die IR-Experimente.

Parameter	IFS113v	IFS120 HR
Strahlenquelle	Globar (SiC-Stab)	Globar
Strahlteiler	Ge/KBr	Si/CaF <sub>2</sub> (Ge/KBr)
Detektor	DTGS, MCT, InSb (Judson)	MCT, InSb (Fa. Judson)
optische/digitale Filter	nicht verwendet	nicht verwendet
Apertur	2, 5 und 3,8 mm	2,5 bis 6,3 mm
Polarisator	KRS-5-Substrat	BaF <sub>2</sub> -Substrat
Einfallswinkel	50° (PIRS) und 85° (RAIRS)	50°
Auflösung (RES)	0,11 bis 2,0 cm <sup>-1</sup>	0,2 bis 0,5 cm <sup>-1</sup>
Apodisationsfunktion (APF)	Blackman-Harris 4-Term (B4)	Blackman-Harris 4-Term
Zerofilling-Faktor	2 und 4	2 und 4
Anzahl der Scans	var. (60 bis 600)	var. (50 bis 500)
Gainswitchverstärkung	an	an
Elektronische Filter	var. (angepaßt an Wellenzahlbereich des Einkanalspektrums, Auflösung und Spiegelgeschwindigkeit)	
Vorverstärkerstufe		0 und 1

#### *Spektrenaufnahme und Aufarbeitung.*

Die Spektrenaufnahme erfolgte, indem zunächst ein Sample-Spektrum der unbelegten Probe (Referenz) bei Meßtemperatur aufgenommen wurde. Nach oder auch während der Gaszugabe erfolgte bei (teilweise) bedeckter Probe die Aufnahme einer Sample-Spektren-Serie. Die

erhaltenen Interferogramme wurden durch FT in Einkanalspektren umgewandelt; Transmissions- bzw. Reflexionsspektren wurden durch Division der Sample-Einkanalspektren durch das zuvor aufgenommene Referenz-Einkanalspektrum erhalten. In einer Meßserie erfolgte die Spektrenaufnahme abwechselnd bei p- und s-polarisierter Strahlung.

In den Spektren auftretende Wellen unterschiedlicher Länge waren häufig auf elektronische oder optische Störungen im Interferogramm zurückzuführen; durch Herausschneiden dieser Störung ("straight-line-generation") und erneute Berechnung der Einkanalspektren mit den nun "korrigierten" Interferogrammen waren die Wellen in der Regel zu eliminieren. Daneben ist für alle gemessenen Transmissions- und Reflexionsspektren eine Basislinienkorrektur durchgeführt worden, da Instabilitäten z.B. der Optik und des Detektors zu einer Abweichung von der Grundlinie 100 % Transmission bzw. Reflexion führten.

## 2.2. Beugung langsamer Elektronen (LEED)

In diesem Abschnitt soll kurz die Meßmethode der Beugung langsamer Elektronen (LEED: Low Energy Electron Diffraction) vorgestellt werden. Bezüglich einer detaillierteren Einführung in diese Untersuchungsmethode sei an weiterführende Literatur wie z.B. [71,72] verwiesen. Spezielle Aspekte der in dieser Arbeit verwendeten SPA-LEED-Methode (Spot Profile Analysis of LEED) werden von Henzler et al. in [73-75] diskutiert.

### 2.2.1. Physikalisches Prinzip

Die experimentelle Bestätigung der von de Broglie 1924 gefundenen Beziehung, in welcher die Wellenlänge  $\lambda$  eines Materieteilchens über die Planck'sche Konstante  $h$  mit seinem Impuls  $p$  verknüpft wird ( $\lambda = h \cdot p^{-1}$ ), gelang Davisson und Germer im Jahr 1927 anhand der Beugung von Elektronen an Nickeloberflächen. Nutzt man zur Beugung langsame Elektronen (Beschleunigungsspannung  $U < 500$  V), so liegt deren Wellenlänge in der Größenordnung von Gitterkonstanten kristalliner Materialien. Die Elektronen werden an den Atomkernen der untersuchten Materialien gebeugt; aufgrund dessen besitzen sie eine gewisse Eindringtiefe ins Volumen des Festkörpers. Nach Seah et al. folgt diese als Funktion der Energie für zahlreiche Materialien der sogenannten "Universalkurve". Bei Energien zwischen 10 und 500 eV beträgt

sie 5 bis 30 Å [76], ein Minimum von einigen Å wird zwischen 50 und 100 eV gefunden, so daß der ganze Vorgang als sehr oberflächenempfindlich anzusehen ist.

Das Muster der an einem periodischen 2D-Gitter gebeugten Elektronen läßt sich als Überlagerung der von den Streuzentren ausgehenden Kugelwellen verstehen. Nur in bestimmten Richtungen kann eine Beugungsintensität beobachtet werden (konstruktive Interferenz von einfallendem und reflektiertem Strahl); aufgrund der Periodizität in zwei Richtungen müssen zwei Lauebedingungen erfüllt werden. Bei festgelegtem Wellenvektor mit dem Betrag  $k_0$  der einfallenden Strahlung, d.h. bei monochromatischer Strahlung mit der Wellenlänge  $\lambda_0$  und  $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ , sind die beiden Streuwinkel festgelegt. Es wird ein Punktmuster als Beugungsbild erhalten; jeder Punkt erhält zwei Indizes  $(h\ k)$  gemäß den Indizes der zugehörigen Beugungskegel.

Die Oberflächenstrukturen kristalliner Festkörper lassen aufgrund ihrer Symmetrieeigenschaften nur fünf verschiedene zweidimensionale Bravais-Netze zu: schiefwinklig, rechteckig, zentriert rechteckig, quadratisch und hexagonal. Die Kombination der fünf Bravais-Gitter mit den zehn möglichen Punktgruppen führt zu insgesamt siebzehn zweidimensionalen Raumgruppen. Die periodische Anordnung eines Adsorbats mit den Gittervektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  der Überstruktur kann relativ zum Substrat mit den Gittervektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  mittels der Matrixmethode von Park und Madden [77] beschrieben werden:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= m_{11} \cdot \vec{a}_1 + m_{12} \cdot \vec{a}_2 \\ \vec{b}_2 &= m_{21} \cdot \vec{a}_1 + m_{22} \cdot \vec{a}_2 \end{aligned} \quad (2.2-1)$$

oder in Matrixschreibweise:

$$\vec{b} = M \cdot \vec{a}, \quad (2.2-2)$$

wobei die vier Koeffizienten  $m_{ij}$  die Matrix  $M$  bilden. Da  $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$  die Fläche der Substratelementarzelle ist, entspricht die Determinante  $\det(M)$  dem Verhältnis der Flächen der beiden Gitter; man erhält eine einfache Einordnungsmöglichkeit des Adsorbattgitters:

⇒  $\det(M)$  ist eine ganze Zahl (ebenso wie alle Matrixelemente). Es liegt ein kommensurables Gitter vor, in dem das Adsorbat die gleiche Translationssymmetrie wie die Substratoberfläche hat.

⇒  $\det(M)$  ist rational (mindestens ein  $m_{ij}$  rational). Die Struktur ist zwar kommensurabel, aber mindestens einer der Gittervektoren endet nicht auf einem dem Ursprung äquivalenten Substratatom. Nach einem ganzzahligen Vielfachen dieses Gittervektors sind Substratgitter und Überstruktur wieder koinzident (Koinzidenzgitter).

$\Rightarrow \det(M)$  ist irrational. Substrat- und Adsorbattgitter weisen keine gemeinsamen Periodizitäten auf. Es liegt eine inkommensurable Überstruktur vor.

Entsprechend den Gln. 2.2-1 und 2.2-2 gelten analoge Beziehungen für das Beugungsbild im reziproken Raum:

$$\begin{aligned} b_1^* &= m_{11}^* \cdot a_1^* + m_{12}^* \cdot a_2^* \\ b_2^* &= m_{21}^* \cdot a_1^* + m_{22}^* \cdot a_2^* \end{aligned} \quad (2.2-3)$$

mit den reziproken Gittervektoren des Substrates  $\vec{a}_1^*$  und  $\vec{a}_2^*$  sowie den des Adsorbats  $\vec{b}_1^*$  und  $\vec{b}_2^*$ . Berücksichtigt man, daß die Matrix  $M^*$  die Transponierte von  $M$  ist, kann durch Ausmessen der Koeffizienten  $m_{ij}^*$  im Beugungsbild die  $m_{ij}$  des realen Gitters und somit die Überstruktur ermittelt werden.

Für den Fall unendlich ausgedehnter Oberflächen sind die Beugungsreflexe einer monochromatischen, ebenen Elektronenwelle beliebig scharf. Die jedoch tatsächlich beobachtete Breite der Reflexe sind auf Beiträge des Gerätes und der Oberfläche zurückzuführen [72]. Dabei ist die sogenannte Transferweite  $t_w$  von großer Bedeutung für das Auflösungsvermögen eines LEED-Systems. Ist  $t_w$  deutlich geringer als die durchschnittliche Domänengröße des Adsorbats, so wird Interferenz über Domänengrenzen hinweg unbedeutend. Das beobachtete Beugungsbild ist in diesem Fall eine inkohärente Summation über die verschiedenen Beugungsbilder der einzelnen Domänen; die Breite der Reflexe ist unabhängig von der Domänengröße. Ist diese jedoch kleiner als  $t_w$ , so wird aufgrund der Beugung am endlichen Gitter eine Reflexverbreiterung beobachtet. Zusätzlich kommt es noch zu Interferenzen der an verschiedenen Domänen gebeugten Elektronenwellen. Die Transferweite  $t_w$  kann experimentell abgeschätzt werden, wenn eine "ideale" Oberfläche mit einer Periodizität über Bereiche  $\gg t_w$  vorliegt. Beim konventionellen LEED liegt  $t_w$  in der Größenordnung von 5 - 20 nm; für das in dieser Arbeit verwendete SPA-LEED werden Transferweiten von um 100 nm angegeben [75,78].

Liegen Oberflächendefekte in Form von zufällig verteilten Stufen vor, so wird bei Variation der Elektronenwellenlänge ein periodisches Alternieren der Halbwertsbreite der Beugungsreflexe beobachtet; dies ist Folge abwechselnder Inphase- und Gegenphasestreuung: im ersten Fall beträgt der Gangunterschied zwischen zwei an benachbarten, durch eine Stufe getrennten Terrassen gebeugten Elektronenstrahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ( $n \cdot \lambda$ ), im zweiten ein halbzahliges  $((n + \frac{1}{2}) \cdot \lambda)$ . Bei der Gegenphasestreuung haben die geordneten

Bereiche, welche das Beugungsbild verursachen, daher nur Terrassengröße, die Reflexe sind dementsprechend verbreitert. In diesem Zusammenhang soll die Streuphase  $S$  eingeführt werden; aus dem Experiment sind die Elektronenenergie  $E$  und die Phasenverschiebung  $\Delta$  bekannt. Analog dem Ansatz zur Herleitung der Bragg-Bedingungen kann die Phasenverschiebung, die durch eine Stufe an der Oberfläche hervorgerufen wird, als

$$\Delta = 2 \cdot d \cdot \cos \theta \quad (2.2-4)$$

beschrieben werden. Hierbei ist  $d$  die Stufenhöhe und  $\theta$  der Einfallswinkel des Elektronenstrahls. Über die de Broglie-Wellenlänge der Elektronen  $\lambda_E = h \cdot (2mE)^{-1/2}$  wird die Streuphase definiert:

$$S \equiv \Delta / \lambda_E \quad (2.2-5)$$

$S$  beschreibt die Phasenverschiebung an Stufen in Bruchteilen der Elektronenwellenlänge. Bei ganzzahliger Streuphase tritt konstruktive, bei halbzahliger destruktive Interferenz an der Stufe auf. Mit den Gln. 2.2-4 und 2.2-5 erhält man nach  $E$  aufgelöst:

$$E = \frac{(\pi \cdot \hbar)^2}{2 \cdot m \cdot d^2 \cos^2 \theta} S^2 = 37,6 \cdot \frac{S^2}{d^2 \cos^2 \theta} \quad (2.2-6)$$

Mit Hilfe dieser Beziehung lassen sich für das in Abb. 2.2.1 gezeigte SPA-LEED-System und eine Si(111)-Fläche mit einer Stufenhöhe von  $d = 0,543 / \sqrt[3]{3}$  nm geeignete Elektronenenergien ermitteln; so erhält man für  $S = 5,5$  eine Elektronenenergie von 81 eV und für  $S = 6$  eine von 96 eV.

### 2.2.2. Experimentelles

#### *LEED an Isolatoren.*

In einer Reihe von Arbeiten gelang es, an Isolatoreinkristalloberflächen, wie NaCl(100) und MgO(100), nicht nur die Struktur der Substratoberfläche mittels LEED zu beobachten, sondern auch die Translationssymmetrie einer Reihe von Adsorbaten zu ermitteln [14,20,70,79]. Bei Anwendung dieser Untersuchungsmethode auf nichtleitende Substrate besteht jedoch prinzipiell das Problem der elektrischen Aufladung. Die einfallenden Elektronen können nicht wie bei elektrisch leitenden Substraten abfließen; vielmehr werden sie zum Teil eingefangen oder können Sekundärelektronen erzeugen, was zu einer negativen bzw. positiven Effektivladung an der Oberfläche führen kann. Im ersten Fall, der für NaCl bei Elektronenenergie unterhalb von ca. 50 eV liegt [79], wird das Beugungsbild diffus (der

Elektronenstrahl wird defokussiert) oder ist von schwacher Intensität (die Elektronen erreichen die Oberfläche nicht mehr). Im Bereich positiver Aufladung, der bei Energien oberhalb von ca. 50 eV bis zu einigen hundert eV vorliegt, wird der eintreffende Elektronenstrahl angezogen und seine Energie erhöht. Im Grenzfall resultiert eine stationäre Aufladung, welche ein stabiles Beugungsbild zur Folge hat [79].

### SPA-LEED.

Der schematische Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten SPA-LEED-Systems der Firma Leybold ist in Abb. 2.2.1 gezeigt. Im Unterschied zu konventionellen optischen Systemen, bei denen das Beugungsbild direkt auf einem Fluoreszenzschirm dargestellt wird, werden die gebeugten Elektronen durch zwei Oktopole über ein feststehendes, hochempfindliches Channeltron gescannt, was die quantitative Intensitätsauswertung von z.B. Reflexprofilen erlaubt. Für die Untersuchung an Isolatoren bringt diese Methode den durch die große Verstärkung des Channeltrons bedingten, erheblichen Vorteil kleiner Primärströme an der Isolatoreinkristallobfläche (< 200 pA).

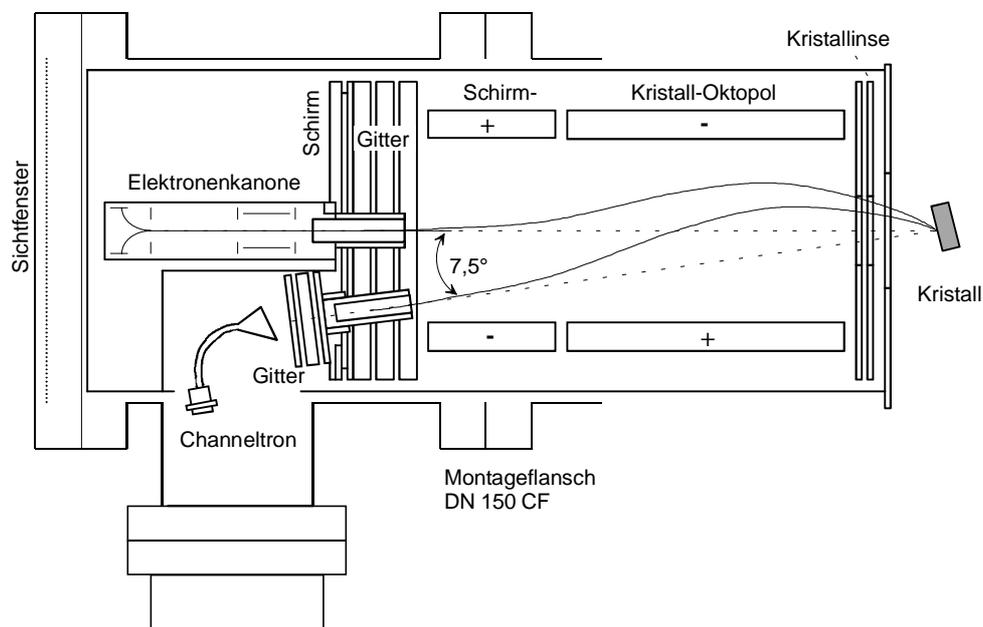


Abb. 2.2.1: Schematische Darstellung des verwendeten SPA-LEED-Systems [78].

Die aus einem beheizten Wolframfilament emittierten Elektronen werden zunächst durch einen Extraktor in Richtung Anode fokussiert; Extraktor und Anode bilden mit einem weiteren Linsenelement das Linsensystem "Focus 1". Nach Verlassen der Elektronenkanone

wird der Strahl durch zwei hintereinander geschaltete Oktopolsysteme abgelenkt; durch Variation der Ablenkspannung fällt der Strahl unter verschiedenen Einfallswinkeln auf die Substratoberfläche. Die an der Oberfläche gebeugten Elektronen unterliegen ebenfalls der Ablenkung durch das Feld des Oktopols; nur solche, die einen Winkel von  $7,5^\circ$  mit dem Primärstrahl einschließen, werden auf die Eintrittsöffnung des Channeltrons abgebildet. Der Elektronenstrahl ist auf diese durch das Linsensystem "Focus 1" und die Kristalllinse ("Focus 2") fokussiert, um so maximale Auflösung zu erreichen. Ein Repeller vor dem Channeltron verhindert, daß inelastisch gestreute Elektronen detektiert werden.

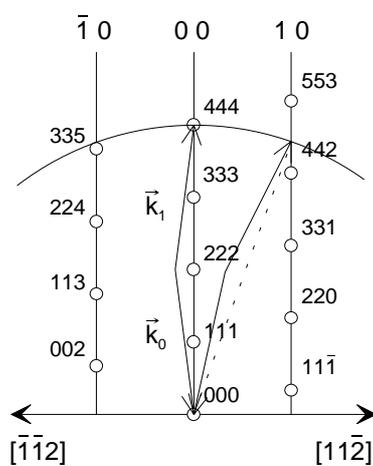


Abb. 2.2.2: Modifizierte Ewaldkonstruktion für das SPA-LEED-System; hier für eine (111)-Fläche gezeigt.

Gegenüber der vom konventionellen LEED her bekannten Ewald-Konstruktion zweidimensionaler Beugungsbilder muß für das SPA-LEED-System eine entsprechende Modifikation vorgenommen werden, wie in Abb. 2.2.2 für eine (111)-Fläche dargestellt ist. Die Ewald-Kugel wird bei konstantem Betrag des Streuvektors  $|\vec{K}| = |\vec{k}_1 - \vec{k}_0|$  um einen Punkt auf der (0 0)-Gitterstange rotiert. Der Streuvektor der Elektronen, die das Channeltron erreichen, kreuzt nacheinander die Gitterstangen, gleichbedeutend mit einer Bewegung des Beugungsbildes bzw. des reziproken Raumes über den ortsfesten Detektor.

Das SPA-LEED-Gerät verfügt außerdem über einen Fluoreszenzschirm, mit dem es bei abgeschalteten Spannungen an den Oktopolen und bis in den  $\mu\text{A}$ -Bereich erhöhtem Primärstrom auch als optisches LEED betrieben werden kann. Von dieser Möglichkeit wurde in dieser Arbeit jedoch kein Gebrauch gemacht. Der Primärelektronenstrom konnte mit Hilfe eines Testdatenblatts abgeschätzt werden; er liegt bei einem Heizstrom des Filamentes von 2,25 A bei etwa 80 pA [79]. Die Steuerung des SPA-LEED und die Datenerfassung erfolgte über einen Personalcomputer mit Erweiterungskarten für Digital-Analog-Wandlung und Impulzzählung. Die Meßsoftware erlaubte die Aufnahme von 2D- und 1D-Scans mit variabler Auflösung, Ausschnittgröße und Meßzeit. Es wurde typischerweise bei maximal möglicher Auflösung von 350 x 350 Punkten und mit Scanzeiten im 2D-Modus von 20 bis zu 60 min gemessen.

## 2.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie XPS (**X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy) ist eine weitere in dieser Arbeit verwendete Untersuchungsmethode. Eine Einführung in die physikalischen Grundlagen von XPS geben [71,72]. Ausführlich sind die für diese Arbeit relevanten theoretischen Grundlagen sowie der experimentelle Aufbau, d.h. die Röntgenquelle und der Analysator, in der Arbeit von Venschott beschrieben worden [80]. Daher soll an dieser Stelle lediglich eine kurze Einführung erfolgen.

### 2.3.1. Theoretische Grundlagen

#### *XPS-Prozeß.*

Bei der Wechselwirkung eines genügend energiereichen Röntgenquants mit Atomen oder Molekülen kann ein Elektron aus der inneren Schale entfernt werden. Die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  des auf diese Weise emittierten Photoelektrons hängt in der einfachsten Näherung von seiner ursprünglichen Bindungsenergie  $E_B$  und von der Energie des den Prozeß initiiierenden Photons  $h \cdot \nu$  ab:

$$E_{\text{kin}} = h \cdot \nu - E_B. \quad (2.3-1)$$

Ist die anregende Röntgenenergie bekannt, können aus der kinetischen Energie, bei welcher ein Signal im XPS-Spektrum erscheint, Informationen über den energetischen Ursprung des detektierten Photoelektrons gewonnen werden. Da die Bindungsenergie des Elektrons elementspezifisch ist, eignet sich diese Methode zur qualitativen Analyse von Elementen (**E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis, ESCA). Es stehen eine Reihe von Tabellenwerken zur Verfügung, die die Peaklagen im XPS-Spektrum in Abhängigkeit der anregenden Röntgenstrahlung für die meisten Elemente aufführen [81].

Bei XPS handelt es sich außerdem um eine sehr oberflächenempfindliche Methode, da Photoelektronen nur aus Schichttiefen von bis zu 1 nm detektiert werden [82]. Die durch die Emission des Photoelektrons entstandene Lücke im Elektronensystem der inneren Atomschale kann durch ein zweites Elektron kompensiert werden; die dabei freiwerdende Energie kann in Form eines Lichtquants abgegeben werden (Photoeffekt) oder dazu führen, daß ein weiteres Elektron emittiert wird (Auger-Prozeß).

*Quantitative Analyse von XPS-Peaks.*

Für den Intensitätsverlauf eines XPS-Signals als Funktion der Bedeckung einer Oberfläche S mit einem Adsorbat A können nach dem Modell von Seah die folgenden Beziehungen aufgestellt werden [76]:

Für eine partiell mit Adsorbat bedeckte Oberfläche ergibt sich für die Zunahme der Intensität des Adsorbatpeaks als Funktion des Molenbruchs  $x_A$ :

$$I_A = I_A^\infty \cdot x_A \cdot \left( 1 - \exp\left(-\frac{1}{\lambda_m^A(E_A) \cos\theta}\right) \right), \quad (2.3-2)$$

bei der Adsorption mehrerer Monolagen  $m$  einer Spezies A auf dem Substat S gilt:

$$I_A = I_A^\infty \cdot \left( 1 - \exp\left(-\frac{m_A}{\lambda_m^A(E_A) \cos\theta}\right) \right) \quad (2.3-3)$$

und für den Fall weniger Monolagen, d.h.  $\lambda_m^A \gg m_A$ , erhält man die vereinfachte Beziehung:

$$I_A = I_A^\infty \cdot \frac{m_A}{\lambda_m^A(E_A) \cos\theta}, \quad (2.3-4)$$

wobei  $I_A$  die gemessene Intensität des entsprechenden XPS-Peaks und  $I_A^\infty$  die des gleichen Peaks bei reiner Probe darstellen,  $\lambda_m^A(E_A)$  die mittlere freie Weglänge der emittierten Photoelektronen von A in der Matrix des Adsorbats und  $\theta$  der Emissionswinkel des Photoelektrons relativ zur Probennormalen sind. Entsprechende Beziehungen lassen sich auch für die Intensität des Substratpeaks herleiten. Durch geeignete Umformungen können somit aus den gemessenen Peakintensitäten Bedeckungsgrade von A ermittelt werden.

Wie aus obigen Gleichungen ersichtlich ist, kommt der mittleren freien Weglänge  $\lambda_m^A$  bei der quantitativen Auswertung der XPS-Signale eine große Bedeutung zu. Auf der Grundlage experimenteller Daten sind von Seah und Dench Beziehungen aufgestellt worden, aus welchen sich  $\lambda_m^A$  für Elemente und anorganische Verbindungen als Funktion der Dicke einer Monolage und der kinetischen Energie des emittierten Photoelektrons ermitteln läßt [76]. Außerdem finden sich z.B. bei Tanuma, Powell und Penn Werte für  $\lambda_m^A$  für eine Reihe von Elementen und anorganischen Verbindungen [83,84].

*Bestimmung absoluter Peakintensitäten.*

Das bei einer kinetischen Energie  $E_A$  gemessene XPS-Signal  $I_A$  eines Elements A in einem homogenen Festkörper ist durch die Gl. 2.3-5 gegeben [85]:

$$I_A = \sigma_A^*(h \cdot v) \cdot D(E_A) \cdot \int_{\gamma=0}^{\pi} L_A(\gamma) \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{x=-\infty}^{\infty} \int_{z=0}^{\infty} J_0(x, y) \cdot T(x, y, z, \gamma, \phi, E_A) \cdot N_A(x, y, z) \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda_m^A(E_A) \cos \theta}\right) dz dx dy d\phi d\gamma \quad (2.3-5)$$

$\sigma_A^*(h \cdot v)$	Wirkungsquerschnitt eines Röntgenquants $h \cdot v$ für ein gegebenes Elektron einer inneren Schale des Atoms, aus Tabellenwerken der Literatur z.B. [2].
$\gamma$	Winkel zwischen Röntgenquelle und und Analysator, hier $60^\circ$ .
$D(E_A)$	Detektionsempfindlichkeit des Spektrometers für transmittierte Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie.
$\gamma, \phi, x, y, z$	Koordinaten der relativ zur Probenoberfläche und zur einfallenden Röntgenstrahlung emittierten Photoelektronen.
$L_A(\gamma)$	Winkelabhängige Intensitätsasymmetrie der Photoemission als Funktion des Ursprungorbitals.
$J_0(x, y)$	Flußdichte der Röntgenlinie am Punkt $(x, y)$ auf der Probenoberfläche.
$T(x, y, z, \phi, E_A)$	Analysator-Transmissionsfunktion.
$N(x, y, z)$	Teilchenzahl der Atomsorte A im Volumen $(x, y, z)$ .

$D(E_A)$  und  $J_0(x, y)$  sind bei Betrieb des Spektrometers im  $(\Delta E = \text{const.})$ -Modus bzw. bei gleichmäßig ausgeleuchteter Probe Konstanten, welche in eine gerätespezifische Konstante B eingehen (s.u.). Bei kleiner Eingangsapertur des Analysators kann anstelle des Integrals über  $L_A(\gamma)$  die Beziehung

$$L_A(\gamma) = 1 + 1/2 \cdot \beta_A \cdot (3/2 \cdot \sin^2 \gamma - 1) \quad (2.3-6)$$

verwendet werden [85], wobei  $\beta_A$  einen Parameter darstellt, dessen Betrag von der gegebenen Röntgenwellenlänge und des angeregten Orbitals abhängig ist; berechnete Werte für  $\beta_A$  sind in [86] tabelliert.

In [80] ist gezeigt worden, wie aus der Gl. 2.3-5 die vereinfachte Beziehung

$$I_A = B \cdot \sigma^*(h \cdot v) \cdot L_A(\gamma) \cdot N_A^\infty \cdot \lambda_m^A(E_A) \cdot \cos \theta \cdot \frac{1}{E_A} \quad (2.3-7)$$

erhalten werden kann, wobei B die gerätespezifische Konstante darstellt. Nun kann aus dem gemessenen Peaksignal  $I_A$  eines Eichstandards bei Kenntnis von  $\sigma_A^*(h \cdot v)$  und  $N_A^\infty$  die Konstante B bestimmt werden; dies ist anhand einer reinen Si-Oberfläche in Kap. 5.1. geschehen. Mit Hilfe des auf diese Weise ermittelten Wertes für B lassen sich jetzt auch Referenzintensitäten  $I_A^\infty$  anderer Elemente berechnen.

*Halbwertsbreiten und chemische Verschiebungen.*

Die Halbwertsbreite  $\Gamma$  eines Photoelektronenpeaks setzt sich zusammen aus der natürlichen Linienbreite  $\Delta E_n$ , der Breite der anregenden Röntgenlinie  $\Delta E_p$  und der Auflösung des Analysators  $\Delta E_a$ :

$$\Gamma = \left( \Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2 \right)^{1/2}. \quad (2.3-8)$$

Für alle Anteile wird angenommen, daß ihr Profil dem einer Gauß-Verteilung entspricht; bei Betrieb des Analysators im Modus  $\Delta E = \text{const.}$  bleibt  $\Delta E_a$  über den ganzen Energiebereich konstant; die natürliche Linienbreite  $\Delta E_n$  ist durch die Heisenberg'sche Unschärferelation gegeben (typische Lebenszeiten liegen zwischen  $10^{-14}$  und  $10^{-15}$  s [76]).

Die Verschiebung eines XPS-Signals  $\Delta S$  relativ zu dem der reinen Substanz ist abhängig vom chemischen Zustand des Atoms, welches das Photoelektron emittiert. Die Bindungsenergie eines Elektrons aus einem kernnahen Orbital hängt nicht nur von dessen Quantenzustand, sondern auch von der Wechselwirkung mit äußeren Elektronen ab, welche in erster Näherung elektrostatischer Natur sind. Die Energie der äußeren Elektronen werden stark von dem Oxidationszustand sowie von der molekularen Umgebung und der Anordnung in einem Gitter bestimmt. Werden also aus Elementen Verbindungen gebildet, so kann die Änderung des Valenzzustandes eine chemische Verschiebung hervorrufen, welche nach [82,87] über

$$\Delta S = k \cdot q_i \cdot \sum_{i \neq j} \frac{q_j}{R_{ij}} \quad (2.3-9)$$

ausgedrückt werden kann, wobei  $k$  die mittlere Wechselwirkung zwischen einem inneren Elektron und einem Valenzelektron des Elementes  $i$  und  $q_i$  den Ladungsunterschied zwischen reinem Element und der Verbindung darstellen und  $\sum q_j/R_{ij}$  die Summierung der Atompotentiale  $i$ , die aus der Wechselwirkung mit den Punktladungen der Atome  $j$  im Abstand  $R_{ij}$  resultieren, ist.

Über die Elektronegativitäten der an einer Verbindung beteiligten Elemente kann eine qualitative Abschätzung von  $\Delta S$  erfolgen. Ein größerer elektropositiver Charakter eines in einer Verbindung untersuchten Atoms führt aufgrund der stärkeren Wechselwirkung mit den Valenzelektronen zu einer größeren Bindungsenergie der kernnahen Elektronen. Eine Verschiebung des XPS-Peaks hin zu niedrigeren kinetischen Energien ist die Folge.

### 2.3.2. Experimentelles

Das in dieser Arbeit verwendete Photoelektronenspektrometer (Leybold-Heraeus, LH 10) besteht aus einer Röntgenquelle (LH, HV + R20) und einem statischen Halbkugelanalysator (LH, EA 10), der mit der Röntgenquelle einen Winkel von  $60^\circ$  einschließt.

#### *Röntgenquelle.*

Die wassergekühlte Röntgenquelle mit Doppelantikatore (Mg und Al) ist mit einer  $2\ \mu\text{m}$  dicken Al-Folie (Goodfellow) vom Rezipienten abgetrennt und wird von einer Ionenzerstäuberpumpe (LH, IZ 80) separat gepumpt, um bei Betrieb der Quelle zu verhindern, daß Verunreinigungen in die UHV-Kammer gelangen. Es kann entweder mit Mg- $K_{\alpha}$ - oder Al- $K_{\alpha}$ -Strahlung gearbeitet werden (Energie der emittierten Strahlung:  $1253,6\ \text{eV}$ ,  $\Delta E_p = 0,7\ \text{eV}$  bzw.  $1486,6\ \text{eV}$ ,  $\Delta E_p = 0,85\ \text{eV}$ ); in dieser Arbeit wurde ausschließlich mit Mg- $K_{\alpha}$ -Strahlung gearbeitet. Die von der Röntgenquelle ausgeleuchtete Probenfläche beträgt etwa  $1\ \text{cm}^2$ .

#### *Photoelektronenanalysator.*

Die von der Probe emittierten Photoelektronen werden von dem konzentrischen, hemisphärischen Analysator detektiert. Eintritts- und Austrittsöffnung des Analysators sind jeweils im Abstand  $r_0$  vom Kreismittelpunkt entfernt auf dem Kreisdurchmesser angeordnet. Ein mit der kinetischen Energie  $E$  in den Analysator eintretendes Elektron wird von der Idealbahn mit dem Radius  $r_0$  abgelenkt und unterliegt dabei zwei Fokussionsbedingungen; die erreichbare Auflösung des Analysators  $\Delta E_a$  hängt außer vom Radius noch von der Breite  $w$  des Eingangs- bzw. Austrittsspalts und dem Winkel  $\alpha$ , mit dem das Photoelektron in den Analysator eintritt, ab. Für die relative Auflösung  $R$  bei halber Maximalintensität gilt:

$$R = \frac{\Delta E}{E} = \frac{w}{2 \cdot r_0} + \frac{\alpha^2}{4}. \quad (2.3-10)$$

Um mit der absoluten Auflösung  $\Delta E$  in den Bereich von  $\Delta E_n$  der anregenden Strahlung zu gelangen ( $0,7\ \text{eV}$  für Mg- $K_{\alpha}$ ), muß, da die Spaltbreite  $w$  nicht beliebig verkleinert und der Radius  $r_0$  nicht beliebig vergrößert werden kann, die Energie  $E$  des Photoelektrons herabgesetzt werden. Dies geschieht mit Hilfe einer der Eintrittsöffnung vorgeschalteten Linsensystems. Bei dem in dieser Arbeit genutzten Halbkugelanalysator können zwei Verzögerungsmethoden gewählt werden:

- i) Die Photoelektronen werden um einen konstanten Faktor bezüglich ihrer Anfangsenergie  $E_0$  abgebremst, was eine konstante relative Auflösung  $R$  bewirkt ( $\Delta E/E = \text{const.}$ ).
- ii) Die Photoelektronen werden bis auf eine konstante Durchtrittsenergie  $E_T$  abgebremst, was eine konstante absolute Auflösung zur Folge hat ( $\Delta E = \text{const.}$ ).

Der Betriebsmodus ii) ist für die quantitative Auswertung der geeigneter, da  $\Delta E$  über den gesamten Bereich des XPS-Spektrums gleich bleibt; in Richtung niedriger kinetischer Energie wird allerdings das Signal/Rausch-Verhältnis zunehmend schlechter. Das Auflösungsvermögen des XPS-Gerätes wird im ( $\Delta E = \text{const.}$ )-Modus zu 1,0 eV abgeschätzt.

Hinter den Austrittsspalt des Analysators ist ein Sekundärelektronenvervielfacher geschaltet, der die transmittierten Photoelektronen detektiert und ihr Signal verstärkt (Verstärkungsfaktor bis  $10^6$ ). Über eine RS-232-Schnittstelle können die gemessenen XPS-Spektren in ein SMR (Signal Memory Recorder) eingelesen und in ASCII-Format auf einem PC gespeichert werden. Für die Aufnahme der Spektren relevante Parameter sind in Tabelle 2.3.1 aufgeführt.

Tabelle 2.3.1: Geräteparameter für die Messung von XP-Spektren.

Röntgenquelle		Analysator	
Hochspannung	ca. 10 kV	Modus	$\Delta E = \text{const.}$
Emissionsstrom	14 mA	Transmissionsenergie	100 eV
Antikathode	Mg ( $\text{MgK}_{\alpha}$ , 1253,6 eV)	Detektionswinkel	ca. 30° relativ zur Probennormalen
Strahlungseinfalls- winkel	ca. 30° relativ zur Probennormalen	SEV-Spannung	2,6 kV
Abstand der Probe	ca. 5 cm	Abstand der Probe	ca. 5 cm

## 2.4. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Mit der Rasterkraftmikroskopie (AFM, **A**tomic **F**orce **M**icroscopy) steht eine Untersuchungsmethode zur Verfügung, mit der die direkte Abbildung einer Oberfläche bei atomarer Auflösung möglich ist. Die Methode stellt eine Weiterentwicklung der Rastertunnelmikroskopie dar (STM, **S**canning **T**unneling **M**icroscopy), für welche Binnig und Rohrer 1986 den Physiknobelpreis erhielten [88]. Gegenüber STM können mit AFM auch nichtleitende Oberflächen auf mikroskopischer Ebene lokal charakterisiert werden [89].

So werden, aufbauend auf frühere Untersuchungen von Weiß [79], zur Zeit in der Arbeitsgruppe Heidberg von Wiesner systematische AFM-Messungen an NaCl(100)-Einkristallflächen unter Variation der Präparationsbedingungen durchgeführt und die Auswirkung von Wasserdampf auf die Spaltflächen untersucht. Unlängst haben Meyer et al. über die Auflösung von atomaren Defekten an NaCl(100)-Spaltflächen mittels AFM im Nicht-Kontakt-Modus (s.u.) berichtet [90].

### 2.4.1. Meßprinip

Eine gute Übersicht über Meßprinzip und Möglichkeiten der Methoden von STM und AFM gibt z.B. [91,92]. Das Prinzip der Rasterkraftmikroskopie beruht auf attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen zwischen der zu untersuchenden Probe und einer möglichst scharfen, im Idealfall aus einem oder sehr wenigen Atomen bestehenden Spitze. Wird die Spitze an die Oberfläche angenähert, so kommt es zunächst zu attraktiven Wechselwirkungen; mit zunehmender Annäherung kehrt sich dann das attraktive Potential in ein repulsives um, bis es zum Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche kommt. Diese Wechselwirkungen führen zu geringen Auslenkungen eines Hebelarms ("Cantilever"), an dem die Spitze befestigt ist: hin zur Oberfläche im Falle attraktiver und weg von dieser im Falle repulsiver bzw. bei Kontakt der Spitze mit der Oberfläche. Über die Detektion der Auslenkung beim Rastern über die Oberfläche ohne Kontakt zwischen Probe und Spitze ist die Ableitung der Oberflächentopographie möglich.

Für eine erfolgreiche Durchführung von AFM-Messungen sollte das System möglichst unempfindlich gegenüber äußeren Störungen sein. Die Schwingungsisolierung des ganzen Systems erfolgt bei dem hier verwendeten Gerät der Firma Omicron (AFM - LF1) über ein Wirbelstromkissen. Außerdem wird durch eine große Schwingungseigenfrequenz des Cantilevers eine entsprechende Unempfindlichkeit gegenüber Vibrationen z.B. des Gebäudes erreicht.

Um atomare Auflösung zu erzielen, müssen beim Rastern, der Bewegung der Probe bei ortsfester Nadel, entsprechende Abstandsänderungen erfolgen; dies geschieht durch den Einsatz eines x,y,z-Piezoantriebs, mit dem sich die Manipulation im (Sub-)Ångström-Bereich reproduzierbar erreichen läßt. Außerdem muß die Detektion der Cantileverauslenkung ebenfalls mit entsprechender Genauigkeit erfolgen. Dies wird mit Hilfe der von Amer und

Meyer entwickelten Strahlablenkungstechnik erzielt [93,94]. Dabei wird der Strahl einer IR-Laserdiode auf die Spitze des Cantilevers fokussiert. Der von dort reflektierte Strahl wird mittels einer positionsempfindlichen Vierquadrant-Photodiode detektiert. Bei Auslenkung des Cantilevers registriert die Photodiode eine Veränderung der Position des Laserstrahls. Hieraus kann entweder bei bekannter Kraftkonstante  $k$  des Cantilevers die Wechselwirkung mit der Oberfläche quantitativ berechnet und dargestellt werden oder das Signal wird genutzt, um über eine Rückkopplung mit der Senkrechtkomponenten der Piezoverstellung einen gleichbleibenden Abstand zwischen Spitze und Oberfläche einzuhalten. Die mittels der Strahlablenkung nachweisbare minimale Auslenkung des Cantilevers wird zu  $< 0,03 \text{ \AA}$  abgeschätzt [95]. Die Auflösung eines Rasterkraftmikroskops liegt in der zur Oberfläche senkrechten Richtung  $< 1 \text{ \AA}$ , in lateraler Richtung ist diese jedoch durch die Dimension der abtastenden Spitze gegeben.

#### 2.4.2. Experimentelles

Die in dieser Arbeit untersuchten Si(111)-Proben wurden nach ihrer Reaktion mit  $\text{HN}_3$ -Gas in ca.  $6 \times 6 \text{ mm}^2$  große Stücke geschnitten und in den AFM-Rezipienten transferiert. Die Untersuchungen erfolgten bei Raumtemperatur unter UHV-Bedingungen. Es wurde im Kontakt-Modus gemessen, bei dem die Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche schwach repulsiv ist, da die Rasterung bei sehr geringer Annäherung der Spitze an die Oberfläche erfolgt; eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit der Probe durch die Spitze wird nicht erwartet. Demgegenüber befindet sich im nicht zur Verfügung stehenden, kontaktlosen Modus die Spitze  $50 - 150 \text{ \AA}$  oberhalb der Probe und unterliegt einem attraktiven Potential; der Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche wird über die Eigenfrequenz des Cantilevers kontrolliert und geregelt. Eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit durch Kontakt der Spitze mit der Probe kann ausgeschlossen werden [90].

Das Gerät kann auch im STM-Modus betrieben werden; es werden dann aber keine kommerziellen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Spitzen (Omicron) genutzt, sondern leitende Materialien, wie Al oder W, verwendet, was einen Wechsel des Cantilevers gegen eine entsprechende Spitze erfordert.

## 2.5. Experimenteller Aufbau

Die detaillierte Beschreibung der Ausstattung der in dieser Arbeit verwendeten UHV-Systeme würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Daher wird auf frühere Dissertationen verwiesen, in denen bereits eine ausführliche Darstellung einzelner apparativer Aufbauten erfolgt ist [63,64,80,96]. Daneben wird in diesem Kapitel auf Techniken der Temperatur- und Druckmessung eingegangen sowie die Probenpräparation beschrieben.

### 2.5.1. Die UHV-Rezipienten

*Rezipient 1.*

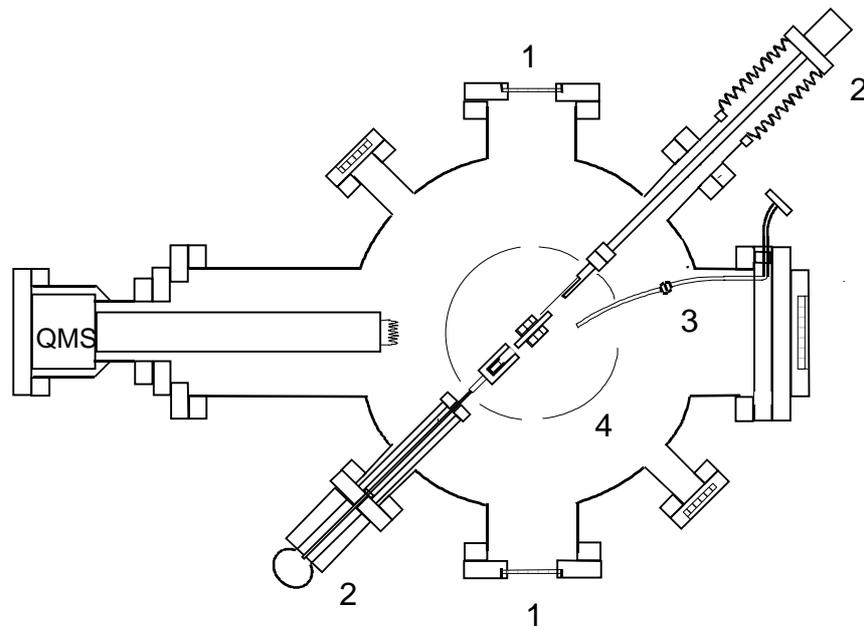


Abb. 2.5.1: Schnitt durch der IR-Meßeinheit des Rezipienten 1.

Die ausführliche Beschreibung des Rezipienten, mit welchem hauptsächlich die IR-Transmissionsexperimente durchgeführt wurden, findet sich in der Arbeit von Kühnemuth [63]. Es handelt sich um eine UHV-Ganzmetall-Kammer der Firma Varian, ausgestattet mit einer Ionenzerstäuberpumpe (IZ, Varian), einer kühlbaren Titansublimationspumpe (TSP, Varian), einem Ionisationsmanometer (IM, AML), einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS, VG Instruments) sowie einem separaten Gaseinlaßteil. Abb. 2.5.1 zeigt schematisch einen Schnitt durch die IR-Meßeinheit des Rezipienten. Mittels IR-durchlässiger KBr-Fenster

(1) kann der IR-Strahl aus dem Interferometer in den Rezipienten und wieder heraus zur externen Detektorkammer gelangen. Eine Spaltapparatur (2) ermöglicht die in-situ-Erzeugung von NaCl(100)-UHV-Spaltflächen (s.u.); mit Hilfe von Kühlschilden (4) können tiefe Temperaturen am Kaltkopf des Kryostaten und an der Probe erreicht werden ( $T < 10$  K, s.u.). Außerdem ist eine Quartz-Kapillare (3) vorhanden, welche direkt auf die Probe gerichtet ist und somit die gezielte Dosierung von Gasportionen ermöglicht.

Ebenfalls bei Kühnemuth findet sich die Beschreibung des bei diesem Rezipienten genutzten Probenhalters für NaCl(100)-Kristalle der Größe  $20 \times 10 \times 10$  mm<sup>3</sup> sowie des Badkryostaten, welcher auch im Durchfluß betrieben werden kann (Kühlmittel: LN2 oder He).

#### *Rezipient 2.*

Mit dieser UHV-Kammer sind hauptsächlich RAIRS- und XPS-Messungen an Si-Substraten durchgeführt worden. Sie verfügt über eine Rezipient 1 vergleichbare Ausstattung; statt von einer IZ wird das UHV jedoch von einer Turbomolekularpumpe (Leybold Turbovac 450) erzeugt. Außerdem ist für den Rezipient 2 keine Spaltapparatur vorhanden, so daß ex situ erzeugte Spaltflächen eingebaut werden müssen. Eine genauere Beschreibung des Systems sowie des genutzten Verdampferkryostaten und der speziell angepaßten Probenhalter für NaCl-Kristalle findet sich in den Arbeiten von Warskulat, Venschott und Stahmer [64,80,96]. Die Manipulation der Probe wird durch eine differentiell gepumpte Drehdurchführung ( $\alpha = 360^\circ$ ) und einen x,y,z,-Manipulator möglich. Durch einen Hub von annähernd 20 cm ist der Wechsel zwischen der IR- und der XPS-Meßebeine des Rezipienten 2 innerhalb von wenigen Minuten möglich.

#### *Rezipient 3.*

Bei dieser Edelstahl-Kammer wird das UHV ebenfalls von einer Turbomolekularpumpe (Leybold Turbovac 360) verschafft. Mit diesem UHV-Rezipienten wurden vornehmlich IR- und LEED-Messungen durchgeführt. Die Ausstattung des Systems ist Rezipient 2 vergleichbar; der Kryostat ist ein Verdampferkryostat, der zur Kühlung mit flüssigem Stickstoff oder Helium geeignet ist. Es sind Temperaturen an der Probe zwischen 25 und 550 K erreichbar. Im Gegensatz zum Rezipienten 2 werden hier tiefere Temperaturen bei geringerem Kühlmitteldurchsatz auch an der Probe erreicht, da Kaltkopf und Probenhalter durch ein Strahlungsschild thermisch besser abgeschirmt werden können. Die Manipulation der Probe wird ebenfalls durch eine differentiell gepumpte Drehdurchführung ( $\alpha = 360^\circ$ ) und

einen x,y,z,-Manipulator ermöglicht, zusätzlich ist ein Tilt möglich. Durch einen Hub von 20 cm ist der Wechsel zwischen der IR- und der LEED-Meßebeine innerhalb von wenigen Minuten möglich. Eine detaillierte Beschreibung des Systems ist bei Weiß nachzulesen [79].

#### *Rezipient 4.*

Im Rezipienten 4 wurden ausschließlich AFM/STM-Untersuchen an Si-Proben durchgeführt. Dieser von einer IZ (Varian StarCell 120) gepumpte Rezipient verfügt als Besonderheit über eine Probenschleuse; in der eigentlichen Probenkammer ist die Manipulation von Proben möglich (Heizen, Kühlen, Spalten von Kristallen, Restgasanalyse, Gasdosierung); davon abgetrennt befindet sich in einem Seitenrezipienten das AFM/STM-System der Firma Omicron (s.o.).

Mit Hilfe von dauerhaft angeschraubten Heizelementen bzw. Heizmanschetten (Rezipient 1 und 2) oder auch Heizbandagen (Rezipienten 3 und 4) wurden alle Rezipienten vor den eigentlichen Messung für 2 bis 4 Tage bei ca. 120 °C ausgeheizt. Die maximale Ausheiztemperatur war dabei limitiert durch die Verwendung von Viton-gedichteten Fenstern und Drehdurchführungen (120 °C) bzw. Indium-gedichteten Fenster (150 °C). Während des Ausheizens des Rezipienten wurde außerdem über eine in den Probenhalter integrierte Heizwendel (Wolfram) dieser zumeist auf 150 °C erwärmt. Nach dem Ausheizen wurde in der Regel ein Basisdruck von  $< 2 \cdot 10^{-10}$  mbar bei warmer Probe erreicht (bei Rezipient 2 betrug der Basisdruck lediglich  $< 1 \cdot 10^{-9}$  mbar; er konnte aber durch Einkühlen der TSP auf bis zu  $3 \cdot 10^{-10}$  mbar verbessert werden).

### 2.5.2. Druckbestimmung

Zur Gesamtdruckbestimmung wurden in allen Rezipienten Ionisationsmanometer (IM) eingesetzt. Ihre Druckanzeige ist allerdings aufgrund verschiedener Ionisierungswahrscheinlichkeiten gasartabhängig, so daß der abgelesene Druck mit einem gasartspezifischen Korrekturfaktor multipliziert werden muß.

Die verwendeten Ionisationsmanometer (Leybold, Varian, AML) wurden mit verschiedenen Gasen im Druckbereich zwischen  $1 \cdot 10^{-4}$  und  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar gegen ein geeichtes Gasreibungsmanometer (Firma MKS-Instruments) kalibriert. Die in dieser Arbeit genannten Gesamt-

drücke werden allerdings als unkorrigierte, auf die Zusammensetzung von Luft geeichte Werte  $p_{IM}$  angegeben, da für die Auswertung der Experimente eine absolute Druckbestimmung des Restgases nicht relevant gewesen ist.

Mit Hilfe von Quadrupolmassenspektrometern (QMS) gelingt die Partialdruckbestimmung der Gase im Rezipienten. Wie für die Absolutdruckbestimmung mit dem IM muß auch bei der Partialdruckbestimmung ein gasartspezifischer Korrekturfaktor  $f_i$  berücksichtigt werden. Im einfachsten Fall wird nur der Peak des Muttermoleküls bei der Bestimmung des Partialdrucks berücksichtigt. Da allerdings viele Gase, wie z.B.  $\text{HN}_3$ , stark fragmentieren, ist in der Regel über sämtliche Fragmente des Gases zu summieren. Für den zu bestimmenden Partialdruck  $p_i$  des Gases  $i$  gilt dann:

$$p_i = p_{IM} \cdot \frac{f_i \cdot \sum_j I_{ij}}{\sum_i \sum_j I_{ij}}, \quad (2.5-1)$$

wobei  $\sum_j I_{ij}$  die Summe der Ionenströme aller Fragmente  $j$  des Gases  $i$  und  $\sum_i \sum_j I_{ij}$  die Summe der Ionenströme aller Fragmente  $j$  aller Gase  $i$  darstellen.

Für einige Gase gibt es Schlüsselfragmente bei  $m/e$ -Werten, die unter den typischen Restgaszusammensetzungen im Rezipienten von keinem anderen Gas stammen können, wie z.B.  $m/e = 43$  für  $\text{HN}_3$ . So kann bei bekannten Eichfaktoren und Fragmentierungsmustern auch in Gemischen der Partialdruck dieses Gases allein aus dem Signal des Schlüsselfragments bestimmt werden.

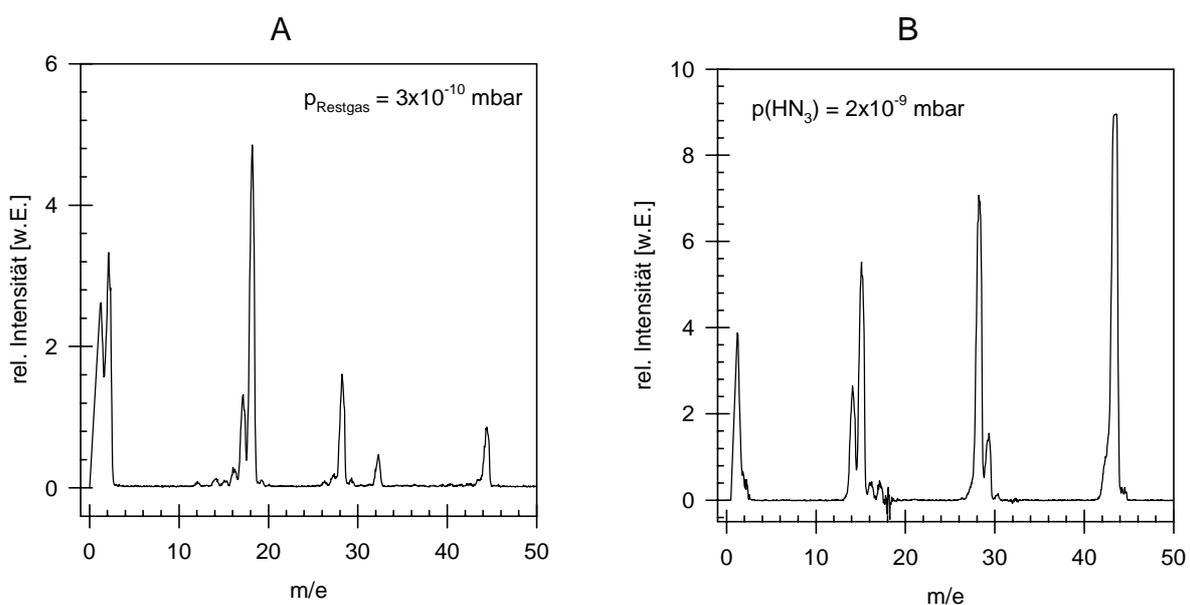


Abb. 2.5.2: Typisches Massenspektrum vom Restgas (A) und vom Probengas  $\text{HN}_3$  (B); aufgenommen im Rezipienten 3.

In Abbildung 2.5.2 ist das typische Restgasspektrum nach Ausheizen eines Rezipienten und ein Probengasspektrum von  $\text{HN}_3$  dargestellt; das Massenspektrum von  $\text{HN}_3$  ist dabei um den Hintergrund des Restgases bereinigt worden.

Um während der  $\text{HN}_3$ -Zugabe Dosierungsäquivalente aus der IM-Anzeige zu bestimmen, wurde das IM bei verschiedenen  $\text{HN}_3$ -Partialdrücken gegen ein für  $\text{HN}_3$  geeichtes Gasreibungsmanometer kalibriert; aus der auf diese Weise ermittelten Eichkurve geht hervor, daß im Druckbereich von  $10^{-9}$  bis  $10^{-7}$  mbar, in dem üblicherweise die Gaszugabe durchgeführt worden ist, die Abweichung der IM-Anzeige von der des Gasreibungsmanometers  $< 30\%$  ist. Da diese Abweichung innerhalb der wesentlich größeren Meßtoleranzen liegt, wurden für die Ermittlung der Dosierungsäquivalente die unkorrigierten Werte  $p_{\text{IM}}$  direkt verwendet.

### 2.5.3. Temperaturmessung

Zur Erzeugung tiefer Probertemperaturen wurde bis zu Temperaturen von 78 K flüssiger Stickstoff (LN2) genutzt; im Temperaturbereich bis zu 10 K stand als Kühlmittel flüssiges Helium zur Verfügung. Bezüglich der verwendeten Kryostaten sei an Abschnitt 2.5.1 verwiesen. Die Ermittlung der Probertemperatur erfolgte über Au(Fe)/NiCr- und NiCr/Ni-Thermoelementpaaren, welche mit Hilfe von Molybdänklammern und zur elektrischen Isolierung mit Hilfe von Glimmer- und Keramikplättchen an der Probe bzw. am Probenhalter angebracht waren. Der Meßbereich der NiCr/Ni-Thermoelemente liegt zwischen unter 100 K bis zu 1500 K; die AuFe/NiCr-Thermoelemente weisen einen Meßbereich zwischen unter 10 K und etwa 400 K auf. Im Rezipienten 3 wurde zusätzlich ein Pt100-Widerstand verwendet, welcher die Temperaturbestimmung durch Messung des in Tabellen aufgelisteten temperaturabhängigen Widerstands zwischen ca. 77 und 500 K ermöglicht. Detailliertere Beschreibungen sind in den experimentellen Abschnitten der im folgenden beschriebenen Messungen zu finden.

Die Kalibrierung der Thermoelemente erfolgte ex situ über eine Dreipunkt-Eichung bei Raumtemperatur (ca. 298 K), beim Schmelzpunkt von Wasser (273 K) und beim Siedepunkt des flüssigen Stickstoffs (77 K). In situ erfolgte eine Temperatureichung, indem der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ermittelt wurde, bei dem ein  $\text{CO}_2$ -Festkörper beginnt, an der Substratoberfläche anzuwachsen, was mit Hilfe der IR-Spektroskopie beobachtet werden konnte. Auf diese Weise wurde die absolute Genauigkeit der Temperaturmessung auf  $\pm 2$  K abgeschätzt; die

zeitliche Temperaturkonstanz während einer Meßserie betrug je nach Temperaturbereich und verwendetem Rezipienten zwischen  $\pm 0,5$  K und  $\pm 2$  K.

#### 2.5.4. Probenpräparation

##### *NaCl(100).*

Die in dieser Arbeit verwendeten NaCl-Einkristalle wurden von der Firma Korth bezogen. Nach Herstellerangaben weist das Rohmaterial NaCl Merck Suprapur einen Reinheitsgehalt von  $> 99,5$  % auf; kationische Verunreinigungen sind vor allem K, Cs und Ba, anionische Br, J und  $\text{SO}_4$ . Von dem Mutterkristall wurde ein Probenkristall der Größe  $20 \times 20 \times 10$  mm<sup>3</sup> durch Spaltung an Luft erhalten und in den Probenhalter des Rezipienten 1 eingebaut. Während des Ausheizens des Rezipienten wurde der Kristall auf eine Temperatur von etwa 150 °C erwärmt. Vor der ersten Messung wurde der Kristall schließlich auf ca. 80 K eingekühlt und mit der in Abb. 2.5.1 gezeigten Spaltapparatur beidseitig bei einem Basisdruck von  $< 2 \cdot 10^{-10}$  mbar gespalten. Zwischen den Experimenten wurde der Kristall jeweils für mindestens 12 Stunden bei einer Temperatur von 100 - 150 °C getempert.

Im Gegensatz zum Rezipienten 1 war es in den Rezipienten 2 und 3 nicht möglich, Kristalle in situ unter UHV-Bedingungen zu spalten. Die Probenkristalle wurden hier durch Spaltung unter trockener Stickstoffatmosphäre präpariert, in den Probenhalter eingebaut und unter Vakuum gebracht, was längstens etwa 15 min in Anspruch nahm (ein Basisdruck von  $< 1 \cdot 10^{-6}$  mbar wurde etwa eine halbe Stunde nach Kristalleinbau erreicht). Die Probenkristalle wurden dann wie auch zwischen den Meßserien bei einer Temperatur von 150 - 200 °C ausgeheizt.

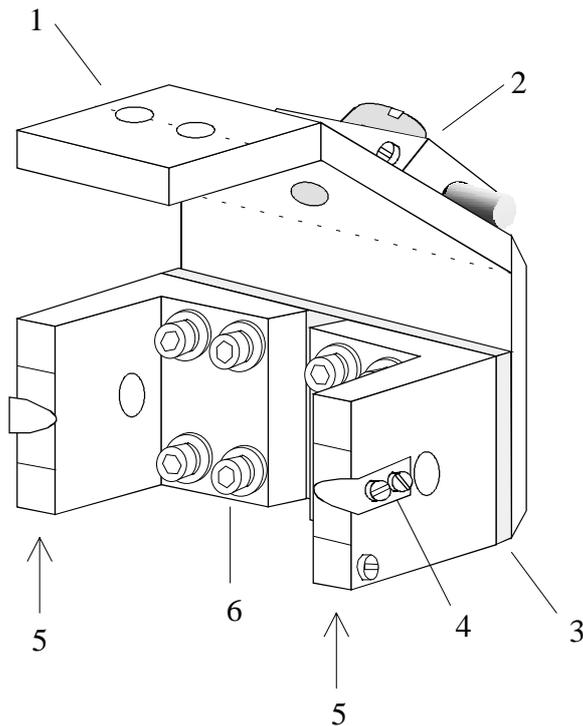
IR-Absorptionsmessungen mit  $\text{CO}_2$  als Testgas zeigen bei Monolagenbedeckung gegenüber den UHV-Spaltflächen vergrößerte Halbwertsbreiten der Banden, was auf eine schlechtere Oberflächenqualität (höhere Defektdichte) der ex situ gespaltenen Proben zurückzuführen ist. Eine Übersicht zum Einfluß des Wasserdampfes auf die Oberflächenmorphologie bei den verschiedenen Arten der Probenpräparationen findet sich bei Weiß [79] (siehe auch Kap. 3.3.).

##### *Si(111).*

Die in dieser Arbeit verwendeten Si-Proben wurden freundlicherweise von Herrn Priv.-Doz. Dr. M. Horn-von-Hoegen (Institut für Festkörperphysik, Universität Hannover) zur Verfügung gestellt. Die Si-Wafer der Dicke 0,5 und 0,3 mm wurden von der Firma Virginia

Semiconductor bezogen, waren einseitig poliert und wiesen eine  $\{111\}$ -Orientierung und eine Fehlneigung von  $\pm 0,5^\circ$  bzw.  $\pm 3,0^\circ$  auf, wobei der stärker fehlgeneigte Kristall p-dotiert war ( $B$ ,  $5,6 - 10,4 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Aus dem Mutterkristall wurden nach Anritzen mit Hilfe eines Diamanten Probenstücke der Größe  $40 \times 6 \text{ mm}^2$  herausgebrochen. Diese wurden schließlich in den in Abb. 2.5.3 gezeigten Probenhalter eingebaut.

perspektivische Ansicht



Rückseitenansicht

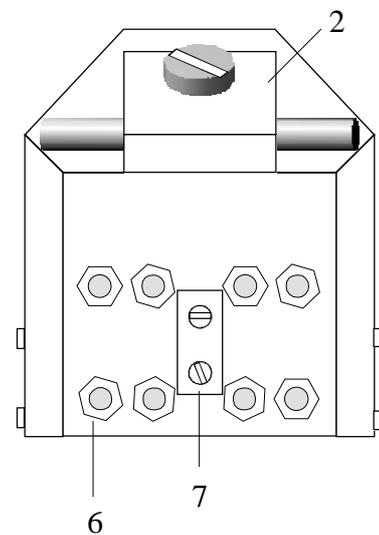


Abb. 2.5.3: Schematische Zeichnung des Probenhalter für Siliziumstücke (Realgröße).

Der Halter für Si-Probenstücke wurde speziell für Untersuchungen des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  konzipiert und angefertigt; er ist für Temperaturen von 80 K bis zu 1600 K ausgelegt, so daß sowohl die thermische Säuberung der  $\text{Si}(111)$ -Fläche als auch die Präparation eines Adsorbats bei niedrigen Temperaturen möglich war. Herzstück des Probehalters ist eine Saphirplatte der Größe  $46 \times 25 \times 2 \text{ mm}^3$  (3), welche die drei in der institutseigenen Feinmechanikwerkstatt hergestellten OFHC-Kupferelemente miteinander verbindet, aber elektrisch voneinander isoliert (siehe Abb. 2.5.3); darüberhinaus kommt dem verwendeten Material die gewünschte physikalische Eigenschaft zu, bei niedrigen Temperaturen eine gute und bei hohen eine schlechte Wärmeleitfähigkeit zu besitzen. Die beiden gewinkelten Kupfersteher sind über durch Keramikröhrchen elektrisch isolierte M3-Edelstahlschrauben (6) mit dem Hauptelement (1) verbunden. Zwischen jeweils an den Kupferstehern montierte Mo-Klammern (4) werden

die Si-Probenstücke eingespannt; an der Unterseite der gewinkelten Elemente können Stromzuführungen (Cu-Litzen,  $\varnothing \approx 2 \text{ mm}^2$ ) befestigt werden (5). An der Rückseite des Hauptelementes befinden sich Vorrichtungen zum Ankleben von Thermoelementen (Keramikplättchen, 7) und zum Anbringen einer Wolframwendel, welche als Probenheizung fungiert (Cu-Quader mit Keramikröhrchen, 2). Der gesamte Probenhalter wird über eine planpolierte Fläche an den Kaltkopf des Kryostaten angeschraubt.

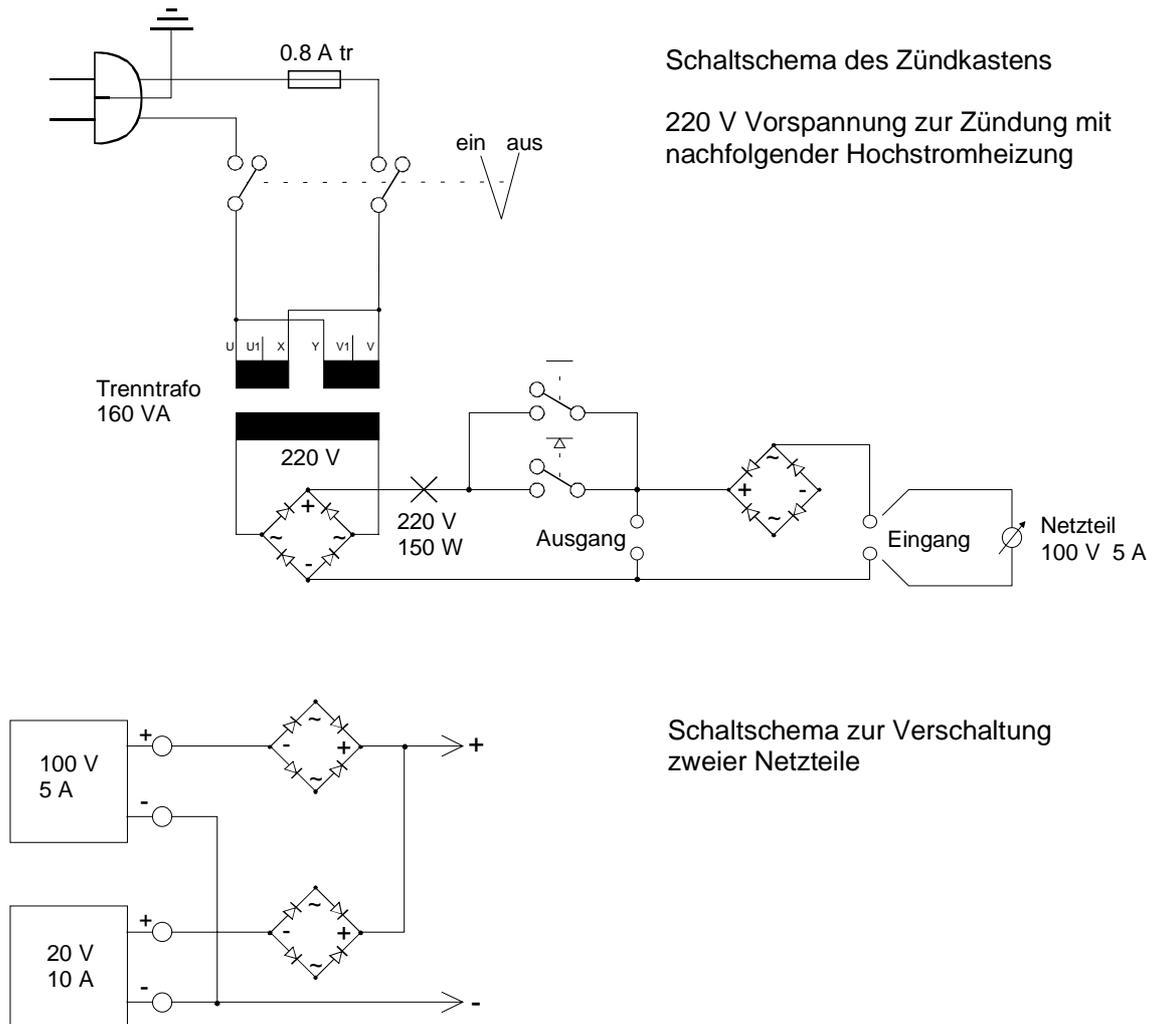


Abb. 2.5.4: Schematische Darstellung des "Zündkastens" und der Verschaltung zweier Netzgeräte zur thermischen Säuberung der Si-Probe.

Die thermische Säuberung ("Flashen") der Si-Proben gelingt mittels des in Abb. 2.5.4 dargestellten Aufbaus. Mit Hilfe des "Zündkastens" (Flashbox) werden über UHV-Stromdurchführungen (Cu-Leitungen vom Ausgang des Zündkastens über die Stromdurchführung in den Rezipienten zum Probenhalter) an die Probe 220 V Gleichspannung bei etwa 0,7 A angelegt. Aufgrund des elektrischen Widerstands der Probe erwärmt sich diese auf  $T > 300$

°C; man gelangt in den Bereich der Eigenleitung des Siliziums, das mit weiterer Erhöhung der Temperatur eine Verringerung des spezifischen Widerstandes aufweist [97]. Über zwei als Diode geschaltete Gleichrichter werden zwei Netzgeräte (100 V / 5 A und 20 V / 10 A) verschaltet und an die Flashbox angeschlossen. Auf diese Weise können die für höhere Temperaturen benötigten größeren Ströme an die Probe angelegt werden. Die Probe wird anschließend bei 700 bis 800 °C im UHV für 12 bis 24 h ausgeheizt (0,6 bis 1,0 A). Nach Erwärmen der Probe auf 800 bis 900 °C (bis zu 1,5 A) für etwa 2 h wird durch schnelles Hochdrehen des Stromes auf 14 A die Probe für weniger als 10 s auf bis zu 1350 °C erhitzt. Dabei steigt der Druck von  $< 1 \cdot 10^{-9}$  mbar bis in den mittleren  $10^{-8}$  mbar-Bereich. Anschließend erfolgt für kurze Zeit (wenige Minuten) die Temperung der Probe bei ca. 800 °C. Der eigentliche Flashvorgang wird ggf. wiederholt, bis im XPS keine Kontamination der Oberfläche mehr durch C und O bzw. im LEED die  $7 \times 7$ -Rekonstruktion zu sehen ist (siehe hierzu auch Kap. 3.4.).

Die Ermittlung hoher Temperaturen gelingt über die Bestimmung des Probenwiderstandes aus den Volt- und Ampere-Anzeigen der Netzgeräte unter Berücksichtigung der Größe des eingebauten Si-Stückes; dazu ist eine in der Literatur beschriebene, für den Bereich der Eigenleitung gültige Formel des spezifischen Widerstandes als Funktion der Temperatur herangezogen worden [97]. Die Genauigkeit der auf diese Weise ermittelten Proben-temperatur beträgt etwa  $\pm 30$  K.

### 3. Adsorptive und Substrate

In diesem Kapitel werden einige, für die Durchführung der nachfolgend beschriebenen Experimente relevante Eigenschaften der in dieser Arbeit genutzten Substanzen aufgeführt. Als Adsorptive sind die Stickstoffwasserstoffsäure ( $\text{HN}_3$ ), Ammoniak-Gas ( $\text{NH}_3$ ) sowie verschiedene Isotope von Kohlenstoffmonoxid ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ) verwendet worden. Als Substrate dienen die  $\text{NaCl}(100)$ - und  $\text{Si}(111)$ -Einkristallflächen.

#### 3.1. Stickstoffwasserstoffsäure $\text{HN}_3$

Die Stickstoffwasserstoffsäure  $\text{HN}_3$  wurde nach der in [98] beschriebenen Präparationsvorschrift in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. H. Willner (Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover) dargestellt und ist freundlicherweise für die Experimente dieser Arbeit zur Verfügung gestellt worden. Die Reinheitskontrolle des in Glaskolben abgefüllten Gases erfolgte mittels IR-Spektroskopie; als Hauptverunreinigung ist  $\text{CO}_2$  mit einem Anteil von  $< 1\%$  identifiziert worden.

Toxische Eigenschaften von  $\text{HN}_3$  finden sich in [99] zusammengestellt: Das Gas besitzt einen unangenehmen, durchdringenden Geruch.  $\text{HN}_3$  ist als sehr giftig eingestuft mit einer für Menschen angegebenen letalen Dosis bei oraler Einnahme von  $< 5\text{ mg/kg}$ . Inhalation des Gases führt zu Schwindelgefühlen, Kopfschmerzen und starker Irritation der Muskelmembranen. Höhere Expositionen können Bronchitis und Lungenödeme hervorrufen. Die wässrige Lösung des Gases verursacht Hautschäden. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) beträgt für Deutschland  $0,1\text{ ppm}$  ( $0,27\text{ mg/m}^3$ ).

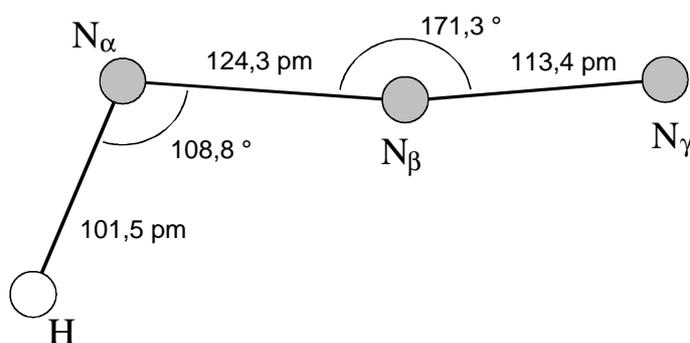


Abb. 3.1.1: Molekülstruktur von  $\text{HN}_3$ .

Die Molekülstruktur (Bindungslängen und -winkel) von  $\text{HN}_3$  ist in Abb. 3.1.1 wiedergegeben. Die vier Atome des Moleküls liegen in einer Ebene und sind im Gegensatz zum Azidion nicht linear angeordnet; der Winkel zwischen H und  $\text{N}_\beta$  beträgt

108,8° und der der N<sub>3</sub>-Kette 171,3° [100]. Somit läßt sich HN<sub>3</sub> in die Punktgruppe C<sub>s</sub> bzw. m einordnen. Molekülorbitalrechnungen von Rabalais et al. zeigen, daß die Wechselwirkung des Protons mit dem N<sub>α</sub> zur Schwächung der N<sub>α</sub>-N<sub>β</sub>-Bindung führt, einhergehend mit einer Verstärkung der N<sub>β</sub>-N<sub>γ</sub>-Bindung [101]. Die Bindungsordnungen, 1,5 für N<sub>α</sub>-N<sub>β</sub> und 2,5 für N<sub>β</sub>-N<sub>γ</sub>, stimmen gut mit den gefundenen Bindungslängen überein. Experimentell kann zwischen dem mittleren und den terminalen Stickstoffatomen unterschieden werden; so werden im XPS-Spektrum eines auf ein Si-Substrat aufgetragenen HN<sub>3</sub>-Festkörpers zwei N(1s)-Signale beobachtet, wie in Abb. 3.1.2 zu erkennen ist.

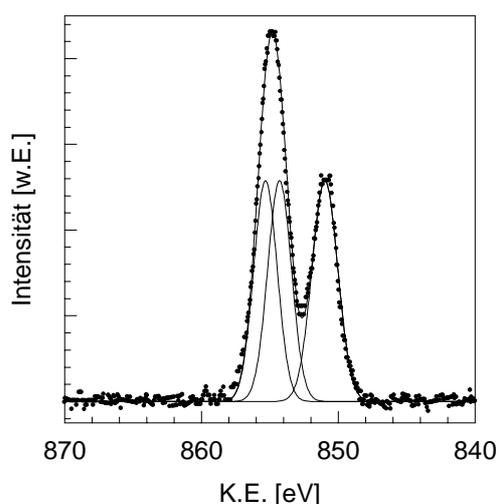


Abb. 3.1.2: XPS-Spektrum des HN<sub>3</sub>-Festkörpers (unkorr.).

Die N(1s)-Peaks liegen bei 853,4 und 849,6 eV mit Halbwertsbreiten (HWB) von 2,4 bzw. 2,1 eV. Der Peak bei niedrigerer kinetischer Energie (K.E.) stammt vom zentralen N<sub>β</sub> des HN<sub>3</sub>-Moleküls, während der breitere Peak auf die Überlagerung der Signale der beiden endständigen N-Atome zurückgeführt werden kann. Letztere kann in zwei Peaks gleicher Intensität und HWB (2,1 eV) mit einem Energieunterschied von 1,1 eV entfaltet werden (854,0 und 852,9 eV). Alle Peaks können gut durch ein gaußförmiges Linienprofil angepaßt werden.

Entsprechend einer Rechnung zur Elektronendichteverteilung im HN<sub>3</sub>-Molekül können die entfalteteten Signale dem N<sub>α</sub> bzw. dem N<sub>γ</sub> zugeordnet werden [101].

Aus der Molekülstruktur ist ersichtlich, daß der Zerfall des photo- und thermolabilen HN<sub>3</sub> in die Spezies NH und N<sub>2</sub> quasi im Molekül vorgebildet ist. Eine gute Übersicht der bei unterschiedlichen Anregungsenergien und -arten möglichen Reaktionskanäle gibt [99]. Bezüglich einer detaillierteren Einführung des photoinduzierten Zerfalls von HN<sub>3</sub> sei an das Kapitel 4.5. verwiesen. Die Photo- und Thermolabilität des Gases bringt das Problem der Aufbewahrungsart des Probenvorrats mit sich; so werden die Vorratsbehälter mit einer Folie umwickelt und bis zur eigentlichen Messung unter flüssigem Stickstoff aufbewahrt, um den photoinduzierten Zerfall bzw. die Thermolyse des Moleküls zu verhindern. Geringe Mengen von gasförmigen HN<sub>3</sub> können allerdings bei Raumtemperatur und einem Druck unterhalb von 300 Torr über mehrere Monate nahezu unzersetzt in Glasbehältern aufbewahrt werden [102]. Dieser Befund konnte anhand des Fragmentierungsmusters von HN<sub>3</sub> bestätigt werden (vgl.

Kap. 2.5.): Während verschiedener Meßserien wurde aus dem bei Raumtemperatur unter Ausschluß von Licht aufbewahrten Probenvorrat ( $p(\text{HN}_3) \approx 100$  mbar)  $\text{HN}_3$ -Gas bezogen; dabei wurde über einen Zeitraum von bis zu 12 Wochen ein konstantes Verhältnis des Mutterpeaks ( $m/e = 43$ ) zu dem des Stickstoffs ( $m/e = 28$ ) gefunden.

### 3.1.1. Physikalische Eigenschaften

Tabelle 3.1.1: Physikalische Daten von  $\text{HN}_3$ .

Molmasse $M$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	43,03
Dichte $\rho$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	1,127 (bei 290 K)
Schmelzpunkt $T_S$ [K]	193
Siedepunkt $T_B$ [K]	308,9 (extrapoliert)
Tripelpunkt $T_{Tr}$ [K]	$\approx 193$ (bei 1,3 mbar)
Standardbildungsenthalpie $\Delta H_f$ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	299,83 (1 bar, 298 K)
Schmelzenthalpie $\Delta H_m$ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	6,0
Sublimationsenthalpie $\Delta H_s$ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	30,5 (bei 286,6 K)
Troutonkonstante [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]	92
Dipolmoment [D]	1,70
Viskosität [ $\mu\text{P}$ ]	109 (bei 295 K)
Löslichkeit in Wasser	unbegrenzt

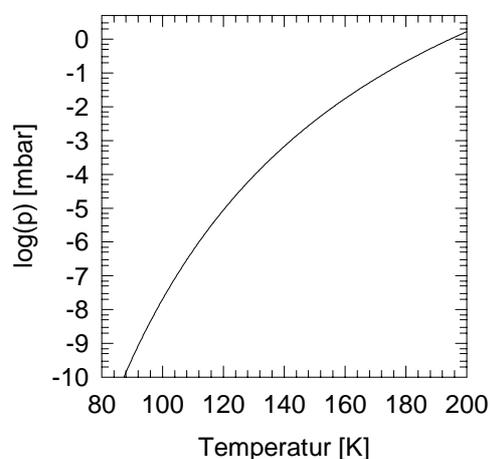


Abb. 3.1.2: Dampfdruckkurve von  $\text{HN}_3$ , extrapoliert auf ca. 80 K.

Wesentliche physikalische Daten von  $\text{HN}_3$  sind in Tabelle 3.1.1 zusammengestellt und stammen soweit nicht gesondert gekennzeichnet aus [99]. Die in Abb. 3.1.2 dargestellte Dampfdruckkurve wurde nach [103] aus der Formel:

$$\log(p/\text{Torr}) = 6,8426 - 1302,1/T + 0,0567 \cdot \log(T)$$

(Gl. 3.1-1) berechnet und auf etwa 80 K extrapoliert.

## 3.1.2. Spektroskopische Daten

Die sechs IR-aktiven Fundamentalschwingungen des  $\text{HN}_3$ -Moleküls ( $3N - 6$ ), von denen fünf der Rasse  $A'$  und die sechste Mode der Rasse  $A''$  angehören, sind in Abb. 3.1.3 wiedergegeben.

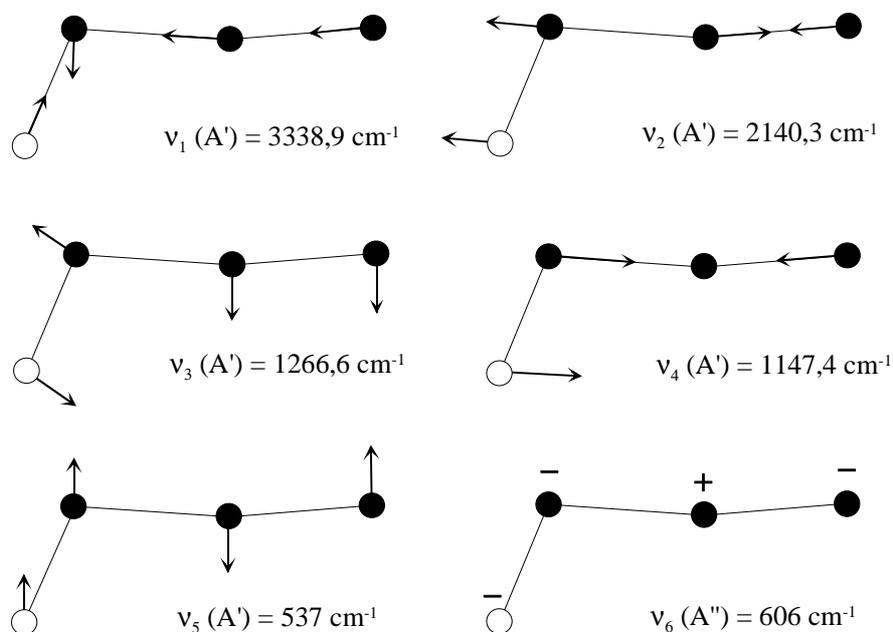


Abb. 3.1.3: Die sechs Fundamentalschwingungen des  $\text{HN}_3$  und ihre Schwingungsfrequenzen.

Tabelle 3.1.2 listet die sechs Fundamentalmoden, ihre Beschreibung und Frequenzen mit jeweiligen Literaturquellen auf (erst in neuerer Zeit gelang mittels hochauflösender IR-Spektroskopie die genaue Identifizierung des Q-Zweiges der Moden). Theoretische Berechnungen zur Frequenzlage der IR-Moden finden sich bei Palmer [104].

Tabelle 3.1.2: Fundamentalschwingungen (Bandenursprung) von gasförmigen  $\text{HN}_3$ .

Mode	Beschreibung	Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Literatur
$\nu_1$	symmetrische HN-Streckschwingung, $\nu(\text{HN})$	3338,9	[105]
$\nu_2$	asymmetrische NNN-Streckschwingung, $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$	2140,3	[106]
$\nu_3$	HNN-Deformationsschwingung, $\delta(\text{HNN})$	1266,6	[107]
$\nu_4$	symmetrische NNN-Streckschwingung, $\nu_s(\text{NNN})$	1147,4	[107]
$\nu_5$	NNN-Deformationsschwingung, $\delta(\text{NNN})$	537,2	[108]
$\nu_6$	NNN-Torsionsschwingung, $\tau(\text{NNN})$	606,4	[108]

Das Spektrum von gasförmigem  $\text{HN}_3$  ist in Abb. 3.1.4 gezeigt. Trotz der relativ geringen Anzahl von IR-Moden weist das Spektrum eine hohe Komplexität auf, was auf starke Coriolis-Kopplung und Fermi-Resonanz zurückzuführen ist [105-109].

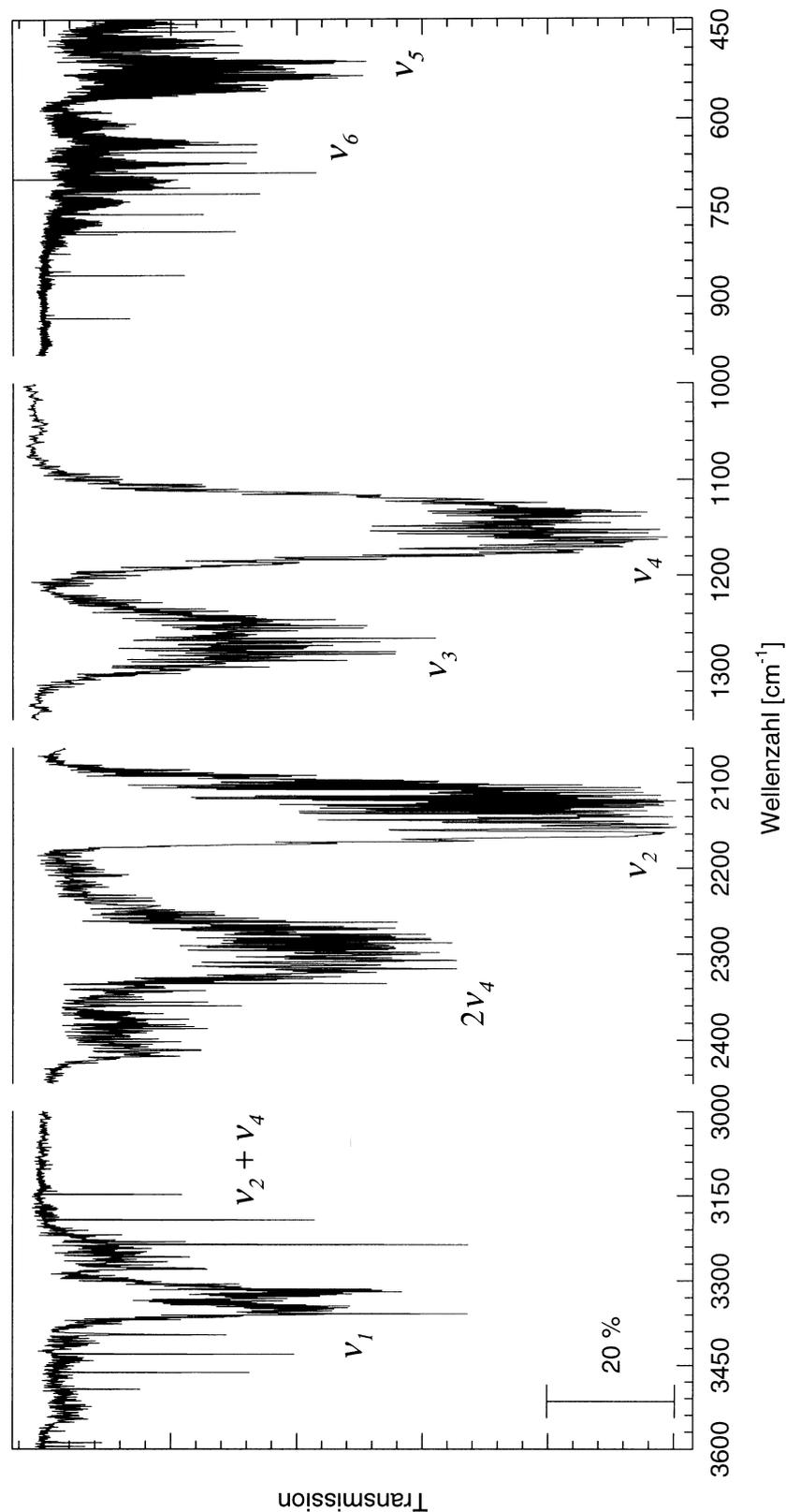


Abb. 3.1.4: Rotationsschwingungsspektrum von gasf.  $\text{HN}_3$ . (15 mbar, 15 cm Küvettenlänge), Res =  $0,11 \text{ cm}^{-1}$ , DTGS-Detektor.

Das IR-Spektrum eines bei etwa 80 K an ein NaCl(100)-Substrat kondensierten  $\text{HN}_3$ -Festkörpers im Bereich der Moden  $\nu_1$  bis  $\nu_4$  ist in Abb. 3.1.5 zu sehen. Schärfere Banden im Spektrum kommen durch die Absorption einer  $\text{HN}_3$ -NaCl(100)-Monolage zustande (siehe Kapitel 4.3.). Die starke Rotverschiebung und die erhebliche Bandenverbreiterung der  $\nu_1$  ist mit der Ausbildung von H-Brücken in der kondensierten Phase zu erklären. Bezüglich einer eingehenderen Diskussion des Festkörperspektrums wird auf frühere Arbeiten verwiesen [110,22].

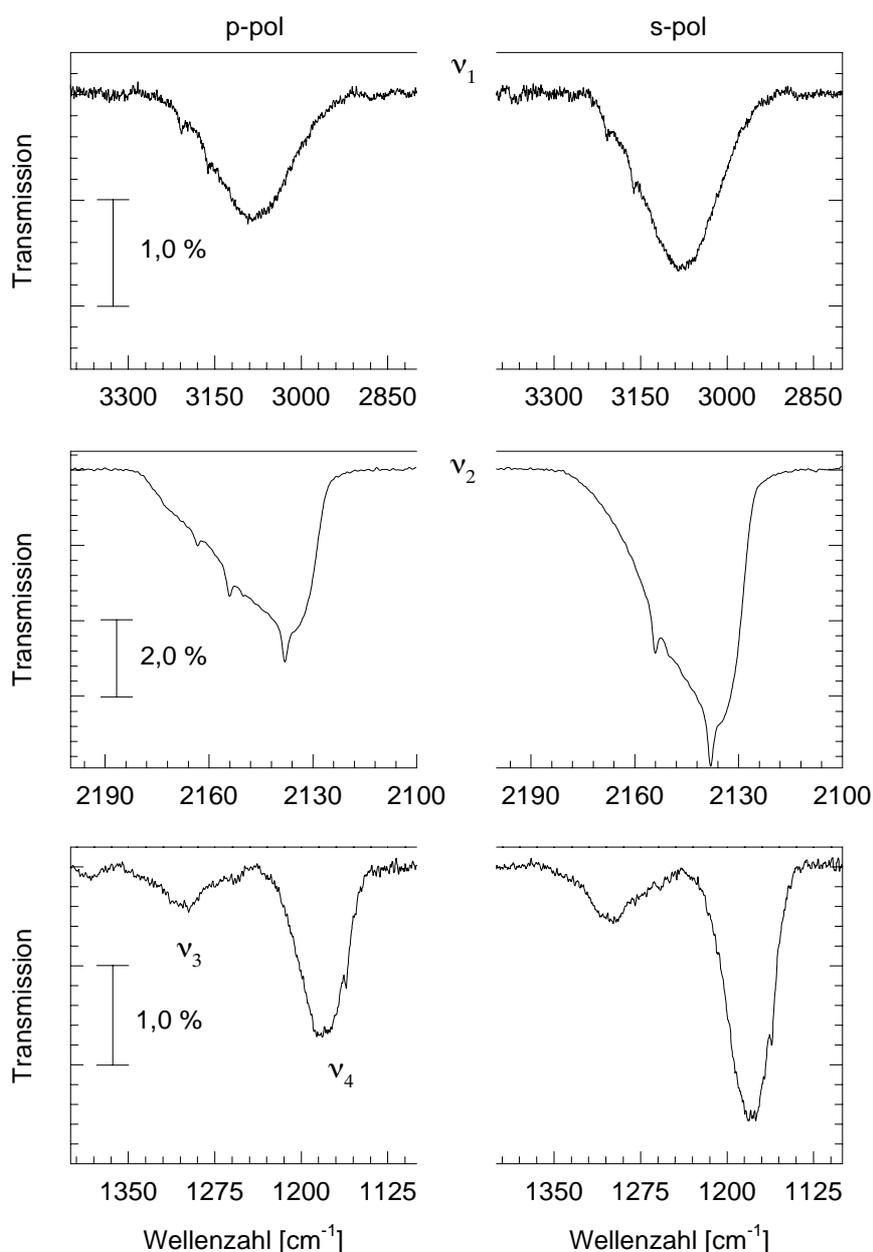


Abb. 3.1.5: IR-Transmissionsspektrum eines bei  $T \approx 80$  K an NaCl(100) kondensierten  $\text{HN}_3$ -Festkörpers. Res =  $0,55 \text{ cm}^{-1}$ , MCT-Detektor.

Eine Literaturübersicht zum UV-Spektrum von gasförmigem  $\text{HN}_3$  gibt [99]. Ausführlich wurde das UV-Spektrum zwischen 230 und 114 nm von Okabe beschrieben [23]; es werden Zerfallskanäle und Bandenzuordnungen diskutiert. Ein relatives Maximum im Spektrum zwischen 230 und 330 nm tritt bei etwa 260 nm auf, welchem der Übergang  ${}^1\text{A}''({}^1\Sigma_u^-) \leftarrow {}^1\text{A}'({}^1\Sigma_g^+)$  zugeordnet werden kann (analoger Übergang für das lineare  $\text{N}_3^-$ ) [102]. Weitere, für die durch UV-Absorption induzierte Dissoziation des  $\text{HN}_3$ -Moleküls relevante Zerfallskanäle werden im Zusammenhang mit der in Kap. 4.5. vorgestellten Photoreaktion der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  beschrieben.

## 3.2. Ammoniak und Kohlenstoffmonoxid

Ammoniak und Kohlenstoffmonoxid dienen als "Reaktionspartner" für das Adsorbat  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$ ; daher seien an dieser Stelle lediglich einige, im Rahmen dieser Arbeit wichtige physikalische Daten genannt.

Kohlenstoffmonoxid ist ein farb- und geruchloses Gas der Punktgruppe  $C_{\infty v}$ ; die kondensierte Phase schmilzt bei 68,17 K ( $\Delta H_m = 0,840 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und siedet bei 81,16 K ( $\Delta H_b = 6,042 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) unter Normalbedingungen [111]. Die Molmasse beträgt  $28,014 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die natürliche Isotopenzusammensetzung besteht aus 98,89 %  ${}^{12}\text{C}$ , 1,11 %  ${}^{13}\text{C}$ , 99,759 %  ${}^{16}\text{O}$ , 0,037 %  ${}^{17}\text{O}$  und 0,204 %  ${}^{18}\text{O}$  [111]. Festes CO existiert in zwei verschiedenen Modifikationen: unterhalb von 61,55 K ist die  $\alpha$ -Phase (kubisch flächenzentriert), zwischen 61,55 und 68,09 K die  $\beta$ -Phase (hexagonal) stabil [111]. Der  $v_0 \rightarrow v_1$ -Übergang liegt für  ${}^{12}\text{C}{}^{16}\text{O}$  bei  $2143,274 \text{ cm}^{-1}$  [112] und für  ${}^{13}\text{C}{}^{16}\text{O}$  bei  $2096,071 \text{ cm}^{-1}$  [113].

Ammoniak ist ein vieratomiges Molekül der Punktgruppe  $C_{3v}$ . Die kondensierte Phase schmilzt bei 77,73 K und siedet bei 239,72 K ( $\Delta H_b = 38,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) unter Normalbedingungen [114]. Die Standardbildungsenthalpie beträgt  $-45,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und die Molmasse  $17,031 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  [114]. Die IR-aktiven Normalschwingungen des  $\text{NH}_3$ -Moleküls liegen bei  $3335,9$  und  $3337,5 \text{ cm}^{-1}$  ( $v_1$ , inversionsverdoppelt),  $931,6$  und  $968,1 \text{ cm}^{-1}$  ( $v_2$ , inversionsverdoppelt),  $3443,8 \text{ cm}^{-1}$  ( $v_3$ ) und  $1627,5 \text{ cm}^{-1}$  ( $v_4$ ) [70]. Die im IR-Spektrum von festem  $\text{NH}_3$  auftretenden Frequenzverschiebungen sind mit der Ausbildung von H-Brücken zu erklären [70].

Die nach  $\log(p/\text{Torr}) = -443,74/T + 11,3502 - 3/2 \cdot \log(T)$  [111] (3.1-2)

und  $\log(p/\text{Torr}) = -1790,0/T + 14,97593 - 1,81639 \cdot \log(T)$  [114] (3.1-3)

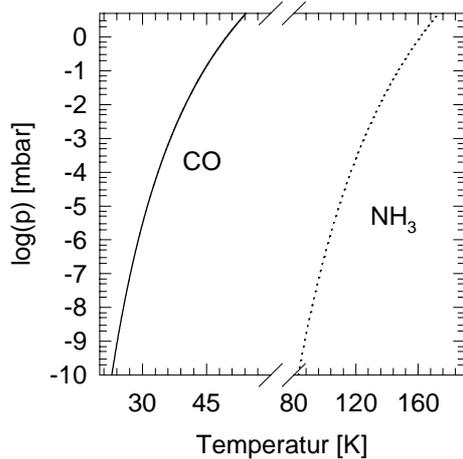


Abb. 3.2.1: Dampdruckkurven von  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}$  [111,114].

berechneten Dampdruckkurven von  $\text{CO}$  (festes  $\alpha\text{-CO}$  im Temperaturbereich 15 bis 61,6 K) und  $\text{NH}_3$  (feste Phase, im Temperaturbereich 100 bis 195 K) sind in Abb. 3.1.6 dargestellt.

### 3.3. $\text{NaCl}(100)$

Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ) kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}-\text{O}_h^5$  mit  $Z = 4$ . Die Struktur besteht aus zwei sich durchdringende F-Gittern; jedes  $\text{Na}$ -Atom ist von 6  $\text{Cl}$ -Atomen in Form eines Oktaeders umgeben und umgekehrt [115]. Die Gitterkonstante  $a_0$  beträgt bei 300 K  $5,64 \text{ \AA}$  und bei 120 K  $5,60 \text{ \AA}$ ; weitere Werte sind in [115] tabelliert. Die Volumenelementarzelle des fcc-Substrats und die (grau unterlegte) zweidimensionale Oberflächenelementarzelle der thermodynamisch stabilen (100)-Spaltfläche ist in Abb. 3.3.1 gezeigt. Letztere weist eine um den Faktor  $\sqrt{2}$  kleiner Gitterkonstante als die des Volumens auf ( $a = 3,99 \text{ \AA}$  bei  $T = 300 \text{ K}$ ).

Die Wärmeleitfähigkeit des  $\text{NaCl}$  steigt mit sinkender Temperatur an und beträgt bei 120 K etwa  $0,2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [115]; sie ist damit etwa zwanzigmal geringer als die von sauerstofffreiem OFHC-Kupfer.

Weitere physikalische Eigenschaften sind in Tabelle 3.3.1 zusammengefasst und stammen, soweit nicht anders gekennzeichnet, aus [115].

Aufgrund der großen Bandlücke von 8,1 bis 8,9 eV ist  $\text{NaCl}$  transparent vom infraroten bis

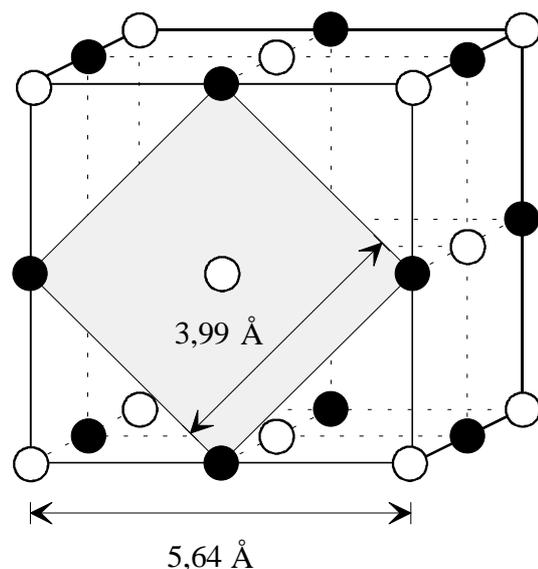


Abb. 3.3.1: Darstellung der Volumenelementarzelle und der  $\text{NaCl}(100)$ -Oberflächenelementarzelle.

weit in den ultravioletten Spektralbereich. Die UV-Absorptionskante liegt bei etwa 170 nm [115]. Zur Reinheit der verwendeten NaCl-Mutterkristalle und Präparation der NaCl(100)-Flächen siehe Kap. 2.5.4..

Tabelle 3.3.1: Physikalische Daten von NaCl.

Molmasse $M$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	58,44
Dichte $\rho$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	2,208 (bei 89 K)
Schmelzpunkt $T_S$ [K]	1073,8
Siedepunkt $T_B$ [K]	1750
Brechungsindex (5 $\mu\text{m}$ )	$1,52 + i\cdot 1,7\cdot 10^{-9}$ [116]
Debye-Temperatur [K]	$321,5 \pm 0,5$
molare Wärmekapazität $c_p$ [ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	0,14 (bei 10,3 K) 41,22 (bei 135,5 K) 49,67 (bei 266,5 K)

Eine Übersicht zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie von NaCl(100)-Flächen mittels Beugungs- und auch mikroskopischen Verfahren findet sich in [79]. Die aus Helium-Atomstrahlstreuung (HAS) erhaltenen Korrugationsamplituden stimmen gut mit der Differenz der Ionenradien von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  überein, was auf einen nahezu unveränderten Ionencharakter bzw. Abstand der Oberflächenatome schließen lässt; ferner deuten die HAS-Experimente auf eine sehr gute Qualität von UHV-Spaltflächen hin, es kann auf störstellenfreie Bereiche von mindestens 450 Å geschlossen werden [79]. Mit optischem LEED sind Beugungsbilder wegen der mit der Energie zunehmenden Sekundärelektronenemission erst oberhalb von etwa 50 eV zu erhalten (siehe auch Kap. 2.2.). Frisch präparierte Spaltflächen zeigen eine  $1\times 1$ -Struktur; durch die hohen Emissionsströme bedingt, kommt es allerdings zu einer sehr schnellen Schädigung der Oberfläche [79]. Mit Hilfe der real abbildenden Elektronenmikroskopie ist von Bethge et al. die Oberflächenmorphologie von im Vakuum gespaltenen NaCl-Kristallen und deren Temperaturverhalten direkt gemessen worden [117-121]. Sie beschreiben ein "blitzartiges Muster", das, zwischen größeren Stufen eingeschlossenen, von im Mittel einige  $\mu\text{m}$  langen, geraden Stufen gebildet wird. Die Höhe dieser Spaltstrukturen beträgt nur einen oder wenige Netzebenenabstände. Die Oberfläche eines an Atmosphäre gespaltenen Kristalls weist demgegenüber ebene Bereiche mit abgerundeten atomaren Stufen auf [117]. Der Unterschied zwischen diesen Spaltstrukturen ist auf Wasserdampf und damit verbundenen

Anlöse- und Rekristallisationsprozesse zurückzuführen; werden Kristalle unter einer Atmosphäre trockener Gase gespalten, so sind in jedem Fall Blitzstrukturen zu beobachten. Während der Erwärmung von NaCl(100)-Spaltflächen kommt es ab ca. 200 °C zunächst zu einer Abrundung der Stufen, oberhalb von 260 bis 280 °C führt einsetzende Verdampfung auf idealen (100)-Flächen zu "Lochkeimen", ab ca. 400 °C entstehen Abdampfpfyrampen und ab ca. 500 °C treten schließlich thermische Ätzgruben auf [119-121]. Die geschilderten Prozesse sind nicht reversibel; daher sind in dieser Arbeit die NaCl-Substrate lediglich auf Temperaturen deutlich unterhalb von 250 °C erwärmt worden, um nach dem Spalten und auch zwischen den Meßreihen mögliche Oberflächendefekte auszuheilen. Anhand der Verringerung der Halbwertsbreite der  $\nu_2$ -Absorption von  $\text{HN}_3$  bei Monolagenbedeckung konnte abgeleitet werden, daß durch Tempern der Probe bei  $T < 200$  °C tatsächlich eine Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit (geringere Defektkonzentration) zu erzielen ist. Zur Zeit werden von Wiesner in der Arbeitsgruppe Heidberg mittels AFM systematische Untersuchungen zum Einfluß des Wasserdampfpartialdrucks auf NaCl(100)-Spaltstrukturen und zum Ausheilen von Defekten an Oberflächen durch Tempern der Kristalle durchgeführt.

### 3.4. Si(111)

Unter atmosphärischen Bedingungen besitzt Silizium (Si) die kubische Diamantstruktur (Fd3m,  $Z = 8$ ). Bei Druckerhöhung auf etwa 15 GPa wandelt sich diese fcc-Struktur in ein raumzentriertes Gitter mit acht Atomen in der Elementarzelle um (bcc, Ia3) [122]. Die

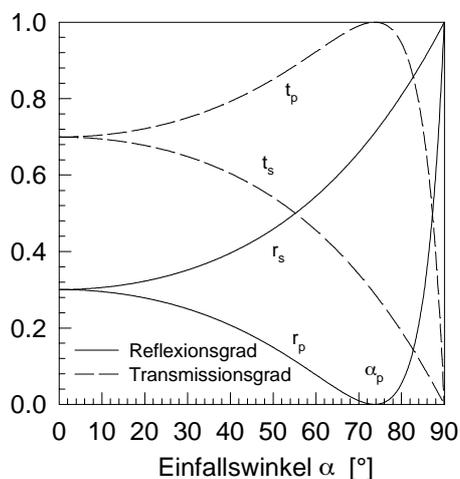


Abb. 3.4.1: Für Si berechneter Reflexions- und Transmissionsgrad als Funktion des Einfallswinkels ( $n = 3,43$ ).

Gitterkonstante  $a_0$  beträgt bei 300 K 5,43 Å. Der Si-Si-Abstand in der unrekonstruierten (111)-Fläche läßt sich zu 3,84 Å bestimmen. Die Wärmeleitfähigkeit von Si beträgt bei 303 K ca.  $0,83 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [97] und liegt damit ca. mehr als zehnmal höher als der vergleichbare Wert für NaCl. Weitere physikalische Eigenschaften sind in Tabelle 3.4.1 zusammengefaßt und stammen, soweit nicht anders gekennzeichnet, aus [122].

Mit Hilfe der Fresnelgleichungen wurden für Si der Reflexions- und der Transmissionsgrad ( $r$  und  $t$ ) als Funktion des Einfallswinkels der IR-Strahlung bei p- und s-Polarisation berechnet, was in Abb. 3.4.1 dargestellt ist. Mit den verwendeten Si-Proben durchgeführte Testmessungen in Transmission und Reflexion zeigten bei  $0^\circ$  bzw.  $10^\circ$  Einfall des IR-Strahls an der polierten Seite der Si(111)-Fläche eine auf 10 % gegenüber Vakuum verringerte Transmission sowie eine im Vergleich zu einem Goldspiegel auf 34 % reduziertes Reflexionsvermögen. Bezüglich Reinheit und Orientierung der verwendeten Si-Mutterkristalle (Wafer) sowie der Präparation sauberer Si(111)-Flächen siehe Kap. 2.5.4..

Tabelle 3.4.1: Physikalische Daten von Si.

Molmasse $M$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	28,085
Dichte $\rho$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	2,329 (bei 25 °C)
Schmelzpunkt $T_S$ [°C]	1410
Siedepunkt $T_B$ [°C]	2355
Brechungsindex (5 $\mu\text{m}$ )	$3,429 + i\cdot 2,0\cdot 10^{-7}$ [116]
Härte [Mohs]	6,5
Dampfdruck [Pa]	
800 °C	$1,33\cdot 10^{-8}$
1000 °C	$1,33\cdot 10^{-5}$
1500 °C	2,66
2000 °C	80
Bandlücke (25 °C) [eV]	1,12

Die oxidierte Si(111)-Fläche zeigt im XPS neben den Satellitenbanden, welche durch  $\text{MgK}_{\alpha 3}$  und  $\text{MgK}_{\alpha 4}$  hervorgerufen werden und im Vergleich zum  $\text{MgK}_{\alpha 1,2}$ -Signal um 8,4 bzw. 10,2 eV zu höheren kinetischen Energien verschoben sind, im Bereich des O(1s)-Spektrums neben dem Hauptpeak ein Signal bei etwa 700 eV (vgl. Abb. 3.4.2). Dieses Signal stellt einen Energieverlustpeak dar, der durch Wechselwirkung des Photoelektrons mit Elektronen des Leitungsbandes im Bereich der Oberfläche zustande kommt (Plasmonenanregung) [123]. Im Bereich von Si(2s) und Si(2p) werden bei der oxidierten Fläche XPS-Signale bei 1099,6 und 1103,2 bzw. bei 1150,6 und 1154,4 eV beobachtet; die intensiveren Peaks sind dem Element zuzurechnen; die weniger intensiven bei niedrigerer kinetischer Energie sind auf Si-Signale der Oxidschicht zurückzuführen. Die thermisch gesäuberte Si(111)-Oberfläche zeigt im XPS nur noch sehr geringe Verunreinigungen durch C und O, wie in Abb. 3.4.2 zu erkennen ist.

Aus dem Verhältnis der integralen Intensitäten der Si(2p)-Signale von oxidierte Schicht zu der der sauberen Si(111)-Fläche läßt sich nach den Formeln aus Kap. 2.3. mit  $\lambda_m(\text{SiO}_2) = 3,2$  nm [84] die Dicke der Oxidschicht zu  $(2,0 \pm 0,5)$  nm berechnen. Nach zweimaligem Erhitzen der Si-Probe auf  $T > 1500$  K sind die Signale bei 1099,6 und 1150,6 eV verschwunden; desweiteren sind ebenfalls die XPS-Signale von O(1s) bei 721 eV und die Auger-Peaks von O(KLL) im Bereich bei 500 eV nicht mehr zu sehen. Bei der thermisch gesäuberten Si-Fläche werden im Bereich von Si(2s) und Si(2p) jeweils im Abstand von ca. 17 und 34 eV zum Hauptsignal breitere Peaks auf Seiten niedrigerer kinetischer Energie beobachtet, welche sich ebenfalls durch Energieverlust-Signale der Photoelektronen erklären lassen. Der zwischen Hauptpeak und Verlustpeak auftretende Energieunterschied wird als Plasmonenenergie bezeichnet [123], wobei neben den sog. "Volumenplasmonen" noch eine zweite Reihe geringerer Intensität, die sog. "Oberflächenplasmonen", auftreten kann. Das Energieintervall letzterer ist bestimmt, indem das der Volumenplasmonen durch  $\sqrt{2}$  geteilt wird. Die gemessene Intensität der Volumenplasmonen macht etwa 30 % der Gesamtintensität der Si(2p)- bzw. Si(2s)-Signale aus.

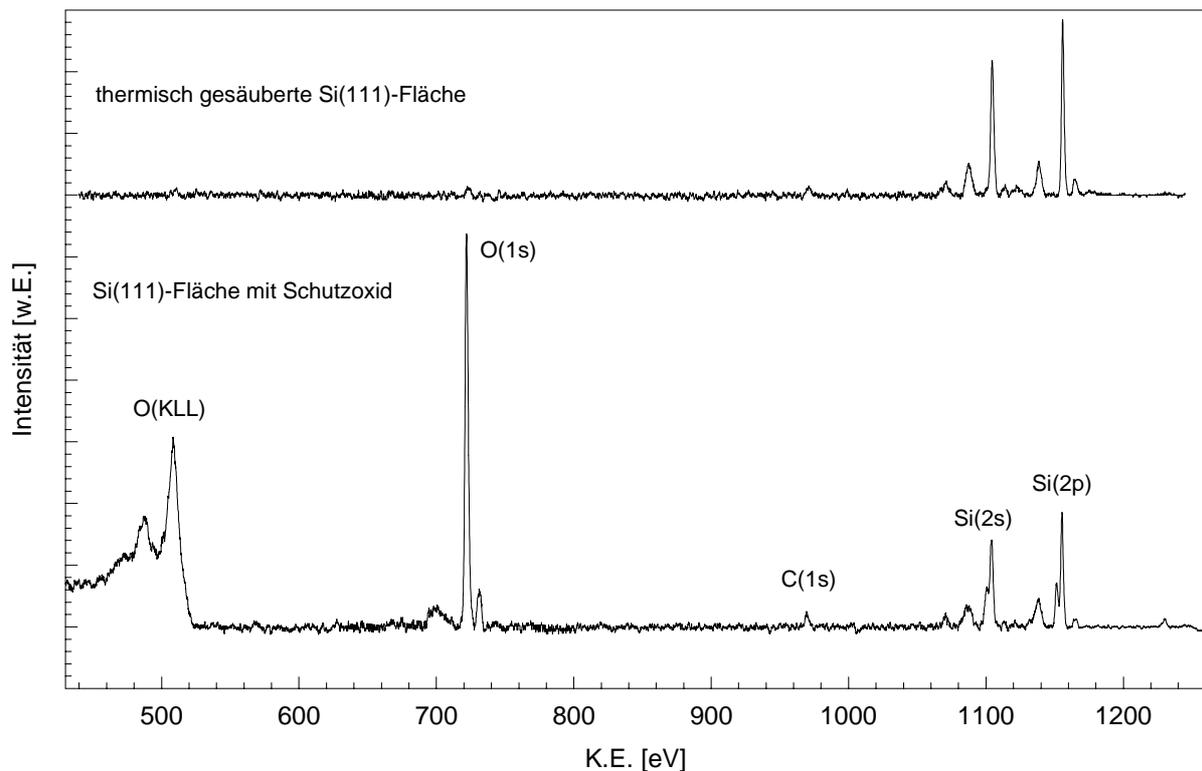


Abb. 3.4.2: Übersichts-XP-Spektrum von  $\text{SiO}_2$ -Si(111) (unten) und der thermisch gesäuberten Si(111)-Fläche ( $\text{MgK}_{\alpha}$ , 300 K,  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar). Die Spektren sind basislinienkorrigiert.

Die thermisch gesäuberte Si(111)-Fläche zeigt im LEED die  $7 \times 7$ -Rekonstruktion der Oberfläche, wie in Abb. 3.4.3 für eine Elektronenenergien von 96 eV gezeigt ist.

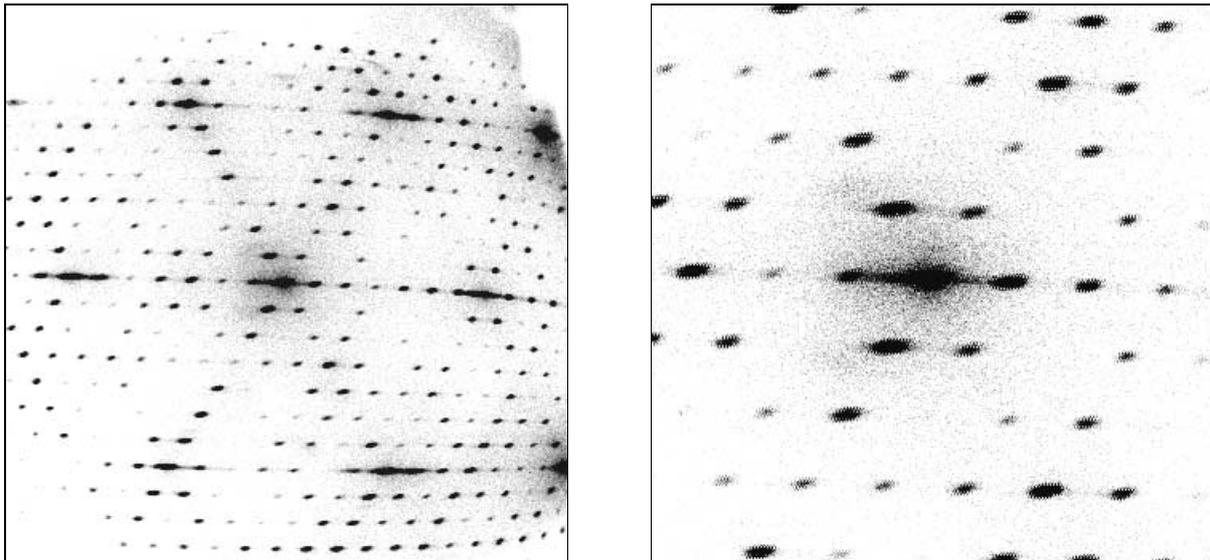


Abb. 3.4.3: SPA-LEED-Aufnahme der thermisch gesäuberten Si(111)-Fläche bei 96 eV.  
Rechts: Ausschnitt von etwa 50 % um den (0 0)-Reflex.  $T = 90 \text{ K}$ ,  $p = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ .

Eine erste umfassende Strukturanalyse der  $7 \times 7$ -Elementarzelle gelang Takayanagi et al. mittels Transmissions-Elektronen-Beugung (TED) [124]; eine ausführliche Diskussion ist in einem Übersichtsartikel von Mönch zu finden [125]. Treibende Kraft zur Rekonstruktion und zur Ausbildung der großen  $7 \times 7$ -Elementarmasche ist die Reduzierung der Anzahl ungesättigter Bindungen (dangling bonds) im Vergleich zur unrekonstruierten  $1 \times 1$ -Fläche. Auf der Grundlage der o.g. TED-Messungen ist das DAS-Modell (Dimer-Adatom-Stacking-Fault) der  $7 \times 7$ -Rekonstruktion entwickelt worden. Die  $7 \times 7$ -Elementarzelle besteht aus 102 Atomen und erstreckt sich über die ersten drei Schichten der Oberfläche: 12 Atome in der Adatomschicht, 42 Atome in der "Restatomschicht" und 48 Atome in der Schicht, welche einen Stapelfehler aufweist. Die Einheitszelle enthält jeweils einen Stapelfehler in den trigonalen Untereinheiten, einen unbesetzten Platz in der Ecke, neun Dimere entlang der Grenzen der trigonalen Untereinheiten, zwölf Adatome in einer  $2 \times 2$ -artigen Anordnung und sechs "Restatome" zwischen den Adatomen und der darunterliegenden Schicht. Als Folge dieser Anordnung ist die Anzahl der ungesättigten Bindungen auf lediglich 19 in der  $7 \times 7$ -Zelle reduziert, im Vergleich zu 49 "dangling bonds" in der Zelle der gleichen Größe bei einer idealen  $1 \times 1$ -Fläche.

Für STM-Messungen stellt die  $7 \times 7$ -Überstruktur von Si(111) vielfach eine Teststruktur für atomare Auflösung im UHV dar. Dabei wird das STM-Bild (abhängig vom eingestellten Tunnelstrom) durch die Atome in der obersten Lage bestimmt (Adatome); die Einheitsmasche ist dabei am einfachsten durch die Löcher in den Ecken der Masche zu erkennen.

### 3.5. Bisherige Untersuchungen zur Adsorption von $\text{HN}_3$

An dieser Stelle soll nur ein kurzer Überblick der bisher veröffentlichten Ergebnisse zur Adsorption und Reaktion von  $\text{HN}_3$  an verschiedenen Substraten gegeben werden, da eine ausführliche Darstellung im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit erzielten experimentellen Befunden erfolgt.

Erste Experimente zur Adsorption von  $\text{HN}_3$  an  $\text{NaCl}$ -Substraten wurden von Daghighi [126] und Paszkiewicz durchgeführt [127]. In einer nachfolgenden Arbeit gelang es Paszkiewicz mittels Isotopomerenmischexperimenten die Existenz von zwei energetisch unterschiedlichen Paaren von  $\text{HN}_3$ -Molekülen in der  $\text{NaCl}(100)$ -Adsorbatelementarzelle nachzuweisen; mittels PIRS zeigte er, daß die Adsorbatstruktur von einer bezüglich der NNN-Achse des  $\text{HN}_3$ -Moleküls antiparallel ausgerichteten und einer flach zur Oberfläche orientierten Adsorbatspezies aufgebaut wird [21]. In dieser Arbeit sind auch Experimente zur Messung der Aktivierungsenergie der Desorption von  $\text{HN}_3$ , Potentialrechnungen zur Adsorption des isolierten Moleküls an der Substratfläche und zur Gasphasendimer-Wechselwirkung sowie erste Untersuchungen zur Photolyse des Adsorbats  $\text{HN}_3$ - $\text{NaCl}(100)$  erfolgt. Auf der Grundlage von LEED- und PIRS-Experimenten konnten Strukturvorschläge zur Monolage  $\text{HN}_3$ - $\text{NaCl}(100)$  entwickelt werden [21,22]; es liegen vermutlich zwei unterschiedlich geartete Wasserstoffbrücken vor, welche maßgeblich am Aufbau der Adsorbatstruktur beteiligt sind.

Seit Mitte der 90er Jahre sind eine Reihe von Arbeiten zur Adsorption und Reaktion von  $\text{HN}_3$  an verschiedenen Substraten, wie niedrig indizierten  $\text{Si}(110)$ -,  $(111)$ - und  $(100)$ -Oberflächen [27-30] und auch  $\text{Ge}(100)$ -,  $\text{GaAs}$ - und  $\text{C}(100)$ -Flächen [31,32,128], von unterschiedlichen Gruppen veröffentlicht worden. In jedem Fall wird bei der Thermolyse der molekular an der jeweiligen Oberfläche adsorbierten  $\text{HN}_3$ -Moleküle die Nitridierung der Substrate gefunden - bei  $\text{C}(100)$  kommt es allerdings zu einer Azidbildung. Im speziellen Fall der  $\text{Si}(111)$ -Fläche wird mittels LEED, HREELS, XPS und UPS der Nachweis einer Monomer- und einer Dimerphase des Adsorbats erbracht [29,30]; außerdem wird die Bildung einer Schicht Siliziumnitrid (" $\text{Si}_3\text{N}_4$ ") an der Oberfläche mit einer " $8 \times 8$ "-Überstruktur beschrieben ( $T > 1300 \text{ K}$ ).

Im Gegensatz zur Adsorption von  $\text{HN}_3$  an Isolator- und Halbleiteroberflächen erfolgt bei 120 K die Anlagerung von  $\text{HN}_3$  an  $\text{Al}(111)$  in erster Schicht dissoziativ [129,130]. Chemisorbierte  $\text{NH}$ - und  $\text{N}_2$ -Spezies werden beschrieben, erst in zweiter Schicht wird  $\text{HN}_3$  physisorbiert. Während der Thermolyse kommt es oberhalb von 600 K zur Bildung von  $\text{AlN}$ -Inseln.

## 4. Untersuchungen am System $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$

Das 4. Kapitel dieser Arbeit ist der Adsorption und Reaktion von Stickstoffwasserstoffsäure an der  $\text{NaCl}(100)$ -UHV-Spaltfläche gewidmet. Auf eine ausführliche Einleitung ist an dieser Stelle verzichtet worden, vielmehr ist jedem einzelnen Unterkapitel eine Einführung in die Thematik des entsprechenden Abschnittes vorangestellt worden. Beginnend mit der Präparation des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  (Kap. 4.1.) und der Untersuchung dessen Temperaturverhaltens bei Monolagenbedeckung unter IR-Kontrolle (Kap. 4.2.), folgt in Kap. 4.3. mit Hilfe der in den vorherigen Kapiteln erzielten Befunde sowie der Kombination von Ergebnissen quantitativer IR-Spektroskopie, LEED-Messungen und Spektrensimulationen die Entwicklung eines Modells zur Monolagenstruktur. Die folgenden Kapitel behandeln die Reaktivität des Systems, wobei zum Verständnis der experimentellen Befunde, die bei der Reaktion der Monolage mit  $\text{NH}_3$  (Kap. 4.4.) und bei der Photolyse des Adsorbats (Kap. 4.5.) erhalten worden sind, die zuvor gewonnenen Resultate einen wichtigen Beitrag liefern. Zum Schluß des 4. Kapitels werden Untersuchungen zur Präparation und Photolyse der Koadsorbate  $\text{CO-}$  bzw.  $\text{NO-}$  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  vorgestellt (Kap. 4.6.).

### 4.1. Zur Präparation des Adsorbats $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$

#### 4.1.1. Einleitung

Die Untersuchung der Ausbildung einer monomolekularen Schicht von Teilchen an einer Festkörperoberfläche stellt einen der faszinierendsten Aspekte der Oberflächenphysik dar. Der Nachweis einer solchen Schicht geht in den Bereich der Ultra-Spurenanalytik. Die Anzahl der Adsorptionsplätze pro  $\text{cm}^2$  Substratoberfläche beträgt typischerweise etwa  $10^{15}$ ; der Anteil der adsorbierten Teilchen in einer Monolage bezogen auf die Teilchen des Substratkristalls mit 1 cm Kantenlänge liegt im ppb-Bereich, was einen hohen Anspruch an die Untersuchungs- bzw. Nachweismethoden einer solchen Monolage stellt.

In der Arbeitsgruppe Heidelberg wurde bei der Anlagerung einfacher Moleküle an verschiedenen Isolatoreinkristallflächen oftmals die Ausbildung eines wohlgeordneten Adsorptionssystems beobachtet [10,16,70,131]. Mit Hilfe der Kombination unterschiedlicher, im Kapitel 2. bereits vorgestellter experimenteller Techniken, wie FTIR-Spektroskopie und

LEED, in Verbindung mit theoretischen Methoden gelang es, Informationen über die Art der Wechselwirkungen der adsorbierten Teilchen mit der Substratunterlage und auch über die der Teilchen untereinander zu gewinnen, was schließlich häufig die Entwicklung eines Modells zur Adsorbatstruktur ermöglichte [14,132-134].

In früheren Arbeiten konnte bereits gezeigt werden, daß sich bei der Adsorption von  $\text{HN}_3$  an der  $\text{NaCl}(100)$ -Fläche eine hochgeordnete Adsorbatstruktur ausbildet [21,22]. Die Präparation des Adsorbats gelang fast ausnahmslos mit Hilfe der portionsweisen Kapillardosierung unter IR-Kontrolle, wobei ausschließlich die der Kapillare zugewandte Kristallseite belegt wurde. Lediglich in einem Fall wurde integrale Dosierung unter LEED-Kontrolle beschrieben [22]; bei dieser Präparationstechnik - es wurde die Abnahme der Intensität des spekularen Reflexes während der Dosierung verfolgt - war es möglich, einen mittleren Haftkoeffizienten für die Adsorption von  $\text{HN}_3$  an  $\text{NaCl}(100)$  zu bestimmen. In allen Fällen beobachtete man bei 120 K ein ausgeprägtes 2D-Inselwachstum bis zu einer Sättigungsbelegung, welche einer Monolagenbedeckung zugeordnet wurde.

In dieser Arbeit werden weitere Präparationstechniken, insbesondere Adsorption im Submonolagenbereich bei tiefen Temperaturen und integrale Dosierung, beschrieben; ein zentraler Aspekt in diesem Zusammenhang ist die Generierung des Adsorbats an beiden Kristallseiten, welche Voraussetzung für die in nachfolgenden Kapiteln vorgestellten Untersuchungen zur Photolyse und Reaktion des Adsorbats und zur Erzeugung von Koadsorptionssystemen darstellt.

#### 4.1.2. Experimentelles

Die experimentellen Techniken, welche die Realisierung der Adsorbatpräparation ermöglichten, (UHV-Rezipient 1, Temperaturmessung, Probenpräparation und -qualität sowie die Druckmessung und die Restgasanalyse), wurden im 2. Kapitel dieser Arbeit vorgestellt. Die Berücksichtigung dieser experimentellen Parameter im Zusammenhang mit den erhaltenen Meßergebnissen geschieht in den folgenden Abschnitten dort, wo ihr Einfluß auf die Ausbildung des Adsorbats zu diskutieren ist.

### 4.1.3. Experimentelle Befunde und Diskussion der Meßergebnisse

Aus früheren Arbeiten [21,22] ist bereits bekannt, daß  $\text{HN}_3$  an der  $\text{NaCl}(100)$ -Spaltfläche im zeitlichen Rahmen der Experimente bei 120 K nahezu irreversibel adsorbiert. Bestätigung erfuhr dieser Befund durch ein von Paszkiewicz beschriebenes Experiment zur isothermen Desorption von  $\text{HN}_3$  [21]. Er ermittelte eine Aktivierungsenergie für die Desorption der  $\text{HN}_3$ -Moleküle von der  $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche von etwa 43 kJ/mol; hieraus ist eine Verweilzeit der Teilchen an der Oberfläche bei 120 K in der Größenordnung mehrerer Stunden ableitbar.

Im folgenden werden Experimente zur Präparation des Physisorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  und die aus ihnen erhaltenen Resultate vorgestellt. Dabei werden zum ersten Mal unter IR-Kontrolle gewonnene Ergebnisse zur integralen Dosierung bei 120 K präsentiert. Das Aufwachsen des Adsorbats wird IR-spektroskopisch anhand der Absorption der asymmetrischen NNN-Streckschwingung der adsorbierten  $\text{HN}_3$ -Moleküle ( $\nu_2$ ) verfolgt. Es folgt die Beschreibung der Dosierung im Submonolagenbereich bei  $T = 108$  bzw.  $79$  K. Zum Schluß sollen noch Resultate vorgestellt werden, welche bei dem Versuch der Aufnahme einer Adsorptionsisotherme bei 133 K erhalten worden sind.

#### 4.1.3.1. Integrale Dosierung bei 120 K

In Abb. 4.1.1 ist der zeitliche Verlauf der integralen Absorption  $A_{\text{int}}$  im Bereich der  $\nu_2$  bei einer Substrattemperatur von  $T = 120$  K und einem  $\text{HN}_3$ -Partialdruck von  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar zu sehen. Nach etwa 35 min scheint kaum noch eine Zunahme von  $A_{\text{int}}$  zu erfolgen, der aus früheren Arbeiten bekannte Sättigungszustand ist erreicht [21,22]. Der erhaltene Wert für  $A_{\text{int}}$  ist bei s-Polarisation mit ca.  $0,13 \text{ cm}^{-1}$  und bei p-Polarisation mit ca.  $0,11 \text{ cm}^{-1}$  ziemlich genau doppelt so groß, wie für lediglich einseitige Kristallbelegung gefunden worden ist. Man kann daher davon ausgehen, daß sich an beiden Kristallseiten eine vollständige Monolage ausgebildet hat.

Aus der Stoßzahl der auf die Kristalloberfläche treffenden  $\text{HN}_3$ -Moleküle läßt sich mit der bekannten Anzahl der Adsorptionsplätze an der  $\text{NaCl}(100)$ -Fläche ein mittlerer Haftkoeffizient von  $S = 0,26 \pm 0,05$  errechnen.

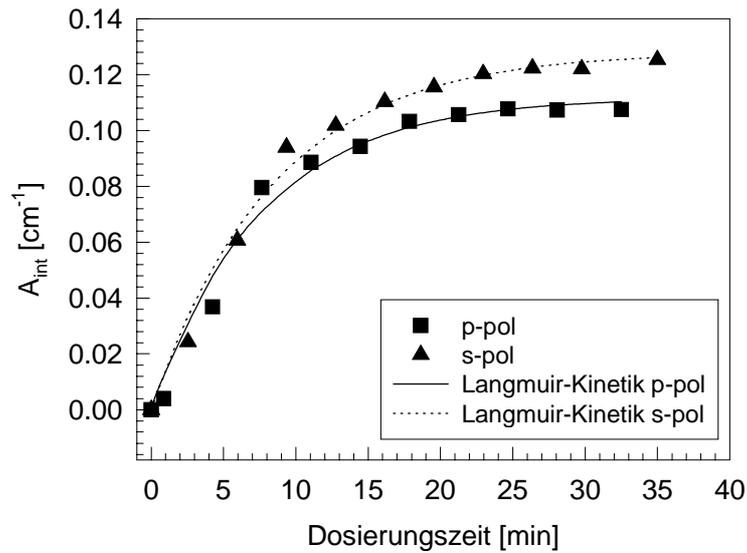


Abb. 4.1.1: Zeitlicher Verlauf der integralen Absorption im Bereich der  $\nu_2$  während der  $\text{HN}_3$ -Zugabe bei integraler Dosierung;  $T = 120 \text{ K}$  und  $p(\text{HN}_3) = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ . Kurven in der Graphik: Verlauf der Meßwerte läßt sich nach dem Langmuir-Modell beschreiben (siehe Text).

Der Verlauf der Meßwerte in Abb. 4.1.1 kann gut mit Hilfe des Langmuir-Modells zur Adsorptionskinetik beschrieben werden. Die wesentlichen Annahmen, welche zur Ableitung der in Abb. 4.1.1 gezeigten Kurven führen, sollen kurz aufgezeigt werden.

Die Rate der an der  $\text{NaCl}(100)$ -Spaltfläche irreversibel adsorbierten  $\text{HN}_3$ -Moleküle  $R_{\text{ads}}$  kann über die normierte Anzahl der Stöße der Teilchen pro Adsorptionsplatz  $Z_{\text{ads}}$  multipliziert mit der Haftwahrscheinlichkeit  $S$  ausgedrückt werden:

$$R_{\text{ads}} = \frac{dn_{\text{ads}}}{dt} = Z_{\text{ads}} \cdot S, \quad (4.1-1)$$

wobei  $Z_{\text{ads}}$  aus der Stoßzahl der Teilchen auf die Substratoberfläche  $Z_{\text{OF}}$  bezogen auf die Gesamtzahl der Adsorptionsplätze  $N_{\text{ads}}$  ermittelt werden kann.

Die Haftwahrscheinlichkeit  $S$  läßt sich nach

$$S = S_0 \cdot e^{-E_A/R \cdot T} \cdot f(\Theta) \quad (4.1-2)$$

beschreiben [72], wobei  $E_A$  die Aktivierungsenergie des Adsorptionsprozesses ist,  $S_0$  die für eine Gas-Festkörperwechselwirkung spezifische Haftwahrscheinlichkeit darstellt und der Term  $f(\Theta)$  die Belegungsabhängigkeit von  $S$  beschreibt. Maximal monomolekulare Bedeckung bei nicht dissoziativer Adsorption vorausgesetzt, erhält man für den Anteil freier Adsorptionsplätze:  $f(\theta) = 1 - \Theta$ . Da während des oben beschriebenen Experiments  $Z_{\text{ads}}$ ,  $S_0$  und  $T$  unverändert bleiben, können sie in der Konstanten  $k'$  zusammengefaßt werden; es folgt:

$$R_{\text{ads}} = k' \cdot (1 - \Theta). \quad (4.1-3)$$

Die Adsorptionsrate  $R_{\text{ads}}$  kann auch durch die Abnahme der freien Plätze ausgedrückt werden:

$$\frac{d(1 - \Theta)}{dt} = -k' \cdot (1 - \Theta). \quad (4.1-4)$$

Integration des obigen Ausdrucks mit der Anfangsbedingung  $\Theta = 0$  bei  $t = 0$  liefert

$$\Theta(t) = 1 - e^{-k't}. \quad (4.1-5)$$

Falls man nicht den Bedeckungsgrad, sondern die integrale Adsorption als absolute Größe verwenden möchte, erhält man:

$$A_{\text{int}}(t) = A_{\text{max}} \cdot (1 - e^{-k't}). \quad (4.1-6)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich nun der Verlauf der integralen Adsorption in Abhängigkeit der Dosierungszeit in befriedigendem Maße beschreiben (durchgezogene bzw. gepunktete Kurve in Abb. 4.1.1). Aus der Anpassung der obigen Gleichung an die Meßwerte erhält man  $k' = (2,0 \cdot 10^{-4} \pm 0,2 \cdot 10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ . Daraus folgt schließlich mit

$$S_0 \cdot \exp(-E_A/RT) = k' \cdot Z_{\text{ads}}^{-1} \approx 1, \quad (4.1-7)$$

daß bei Vernachlässigung des temperaturabhängigen Terms ( $E_A \ll RT$ ) der spezifische Haftkoeffizient für die Adsorption von  $\text{HN}_3$  an der unbelegten  $\text{NaCl}(100)$ -Fläche bei 120 K etwa gleich 1, gleichbedeutend mit einer irreversiblen Adsorption ist.

Aus den Gln. 4.1-2 und 4.1-4 folgt die Beschreibung der Adsorptionsgeschwindigkeit über die zeitliche Änderung des Haftkoeffizienten:

$$\frac{dS}{dt} = -k' \cdot S \quad (4.1-8)$$

mit dem Zeitgesetz

$$S(t) = e^{-k't}. \quad (4.1-9)$$

Aus Gl. 4.1-9 kann nun der mittlere Haftkoeffizient  $\bar{S}$  bis zur Ausbildung der Monolage nach  $t_{\text{ML}} = 35 \text{ min}$  errechnet werden:

$$\bar{S} = \frac{1}{t_{\text{ML}}} \cdot \int_0^{t_{\text{ML}}} e^{-k't} dt = 0,24. \quad (4.1-10)$$

Der auf diese Weise erhaltene Wert für den mittleren Haftkoeffizienten stimmt mit dem Wert überein, welcher oben mit Hilfe der Stoßzahl unter Berücksichtigung der Anzahl der Adsorptionsplätze bestimmt worden ist. Damit ist gezeigt, daß sich die Adsorption von  $\text{HN}_3$  an der  $\text{NaCl}(100)$ -Fläche gut nach dem Langmuir-Modell zur Adsorptionskinetik beschreiben und der zeitliche Verlauf der Bedeckung sich durch die Änderung des Haftkoeffizienten bzw. durch dessen belegungsabhängigen Term erklären läßt. Ferner wird noch einmal die bereits in

früheren Arbeiten gemachte Annahme belegt, daß ein  $\text{HN}_3$ -Molekül pro  $\text{NaCl}$ -Ionenpaar in der Elementarzelle adsorbiert ist.

Die durch die integrale Dosierungsmethode erhaltenen Spektren von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  stimmen in allen Details mit den aus früheren Dosierungsexperimenten erhaltenen überein; es wird allerdings bei beidseitiger Kristallbelegung eine doppelte Bandenintensität beobachtet. Ein Hinweis auf Zersetzung von  $\text{HN}_3$ -Molekülen während der Dosierung bzw. auf die Bildung von  $\text{NH}_4\text{N}_3$  an der Substratoberfläche findet sich nicht.

#### 4.1.3.2. Dosierung im Submonolagenbereich

In diesem Abschnitt sollen Ergebnisse zur Präparation des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  im Submonolagenbereich bei Temperaturen unterhalb von 120 K vorgestellt werden. Bei zwei verschiedenen Temperaturen (108 und 79 K) wurde die Technik der Kapillardosierung von Teilchenportionen angewandt, um möglichst wenige  $\text{HN}_3$ -Moleküle irreversibel zu adsorbieren und die Existenz eines 2D-Gases zu überprüfen. Im Submonolagenbereich sollte aus thermodynamischer Sicht ein 2D-Gas zwischen den einzelnen Adsorbatdomänen (2D-Festkörper) ausgebildet sein, wie dies z.B. bei den Adsorbaten  $\text{CO}_2\text{-NaCl}(100)$  und  $\text{CO-NaCl}(100)$  postuliert und auch spektroskopisch untersucht worden ist [132,135].

In Abb. 4.1.2 sind IR-Spektren im Bereich der  $\nu_2$  bei p- und s-Polarisation für verschiedene Bedeckungsgrade der der Kapillare zugewandten  $\text{NaCl}(100)$ -Spaltfläche bei 108 K dargestellt. Zwischen einer Belegung von  $< 1$  bis 25 % der Monolage werden Frequenzlagen beobachtet, welche der voll ausgebildeten Monolage entsprechen; es sind keine weiteren Banden zu erkennen, welche auf die Existenz eines 2D-Gases schließen ließen. Obwohl bei 108 K auch Multischichten aufwachsen sollten [21,22], kann Adsorption in zweiter oder höherer Schicht aufgrund des Fehlens entsprechender IR-Absorptionen ausgeschlossen werden.

Diese experimentellen Beobachtungen können wie folgt gedeutet werden. Die Wahrscheinlichkeit der Desorption ist bei 108 K für ein Teilchen, welches sich nicht in einem Inselverbund befindet, recht groß, wie man aus der potentiellen Energie für ein isoliertes, an der reinen  $\text{NaCl}(100)$ -Spaltfläche adsorbiertes  $\text{HN}_3$ -Molekül ( $E_{\text{pot}} = -24$  kJ/mol [21]) abschätzen kann ( $\tau_{1/2} \approx 10^{-3}$  s). Aber auch für ein *auf* den Inseln adsorbiertes Teilchen ist die Verweilzeit an der Oberfläche recht kurz; so kann der Betrag für die Aktivierungsenergie des Verdampfens aus der zweiten Schicht mit Hilfe der Lennard-Jones-Parameter zu  $E_s = -29,5$

kJ/mol ermittelt werden [99], woraus sich ein  $\tau_{1/2}$  in der Größenordnung von Sekunden ergibt. Erst zusätzliche, starke laterale Wechselwirkungen (etwa -12 kJ/mol [21]) führen zu einer bei 108 K extrem langen Verweilzeit der in einem solchen Verbund adsorbierten Teilchen an der Oberfläche ( $\tau_{1/2} \approx 465$  h), was dazu führt, daß das Gleichgewicht zwischen 2D-Gas und 2D-Festkörper stark auf Seiten des Festkörpers liegt - unter Vernachlässigung der Störung des Gleichgewichts durch Desorption "ungebundener" Teilchen. Aufgrund der geringen Aktivierungsenergie für einen Wechsel des Adsorptionsplatzes (etwa 4,5 kJ/mol [21]) ist zwar freie Beweglichkeit der Teilchen an der Oberfläche gegeben, der Anteil ungebundener Teilchen, welche das 2D-Gas bilden, ist allerdings, den obigen Ausführungen folgend, wegen seines geringen Ausmaßes IR-spektroskopisch nicht zu erfassen.

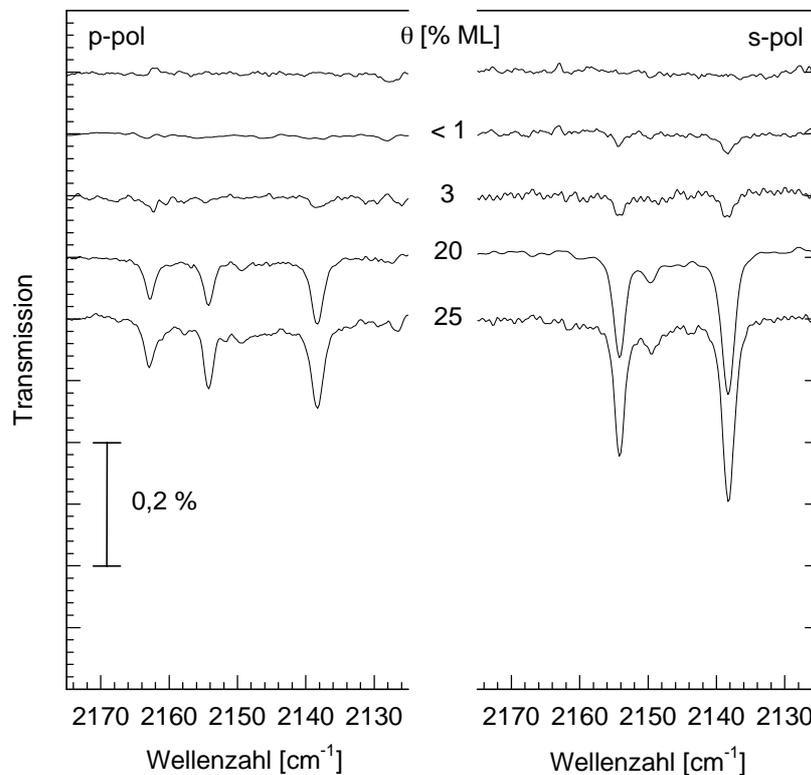


Abb. 4.1.2: Transmissionsspektren von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bei p- und s-Polarisation im Bereich der  $\nu_2$  bei portionsweiser Kapillardosierung in Abhängigkeit des Bedeckungsgrads.  $T = 108$  K,  $\text{Res} = 0,3 \text{ cm}^{-1}$ , APF = B4, Einfallswinkel =  $50^\circ$ .

Für eine Substrattemperatur von 79 K kann eine Verweilzeit der freien Teilchen in der Größenordnung mehrerer Sekunden abgeschätzt werden ( $\tau_{1/2} \approx 20$  s); demnach sollte das 2D-Gas IR-spektroskopisch nachweisbar sein, falls eine hinreichende Anzahl von 2D-Gas-Teilchen aufgrund der Gleichgewichtslage vorhanden ist. Abb. 4.1.3 zeigt IR-Spektrenpaare

im Bereich der  $\nu_2$  bei 79 K in Abhängigkeit der Teilchenzugabe (Kapillardosierung definierter Teilchenzahlen). Die Banden bei 2163,3 und 2154,4  $\text{cm}^{-1}$  weisen Halbwertsbreiten (HWB) von etwa 1,6  $\text{cm}^{-1}$  auf und entsprechen in ihrer Gestalt völlig denen, welche von der Multipllettabsorption der Monolage bei 120 K bekannt sind. Auffällig ist jedoch das Aufwachsen einer asymmetrischen Bande bei 2137  $\text{cm}^{-1}$ , welche in ihrer Gestalt deutlich von der entsprechenden ML-Absorption bei 120 K abweicht. Diese beim Aufwachsen des Adsorbats bei 79 K zu beobachtende Absorption läßt sich in zwei Lorentz-Banden mit Frequenzen von 2136,3 und 2138,0  $\text{cm}^{-1}$  und einer HWB von 1,9 bzw. 3,0  $\text{cm}^{-1}$  entfalten. Das Verhältnis der beiden Banden zueinander bleibt während des Aufwachsens annähernd konstant, die Summe ihrer integralen Absorptionen entspricht in etwa dem Betrag der Absorption bei 2138  $\text{cm}^{-1}$  in dem bei 120 K erhaltenen Spektrum. Somit läßt sich die Asymmetrie der Bande bei 2137  $\text{cm}^{-1}$  durch die Aufspaltung einer einzelnen Bande erklären<sup>1</sup>; die Aufspaltung ist vermutlich Folge einer Störung der hochgeordneten Monolagenstruktur im Bereich der flach zur Oberfläche orientierten  $\text{HN}_3$ -Spezies, was eine von der 120 K-Adsorbatstruktur abweichende Struktur nach sich zieht (siehe Kap. 4.3.). Aufgrund der geringen Intensität ist nicht zu erkennen, ob die dem Korrelationsfeld-Dublett zugehörenden Bande bei 2150  $\text{cm}^{-1}$  ein derjenigen bei 2137  $\text{cm}^{-1}$  analoges Verhalten zeigt. Zusätzliche Absorptionen, welche auf die Existenz eines 2D-Gases schließen ließen, werden nicht beobachtet.

Mit der Zugabe der letzten Teilchenportion, woraus das unterste in Abb. 4.1.3 gezeigte Spektrenpaar resultiert, sind eine Verbreiterung der Banden um etwa 0,2  $\text{cm}^{-1}$  und eine vermehrte Absorption des Untergrundes zu erkennen, während die Intensitäten der Banden nahezu unverändert bleiben. Diese Beobachtung ist auf eine einsetzende Multischicht-Adsorption zurückzuführen; entsprechende, zusätzliche Banden sind allerdings nicht zu erkennen.

---

<sup>1</sup> Beim Abkühlen der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  von 120 K auf 78 K wird keine Aufspaltung dieser Bande beobachtet (vgl. Kap. 4.2. zum Temperaturverhalten der Monolage).

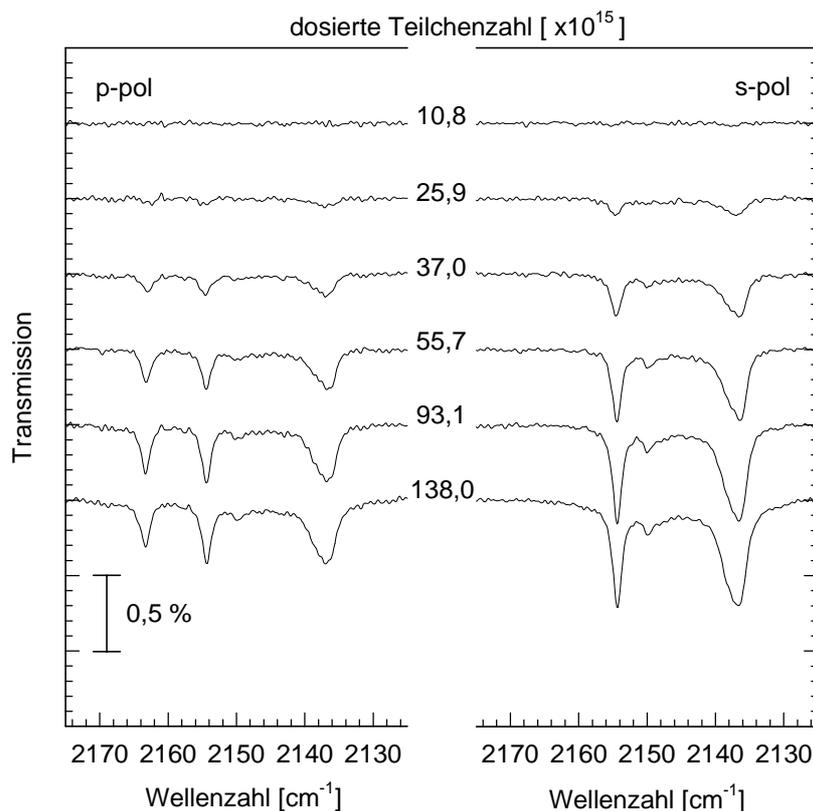


Abb. 4.1.3: Transmissionsspektren von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bei p- und s-Polarisation im Bereich der  $\nu_2$  bei portionsweiser Kapillardosierung in Abhängigkeit der dosierten Teilchenzahl.  $T = 79 \text{ K}$ ,  $\text{Res} = 0,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{APF} = \text{B4}$ , Einfallswinkel =  $50^\circ$ .

In Abb. 4.1.4A ist die integrale Absorption des  $\nu_2$ -Multipletts in Abhängigkeit der dosierten Teilchenzahl dargestellt. Die Auftragung der Meßwerte zeigt einen ausgeprägten S-förmigen Verlauf, wie dies für die Dosierung geringer Teilchenzahlen bereits beobachtet worden ist [21,22]. Allerdings wird anscheinend kein Sättigungszustand erreicht, wie der Gang von  $A_{\text{int}}$  oberhalb einer Teilchenzahl von  $100 \cdot 10^{15}$  zeigt. Im Gegensatz dazu weist der Verlauf der maximalen Intensität des Peaks bei  $2154 \text{ cm}^{-1}$  als Funktion der Teilchenzahl ein ausgeprägtes Sättigungsplateau auf (Abb. 4.1.4B). Das Anwachsen von  $A_{\text{int}}$  trotz Sättigung - für eine Sättigungsbelegung der Kristallvorderseite sprechen sowohl die Intensitäten der Banden bei  $2163$  und  $2154 \text{ cm}^{-1}$  als auch die integrale Absorption des  $\nu_2$ -Multipletts - ist demnach Folge der Adsorption von Teilchen in der zweiten Schicht. Diese Vermutung wird durch die oben bereits aufgezeigten spektralen Beobachtungen, wie die Vergrößerung der HWB und der Untergrundabsorption, bestätigt.

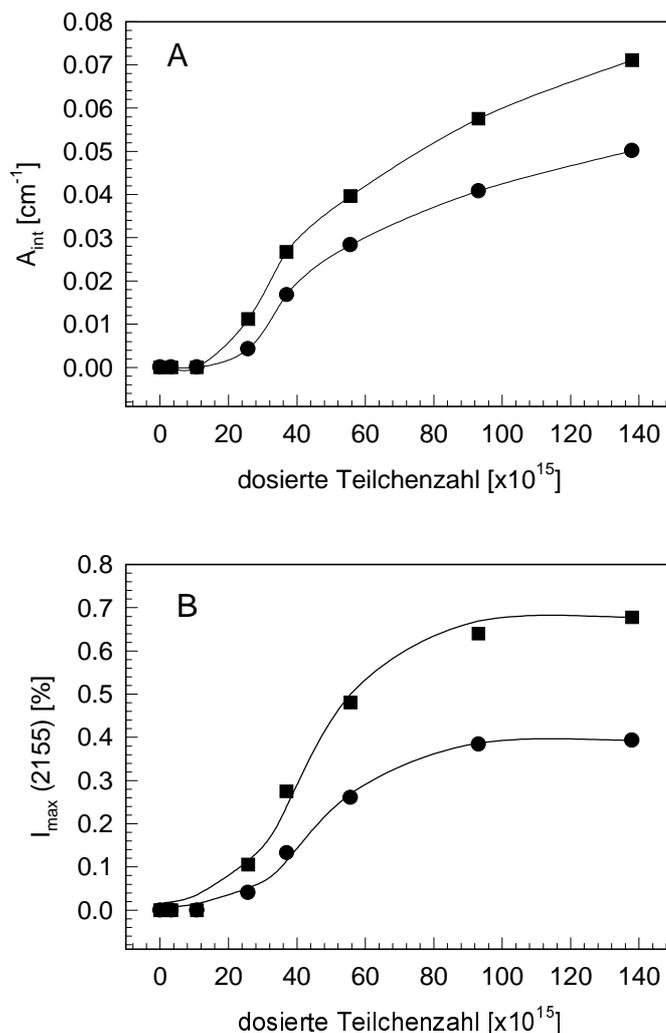


Abb. 4.1.4: A: Integrale Absorption der Spektren aus Abb.4.1.3 als Funktion der dosierten Teilchenzahl. Die Kurve entspricht keiner analytischen Funktion. B: Desgl. wie A für die maximale Intensität der Bande bei  $2154 \text{ cm}^{-1}$ . Die Kurve wurde aus dem Zeitgesetz einer autokatalytisch ablaufenden Reaktion abgeleitet.

Bei 79 K liegt die Verweilzeit eines Teilchens in der zweiten Schicht in der Größenordnung einiger Tage; die Energiebarriere, die bei einem Platzwechsel während der Oberflächendiffusion in der zweiten Schicht von einem Teilchen überwunden werden muß, ist zwar nicht bekannt, das Teilchen sollte aber bei 79 K genügend Energie haben, um sich relativ schnell auf einer Adsorbatinsel bewegen zu können. Es hat somit ausreichend Zeit und auch hinreichend Energie, um an einen Inselrand zu diffundieren und dort irreversibel zu adsorbieren. Daher sind bei der Dosierung geringer Teilchenportionen keine Multischichtabsorptionen zu beobachten; erst im Bereich der Sättigung kommt es schließlich zu einer Kondensation weiterer  $\text{HN}_3$ -Moleküle auf den Adsorbatdomänen bzw. der vollständig ausgebildeten ersten Schicht.

Eine Erklärung für das von der integralen Dosierung abweichende Aufwuchsverhalten des Adsorbats bei Dosierung geringer Teilchenzahlen soll im folgenden versucht werden. Das ausgeprägte Inselwachstum des Adsorbats kommt durch den S-förmigen Verlauf zum Ausdruck. Von ausgezeichneten Adsorptionsplätzen als Adsorptionskeime ausgehend, bilden sich Inseln bzw. Adsorbatdomänen aus, welche durch Anlagerung von Teilchen von den Rändern her wachsen. Zu Beginn werden daher trotz eines relativ großen Teilchenangebots nur wenige adsorbiert (vgl. Abb. 4.1.4). Erst mit der Ausbildung von Inseln kommt es zur verstärkten Anlagerung von Teilchen an den Domänenrändern, bis diese zusammenwachsen und der Adsorptionsprozeß schließlich zum Erliegen kommt. Die Kinetik der Adsorption kann man als autokatalytischen Vorgang auffassen, wobei sich ein  $\text{HN}_3$ -Teilchen aus der Gasphase an einen Adsorptionsplatz  $\otimes$  am Inselrand unter Beteiligung eines bereits adsorbierten Teilchens anlagert:



Demnach ist die Änderung des Bedeckungsgrades  $\Theta$  in Abhängigkeit der dosierten Teilchenzahl proportional zur Zahl der dosierten Teilchen  $n$ , dem Bedeckungsgrad  $\Theta$  und der Anzahl der freien Plätze  $(1 - \Theta)$ . Bei ausreichendem (= konstantem) Teilchenangebot  $n$  erhält man das "Geschwindigkeitsgesetz" für den Adsorptionsprozeß

$$\frac{d\Theta}{dn} = k \cdot \Theta \cdot (1 - \Theta). \quad (4.1-12)$$

Für die integrierte Form der Gl. 4.1-12 mit der Anfangsbedingung  $\Theta = 0$  bei  $n = 0$  ergibt sich:

$$\Theta(n) = \frac{1}{1 + e^{-k \cdot (n - n_{\max})}}, \quad (4.1-13)$$

wobei  $n_{\max}$  den Wendepunkt der Kurve bzw. den Punkt maximaler Teilchenanlagerung bei  $\Theta = 0,5$  markiert. Die aus Gl. 4.1-13 erhaltene Kurve läßt sich in gutem Maße an die Meßpunkte der Abb. 4.1.4B anpassen ( $n_{\max} = 45 \cdot 10^{15}$  Teilchen). Somit sollte sich der Vorgang der Adsorption von  $\text{HN}_3$  an  $\text{NaCl}(100)$  bei geringem Teilchenangebot durch einen autokatalytischen Prozeß beschreiben lassen können, wobei bereits adsorbierte Teilchen erst die Adsorption weiterer  $\text{HN}_3$ -Moleküle ermöglichen.

Im folgenden soll kurz das Temperaturverhalten des Systems, das durch das letzte, in Abb. 4.1.3 gezeigte Spektrenpaar dargestellt wird (Sättigungsbelegung der Kristallvorderseite mit wenigen in der zweiten Schicht adsorbierten Teilchen,  $\Theta \leq 1,1$ ), geschildert werden. Abb. 4.1.5 zeigt Transmissionsspektren bei p- und s-Polarisation zwischen 79 und 120 K, die beim

langsamen Erwärmen des Systems aufgenommen worden sind. Dabei werden folgende Beobachtungen gemacht (aufgrund hinreichend langer Wartezeit zwischen der Aufnahme der Spektren kann ein zeitlicher Effekt ausgeschlossen werden):

- I. Bei nahezu konstanter integraler Absorption der Banden bei  $2163$  und  $2154 \text{ cm}^{-1}$  werden diese schmaler, die HWB verringert sich von  $1,7$  auf  $1,4 \text{ cm}^{-1}$ , und sie gewinnen an Intensität<sup>2</sup>. Dies Verhalten deutet auf einen Übergang hin zu einem höheren Ordnungszustand des Adsorbats (Desorption der in 2. Schicht adsorbierten Teilchen).
- II. Ein geringer Rotshift der Frequenzlagen tritt auf; so kommt es zu einer Verschiebung der einen Bande von  $2154,4$  nach  $2153,9 \text{ cm}^{-1}$  und der anderen von  $2163,4$  nach  $2162,7 \text{ cm}^{-1}$ .
- III. Die Untergrundabsorption verschwindet. Damit einhergehend verringert sich die integrale Absorption der Multiplettabsorption bei p-Polarisation von  $0,050$  auf  $0,046 \text{ cm}^{-1}$  und bei s-Polarisation von  $0,071$  auf  $0,058 \text{ cm}^{-1}$ . Dies läßt sich durch das Verdampfen von Teilchen aus der zweiten Schicht erklären. Die Werte für die integrale Absorption bei p- und s-Polarisation bei  $120 \text{ K}$  entsprechen schließlich in etwa denen einer einseitigen Sättigungsbelegung.
- IV. Die Bande bei  $2137 \text{ cm}^{-1}$  wird schmaler und verdoppelt ihre Intensität, sie verliert ihre Asymmetrie und weist schließlich eine Frequenz von  $2138,2 \text{ cm}^{-1}$  auf. Anhand der Entfaltung dieser Absorption in zwei Lorentz-Banden (Frequenzen bei  $79 \text{ K}$ : Bande 1  $2136,4 \text{ cm}^{-1}$  und Bande 2  $2138,1 \text{ cm}^{-1}$ ) kann gezeigt werden, daß die beobachtete Asymmetrie Folge einer Überlagerung zweier solcher Banden ist. In Abb. 4.1.6 ist dargestellt, daß die Frequenzen der beiden Banden 1 und 2 schließlich in einer scharfen Absorption zusammenlaufen (HWB etwa  $1,7 \text{ cm}^{-1}$  bei  $120 \text{ K}$ ). Dabei ändert die Bande 2 ihre Frequenzlage kaum, wohingegen die Bande 1 sich der bei  $120 \text{ K}$  erhaltenen Frequenz annähert; offenbar besteht zwischen Frequenzänderung und Temperatur ein linearer Zusammenhang. Die bei tieferer Temperatur bedingte Störung der Adsorbatstruktur scheint mit dem Erwärmen allmählich zu verschwinden.

Die größte Änderung in der Spektrengestalt ist zwischen  $101$  und  $111 \text{ K}$  zu verzeichnen, was auf Desorption von in zweiter Schicht adsorbierter Teilchen zurückzuführen ist, wodurch die Beobachtungen unter den Punkten I. und III. erklärt werden können. Jedoch weist die Abfolge der Spektren in Abb. 4.1.5 und der Frequenzverlauf der entfalteten Banden als Funktion der

<sup>2</sup> Diese Beobachtung steht im Widerspruch zum Temperaturverhalten der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$ , wo eine Verschmälerung der Banden mit dem Abkühlen des Systems einhergeht. Daher sollte der obigen Beobachtung ein anderer Effekt zugrunde liegen (siehe Text).

Temperatur (Abb. 4.1.6) auf einen kontinuierlichen Effekt. Das in Abb. 4.1.5 bei 120 K gezeigte Spektrenpaar entspricht in seiner spektralen Gestalt völlig denjenigen, welche aus der Adsorbatpräparation bei dieser Temperatur erhalten werden (einseitige Kristallbelegung).

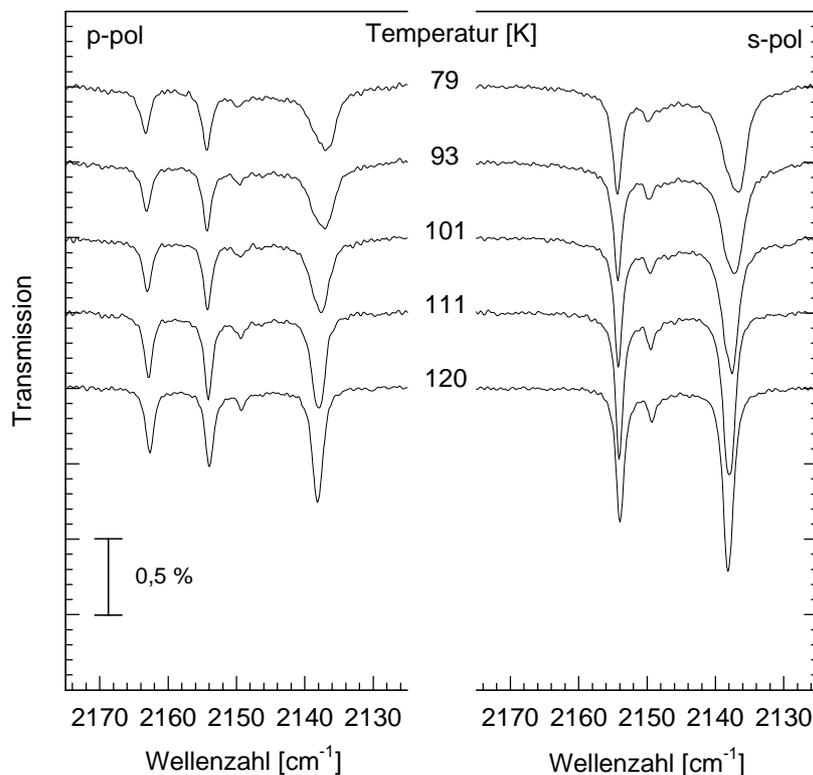


Abb. 4.1.5: Temperaturverhalten des dem letzten Spektrenpaar aus Abb. 4.1.3 entsprechenden Sättigungszustandes beim Erwärmen der Probe. Meßparameter wie Abb. 4.1.3.

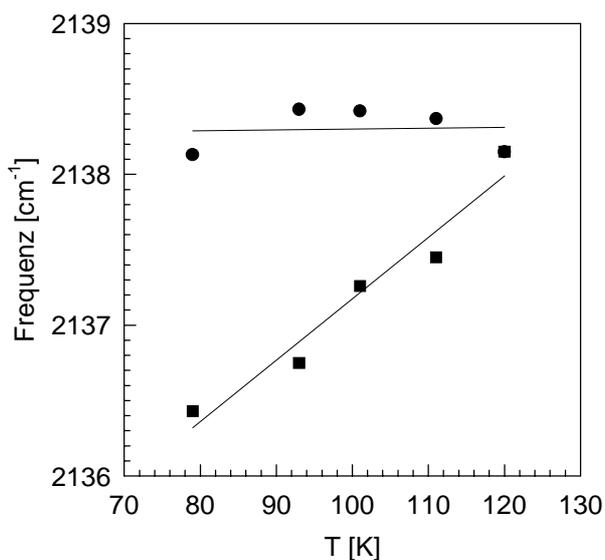


Abb. 4.1.6: Temperaturabhängigkeit der Frequenzlagen der beiden aus der Entfaltung des asymmetrischen Peaks bei p-Polarisation erhaltenen Banden. Kreise: Bande 2; Quadrate: Bande 1.

#### 4.1.3.3. Adsorptionsisotherme bei 133 K

Wie die vorherigen Experimente gezeigt haben, läßt sich das Adsorbat  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  durch integrale Dosierung des Gases bei einem Partialdruck von  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar und einer Proben-temperatur von 120 K innerhalb von etwa 35 min darstellen. Das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht liegt stark auf Seiten der Adsorption, die Verweilzeit der Teilchen an der Oberfläche beträgt Stunden, so daß man im Rahmen der durchgeführten Messungen von irreversibler Adsorption sprechen kann. Zur Aufnahme einer Adsorptionsisothermen ist eine Temperatur zu wählen, bei der sich ein schnelles Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht einstellt und die Belegung der Oberfläche sich in Abhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks in einem experimentell vernünftigen Rahmen bewegt (Ausbildung der Monolage in einem Druckbereich von  $10^{-9}$  bis  $10^{-5}$  mbar). Das Auftreten des ML-Plateaus bei einer bestimmten Temperatur kann anhand von berechneten BET-Isothermen abgeschätzt werden. In dem Modell von Brunauer, Emmett und Teller [136] werden zwar die lateralen Wechselwirkungen des Adsorbats nicht berücksichtigt, das Modell weist aber im allgemeinen eine recht gute Gültigkeit im Bereich  $0,5 < \theta < 1,5$  auf; daher sollte für eine vorgegebene Temperatur das ML-Plateau vorhergesagt werden können. Zur Berechnung der Isothermen wurde die von Paszkiewicz ermittelte Aktivierungsenergie der Desorption gleich der Adsorptionenthalpie gesetzt und die Kondensationsenthalpie aus thermodynamischen Daten von HNCO ermittelt. Daß das Heranziehen thermodynamischer Daten von HNCO zulässig ist, zeigen viele, kaum voneinander abweichende Werte anderer thermodynamischer Größen der beiden isoelektronischen Moleküle  $\text{HN}_3$  und HNCO [99,137]; die vielfache Übereinstimmung von Zahlenwerten physikalischer und thermodynamischer Größen ist Folge nahezu gleicher Molekülstruktur. Mit Hilfe dieser Vorgehensweise ist eine Temperatur von  $T = 133$  K als geeignet gefunden worden; das ML-Plateau sollte oberhalb von  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar ausgebildet werden, bis  $10^{-5}$  mbar sollte es kaum zu einer Adsorption von  $\text{HN}_3$ -Molekülen in zweiter oder höherer Schicht kommen.

Der Verlauf der für das System  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bei 133 K gemessenen Adsorptionsisothermen ist in Abb. 4.1.7 gezeigt. Bis zu einem Druck von  $4 \cdot 10^{-7}$  mbar werden  $\text{HN}_3$ -Moleküle an der NaCl-Oberfläche offensichtlich in IR-spektroskopisch nicht nachweisbarem Ausmaße adsorbiert. Bei einem Druck von  $8 \cdot 10^{-7}$  mbar wird eine breite unkonturierte Bande bei  $2150 \text{ cm}^{-1}$  sowie eine zuerst schwache, sich im Verlauf der Messung verstärkende

Absorption bei  $2050\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Ist erstere Bande der einsetzenden Adsorption von  $\text{HN}_3$ -Molekülen an der Oberfläche zuzuschreiben, so läßt sich die niederfrequente Absorption als Folge der Bildung von Ammoniumazid deuten.

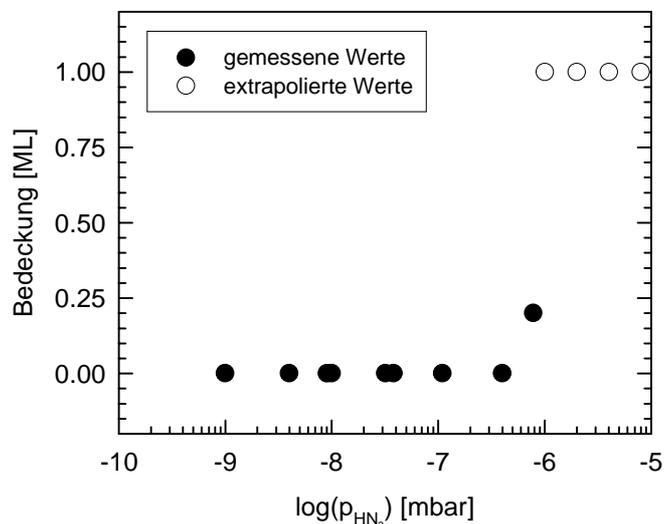


Abb. 4.1.7: Adsorptionsisotherme von  $\text{HN}_3$  an  $\text{NaCl}(100)$  bei  $T = 133\text{ K}$ .

Das Auftreten von  $\text{NH}_4\text{N}_3$  an der Oberfläche kann nur durch die Reaktion von adsorbiertem  $\text{HN}_3$  mit aus dem Zerfall von  $\text{HN}_3$  gebildeten Zersetzungsprodukten  $\text{NH}_x$  ( $x = 1,2,3$ ) erklärt werden (vgl. hierzu die Kapitel 4.4. und 4.5.). Bei der Aufnahme der Isothermen müssen die Zersetzungsprodukte des  $\text{HN}_3$  im Rezipienten durch Kontakt des Gases mit heißen Filamenten entstanden sein, wobei höhere Drücke und lange Meßzeiten die Bildung von  $\text{NH}_x$  begünstigen (vgl. hierzu das von Paszkiewicz durchgeführte Glühwendeexperiment [21]). Somit sollte der letzte Meßwert in Abb. 4.1.7 (Belegungsgrad  $\Theta \approx 0,2$  bei  $p = 8 \cdot 10^{-7}$  mbar) mit einem großen Fehler behaftet sein, da die ursprüngliche Belegung der Oberfläche mit  $\text{HN}_3$ -Molekülen nicht zu ermitteln ist. Die Aufnahme der Isothermen ist an dieser Stelle abgebrochen worden, da die Bildung von  $\text{NH}_4\text{N}_3$  an der Oberfläche jegliche quantitative Auswertung zunichte macht. Jedoch markiert der Gleichgewichtsdruck, bei dem zum ersten Mal adsorbiertes  $\text{HN}_3$  beobachtet wird, die Stelle eines starken Belegungsanstiegs. Vor dem Hintergrund des ausgeprägten Inselwachstums des Adsorbats und des für  $133\text{ K}$  berechneten Verlaufs der BET-Isothermen sollte es bei einem Gleichgewichtsdruck von etwa  $8 \cdot 10^{-7}$  mbar zur Ausbildung der Monolage kommen. Diese Vermutung wird durch die in Abb. 4.1.7 als offene Kreise dargestellten extrapolierten Werte zum Ausdruck gebracht.

Um die Bildung des ionischen Azids an der  $\text{NaCl}$ -Spaltfläche zu unterdrücken, ist demnach eine längere integrale Dosierung von  $\text{HN}_3$  zu vermeiden. Damit ist aber die Möglichkeit genommen, das Adsorbat über die Messung von Adsorptionsisothermen zu charakterisieren.

#### 4.1.4. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, daß mit der Methode der integralen Dosierung bei 120 K eine Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  an beiden Kristallseiten erzeugt werden kann, ohne daß es zu signifikanten Zersetzungsreaktionen kommt; die so erhaltenen Spektren stimmen in ihren spektralen Details mit den in früheren Arbeiten beschriebenen, lediglich an einer Kristallseite gewonnenen überein, so weisen die Absorptionsbanden die erwartete doppelte Intensität auf. Das 2D-Wachstum des Adsorbats kann über eine dem Langmuir-Modell folgende Kinetik beschrieben werden. Die Bedeckungszunahme läßt sich als Funktion des belegungsabhängigen Terms des Haftkoeffizienten verstehen; es wurde für 120 K bei einem  $\text{HN}_3$ -Partialdruck von  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar bis zur nahezu vollständigen Ausbildung der ML ein mittlerer Haftkoeffizient von 0,24 ermittelt. Mit Hilfe dieser wichtigen Erweiterung der Präparationstechniken ist es nun möglich, auf einfache Weise eine beidseitige, vollständige Kristallbelegung zu erzielen und somit Untersuchungen zur Reaktion und Koadsorption von bzw. an  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  durchzuführen.

Bei kapillarer Dosierung und geringerem Teilchenangebot kann die Ausbildung des Adsorbats an der der Kapillare zugewandten Kristallseite bei 79 K nicht nach dem Langmuir-Modell beschrieben werden. Wie schon in früheren Arbeiten beobachtet [21,22], wird ein ausgeprägter S-förmiger Verlauf bei Auftragung des Bedeckungsgrads gegen die dosierte Teilchenzahl erhalten. Dabei ist der S-förmige Verlauf Ausdruck eines ausgeprägten Inselwachstums und kann erklärt werden, wenn man den Adsorptionsvorgang nach der Kinetik eines autokatalytisch ablaufenden Prozesses beschreibt. Damit ein  $\text{HN}_3$ -Molekül aus der Gasphase an der Substratoberfläche adsorbiert, muß nicht nur ein freier Adsorptionsplatz vorhanden sein, sondern auch ein bereits adsorbiertes Teilchen. Erst die zusätzlichen Wechselwirkungen des auf die Oberfläche treffenden Teilchens mit dem Adsorbat führt zu einer weiteren Anlagerung von Teilchen an den Inselrändern. Zu Beginn des Adsorptionsvorganges werden nur wenige Teilchen adsorbiert, da sich erst Adsorptionskeime ausbilden müssen und nur wenige adsorbierte Moleküle vorliegen; für  $\Theta \approx 0,5$  wird eine starke Belegungs Zunahme

beobachtet und für  $\Theta \rightarrow 1$  wird nur noch eine geringe Zunahme der Belegung als Folge der Verringerung freier Plätze festgestellt. In diesem Modell kommen die starken lateralen Wechselwirkungen zum Ausdruck, welche im Langmuir-Modell nicht berücksichtigt worden sind. So muß man in obigem Fall die Adsorptionskinetik nach Langmuir als Grenzfall für die Dosierung vieler Teilchen auffassen, bei dem aufgrund zahlreicher Stöße dieser auf die Oberfläche die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung und des Wachsens mehrerer Adsorptionskeimen größer ist und daher den lateralen Wechselwirkungen der Teilchen beim Wachsen der Adsorbatsinseln eine geringerer Bedeutung zukommt.

Sowohl bei der integralen als auch bei der kapillaren Dosierung konnte im Submonolagenbereich kein 2D-Gas beobachtet werden. Möglicherweise ist der Anteil der Teilchen im 2D-Gas zu gering, um spektroskopisch erfaßt werden zu können; so liegt vermutlich aufgrund der lateralen Wechselwirkungen das Gleichgewicht zwischen 2D-Festkörper und 2D-Gas stark auf Seiten des Festkörpers. Da die Experimente nicht im Gleichgewicht mit der Gasphase stattfanden, wird im übrigen die Desorption freier Teilchen zu einer erheblichen Verringerung der Anzahl der Teilchen im 2D-Gas führen. Daher sollten Dosierungsexperimente bei noch tieferen Temperaturen durchgeführt werden, um an der Oberfläche einzeln adsorbierte Teilchen thermisch zu fixieren und in Folge dessen spektroskopieren zu können.

Die Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  läßt sich nicht durch Adsorptionsisothermen charakterisieren. Aufgrund der mit der Aufnahme einer Isothermen verbundenen langen Dosierungszeit von  $\text{HN}_3$  kommt es an heißen Filamenten im Rezipienten zum Zerfall des Gases; dessen Zersetzungsprodukte reagieren schließlich mit an der Oberfläche adsorbiertem  $\text{HN}_3$  zu Ammoniumazid, was die erfolgreiche Durchführung einer Isothermenmessung verhindert.

## 4.2. Zum Temperaturverhalten der Monolage $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$

### 4.2.1. Einleitung

Die IR-Spektroskopie ist historisch gesehen eine der ersten Methoden, um Wasserstoffbrücken bzw. Systeme, deren Struktur maßgeblich durch H-Brückenbindungen aufgebaut werden, zu untersuchen. Diese nicht destruktive Untersuchungsmethode wird heute noch in erster Linie angewandt, um solche, häufig empfindlichen Systeme zu charakterisieren und

Strukturinformationen zu erhalten; es läßt sich Aufschluß über die Natur der H-Brücken auf mikroskopischer Ebene gewinnen. Der Effekt der H-Brücke in  $\text{A} - \text{H} \cdots \text{B}$ -Systemen läßt sich anhand der A-H-Streckmode spektroskopisch gut beschreiben; unter dem Einfluß der H-Brücke kommt es zu charakteristischen Änderungen dieser Mode. So werden einhergehend mit der Ausbildung von H-Brücken Rotverschiebung der Fundamentalfrequenz, Vergrößerung der IR-Absorption und Bandenverbreiterung beobachtet, woraus sich Informationen über die Natur der Wasserstoffbrückenbindung und Strukturinformationen des Gesamtsystems ableiten lassen (siehe hierzu die Übersichtsartikel [138,139]). Dies soll im folgenden für das Adsorbat  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  anhand der Bandengestalt der NH-Streckschwingung im Vergleich zur Gasphase versucht werden. So lassen die beiden beobachteten, breiten Absorptionen im Bereich 3300 bis 3100  $\text{cm}^{-1}$  auf zwei verschiedene H-Brücken im Adsorbat schließen (vgl. Kap. 4.3). Wie in früheren Arbeiten aufgezeigt [21,22], sind Wasserstoffbrücken maßgeblich am Aufbau der  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  Adsorbatstruktur beteiligt.

Insbesondere der Einfluß der Temperatur auf das Adsorbat zwischen 120 und 12 K wird in diesem Kapitel untersucht, um weitere Informationen bezüglich möglicher Phasenübergänge zu erhalten, was sich anhand der Bandengestalt der asymmetrischen NNN-Streckschwingung  $\nu_2$  klären lassen kann. Kenntnisse über mögliche strukturelle Änderungen bzw. Phasenübergänge bei Abkühlen des Adsorbats sind erforderlich, um den Einfluß der Koadsorption von CO bzw. die Photolyse des Adsorbats und des Koadsorptionssystems bei tiefen Temperaturen diskutieren zu können.

In der Literatur finden sich zahlreiche Veröffentlichung zu H-Brücken in Festkörpern und Lösungen [140-145]; häufig wird in diesen Systemen der Temperatureinfluß auf die H-Brücke untersucht und diskutiert. Zu H-Brücken in Adsorptionssystemen gibt es ebenfalls Untersuchungen verschiedenster Gruppen [70,146-149] - eine systematische Erforschung des Temperaturverhaltens wasserstoffverbrückter Oberflächenspezies ist jedoch nicht beschrieben. Wie in diesem Kapitel am Beispiel der Adsorption der Stickstoffwasserstoffsäure an  $\text{NaCl}(100)$  noch gezeigt wird, ergeben sich allerdings gerade bei der Untersuchung der NH-Mode interessante Aspekte im Zusammenhang mit der Temperaturabhängigkeit ihrer Spektrengestalt.

Bevor aber die IR-spektroskopischen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert werden, seien einige Überlegungen bezüglich der Frequenzverschiebung, der Verbreiterung und der Änderung der Bandenintensität der AH-Mode in wasserstoffverbrückten Systemen vorangestellt.

**Frequenzverschiebung der AH-Streckschwingung.** Die Rotverschiebung der A-H-Mode ist über  $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{A-H}\cdots\text{B}} - \tilde{\nu}_{\text{A-H}}$  zu ermitteln. Das Auftreten von  $\Delta\tilde{\nu}$  läßt sich hierbei als die durch den Protonenakzeptor B verursachte Änderung der A-H-Bindung interpretieren.  $\Delta\tilde{\nu}$  als Folge einer Bindungsschwächung bzw. Verlängerung des A-H-Gleichgewichtsabstandes aufzufassen, wäre allerdings ein zu einfacher Erklärungsansatz. Vielmehr hängt die beobachtete Frequenz  $\tilde{\nu}_{\text{AH}}$  von der Dynamik des gesamten H-verbrückten Systems ab. Die Bewegung aller Kerne des Systems sind zu berücksichtigen, wenn die H-Brücke nicht isoliert ist; dies ist im Adsorbat der Fall, wie z.B. anhand der Wechselwirkung der Teilchen über kollektive Adsorbatschwingungen deutlich wird.

Zur Erklärung der Rotverschiebung der  $\tilde{\nu}_{\text{AH}}$  müssen 1) die potentielle Energie des A-H-Systems, 2) der kinematische Einfluß anderer Schwingungen im  $\text{A-H}\cdots\text{B}$ -System und 3) intermolekulare Effekte berücksichtigt werden [150].

Zu 1): Die Anharmonizität des Potential der AH-Bindung ist mit der Stärke der H-Brücke korreliert. Damit werden durch die H-Brücke auch die Energieniveaus der "Protonenschwingungen" beeinflusst (z.B. Änderung des Gleichgewichtsabstandes A-H), was in den zu beobachtenden IR-Absorptionen zum Ausdruck kommt.

Zu 2): Im (isolierten) linearen  $\text{A-H}\cdots\text{B}$ -System gibt es 4 Schwingungsmoden, wobei es zur Schwingungskopplung kommen kann. So kann die  $\tilde{\nu}_{\text{AH}}$  durch anharmonische Kopplung mit der  $\sigma_{\text{A}\cdots\text{B}}$  Mode stark beeinflusst werden (siehe auch unten: Phasenrelaxation).

Zu 3): Der Einfluß des Mediums auf die Frequenzverschiebung ist ein zu komplexes Problem, um es hier auch nur kurz anreißen zu können. So reagiert z.B. häufig die  $\tilde{\nu}_{\text{AH}}$ -Frequenz des H-verbrückten Systems empfindlicher auf Dipole in der Umgebung als das isolierte System, die freie AH-Gruppe [151]. In diesem Zusammenhang sei noch auf die Temperaturabhängigkeit der Frequenzverschiebung eingegangen. So wurde beim Abkühlen wasserstoffverbrückter Festkörper eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen hin beobachtet [150], wobei die Frequenzverschiebung häufig ein lineares Verhalten bei Temperaturänderung aufweist [152]. In H-verbrückten Kettenstrukturen spielen kooperative Phänomene und Phononenwechselwirkungen bei der Temperaturabhängigkeit von  $\Delta\tilde{\nu}$  eine große Rolle.

Da die Position des Energieminimums und die Energieniveaus der AH-Schwingung von der Potentialfläche des gesamten H-verbrückten Systems bestimmt werden, sollte ein Zusammenhang zwischen dem Abstand der H-verbrückten Spezies A und B  $R(\text{A}\cdots\text{B})$  und  $\Delta\tilde{\nu}$  bestehen; somit sind die Länge einer H-Brücke und die Frequenzverschiebung korreliert, wie

experimentelle Daten von Novak vermuten lassen [153] (von kurzen H-Brücken mit großer Frequenzverschiebung spricht man unterhalb von  $R(\text{A}\cdots\text{B}) \approx 2,6 \text{ \AA}$  [150]). Demgegenüber besteht zwischen Frequenzverschiebung und Bindungsenergie kein einfacher Zusammenhang; insbesondere Mediumeffekte erschweren eine Bestimmung von  $\Delta H_{\text{Bind.}}$ .

**Verbreiterung der AH-Streckschwingung.** Die Bandenverbreiterung der  $\tilde{\nu}_{\text{AH}}$  scheint mit der Stärke der H-Bindung verknüpft zu sein; die Breite der IR-Absorption und deren Gestalt stellen allerdings ein sehr komplexes Problem dar, dessen Darstellung hier nicht versucht werden soll; stattdessen sei auf einige Übersichtsartikel verwiesen [138,139].

In ungeordneten Systemen (Gasen, Flüssigkeiten, Lösungen), bestehend aus Teilchen mit der Fähigkeit der Selbstassoziation, ist die Breite und die Gestalt der  $\tilde{\nu}_{\text{AH}}$  durch die Möglichkeit der Bildung verschiedener Arten von H-verknüpften Aggregaten - offene Ketten oder geschlossene, Anzahl der Teilchen eines Aggregates - bedingt. Die H-Brücken in den verschiedenen Teilchenclustern sind bezüglich ihrer Stärke bzw. ihrer Länge unterschiedlich und haben damit verschiedene Frequenzverschiebungen zur Folge. In hochgeordneten Adsorbaten sollte allerdings dieser Beitrag zur Breite der AH-Bande wesentlich geringer ausfallen; allenfalls H-verbrückte Teilchen lokalisiert an Störungen in der Adsorbatstruktur, wie Domänengrenzen, Substratfehlstellen u.ä., sollten einen kleinen Beitrag zur Verbreiterung der  $\tilde{\nu}_{\text{AH}}$  liefern. Das Ausmaß der Verbreiterung der  $\tilde{\nu}_{\text{AH}}$  lediglich aufgrund der Ausbildung einer H-Brücke (Dimer-Bildung) sollte sich aus dem Vergleich der Halbwertsbreite des matrixisolierten Monomers mit der des matrixisolierten Dimers ableiten lassen. Die hieraus gewonnenen Erkenntnisse sollten - temperaturbereinigt - auch Aufschluß über die Natur der H-Brücken im Adsorbat geben.

Auch in Festkörpern gibt es keine Verbreiterung der  $\tilde{\nu}_{\text{AH}}$  aufgrund der Bildung verschiedener H-verbrückter Spezies; dafür wird aber eine Verbreiterung aufgrund von Schwingungskopplungen beobachtet [154]. So kann z.B. durch Isotopomeren-Mischungen von Alkoholen der Oszillator der Unterschlußkomponente isoliert bzw. schwingungsentkoppelt werden, welcher eine schärfere OH-Absorption zeigt. Die Halbwertsbreite dieser Bande ist ungefähr so groß wie im matrixisolierten Molekül.

**Phasenrelaxation.** Wie bereits in Kap. 2.2.2. vorgestellt, kann die Halbwertsbreite und Linienform von Absorptionen in einem Adsorbatsystem durch homogene Verbreiterungsprozesse beeinflusst werden, welche durch Energielaxation (Dämpfung,  $T_1$ -Mechanismus)

und Phasenrelaxation (Dephasing,  $T_2$ -Mechanismus) hervorgerufen werden können. Dabei weisen die  $T_2$ -Prozesse eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit auf [55,56]. Wie bereits beschrieben, können sie als Kopplung einer "inneren" Schwingung des Moleküls  $\nu_i$  mit einer "äußeren" Schwingung  $\nu_e$  verstanden werden. Die aus dem Dephasingmechanismus resultierende Frequenzverschiebung und Verbreiterung der  $\nu_i$ -Absorption unterliegen einer starken Temperaturabhängigkeit und sind häufig erst für  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  vernachlässigbar. In diesem Kapitel wird gezeigt, daß die Halbwertsbreite  $\Gamma$  und die Frequenz  $\tilde{\nu}_c$  der  $\nu_{\text{NH}}$  im Adsorbat  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  sehr wahrscheinlich durch Phasenrelaxation hervorgerufen werden, deren Temperaturabhängigkeit nach den folgenden Gleichungen beschrieben werden kann [155]:

$$\tilde{\nu}_c = \tilde{\nu}_0 + e^{-\beta \cdot \tilde{\nu}_E} \cdot \left( \frac{\delta\tilde{\nu} \cdot (\Delta\Omega^2 + \eta^2 - \delta\tilde{\nu} \cdot \Delta\Omega)}{\eta^2 + (\Delta\Omega - \delta\tilde{\nu})^2} \right) \quad (4.2-1)$$

$$\Gamma = \Gamma_0 + e^{-\beta \cdot \tilde{\nu}_E} \cdot \left( \frac{2 \cdot (\delta\tilde{\nu})^2 \cdot \eta}{\eta^2 + (\Delta\Omega - \delta\tilde{\nu})^2} \right) \quad (4.2-2)$$

mit  $\beta = h \cdot c \cdot (k \cdot T)^{-1}$ . Neben den Frequenzen  $\tilde{\nu}_0$  und  $\tilde{\nu}_E$  für die innere und die äußere Adsorbatschwingung tauchen als wichtige Parameter die Dämpfung  $\eta$  der äußeren Mode und die Kopplungskonstante  $\delta\tilde{\nu}$  auf;  $\Delta\Omega$  bezeichnet die sog. Excitionenbandbreite, die durch die Frequenzverschiebung relativ zur Singletonfrequenz gegeben ist. Die gute Anwendbarkeit des Modells ist z.B. anhand solch unterschiedlicher Systeme wie  $\text{NO-Ni}(111)$  und  $\text{CO-NaCl}(100)$  demonstriert worden [155,156].

**Bandenintensität der AH-Mode.** Zum Schluß dieses einleitenden Abschnitts soll noch kurz auf die Bandenintensität der  $\tilde{\nu}_{\text{AH}}$  eingegangen werden. Die integrale Absorption dieser Mode vergrößert sich mit der Stärke der H-Brücke; die Intensitätsverstärkung hängt dabei nicht nur von der Änderung der Polarität der AH-Bindung ab, sondern auch von der Ladungs-(neu)verteilung des gesamten H-verbrückten Systems [150] (siehe auch Kap. 4.3.6.).

#### 4.2.2. Experimentelles

Das Adsorbat  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  wird bei einer Proben temperatur von 120 K und integraler  $\text{HN}_3$ -Zugabe ( $p(\text{HN}_3) = 6 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ ) an der UHV-Spaltfläche präpariert; nach ca. 30 min hat sich eine (beidseitige) Monolage ausgebildet (vgl. hierzu Kap. 4.1. zur Präparation der

Monolage). Anschließend wird die Gaszugabe beendet und es erfolgt die schrittweise Abkühlung des Adsorbats auf etwa 12 K; nachfolgend wird das System wieder sukzessive erwärmt. Nach jedem Schritt werden IR-Spektrenpaare bei p- und s-polarisiertem Licht mit einem Einfallswinkel des IR-Lichtes von  $50^\circ$  bezüglich der Oberflächennormalen der Probe aufgenommen. Als instrumentelle Auflösung werden  $0,2\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) bzw.  $0,5\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) gewählt; die Detektion der Spektren erfolgt mit einem LN<sub>2</sub>-gekühlten InSb-Detektor (Frequenzbereich der Spektrenaufnahme  $3500\text{ bis }2000\text{ cm}^{-1}$ ). Anschließend werden die Spektren mit Zerofilling-Faktor 2 und 4-Term-Blackman-Harris-Apodisation berechnet. Die Kühlung der Probe erfolgt bis ca. 78 K mit Hilfe eines mit LN<sub>2</sub> betriebenen Badkryostaten; Proben-temperaturen von 77 bis 12 K werden durch Kühlen mit flüssigem Helium erreicht, wobei der Kryostat im Durchfluß betrieben wird (das UHV-System ist Rezipient 1, vgl. Kap. 2.5.).

### 4.2.3. Experimentelle Befunde

Im nachfolgenden Abschnitt wird zuerst auf das spektrale Verhalten im Bereich der  $\nu_2$  bei Abkühlen des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  von 120 auf etwa 12 K eingegangen. Aus der möglichen Änderung der Spektrengestalt bzw. Linienform kann auf strukturelle Veränderung des Adsorbatsystems geschlossen werden. Das spektrale Verhalten im Bereich der  $\nu_1$  in Abhängigkeit der Temperatur wird anschließend untersucht. Dabei werden weitere Erkenntnisse über die Adsorbatstruktur und die Art der Wasserstoffbrücken im Adsorbat gewonnen. Insbesondere werden die oben aufgeführten Kennzeichen von H-Brücken (Frequenzverschiebung, Halbwertsbreite und Bandenintensität) eingehend erforscht.

#### 4.2.3.1. Spektrales Verhalten im Bereich der $\nu_2$

In Abb. 4.2.1 werden Spektrenpaare von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bei ML-Bedeckung im Bereich der  $\nu_2$  bei p- und s-Polarisation in Abhängigkeit der Proben-temperatur gezeigt. Eine signifikante Änderung der Spektrengestalt bei Einkühlen des Adsorbats von 120 auf 15 K (bzw. in einer anderen Meßreihe auf 12 K) ist nicht zu erkennen; die Frequenzen der Banden E bis H verschieben sich geringfügig nach höheren Wellenzahlen, die Halbwertsbreiten der Banden F bis H verringern sich etwas und die integrale Absorption des gesamten Bandenkomplexes

erhöht sich leicht beim Abkühlen. Dabei ändern sich aber die Verhältnisse der integralen Absorptionen der einzelnen Banden bei s- und p-Polarisation ( $A_s/A_p$ ) nicht wesentlich, so daß sich kein Hinweis auf eine strukturelle Änderung des Adsorbats beim Einkühlen des Systems ergibt.

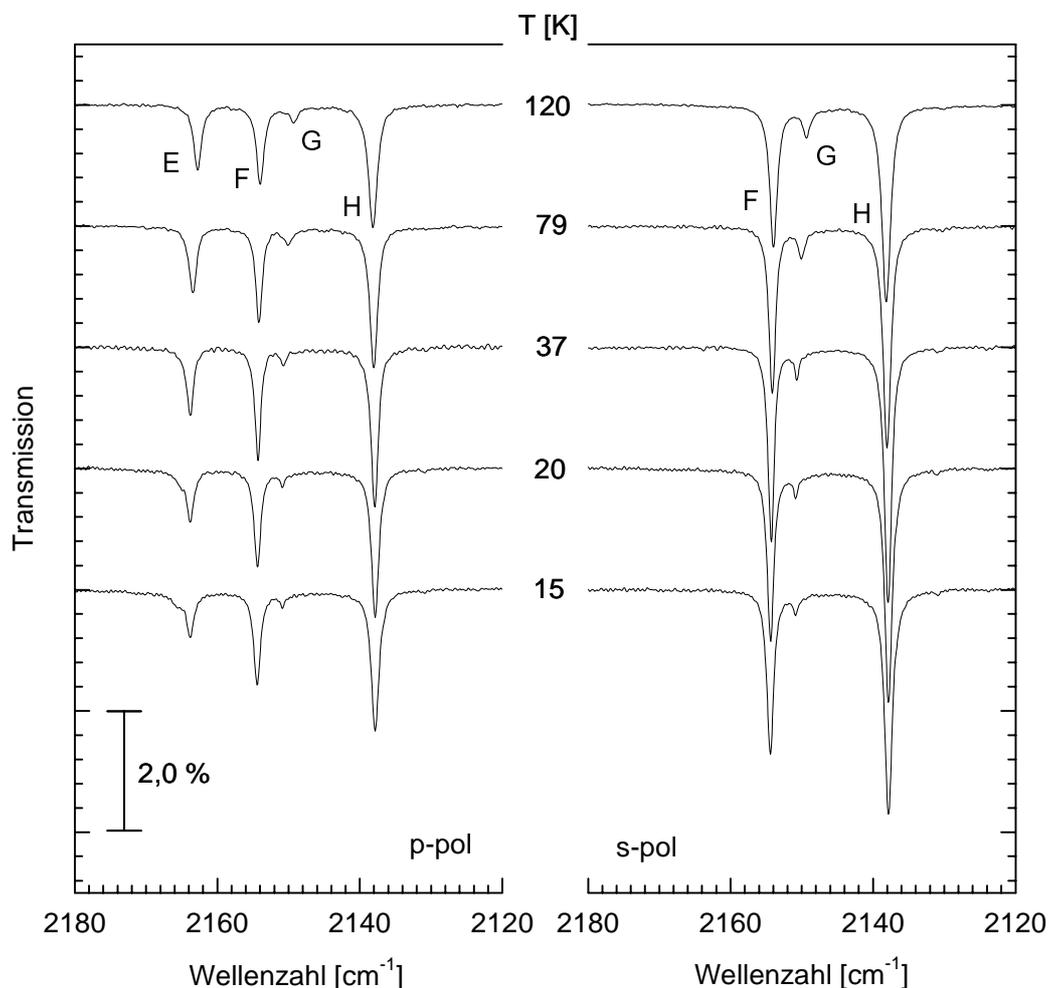


Abb. 4.2.1: Transmissionsspektren von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bei p- und s-Polarisation im Bereich der  $\nu_2$  in Abhängigkeit der Temperatur bei Monolagenbedeckung. Res =  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  (Meßparameter siehe Kap. 4.2.2.).

Die aufgezeigten geringfügigen Änderungen sind reversibel, wie die Untersuchung des spektralen Verhaltens beim Erwärmen des Systems von 12 K auf 120 K zeigt (vgl. auch Abb. 4.2.2 zur Temperaturabhängigkeit der Bandenfrequenzen). Die Spektrenqualität wird beim Erwärmen jedoch etwas schlechter, was sich in einer geringen Zunahme der Halbwertsbreite der Banden (HWB) und in einer größeren Untergrundabsorption bei konstanter integraler Absorption des gesamten Multipletts ausdrückt.

Die bei tiefen Temperaturen beobachtete Schulter an der höherfrequenten Seite der Bande E kann möglicherweise durch Koadsorption weniger Restgasteilchen an der Monolage  $\text{HN}_3$  in 2.

Schicht erklärt werden. Das Auftreten der Schulter wurde in einem anderen Experiment zur Reproduktion des oben geschilderten spektralen Verhaltens im Bereich der  $\nu_2$  nicht beobachtet (vgl. hierzu die in Kap. 4.6. beschriebene Änderung der Spektrengestalt bei Koadsorption von CO an  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  im Bereich der  $\nu_2$ ). Aufgrund der guten Spektrenqualität (keine Untergrundabsorption, schmale HWB), als Folge höherer Qualität der Probenoberfläche und einer besseren gewählten instrumentellen Auflösung wurde jedoch die in Abb. 4.2.1 gezeigte Spektrenserie zur Darstellung gewählt.

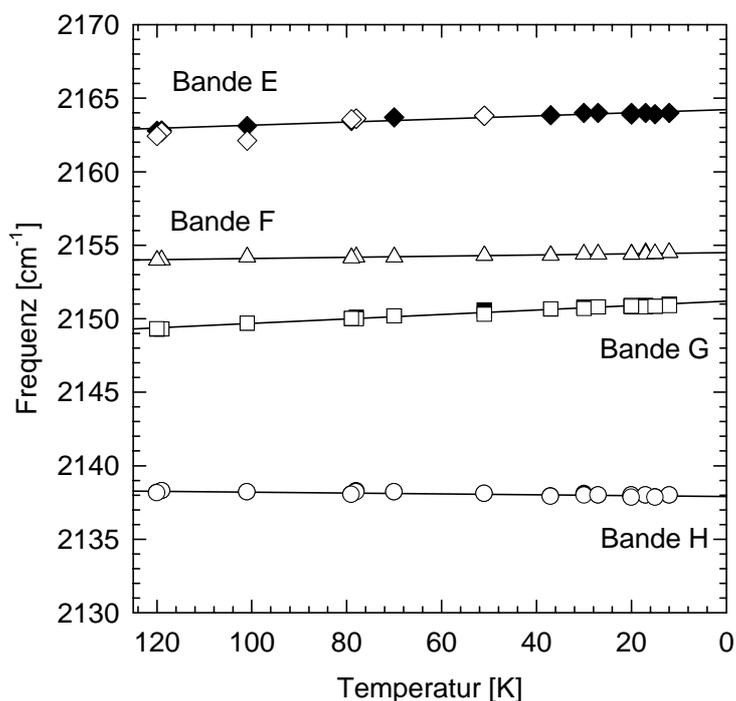


Abb. 4.2.2: Frequenzlagen des  $\nu_2$ -Multipletts bei ML-Bedeckung als Funktion der Proben-temperatur (vgl. Abb. 4.2.1). Datenmaterial aus zwei verschiedenen Meßreihen. Geschlossene Symbole: p-Polarisation; offene Symbole: s-Polarisation.

Anhand zweier weiterer Abbildungen soll noch etwas genauer auf das Frequenzverhalten sowie auf die Änderung der HWB in Abhängigkeit der Proben-temperatur eingegangen werden. So sind in Abb. 4.2.2 die Bandenfrequenzen des  $\nu_2$ -Multipletts als Funktion der Temperatur dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Frequenzen der Banden E, F und G bei tiefen Temperaturen nicht gegen einen bestimmten Wert laufen; stattdessen ist eine geringfügige lineare Verschiebung der Frequenzen mit Temperaturniedrigung zu höheren Wellenzahlen hin zu beobachten. Die Frequenzlage der Bande H bleibt hingegen nahezu unverändert.

Sowohl beim Bandenpaar E und F, dem Korrelationsfelddublett der  $\text{HN}_3$ -Spezies II (vgl. Kap. 4.3.), als auch beim Bandenpaar G und H, dem Korrelationsfelddublett der  $\text{HN}_3$ -Spezies I, weist die höherfrequente Bande eine stärkere Blauverschiebung als die niederfrequente auf. Somit kommt es beim Abkühlen des Adsorbats zu einer leichten Zunahme der Korrelationsfeldaufspaltung beider Spezies, welche für die Spezies I allerdings etwas größer ausfällt. Dieser temperaturabhängige Effekt ist vollständig reversibel.

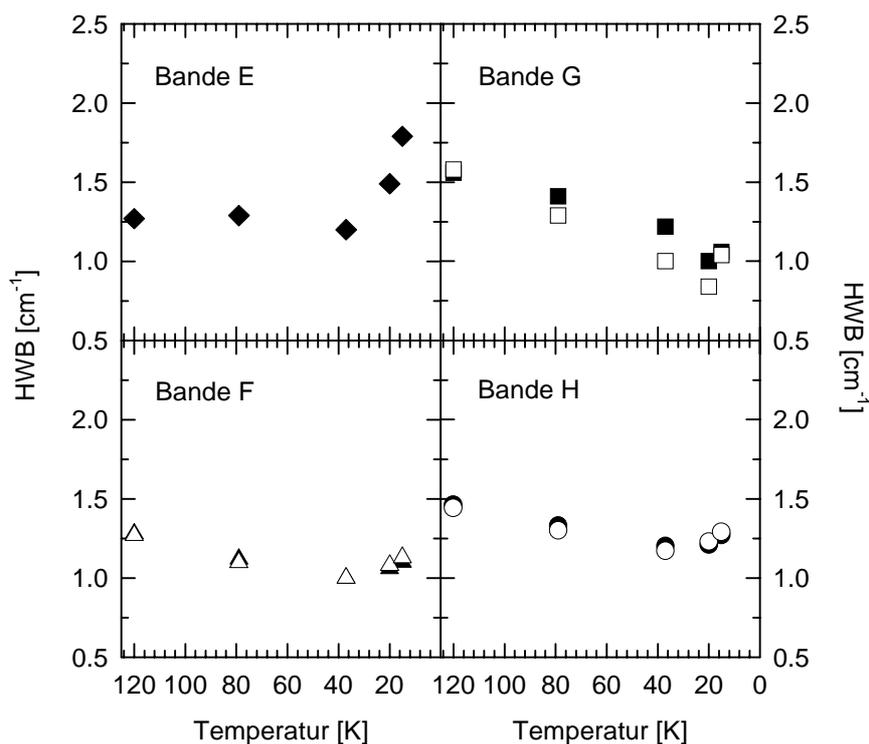


Abb. 4.2.3: Halbwertsbreiten des  $\nu_2$ -Multipletts in Abhängigkeit der Temperatur. Die Banden E bis H entsprechen den in Abb. 4.2.1 gezeigten Absorptionen. Geschlossene Symbole: p-Polarisation; offene Symbole: s-Polarisation.

Die in Abb. 4.2.3 dargestellten HWB der Banden E bis H als Funktion der Temperatur sind der Abb. 4.2.1 entnommen. Bei allen vier Banden kommt es mit Temperaturenniedrigung zu einer mehr (Bande G) oder weniger (Bande E) starken Verringerung der HWB in der Größenordnung von bis zu  $0,6 \text{ cm}^{-1}$ ; unterhalb von 30 K ist allerdings wieder ein Anstieg der HWB zu verzeichnen, was durch die Koadsorption von Restgasen bei tiefen Temperaturen erklärt werden kann (siehe oben). So ist die starke Verbreiterung der Bande E, einhergehend mit einem deutlichen Intensitätsverlust (vgl. Abb. 4.2.1), auf das Auftreten einer Schulter zurückzuführen.

#### 4.2.3.2. Diskussion der Meßergebnisse

Aufgrund des spektralen Verhaltens des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  im Bereich der  $\nu_2$  kann eine signifikante Änderung der Adsorbatstruktur bei Temperaturniedrigung bis etwa 12 K ausgeschlossen werden. Genauere Betrachtung der  $A_s/A_p$ -Verhältnisse der einzelnen Banden, woraus sich die Orientierung der einzelnen  $\text{HN}_3$ -Moleküle in der Adsorbatelementarzelle ableiten läßt, bestätigen dieses, schon aus der bloßen Spektrengestalt (Abb. 4.2.1) ersichtliche Resultat. Die Verringerung der HWB der Banden E bis H bei Temperaturniedrigung kann auf ein Einfrieren von bei höheren Temperaturen (120 K) denkbaren Bewegungen der Moleküle (frustrierte Rotationen und/oder Translationen) zurückgeführt werden. Die für alle Banden beobachtete leichte Blauverschiebung ist vermutlich Folge im Adsorbat auftretender kleiner Abstandsänderungen der Moleküle zur Substratoberfläche oder auch im wasserstoffverbrückten Dimer. Die genannten Effekte sind allerdings zu gering, als daß sie eine quantitativ faßbare Änderung der Adsorbatstruktur zur Folge hätten. Zum Einfluß von H-Brücken auf die Schwingungsfrequenz des H-Brücken-Akzeptors siehe Kap. 4.3..

#### 4.2.3.3. Spektrales Verhalten im Bereich der $\nu_1$

In Abb. 4.2.4 sind Spektrenpaare von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  (ML-Bedeckung) im Bereich der  $\nu_1$  bei p- und s-Polarisation beim Abkühlen der Probe gezeigt. Bei 120 K sind zwei breite Banden bei  $3207\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $3166\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Diese beiden Absorptionen lassen sich mit den aus der Spektralanalyse im Bereich der  $\nu_2$  gefundenen zwei energetisch unterschiedlichen  $\text{HN}_3$ -Spezies innerhalb der Adsorbatelementarzelle vereinbaren (vgl. Kapitel 4.3. zur Adsorbatstruktur).

Die schon bei 120 K beobachtbare leichte Bandenasymmetrie verstärkt sich bei Temperaturemniedrigung auf 51 K; desweiteren werden die beiden Banden im Verlauf des Abkühlens intensiver, einhergehend mit einer Verringerung der HWB. Ferner ist eine Blauverschiebung der höherfrequenten und eine Rotverschiebung der niederfrequenten Absorption zu beobachten. Bei 30 K ist schließlich die Ausbildung einer Schulter auf der niederfrequenten Seite der Absorption oberhalb von  $3200\text{ cm}^{-1}$  bzw. auf der höherfrequenten Seite der Absorption unterhalb von  $3160\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Diese Schultern werden bei weiterer Temperaturemniedrigung in zwei scharfe Banden aufgelöst. Bis 12 K kommt es zu einer

deutlichen Intensitätszunahme der Banden einhergehend mit einer weiteren Verringerung ihrer HWB. Die bei höheren Temperaturen beobachtete Frequenzverschiebung setzt sich auch im tieferen Temperaturbereich fort. Schließlich ist bei 12 K ein Bandenpaar AB mit einer intensiveren, höherfrequenten Bande A zu erkennen, während beim Bandenpaar CD die niederfrequente Bande D die deutlich intensivere darstellt.

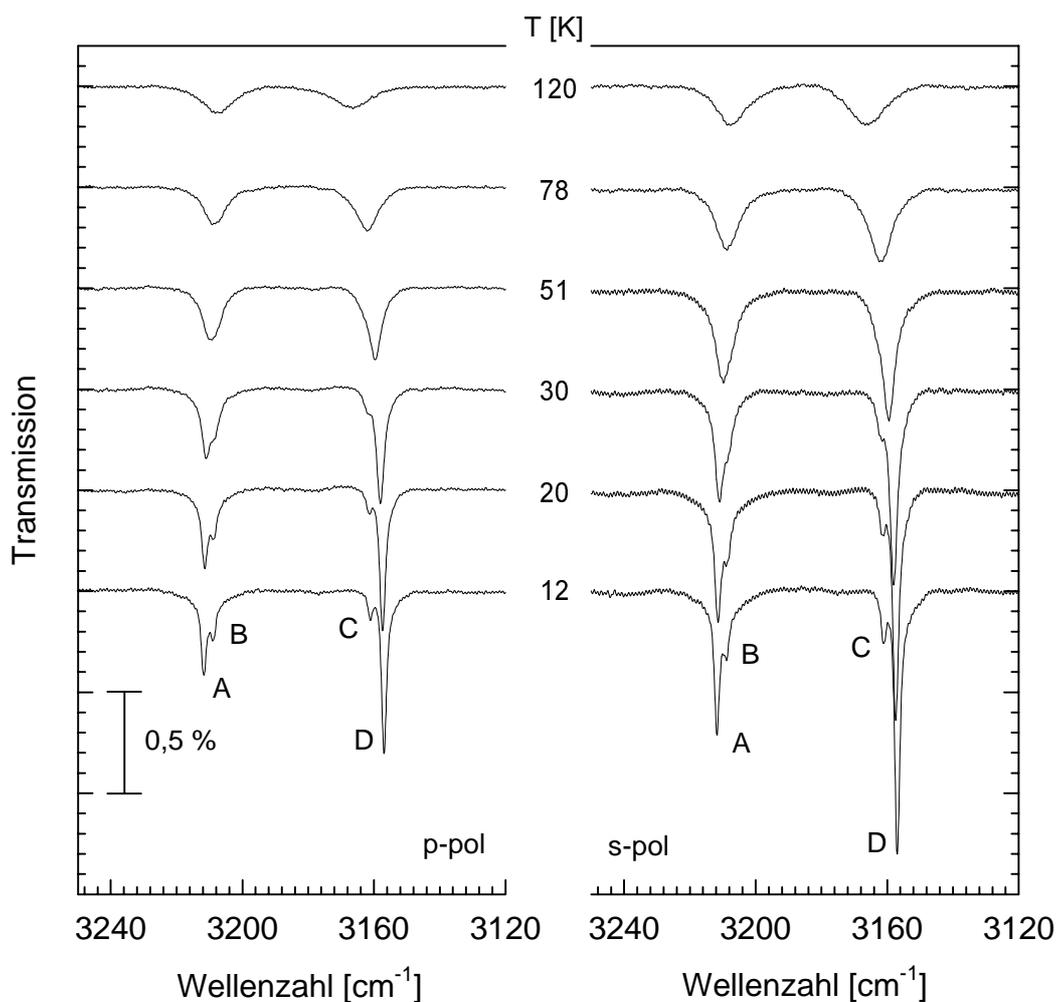


Abb. 4.2.4: Transmissionsspektren von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bei p- und s-Polarisation im Bereich der  $\nu_1$  in Abhängigkeit der Temperatur bei ML-Bedeckung während des Einkühlens der Probe. Res = 0,5 cm<sup>-1</sup> (Meßparameter siehe Kap. 4.2.2.).

Damit ist es gelungen, durch Temperaturniedrigung die auch bei der  $\nu_1$ -Absorption vermuteten, aber aufgrund der großen HWB bei höheren Temperaturen verdeckten Korrelationsfelder der Spezies I und II zu beobachten. Entsprechend den vier Banden im Bereich der  $\nu_2$ -Absorption sind nun ebenso viele Banden auch im Bereich der  $\nu_1$  zu erkennen. Wie aus dem Vergleich mit den Spektren im Bereich der  $\nu_2$  ersichtlich ist, kann die Änderung

der Spektrengestalt im Bereich der  $\nu_1$  aufgrund von strukturellen Änderungen des Adsorbats ausgeschlossen werden. Eine Zuordnung der Bandenpaare zu den  $\text{HN}_3$ -Spezies entsprechend den Ergebnisse, welche aus der Spektrenanalyse der  $\nu_2$  gewonnen worden sind, soll im nächsten Kapitel versucht werden.

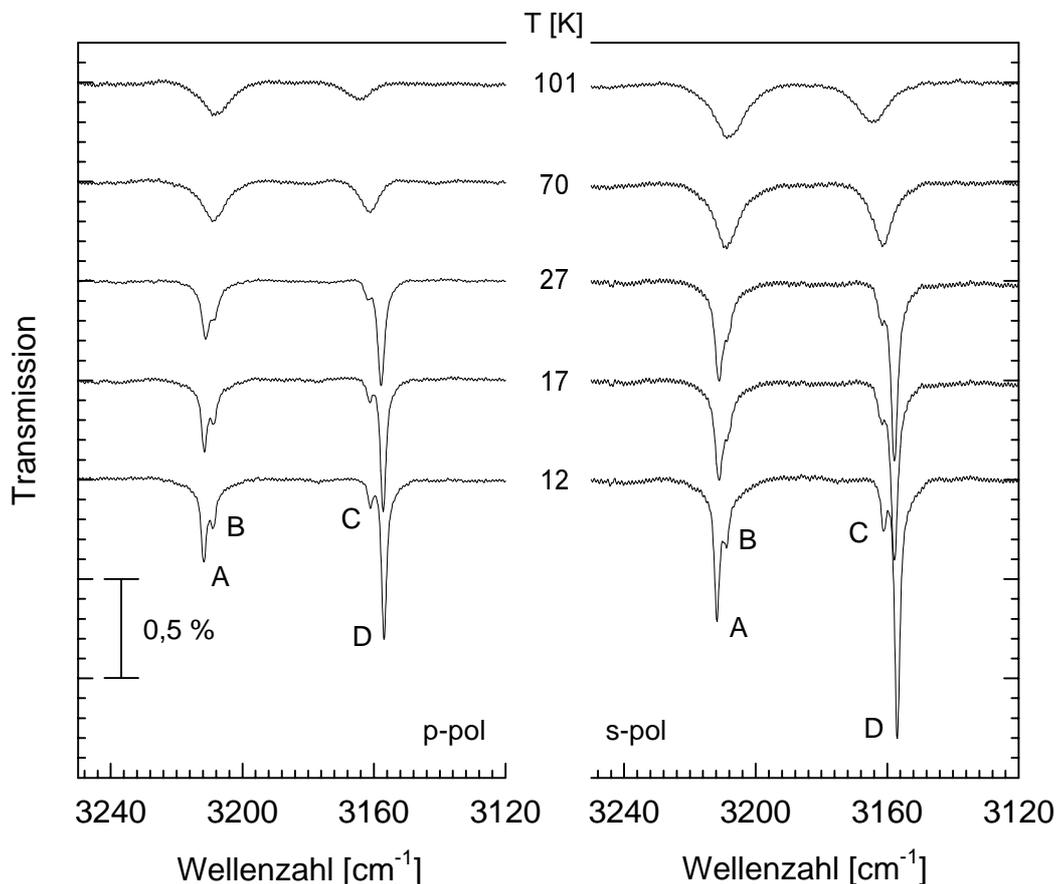


Abb. 4.2.5: Transmissionsspektren von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bei p- und s-Polarisation im Bereich der  $\nu_1$  in Abhängigkeit der Temperatur bei ML-Bedeckung während des Erwärmens der Probe. Res = 0,5  $\text{cm}^{-1}$  (Meßparameter siehe Kap. 4.2.2.).

Der anhand der in Abb. 4.2.4 dargestellten Spektren aufgezeigte Temperatureffekt scheint nahezu vollständig reversibel (siehe dazu auch Abb. 4.2.5). So verschwinden beim Erwärmen des Adsorbats von 12 K auf etwa 100 K die beim Einkühlen beobachteten spektralen Änderungen wieder. Allerdings scheinen die Absorptionen der Banden A und B bzw. die des Bandenpaares AB relativ zu denen der Banden C und D an Intensität gewonnen zu haben; eine genauere Untersuchung der  $A_s/A_p$ -Verhältnisse der beiden Bandenpaare zeigt, daß das Übergangsdipolmoment der NH-Mode beider  $\text{HN}_3$ -Spezies nach dem Einkühlen auch bei höheren Temperaturen flacher zur Oberfläche geneigt ist als vor dem Einkühlen; bei beiden

Spezies sollte demnach die NH-Bindung parallel zur Oberfläche ausgerichtet sein. Diese Beobachtungen können nicht Folge belegungsabhängiger Effekte sein, da solche ausgeschlossen werden können, wie Kontrollspektren im Bereich der  $\nu_2$  zeigen. Eine genauere Betrachtung der integralen Absorptionen als Funktion der Temperatur erfolgt weiter unten.

Im folgenden sollen nun eingehender das Frequenzverhalten, die Halbwertsbreite und die integrale Absorption der NH-Moden im Adsorbat als Funktion der Temperatur untersucht werden.

### **Frequenzverschiebung der NH-Streckschwingung als Funktion der Temperatur.**

In Abb. 4.2.6 sind die Bandenfrequenzen der in Abb. 4.2.4 und 4.2.5 gezeigten Spektren als Funktion der Temperatur dargestellt. Da bei Spektren oberhalb von 30 K die Aufspaltung der Bandenpaare AB und CD nicht mehr zu erkennen ist, wurden diese mit Hilfe von Lorentzkurven entfaltet, um die Frequenzlagen (und auch die Halbwertsbreiten - s.u.) aller vier Banden ermitteln zu können. Aufgrund der auch bei höheren Temperaturen beobachteten asymmetrischen Bandenform, aus der man auf eine vorhandene, aber aufgrund der großen HWB der einzelnen Banden nicht beobachtbare Korrelationsfeldaufspaltung schließen und daher ein Zusammenlaufen der Bandenfrequenzen ausschließen kann, scheint die Entfaltung in diesem Temperaturbereich gerechtfertigt. Die Entfaltung der Spektren führt zu guten Ergebnissen, welche in Abb. 4.2.6 dargestellt sind.

Für alle Banden wird in erster Näherung ein lineares Verhalten der Frequenz in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet; eine "Frequenzsättigung" beim Abkühlen des Adsorbats ist nicht zu erkennen. Dabei weisen das Bandenpaar AB eine Blau- und das Bandenpaar CD eine deutliche Rotverschiebung auf. Das Ausmaß der Korrelationsfeldaufspaltung beider Bandenpaare ist in etwa gleich groß (etwa  $4 \text{ cm}^{-1}$ ) und bleibt im untersuchten Temperaturbereich im Rahmen der Meßgenauigkeit nahezu unverändert. Die Bandenfrequenz als Funktion der Temperatur läßt sich durch  $\tilde{\nu}(T) = \tilde{\nu}(0) + T \cdot \Delta\tilde{\nu} / \Delta T$  beschreiben. Für das Bandenpaar AB kann eine Steigung  $\Delta\tilde{\nu} / \Delta T = -0,029 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  ermittelt werden, für das Bandenpaar CD eine von  $0,075 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ , wobei die auf 0 K extrapolierte Frequenz  $\tilde{\nu}(0)$  für die Bande A  $3212 \text{ cm}^{-1}$ , für die Bande B  $3209 \text{ cm}^{-1}$ , für die Bande C  $3160 \text{ cm}^{-1}$  und für die Bande D  $3156 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Das unterschiedliche Temperaturverhalten der beiden Bandenpaare unterstützt die Annahme zweier unterschiedlicher H-Brücken im Adsorbat.

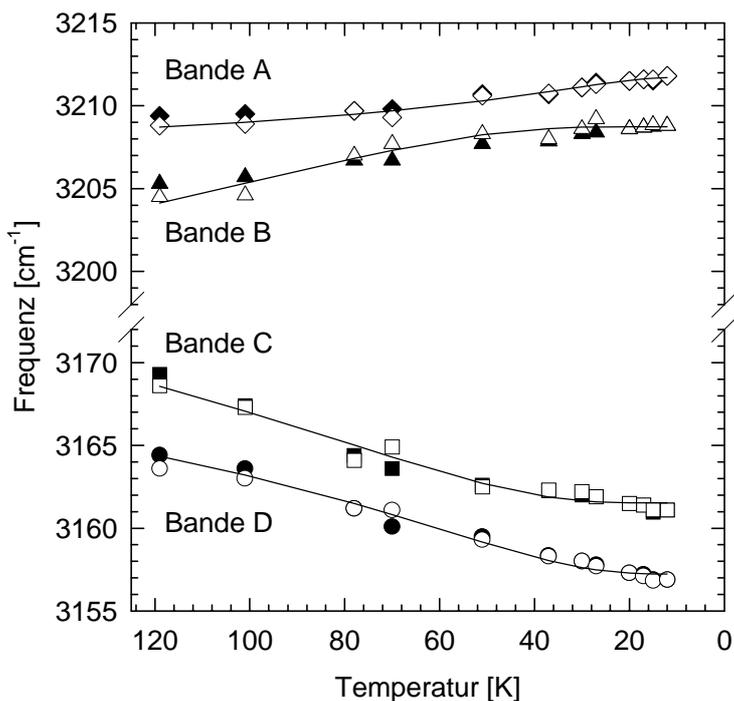


Abb. 4.2.6: Bandenfrequenzen des (z.T.) entfalteten  $\nu_1$ -Multipletts bei ML-Bedeckung als Funktion der Temperatur (vgl. Abb. 4.2.4 und 4.2.5). Datenmaterial aus zwei verschiedenen Meßreihen; Kurven: siehe Text. Geschlossene Symbole: p-Polarisation; offene Symbole: s-Polarisation.

Die Kurven in Abb. 4.2.6 stammen aus der Anpassung des Dephasing-Modells (Gl. 4.2-1). Vor allem im Bereich tieferer Temperatur gibt das Modell die experimentell beobachtete Abweichung vom linearen Verhalten recht gut wieder. An die Meßwerte angepaßte Parameter ergeben Werte bezüglich der Frequenzverschiebung relativ zur Singletonfrequenz  $\Delta\Omega$  von 2,0 bis 2,2  $\text{cm}^{-1}$ , bezüglich der Dämpfung der äußeren Mode  $\eta$  von  $\ll 1$  bis 0,1  $\text{cm}^{-1}$  und der Kopplungskonstante  $\delta\tilde{\nu}$  von 3,1 bis 2,6  $\text{cm}^{-1}$ . Die aus der Anpassung resultierenden Werte für die Frequenz der äußeren Mode  $\tilde{\nu}_E$  liegen zwischen 680 und 2060  $\text{cm}^{-1}$  und erscheinen somit recht hoch; in Anbetracht der guten Anpassung ist jedoch die Annahme gerechtfertigt, daß die beobachtete temperaturabhängige Frequenzverschiebung der NH-Moden im Adsorbat tatsächlich nach dem Dephasing-Modell durch Kopplung einer äußeren Mode an die NH-Valenzschwingung bedingt ist. Die "eigentliche" Rotverschiebung der  $\nu_1$ -Moden gegenüber der Gasphase ist jedoch nicht mit Hilfe des Phasenrelaxationsmechanismus zu erklären, da die durch die H-Brücken im Adsorbat verursachte Frequenzverschiebung der  $\nu_1$  bei Temperaturänderung in etwa erhalten bleibt, sich sogar für das Bandenpaar CD noch verstärkt.

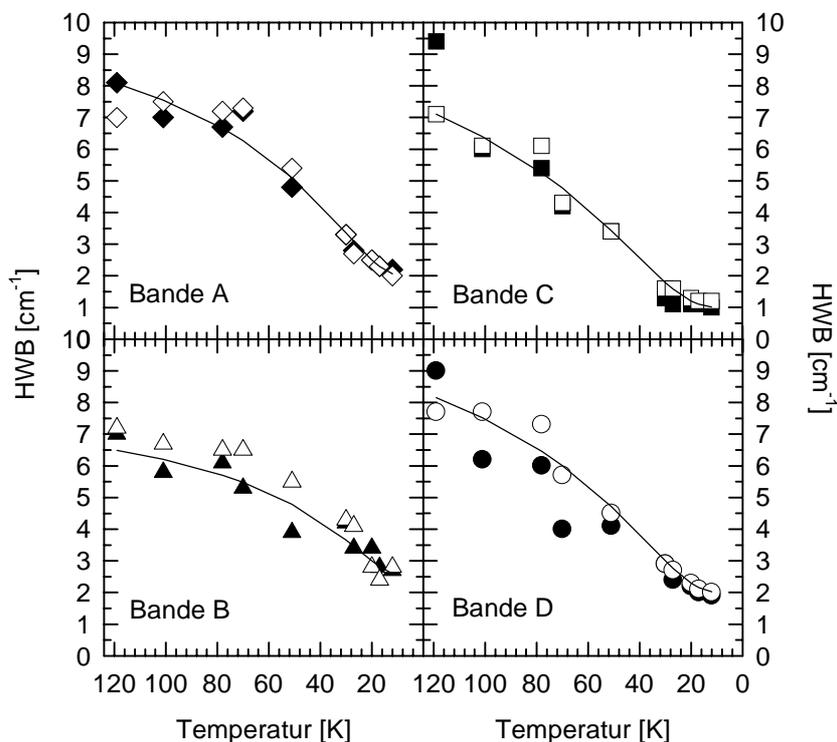
**Halbwertsbreite der NH-Streckschwingung als Funktion der Temperatur.**

Abb. 4.2.7: Halbwertsbreiten der vier Banden A bis D im Bereich der  $\nu_1$  als Funktion der Temperatur. Die Banden A bis D entsprechen den in den Abbn. 4.2.4 und 4.2.5 gezeigten Absorptionen. Verlauf der Meßwerte kann durch das Dephasing-Modell erklärt werden (Kurven). Geschlossene Symbole: p-Polarisation; offene Symbole: s-Polarisation.

Das Temperaturverhalten der Halbwertsbreiten der Banden A bis D (aus den Spektren der Abbn. 4.2.4 und 4.2.5) ist in Abb. 4.2.7 dargestellt. Deutlich ist eine starke Verringerung der HWB der Banden A und B unterhalb von 70 K bis zu tiefen Temperaturen zu erkennen, während die HWB der Banden C und D einen eher linearen Verlauf aufweisen. Die oberhalb von 40 K beobachtbare, zum Teil erhebliche Abweichung der HWB eines Spektrums bei p-Polarisation zu dem entsprechenden Spektrum bei s-Polarisation (z.B. Bande D bei 70 K) ist durch die lediglich in befriedigendem Maße gelungene Entfaltung der Spektren bei höheren Temperaturen zu erklären; es stellte sich heraus, daß sich die HWB eines Spektrums bei der Entfaltung als sensibler Parameter ergab; dementsprechend sind die angegebenen HWB oberhalb von 40 K mit einem nicht zu vernachlässigenden Fehler behaftet (in der Größenordnung von bis zu 50%).

Wie schon aus den Spektren der Abbn. 4.2.4 und 4.2.5 ersichtlich, unterliegen die HWB der Absorptionen im Bereich der  $\nu_1$  einem starken Temperatureinfluß. So weisen die Banden des

Korrelationsfelddoublets AB bei Temperaturerniedrigung eine Verringerung der HWB von etwa 8 (Bande A) bzw. 7  $\text{cm}^{-1}$  (B) bei 120 K auf 2 bzw. 2,5  $\text{cm}^{-1}$  bei 12 K auf, während die Banden des Korrelationsfelddoublets CD eine Verringerung der HWB von etwa 8  $\text{cm}^{-1}$  (Bande C und D) bei 120 K auf etwa 1 (C) bzw. 2  $\text{cm}^{-1}$  (D) aufweisen. Für dieses Bandenpaar zeichnet sich zudem eine Sättigung der Halbwertsbreite mit weiterer Temperaturerniedrigung ab. Da bei der gewählten instrumentellen Auflösung von 0,5  $\text{cm}^{-1}$  bereits eine starke Beeinflussung der Linienform der Tieftemperaturspektren zu befürchten ist, ist die Meßreihe mit einer besseren instrumentellen Auflösung von 0,2  $\text{cm}^{-1}$  wiederholt worden. Die Analyse der hierbei erhaltenen Spektren ergab allerdings keine signifikante Abweichung bezüglich Linienform bzw. Spektrenparameter (Bandenlage, Halbwertsbreite, integrale Absorption) von der in den Abb. 4.2.4 und 4.2.5 dargestellten Meßreihe.

Die bei 12 K beobachteten Halbwertsbreiten der Banden A bis D sind vergleichbar mit den im  $\nu_2$ -Multipllett beobachteten HWB, beziehungsweise sind nur geringfügig größer. Damit scheint ein noch zu diskutierender, stark temperaturabhängiger Effekt auf die Halbwertsbreite der  $\nu(\text{NH})$  bei 12 K soweit vermindert, daß nahezu die natürliche Linienform bzw. die durch Adsorption verbreiterte Bandengestalt der im Korrelationsfeld aufgespaltenen  $\nu_1$ -Mode beobachtet wird. Im Gegensatz dazu bleibt die durch die H-Brücken im Adsorbat verursachte Frequenzverschiebung der  $\nu_1$  bei Temperaturänderung in etwa erhalten; sie verstärkt sich sogar noch für das Bandenpaar CD (s.o.).

Mit Hilfe der Gl. 4.2-2 ist eine Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der HWB der  $\nu_1$ -Moden mit Hilfe des Dephasing-Modell versucht worden; das Ergebnis dieser Anpassung ist in Abb. 4.2.7 durch die Kurven dargestellt. Tabelle 4.2.1 faßt die aus der Anpassung resultierenden Parameter zusammen.

Tabelle 4.2.1: Parameter aus der Anpassung für die HWB der  $\nu_1$  nach dem Dephasing-Modell.

Bande	$\Delta\Omega$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\delta\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\eta$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}_E$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
A	2,2	2,8	0,3	621
B	2,2	2,8	0,2	512
C	2,2	2,8	0,4	844
D	2,2	2,8	0,3	752

Trotz des in der Abb. 4.2.7 zum Ausdruck kommenden guten Fits erscheinen auch hier wie bei der Frequenzanpassung der  $\nu_1$  die Werte für  $\tilde{\nu}_E$  recht hoch. Wenn allerdings der Dephasing-Mechanismus darin begründet ist, daß die  $\nu_1$  mit der Schwingung der H-Brücke, also der  $\sigma_{\text{NH}\dots\text{N}}$ -Mode koppelt ( $387\text{ cm}^{-1}$  [157]), so liegen die erhaltenen Wert für  $\tilde{\nu}_E$  wenigstens in der richtigen Größenordnung. Die Annahme ist somit gerechtfertigt, daß die Verbreiterung der NH-Moden im Adsorbat bei 120 K tatsächlich durch Kopplung einer niederfrequenten Mode an die NH-Valenzschwingung bedingt ist und einer nach dem Dephasing-Modell zu beschreibenden starken Temperaturabhängigkeit unterliegt.

### Temperaturabhängigkeit der integrale Absorption der NH-Streckschwingung.

Der Verlauf der integralen Absorptionen ( $A_{\text{int}}$ ) der in den Abbn. 4.2.4 und 4.2.5 dargestellten Spektrenpaare AB und CD während des Einkühlens des Adsorbats von 120 K auf 12 K und der anschließenden Erwärmung auf 101 K ist in Abb. 4.2.8 zu sehen. Der Temperatureffekt, welcher beim Einkühlen des Adsorbats beobachtet wird, ist nicht in dem Ausmaß reversibel, wie dies für den Frequenzverlauf und den Verlauf der Halbwertsbreiten beobachtet worden ist. Vielmehr erkennt man, daß die  $A_{\text{int}}$  der Banden beim Erwärmen der Probe von denen vor dem Einkühlen deutlich abweichen und daß sich zudem die  $A_{\text{int}}$  der beiden Bandenpaare beim Erwärmen der Probe unterschiedlich verhalten.

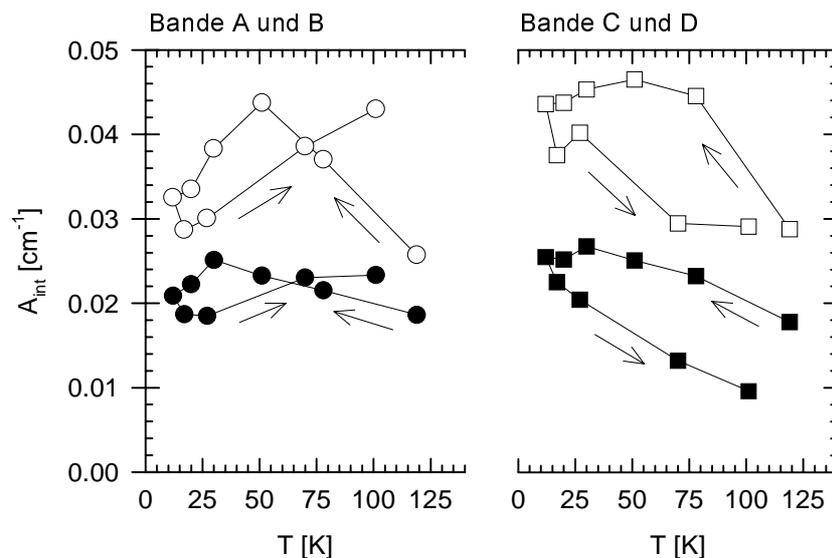


Abb. 4.2.8: Integrale Absorptionen der Bandenpaare AB und CD als Funktion der Temperatur. Daten stammen aus den in den Abbn. 4.2.4 und 4.2.5 gezeigten (entfalteten) Spektren. Geschlossene Symbole: p-Polarisation; offene Symbole: s-Polarisation.

*Zum Bandenpaar AB:* Aus dem Verhältnis der integralen Absorption ( $A_s/A_p$ ) des Bandenpaares AB läßt sich für 120 K ein Neigungswinkel des Übergangsdipolmomentes der  $\nu(\text{NH})$ -Mode von  $15^\circ \pm 5^\circ$  relativ zur Probenoberfläche ermitteln. Die Spektren zeigen bei Einkühlen des Adsorbats zunächst bei p-Polarisation einen leichten, bei s-Polarisation einen starken Anstieg von  $A_{\text{int}}$ . Nach Durchlaufen eines Maximums fällt  $A_{\text{int}}$  bis 12 K bei beiden Polarisationen allerdings wieder ab; das  $A_s/A_p$ -Verhältnis erhöht sich jedoch leicht. Anschließendes Erwärmen der Probe führt zunächst zu einem weiteren Abfall von  $A_{\text{int}}$ , dann aber zu einem erneuten starken Anstieg, welcher zu Werten von  $A_{\text{int}}$  führt, die bei entsprechender Temperatur oberhalb von denen vor dem Einkühlen liegen. Das  $A_s/A_p$ -Verhältnis ist nach dem Erwärmen größer als vor dem Einkühlen. Demnach sollte das Übergangsdipolmoment der  $\nu_1$ -Mode der durch das Bandenpaar AB repräsentierten  $\text{HN}_3$ -Spezies flacher zur Oberfläche orientiert sein.

*Zum Bandenpaar CD:* Die NH-Mode der durch das Bandenpaar CD repräsentierten  $\text{HN}_3$ -Spezies weist bei 120 K einen kleinen Neigungswinkel relativ zur Oberfläche auf ( $5^\circ \pm 5^\circ$ ). Temperatureniedrigung führt auch hier zuerst zu einem Anstieg von  $A_{\text{int}}$ , um dann aber unterhalb von 30 K bis 12 K wieder leicht abzufallen. Es kommt zu einer deutlichen Vergrößerung des  $A_s/A_p$ -Verhältnisses, woraus sich eine nahezu parallele Ausrichtung zur Oberfläche ermitteln läßt. Erwärmen der Probe von 12 auf 101 K hat eine sukzessive Verminderung von  $A_{\text{int}}$  zur Folge, deren Werte unterhalb von denen vor dem Einkühlen bei entsprechender Temperatur liegen; damit einhergehend kommt es aber zu einer kontinuierlichen Zunahme des  $A_s/A_p$ -Werte, so daß sich oberhalb von 20 K  $A_s/A_p$ -Verhältnisse ergeben, die auf eine Orientierung des Übergangsdipolmomentes der NH-Mode ebenfalls parallel zur Oberfläche schließen lassen. Dabei liegen die  $A_s/A_p$ -Werte beim Erwärmen der Probe deutlich über dem von der Theorie als größtmöglichen vorhergesagt [62,63]. Möglicherweise stößt hier das einfache Modell, mit dessen Hilfe man aus dem Verhältnis der integralen Absorption einer Bande bei s- und p-Polarisation den Neigungswinkel des Übergangsdipolmomentes der entsprechenden Mode ermitteln kann, an die Grenzen seiner Anwendbarkeit.

Wie das unterschiedliche Frequenzverhalten läßt auch der verschiedenartige Verlauf der integralen Absorption in Abhängigkeit der Temperatur auf zwei verschieden geartete Wasserstoffbrückenbindungen im Adsorbat schließen. Eine Zuordnung der Bandenpaare AB und CD und damit der beiden unterschiedlichen H-Brücken zu den beiden energetisch inäquivalenten  $\text{HN}_3$ -Spezies soll im Kapitel zur Adsorbatstruktur (4.3.) versucht werden.

#### 4.2.2.4. Diskussion der Meßergebnisse

Zwei breite Absorptionen im Bereich der  $\nu_1$  bei 120 K und deren Rotverschiebung um 132 bzw. 173  $\text{cm}^{-1}$  im Vergleich zur Gasphasenabsorption in Verbindung mit Ergebnisse der Spektrenanalyse im Bereich der  $\nu_2$  lassen auf zwei unterschiedliche H-Brücken im Adsorbat  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  schließen, welche von den beiden energetisch inäquivalenten  $\text{HN}_3$ -Spezies ausgebildet werden. Die Aufspaltung der beiden breiten Absorptionen in je zwei schmale Banden bei tiefen Temperaturen, das Frequenzverhalten der vier, erst bei tiefen Temperaturen zu beobachtenden Absorptionen in Abhängigkeit der Temperatur sowie das unterschiedliche Verhalten der integralen Absorption der Bandenpaare beim Einkühlen und anschließendem Erwärmen des Adsorbats sind Hinweise, die die Annahme zweier verschiedenartiger H-Brücken im Adsorbat stützen. Die Korrelationsfeldaufspaltung der Bandenpaare AB und CD ist mit etwa 4  $\text{cm}^{-1}$  wesentlich geringer als die der im Bereich der  $\nu_2$  beobachteten Korrelationsfelddoublets (9 bzw. 11  $\text{cm}^{-1}$ ).

Aus der Frequenzverschiebung läßt sich auf die Stärke der H-Brücke und damit auf die Bindungsenergie schließen. Das Ausmaß der Verschiebung im Adsorbat liegt mit 132 bzw. 173  $\text{cm}^{-1}$  im Bereich der für das matrixisolierte Dimer beobachteten Verschiebung (168  $\text{cm}^{-1}$ , siehe Kap. 4.3.) und ist damit geringer, als für den  $\text{HN}_3$ -Festkörper ermittelt worden ist (vgl. Kap. 3.1. und [110]). Der Vergleich der Rotverschiebung der NH-Mode im matrixisolierten Dimer mit anderen  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Bindungen bekannter Stärke, z.B. im System  $\text{NH}_3\cdots\text{NH}_3$  oder auch Pyrrol/Pyridin, ergibt eine Dimerbindungsenergie von etwa -10 kJ/mol [158]. Somit erhält man für die beiden H-Brücken im Adsorbat eine Bindungsenergie von etwa -8 kJ/mol für die Adsorbatspezies des Bandenpaares AB und -12 kJ/mol für die des Bandenpaares CD.

Aufgrund der guten Übereinstimmung der Frequenzlagen des Bandenpaares CD mit denen des matrixisolierten Dimers im Bereich der NH-Mode (3171  $\text{cm}^{-1}$ ) liegt die Vermutung nahe, daß diese Spezies die H-Brücke stellt, welche zwei  $\text{HN}_3$ -Moleküle zu einem Dimer verknüpft. In Anbetracht der Ergebnisse früherer Veröffentlichungen [158,159] ergeben sich zwei mögliche Dimerstrukturen: i) die Kopf-Schwanz-Anordnung  $\text{N}_\alpha\text{—H}\cdots\text{N}_\gamma$  und ii) die Kopf-Kopf-Anordnung  $\text{N}_\alpha\text{—H}\cdots\text{N}_\alpha$ . Letzterer Struktur ist nicht nur aufgrund von Potentialrechnungen, durch welche für die Kopf-Kopf-Anordnung eine optimale Dimerstruktur ermittelt worden ist [21], der Vorzug zu geben, sondern auch aufgrund von Rechnungen zur Elektronendichte im

$\text{HN}_3$ -Molekül, welche am  $\text{N}_\alpha$  eine deutlich höhere Dichte als am  $\text{N}_\gamma$  ergaben [160,161]. Somit sollte das  $\text{N}_\alpha$  den gegenüber dem  $\text{N}_\gamma$  stärkeren H-Brückenakzeptor darstellen.

Die Rotverschiebung der CD-Frequenzen bei Temperaturniedrigung läßt die Frage aufkommen, ob der  $(\text{N} \cdots \text{H} - \text{N})$ -Bindungsabstand geringer und damit die H-Brücke stärker wird. Linearität und Ausmaß der Rotverschiebung von  $0,075 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  wird auch bei Amindimeren beobachtet ( $0,09 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  für das Dimer des Dimethylamins und  $0,10 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  für das Pyrroldimer) [152]. Diese Frequenzverschiebung ist Folge der Änderung des  $(\text{N} \cdots \text{H} - \text{N})$ -Potentials beim Übergang der  $\nu(\text{NH})$  von  $\nu = 0$  nach  $\nu = 1$ , was einen geringeren  $(\text{N} \cdots \text{H} - \text{N})$ -Abstand nach sich zieht [152]. Daher sollte im Adsorbat mit Verringerung des  $\text{N}_\alpha \cdots \text{N}_\alpha$ -Abstandes der Dimerbrücke eine Verstärkung der H-Brücke einhergehen.

Die Absorption des Bandenpaares AB liegt um  $40 \text{ cm}^{-1}$  bei höheren Frequenzen. Hieraus ergibt sich ein Hinweis auf eine im Vergleich zur Dimerbrücke längere, schwächere H-Brückenbindung zwischen einem  $\text{N}_\alpha$  und einem  $\text{Cl}^-$  der Substratoberfläche. Für die Frequenzen der Banden A und B wird eine Blauverschiebung der Frequenzlagen von  $0,029 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  beobachtet, was mit einer Aufweitung des  $(\text{Cl}^- \cdots \text{H} - \text{N})$ -Abstands erklärt werden kann. In Anbetracht des Erhalts der Adsorbatstruktur und der "starren" Adsorbatunterlage - Gitterkonstanten des NaCl ändern sich bei Temperaturniedrigung nur in geringem Maße - sollte die Verringerung des Dimerabstands eine Verlängerung der anderen H-Brücke nach sich ziehen, was die beobachtete Blauverschiebung zur Folge hat. Neben diesem qualitativen Erklärungsansatz ist jedoch gezeigt worden, daß sich die Frequenzverschiebung der Bandenpaare recht gut nach dem Dephasing-Modell beschreiben läßt. Somit scheint die eigentliche Rotverschiebung der Bandenlage zwar durch die Ausbildung von H-Brücken, ihre Temperaturabhängigkeit jedoch durch Kopplung der  $\nu_1$  mit einer niederfrequenten Mode des Adsorbats begründet.

Aus dem Verhältnis der integralen Absorptionen der Banden kann für das Bandenpaar CD eine nahezu parallele Ausrichtung des Übergangsdipolmomentes der  $\nu(\text{NH})$ -Mode zur Oberfläche ermittelt werden. Eine Zuordnung der Banden zur Außer-Phase-Mode bzw. zur In-Phase-Mode des Korrelationsfeldes ist nicht möglich, da das Dipolmoment beider Banden C und D parallel zur Oberfläche orientiert ist. Für das Bandenpaar AB ergibt sich bei 120 K eine leicht zur Oberfläche geneigte Orientierung des Übergangsmomentes der  $\nu(\text{NH})$ -Mode

(Neigungswinkel  $15^\circ \pm 5^\circ$ ). Einkühlen und Erwärmen des Adsorbats führt zu einer kontinuierlichen Verringerung des Neigungswinkels über  $10^\circ \pm 5^\circ$  bei 12 K bis zu einer ebenfalls parallelen Ausrichtung dieser Mode zur Oberfläche bei 101 K. Dabei ergibt sich für das  $A_s/A_p$ -Verhältnis der Bande A in jedem Fall ein Neigungswinkel von  $\vartheta_A^- = 0^\circ$ , so daß man dieser Absorption die Außer-Phase-Mode des Korrelationsfelddoublets zuordnen kann. Für die In-Phase-Mode ergeben sich Neigungswinkel zwischen  $\vartheta_B^+ = 20^\circ$  (120 K) und  $0^\circ$  (101 K, nach Erwärmen der Probe). Ferner kann für die 12 K-Spektren mit Hilfe der in Kap. 4.3. vorgestellten Gl. 4.3-3 ein intermolekularer Winkel  $\phi$  zwischen den NH-Bindungsachsen energetisch gleicher, aber translatorisch ungleicher Moleküle im Adsorbat ermittelt werden; der Winkel der durch das Bandenpaar AB repräsentierten  $\text{HN}_3$ -Spezies  $\phi_{AB}$  beträgt  $76 \pm 5^\circ$ ; die durch das Bandenpaar CD repräsentierte Spezies weist für die Bande C ein deutlich größeres  $A_s/A_p$ -Verhältnis als für Bande D auf; mit der Annahme, daß es sich bei der Bande C um die Absorption der Außer-Phase-Mode des Doublets CD handelt, läßt sich  $\phi_{CD} = 10 \pm 5^\circ$  ermitteln (falls D die Außer-Phase-Mode darstellt, beträgt  $\phi_{CD}$   $170^\circ$ ).

Temperaturniedrigung enthüllt, daß die beiden breiten, bei 120 K zu beobachtenden Banden im Bereich der  $\nu_1$  jeweils aus zwei schmalere zusammengesetzt sind. Die HWB der beiden Bandenpaare AB und CD verhalten sich unterschiedlich beim Abkühlen; so wird für AB erst unterhalb von 70 K eine signifikante Verschmälerung der Banden beobachtet, während für CD zwischen 120 und 12 K ein in erster Näherung lineares Verhalten von  $\text{HWB} = f(T)$  festgestellt worden ist (siehe Abb. 4.2.7). Bei tiefen Temperaturen sind genau vier Banden mit HWB, welche vergleichbar denen der  $\nu_2$  und deutlich geringer als die des matrixisolierten Dimers bei entsprechender Temperatur sind (etwa  $5 \text{ cm}^{-1}$ , vgl. Kap. 4.3.), zu erkennen. Somit sind, wie aus der Spektrenanalyse der  $\nu_2$  bekannt, auch im Bereich der NH-Absorption die Korrelationsfelder der beiden energetisch ungleichen  $\text{HN}_3$ -Spezies zu erkennen. Wie oben gezeigt worden ist, kann angesichts der hochgeordneten Adsorbatstruktur als Erklärung der Bandenbreite im Bereich der NH-Mode bei 120 K und des beobachteten Temperatureffekts das Dephasing-Modell herangezogen werden. Die anharmonische Kopplung der  $\nu_1$  mit einer äußeren Mode des Adsorbats oder auch mit der niederfrequenten (NH...N)-Mode sollte zu einer Reihe von Summen- und Differenzbanden im Bereich der  $\nu_1$  führen. Temperaturniedrigung führt dann zu einem allmählichen Zusammenbruch der Kopplung (Phasenrelaxation).

Interessanterweise ergab sich im Gegensatz zum Frequenzverhalten und zur Änderung der Halbwertsbreite bei der Untersuchung von  $A_{\text{int}}$  im Bereich der  $\nu_1$  ein irreversibler Effekt. Das hystereseartige Verhalten dieses spektralen Parameters beim Abkühlen und Erwärmen des Adsorbats kann vermutlich zum Teil durch die für die Bandenpaare AB und CD beobachtete, unterschiedliche Änderung der  $(\text{N} \cdots \text{H} - \text{N})$ -Abstände und durch kleine strukturelle Abweichungen der Orientierung der NH-Mode bezüglich der Oberfläche erklärt werden. Die anfängliche Verstärkung von  $A_{\text{int}}$  ist wahrscheinlich auf eine temperaturabhängige Ladungsverteilung im H-verbrückten System zurückzuführen, was eine Vergrößerung des Übergangsdipolmoments der  $\nu_1$  bei niedrigeren Temperaturen zur Folge hat; so wird häufig die Zunahme der Absorption mit einer stärkeren H-Brückenbindung erklärt [138,139]. Die anschließend erfolgende Abnahme von  $A_{\text{int}}$  für das Bandenpaar AB trotz weiterer Abkühlung kann durch die Vergrößerung des  $(\text{Cl}^- \cdots \text{H} - \text{N})$ -Abstands erklärt werden, so daß hier zwei gegenläufige Effekte zum Tragen kommen. Für das Bandenpaar CD hingegen ergibt sich daher mit Verringerung des  $(\text{N} \cdots \text{H} - \text{N})$ -Abstands eine weitere Zunahme der Absorption. Beim Erwärmen des Adsorbats von 12 auf über 100 K sind die NH-Bindungen beider Adsorbatspezies flach zur Oberfläche orientiert, so daß sich eine von der Struktur bei 120 K geringfügig abweichende Adsorbatstruktur ergibt.

### 4.3. Zur Struktur des Adsorbats $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$

#### 4.3.1. Einleitung

Seit Veröffentlichung früherer Arbeiten zur Adsorption von  $\text{HN}_3$  an  $\text{NaCl}(100)$  [19,21,22] gelang es aufgrund der Weiterentwicklung der Präparationsbedingungen, die Probenqualität der  $\text{NaCl}(100)$ -Spaltfläche deutlich zu verbessern, was eine höhere Spektrenqualität verschiedener Adsorptionssysteme zur Folge hatte (siehe Kap. 3.). Durch beidseitige Kristallbelegung mit  $\text{HN}_3$  unter Anwendung der integralen Dosierungstechnik (vgl. Kap. 4.1.) in Verbindung mit der gesteigerten Probenqualität konnten erstmals die Absorptionen des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  im Bereich der  $\nu_3$  und der  $\nu_4$  eindeutig nachgewiesen werden. Auch für den Bereich der  $\nu_2$  ist eine höhere Spektrenqualität erzielt worden; da vor allem diese Absorption für die quantitative Auswertung der IR-Spektren herangezogen wird, ist es

gelungen, einige Strukturparameter des Adsorbats genauer zu ermitteln. Im Rahmen dieser Arbeit konnte zum ersten Mal auch die Überstruktur des Adsorbats eindeutig nachgewiesen werden. So ist in einer früheren Arbeit [22] für das System  $\text{DN}_3\text{-NaCl}(100)$  eine  $p(2\times 2)$ -Überstruktur ermittelt worden; für die Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  ergab sich lediglich ein Hinweis, daß auch hier die gleiche Überstruktur vorliegt. Weitere Untersuchungen zur Domänenverteilung und zur Matrixisolation des  $\text{HN}_3$ -Moleküls runden die experimentellen Ergebnisse bezüglich der Adsorbatstruktur ab; die Ergebnisse aus den Experimenten zur Matrixisolation unterstreichen die Bedeutung der Adsorption von  $\text{HN}_3$ -Dimeren in der Monolage.

Zum Schluß dieses Kapitels wird ein Modell der Monolagenstruktur vorgestellt, welches mit allen experimentellen Resultate in Einklang steht und in Verbindung mit Ergebnissen aus Simulationen von IR-Spektren im Bereich der  $\nu_2$  eine nunmehr veränderte Vorstellung von der Struktur der Adsorptionsphase  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  ausdrückt.

#### 4.3.2. IR-Absorptionen im Bereich der Fundamentalen $\nu_1$ bis $\nu_4$

Die Präparation der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  erfolgte an beiden Kristallseiten durch integrale Dosierung (vgl. Kap. 4.1.) bei 120 K. Die Kühlung der Probe geschah mit Hilfe eines mit LN2 betriebenen Badkryostaten. Belegungskontrolle erfolgte durch die Aufnahme von IR-Spektrenpaaren bei p- und s-polarisiertem Licht mit einem Einfallswinkel des IR-Lichts von  $50^\circ$  bezüglich der Oberflächennormalen der Probe. Als instrumentelle Auflösung wurden  $0,2\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$  und  $\nu_2$ ) bzw.  $0,5\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$  und  $\nu_4$ ) gewählt; die Messung der Spektren erfolgte mit LN2 gekühlten Halbleiter-Detektoren (InSb für den Frequenzbereich von 3500 bis  $2000\text{ cm}^{-1}$  und MCT für den von 2000 bis  $1000\text{ cm}^{-1}$ ). Anschließend wurden die Spektren mit Zerofilling-Faktor 2 und 4-Term-Blackman-Harris-Apodisation berechnet.

Bei Monolagenbedeckung von  $\text{HN}_3$  an  $\text{NaCl}(100)$  wurden die folgenden Spektren im Bereich der Fundamentalabsorptionen erhalten, welche in verschiedenen Messungen und an unterschiedlichen Proben reproduziert werden konnten:

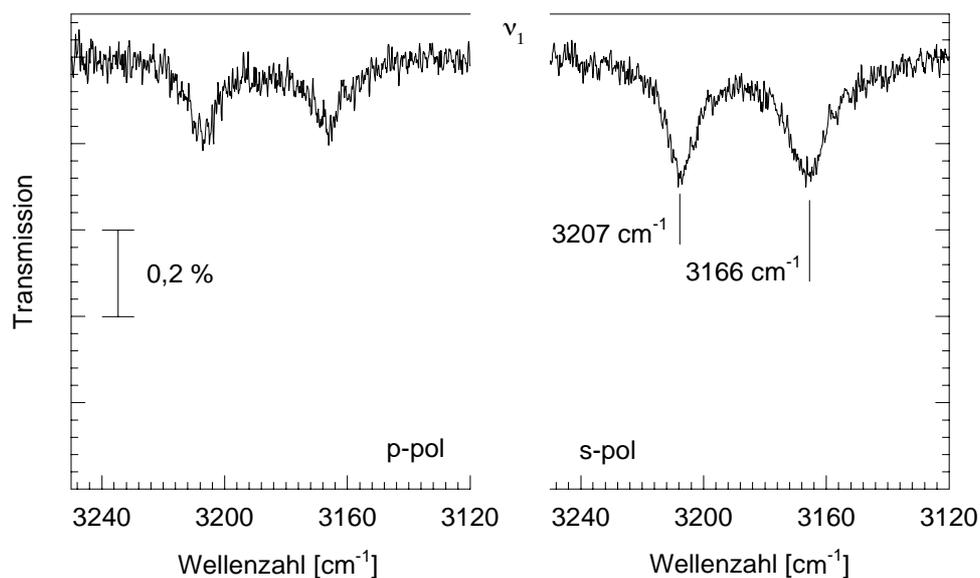
**Die NH-Streckschwingungsmode ( $\nu_1$ ):**

Abb. 4.3.1: Absorptionen des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  im Bereich der NH-Mode bei p- und s-Polarisation. Res =  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ , T = 120 K (Meßparameter siehe oben).

Im Bereich der  $\nu_1$  sind zwei breite Absorptionen bei  $3207$  und  $3166 \text{ cm}^{-1}$  mit HWB von  $13$  bzw.  $17 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen (vgl. Abb. 4.3.1). Die Rotverschiebung gegenüber dem Gasphasenwert ( $3338,9 \text{ cm}^{-1}$ ) von  $132$  bzw.  $173 \text{ cm}^{-1}$ , die Breite der Banden sowie die gegenüber der Monomerabsorption erhöhte integrale Absorption der Banden (vgl. Kap. 4.3.6.) ist Folge der Ausbildung von H-Brücken im Adsorbat. Wie die Ergebnisse zum Temperaturverhalten (Kap. 4.2.) gezeigt haben, ist die hohe HWB der Banden z.T. durch die jeweilige Überlagerung zweier schmalere Absorptionen bedingt; die schmalere Banden repräsentieren dabei das aus der Multipllettabsorption der  $\nu_2$  bekannte Korrelationsfelddublett zweier energetisch gleicher, aber translatorisch unterschiedlicher Moleküle (Bandenpaar AB bei  $3207$  und Bandenpaar CD bei  $3166 \text{ cm}^{-1}$ ). Die integralen Absorptionen der Bandenpaare betragen für das Paar AB  $0,0324 \text{ cm}^{-1}$  bei p-Polarisation und  $0,0471 \text{ cm}^{-1}$  bei s-Polarisation und für das Paar CD  $0,0349$  bzw.  $0,0674 \text{ cm}^{-1}$ . Aus den  $A_s/A_p$ -Werten der Bandenpaare AB und CD läßt sich für die energetisch verschiedenen Adsorbatspezies ein Neigungswinkel der Übergangsdipolmomente der NH-Mode von  $13^\circ \pm 5^\circ$  bzw.  $0^\circ$  ermitteln, was sich in Einklang mit den in Kap. 4.2. vorgestellten Ergebnissen befindet.

**Die asymmetrische NNN-Streckmode ( $\nu_2$ ):**

Im Bereich der  $\nu_2$  werden im Adsorbat vier scharfe Banden bei den in der Abb. 4.3.2 genannten Frequenzen beobachtet; die höchstfrequente Absorption in p-Polarisation wird in s-Polarisation nicht beobachtet. Die Frequenzlagen der Banden sind nur wenig gegenüber dem Gasphasenwert ( $2140,3 \text{ cm}^{-1}$ ) verschoben, wie dies für Physisorption aufgrund der geringen Beeinflussung der inneren Schwingungen adsorbierter Spezies durch das äußere Potential auch zu erwarten ist. Da sich aus den spektralen Parametern im Bereich der  $\nu_2$  wichtige Strukturinformationen des Adsorbats ableiten lassen, wie in früheren Arbeiten gezeigt [21,22], sei bezüglich der eingehenderen Diskussion der Spektren auf den Abschnitt 4.3.4. verwiesen.

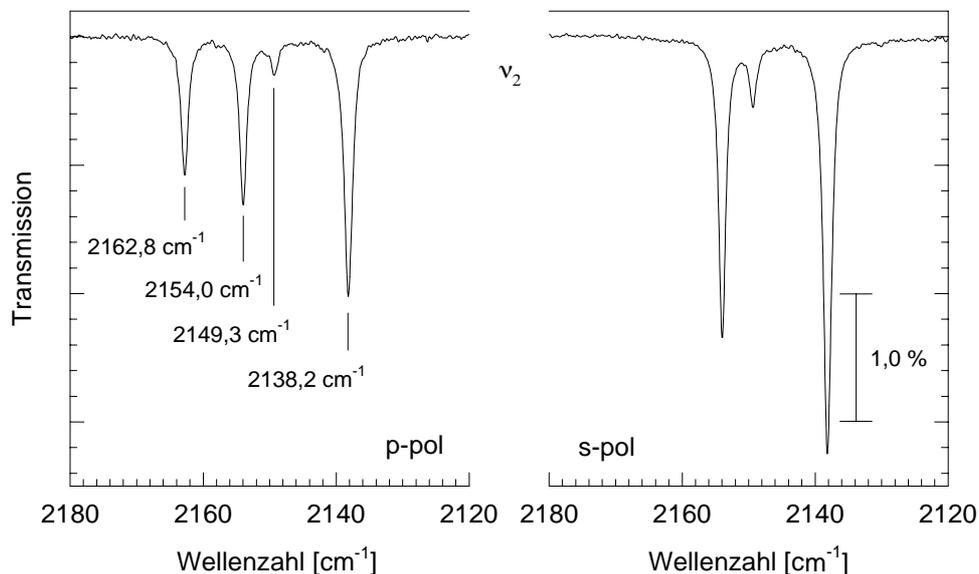


Abb. 4.3.2: Absorptionen des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  im Bereich der asymmetrische NNN-Streckmode bei p- und s-Polarisation. Res =  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ , T = 120 K (Meßparameter siehe oben).

**Die HNN-Deformationsmode ( $\nu_3$ ) und die symmetrische NNN-Streckmode ( $\nu_4$ ):**

In Abb. 4.3.3 sind im Bereich  $\nu_3$  zwei breite Banden bei  $1295$  und  $1264 \text{ cm}^{-1}$  mit HWB von  $10$  bzw.  $20 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Frequenzen sind gegenüber dem Gasphasenwert ( $1266,6 \text{ cm}^{-1}$ ) um etwa  $30 \text{ cm}^{-1}$  blau- bzw.  $3 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben. Die integralen Absorptionen sind nur wenig polarisationsabhängig und weisen Werte von etwa  $0,01$  bzw.  $0,02 \text{ cm}^{-1}$  auf. Angesichts der Beteiligung des H-Atoms an der HNN-Deformationsmode können einige spektrale Parameter, wie die große Breite der Banden, vermutlich auf die Ausbildung von H-Brücken

im Adsorbat zurückgeführt werden. Es ist anzunehmen, daß wie im Falle der  $\nu_1$  der Überlapp mehrerer breiter Banden die Beobachtung des Korrelationsfelddoublets verhindert.

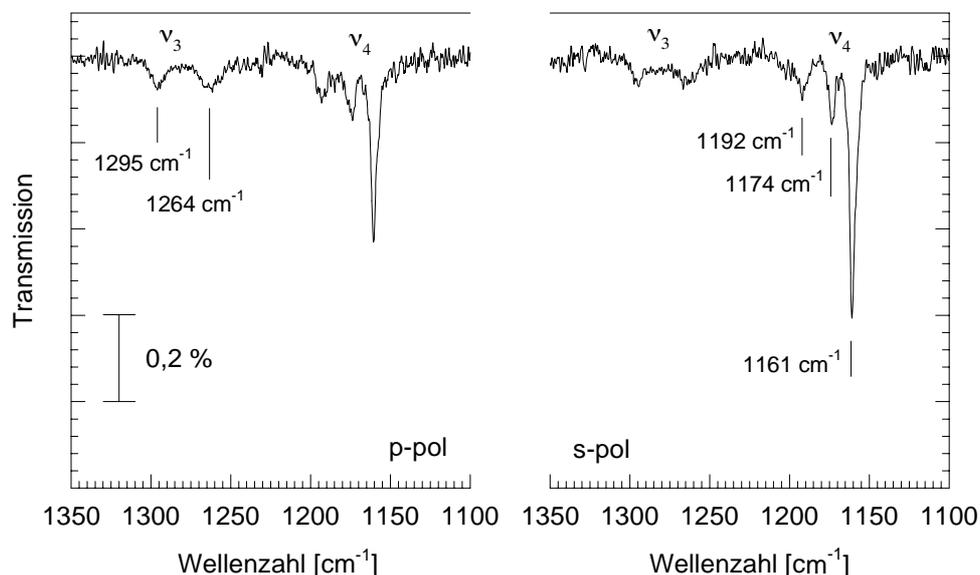


Abb. 4.3.3: HNN-Deformationsmode und asymmetrische NNN-Streckmode des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bei p- und s-Polarisation. Res =  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ , T = 120 K (Meßparameter siehe Abschnitt 4.3.2.).

Desweiteren sind in Abb. 4.3.3 drei Absorptionen im Bereich der symmetrischen NNN-Streckschwingung  $\nu_4$  zu erkennen, alle Banden sind gegenüber der Gasphasenabsorption ( $1147,7 \text{ cm}^{-1}$ ) blauverschoben. Bei  $1161 \text{ cm}^{-1}$  ist eine deutlich polarisationsabhängige Bande mit einer HWB von etwa  $5 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen; weitere Banden liegen bei  $1174$  und  $1192 \text{ cm}^{-1}$ . Abgesehen davon, daß wie im Falle der  $\nu_2$  die niederfrequente Absorption die intensivste darstellt und daß die Aufspaltung des niederfrequenten Bandenpaares von vergleichbarer Größe ist, sind keine weiteren signifikanten spektralen Übereinstimmungen mit den Absorptionen des  $\nu_2$ -Multipletts zu erkennen. Aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses im Bereich der beiden höherfrequenten Absorptionen können quantitative Ergebnisse nicht erzielt werden.

#### 4.3.3. Domänenverteilung

Bei senkrechtem Lichteinfall auf die Probe kann mit Hilfe der Polarisations-IR-Spektroskopie die Domänenverteilung in geordneten Adsorbatschichten bestimmt werden. Die integrale Absorption  $A_{\text{int}}$  einer Domäne ist abhängig von der Teilchenzahl pro Fläche  $N/F$ , dem

Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  der untersuchten Schwingung und einem polarisationsabhängigen Faktor  $P_{\text{pol}}$  (vgl. Kap. 2.1.):

$$A_{\text{int}} = \sigma \cdot N / F \cdot P_{\text{pol}}. \quad (4.3-1)$$

Letzterer ergibt sich aus dem Quadrat des Skalarproduktes zwischen dem Vektor der relativen elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$  und dem Dipolmomentvektor  $\vec{\mu}$ . Werden die Vektoren des relativen elektrischen Feldes und des Dipolmoments durch ihre Komponenten in x-, y- und z-Richtung unter Berücksichtigung des Verschwindens der z-Komponente des elektrischen Feldes ausgedrückt, so erhält man einen Ausdruck für den polarisationsabhängigen Faktor, der in Gl. 4.3-1 eingesetzt eine Gleichung für  $A_{\text{int}}$  in Abhängigkeit des Molekülneigungswinkel  $\vartheta$  und des Azimutwinkels  $\varphi$  liefert [62,63]:

$$A_{\text{int}} = \sigma \cdot N / F \cdot \cos^2 \vartheta \cdot \frac{4}{n+1} \cdot (\cos^2 \varphi \sin^2 \delta + \sin^2 \varphi \cos^2 \delta + 2 \cos \varphi \sin \varphi \cos \delta \sin \delta), \quad (4.3-2)$$

wobei  $\delta$  den Polarisationswinkel und  $n$  den Brechungsindex des Substrats darstellen.

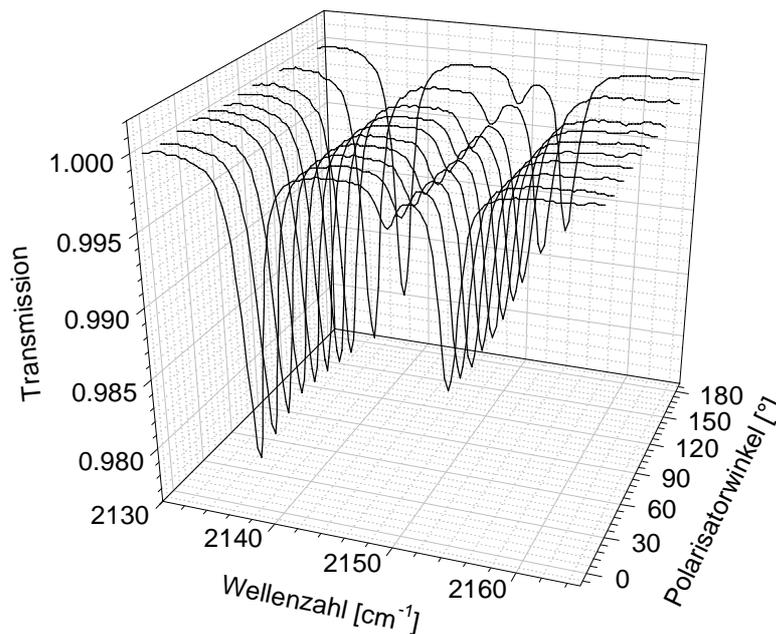


Abb. 4.3.4: Transmissionsspektren des  $\nu_2$ -Multipletts bei Monolagenbedeckung in Abhängigkeit des Polarisatorwinkels.  $T = 120 \text{ K}$ ,  $\alpha = 0^\circ$ ,  $\text{Res} = 0,5 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Präparation des Adsorbats erfolgte nach der in Kap. 4.1. beschriebenen integralen Dosierungstechnik. Bei senkrechtem Einfall des IR-Strahls weisen die Absorptionslinien des  $\nu_2$ -Multipletts bei Monolagenbedeckung (120 K) die in Abb. 4.3.4 gezeigte Abhängigkeit vom Polarisationswinkel auf. Die Bande bei  $2162,8 \text{ cm}^{-1}$  ist nicht vorhanden, da es sich hierbei um die In-Phase-Schwingung des Bandenpaares EF handelt, welche senkrecht zur Oberfläche

steht und somit hier nicht geprobt werden kann (vgl. auch Polarisationsabhängigkeit der  $\nu_2$  in Abb. 4.3.2). Der Verlauf der integralen Absorption der einzelnen Absorptionslinien als Funktion von  $\delta$  ist in Abb. 4.3.5 dargestellt.

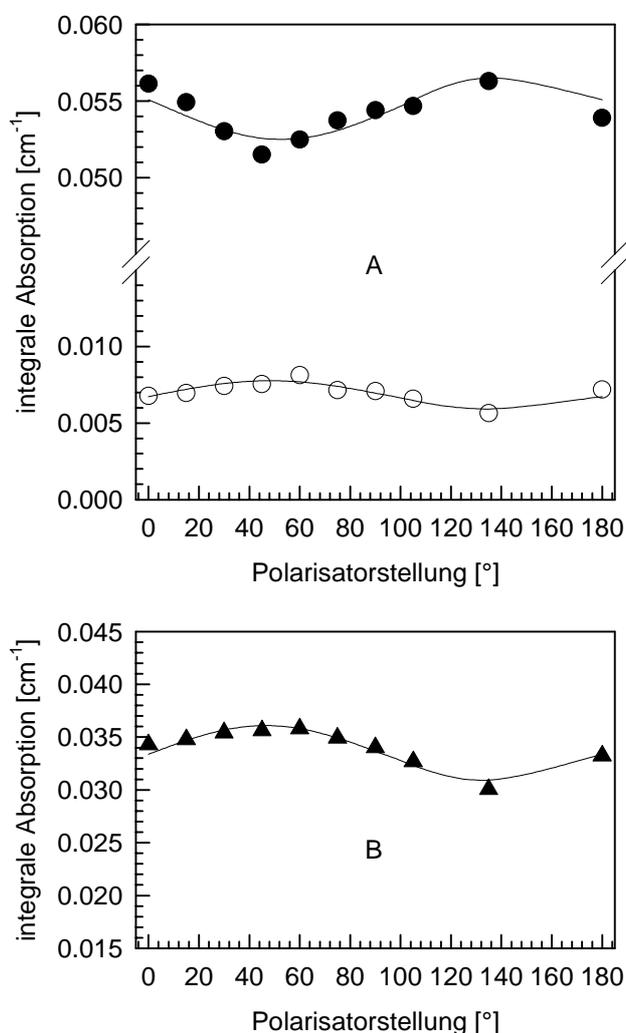


Abb. 4.3.5: Integrale Absorption der  $\nu_2$ -Banden in Abhängigkeit des Polarisatorwinkels.  
 A: Bandenpaar GH; geschl. Kreise: Bande bei  $2138,2 \text{ cm}^{-1}$  (offene  $2149,3 \text{ cm}^{-1}$ )  
 B: Außer-Phase-Schwingung des Bandenpaares EF.  
 Daten aus Abb. 4.3.4.

Für das Bandenpaar GH ist der Verlauf von  $A_{\text{int}}$  für die einzelnen Banden gegenläufig. Dort, wo die In-Phase-Mode ihr Maximum hat, weist die senkrecht zu dieser Mode orientierte Außer-Phase-Mode ein Absorptionsminimum auf und umgekehrt; die Phasenverschiebung beträgt demnach  $90^\circ$ , wie dies in Abb. 4.3.5 auch zu beobachten ist (Maximum bzw. Minimum bei etwa  $45^\circ$  und  $135^\circ$ ). Das Auftreten der Extremwerte bei  $45^\circ$  und  $135^\circ$  läßt zum einen auf zwei senkrecht zueinander orientierte Adsorbatdomänen schließen und zum anderen darauf, daß die Übergangsdipolmomente sowohl der Außer- als auch der In-Phase-Mode

parallel zum jeweiligen Gittervektor der NaCl-Oberflächenelementarzelle orientiert sind. Im Vorgriff auf das in Kap. 4.3.7. vorgestellte Modell zur Adsorbatstruktur kann nun die Bande G der Außer-Phase-Mode und entsprechend die Bande H der In-Phase-Mode zugeordnet werden.

Die integrale Absorption der Außer-Phase-Mode des Bandenpaares EF (Abb. 4.3.5B) zeigt ebenfalls ein Maximum bei  $\delta \approx 45^\circ$  und ein Minimum bei  $135^\circ$  - in Einklang mit den obigen Ergebnissen zum Bandenpaar GH: demnach liegen eine Major- und eine Minordomäne, welche bei  $\delta = 45^\circ$  bzw.  $135^\circ$  geprobt werden, vor.

Bei einem entsprechenden Experiment mit  $\text{CO}_2$  ist an der gleichen Substratoberfläche bei Monolagenbedeckung eine ausgeprägte Domänenverteilung im Verhältnis von 2:1 gefunden worden [162]. In einer früheren Untersuchung zur Domänenverteilung des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  wurde im Rahmen der Meßgenauigkeit eine Gleichverteilung erhalten [21]. Angesichts der oben beschriebenen, nur schwach ausgeprägten Polarisationsabhängigkeit der Spektren - der Effekt liegt nur wenig über dem Integrationsfehler - wird in den folgenden Betrachtungen ebenfalls von einer Domänengleichverteilung ausgegangen.

#### 4.3.4. Das Absorptionsmultiplett der $\nu_2$

In Abb. 4.3.6 ist die Entfaltung des  $\nu_2$ -Multipletts durch Lorentz-Kurven wiedergegeben; es ist eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Datenpunkte mit den Fitkurven zu verzeichnen. Aus der Anpassung der Lorentz-Kurven an die Meßpunkte sind die in Tabelle 4.3.1 aufgeführten Parameter erhalten worden. Die Linienbreiten der beiden Bandenpaare sind mit etwa 1,5 bzw. 1,3  $\text{cm}^{-1}$  deutlich geringer als in früheren Arbeiten gemessen [21,22]. Die schmalen HWB der Absorptionslinien und das Fehlen jeglicher Untergrundabsorption lassen auf eine gute Probenoberfläche und eine große Homogenität der Adsorbatphase schließen.

Mit Hilfe von Isotopenmischexperimenten konnte gezeigt werden, daß die beiden höherfrequenten (Bandenpaar EF) und die beiden niederfrequenten Banden (Bandenpaar GH) jeweils das Korrelationsfelddublett energetisch äquivalenter Molekülpaare darstellen [21]. Das Fehlen der Bande E in s-Polarisation kann damit erklärt werden, daß die NNN-Achsen zweier Moleküle (Spezies II, vgl. Kap. 4.3.6.) antiparallel zueinander ausgerichtet sind, womit sich ein intermolekularer Winkel  $\varphi_{\text{II}} = 180^\circ$  ergibt, beide Moleküle aber einen Neigungswinkel  $\vartheta > 0^\circ$  zur Oberfläche aufweisen. In diesem Fall weist die Addition der Vektoren des

Übergangsdipolmoments für die In-Phase-Mode einen resultierenden Vektor senkrecht und für die Außer-Phase-Mode einen parallel zur Oberfläche auf. Diese Überlegungen werden durch die gefundenen  $A_s/A_p$ -Verhältnisse der Banden E und F bestätigt, woraus sich Neigungswinkel der resultierenden Dipolmomente relativ zur Oberfläche ableiten lassen. So erhält man für die Bande E  $\vartheta_E = 0^\circ$  (Außer-Phase-Mode) und für die Bande F  $\vartheta_F = 90^\circ$  (In-Phase-Mode). Der Neigungswinkel der NNN-Achse dieser Adsorbatspezies läßt sich über das  $A_s/A_p$ -Verhältnis der beiden Banden ermitteln und beträgt  $\vartheta_{\text{II}} = 25^\circ \pm 5^\circ$ .

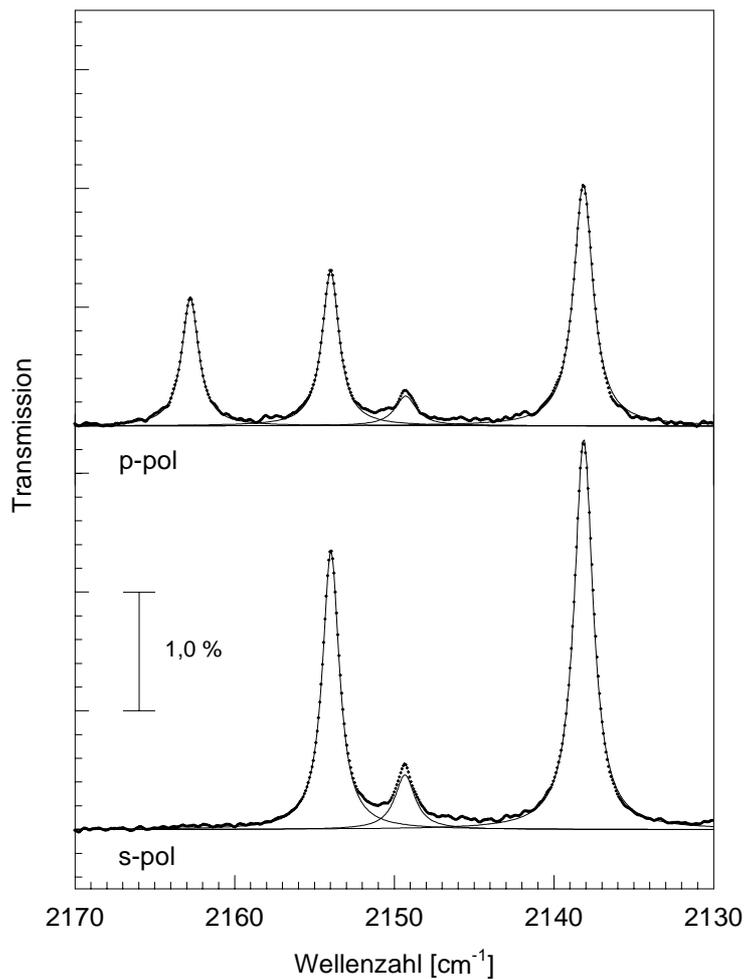


Abb. 4.3.6: Entfaltung des  $\nu_2$ -Multipletts aus Abb. 4.3.2 durch Lorentz-Kurven.

Analoge Überlegungen kann man für das Bandenpaar GH, dem Korrelationsfelddublett der Adsorbatspezies I, anstellen. Somit ergibt sich für die Bande G  $\vartheta_G = 0^\circ$  (Außer-Phase-Mode) und für die Bande H  $\vartheta_H = 8^\circ \pm 5^\circ$  (In-Phase-Mode); der Neigungswinkel der NNN-Achse dieser Spezies beträgt  $\vartheta_I = 7^\circ \pm 5^\circ$  relativ zur Substratoberfläche. Damit ist die Spezies I deutlich flacher zur Oberfläche ausgerichtet als Spezies II. Der intermolekulare Winkel  $\varphi$  kann nach

$$\varphi = 2 \cdot \arcsin \sqrt{A_s^G / A_s} = 2 \cdot \arccos \sqrt{A_s^H / A_s} \quad (4.3-3)$$

berechnet werden [63] und beträgt  $\varphi_1 = 43^\circ \pm 5^\circ$ .

Tabelle 4.3.1: Aus der Entfaltung erhaltene spektrale Parameter des  $\nu_2$ -Multipletts.

Absorptionen der Monolage $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$ im Bereich der $\nu_2$							
	p-pol				s-pol		
$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2138,16	2149,29	2153,98	2162,78	2138,14	2149,33	2153,97
HWB [ $\text{cm}^{-1}$ ]	1,46	1,56	1,28	1,27	1,43	1,58	1,27
$A_{\text{int}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,0457	0,0061	0,0257	0,0212	0,0727	0,0112	0,0461
$\Sigma A_{\text{int}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,0987				0,1302		

#### 4.3.5. Translationssymmetrie des Adsorbats

Um die Translationssymmetrie des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  zu bestimmen, ist nach Präparation der Monolage unter IR-Kontrolle (vgl. Abschnitt 4.3.2) die Probe auf 110 K eingekühlt und eine LEED-Messung durchgeführt worden. In Abb. 4.3.7 ist ein IR-Kontrollspektrum der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bei 110 K gezeigt; daneben ist eine LEED-Aufnahme der unbelegten  $\text{NaCl}(100)$ -Fläche ebenfalls bei 110 K zu sehen. Die Qualität des Kontrollspektrums ist etwas schlechter als die des in Abb. 4.3.2 gezeigten - größere Untergrundabsorption und höhere HWB der Banden, was darauf zurückzuführen ist, daß die  $\text{NaCl}(100)$ -Fläche nicht im UHV gespalten werden konnte, sondern ex situ unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre (Messung am Rezipienten 3); der Einbau der Probe erfolgte erst nach der Spaltung, was vermutlich eine schlechtere Probenoberfläche zur Folge hatte (vgl. Kap. 3.3.). Es ist wie in einer früheren Arbeit eine Elektronenenergie von 69 eV gewählt worden, bei der bereits die Translationssymmetrie für  $\text{DN}_3\text{-NaCl}(100)$  nachgewiesen werden konnte [22]. Die unbelegte  $\text{NaCl}(100)$ -Fläche weist eine  $1 \times 1$ -Struktur auf, wobei die ganzzahligen (1 0)- und (0 1)-Spots ausgelöscht sind.

Die Translationssymmetrie der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  ist dem oberen Bild der Abb. 4.3.8 zu entnehmen; in dieser Abbildung ist die LEED-Aufnahme des Adsorbats gezeigt, es sind deutlich alle Reflexe einer kommensurablen  $p(2 \times 2)$ -Überstruktur zu erkennen. Somit sind die

Gitterkonstanten der Adsorbatelementarzelle kollinear zu denen der  $\text{NaCl}$ -2D-Elementarzelle, weisen aber den doppelten Betrag auf. Demnach ist die Elementarzelle des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  viermal so groß wie die der Oberflächenelementarzelle von  $\text{NaCl}(100)$ . Nach der Wood'schen Nomenklatur lautet die korrekte Bezeichnung der gefundenen Überstruktur  $\text{NaCl}(100)(2\times 2)\text{-HN}_3$ .

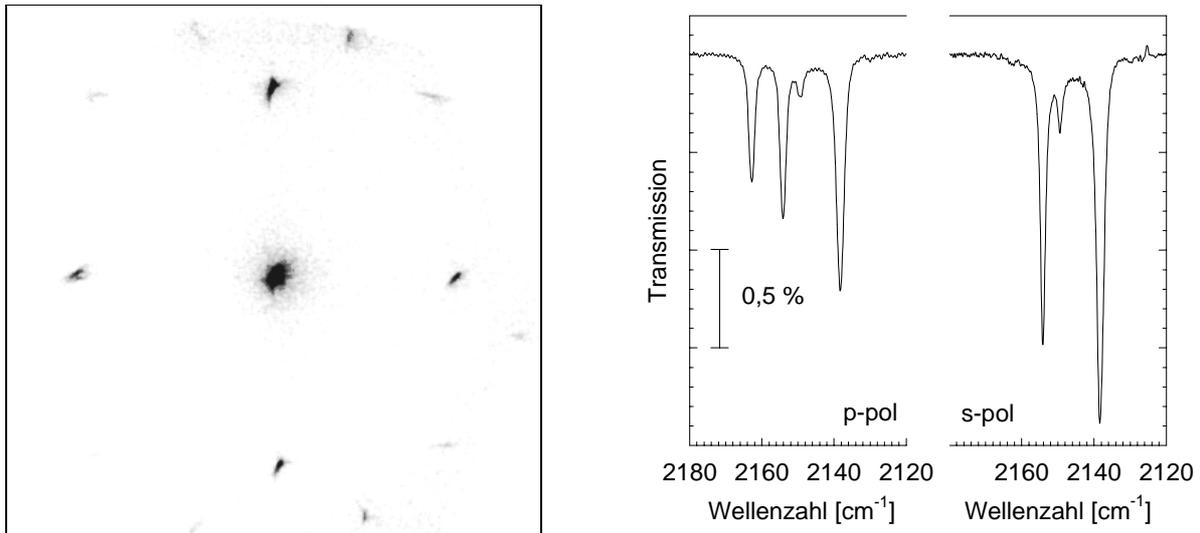


Abb. 4.3.7: LEED-Aufnahme der unbelegten, unter  $\text{N}_2$  gespaltenen  $\text{NaCl}(100)\text{-}1\times 1$ -Fläche bei 110 K und 69 eV. IR-Kontrollspektrum der Monolage  $\text{HN}_3$  an der  $\text{N}_2$ -Spaltfläche im Bereich der  $\nu_2$  bei 110 K; Res =  $0,3\text{ cm}^{-1}$ .

Nach Abb. 4.3.8 sind aufgrund der gefundenen Symmetrie des Adsorbats von den 17 möglichen 2D-Raumgruppen solche mit innenzentrierten Gittern, drei- und sechszähligen Drehachsen auszuschließen. Von den verbleibenden acht Raumgruppen stehen solche mit reinen zwei- und vierzähligen Symmetrien im Widerspruch zu den Ergebnissen der Isotopenmischexperimente [21]; die Raumgruppe mit der niedrigsten Symmetrie  $p1$  kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da zwischen den energetisch äquivalenten Molekülen einer Spezies eine Symmetriebeziehung in Einklang mit der Oberflächensymmetrie des Substrats vorhanden sein muß. Somit bleiben lediglich die 2D-Raumgruppen  $pg$ ,  $pm$  und  $pmg$  übrig, die mit allen experimentellen Resultaten übereinstimmen.

Für die Aufnahme des ersten Beugungsbildes in Abb. 4.3.8 wurde etwa 1 h benötigt; anschließend erfolgte eine zweite Aufnahme, welche ebenfalls in Abb. 4.3.8 zu sehen ist (unteres Bild). Die bereits im ersten Beugungsbild intensitätsschwachen halbzahligen ( $h\ k$ )-Spots sind im zweiten kaum noch zu erkennen, die Qualität der Aufnahme ist merklich schlechter.

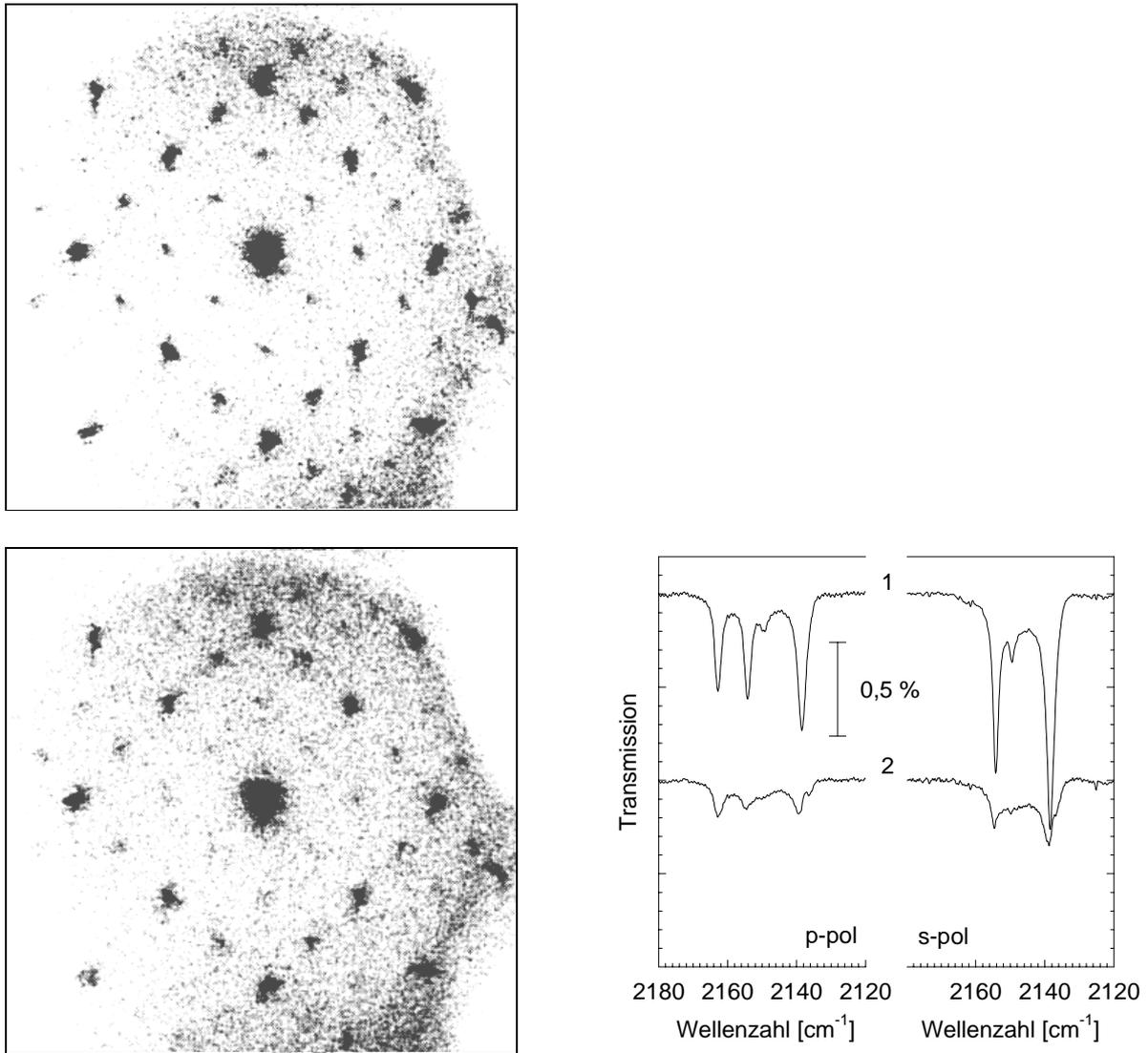


Abb. 4.3.8: LEED-Aufnahmen der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$ .  $T = 110 \text{ K}$ ,  $69 \text{ eV}$ .  
 Bild oben: nach einer Meßzeit von 1 h; Bild unten: nach über 2h.  
 (1) IR-Spektrenpaar im Bereich der  $\nu_2$  nach der LEED-Messung;  
 (2) um die Rückseitenabsorption bereinigtes Differenzspektrum.  
 $T = 110 \text{ K}$ ,  $\text{Res} = 0,3 \text{ cm}^{-1}$

Um einen möglichen Einfluß der Meßmethode auf das Adsorbat zu untersuchen, ist nach der Aufnahme der beiden Beugungsbilder ein IR-Spektrum gemessen worden. Das erhaltene Spektrenpaar (1) ist in Abb. 4.3.8 neben dem zweiten LEED-Bild dargestellt. Deutlich ist nach einer Meßzeit von etwa 2 h ein Intensitätsverlust, eine Vergrößerung der Untergrundabsorption und eine Verbreiterung der Banden zu beobachten. Zieht man die nicht vom Elektronenbeschuß betroffene Absorption der Kristallrückseite vom Spektrum (1) ab, so kann man anhand des erhaltenen Spektrums (2) klar das Ausmaß des Einflusses der Meßmethode auf das Adsorbat erkennen. Ein Großteil der Moleküle in der hochgeordneten Monolage muß desorbiert sein (Intensitätsverlust als Folge) bzw. hat sich zersetzt und damit zur erheblichen Zerstörung der Adsorbatstruktur beigetragen (Untergrundabsorption, Bandenverbreiterung).

Damit ist der destruktive Einfluß der LEED-Messung auf das Adsorbat nachgewiesen, obgleich hier ein SPA-LEED-Instrument mit relativ geringen Elektronenströmen an der Probenoberfläche benutzt wurde (siehe Kap. 2.2.). Folglich sind systematische LEED-Untersuchungen am System  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$ , welche einen größeren zeitlichen Aufwand beanspruchen, nicht möglich.

#### 4.3.6. Matrix-Untersuchungen

Um den Einfluß einer möglichen Dimerbildung im Adsorbat  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  genauer einschätzen zu können, wurde eine Untersuchung des matrixisolierten  $\text{HN}_3$ -Moleküls durchgeführt. Insbesondere die Frequenzverschiebungen bei Vergleich der Monomerabsorptionen mit denen des Dimeren im Bereich der  $\nu_1$  und der  $\nu_2$  sollen Aufschluß darüber geben, wie die Adsorbatmoden im Bereich der  $\nu_1$  den entsprechenden Spezies zugeordnet werden können.

Einer der auffallendsten Effekte im Zusammenhang mit der spektralen Gestalt der  $\nu(\text{AH})$  bei Ausbildung einer Wasserstoffbrücke ist die Zunahme der integralen Absorption, wenn ursprünglich monomere Moleküle sich zu Dimeren oder auch Multimeren zusammenlagern. Die Intensität einer IR-Absorption ist mit dem Übergangsdipolmoment der Schwingung verknüpft. Die polare A—H-Bindung mit dem Dipolmoment  $\mu(\text{A—H})$  induziert ein Dipolmoment  $\mu_i$  am hoch polarisierbaren einsamen Elektronenpaar der Base bzw. des H-Brückenakzeptors B. Aufgrund der AH-Streckbewegung kommt es ebenfalls zu einer Schwingung von  $\mu_i$ , was einen zusätzlichen Beitrag zur Gesamtänderung des Übergangsdipolmoments während der Schwingung liefert. Auf diese Weise pulst die AH-Streckschwingung das einsame Elektronenpaar und das induzierte Dipolmoment trägt zum Gesamtdipolmoment der A—H-Mode im Dimer bei, was eine erhöhte IR-Absorption zur Folge hat. Desweiteren werden bei der Ausbildung von H-Brücken verschiedentlich signifikante Änderungen der Gerüstschwingung der H-Brückenakzeptoren beobachtet [138]. Da sowohl Rot- als auch Blauverschiebungen der Frequenzen gemessen worden sind, müssen die Meßergebnisse im jeweiligen Fall speziell diskutiert werden.

Die Matrixisolation des  $\text{HN}_3$  erfolgte, indem ein gasförmiges  $\text{HN}_3\text{:N}_2$ -Gemisch im Verhältnis von ca. 1:500 auf die unbelegte und auf 13 K eingekühlte  $\text{NaCl}(100)$ -Fläche dosiert wurde. Die Temperatur von 13 K wurde gewählt, um die erhaltenen Ergebnisse mit den Tief-

temperaturspektren der Monolage vergleichen zu können (siehe Abschnitt 4.2.). Als Meßparameter wurden die gleichen wie bei der Spektroskopie der Monolage gewählt. Die instrumentelle Auflösung betrug  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ .

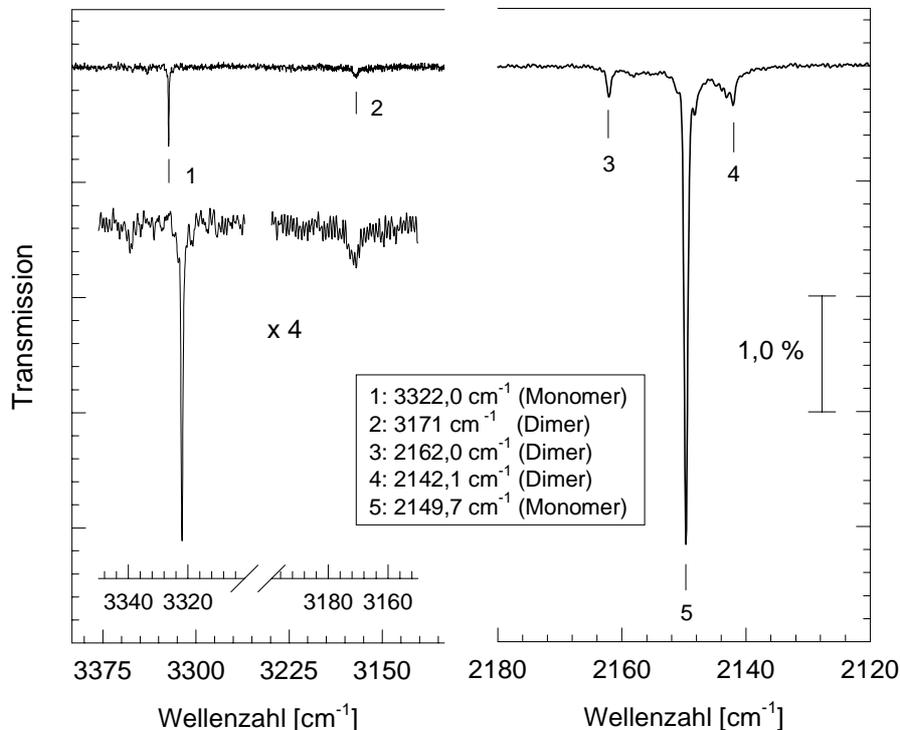


Abb. 4.3.9: IR-Spektrum des in einer  $\text{N}_2$ -Matrix isolierten  $\text{HN}_3$  im Bereich der  $\nu_1$  und der  $\nu_2$ .  $\text{HN}_3\text{:N}_2$ -Verhältnis  $\approx 1\text{:}500$ .  $T = 13 \text{ K}$ ,  $\text{Res} = 0,3 \text{ cm}^{-1}$ .

Das erhaltene Spektrum des matrixisolierten  $\text{HN}_3$  ist in Abb. 4.3.9 gezeigt. Im Bereich der NH-Mode ist eine scharfe Bande bei  $3322,0 \text{ cm}^{-1}$  (1) zu erkennen, welche der Monomerabsorption zugeordnet werden kann; desweiteren ist eine schwächere und breitere Bande bei  $3171 \text{ cm}^{-1}$  (2) zu beobachten, welche auf die Absorption einer NH-Schwingung, deren H-Atom eine H-Brücke zu einem anderen  $\text{HN}_3$ -Molekül eingegangen ist, zurückgeführt werden kann. Im Bereich der asymmetrischen NNN-Streckschwingung ist eine scharfe Bande bei  $2149,7 \text{ cm}^{-1}$  (5) zu erkennen, welche der Absorption des Monomers zuzuordnen ist; ferner sind Banden bei  $2162,0$  (3) und mehrere bei etwa  $2143 \text{ cm}^{-1}$  (4) zu sehen, welche durch die Absorption von Dimeren  $(\text{HN}_3)_2$  zustande kommen. Die beobachteten Frequenzen und weitere spektrale Parameter des matrixisolierten  $\text{HN}_3$  sind in der Tabelle 4.3.2 zusammengefaßt.

Aus dem Verhältnis der integralen Absorptionen von Monomer- zu Dimerabsorption  $A_{\text{int}}^{\text{M}}/A_{\text{int}}^{\text{D}}$  (Bande bei  $2162 \text{ cm}^{-1}$ ) ist ersichtlich, daß auf 15 Monomere ein Dimer  $(\text{HN}_3)_2$  kommt; für die Banden bei  $2142,1 \text{ cm}^{-1}$  errechnet sich ein geringeres Verhältnis, was auf

einen leicht erhöhten Absorptionsquerschnitt der entsprechenden  $\nu_2$ -Mode zurückzuführen ist (s.u.).

Tabelle 4.3.2: Parameter der  $\nu_1$  und der  $\nu_2$ -Absorptionen der in Abb. 4.3.9 gezeigten Spektren

	$\nu_1$		$\nu_2$	
	Monomer	Dimer	Monomer	Dimer
$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	3322,0	3171	2149,7	2162,0 (3) 2142,1 (4)
HWB [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,7	4,7	0,6	0,7 0,7
$A_{\text{int}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,0080	0,0055	0,0388	0,0026 (3) 0,0040 (4)
$A_{\text{int}}^{\text{M}}/A_{\text{int}}^{\text{D}}$	1,45		14,9 (3) 9,7 (4)	

Das Verhältnis  $A_{\text{int}}^{\text{M}}/A_{\text{int}}^{\text{D}}$  für die NH-Absorption beträgt sogar nur 1,5 - ist also eine Größenordnung kleiner als für die Bande der  $\nu_2$  bei  $2162 \text{ cm}^{-1}$ . Daraus läßt sich auf ein um den Faktor 10 vergrößerten Absorptionsquerschnitt der NH-Mode des Dimeren im Vergleich zur Monomerabsorption schließen, was auf die entsprechende Zunahme des Gesamtdipolmoments der NH-Mode bei Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zurückzuführen ist - eine genauere Erklärung des Resultats ist eingangs dieses Abschnitts gegeben worden. Auf die Ursachen der Rotverschiebung ist bereits in Kap. 4.2. eingegangen worden; so konnte aus dem Vergleich der Rotverschiebung der NH-Mode im matrixisoliertem Dimer mit anderen N-H...N-Bindungen bekannter Stärke eine Dimerbindungsenergie von etwa -10 kJ/mol abgeleitet werden [158].

Gegenüber der schmalen Monomerabsorption der  $\nu_1$  mit einer HWB von  $0,7 \text{ cm}^{-1}$  stellt die Dimerabsorption mit  $4,7 \text{ cm}^{-1}$  eine recht breite Bande dar - ihre HWB ist sogar deutlich größer als die der  $\nu_1$ -Moden im Adsorbat bei entsprechender Temperatur (vgl. Kap. 4.2.). Denkbar wäre eine Verbreiterung der Bande durch die Ausbildung unterschiedlich langer H-Brücken zwischen den in verschiedenen  $\text{N}_2$ -Käfigen eingeschlossenen Dimeren, wobei in dieser Betrachtung die Ausbildung von Trimeren und höheren Multimeren angesichts ihres geringen statistischen Gewichts ausgeschlossen wird.

Die Dimerbanden im Bereich der  $\nu_2$  (3) und (4) sind mit HWB von unter  $1 \text{ cm}^{-1}$  alle schärfer als die Multipllettabsorptionen der  $\nu_2$  im Adsorbat. Die erhebliche Blauverschiebung der Frequenzlage der Dimerbande (3) von ca.  $12 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber der Monomerfrequenz kann durch die Ausbildung einer H-Brücken über das  $\text{N}_\alpha$  erklärt werden: So kommt es bei der H-

Brücken-Akzeptorspezies vermutlich zur Delokalisation von Elektronendichte vom einsamen Elektronenpaar des  $\text{N}_\alpha$  zur H-Brücke hin; die Ladungsverschiebung am  $\text{N}_\alpha$  hat die Bevorzugung der mesomeren Grenzstruktur mit der Ausbildung der Dreifachbindung zwischen  $\text{N}_\beta$  und  $\text{N}_\gamma$  zur Folge, einhergehend mit einer Vergrößerung der Kraftkonstante der IR-Mode dieser Spezies<sup>3</sup>. Mit der Ausbildung der H-Brücke ist wahrscheinlich auch der im Vergleich zur Bande (4) leicht verringerte Absorptionsquerschnitt verbunden (verminderte Schwingungspolarisierbarkeit der Mode).

Die bei der Bande (4) zu erkennenden, unterschiedlichen Frequenzlagen sind vermutlich Resultat von in verschiedenen  $\text{N}_2$ -Käfigen eingeschlossenen  $\text{HN}_3$ -Dimere. Dabei kommt in den beobachteten Intensitätsverhältnissen jeweils das statistische Gewicht der unterschiedlichen  $\text{N}_2$ -Käfige zum Ausdruck. Die H-Brücken-Donorspezies erfährt gegenüber der Monomerfrequenzlage eine Verschiebung um etwa  $6\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Frequenzen.

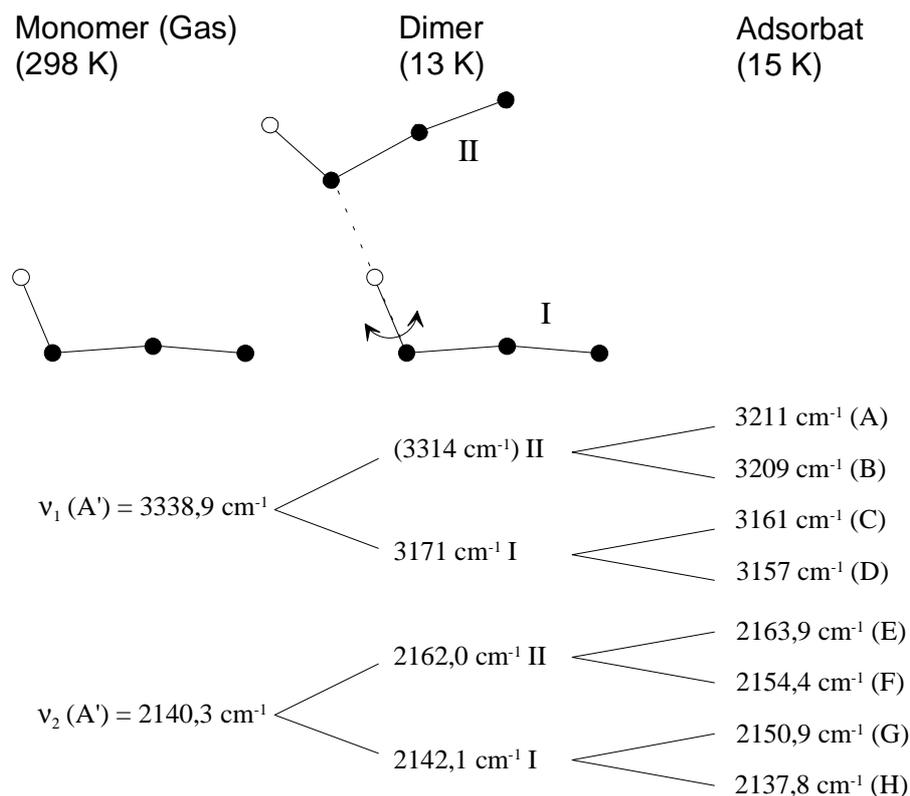


Abb. 4.3.10: Frequenzlagen des Gases, des matrixisolierten Dimers und des Adsorbats. Zuordnung der Absorptionen zu den energetisch unterschiedlichen Spezies. Dimerfrequenz der  $v_1$  (Spezies II) aus [159].

<sup>3</sup> So weisen einige stickstoffhaltige Basen bei Ausbildung einer H-Brücke Frequenzverschiebungen von 5 bis  $12\text{ cm}^{-1}$  auf [158].

Auffallend ist die gute Übereinstimmung der Frequenzlagen von H-Brücken-Donor- und Akzeptorspezies im Bereich der  $\nu_2$  mit den im Adsorbat gemessenen. Dies unterstreicht die Bedeutung der Dimerbildung in der Monolage. So sind die  $\nu_2$ -Frequenzen des Bandenpaares EF in der Monolage bei der Temperatur der Matrix (vgl. Kap. 4.2.) gegenüber der entsprechenden Dimerfrequenz um ca.  $2\text{ cm}^{-1}$  blau- bzw.  $7,5\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben, die des Bandenpaares GH gegenüber der entsprechenden intensivsten Dimerfrequenz um 9 bzw.  $4\text{ cm}^{-1}$ . Somit ist anscheinend der energetische Unterschied der Adsorbatspezies durch die Bildung von H-verbrückten Dimeren bedingt; die beiden Dimer-Absorptionen spalten dann im Korrelationsfeld der Monolage aufgrund von dynamischen Dipol-Dipol-Kopplungen jeweils in ein Dublett auf (vgl. Abb. 4.3.10).

Aufgrund der guten Übereinstimmung der Frequenzlagen des Bandenpaares CD in der Monolage mit denen des matrixisolierten Dimers im Bereich der NH-Mode kann davon ausgegangen werden, daß die Frequenzen von CD entsprechend der Ausbildung eines H-verbrückten Dimers verschoben sind. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse früherer Veröffentlichungen [158,159] ergeben sich zwei mögliche Dimerstrukturen: 1) die Kopf-Schwanz-Anordnung  $\text{N}_\alpha\text{—H}\cdots\text{N}_\gamma$  und 2) die Kopf-Kopf-Anordnung  $\text{N}_\alpha\text{—H}\cdots\text{N}_\alpha$ . Letzterer Struktur ist aufgrund von Potentialrechnungen, durch welche für die Kopf-Kopf-Anordnung eine optimale Dimerstruktur ermittelt wurde [21], und aufgrund von Berechnungen zur Elektronendichte im  $\text{HN}_3$ -Molekül, welche am  $\text{N}_\alpha$  die höchste  $e^-$ -Dichte ergaben [160,161], der Vorzug zu geben. Dementsprechend wurde in Abb. 4.3.10 eine Zuordnung der in der Monolage beobachteten Banden zu den  $\text{HN}_3$ -Spezies im Dimer bzw. Adsorbat versucht.

#### 4.3.7. Die Monolagenstruktur

In Anbetracht neuerer experimenteller Befunde wurden, basierend auf Arbeiten von Kampshoff und Hustedt [62,133], Simulationen der  $\nu_2$ -Spektren des Systems  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  durchgeführt. Dabei wird auf der Grundlage eines Modells der klassischen Elektrodynamik, welches die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen berücksichtigt, eine Adsorbatüberstruktur systematisch variiert, bis sich eine optimale Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergibt. Als Ergebnis der Simulation erhält man die Absorption als Funktion der Wellenzahl. Bereits Paszkiewicz hat eine Spektrensimulation für das Adsorbat  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  durchgeführt und eine gute Anpassung für pg-Symmetrie

erzielt [21] - daher sei bezüglich einer genaueren Einführung auf diese Arbeit verwiesen. Wird jedoch der experimentell gefundene, geringe Neigungswinkel der Spezies I (vgl. Abschnitt 4.3.4.) bei der Simulation der  $\nu_2$  mit einbezogen, so ergibt sich eine deutlich bessere Anpassung der simulierten Spektren an das Experiment, was in Abb. 4.3.11 anhand der Darstellung der gemessenen und simulierten Spektren im Bereich der  $\nu_2$  bei Monolagenbedeckung zum Ausdruck kommt. Allerdings treten im Vergleich zu der von Paszkiewicz durchgeführten Simulation keine wesentlichen Abweichungen bezüglich der Lagen der Molekülschwerpunkte in der Adsorbatelementarzelle auf.

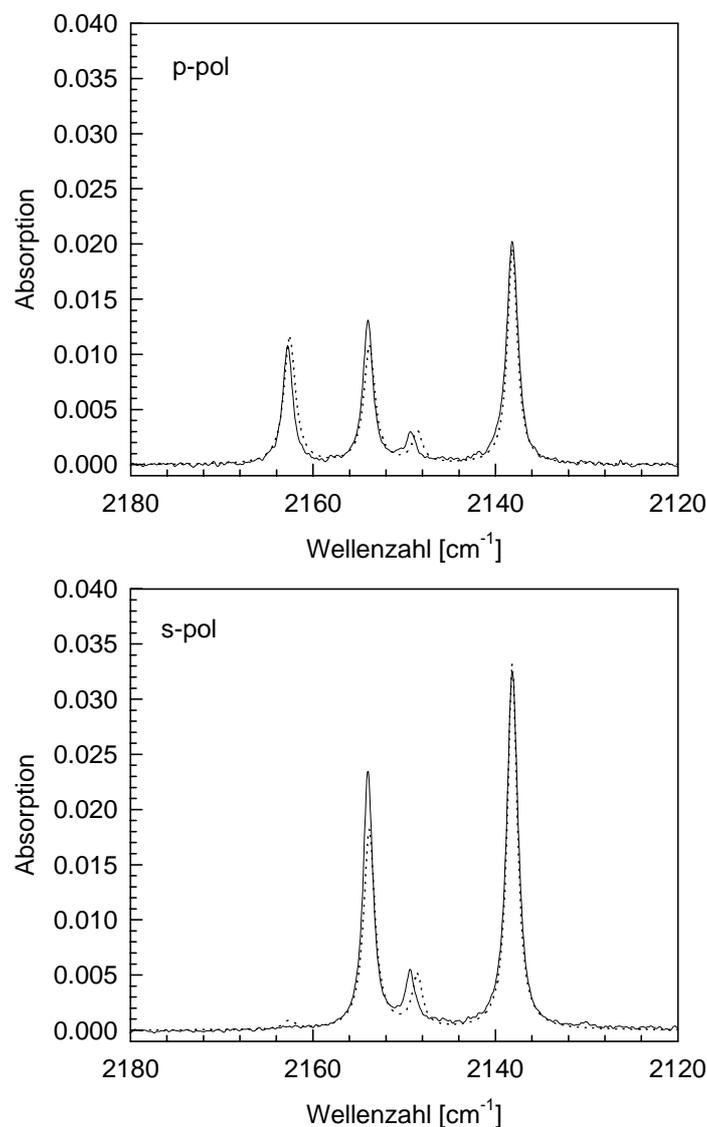


Abb. 4.3.11: Gegenüberstellung eines gemessenen (durchgezogene Linie) und eines simulierten (gepunktete Linie) Spektrums im Bereich der  $\nu_2$  bei Monolagenbedeckung. Gemessenes Spektrum entspricht dem in Abb. 4.3.2 gezeigten.

Die bei den simulierten, aber nicht bei den gemessenen Spektren in s-Polarisation beobachtete geringe Absorption bei  $2162\text{ cm}^{-1}$  kommt durch Kopplung der energetisch unterschiedlichen

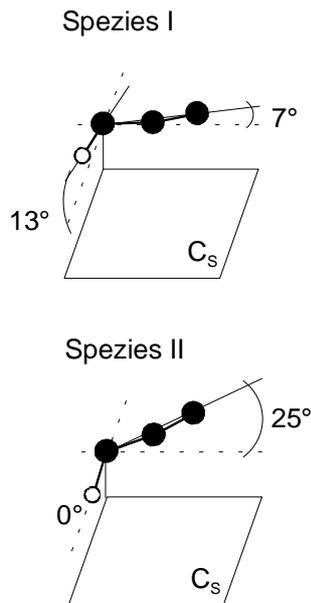
Spezies zustände [21,133]; insofern beschreibt die Simulation einen Effekt der experimentell nicht in jedem Fall beobachtet werden konnte.

Die Ergebnisse aus den oben beschriebenen Experimenten und der Simulation zusammengefaßt ermöglicht den in Abb. 4.3.12 gezeigten Strukturvorschlag bezüglich der lokalen Geometrie der beiden energetisch unterschiedlichen Adsorbatspezies und der Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle. Die Lagen der Molekülschwerpunkte werden aus der Spektrens simulation gewonnen; die lokale Geometrie ergibt sich unter Berücksichtigung der Neigungswinkel der Übergangsdipole der  $\nu_1$ - und der  $\nu_2$ -Moden in Anbetracht der Tatsache, daß die  $C_3$ -Ebene des Moleküls von der NH- und der NNN-Bindung aufgespannt wird.

Die Lagen der Molekülschwerpunkte werden aus der Spektrens simulation gewonnen; wegen der für  $pg$ -Symmetrie gefundenen optimalen Anpassung müssen die Moleküle in der Elementarzelle dieser Symmetrie genügen, was in Abb. 4.3.12 durch die Gleitspiegelebene  $g$  zum Ausdruck gebracht wird. Die Orientierung der H-Brücken erfolgt entsprechend den Ergebnissen des Abschnitts 4.3.2. zur Spektrengestalt im Bereich der  $\nu_1$  und denen des Abschnitts 4.3.6. zur Matrixuntersuchung. So ist die Spezies I flach zur Oberfläche orientiert und weist einen intermolekularen Winkel  $\varphi_I = 43^\circ \pm 5^\circ$  auf; das  $N_\alpha$  befindet sich nahezu direkt über einem  $\text{Na}^+$  der Substratoberfläche. Diese Spezies bildet über seine NH-Bindung mit der Spezies II eine H-Brücke aus und verknüpft damit zwei  $\text{HN}_3$ -Moleküle zu einem Dimer (vgl. Frequenzlagen der Dimerabsorptionen in der Matrix im Bereich der  $\nu_2$  und der  $\nu_1$  mit denen der Monolage). Der intermolekulare Winkel zwischen den NH-Moden dieser Spezies wurde im Experiment zu  $\varphi_{CD} = 170^\circ \pm 5^\circ$  bestimmt - falls C die In-Phase-Mode des Korrelationsfelddoublets des Bandenpaares CD darstellt (siehe Kap. 4.2.) - und stimmt gut mit der Anordnung der NH-Bindungen in der Projektion überein (Abb. 4.3.12). Die Moleküle der Spezies II sind antiparallel zueinander ausgerichtet und weisen einen Neigungswinkel von  $25^\circ \pm 5^\circ$  relativ zur Oberfläche auf. Das  $N_\gamma$  ist deutlich näher am  $\text{Na}^+$  als das  $N_\alpha$ ; die parallel zur Oberfläche ausgerichtete NH-Bindung weist in Richtung eines  $\text{Cl}^-$ , so daß vermutlich eine H-Brücke zu einem Anion der Oberfläche ausgebildet wird (vgl. Frequenzverschiebung des Bandenpaares AB im Adsorbat, Kap. 4.3.2.). Die H-Brücken in Abb. 4.3.12 erscheinen recht kurz, es ergab sich jedoch aus der Spektrens simulation ein erheblicher relativer Höhenunterschied der energetisch unterschiedlichen  $\text{HN}_3$ -Spezies, so daß die Annahme nahe liegt, daß sich Spezies II relativ zur Oberfläche oberhalb von Spezies I befindet, einhergehend

mit längeren Wasserstoffbrücken als aus der Abbildung ersichtlich ist. Daß die Spezies II nicht mit dem  $\text{N}_\alpha$ , dem Ort der höchsten Elektronendichte über dem  $\text{Na}^+$  sitzt, ist vermutlich Ausdruck des größeren Abstand dieser Spezies zur Oberfläche mit der Folge geringerer Wechselwirkungen zwischen Molekül und Substrat.

Lokale Geometrie



Projektion der Adsorbatelementarzelle

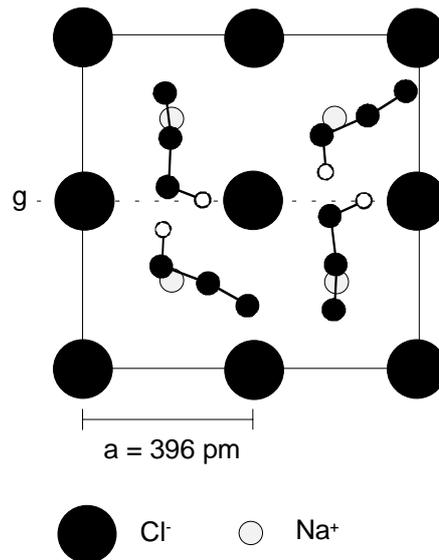


Abb. 4.3.12: Modell der Monolagenstruktur von  $\text{NaCl}(100)(2 \times 2)\text{-HN}_3$ . Lokale Geometrie der energetisch unterschiedlichen, adsorbierten Spezies und Projektion der Adsorbatelementarzelle in die (100)-Ebene der  $\text{NaCl}$ -Oberfläche (siehe auch Text).

Wie aus Kap. 4.1. bekannt, war es experimentell nicht möglich, die Adsorptionenthalpie  $\Delta H_{\text{ads}}$  von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  zu ermitteln. Sollte aber, wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt, die Ausbildung von Wasserstoffbrücken maßgeblich zum Aufbau der Adsorbatstruktur beitragen, so ist ein hoher Betrag für  $\Delta H_{\text{ads}}$  zu erwarten. Ein Zugang zur Bestimmung der Energetik des Systems besteht allerdings in der Ermittlung der Aktivierungsenergie  $E_D$  für die Desorption der  $\text{HN}_3$ -Moleküle. So kann  $E_D$  in guter Näherung für viele Systeme mit dem Betrag der Adsorptionenthalpie gleichgesetzt werden [163-165]. Daher wurde ein thermisches Desorptionsspektrum (TDS) von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  aufgenommen; das TDS zeigt einsetzende Desorption bei  $T = (121 \pm 1) \text{ K}$  und einen Peak maximaler Desorptionsrate bei  $T_{\text{max}} = (140 \pm 1) \text{ K}$ . Nach der "Redhead-Formel" [72]

$$E_D = R \cdot T_{\max} \cdot \ln\left(\frac{\nu \cdot T_{\max}}{\beta} - 3,64\right), \quad (4.3-4)$$

wobei mit  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  der typische Wert eines Frequenzfaktors für eine Desorption erster Ordnung eingesetzt wird und  $\beta = 0,0594 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  die experimentelle Temperaturrampe darstellt, ergibt sich damit für  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$   $E_D = (43,8 \pm 0,3) \text{ kJ/mol}$ . Der erhaltene Wert für  $E_D$  stimmt sehr gut den von Paszkiewicz aus der isothermen Desorption des Adsorbats ermittelten  $43,2 \text{ kJ/mol}$  überein [21]. In diesem für eine Physisorption relativ hohen Wert kommen starke Wechselwirkungen zwischen Substratoberfläche und adsorbierten Teilchen zum Ausdruck. In Anbetracht dessen scheint der in dem Modell der Monolagenstruktur gemachte Vorschlag einer nicht zu langen H-Brücke vom Dimer zu einem Cl<sup>-</sup> der Oberfläche gerechtfertigt zu sein. Der in der Simulation ermittelte relative Höhenunterschied  $d$  der Spezies von ca.  $3 \text{ \AA}$  erscheint als kritischer Parameter; denn aufgrund des Adsorptions- bzw. Desorptionsverhaltens und des erhaltenen Wertes für  $E_D$  kann ein echtes Zweilagigen-Modell nahezu ausgeschlossen werden. Desweiteren ergibt sich aus der Abschätzung des 2D-Platzbedarfes eines  $\text{HN}_3$ -Moleküls in der kondensierten Phase ( $15,89 \text{ \AA}^2$ ) eine gute Übereinstimmung mit der Größe der Oberflächenelementarzelle des NaCl ( $15,68 \text{ \AA}^2$ ), so daß davon ausgegangen werden kann, daß bei Adsorption eines  $\text{HN}_3$ -Moleküls pro NaCl-Ionenpaar aufgrund des ausreichenden Platzes alle vier Teilchen in der Elementarzelle in etwa der gleichen Lage adsorbiert sind.

## 4.4. Zur Reaktion von $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$ mit Ammoniak

### 4.4.1. Einleitung

Dieser und der folgende Abschnitt sind der Reaktivität des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  gewidmet. Wird im Abschnitt 4.5. die Photolyse des Adsorbats und die Photoreaktion, in deren Verlauf sich  $\text{NH}_4\text{N}_3$  bildet, untersucht, so sollen in diesem Abschnitt Ergebnisse zur Reaktion des Adsorbats mit Ammoniak präsentiert werden. Im Verlauf dieser Reaktion kommt es zur Bildung eines  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Films an der NaCl(100)-Spaltfläche. Aus dem Vergleich der Ergebnisse des auf diese Weise erzeugten  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Films mit denen des in der Photoreaktion gebildeten  $\text{NH}_4\text{N}_3$  ergeben sich wichtige Informationen bezüglich des in Kap. 4.5. beschriebenen Mechanismus der Photoreaktion.

Dows et al. beschrieben die Präparation von  $\text{NH}_4\text{N}_3$ , indem sie ein gasförmiges Gemisch von  $\text{HN}_3$  und  $\text{NH}_3$  auf 68 K herunterkühlten und auskristallisieren ließen [166]. Oberhalb von 150 K identifizierten sie eine geordnete kristalline Phase. Den beobachteten IR-Absorptionen ordneten sie unter Einbeziehung der Kristallstruktur Schwingungsmoden zu. Die Raumgruppe von festem Ammoniumazid mit vier Molekülen in der Elementarzelle ist  $\text{D}_{2h}$  [99,167]. Dabei ist jedes Ammoniumion mit der Lagesymmetrie  $\text{C}_2$  nahezu tetraedrisch von vier Azidionen umgeben. Die linearen und symmetrischen Azidionen sind zu gleichen Anteilen auf zwei unterschiedliche Positionen verteilt (beide Positionen jedoch mit der Lagesymmetrie  $\text{C}_{2h}$ ), nämlich senkrecht oder parallel zur Hauptachse von  $\text{C}_{2h}$  und können daher verschiedene IR-Absorptionen aufweisen.

Im Zusammenhang mit der Reaktion des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bei Zugabe von Ammoniak können zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen diskutiert werden [168]. Nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus gelangen zwei Spezies A und B aus der Gasphase ins Adsorptionspotential der Oberfläche und werden am Adsorptionsplatz S eingefangen. Die räumliche Nähe der adsorbierten Teilchen ermöglicht eine Reaktion zur Spezies AB, welche von der Oberfläche desorbiert:



Im Gegensatz hierzu reagiert beim Eley-Rideal-Mechanismus ein adsorbiertes Teilchen A direkt mit einem Teilchen B aus der Gasphase:



Der ER-Mechanismus wird vornehmlich im Zusammenhang mit hohen Gas- oder auch Substrattemperaturen und geringen Bedeckungen diskutiert [168].

Im folgenden werden die Ergebnisse der bei verschiedenen Substrattemperaturen und unterschiedlichen  $\text{NH}_3$ -Partialdrücken durchgeführten Reaktionen des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  mit  $\text{NH}_3$  vorgestellt und im Hinblick auf mögliche, an der Oberfläche ablaufende Prozesse erörtert.

#### 4.4.2. Experimentelles

Bei einer Proben temperatur von 120 K wird durch integrale  $\text{HN}_3$ -Zugabe ( $\text{HN}_3$ -Partialdruck etwa  $6 \cdot 10^{-9}$  mbar) nach ca. 30 min eine (beidseitige) Monolage erreicht. Anschließend erfolgt die Abkühlung des Adsorbats auf die Temperatur, bei der die Reaktion mit  $\text{NH}_3$  durchgeführt

werden soll (115, 110 und 105 K). Unterhalb von 120 K ist innerhalb des zeitlichen Rahmens der durchgeführten Versuche die  $\text{HN}_3$ -Adsorption irreversibel, so daß ein weiteres Gasangebot nach Monolagengenerierung nicht aufrechterhalten werden muß. Die Reaktion von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  mit Ammoniak wird gestartet, indem innerhalb einer Zeit  $t < 1$  min ein konstanter  $\text{NH}_3$ -Partialdruck eingestellt wird.

Um die Belegung der NaCl-Oberfläche mit  $\text{HN}_3$  zu überprüfen, werden während der  $\text{HN}_3$ -Gaszugabe und vor Beginn der Reaktion mit  $\text{NH}_3$  IR-Transmissionsspektren bei p- und s-Polarisation mit einem Einfallswinkel des IR-Strahls von  $50^\circ$  bezüglich der Oberflächennormalen des Kristalls aufgenommen ( $\text{RES} = 0,3 \text{ cm}^{-1}$ , weitere Meßparameter: siehe 4.3.2.). Während der Reaktion erfolgt eine kontinuierliche Spektrenaufnahme.

#### 4.4.3. Experimentelle Befunde

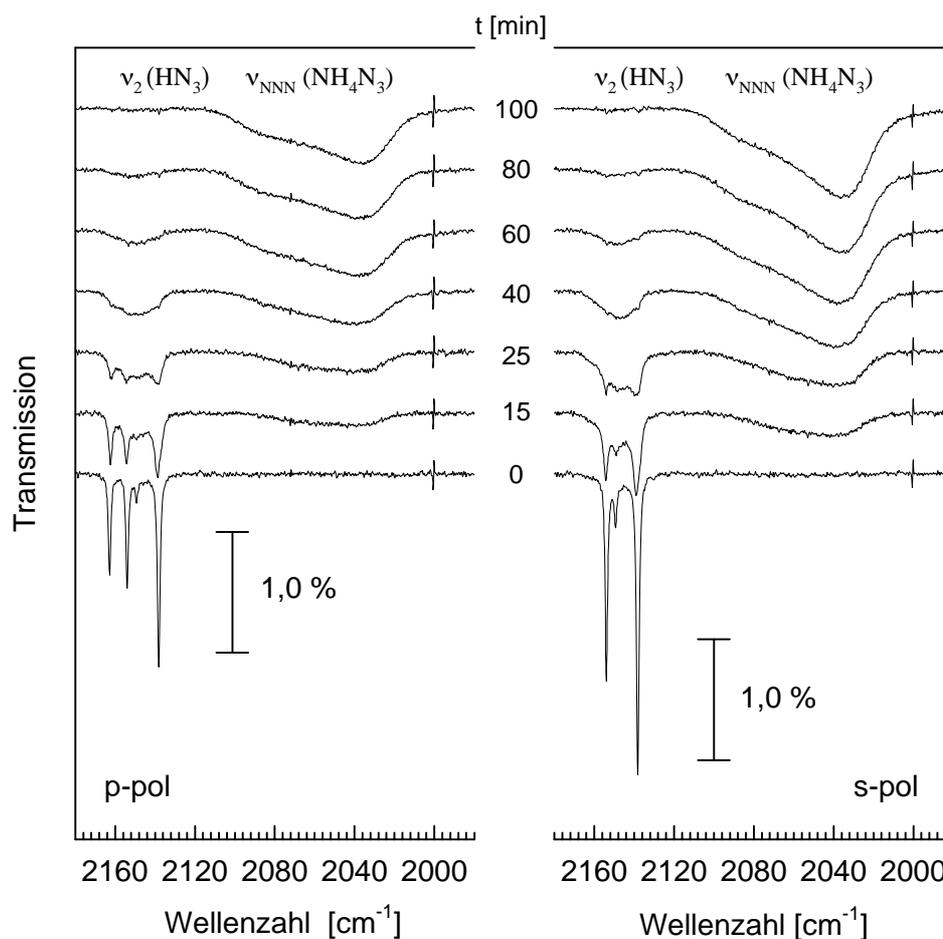


Abb. 4.4.1a: Spektrale Änderung während der Reaktion des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  mit  $\text{NH}_3$  im Bereich der  $\nu_2$  und der  $\nu(\text{NNN})$  des Azids nach der jeweils angegebenen Reaktionszeit bei 115 K und  $p(\text{NH}_3) = 4,3 \cdot 10^{-9}$  mbar. Meßparameter: siehe 4.4.2.

Die Änderung der spektralen Gestalt im Bereich der asymmetrischen NNN-Streckschwingung  $\nu_2$  während der  $\text{NH}_3$ -Zugabe sei exemplarisch bei einer Substrattemperatur von 115 K und einem  $\text{NH}_3$ -Partialdruck von  $4,3 \cdot 10^{-9}$  mbar (Anzeige des Ionisationsmanometers) anhand der Abb. 4.4.1a gezeigt, da bei anderen Temperaturen und Drücken qualitativ das gleiche spektrale Verhalten zu beobachten ist. Vor der  $\text{NH}_3$ -Zugabe ( $t = 0$  min) ist das scharfe Absorptionsmultiplett der  $\nu_2$  bei Monolagenbedeckung deutlich zu erkennen (Banden bei 2138, 2149, 2154 und  $2162 \text{ cm}^{-1}$ ). Die spektrale Gestalt weicht nicht wesentlich von den in Kap. 4.3. gezeigten Spektren ab, was zur Zeit  $t = 0$  min auf das Vorliegen einer wohlgeordneten Monolagenstruktur hindeutet.

Während der Reaktion des Adsorbats mit  $\text{NH}_3$  vermindert sich die Intensität der scharfen Absorptionslinien und die Multiplettbanden werden breiter; außerdem ist das Anwachsen einer breiten Untergrundabsorption bei etwa  $2150 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Bandenverbreiterung und das Anwachsen des Untergrundes kann mit zunehmender Störung der Adsorbatstruktur bei fortschreitender Reaktion erklärt werden. Die Abnahme der gesamten integralen Absorption im Bereich der  $\nu_2$  läßt sich auf die Abreaktion der  $\text{HN}_3$ -Moleküle mit Ammoniak in einer Säure-Base-Reaktion zurückführen. Da nach einer Reaktionszeit von etwa 40 min die entsprechenden Multiplettbanden nicht mehr zu erkennen sind, scheint die hochgeordnete Adsorbatstruktur zerstört, das Korrelationsfeld vollständig zusammengebrochen zu sein. Im weiteren Verlauf der Reaktion verringert sich lediglich die Intensität der breiten Bande bei  $2150 \text{ cm}^{-1}$ , bis nach ca. 100 min eine Absorption im Bereich der  $\nu_2$  kaum noch zu erkennen ist.

Mit fortschreitender Reaktionsdauer ist im Bereich um  $2050 \text{ cm}^{-1}$  das Entstehen einer breiten, asymmetrischen Absorption zu erkennen, welche in dem Maße wächst, wie sich die Absorption im Bereich der  $\nu_2$  verringert. Die neue Bande bei  $2040 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei  $2070 \text{ cm}^{-1}$  kann der Absorption von sich an der Oberfläche bildenden Ammoniumazid zugeordnet werden (Absorption der  $\nu(\text{NNN})$ ). Dies läßt sich aus massenspektroskopischen Ergebnissen [21] und Vergleich mit Veröffentlichungen von Dows et al. [166] zur IR-spektroskopischen Untersuchung des festen Ammoniumazids schließen. So ordneten Dows et al. eine bei  $2050 \text{ cm}^{-1}$  beobachtete, intensive Bande der asymmetrischen Streckschwingung des Azids zu.

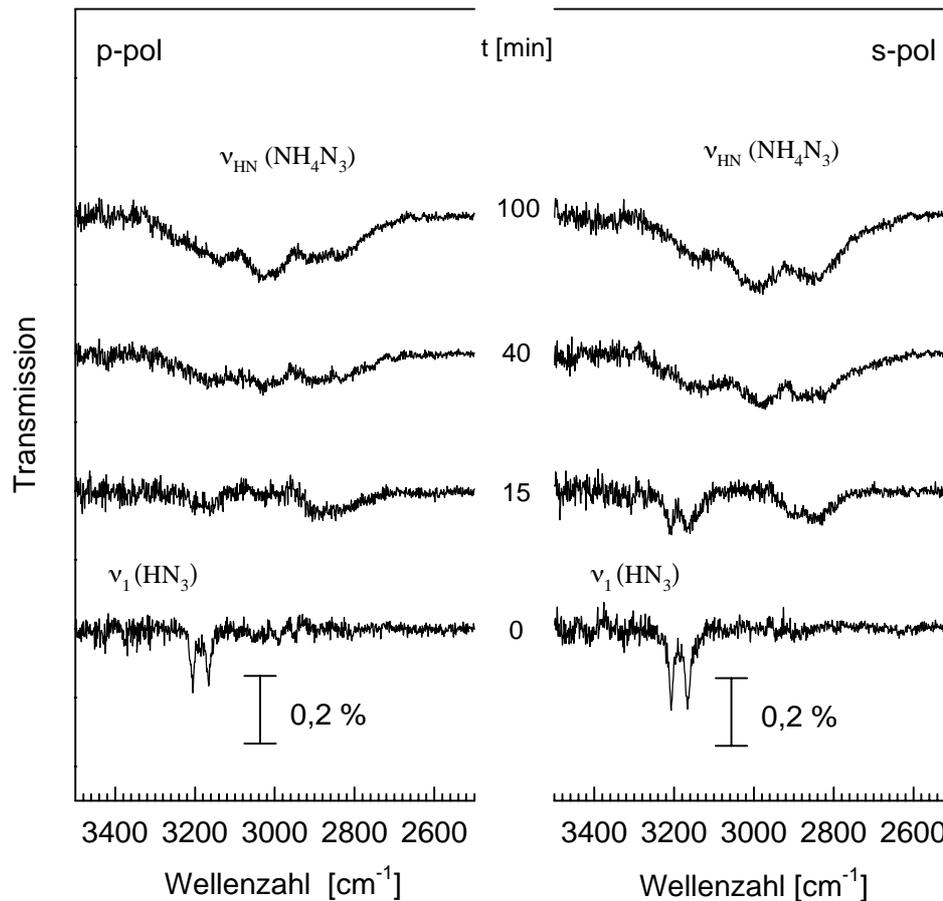


Abb. 4.4.1b: Spektrale Änderung während der Reaktion des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  mit  $\text{NH}_3$  im Bereich der  $\nu_1$  und der  $\nu(\text{HN})$  des Azids nach der jeweils angegebenen Reaktionszeit;  $T = 115 \text{ K}$  und  $p(\text{NH}_3) = 4,3 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ . Meßparameter: siehe 4.4.2.

Die Änderung der Spektrengestalt während der Reaktion des Adsorbats mit Ammoniak im Bereich der  $\nu(\text{NH})$  sowohl für  $\text{HN}_3$  als auch für  $\text{NH}_4\text{N}_3$  ist in Abb. 4.4.1b dargestellt. Vor der Reaktion sind die  $\text{NH}$ -Moden des Adsorbats bei 115 K deutlich zu erkennen. Im Verlauf der Reaktion mit  $\text{NH}_3$  ist eine Verbreiterung und schnelle Abnahme der Absorption dieser Moden und das Wachsen einer neuen, breiten Absorption im Bereich von 2800 bis 3200  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Diese kann den  $\text{NH}$ -Moden des Ammoniumions zugeordnet werden; sie besteht aus drei breiten Banden bei 2860, 3010 und 3140  $\text{cm}^{-1}$ , wobei die beiden äußeren mit Halbwertsbreiten von 160 bis 200  $\text{cm}^{-1}$  deutlich breiter sind als die mittlere mit etwa 90  $\text{cm}^{-1}$  - die Polarisationsabhängigkeit der Spektren ist im Vergleich zur  $\nu_{\text{NNN}}$  schwächer ausgeprägt. Die Spektrengestalt des Films  $\text{NH}_4\text{N}_3\text{-NaCl}(100)$  im Bereich der  $\nu(\text{NH})$  ist der der geordneten Phase des kristallinen Ammoniumazids sehr ähnlich [166], so daß auf eine der Kristallstruktur vergleichbare Anordnung der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen im System  $\text{NH}_4\text{N}_3\text{-NaCl}(100)$  geschlossen werden kann. Eine genauere Spektrenanalyse im Bereich der  $\text{NH}$ -Streckmode ist allerdings

nicht möglich, da aufgrund des Auftretens von Oberton- und Kombinationsschwingungen der NH-Deformationsmoden eine Bandenzuordnung nicht möglich erscheint. Gleichwohl wird von Dows et al. vorgeschlagen, daß die beiden Banden bei  $2860$  und  $3140\text{ cm}^{-1}$  von der Ausbildung zweier unterschiedlich langer Wasserstoffbrücken im Kristall herrühren [166].

Der Verlauf der integralen Absorption  $A_{\text{int}}$  im Bereich der  $\nu_2(\text{HN}_3)$  und der  $\nu_{\text{NNN}}(\text{NH}_4\text{N}_3)$  in Abhängigkeit der Reaktionszeit ist in Abb. 4.4.2 dargestellt. Scheinen die Meßpunkte  $A(\text{HN}_3)$  einen linearen oder auch schwach exponentiellen Abfall bis zur vollständigen Abreaktion nach etwa 100 min aufzuweisen, so erfolgt die Zunahme der integralen Absorption im Bereich der  $\nu_{\text{NNN}}(\text{NH}_4\text{N}_3)$  eher nach einem Zeitgesetz erster Ordnung (gepunktete Linie in Abb. 4.4.2); nach der Reaktion werden Werte für  $A_{\text{int}}$  von  $0,41$  und  $0,27\text{ cm}^{-1}$  bei p- bzw. s-Polarisation erhalten. Vorausgesetzt, ein  $\text{HN}_3$ -Molekül reagiert mit einem  $\text{NH}_3$ -Molekül zu einem Teilchen  $\text{NH}_4\text{N}_3$ , so sollte der Absorptionsquerschnitt  $\sigma_S(\nu_{\text{NNN}})$  im Azidion  $\text{N}_3^-$  etwa um den Faktor 3 bis 4 größer als im  $\text{HN}_3$ -Molekül sein. Literaturangaben hierüber liegen nicht vor, eine Vergrößerung von  $\sigma_S$  hängt aber vermutlich mit der ionischen Natur des  $\text{NH}_4\text{N}_3$  zusammen.

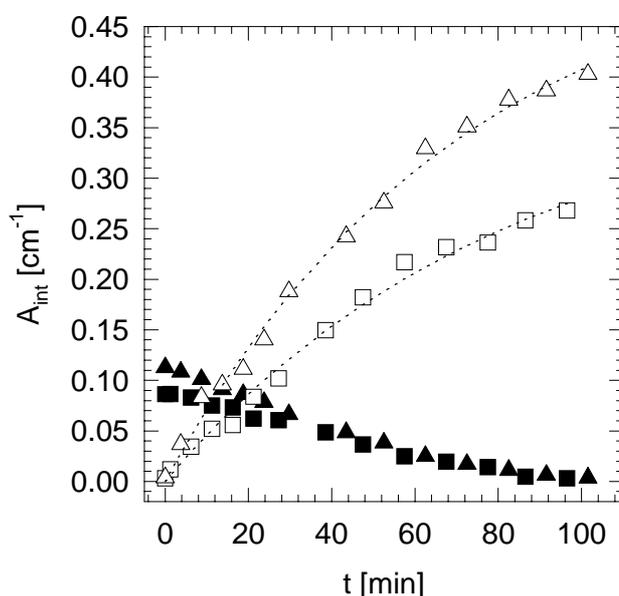


Abb. 4.4.2: Integrale Absorptionen der  $\text{HN}_3$ - und der  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Absorptionen ( $\nu_{\text{NNN}}$ ) in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei  $115\text{ K}$  und  $p(\text{NH}_3) = 4,3 \cdot 10^{-9}\text{ mbar}$ .  
 Geschlossene Symbole:  $\text{HN}_3$ -Absorption  
 Offene Symbole:  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Absorption  
 Dreiecke: p-Polarisation  
 Quadrate: s-Polarisation

Durch Spektrenentfaltung konnte die integrale Absorption im Bereich der  $\nu_2$  in Multipllett- und Untergrundabsorption aufgeschlüsselt werden. Der Verlauf von  $A_{\text{int}}(\text{Multipllett})$  und  $A_{\text{int}}(\text{Untergrund})$  in Abhängigkeit der Reaktionszeit ist in Abb. 4.4.3 dargestellt. Die Multipllettabsorption weist in erster Näherung einen exponentiellen Abfall auf, woraus auf eine Zerstörung der hochgeordneten Adsorbatstruktur nach einem Zeitgesetz erster Ordnung geschlossen werden kann. Für s-Polarisation erfolgt die Beschreibung der Meßwerte durch einen exponentiellen Abfall allerdings nur in befriedigendem Maße; es wird ein stärkerer Abfall als für p-Polarisation beobachtet, so daß es zu einer Überschneidung der Kurvenverläufe kommt. Eine Änderung des  $A_s/A_p$ -Verhältnis der noch geordnet vorliegenden Moleküle ist die Folge; dies kann durch eine Umorientierung der Moleküle hin zu einem größeren Neigungswinkel der NNN-Achse  $\vartheta$  oder auch durch eine Zunahme des relativen Anteils der Moleküle, welche ein größeres  $\vartheta$  aufweisen, gedeutet werden.

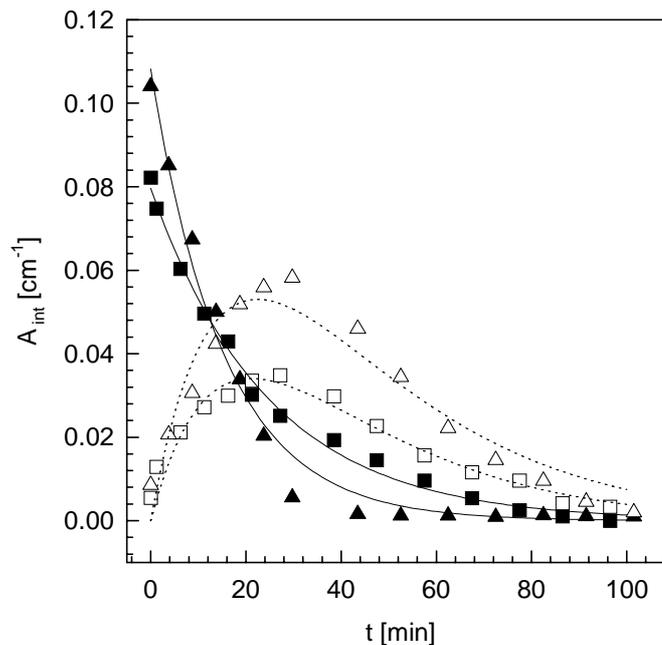


Abb. 4.4.3: Änderung der integralen Absorption der  $\nu_2$  während der Reaktion bei 115 K, aufgeschlüsselt nach Multipllett- und Untergrundabsorption.  
 Geschlossene Symbole: Multipllettabsorption;  
 Anpassung nach Zeitgesetz erster Ordnung  
 Offene Symbole: Untergrundabsorption;  
 Anpassung nach Kinetik einer Folgereaktion  
 Dreiecke: p-Polarisation  
 Quadrate: s-Polarisation

Daß der Verlauf von  $A_{\text{int}}(\text{Untergrund})$  nach der Kinetik einer Folgereaktion zweier irreversibler Reaktionen erster Ordnung gedeutet werden kann, wie in Abb. 4.4.3 dargestellt, wird im folgenden Abschnitt gezeigt.

Die Untergrundabsorption bei  $2150\text{ cm}^{-1}$  zeigt bis etwa  $t = 30$  min zuerst ein Anwachsen der integralen Absorption, erst für  $t > 40$  min scheint auch hier ein exponentieller Abfall zu erfolgen. Das anfängliche Anwachsen des Untergrundes kann durch den auf Reaktion einzelner  $\text{HN}_3$ -Moleküle mit  $\text{NH}_3$  zu  $\text{NH}_4\text{N}_3$  zurückzuführenden Zusammenbruch der hochgeordneten Adsorbatstruktur erklärt werden. In dem Maße, wie sich die Multipllettabsorption wegen des Zusammenbruchs des Korrelationsfelds vermindert, wächst der Beitrag zur Untergrundabsorption an. Im weiteren Verlauf der Reaktion kommt es allerdings in zunehmendem Maße zur Reaktion von  $\text{NH}_3$  mit  $\text{HN}_3$ -Molekülen, welche zur Untergrundabsorption beitragen, was eine Verringerung von  $A_{\text{int}}(\text{Untergrund})$  zur Folge hat.

Weitere experimentelle Ergebnisse zur Reaktion von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  mit Ammoniak bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken  $p(\text{NH}_3)$  sind in Abb. 4.4.4 aufgezeigt (bei den 110 K-Experimenten erfolgte die Reaktion nur bis zu einem etwa 60 %igem Umsatz). Unabhängig von der Variation der Temperatur und des Druckes ist jeweils eine lineare Abnahme der integralen Absorption der  $\nu_2$  zu beobachten; daraus läßt sich schließen, daß die Abreaktion des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  nach einem Zeitgesetz nullter Ordnung erfolgt:  $A_{\text{int}}(t) = A_{\text{int}}(t=0) - k \cdot t$ . Die Zeit bis zur vollständigen Abreaktion scheint jedoch sowohl temperatur- als auch druckabhängig; dabei ist allerdings keine Systematik bezüglich des Einflusses von Temperatur und Druck auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erkennen. In Tabelle 4.4.1 sind die Geschwindigkeitskonstanten zusammengefaßt, welche aus der kinetischen Auswertung der in den Abbn. 4.4.2 und 4.4.4 gezeigten Reaktionen erhalten worden sind.

Bei 115 K hat eine Erhöhung des  $\text{NH}_3$ -Partialdrucks um etwas weniger als den Faktor drei eine vergleichbare Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Demnach könnte der durch die Stoßzahl  $Z_W$  bedingte Fluß der  $\text{NH}_3$ -Teilchen auf die Oberfläche den geschwindigkeitsbestimmende Schritt darstellen; man erhält für  $4,3 \cdot 10^{-9}$  mbar und 298 K ein  $Z_W$  von  $1,14 \cdot 10^{12} (\text{cm}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ . Somit sollte bei einer angenommenen Haftwahrscheinlichkeit  $S \approx 1$  die vollständige Abreaktion nach etwa 560 s erfolgt sein. Ein Ende der Reaktion ist jedoch erst nach etwa 6000 s experimentell beobachtet worden. Hieraus läßt sich ein mittlerer Haftkoeffizient von  $S = 0,09$  bestimmen. Ein anderer Erklärungsansatz ist, wie weiter unten aufgezeigt, daß sich bei niedrigen Bedeckungen die Oberflächenkonzentration des  $\text{NH}_3$  proportional zum Druck verhält ( $\Theta_{\text{NH}_3} = K \cdot p_{\text{NH}_3}$ ). Für die Zerfallsrate des  $\text{HN}_3$  bzw. die Bildungsrate des  $\text{NH}_4\text{N}_3$  ergäbe sich danach ebenfalls eine Abhängigkeit vom  $\text{NH}_3$ -Partialdruck.

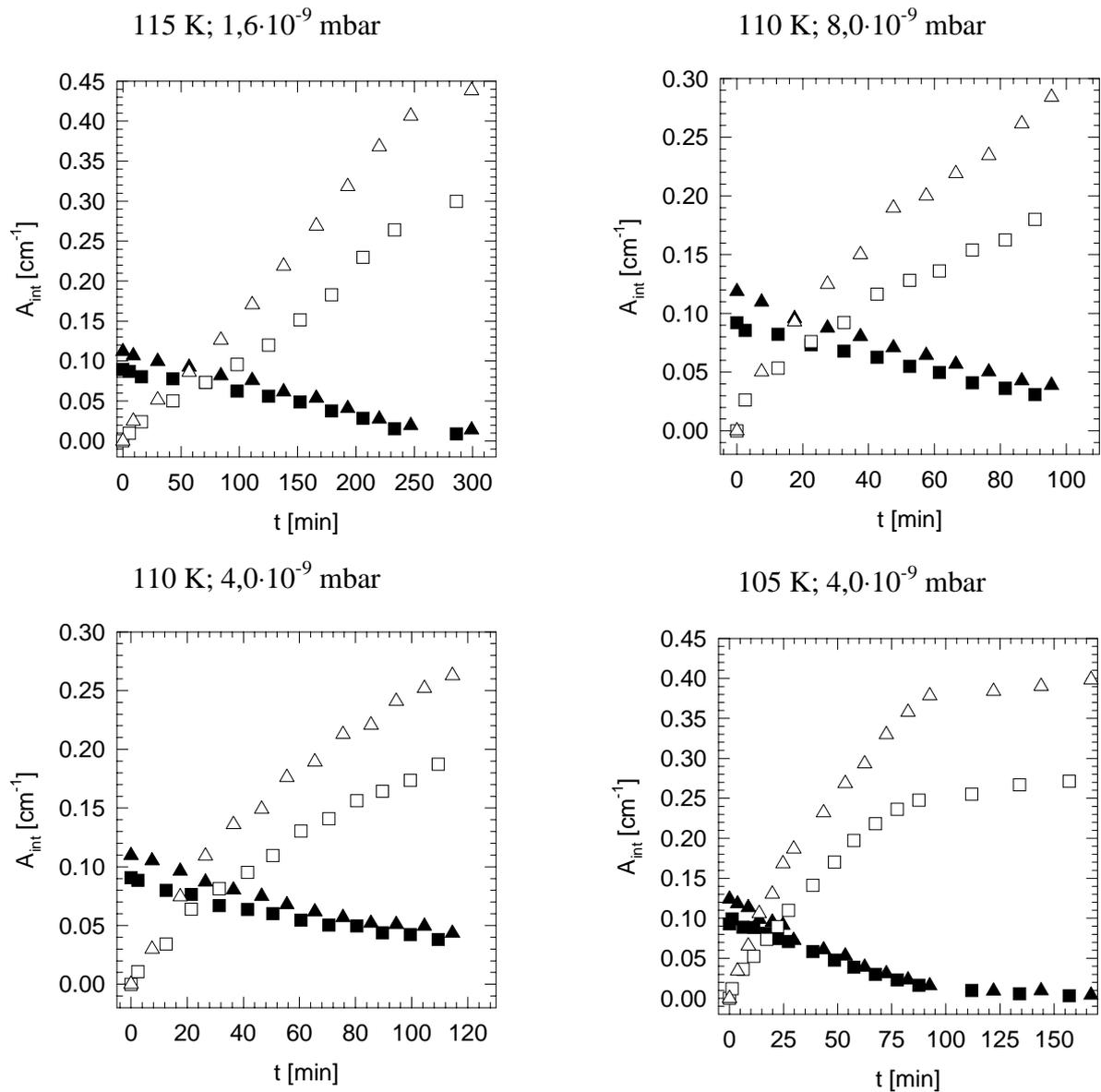


Abb. 4.4.4: Integrale Absorptionen der  $\text{HN}_3$ - und der  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Absorptionen bei 115, 110 und 105 K in Abhängigkeit der Reaktionszeit.  
 Geschlossene Symbole:  $\text{HN}_3$ -Absorption  
 Offene Symbole:  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Absorption  
 Dreiecke: p-Polarisation  
 Quadrate: s-Polarisation

Eine Erniedrigung der Substrattemperatur von 115 auf 110 K unter Beibehaltung eines Drucks von etwa  $4 \cdot 10^{-9}$  mbar hat die erwartete Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Die Verdopplung des Drucks führt aber nur zu einem geringfügigen Anstieg der Reaktionsrate. Damit scheint nun nicht mehr der Fluß der  $\text{NH}_3$ -Teilchen auf die Oberfläche maßgeblich die Geschwindigkeit der Reaktion zu bestimmen, sondern ein an der Oberfläche ablaufender Prozeß, möglicherweise die Diffusion eines Teilchens zu einem Reaktionspartner, nachdem sich eine konstante  $\text{NH}_3$ -Bedeckung eingestellt hat.

Einer weiteren Temperaturniedrigung um 5 K auf 110 K unter Beibehaltung des  $\text{NH}_3$ -Druckes von etwa  $4 \cdot 10^{-9}$  mbar folgt die Beobachtung einer Geschwindigkeitserhöhung der Adsorbatabreaktion. Dieser unerwartete Befund kann mit einem der bei niedrigerer Temperatur eintretenden, möglichen Verlangsamung der Oberflächendiffusion entgegenwirkenden Effekt erklärt werden. So ist mit der Temperaturniedrigung wahrscheinlich eine signifikante Vergrößerung von  $S$  verbunden, was zu einer deutlichen Zunahme von adsorbierten  $\text{NH}_3$ -Teilchen führt. Mit der Erhöhung der Oberflächenkonzentration von  $\text{NH}_3$  sollte dann auch eine schnellere Abreaktion des Adsorbats einhergehen. In diesem Zusammenhang sei ebenfalls auf den folgenden Abschnitt verwiesen, wo eine bei niedrigerer Temperatur beobachtete, erhöhte Reaktionsrate durch das Auftreten einer scheinbaren (negativen) Aktivierungsenergie erklärt werden kann.

Tabelle 4.4.1: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  mit  $\text{NH}_3$ .

T [K]	p( $\text{NH}_3$ ) [mbar]	k [ $\text{min}^{-1}$ ]
115	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$0,0032 \pm 0,0001$
	$4,3 \cdot 10^{-9}$	$0,0121 \pm 0,0001$
110	$4,2 \cdot 10^{-9}$	$0,0065 \pm 0,0002$
	$8,0 \cdot 10^{-9}$	$0,0069 \pm 0,0002$
105	$4,1 \cdot 10^{-9}$	$0,0103 \pm 0,0005$

Abgesehen von dem Experiment bei 115 K und  $1,6 \cdot 10^{-9}$  mbar, wo ein linearer Zuwachs des  $\text{NH}_4\text{N}_3$  an der Oberfläche beobachtet worden ist, scheint die Bildung von  $\text{NH}_4\text{N}_3$  in erster Näherung einer Reaktion erster Ordnung zu folgen (vgl. Abb. 4.4.2). Die Geschwindigkeit und das Ausmaß der  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Bildung ist zwar mit der Abreaktion des Adsorbats korreliert, die von einem Zeitgesetz nullter Ordnung abweichende Kinetik kann an dieser Stelle jedoch nicht gedeutet werden.

Die 115 K-Experimente für sich betrachtet lassen die Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß die Reaktion von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  mit  $\text{NH}_3$  eher einem Mechanismus nach Eley-Rideal folgt. Bei Berücksichtigung aller experimentellen Befunde scheint jedoch eine an der Oberfläche ablaufende Reaktion wahrscheinlicher, welche sich vom Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ableiten läßt und adsorbierte  $\text{NH}_3$ -Moleküle mit einbezieht. Eine eingehendere Deutung der experimentellen Ergebnisse und die Ableitung wesentlicher Reaktionsschritte bei der  $\text{NH}_4\text{N}_3\text{-NaCl}(100)$ -Synthese soll im folgenden Abschnitt versucht werden.

#### 4.4.4. Diskussion der Meßergebnisse

##### *Synthese von $\text{NH}_4\text{N}_3\text{-NaCl}(100)$ .*

Da Desorption von  $\text{HN}_3$  bei den Probertemperaturen der oben beschriebenen Experimente ausgeschlossen werden kann, sollte bei der  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Synthese aus  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  mit  $\text{NH}_3$  ein Film (Monolage)  $\text{NH}_4\text{N}_3\text{-NaCl}(100)$  entstanden sein, wobei jeweils ein  $\text{HN}_3$ -Molekül mit einem  $\text{NH}_3$  in einer Säure-Base-Reaktion zu einem Teilchen Ammoniumazid reagiert haben muß. Die Absorption eines solchen  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Filmes im Bereich der  $\nu_{\text{NNN}}$  nach vollständigem Umsatz des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bei 115 K ist in Abb. 4.4.5 zu sehen. Die integrale Absorption beträgt für p-Polarisation das 3 fache und für s-Polarisation das 3,5fache der ursprünglichen  $\nu_2(\text{HN}_3)$ -Absorption. Dies läßt sich durch einen aufgrund der ionischen Zusammensetzung des Ammoniumazids hervorgerufenen, um den entsprechenden Faktor vergrößerten Absorptionsquerschnitt erklären.

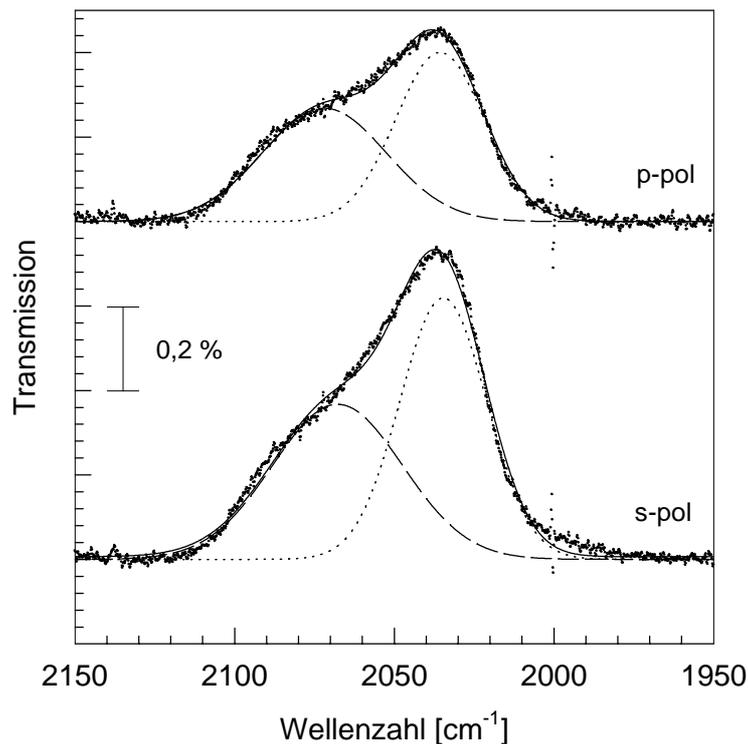


Abb. 4.4.5: Entfaltung der  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Absorption im Bereich der  $\nu_{\text{NNN}}$  bei "Monolagenbedeckung".

Wie in Abb. 4.4.5 gezeigt, läßt sich die Absorption der asymmetrischen Streckschwingung des Azids recht gut in zwei Gauß-Banden entfalten. Die spektralen Parameter der auf diese Weise erhaltenen Banden sind in Tabelle 4.4.2 aufgeführt.

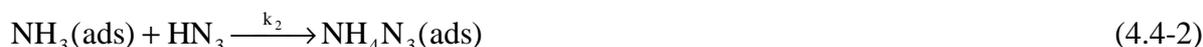
Tabelle 4.4.2: Spektrale Parameter der  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Absorption im Bereich der  $\nu_{\text{NNN}}$ .

	$\text{N}_3^-$ -Spezies 1		$\text{N}_3^-$ -Spezies 2	
	p-pol	s-pol	p-pol	s-pol
Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2036	2035	2072	2068
HWB [ $\text{cm}^{-1}$ ]	33	32	46	48
$A_{\text{int}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,14	0,21	0,13	0,19

Die Frequenzen der beiden Banden liegen etwa  $34 \text{ cm}^{-1}$  auseinander, die integralen Absorptionen der Banden sind jedoch für p- und s-Polarisation jeweils in etwa gleich und betragen  $0,14$  und  $0,13 \text{ cm}^{-1}$  (p-Pol.) bzw.  $0,21$  und  $0,19 \text{ cm}^{-1}$  (s-Pol.). Hieraus kann auf zwei unterschiedliche  $\text{N}_3^-$ -Spezies geschlossen werden. Dabei ergibt sich aus dem  $A_{\text{s}}/A_{\text{p}}$ -Verhältnis für Spezies 1 bei  $2036 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Halbwertsbreite (HWB) der Banden von etwa  $33 \text{ cm}^{-1}$  ein Neigungswinkel  $\vartheta$  von  $11^\circ \pm 5^\circ$  zur Oberfläche. Die Spezies 2 bei  $2070 \text{ cm}^{-1}$  weist eine deutlich größere HWB mit etwa  $47 \text{ cm}^{-1}$  auf; für diese Spezies wird ein  $\vartheta$  von  $13^\circ \pm 5^\circ$  ermittelt. Somit sind beide Spezies relativ flach zur Oberfläche orientiert. Aus dem Vergleich der beobachteten Absorptionen im Bereich der  $\nu(\text{HN})$  und der  $\nu(\text{NNN})$  lässt sich auf eine der kristallinen Struktur [166] vergleichbare Filmstruktur von  $\text{NH}_4\text{N}_3$  an  $\text{NaCl}(100)$  schließen.

#### Kinetik der $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Bildung und des $\text{HN}_3$ -Zerfalls.

Für die Kinetik der  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Bildung und des  $\text{HN}_3$ -Zerfalls können die Reaktionsgleichungen 4.4-1 bis 4.4-2 herangezogen werden ( $\otimes$  bezeichnet dabei einen Adsorptionsplatz).



Bei langsamer  $\text{NH}_3$ -Adsorption und schneller Reaktion zu  $\text{NH}_4\text{N}_3$  (Gl. 4.4-2) kann die Desorption des  $\text{NH}_3$  (Gl. 4.4-1b) vernachlässigt werden. Die Oberflächenkonzentration an  $\text{NH}_3$  sollte sehr klein und konstant sein; diese Annahmen sollten auf die 115 K-Experimente zutreffen, wo ein kleiner Haftkoeffizient ermittelt und eine vom  $\text{NH}_3$ -Partialdruck abhängige Kinetik beobachtet worden ist. Für das Geschwindigkeitsgesetz der  $\text{NH}_3$ -Bedeckung erhält man demnach:

$$\frac{\Theta_{\text{NH}_3}}{dt} = k_{1\text{H}} \cdot p_{\text{NH}_3} \cdot n(\otimes) - k_2 \cdot \Theta_{\text{NH}_3} \cdot \Theta_{\text{HN}_3} = 0 \quad (4.4-3)$$

und weiter

$$\Theta_{\text{NH}_3} = \frac{k_{1\text{H}} \cdot p_{\text{NH}_3} \cdot n(\otimes)}{k_2 \cdot \Theta_{\text{HN}_3}} = \frac{k_1'}{k_2 \cdot \Theta_{\text{HN}_3}}. \quad (4.4-4)$$

Wird dieser Ausdruck in die Zerfallsrate der  $\text{HN}_3$ -Bedeckung

$$\frac{\Theta_{\text{HN}_3}^{\text{ges}}}{dt} = -k_2 \cdot \Theta_{\text{NH}_3} \cdot \Theta_{\text{HN}_3} \quad (4.4-5)$$

eingesetzt, so folgt aus

$$\frac{\Theta_{\text{HN}_3}^{\text{ges}}}{dt} = -k_1' \text{ mit } \Theta_{\text{HN}_3}^{\text{ges}} = 1 \text{ bei } t = 0 \quad (4.4-6)$$

ein Zeitgesetz nullter Ordnung für den Zerfall des  $\text{HN}_3$ -Adsorbats

$$\Theta_{\text{HN}_3}^{\text{ges}}(t) = 1 - k_1' \cdot t, \quad (4.4-7)$$

wie dies nicht nur für die 115 K-Experimente beobachtet worden ist. Für die  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Bildung erhält man entsprechend

$$\Theta_{\text{NH}_4\text{N}_3}(t) = k_1' \cdot t, \quad (4.4-8)$$

was nur in Einklang mit dem Experiment bei 115 K und  $1,6 \cdot 10^{-9}$  mbar steht. Da  $k_1'$  sich nach Gl. 4.4-4 proportional zum Druck verhält, ist somit die im 115 K-Experiment beobachtete Druckabhängigkeit zu erklären. Mit Hilfe der Gl. 4.4-7 sind die in Tabelle 4.4.1 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten ermittelt worden; dabei handelt es sich allerdings aufgrund der Konstanz des  $\text{NH}_3$ -Drucks um eine Reaktion pseudo nullter Ordnung. Bei quantitativer Auswertung zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten müssten somit noch die eingestellten Drücke berücksichtigt werden.

Ist hingegen die Oberflächenreaktion nach Gl. 4.4-2 langsam im Vergleich zur  $\text{NH}_3$ -Adsorption, wie dies für tiefere Temperaturen zu vermuten ist, so stellt sich in einem dynamischen Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht (Gl. 4.4-1a und 1b) eine konstante  $\text{NH}_3$ -Bedeckung  $\Theta_{\text{NH}_3}$  ein. Nach Langmuir ist für kleine Bedeckungen bzw. Drücke

$$\Theta_{\text{NH}_3} = K \cdot p(\text{NH}_3), \text{ wobei } K = k_{1\text{H}} / k_{1\text{R}}. \quad (4.4-9)$$

Wird dieser Ausdruck in Gl. 4.4-5 eingesetzt, so erhält man für das Geschwindigkeitsgesetz des  $\text{HN}_3$ -Zerfalls eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der  $\text{HN}_3$ -Bedeckung:

$$\frac{\Theta_{\text{HN}_3}^{\text{ges}}}{dt} = -k_2 \cdot \Theta_{\text{NH}_3} \cdot \Theta_{\text{HN}_3} = -k_2 \cdot K \cdot p(\text{NH}_3) \cdot \Theta_{\text{HN}_3}. \quad (4.4-10)$$

Hieraus läßt sich das Zeitgesetz

$$\Theta_{\text{HN}_3}^{\text{ges}}(t) = e^{-k_2' \cdot t} \quad (4.4-11)$$

ableiten, wobei  $k_2' = k_2 \cdot K \cdot p(\text{NH}_3)$  ist. Entsprechend folgt für  $\Theta_{\text{NH}_4\text{N}_3}$  das Zeitgesetz

$$\Theta_{\text{H}_4\text{N}_3}(t) = 1 - e^{-k_2' \cdot t}. \quad (4.4-12)$$

Möglicherweise kann der Zerfall des Adsorbats auch durch einen langsamen exponentiellen Abfall nach Gl. 4.4-11 beschrieben werden; Gl. 4.4-12 beschreibt allerdings auch für tiefere Temperaturen (110 und 105 K) nicht exakt die experimentelle Beobachtung im Bereich der nahezu vollständigen Abreaktion des Adsorbats. Demnach liegt die Vermutung nahe, daß die Oberflächenreaktion, in deren Verlauf das Adsorbat  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  zerfällt und  $\text{NH}_4\text{N}_3\text{-NaCl}(100)$  gebildet wird, nach einem komplizierteren Mechanismus abläuft, dessen Kinetik zwischen nullter und erster Ordnung einzustufen ist.

Bei dem 105 K-Experiment ist trotz niedrigerer Temperatur ein Anstieg der Reaktionsrate im Vergleich zu 110 K zu beobachten gewesen. Wenn in erster Näherung der Zerfall des Adsorbats nach Gl. 4.4-11 erfolgt und die Temperaturabhängigkeit der Reaktion nach Arrhenius über  $k_2' = k_{02}' \cdot \exp\{E_2'/RT\}$  beschrieben wird, dann ergibt sich mit  $k_2' = k_2 \cdot K \cdot p(\text{NH}_3)$  und  $K = K_0 \cdot \exp\{-\Delta H_{\text{ads}}/RT\}$ :

$$\ln k_2' = \ln(k_{02}' \cdot K_0 \cdot p(\text{NH}_3)) - \frac{1}{RT} \cdot (E_2 + \Delta H_{\text{ads}}). \quad (4.4-13)$$

Die scheinbare Aktivierungsenergie  $E_2'$  setzt sich also additiv aus der Aktivierungsenergie  $E_2$  und der Adsorptionenthalpie  $\Delta H_{\text{ads}}$  zusammen. Ist die Adsorption von  $\text{NH}_3$  an  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  exotherm und der Betrag von  $E_2$  kleiner als der von  $\Delta H_{\text{ads}}$ , dann resultiert hieraus eine negative scheinbare Aktivierungsenergie; solche Fälle treten häufig auf, wenn dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht vorgelagert ist, wie dies hier mit der der  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Bildung vorgelagerten Ammoniak-Adsorption der Fall ist. Infolgedessen kann bei einer niedrigeren Temperatur eine höhere Reaktionsrate beobachtet werden.

Die Betrachtung der Kinetik der  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Bildung und des Zerfalls des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  abschließend sei noch auf die Kinetik der in Abb. 4.4.3 dargestellten Multiplatt- und Untergrundabsorption eingegangen. Der Zusammenbruch des Korrelationsfeldes ist Folge der Reaktion eines  $\text{NH}_3$ -Moleküls mit einem  $\text{HN}_3$ -Dimer, wobei ein Teilchen  $\text{NH}_4\text{N}_3$  erzeugt wird und das zweite freigesetzte Dimermolekül nun zur Untergrundabsorption beiträgt. Im weiteren Verlauf der Reaktion kann ein weiteres  $\text{NH}_3$ -Molekül nun erneut mit einem Dimer

$(\text{HN}_3)_2$  oder auch mit einem zuvor erzeugten Monomer reagieren. Diese Reaktionsschritte können durch die Gleichungen 4.4-2b und 2c dargestellt werden.



Das Geschwindigkeitsgesetz für den Zusammenbruch des Korrelationsfeldes, welches anhand der Multipllettabsorption im Bereich der  $\nu_2$  festgemacht werden kann, lautet:

$$\frac{\Theta_{\text{HN}_3}^{\text{Dimer}}}{dt} = -k_3 \cdot \Theta_{\text{NH}_3} \cdot \Theta_{\text{HN}_3}^{\text{Dimer}}. \quad (4.4-14)$$

Mit  $\Theta_{\text{NH}_3} = \text{const.}$  (siehe Gl. 4.4-9) erhält man das Zeitgesetz für den Zerfall des Dimers:

$$\Theta_{\text{HN}_3}^{\text{Dimer}}(t) = e^{-k_3' \cdot t}. \quad (4.4-15)$$

Gl. 4.4-15 wurde an den zeitlichen Verlauf der Multipllettabsorption bei 115 K und  $4,3 \cdot 10^{-9}$  mbar (Abb. 4.4.3) angepaßt. Aus dieser Anpassung lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten  $k_3' = (0,042 \pm 0,002)$  und  $(0,075 \pm 0,002)$  1/min für p- bzw. s-Polarisation ermitteln. Der für s-Polarisation beobachtete, anscheinend schneller erfolgende Zerfall der Multipllettabsorption ist bereits weiter oben diskutiert worden.

Den zeitlichen Verlauf der Untergrundabsorption im Bereich der  $\nu_2$  kann man als Folgereaktion des  $\text{HN}_3$ -Monomers verstehen:

$$\frac{\Theta_{\text{HN}_3}^{\text{Monomer}}}{dt} = k_3 \cdot \Theta_{\text{NH}_3} \cdot \Theta_{\text{HN}_3}^{\text{Dimer}} - k_4 \cdot \Theta_{\text{NH}_3} \cdot \Theta_{\text{HN}_3}^{\text{Monomer}}. \quad (4.4-16)$$

Mit  $\Theta_{\text{NH}_3} = \text{const.}$  und  $\Theta_{\text{HN}_3}^{\text{Dimer}}(t) = e^{-k_3' \cdot t}$  folgt:

$$\frac{\Theta_{\text{HN}_3}^{\text{Monomer}}}{dt} = k_3' \cdot e^{-k_3' \cdot t} - k_4' \cdot \Theta_{\text{HN}_3}^{\text{Monomer}}. \quad (4.4-17)$$

Aus dieser linearen Differentialgleichung erster Ordnung folgt für das Zeitgesetz der Folgereaktion:

$$\Theta_{\text{HN}_3}^{\text{Monomer}}(t) = \frac{k_3'}{k_4' - k_3'} (e^{-k_3' \cdot t} - e^{-k_4' \cdot t}). \quad (4.4-18)$$

Aus der Anpassung dieser Gleichung an den experimentell beobachteten Verlauf der integralen Absorption der Untergrundabsorption werden die Geschwindigkeitskonstanten  $k_3' \approx k_4' = (0,046 \pm 0,002)$  1/min erhalten. Dieses Resultat erscheint sehr vernünftig; die Elementarschritte der Reaktionen 4.4-2b und 2c laufen in etwa mit der gleichen Geschwindigkeit ab, als geschwindigkeitsbestimmend kann die Diffusion eines  $\text{NH}_3$ -Teilchens zum Reaktionspartner angesehen werden, wobei das basische Ammoniak-Molekül

den Protonentransfer vom  $\text{HN}_3$ -Dimer oder -Monomer mit jeweils der gleichen Rate eingeht. Einschränkend muß jedoch bemerkt werden, daß eine zu starke Vereinfachung darin liegen kann, daß von der Multiplettabsorption direkt auf den Anteil der  $\text{HN}_3$ -Moleküle im Korrelationsfeld und von der Untergrundabsorption auf den Anteil der ungeordnet vorliegenden, monomeren  $\text{HN}_3$ -Moleküle geschlossen worden ist.

Die oben aufgezeigten experimentellen Befunde können mit Hilfe der in diesem Abschnitt abgeleiteten Geschwindigkeitsgesetze in zufriedenstellendem Maße erklärt werden. Obgleich das  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$ -Adsorbat vorgelegt worden ist und das Produkt nicht desorbiert, zeigt die kinetische Auswertung, daß die Bildung von  $\text{NH}_4\text{N}_3$  an der  $\text{NaCl}(100)$ -Spaltfläche eher einer Reaktion folgt, die sich vom Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus herleiten läßt. In einem sich schnell einstellendem Gleichgewicht kommt es in geringem Maße <sup>4</sup> zur Adsorption von  $\text{NH}_3$  an  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$ . Die adsorbierten  $\text{NH}_3$ -Teilchen reagieren mit dem vorgelegten Adsorbat zu Ammoniumazid, welches bei den gewählten experimentellen Bedingungen nicht von der Oberfläche desorbiert. Die Oberflächendiffusion von  $\text{NH}_3$  zum Reaktionspartner dürfte bei niedrigeren Temperaturen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen. Der Temperatur- und Druckeinfluß ließe sich sicherlich noch genauer erforschen. Zu bedenken ist aber, daß oberhalb von 120 K das Adsorbat nicht vorgelegt werden kann, da die Desorption von  $\text{HN}_3$  nicht mehr zu vernachlässigen ist, und unterhalb von 95 K 3D-Kondensation von  $\text{NH}_3$  eintreten kann. So könnten im gewählten Temperaturbereich von 115 bis 105 K noch Reaktionen bei anderen  $\text{NH}_3$ -Partialdrücken durchgeführt werden, um weitere kinetische Daten von der Oberflächenreaktion des  $\text{NH}_3$  mit  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  zu erhalten. In diesem Zusammenhang erscheint die Durchführung der Reaktion mit  $\text{ND}_3$  bzw.  $\text{DN}_3\text{-NaCl}(100)$  sehr vielversprechend zu sein, um aufgrund von möglichen Isotopeneffekten ein detaillierteres Bild der Kinetik zu gewinnen.

---

<sup>4</sup> So konnte die Adsorption von  $\text{NH}_3$  an  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  IR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Eine geringe Oberflächenkonzentration an  $\text{NH}_3$  kann dadurch erklärt werden, daß das Adsorptionsgleichgewicht bei den Versuchstemperaturen stark auf Seiten der freien Teilchen liegt, oder dadurch, daß sich aufgrund einer schnellen Folgereaktion zum Azid keine große Bedeckung an  $\text{NH}_3$  ausbilden kann.

## 4.5. Zur Photoreaktion von $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$

### 4.5.1. Einleitung

Photochemie von Molekülen in gasförmiger und flüssiger Phase ist bis heute ein aktueller Forschungsgegenstand; einen guten Überblick findet man in [169,170]. Durch die Absorption von Licht gelangt ein Molekül in einen angeregten Zustand, in dessen Folge chemische Prozesse ausgelöst werden können. Das angeregte Molekül kann die Überschussenergie durch Emission von Strahlung, durch strahlungslosen inter- oder intramolekularen Energietransfer oder durch eine induzierte chemische Umwandlung abgeben. Ein wichtiger Aspekt der Photochemie ist, daß durch photoinduzierte Prozesse bei tiefen Temperaturen Spezies zugänglich sind, welche ansonsten Reaktionsprodukte einer Thermolyse darstellen.

Demgegenüber ist die Erforschung photoinduzierter Prozesse von an einer festen Oberfläche adsorbierten Molekülen ein relativ junges Forschungsfeld, in dem sich in den letzten 14 Jahren eine schnelle Entwicklung vollzogen hat [2,171-178]. Aufgrund des Einflusses der Oberfläche in Photoprozessen adsorbierter Moleküle ergeben sich wichtige Unterschiede zur Photochemie in gasförmiger oder kondensierter Phase. So kann das Substrat dem angeregten Molekül einen zusätzlichen und möglicherweise effektiveren Kanal für Energieaustausch und -dissipation vermitteln. Andererseits kann das Substrat seinerseits Licht absorbieren, wobei die nachfolgende Dissipation des angeregten Substratzustands zu chemischen Prozessen der adsorbierten Moleküle führen kann. Es ist aber auch die direkte Anregung des adsorbierten Moleküls möglich, was einer der Gasphase vergleichbaren Photochemie zur Folge haben kann. Unlängst sind zwei Veröffentlichungen von Polanyi und Ho erschienen, welche einen aktuellen Überblick über das noch junge Forschungsgebiet der Photochemie in Adsorbaten geben [179,180].

Kenntnis insbesondere über den strukturellen Einfluß des Substrats auf die adsorbierten Moleküle kann zur Aufklärung von Elementarprozessen chemischer Reaktionen führen. In diesem Zusammenhang sei kurz das von Polanyi entwickelte SAP-Konzept (**S**urface **A**ligned **P**hotochemistry) vorgestellt. Dabei werden vier grundlegende photochemische Prozesse, hauptsächlich für den Bereich der elektronischen Anregung, bei der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit adsorbierten Molekülen unterschieden [174,179]:

1. *Photodissoziation (PDIS)*. Photodissoziation eines adsorbierten Moleküls kann direkt durch die Aufnahme eines Photons genügender Energie erfolgen. Hierbei gelangt das Molekül in einem Franck-Condon-Übergang vom Grundzustand in den elektronisch angeregten, der repulsiver oder prädissoziativer Art sein kann. Ist der angeregte Zustand repulsiver Natur, erfolgt umgehend der Bindungsbruch (in ca.  $10^{-14}$  -  $10^{-13}$  s); Energietransfer zum Substrat spielt nur eine untergeordnete Rolle. Ferner kann die Photodissoziation eines adsorbierten Moleküls indirekter Art sein; hierbei wird erst substratvermittelt ein Photon oder auch Elektron (charge transfer) vom Molekül aufgenommen.
2. *Photoreaktion (PRXN)*. PDIS führt häufig zur Bildung von Photofragmenten, deren Translationsenergie größer ist als die Aktivierungsenergie, welche aufgebracht werden müßte, damit es zu einer chemischen Reaktion im adsorbierten Zustand kommt. Unter geeigneten Bedingungen, wie hohe Belegung (nicht notwendigerweise Multischichten) oder Vorliegen von Adsorbatinseln, sind die Abstände zwischen den adsorbierten Molekülen klein. Niedrige Abstände und geeignete Orientierungen können zur Reaktion zwischen einem Photofragment und einem Nachbarmolekül führen. Reaktionen dieser Art, induziert durch Lichtabsorption im Adsorbat unter Beteiligung lediglich adsorbierter Spezies, sind nach der Definition von Polanyi Photoreaktionen (PRXN).
3. *Photodesorption (PDES)*. Kommt es in Folge der Lichtabsorption des Substrats (Phononenanregung) zur Desorption intakter Adsorbatmoleküle, so wird dieser Prozeß als Photodesorption (PDES) bezeichnet.
4. *Photoejektion (PEJ)*. Hierbei wird, im Gegensatz zur PDES, das Licht von den adsorbierten Molekülen selbst absorbiert und es kommt durch Umwandlung der elektronischen Anregung in vibronische zur Desorption intakter Moleküle.

Die systematische Untersuchung der Photodissoziation der Stickstoffwasserstoffsäure ist Forschungsgegenstand seit Mitte der 50er Jahre bis heute. Neben zahlreichen Veröffentlichungen verschiedenster Gruppen zur Photolyse in der Gasphase, wobei auch Löschanäle angeregter Spezies und durch die Photodissoziation von  $\text{HN}_3$  ausgelöste Reaktionen untersucht worden sind [23,181-184], wurde ebenfalls der photoinduzierte Zerfall von matrixisoliertem  $\text{HN}_3$  erforscht, um Photofragmente zu isolieren und identifizieren bzw. in reaktiven Matrizen nachfolgende Photoreaktionen studieren zu können [185-189].

In neuerer Zeit wurden vor allem von den Arbeitsgruppen um McDonald, Baronavski und Miller [24,190], Hack [191-193] und Gericke [194-196] Ergebnisse zur Fragmentierung von  $\text{HN}_3$  und zur Reaktion der Photoprodukte in Abhängigkeit der eingestrahnten Wellenlänge veröffentlicht. Die Bildung der Photodissoziationsprodukte  $\text{NH}(a) + \text{N}_2$  aus der Photolyse von  $\text{HN}_3$  ist in Abb. 4.5.1 in einem Korrelationsdiagramm schematisch dargestellt. Schließlich liegen ebenfalls eine Anzahl theoretischer Abhandlungen zum  $\text{HN}_3$ -Zerfall vor [197-199]. Dabei wurden der elektronische Grundzustand des  $\text{HN}_3$ , spinerlaubte bzw. -verbotene Zerfallskanäle sowie mögliche Energiebarrieren des Singulett-Triplett-Übergangs theoretisch berechnet.

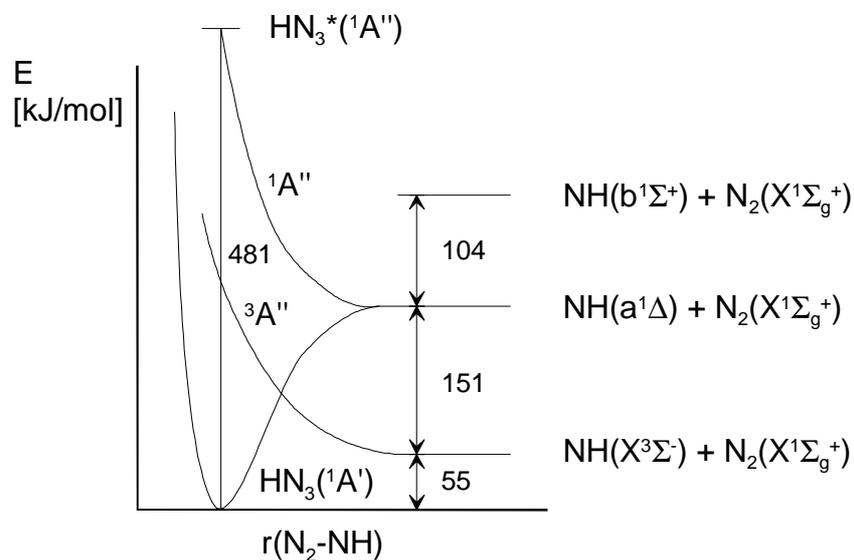


Abb. 4.5.1: Korrelationsdiagramm der elektronischen Zustände im System  $\text{HN}_3 \leftrightarrow \text{NH} + \text{N}_2$  nach Hack et al. [191].

Aufgrund des vorliegenden, umfangreichen Datenmaterials zu photoinduzierten Reaktionen von  $\text{HN}_3$  scheint dieses Molekül geeignet, in die Thematik der "Surface Aligned Photochemistry" eingeführt zu werden, zumal bereits wichtige Erkenntnisse über die Adsorbatstruktur  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  gewonnen werden konnten [19,21,22]. Das Wissen um die Anordnung der Moleküle an der  $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche trägt in entscheidendem Maße mit dazu bei, die möglichen, an der Oberfläche ablaufenden photoinduzierten Reaktionen zu klären.

In diesem Kapitel wird die Photolyse der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bzw. die Photoreaktion, welche zur Bildung von Ammoniumazid adsorbiert an der  $\text{NaCl}$ -Oberfläche führt, beschrieben. Paszkiewicz hat bereits erste Ergebnisse zur Photolyse des Adsorbats  $\text{HN}_3$ -

$\text{NaCl}(100)$  veröffentlicht [21]. Er nutzte als Strahlungsquellen eine Deuterium- bzw. in einem zweiten Versuch eine Hg-Lampe. Die Photolysezeit bis zu einem 40 bzw. 60 %igen Umsatz betrug mehr als 5 bzw. 2 h. Obgleich in beiden Fällen die Zersetzung der  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$ -Monolage und die Bildung von adsorbiertem  $\text{NH}_4\text{N}_3$  nachgewiesen wurde, waren die Ergebnisse der beiden Photoreaktionen bezüglich ihrer Kinetik und ihres Mechanismus indifferent.

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen werden schnellere Photolysezeiten und konstante experimentelle Bedingungen angestrebt, die Photoreaktionen bis zur vollständigen Abreaktion der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  durchgeführt und systematisch im Hinblick auf ihre Temperaturabhängigkeit untersucht.

#### 4.5.2. Experimentelles

Die Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  wird bei einer Probertemperatur von 120 K präpariert; durch integrale  $\text{HN}_3$ -Zugabe wird bei einem  $\text{HN}_3$ -Partialdruck von  $6 \cdot 10^{-9}$  mbar nach ca. 30 min eine (beidseitige) Monolage erreicht. Anschließend erfolgt die Abkühlung des Adsorbats auf die Temperatur, bei der die Photolyse durchgeführt werden soll (100, 89, 78 und 25 K). Unterhalb von 120 K ist innerhalb des zeitlichen Rahmens der durchgeführten Versuche die  $\text{HN}_3$ -Adsorption irreversibel, so daß ein weiteres Gasangebot nach Monolagengenerierung nicht aufrechterhalten werden muß.

Die Bestrahlung des Adsorbats mit UV-Licht wird mittels einer Xe-Blitzlicht-Lampe (Hamamatsu) durchgeführt, welche einige intensive Linien im Bereich zwischen 200 und 300 nm aufweist und somit das Absorptionmaximum von  $\text{HN}_3$  bei 265 nm abdeckt. Der UV-Strahl wird durch ein KBr-Fenster (fungiert gleichzeitig als Filter für kurzwelligere Strahlung unterhalb 250 nm) in die UHV-Kammer eingekoppelt und, wie in Abb. 4.5.2 gezeigt, mit Hilfe einer zwischen Lampe und Fenster geschalteten Quarzlinse so justiert, daß der  $\text{NaCl}$ -Kristall voll ausgeleuchtet ist (etwa  $40^\circ$  Einfallswinkel relativ zur Oberflächennormalen des  $\text{NaCl}$ -Kristalls). Die Lampenjustierung ist bei dem 100 K-Experiment leicht von denen bei den tieferen Temperaturen abweichend; da die Justierung Einfluß auf die Strahlungsintensität hat, können die bei jener Temperatur gewonnenen Ergebnisse für eine quantitative, kinetische Auswertung nicht herangezogen werden.

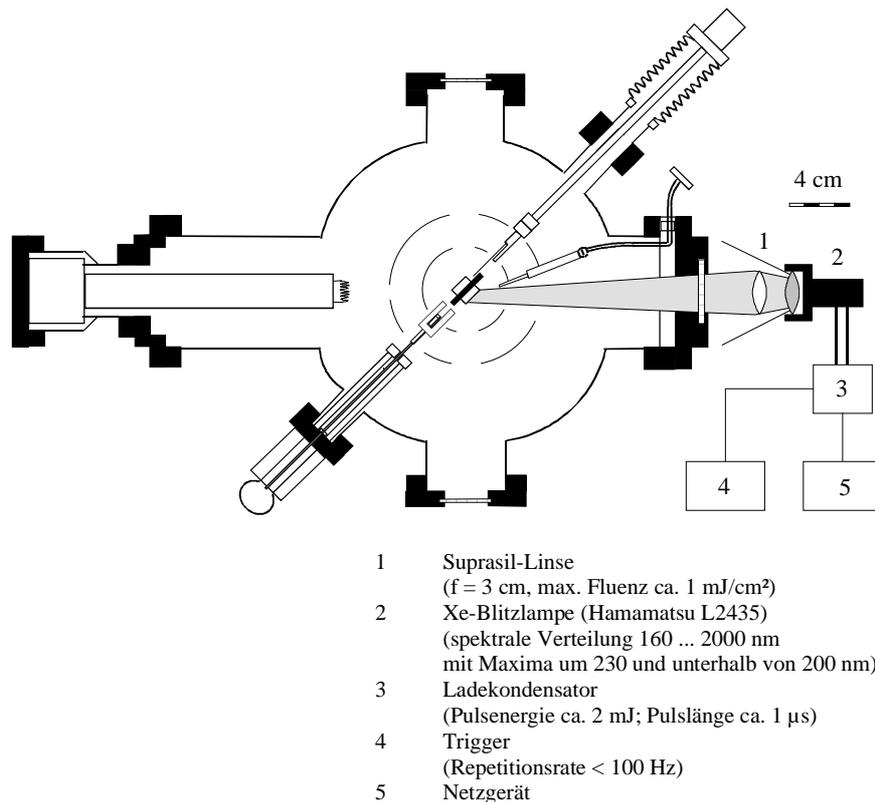


Abb. 4.5.2: Photolyseaufbau. UHV-Kammer und Fokussierung des von einer Xe-Blitzlampe ausgesandten UV-Lichtes auf den Substratkristall.

Vor Beginn der Photolyse werden IR-Transmissionsspektren bei p- und s-Polarisation mit einem Einfallswinkel des IR-Strahls von  $50^\circ$  bezüglich der Oberflächennormalen des Kristalls aufgenommen (nominelle Auflösung:  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ ). Eine während der Photolyse erfolgende kontinuierliche Spektrenaufnahme ist aufgrund von Störungen der Interferometerelektronik durch die eingeschaltete Xe-Lampe nicht möglich, so daß die Photolyse in zeitliche Intervalle geteilt wird; die Spektrenaufnahme erfolgt dann nach jedem Intervall.

Während der Photolyse bei 100 und 89 K werden Massenspektren aufgezeichnet und insbesondere im Bereich  $m/e = 14 \dots 17$  und 28 der Intensitätsverlauf der  $\text{NH}_x^-$ - bzw.  $\text{N}_2^-$ -Spezies verfolgt, um Aufschluß über von der Oberfläche desorbierende Teilchen zu erhalten, woraus sich Hinweise auf den Photolysemechanismus ergeben können.

### 4.5.3. Ergebnisse

Von den nachfolgend beschriebenen Experimenten zur Photolyse von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bei vier verschiedenen Temperaturen werden IR- und massenspektroskopische Befunde und erste,

direkt aus den Messungen ableitbare Resultate vorgestellt. Das Ausmaß der Bildung von  $\text{NH}_4\text{N}_3$  an der  $\text{NaCl}$ -Oberfläche wird mit den aus der gezielten Synthese von  $\text{NH}_4\text{N}_3\text{-NaCl}(100)$  bei der Reaktion von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  mit  $\text{NH}_3$  erhalten Ergebnisse verglichen.

#### 4.5.3.1. IR-spektroskopische Befunde

Die bei den vier gewählten Temperaturen (100, 89, 78 und 25 K) durchgeführten Photolyseexperimente am Adsorbat  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  weisen sehr ähnliche spektrale Veränderungen während der Photolyse auf. Exemplarisch seien in Abb. 4.5.3 für 100 K einige ausgewählte Spektrenpaare bei p- und s-Polarisation im Bereich von 2180 bis 2000  $\text{cm}^{-1}$  nach der jeweils angegebenen Photolysedauer dargestellt.

Vor Beginn der Photolyse ( $t = 0$  min) ist das scharfe Absorptionsmultiplett der asymmetrischen NNN-Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  bei Monolagenbedeckung deutlich zu erkennen. Die spektrale Gestalt weicht nicht in signifikantem Maße von den in Kap. 4.3. gezeigten Spektren ab, von denen sich die Monolagenstruktur ableiten ließ. Somit sind die vor der Photolyse erhaltenen Spektren Ausdruck der in Kap. 4.3. vorgestellten, wohlgeordneten Adsorbatstruktur. Während der Bestrahlung des Adsorbats vermindert sich die Intensität der scharfen Absorptionslinien und die Multiplettbanden werden breiter; ferner ist das Anwachsen einer breiten Untergrundabsorption bei etwa 2150  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen (die in Abb. 4.5.3 gezeigten Spektrenpaare von  $t = 40$  min an sind um den Faktor 4 vergrößert). Die Bandenverbreiterung und das Anwachsen des Untergrundes kann mit zunehmender Störung der Adsorbatstruktur bei fortschreitender Photolyse erklärt werden. Die Abnahme der gesamten integralen Absorption im Bereich der  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  läßt sich auf den Zerfall der bestrahlten  $\text{HN}_3$ -Moleküle zurückführen, wobei Desorption intakter  $\text{HN}_3$ -Moleküle aufgrund des Fehlens eines entsprechenden Signals im Massenspektrum ausgeschlossen werden kann (weitere Ausführungen zu diesem Punkt in den folgenden Abschnitten). Nach einer Photolysezeit von etwa 60 min scheint die hochgeordnete Adsorbatstruktur zerstört, das Korrelationsfeld vollständig zusammengebrochen zu sein, da die entsprechenden Multiplettbanden nicht mehr zu erkennen sind. Im weiteren Verlauf der Photolyse verringert sich lediglich die Intensität der breiten Bande bei 2150  $\text{cm}^{-1}$ , bis nach ca. 130 min Bestrahlung des Adsorbats eine Absorption im Bereich der  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  kaum noch zu erkennen ist.

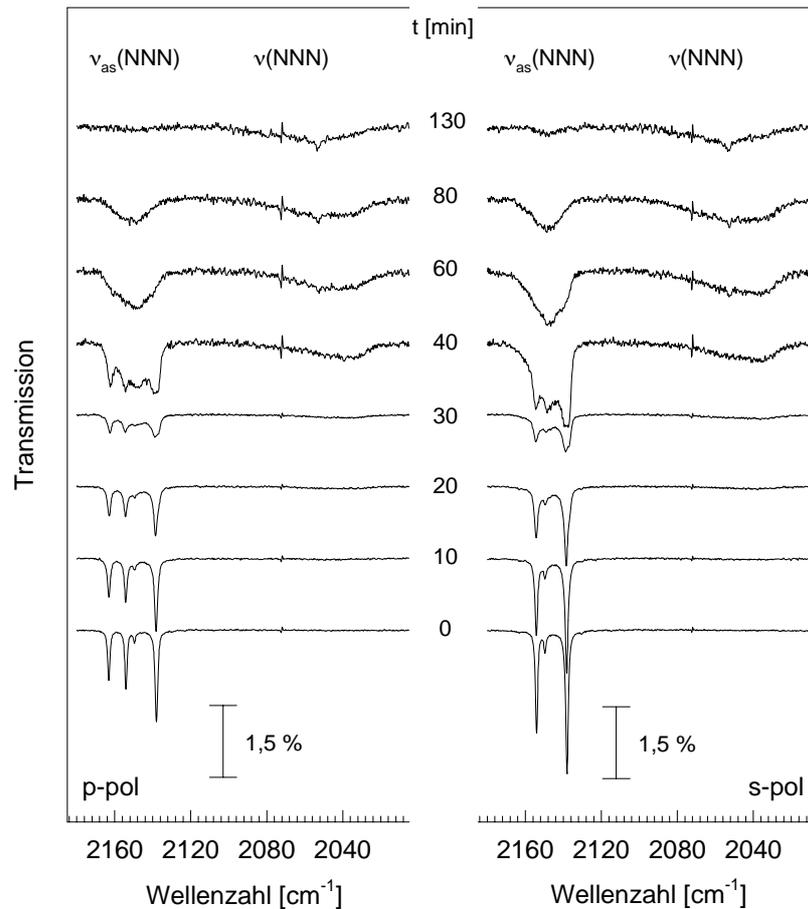


Abb. 4.5.3: Spektrale Änderung des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  nach der jeweils angegebenen Photolysedauer bei 100 K. Die Spektrenpaare ab  $t = 40$  min sind der besseren Darstellung halber um den Faktor vier vergrößert. Meßparameter: siehe 4.5.2.. UV-Quelle: Xe-Blitzlampe (Daten: siehe Abb. 4.5.2).

Im Bereich um  $2050\text{ cm}^{-1}$  ist mit fortschreitender Photolysedauer das Entstehen einer breiten Absorption zu erkennen, welche in dem Maße wächst, wie sich die Absorption im Bereich der  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  verringert. Gegen Ende der Photolyse scheint allerdings auch diese Bande wieder an Intensität einzubüßen. Die neue Bande bei  $2050\text{ cm}^{-1}$  kann zweifelsfrei als Absorption von sich an der Oberfläche bildenden Ammoniumazid identifiziert werden (Absorption der  $\nu(\text{NNN})$ ). Dies läßt sich aus den Befunden der gezielten  $\text{NH}_4\text{N}_3\text{-NaCl}(100)$ -Synthese (vgl. Kap. 4.4.), massenspektroskopischen Ergebnissen [21] und Vergleich mit Veröffentlichungen von Dows et al. [166] schließen. Im Bereich der breiten  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Absorption ist eine schärfere Bande bei  $2053\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, welche sich erst im späteren Verlauf der Photolyse bildet. Sie kann als Absorption von an der  $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche adsorbierten  $\text{NaN}_3$ -Teilchen gedeutet werden; eine Absorption durch  $\text{NH}_4\text{N}_3$  ist eher auszuschließen, da eine entsprechende Absorption (bei etwa  $2053\text{ cm}^{-1}$ ) bei der gezielten  $\text{NH}_4\text{N}_3\text{-NaCl}(100)$ -Synthese

nicht beobachtet worden ist. Die Festkörperabsorption des  $\text{NaN}_3$  ist mit  $2128\text{ cm}^{-1}$  [200] zwar deutlich vom gemessenen Wert verschieden, falls aber ein Azidion die sechste Koordinationsstelle eines an der Oberfläche lediglich fünffach mit  $\text{Cl}^-$ -Ionen koordinierten Natriumions besetzt, kann im Vergleich zur Festkörperabsorption eine beträchtliche Frequenzverschiebung auftreten.

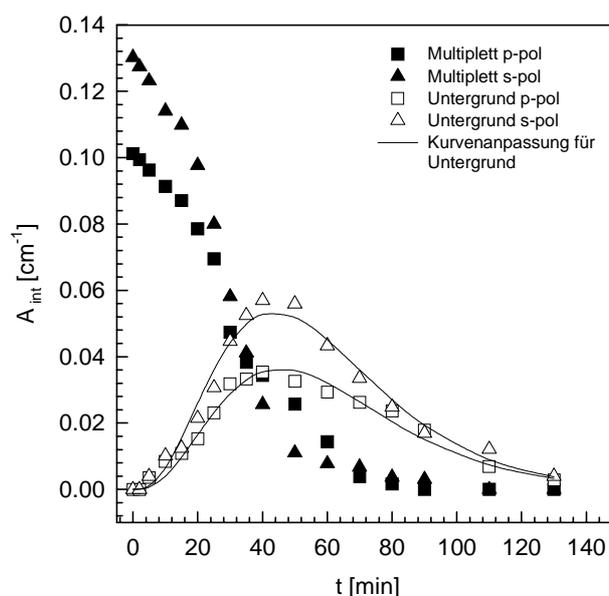


Abb. 4.5.4: Änderung der integralen Absorption der  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  während der Photolyse bei 100 K, aufgeschlüsselt nach Multipllett- und Untergrundabsorption.

Der durch Spektrenentfaltung nach Multipllett- und Untergrundabsorption aufgeschlüsselte Verlauf der integralen Absorption im Bereich der  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  ist in Abb. 4.5.4 dargestellt. Die Multipllettabsorption (dazu tragen die Banden bei  $2138$ ,  $2149$ ,  $2154$  und  $2162\text{ cm}^{-1}$  bei) scheint zu Beginn der Photolyse linear oder auch schwach exponentiell, im weiteren Verlauf deutlich exponentiell abzufallen. Demgegenüber ist bis etwa  $t = 40\text{ min}$  ein Anwachsen der Untergrundabsorption zu beobachten, erst für  $t > 50\text{ min}$  scheint auch hier ein exponentieller Abfall zu erfolgen. Die Beobachtungen sind vergleichbar dem nach Multipllett- und Untergrundabsorption aufgeschlüsselten Verlauf von  $A_{\text{int}}$  bei der Reaktion des Adsorbats mit  $\text{NH}_3$  (vgl. Kap. 4.4.), so daß angenommen wird, daß ein analoger Prozeß zum Zusammenbruch des Korrelationsfeldes bei der Photolyse führt. Auch hier ist eine im Vergleich zu p-Polarisation schnellere Intensitätsabnahme der Multipllettabsorption in s-Polarisation zu erkennen.

Der Verlauf der integralen Absorption des Untergrundes (breite Bande bei  $2150\text{ cm}^{-1}$ ) in Abhängigkeit der Photolysezeit läßt sich durch die Funktion  $A_{\text{int}}(t) = k_1 \cdot t^3 \cdot \exp\{-k_2 \cdot t\}$  ausdrücken, wobei  $k_1$  und  $k_2$  angepaßte Parameter darstellen. Das Anwachsen des Untergrundes kann durch den auf photoinduzierten Zerfall der  $\text{HN}_3$ -Moleküle zurückzuführenden Zusammenbruch der hochgeordneten Adsorbatstruktur erklärt werden, wobei nun in dem Maße, wie sich die Multiplettabsorption wegen des Zusammenbruchs des Korrelationsfeldes verringert, der Beitrag zur Untergrundabsorption wächst. Somit läßt sich der Verlauf der Untergrundabsorption durch zwei konkurrierende Prozesse erklären: Zu Beginn der Photolyse erfolgt ein schneller Zusammenbruch des Korrelationsfeldes, die  $\text{HN}_3$ -Moleküle tragen in Folge dessen zur Untergrundabsorption bei, welche mit etwa  $t^3$  wächst. Nach ca. 50 min ist das Korrelationsfeld nahezu vollständig zusammengebrochen, die Zersetzung der adsorbierten Moleküle, welche zur Untergrundabsorption beigetragen haben, überwiegt nun im weiteren Verlauf der Photolyse den durch Zusammenbruch des Korrelationsfeldes hinzukommenden Beitrag, was einen exponentiellen Abfall der integralen Absorption zur Folge hat.

In Abb. 4.5.5 sind Spektrenpaare bei p- und s-Polarisation im Bereich der  $\nu(\text{NH})$  und der  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  während der ersten 15 min der Photolyse bei 78 K dargestellt. Im Vergleich zum Experiment bei 100 K kann anhand der  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$ -Absorption auf einen wesentlich schnelleren Zerfall des Adsorbats geschlossen werden; dies ist durch den bereits eingangs aufgezeigten Umstand einer anderen Lampenjustierung zu erklären - so ist die Strahlungsintensität bei den bei tieferen Temperaturen durchgeführten Experimenten höher als beim 100 K-Experiment, was eine schnellere Zersetzung des Adsorbats zur Folge hat. Da aber kein signifikanter Unterschied in der Spektrengestalt während der Photolyse im Bereich der  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  zu beobachten ist, können die oben im Zusammenhang mit den Abbn. 4.5.3 und 4.5.4 gemachten Erklärungen hier ebenso zur Deutung der Spektren herangezogen werden.

Zur Untersuchung des spektralen Verhaltens im Bereich der schwächeren NH-Absorption des Adsorbats wird das 78 K-Experiment herangezogen, da diese Absorption, wie Ergebnisse aus dem Temperaturverhalten des Adsorbats gezeigt haben (vgl. Kap. 4.2.), bei etwa 78 K ein Maximum der integralen Absorption durchläuft. Der Abb. 4.5.5 ist zu entnehmen, daß die Banden der  $\nu(\text{NH})$  sehr schnell an Intensität verlieren und bereits nach 15 min nicht mehr zu erkennen sind, obgleich erst ein ca. 40 %iger Umsatz bei der Photolyse erreicht worden ist. Allerdings zeigt sich im Vergleich mit der  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$ -Absorption, daß bereits nach 15 min die Quartettaufspaltung kaum noch zu beobachten, die wohldefinierte Adsorbatstruktur nahezu

vollständig zusammengebrochen ist. Hieraus läßt sich schließen, daß die HN-Schwingung bzw. die im Adsorbat ausgebildeten Wasserstoffbrücken empfindlich auf Störung der hochgeordneten Monolagenstruktur reagieren und damit die Banden schon im frühen Stadium der Photolyse vermutlich so breit werden, daß ihre Intensität im Untergrund verschwindet.

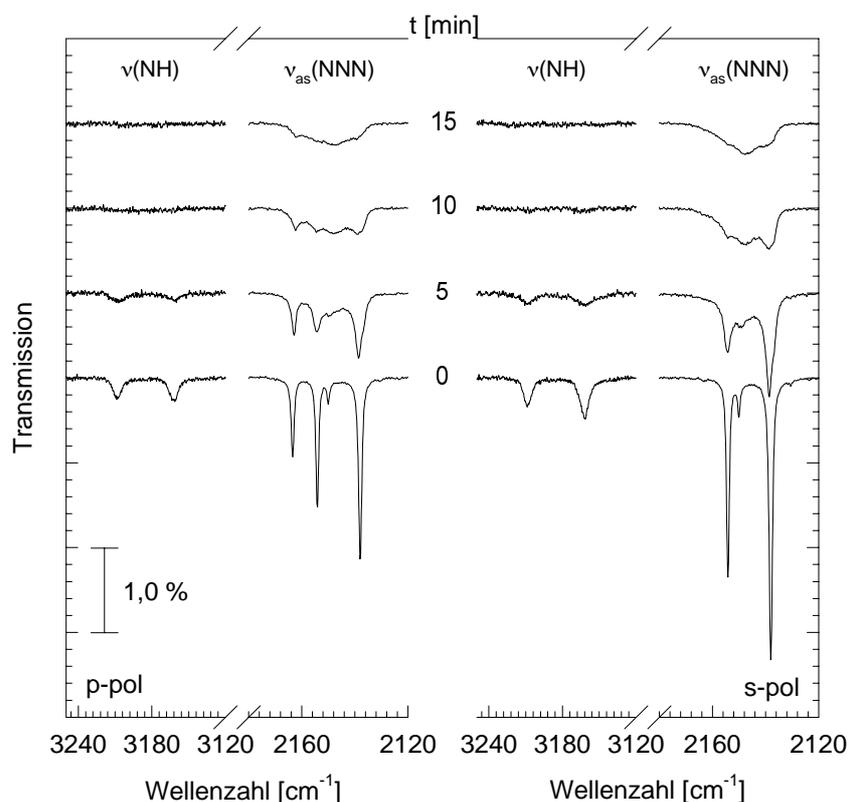


Abb. 4.5.5: Spektrale Änderung des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  im Bereich der  $\nu(\text{NH})$  und der  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  nach der jeweils angegebenen Photolysezeit bei 78 K. UV-Quelle: Xe-Blitzlampe (Daten: siehe Abb. 4.5.2).

Die Auftragung der integralen Absorption  $A_{\text{int}}$  sowohl im Bereich von  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  als auch in dem der Ammoniumazid-Absorption gegen die Photolysezeit ist in Abb. 4.5.6 gezeigt. Bei allen vier gewählten Temperaturen ist die nahezu restlose Zersetzung des Adsorbats zu erkennen, wobei bei  $T = 100$  K aufgrund der geringeren Strahlungsintensität (siehe oben) eine wesentliche längere Bestrahlungszeit notwendig ist, um einen vollständigen Zerfall der  $\text{HN}_3$ -Moleküle zu erreichen. Für  $T = 100, 89$  und  $78$  K ist ein sigmoider Verlauf von  $A_{\text{int}}(\text{HN}_3)$  zu beobachten, welcher am ehesten durch eine Gaußfunktion der Form  $A_{\text{int}}(t) = A(0) \cdot e^{-k \cdot t^2}$  beschrieben werden kann, wobei  $A(0)$  die integrale Absorption des Adsorbats vor Beginn der Bestrahlung darstellt. Die Anpassung der Kurve an die Meßwerte für  $89$  und  $78$  K gelingt gegen Ende der Photolyse nur in befriedigendem Maße. Aufgrund des gaußförmigen Verlaufs

mit einer ausgeprägten "Induktionszeit" zu Beginn der Photolyse kann ein photoinduzierter Prozeß, der einer Kinetik erster Ordnung folgt, ausgeschlossen werden.

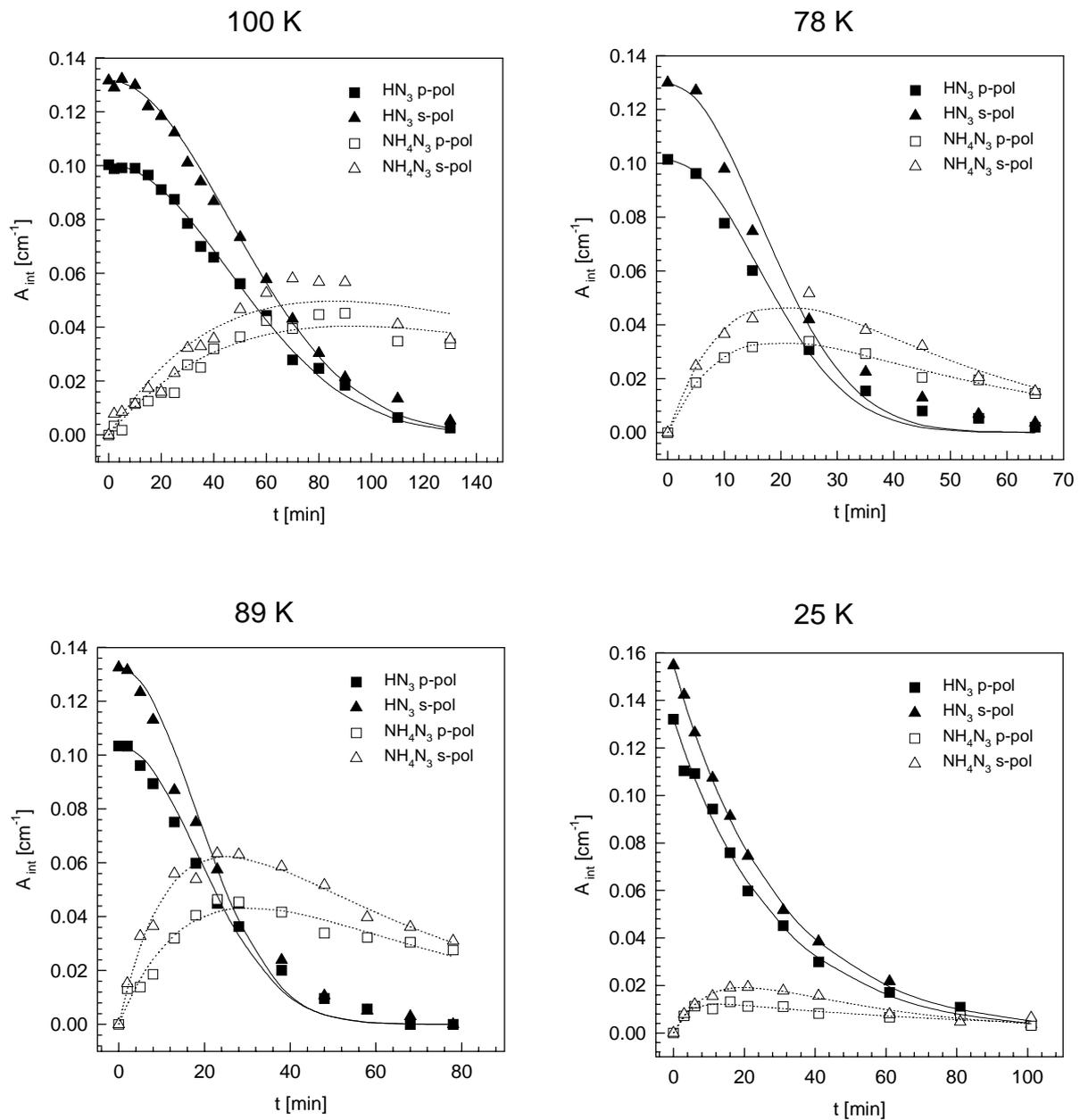


Abb. 4.5.6: Integrale Absorptionen der  $\text{HN}_3$ - und der  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Absorptionen bei 100, 89, 78 und 25 K in Abhängigkeit der Einstrahlzeit.

— Anpassung von  $A_{\text{int}}(\text{HN}_3)$ .  
 ..... Anpassung von  $A_{\text{int}}(\text{NH}_4\text{N}_3)$ .

Die Meßpunkte  $A_{\text{int}}(\text{HN}_3)$  bei 25 K weisen zu Beginn der Bestrahlung keine "Induktionszeit" auf; ihr Verlauf kann sehr gut durch einen exponentiellen Abfall beschreiben werden:  $A_{\text{int}}(t) = A(0) \cdot e^{-k \cdot t}$ . Aufgrund der damit zum Ausdruck kommenden Änderung des Zeitgesetzes für  $A_{\text{int}}(\text{HN}_3)$  bei der tiefen Temperatur kann ein Einfluß der Temperatur auf den

Mechanismus der Photoreaktion angenommen werden. Die Zeit bis zum restlosen Zerfall der  $\text{HN}_3$ -Moleküle beträgt mehr als 100 min und läßt auf eine etwas langsamer ablaufende Photoreaktion als bei 89 und 78 K schließen, welche in etwa die gleiche Zerfallsrate aufweisen.

Bei allen vier Temperaturen ist zu beobachten, daß die Meßpunkte  $A_{\text{int}}(\text{NH}_4\text{N}_3)$  ein Maximum durchlaufen: die Ammoniumazid-Absorption wächst zu Beginn der Photolyse schnell an, durchläuft ein Maximum und nimmt im weiteren Verlauf der Photolyse langsam ab. Dabei ist das Ausmaß des maximal gebildeten  $\text{NH}_4\text{N}_3$  bei 100 und 89 K von vergleichbarer Größe, bei 78 K deutlich geringer und bei 25 K gerade noch quantitativ erfaßbar. Da fortschreitende Photolysedauer in jedem Fall eine Verringerung von  $A_{\text{int}}(\text{NH}_4\text{N}_3)$  nach sich zieht, führt die Bestrahlung der Probe anscheinend zu einer Zersetzung des gebildeten Ammoniumazids. Gestützt wird diese Annahme durch den nach  $3 \text{NH}_4\text{N}_3 + h\nu \rightarrow 4 \text{NH}_3 + \text{N}_2$  beschriebenen Zerfall des Azids bei Bestrahlung mit Wellenlängen unterhalb von 300 nm [99].

Eine gute Anpassung an den Verlauf der Meßpunkte  $A_{\text{int}}(\text{NH}_4\text{N}_3)$  kann durch eine Funktion erreicht werden, welche sich aus der Kinetik einer Folgereaktion zweier irreversibler Reaktionen erster Ordnung ableiten läßt:



wobei  $k_1$  die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ist, welche die Bildung von  $\text{NH}_4\text{N}_3$  aus vier Molekülen  $\text{HN}_3$  beschreibt (vgl. Abschnitt 4.5.5.), und  $k_2$  die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion darstellt, welche den Zerfall des gebildeten Ammoniumazids in die Zersetzungsprodukte P beschreibt. Man kann schließlich das folgende Zeitgesetz ableiten:

$$A_t(\text{NH}_4\text{N}_3) = \frac{k_1 \cdot A_{\text{max}}(\text{NH}_4\text{N}_3)}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (4.5-2)$$

Aus der Anpassung der Kurven an die Meßpunkte lassen sich Werte für  $k_1$ ,  $k_2$  und  $A_{\text{max}}(\text{NH}_4\text{N}_3)$  ermitteln. Für letzteren Parameter werden Werte erhalten, die etwa ein Viertel der  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Absorptionen betragen, welche bei der gezielten Synthese des Azids in der Reaktion des Adsorbats mit gasförmigen Ammoniak beobachtet worden sind (siehe hierzu Kap. 4.4.). Die auf den Bedeckungsgrad von  $\text{NH}_4\text{N}_3$  (Berücksichtigung von  $A_{\text{max}}(\text{NH}_4\text{N}_3)$  aus der Reaktion des Adsorbats mit  $\text{NH}_3$ ) bezogenen Ergebnisse (vgl. Abschnitt 4.5.5 und Kapitel 4.4.) sind in Tabelle 4.5.1 zusammengestellt:

Tabelle 4.5.1: Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  der Bildung und Zersetzung des  $\text{NH}_4\text{N}_3$ 

Temperatur [K]	$k_1$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	$k_2$ [ $\text{min}^{-1}$ ]
100	$0,015 \pm 0,002$	$0,008 \pm 0,002$
89	$0,062 \pm 0,004$	$0,020 \pm 0,002$
78	$0,058 \pm 0,004$	$0,040 \pm 0,002$
25	$0,025 \pm 0,002$	$0,088 \pm 0,002$

Die Ergebnisse zum 100 K-Experiment sind der Vollständigkeit halber ebenfalls in Tab. 4.5.1 aufgeführt, obgleich sie nicht mit den bei den anderen Temperaturen erhaltenen Ergebnissen verglichen werden können. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  der Reaktion, welche die Bildung des Ammoniumazides aus den  $\text{HN}_3$ -Molekülen beschreibt, nimmt mit Senkung der Temperatur ab. Dies ist auch unmittelbar aus den Anfangssteigungen der Kurven ersichtlich; ist das Ausmaß der Bildung des Azids zu Beginn der Photoreaktion bei 89 und 78 K nahezu gleich, so scheint doch bei 25 K die Azidbildung deutlich gehemmt zu sein. Demgegenüber zeigt die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  der Reaktion, welche die Zersetzung des gebildeten Azids beschreibt, ein anderes Temperaturverhalten; von 89 nach 78 K verdoppelt sich der Wert von  $k_2$ ; bei 25 K ist  $k_2$  wiederum mehr als doppelt so groß wie bei 78 K. Eine Deutung dieses Verhaltens soll in Abschnitt 4.5.5. versucht werden.

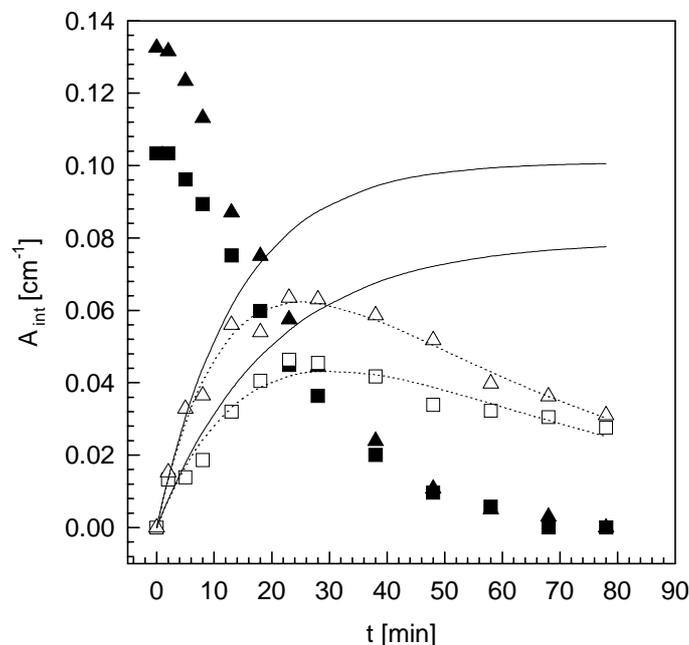


Abb. 4.5.7: Integrale Absorptionen der  $\text{HN}_3$ - und der  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Absorptionen bei 89 K.  
 Extrapolation auf maximale  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Bildung.  
 Durchgezogene Linie: Berechnung maximaler  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Absorption unter Vernachlässigung der Folgereaktion.  
 Gepunktete Linie: Anpassung der  $A(\text{NH}_4\text{N}_3)$  nach dem Zeitgesetz für eine Folgereaktion.

Aufgrund der sehr guten Anpassung der Meßwerte  $A(\text{NH}_4\text{N}_3)$  an die Kinetik einer Folgereaktion für 89 K ist die Ermittlung der aus der Photoreaktion maximal möglichen  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Bildung an der  $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche für diese Temperatur mit Hilfe der oben erhaltenen kinetischen Daten erfolgt und in Abb. 4.5.7 dargestellt. Aber auch die Berechnung der maximalen  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Bildung bei den Temperaturen 100 und 78 K liefert vergleichbare Resultate; nur für 25 K gelingt die Ermittlung nicht in befriedigendem Maße.

In Abb. 4.5.7 ist die Bildung von  $\text{NH}_4\text{N}_3$  an der  $\text{NaCl}(100)$ -Fläche bis zu einer Photolysezeit von  $t = 80$  min berechnet worden, wobei die Zersetzung des Azids außer Acht gelassen worden ist ( $k_2 = 0$ ). Man erhält für das Zeitgesetz:

$$A_t(\text{NH}_4\text{N}_3) = A_{\text{max}}(\text{NH}_4\text{N}_3) \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}). \quad (4.5-3)$$

Für  $A_{\text{max}}(\text{NH}_4\text{N}_3)$  werden Werte von 0,079 und 0,101  $\text{cm}^{-1}$  bei p- bzw. s-Polarisation erhalten. Vergleicht man die aus der gezielten  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Synthese erhaltenen integralen Absorptionen der  $\nu(\text{NNN})$ -Absorptionen mit den aus Abb. 4.5.7 ermittelten Werte für die maximale  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Absorption nach 100 %igem Umsatz unter Vernachlässigung der Folgereaktion, so kann man erkennen, daß bei der Photoreaktion im Vergleich zur gezielten Synthese maximal 25 % der  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Teilchen gebildet werden. Dies unterstützt den oben kurz aufgezeigten Mechanismus der bereits von Pimentel et al. bei der Photolyse von  $\text{HN}_3$  in inerten Matrizen beschriebenen Photoreaktion [185], wobei drei Moleküle  $\text{HN}_3$  ein  $\text{NH}_3$  bilden, welches mit einem vierten  $\text{HN}_3$ -Molekül zu einem Teilchen  $\text{NH}_4\text{N}_3$  reagiert. Zwischenprodukte und reaktive Intermediate konnten wahrscheinlich aufgrund ihrer geringen Konzentration während der Photoreaktion nicht IR-spektroskopisch identifiziert werden; daher sollen im folgenden Abschnitt Resultate aus massenspektroskopischen Untersuchungen vorgestellt werden, welche zusätzliche Hinweise auf den Mechanismus der Photoreaktion geben.

#### 4.5.3.2. Massenspektroskopische Befunde

Während der Photolyse von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bei 100 K wurden Massenspektren im Bereich  $m/e = 14 \dots 17$  aufgenommen; die erhaltenen, um den Hintergrund bereinigten Intensitäten für  $m/e = 14, 15, 16$  und  $17$  gegen die Photolysezeit sind in Abb. 4.5.8 dargestellt.

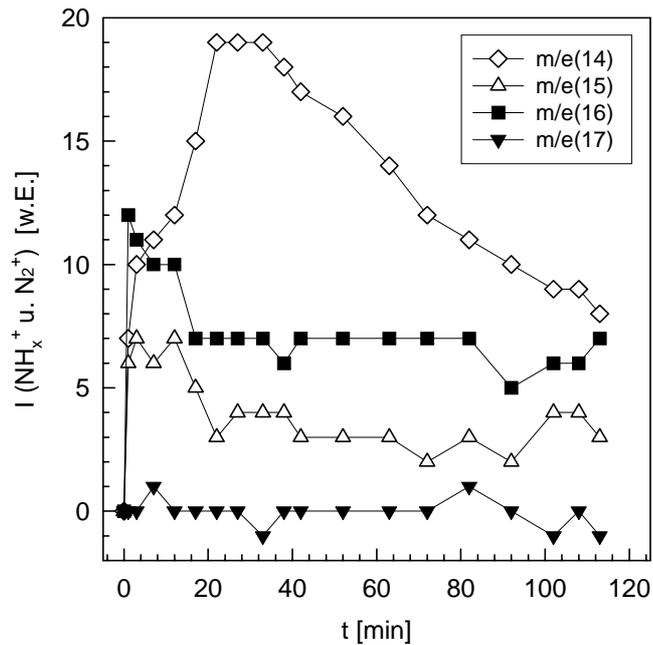


Abb. 4.5.8: Intensitäten der MS-Peaks  $m/e = 14, 15, 16$  und  $17$  während der Bestrahlung von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bei  $100\text{ K}$ .

**$m/e = 14$ :** Nach einem steilen Anstieg der Intensität wird ein Maximum durchlaufen. Es erfolgt ein linearer oder auch schwach exponentieller Abfall. Der Intensitätsverlauf weist eine auffallende Korrelation zum Verlauf der Meßpunkte  $A(\text{HN}_3)$  bei  $100\text{ K}$  auf: der Anstieg von  $I(m/e=14)$  entspricht der Induktionsperiode bis etwa  $t = 15\text{ min}$ , das Maximum entspricht dem steilsten Abfall von  $A(\text{HN}_3) = f(t)$  bei  $t = 30 - 40\text{ min}$  und das Abklingen der Intensität geht einher mit dem zum Ende der Photolyse geringerem Zerfall von  $\text{HN}_3$ .

Da  $m/e = 14$  der  $\text{N}_2^{2+}$ -Spezies entspricht, ein Signal bei  $m/e = 43$  fehlt und somit von der  $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche desorbierende  $\text{HN}_3$ -Moleküle während der Photolyse ausgeschlossen werden können, kann man aus dem Intensitätssignal des Massenspektrums direkt auf die Rate zerfallender  $\text{HN}_3$ -Moleküle schließen, vorausgesetzt das aus dem Primärschritt der Photolyse hervorgegangene  $\text{N}_2$  desorbiert unmittelbar nach Zerfall des  $\text{HN}_3$ -Moleküls. Infolgedessen ist der während der Photolyse am Ionisationsmanometer registrierte Druckanstieg, welcher erkennbar zum Signal des Massenspektrums bei  $m/e = 14$  korreliert, größtenteils auf von der Probenoberfläche desorbierende  $\text{N}_2$ -Moleküle zurückzuführen.

**$m/e = 15$ :** Nach starkem Anstieg ganz zu Beginn der Photolyse erfolgt ein deutlicher Abfall, der in etwa mit der Induktionszeit korreliert. Nach ca.  $20\text{ min}$  stellt sich eine konstante Intensität im Massenspektrum ein, welche an der Nachweisgrenze liegt und gerade noch quantitativ faßbar ist. Damit ist der Nachweis des sich bei der Photolyse des Adsorbats im

Primärschritt bildenden NH-Diradikals erbracht ( $\text{HN}_3 + h\nu \rightarrow \text{NH} + \text{N}_2$ ). Warum gerade zu Beginn der Photolyse, also während der Induktionszeit, mehr NH nachzuweisen ist als im späteren Verlauf, obgleich die Zerfallsrate von  $\text{HN}_3$  anfangs sehr gering ist, soll im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

**m/e = 16:** Der Intensitätsverlauf von  $m/e = 16$  ähnelt sehr dem von  $m/e = 15$ ; die Intensitäten sind allerdings etwas größer. Somit kann auf  $\text{NH}_2$ -Spezies geschlossen werden, welche sich während der Photoreaktion ( $\text{HN}_3 + \text{NH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{N}_3$ ) gebildet haben müssen.

**m/e = 17:** Ein Intensitätsanstieg für  $m/e = 17$  während der Photolyse ist nicht zu beobachten; obgleich sich Ammoniak-Moleküle in der Photoreaktion gebildet haben müssen, kann die Desorption von  $\text{NH}_3$  während der Photolyse massenspektroskopisch ausgeschlossen werden.

Abb. 4.5.9 zeigt den während der Photolyse beobachteten Druckanstieg  $\Delta p$  am Ionisationsmanometer und die aus Massenspektren erhaltenen Intensitäten bei  $m/e = 28$  in Abhängigkeit der Photolysezeit bei 89 K. Aufgrund der größeren Datenbasis sind die Meßpunkte weniger fehlerbehaftet als in obigem Versuch für  $m/e = 14, 15, 16$  und  $17$  (vgl. Abb. 4.5.8). Es zeigt sich, daß der während der Photolyse am Ionisationsmanometer registrierte Druckanstieg hauptsächlich auf von der Probenoberfläche desorbierende  $\text{N}_2$ -Moleküle zurückzuführen ist<sup>5</sup>; es ist eine gute Übereinstimmung zwischen den Verläufen  $m/e = 28$  und  $\Delta p_{\text{IM}}$  in Abhängigkeit der Photolysezeit zu beobachten. Somit kann aus dem  $m/e = 28$ -Signal des Massenspektrums zu Beginn der Photolyse direkt auf die Rate zerfallender  $\text{HN}_3$ -Moleküle geschlossen werden, vorausgesetzt das aus dem Primärschritt der Photolyse hervorgegangene bzw. das in der Photoreaktion gebildete  $\text{N}_2$  desorbiert unmittelbar nach seiner Entstehung. Im weiteren Verlauf der Photolyse kann aus dem  $m/e = 28$ -Signal nicht mehr unmittelbar die Rate zerfallender  $\text{HN}_3$ -Moleküle abgeleitet werden, da die Zersetzung des in der Photoreaktion gebildeten Ammoniumazids in nicht zu vernachlässigender Weise zum Signal beiträgt.

---

<sup>5</sup> Nicht nur aufgrund des Fehlens eines Signals bei  $m/e = 43$  kann die Desorption intakter  $\text{HN}_3$ -Moleküle während der Photolyse ausgeschlossen werden - sie tragen somit auch nicht zur Intensität des  $m/e=28$ -Signals bei, sondern auch aufgrund des nahezu 100 %igem Umsatzes der Photoreaktion. Wie oben aufgezeigt, sind vier  $\text{HN}_3$ -Moleküle nötig, damit in der Photoreaktion ein Teilchen  $\text{NH}_4\text{N}_3$  gebildet werden kann. Somit kann die Bedeckung der  $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche höchstens 25 % der bei der gezielten  $\text{NH}_4\text{N}_3\text{-NaCl}(100)$ -Synthese erhaltenen betragen. Genau dies ist aber für die maximale  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Bildung ermittelt worden. Daher müssen nahezu alle  $\text{HN}_3$ -Moleküle, welche einen photoinduzierten Zerfall erlitten haben, bzw. ihre Photofragmente an der Photoreaktion teilnehmen.

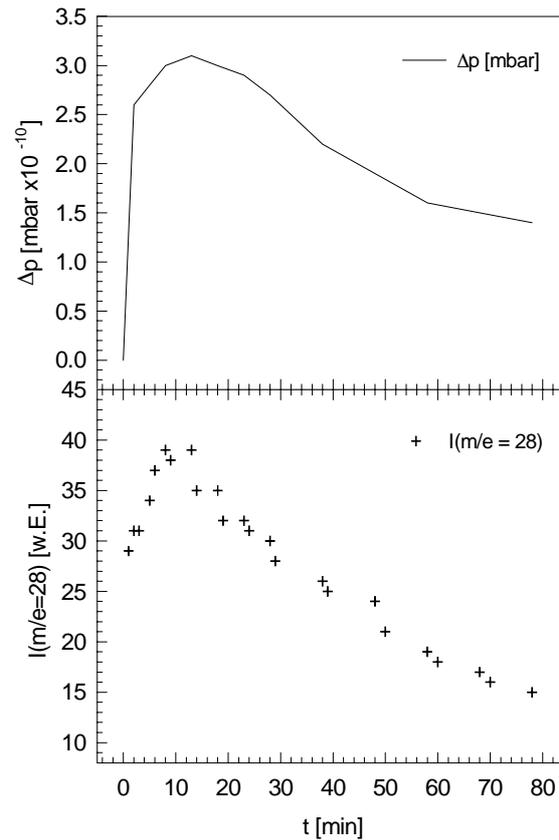


Abb. 4.5.9: Verlauf des Druckanstiegs  $\Delta p$  und der Intensität des MS-Peaks  $m/e = 28$  während der Bestrahlung von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bei 89 K.

Zu Beginn der Photolyse bis etwa  $t = 5$  min ist ein sehr starker Anstieg der Intensität, einhergehend mit einem starken Druckanstieg, zu verzeichnen. Der Verlauf von  $I(m/e=28)$  und  $\Delta p$  korreliert mit der "Induktionsperiode" der Meßpunkte  $A(\text{HN}_3)$  bei 89 K. Nach etwa  $t = 10$  min wird sowohl beim Druckanstieg als auch bei der Intensität ein Maximum durchlaufen; das Maximum entspricht dem steilsten Abfall von  $A(\text{HN}_3) = f(t)$  nach  $t = 10 - 15$  min und läßt auf die im Verlauf der Photolyse auftretende höchste Zerfallsrate der  $\text{HN}_3$ -Moleküle schließen. Anschließend erfolgt ein eher exponentieller Abfall der Intensität und des Druckanstiegs; das Abklingen der Intensität geht einher mit dem zum Ende der Photolyse geringeren Zerfall von  $\text{HN}_3$ . Daß bei Ende der Photolyse - alle  $\text{HN}_3$ -Moleküle sind dissoziiert - die Intensität nicht völlig auf Null zurückgeht und immer noch ein gegenüber dem Basisdruck leichter Druckanstieg zu verzeichnen ist, ist mit der fortdauernden photoinduzierten Zersetzung der  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Teilchen zu erklären.

## 4.5.4. Diskussion der Meßergebnisse

*Photodissoziation von  $\text{HN}_3$  - Erzeugung des NH-Diradikals.*

Der von verschiedenen Gruppen beschriebene Primärschritt der Photolyse des  $\text{HN}_3$ -Moleküls in der Gasphase hat die Dissoziation in  $\text{NH}$  und  $\text{N}_2$  zur Folge [23,181,183]; dagegen kommt dem Zerfall in  $\text{H}$  und  $\text{N}_3$  nur eine untergeordnete Rolle zu [201,202]. Da das  $\text{HN}_3$ -Molekül im elektronischen Grundzustand einen Singulett-Zustand einnimmt, ist der direkte Zerfall in Triplett-Zustände des  $\text{NH}$ -Diradikals spinverboten (siehe Abb. 4.5.1). Die nach Rohrer et al. [203] für Photolysewellenlängen oberhalb von 200 nm relevanten Zerfallskanäle für die im experimentellen Teil dieses Kapitels beschriebenen Prozesse sind in Tabelle 4.5.2 zusammengestellt; es sind nur die spinerlaubten Primärprozesse aufgeführt.

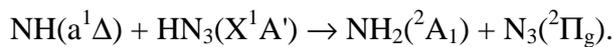
Tabelle 4.5.2: Primärprozesse in Abhängigkeit der Anregungsenergie nach Rohrer et al. [203].

	Zerfallsprodukte	Dissoziationsenergie [ $\text{cm}^{-1}$ ] bzw. Photolysewellenlänge [nm]
$\text{HN}_3 + h\nu \rightarrow$	$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{NH}(\text{a}^1\Delta)$	16590 bzw. 603
	$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{NH}(\text{b}^1\Sigma^+)$	25240 bzw. 396
	$\text{N}_3(\text{X}^2\Sigma_g^+) + \text{H}(\text{S})$	31060 bzw. 322
	$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{NH}(\text{c}^1\Pi)$	47350 bzw. 211

Sofern Photolysewellenlängen unterhalb von 200 nm ausgeschlossen werden, wird von verschiedenen Gruppen  $\text{NH}(\text{a}^1\Delta)$  als Hauptprodukt des photoinduzierten Zerfalls des  $\text{HN}_3$ -Moleküls gefunden - aus der Photolyse mit kleiner Ausbeute hervorgegangene, energetisch höherliegende Zustände weisen eine sehr geringe Lebensdauer auf und relaxieren sehr schnell zum  $(\text{a}^1\Delta)$ -Zustand [24,184]; demgegenüber ist für das  $\text{NH}(\text{a}^1\Delta)$  mit nahezu 2 s eine recht lange Lebensdauer gefunden worden [204]. Die in der Literatur in Abhängigkeit der eingestrahlten Photolysewellenlänge beschriebenen angeregten Rotations- und Vibrationszustände des  $\text{NH}(\text{a})$  können aufgrund der an der Oberfläche vorhandenen, vielfältigen Relaxationskanäle nicht in die folgenden Betrachtungen, die den Mechanismus der Photoreaktion betreffen, eingeschlossen werden. Zu bedenken ist jedoch, daß nach laserinduzierter Photodissoziation von  $\text{HN}_3$  bei 266 nm das  $\text{NH}(\text{a})$  zwar zu mehr als 99,8 % im Schwingungsgrundzustand gebildet wird, die Besetzung der Rotationszustände allerdings nach der einer Rotationstemperatur  $T_{\text{rot}} = 1207 \text{ K}$  entsprechenden Boltzmann-Verteilung erfolgt [24]. Sollte auch im Primärprozeß der Photoreaktion des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  das  $\text{NH}$ -Diradikal mit

hinreichender Rotationsenergie freigesetzt werden und die nachfolgende Löschreaktion des  $\text{NH}(a)$  im Vergleich zu einer Rotationsperiode relativ langsam erfolgen, so ginge jegliche Information über die Orientierung des adsorbierten  $\text{NH}$  verloren. Im weiteren Verlauf der Diskussion wird jedoch angenommen, daß unter Berücksichtigung der experimentellen Bedingungen das durch photoinduzierten Zerfall des  $\text{HN}_3$  entstandene  $\text{NH}(a)$  keine angeregten Schwingungs- und Rotationszustände aufweist.

Die nach Gl. 4.5-5 (s.u.) erfolgende Reaktion des  $\text{NH}$  mit einem weiteren  $\text{HN}_3$ -Molekül stellt den wichtigsten, eben angesprochenen Löschkanal für  $\text{NH}(a^1\Delta)$  dar [24,185,191]:



Dieser Löschkanal für das  $\text{NH}(a)$  leitet die radikalisch ablaufende Photoreaktion ein, in deren Verlauf Ammoniak gebildet wird und an anderen Ende die Bildung von Ammoniumazid steht, welches experimentell nachgewiesen werden konnte (vgl. Gl. 4.5-4 bis 9). Ein einfacher Mechanismus für die durch den photoinduzierten Zerfall des  $\text{HN}_3$  eingeleitete Reaktion ist von Thrush [181] für die Gasphase und von Pimentel et al. [186] für matrixisoliertes  $\text{HN}_3$  entwickelt worden und soll im folgenden auf die an der  $\text{NaCl}$ -Oberfläche ablaufende Photoreaktion übertragen werden:



Als Bilanz der Reaktionsschritte 4.5-4 bis 8 ergibt sich für die Nettoreaktion die Bildung von einem  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Teilchen aus vier  $\text{HN}_3$ -Molekülen. Es werden von verschiedenen Autoren noch weitere, in der Matrix ablaufende Reaktionen diskutiert [186,188], welche aber hier nicht Gegenstand weiterer Erörterung sein sollen, da aufgrund der vorliegenden experimentellen Befunde davon ausgegangen werden kann, daß sie bei der Photolyse des Adsorbats keine große Rolle spielen.

*Zusammenfassung der experimentellen Befunde.*

Anhand der massenspektroskopischen Ergebnisse kann die photoinduzierte Desorption intakter  $\text{HN}_3$ -Moleküle ausgeschlossen werden. Ferner konnte der Nachweis der Bildung reaktiver Intermediate  $\text{NH}_x$  ( $x = 1,2$ ) während der Photolyse erbracht werden; in sehr geringem Umfang muß es während der Photoreaktion zur Desorption von  $\text{NH}$  und  $\text{NH}_2$ -Spezies kommen. Das Ausmaß der Desorption von  $\text{NH}_x$  scheint aber bezüglich des Umsatzes der Reaktion zu  $\text{NH}_4\text{N}_3$  nicht sonderlich ins Gewicht zu fallen. Der massenspektroskopische Nachweis von  $\text{NH}_3$  gelang nicht. Somit findet eine signifikante Desorption dieser Spezies von der Oberfläche nicht statt. Im Verlauf der Photoreaktion muß sich allerdings Ammoniak gebildet haben, ansonsten wäre kein Ammoniumazid an der  $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche gebildet worden. Die Photoreaktion setzt  $\text{N}_2$ -Moleküle frei, welche von der Oberfläche desorbieren und anhand des entsprechenden Signals im Massenspektrum nachgewiesen werden konnten. Der während der Photolyse registrierte Druckanstieg in der UHV-Kammer ist nahezu ausschließlich auf die desorbierenden  $\text{N}_2$ -Teilchen zurückzuführen. Druckanstieg und Intensitätssignal  $I(m/e=28)$  sind desweiteren offensichtlich mit der Zerfallsrate der  $\text{HN}_3$ -Moleküle korreliert; so findet man den stärksten Abfall der integralen Intensität der  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  verbunden mit der maximalen Intensität für  $m/e = 28$  und dem größten Druckanstieg im Rezipienten. Dabei tritt die stärkste Zerfallsrate bei den drei höheren Temperaturen nicht zu Beginn der Photolyse auf, sondern erst nach einer "Induktionszeit". Die Existenz einer Induktionsperiode zu Beginn der Photoreaktion ist ein Hinweis auf eine radikalische Kettenreaktion: es müssen erst durch den im Vergleich zur Kettenreaktion (vgl. Gl. 4.5-4 bis 8) langsam erfolgenden photoinduzierten Zerfall der  $\text{HN}_3$ -Moleküle reaktive Spezies  $\text{NH}(a)$  erzeugt werden, welche dann die Kettenreaktion starten.

Bei Auftragung des Logarithmus des Bedeckungsgrades  $\ln(\Theta)$  gegen die Photolysezeit, wie in Abb. 4.5.10 geschehen, ist für 100 und 89 K, bevor ein exponentieller Abfall erfolgt, eine ausgeprägte Induktionsperiode zu erkennen; mit Temperaturerniedrigung scheint sich ihre Dauer zu verringern - so ist die Induktionszeit bei 78 K kaum noch ausgeprägt, die Zeit bis zum restlosen Zerfall aller  $\text{HN}_3$ -Moleküle ist allerdings dem 89 K-Experiment vergleichbar. Die Abweichung der Meßwerte für p- und s-Polarisation jeweils gegen Ende der Photolyse ist auf einen größer werdenden Fehler bei der Integration der Spektren zurückzuführen.

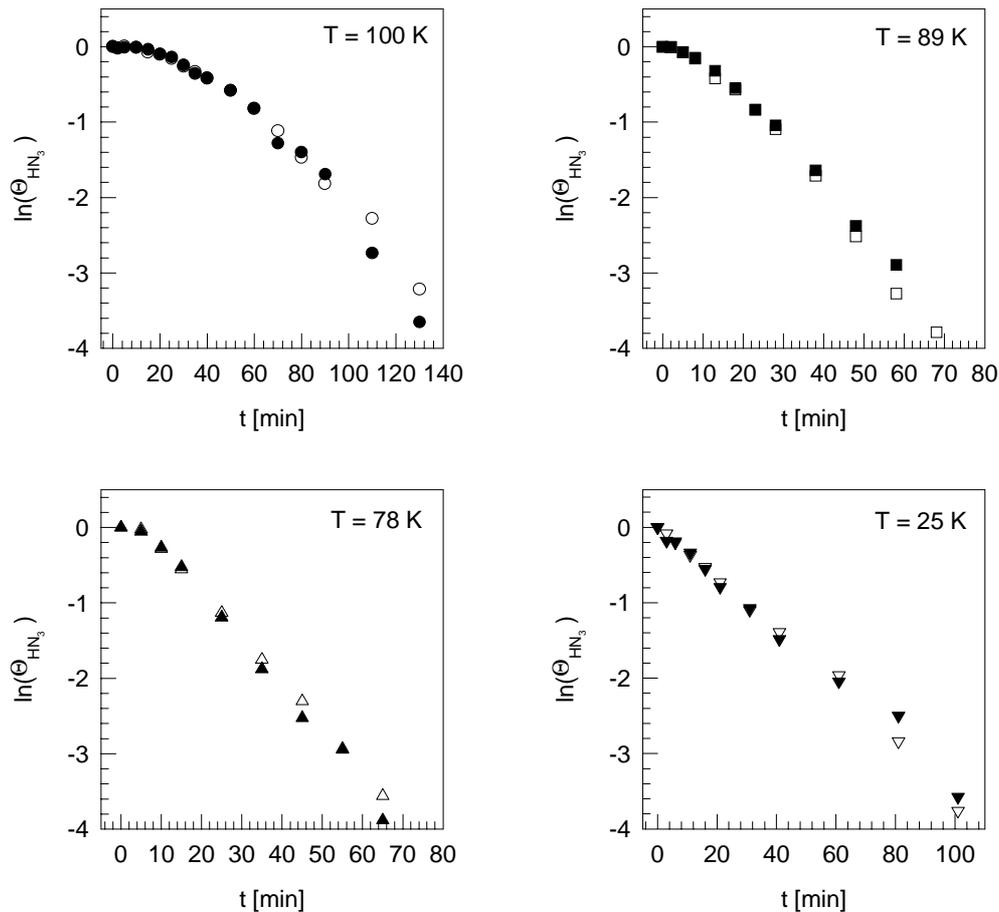


Abb. 4.5.10: Auftragung des Logarithmus des Bedeckungsgrades von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$   $\ln(\Theta_{\text{HN}_3})$  gegen die Photolysezeit für  $T = 100, 89, 78$  und  $25$ .  
 Geschlossene Symbole: p-Polarisation  
 Offene Symbole: s-Polarisation

Bei  $25$  K ist eine Induktionsperiode schließlich nicht mehr zu beobachten, der  $\text{HN}_3$ -Zerfall erfolgt deutlich langsamer als bei den beiden höheren Temperaturen; somit sollte sich der Temperatureinfluß auf einzelne Reaktionsschritte des komplexen Photoreaktionsmechanismus unterschiedlich auswirken, wobei der Primärschritt der Photoreaktion nur wenig von der Temperatur abhängig sein dürfte. Die Beobachtung der deutlich geringeren  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Bildung ist ein klarer Hinweis auf die bei  $25$  K langsamer bzw. nur mit kleinerem Umsatz ablaufende Photoreaktion; der  $\text{HN}_3$ -Zerfall erscheint nach einem Zeitgesetz erster Ordnung.

#### *Diskussion des Reaktionsmechanismus.*

Im wenig temperaturabhängigen Primärprozeß der Photolyse des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  werden bei zeitlicher Konstanz des Photonenstroms durch Zerfall von  $\text{HN}_3$  das reaktive  $\text{NH}(a^1\Delta)$  gebildet und  $\text{N}_2$  mit hinreichender Translationsenergie erzeugt, so daß es zur Desorption dieser Spezies kommt (Gl. 4.5-4). Bei den sich anschließenden schnelleren

Folgereaktionen hat jedes in  $\text{NH}(a)$  zerfallene  $\text{HN}_3$  den Verbrauch dreier weiterer  $\text{HN}_3$ -Moleküle zur Folge - die in den Gln. 4.5-5, 6 und 7 aufgezeigten Reaktionen laufen unter Vernachlässigung der Rückreaktion so schnell ab, daß die reaktiven Intermediate  $\text{NH}_x$  ( $x = 1,2,3$ ) keine Möglichkeit zur Desorption von der Oberfläche erhalten. Hieraus läßt sich die Zerfallsrate von  $\text{HN}_3$ , die zeitliche Abhängigkeit des Bedeckungsgrades, ableiten:

$$\frac{d\Theta_{\text{HN}_3}}{dt} = -k_1 \cdot \Theta_{\text{HN}_3} - k_2 \cdot \Theta_{\text{HN}_3} \cdot \Theta_{\text{NH}} - k_3 \cdot \Theta_{\text{HN}_3} \cdot \Theta_{\text{NH}_2} - k_4 \cdot \Theta_{\text{HN}_3} \cdot \Theta_{\text{NH}_3}, \quad (4.5-10)$$

wobei aufgrund der zeitlichen Konstanz des Photonenstroms  $k'_1 \cdot I_{\text{photo}} = k_1$  ist.

Für die Bildungsrate der reaktiven Intermediate ergibt sich:

$$\frac{d\Theta_{\text{NH}}}{dt} = k_1 \cdot \Theta_{\text{HN}_3} - k_2 \cdot \Theta_{\text{HN}_3} \cdot \Theta_{\text{NH}} \quad (4.5-11)$$

$$\frac{d\Theta_{\text{NH}_2}}{dt} = k_2 \cdot \Theta_{\text{HN}_3} \cdot \Theta_{\text{NH}} - k_3 \cdot \Theta_{\text{HN}_3} \cdot \Theta_{\text{NH}_2} \quad (4.5-12)$$

$$\frac{d\Theta_{\text{NH}_3}}{dt} = k_3 \cdot \Theta_{\text{HN}_3} \cdot \Theta_{\text{NH}_2} - k_4 \cdot \Theta_{\text{HN}_3} \cdot \Theta_{\text{NH}_3} \quad (4.5-13)$$

Da die reaktiven Zwischenprodukte  $\text{NH}_x$  gleich nach ihrer Bildung verbraucht werden, sollte die zeitliche Änderung ihrer Oberflächenkonzentration konstant sein:

$$\frac{d\Theta_{\text{NH}_x}}{dt} = 0 \text{ mit } x = 1, 2 \text{ und } 3. \quad (4.5-14)$$

Bei Anwendung des Prinzips der Quasistationarität lassen sich ihre Oberflächenkonzentrationen über die Geschwindigkeitskonstanten ausdrücken:

$$\Theta_{\text{NH}} = \frac{k_1}{k_2} \quad \Theta_{\text{NH}_2} = \frac{k_1}{k_3} \quad \Theta_{\text{NH}_3} = \frac{k_1}{k_4} \quad (4.5-15)$$

Hiermit ergeben sich nun sowohl für den Zerfall von  $\text{HN}_3$  als auch für die Bildung von  $\text{NH}_4\text{N}_3$  unter Vernachlässigung des photoinduzierten Zerfalls des Azids Geschwindigkeitsgesetze erster Ordnung:

$$\frac{d\Theta_{\text{HN}_3}}{dt} = -4 \cdot k_1 \cdot \Theta_{\text{HN}_3} \text{ und} \quad (4.5-16)$$

$$\frac{d\Theta_{\text{NH}_4\text{N}_3}}{dt} = k_4 \cdot \Theta_{\text{HN}_3} \cdot \Theta_{\text{NH}_3} = k_1 \cdot \Theta_{\text{HN}_3} \quad (4.5-17)$$

Mit Hilfe der Gln. 4.5-16 und 17 lassen sich die experimentellen Befunde des 25 K-Experiments diskutieren. Bereits Paszkiewicz hat in einem ersten Photolyseexperiment für den zeitlichen Verlauf der integralen Absorptionen  $\text{HN}_3$  und  $\text{NH}_4\text{N}_3$  ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung gefunden [21]; für ein anderes Experiment beschreibt er einen

linearen Abfall bzw. konstanten Zuwachs. Daß die Abnahme der  $\text{HN}_3$ -Bedeckung im Verlauf der Photolyse des Adsorbats womöglich nur pseudo-erster Ordnung erscheint, zeigt der Vergleich mit den bei höheren Temperaturen durchgeführten Experimenten. So sind bei 25 K möglicherweise Reaktionschritte soweit verlangsamt, daß der nach erster Ordnung erfolgende photoinduzierte Zerfall der  $\text{HN}_3$ -Moleküle maßgeblich das Zeitgesetz bestimmt. Prozesse, bei denen Teilchen an der Oberfläche einen Platzwechsel zu einem Reaktionspartner ausführen müssen, können bei tieferer Temperatur zum Erliegen kommen. Eine Unterstützung erfährt diese Annahme durch die bei 25 K langsamer stattfindende und geringer ausfallende  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Bildung (vgl. hierzu auch das in Kap. 4.6. beschriebene Experiment zur Photolyse des Koadsorbats  $\text{CO-HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bei 13 K).

Das in den Gln. 4.5-10 bis 17 vorgestellte Modell erklärt nicht die bei höheren Temperaturen beobachtete Induktionsperiode. Möglicherweise kann dieser experimentelle Befund durch die für die Spezies  $\text{NH}_x$  ( $x = 1,2$ ) festgestellte erhöhte Desorptionsrate während der Induktionsperiode erklärt werden; erst nachdem eine gewisse Anzahl reaktiver Spezies an der Oberfläche vorhanden ist, kommt die Photoreaktion in Gang, wobei nun die Desorption der Intermediate nur noch in geringerem Ausmaß stattfindet. Auf jeden Fall ergibt sich aus dem Auftreten der Induktionsperiode ein Hinweis auf einen im Vergleich zur photoinduzierten Zersetzung des Adsorbats bei  $T > 25$  K schneller ablaufenden radikalischen Photoreaktion.

Ferner ist nicht auszuschließen, daß einige Annahmen bei der Ableitung der Zeitgesetze nicht zutreffen oder auch wesentliche Reaktionschritte in den Gln. 4.5-4 bis 8 nicht erfaßt wurden. So ist Gl. 4.5-8 nur ein möglicher Vorschlag für das Schicksal des  $\text{N}_3$ -Radikals; es ist sehr wohl vorstellbar, daß diese Spezies in den Ablauf der Photoreaktion eingreift, Seitenketten oder auch Nebenprodukte können gebildet werden. Die Beobachtung einer scharfen und unter den Photolysebedingungen stabilen Absorption bei  $2053\text{ cm}^{-1}$  kann allerdings als die Bildung von  $\text{NaN}_3$  gedeutet werden. Charge-transfer-Prozesse vom Substrat zum  $\text{N}_3$ -Radikal mögen während der Photolyse zur Reduktion und zur Bildung von  $\text{NaN}_3$  führen.

Im Zusammenhang mit der Diskussion des Reaktionsmechanismus soll mit Hilfe der Abb. 4.5.11 noch ein Vorschlag für die Löschreaktion des  $\text{NH}(a)$  erfolgen <sup>6</sup>. Für die in Gl. 4.5-5 aufgezeigte Reaktion sind zwei Abläufe denkbar, wobei der Orientierung der adsorbierten Moleküle vermutlich eine wichtige Rolle beim Ablauf der Photoreaktion zukommt.

---

<sup>6</sup> Der übersichtlicheren Darstellung halber ist in Abb. 4.5.11 die Orientierung der über die H-Brücke verbundenen  $\text{HN}_3$ -Spezies nicht genau wiedergegeben, sondern in die Seitenebene projiziert.

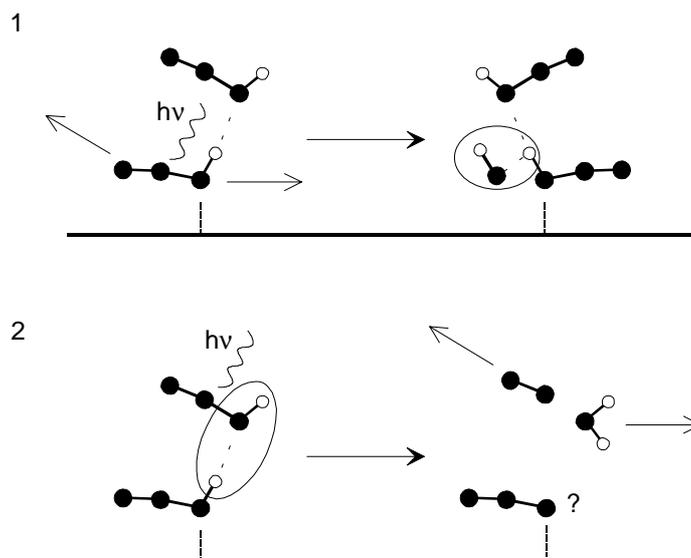


Abb. 4.5.11: Vorschlag für den Mechanismus der nach Gl. 4.5-5 erfolgenden Löschreaktion des  $\text{NH(a)}$ .

Beim Ablauf 1 zerfällt die parallel zur Oberfläche orientierte  $\text{HN}_3$ -Spezies und setzt ein  $\text{NH}$  mit einer Translationsbewegung parallel zur Substratoberfläche frei. Das andere Photofragment  $\text{N}_2$  erhält einen von der Oberfläche weg gerichteten Impuls und desorbiert. Die Wahrscheinlichkeit, daß das elektronisch und translatorisch angeregte  $\text{NH}$  mit einer Lebensdauer von etwa 2 s auf ein intaktes  $\text{HN}_3$  trifft und durch H-Abstraktion die Reaktion zu  $\text{NH}_2$  erfolgt, ist wesentlich größer als die ungehinderte Desorption des  $\text{NH}$ . Das vormals über eine H-Brücke verknüpfte  $\text{HN}_3$ -Molekül desorbiert nicht, sondern bleibt im Adsorptionspotential des Substrats gefangen und trägt nun zur Untergrundabsorption im Bereich von  $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$  bei.

Bei einem 2. denkbaren Verlauf der Löschreaktion kommt es bei der H-verbrückten  $\text{HN}_3$ -Spezies zur Dissoziation; dabei erfolgt die Desorption des  $\text{N}_2$ -Fragmentes, während das  $\text{NH}$ -Fragment eine Bindung mit dem H der Wasserstoffbrücke knüpft. Das verbleibende  $\text{N}_3$  der vormals parallel zur Oberfläche orientierten Spezies folgt vermutlich der nach Gl. 4.5-8 vorgeschlagenen Reaktion; außerdem wäre auch eine durch einen charge-transfer-Prozeß erfolgte Reduktion zu  $\text{N}_3^-$  denkbar, wobei es zur Bildung von  $\text{NaN}_3$  kommen kann. Freie Beweglichkeit der reaktiven Zwischenstufen vorausgesetzt, kommt es schließlich über weitere H-Abstraktionen zur Bildung von  $\text{NH}_3$ , das durch Protonentransfer in einer Säure-Base-Reaktion mit einem intakten  $\text{HN}_3$  ionisches Ammoniumazid bildet<sup>7</sup>.

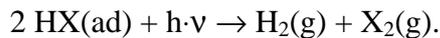
<sup>7</sup> siehe hierzu auch die in Kap. 4.4. diskutierte, gezielte Synthese von  $\text{NH}_4\text{N}_3\text{-NaCl}(100)$  in der Reaktion von gasförmigem  $\text{NH}_3$  mit  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$

Der statistische Zerfall der  $\text{HN}_3$ -Moleküle und die oben beschriebene nachfolgende Löschreaktion zu Beginn der Photolyse tragen maßgeblich zum schnellen Zusammenbruch der hochgeordneten Adsorbatstruktur bei.

Da gasförmige Intermediate, welche eine Rolle bei der oben beschriebenen photoinduzierten Reaktion von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  spielen könnten, ausgeschlossen werden können, läßt sich die Reaktion der Terminologie von Polanyi folgend als Photoreaktion PRXN klassifizieren (siehe Abschnitt 4.5.1.). Hierbei reagiert das Photofragment eines adsorbierten Moleküls mit einem koadsorbierten, nicht photodissoziiertem Molekül der gleichen oder auch anderer Art. Als Beispiel der an einer Isolatorfläche beobachteten Photoreaktion sei das gut untersuchte System  $\text{HBr-LiF}(100)$  genannt [174,179]. Im Falle inelastischer Stöße eines Photofragments kann es zu Austauschprozessen kommen:



Bei höheren Bedeckungen werden für das Adsorbat  $\text{HX-LiF}(100)$  ( $\text{X} = \text{Br,Cl}$ ) bimolekulare Reaktionen diskutiert:



In jedem Fall erfolgt die Diskussion des Mechanismus der Photoreaktion im Zusammenhang mit der Adsorbatstruktur, welche im entscheidenden Maße einen Reaktionkanal vorgibt bzw. plausibel erscheinende Reaktionen aufgrund der Anordnung der Moleküle im Adsorbat nicht ermöglicht. Die experimentellen Befunde im Falle der Photoreaktion von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  lassen sich nur dadurch erklären, daß die reaktiven Intermediate mit einer Vorzugsrichtung parallel zur Oberfläche gebildet werden (vgl. Abb. 4.5.11); diese Richtung erhalten sie aufgrund der Vorgabe seitens der Adsorbatgeometrie. Somit genügt die in diesem Abschnitt diskutierte Photoreaktion Polanyis SAP-Konzept ebenfalls bezüglich des Einflusses der Adsorbatstruktur. Weitere Untersuchungen, wie winkelaufgelöste Flugzeitmassenspektren oder in Abhängigkeit der eingestrahnten Wellenlänge ausgelöste Photoreaktionen sind vorstellbar, welche zusätzliche Informationen über den Mechanismus der Reaktion im Kontext des SAP-Konzepts geben dürften.

#### *Kinetik der Ammoniumazid-Bildung.*

Zum Schluß dieses Abschnitts sei noch kurz auf die Kinetik der Ammoniumazid-Bildung eingegangen. Der Verlauf der Meßpunkte  $A(\text{NH}_4\text{N}_3)$  ließ sich für alle Temperaturen nach der Kinetik einer Folgereaktion zweier irreversibler Reaktionen erster Ordnung beschreiben. Dem

oben entwickelten Modell folgend, kann die Bildung des Azids nach Gl. 4.5-17 beschrieben werden. Bei Berücksichtigung des experimentell festgestellten photoinduzierten Zerfalls des Azids, welcher exponentiell erfolgt, erhält man schließlich das Zeitgesetz nach Gl. 4.5-2. Aus der Anpassung des in Gl. 4.5-2 beschriebenen Zeitgesetzes an die Meßwerte konnten die in Tabelle 4.5.1 zusammengefaßten Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden. Mit Hilfe der in Abb. 4.5.12 gezeigten Arrhenius-Auftragung  $\ln(k_1) = f(1/T)$  läßt sich die Aktivierungsenergie der entsprechenden Reaktion bestimmen. So erhält man für die Aktivierungsenergie der  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Bildung  $E_A = (3,8 \pm 0,5) \text{ kJ/mol}$  und einen Frequenzfaktor von  $A = (0,0015 \pm 0,0001) \text{ 1/s}$ .

Eine entsprechende Auftragung für  $k_2$  liefert eine (scheinbare) positive Aktivierungsenergie für den Zerfall des Ammoniumazids. Hieraus läßt sich schließen, daß  $k_2$  eine zusammengesetzte Größe und Ausdruck eines komplexeren Reaktionsgeschehens ist. So mag in  $k_2$  das bei tieferen Temperaturen beobachtete geringere Ausmaß der  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Bildung mit eingehen, was nicht in einer entsprechenden Reaktionsgleichung berücksichtigt worden ist.

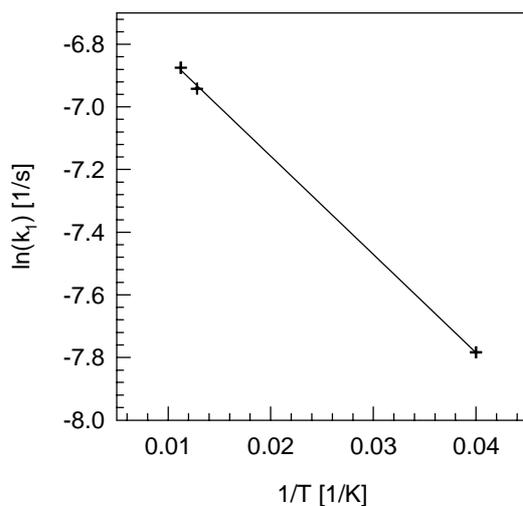


Abb. 4.5.12: Ermittlung der Aktivierungsenergie für die  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Bildung mit Hilfe einer Arrhenius-Auftragung  $\ln(k_1) = f(1/T)$ .

Der erhaltene Wert von knapp 4 kJ/mol liegt in der Größe der für Oberflächendifusionen an  $\text{NaCl}(100)$  festgestellten Energiebarrieren verschiedener Moleküle. So ist für  $\text{HN}_3$  eine Migrationsbarriere von 4,54 kJ/mol [21] und für  $\text{CO}_2$  ein Betrag von 3,53 kJ/mol [63] gefunden worden. Dies legt die Vermutung nahe, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Bildung diffusionskontrolliert ist. Eine oder mehrere der Gleichungen 4.5-5 bis 7 sollten einer Diffusionskontrolle unterliegen; denn nicht die vermutlich schnell ablaufende H-Abstraktion

bzw. Säure-Base-Reaktion ist geschwindigkeitsbestimmend, sondern die Bewegung der  $\text{NH}_x$ -Teilchen zu noch unzersetztem  $\text{HN}_3$ . Wenn H-Abstraktionen und Oberflächendifusionen von  $\text{NH}_x$  bei der Ableitung des Zeitgesetzes eine entscheidende Rolle zukommt, so sollte aus der noch durchzuführenden Photolyse des Adsorbats  $\text{DN}_3\text{-NaCl}(100)$  bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich mit den hier präsentierten Ergebnissen weitere, wichtige Hinweise über den Ablauf der Reaktionschritte erhalten werden können.

## 4.6. Zur Koadsorption von CO an $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$

### 4.6.1. Einleitung

Photoinduzierte Reaktionen von  $\text{HN}_3$  mit unterschiedlichen Reaktionspartnern wurden bereits vielfach in der Gasphase und auch reaktiven Matrizen erforscht; Beispiele von Reaktionen des  $\text{HN}_3$  mit CO und NO sind in den Veröffentlichungen [23,188,191,205,206] aufgeführt; bei der Produktanalyse dieser Reaktionen wurden HNCO und  $\text{N}_2\text{O}$  gefunden. Da schon eine recht gute Vorstellung von der Adsorbatstruktur und Reaktivität des Systems  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  besteht (vgl. Kapitel 4.3. und 4.5.), kann hierauf aufbauend die Photochemie von Systeme wie CO- bzw. NO- $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$ , welche möglicherweise geordnete Strukturen bei der Anlagerung von CO oder auch NO an Monolage die  $\text{HN}_3$  ausbilden, unter Polanyis SAP-Konzept verstanden werden [179,207].

Daher war Zielsetzung dieses Kapitels zu erforschen, ob das System CO- $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  eine geordnete Phase ausbildet und inwiefern es den Ansprüchen genügt, welche Polanyis SAP-Konzept an Adsorptionssysteme stellt. Dazu wurde die Adsorption von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  bzw.  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  an der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  systematisch bezüglich Bedeckung und Temperaturverhalten untersucht und eine Photolyse dieses Systems durchgeführt; für die Photolyse wurde das  $^{13}\text{CO}$  verwandt, da die Absorption dieses Isotops, im Gegensatz zum  $^{12}\text{CO}$ , deutlich außerhalb des Bereichs der Monolagenbanden der  $\nu_2$  liegt. Ein echtes Koadsorbat, d.h. die Ausbildung einer gleichzeitig an die Substratoberfläche gebundenen Schicht statistisch verteilter CO- und  $\text{HN}_3$ -Moleküle, ist in Anbetracht des ausgeprägten Inselwachstums der Monolage  $\text{HN}_3$  nicht zu verwirklichen (siehe Kap. 4.2.); außerdem ist das Auftreten von Verdrängungsadsorption aufgrund der stark unterschiedlichen Adsorptionswärmen von CO-NaCl (17 kJ/mol [96]) und  $\text{HN}_3\text{-NaCl}$  (ca. 44 kJ/mol) sehr wahrscheinlich. Dieses Phänomen wurde z.B. von Stahmer für das System CO- $\text{CO}_2$  beobachtet, wobei das CO vom stärker im Adsorbat an die Substratoberfläche gebundenen  $\text{CO}_2$  sehr schnell aus der Monolage verdrängt wird [96]. Daher soll in diesem Kapitel unter dem Koadsorbat CO- $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  die Adsorption von CO an der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  verstanden und demnach ein Zwei-Schichten-System charakterisiert werden.

#### 4.6.2. Experimentelles

Die Präparation des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  ist in vorherigen Kapiteln beschrieben worden (vgl. Kap. 4.1. und 4.2.); daher sei nur noch kurz auf Wesentliches eingegangen. Die Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  wird an beiden Kristallseiten durch integrale Dosierung (vgl. Kap. 4.1.) bei 120 K erzeugt. Die Kühlung der Probe geschieht mit Hilfe eines mit LN2 betriebenen Badkryostaten für den Bereich bis 77 K; für den Bereich bis 13 K wird der Kryostat im Durchfluß betrieben, wobei He als Kühlmittel dient. Belegungskontrolle erfolgt durch die Aufnahme von IR-Spektrenpaaren bei p- und s-polarisiertem Licht mit einem Einfallswinkel des IR-Lichtes von  $50^\circ$  bezüglich der Oberflächennormalen der Probe. Als instrumentelle Auflösung werden  $0,2\text{ cm}^{-1}$  (Adsorption von  $^{13}\text{CO}$ ) und  $0,3\text{ cm}^{-1}$  (Adsorption von  $^{12}\text{CO}$ ) gewählt; die Messung der Spektren erfolgt mit einem LN2-gekühlten InSb-Detektor. Anschließend werden die Spektren mit Zerofilling-Faktor 2 und 4-Term-Blackman-Harris-Apodisation berechnet.

Nach Generierung der Monolage wird die  $\text{HN}_3$ -Gasdosierung gestoppt und die Probe auf  $T < 40\text{ K}$  eingekühlt. Anschließend werden während und nach der CO-Gaszugabe IR-Spektren aufgenommen. Für den Fall der Koadsorption von  $^{12}\text{CO}$  erfolgt die Gaszugabe bei einer Proben temperatur von 28 K und einem CO-Druck von etwa  $4 \cdot 10^{-8}$  mbar, welcher deutlich unterhalb des für die CO-Kondensation erforderlichen Sättigungsdampfdruckes liegt. Druckerhöhung auf  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar führt zu keiner signifikanten spektralen Veränderung. Nach Ausbildung einer konstanten (Ko-)Adsorbatphase wird die CO-Gaszugabe gestoppt und die Probe auf 13 K eingekühlt. Für den Fall der Koadsorption von  $^{13}\text{CO}$  erfolgt die Gaszugabe bei  $T = 35\text{ K}$  im  $10^{-8}$  mbar-Bereich; im Verlauf der CO-Dosierung wird die Proben temperatur sukzessive gesenkt.

#### 4.6.3. IR-Spektren des Koadsorptionssystems $^{12}\text{CO-HN}_3\text{-NaCl}(100)$ im Bereich der $\nu_1$ und der $\nu_2$

In Abb. 4.6.1 sind bei 31 K, d.h. vor CO-Zugabe, die scharfen Multipllett-Absorptionen von  $\text{HN}_3$  im Bereich der  $\nu_2$  zu erkennen, welche die Ausbildung einer gut geordneten Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  anzeigen (vgl. Kap. 4.3.); im Bereich der  $\nu_1$  ist die beginnende Aufspaltung der Bandenpaare zu beobachten (vgl. Kap. 4.2.).

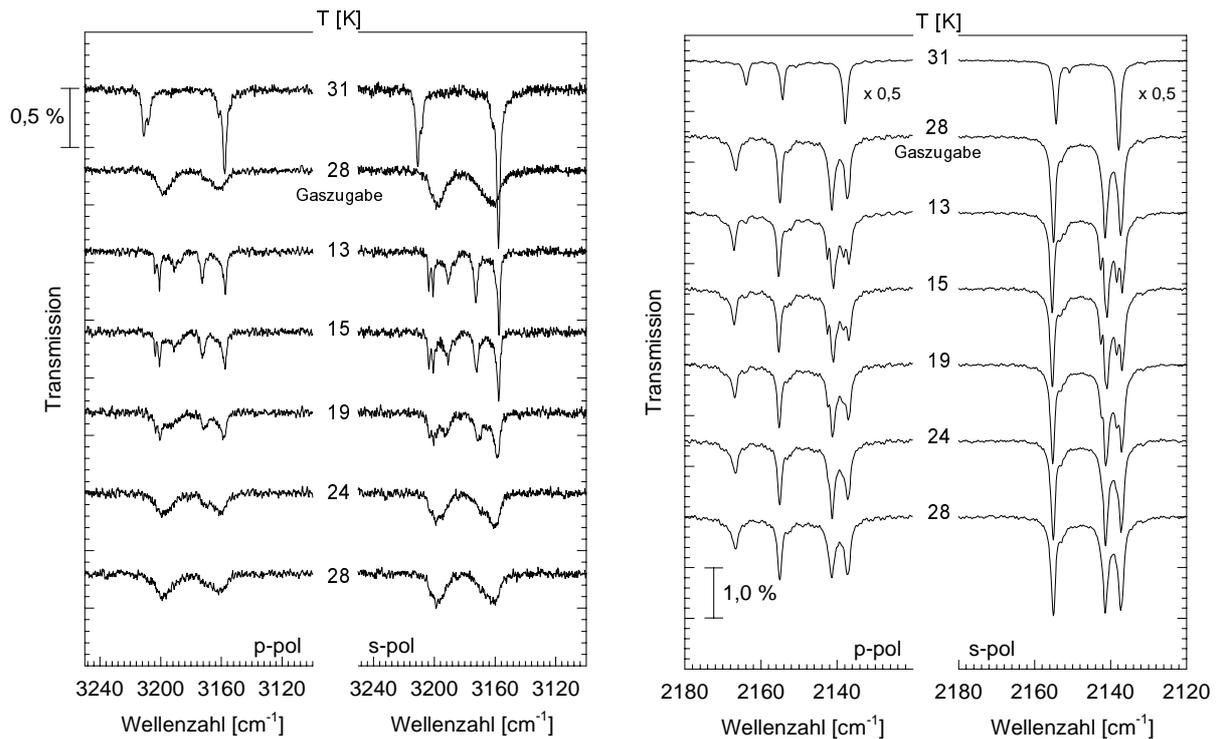


Abb. 4.6.1: Transmissionsspektren der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  im Bereich der  $\nu_1$  und der  $\nu_2$  bei 31 K und der Sättigungsphase bei Koadsorption von  $^{12}\text{CO}$  bei 28 K. Temperaturverhalten beim Einkühlen des Systems auf 13 K und Erwärmen auf 28 K. Res =  $0,3 \text{ cm}^{-1}$  (Meßparameter siehe Kap. 4.6.2.).

Die Sättigungsphase  $^{12}\text{CO-HN}_3\text{-NaCl}(100)$  zeichnet sich im Bereich der  $\nu_1$  durch zwei breite asymmetrische Absorptionen bei  $3198$  und  $3163 \text{ cm}^{-1}$  aus (HWB  $12$  bzw.  $14 \text{ cm}^{-1}$ ). Das höherfrequente Bandenpaar AB ist im Vergleich zur Monolage um etwa  $10 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben, das niederfrequente CD nur wenig um ca.  $2 \text{ cm}^{-1}$  nach blau. Vor allem für s-Polarisation ist eine deutliche Abnahme der integralen Absorption zu beobachten; das  $A_s/A_p$ -Verhältnis ist für beide Spezies in etwa gleich, ändert sich aber für Spezies II gegenüber der Monolage deutlich und beträgt etwa  $1,22$ , woraus sich ein Neigungswinkel des Übergangsmoments der NH-Bindung von  $19^\circ \pm 5^\circ$  relativ zur Oberfläche ergibt. Wird die Gaszugabe beendet und die Probe anschließend auf  $13 \text{ K}$  abgekühlt, so ist eine dramatische Änderung der Spektrengestalt im Bereich der  $\nu_1$  zu verzeichnen. Die niederfrequente Absorption spaltet in zwei schärfere Banden bei  $3158$  und  $3173 \text{ cm}^{-1}$  auf (HWB  $3 \text{ cm}^{-1}$ ); die höherfrequente spaltet sogar in wenigstens drei Banden bei  $3204$ ,  $3201$  und  $3191 \text{ cm}^{-1}$  auf, wobei das höchstfrequente Dublett Linienbreiten von  $< 2 \text{ cm}^{-1}$  aufweist. Die integrale Gesamtabsorption zeigt allerdings keine wesentlichen Änderungen. Beim Erwärmen des Koadsorptionssystems auf  $28 \text{ K}$  sind die spektralen Veränderungen vollständig reversibel - gut sind die Übergänge anhand der Spektren bei  $19$  und  $24 \text{ K}$  zu erkennen. Das Verhalten der NH-Moden des Koadsorbats  $^{12}\text{CO-HN}_3\text{-NaCl}(100)$  beim Einkühlen ähnelt dem des reinen

Adsorbats HN<sub>3</sub>-NaCl(100) (vgl. Kap. 4.2.). Weiterhin bleibt festzuhalten, daß offenbar die Spezies II durch Koadsorption von CO stärker beeinflusst wird als die Spezies I - womöglich ein Hinweis darauf, daß die H-Brücke zwischen Spezies II und Oberflächenanion durch Anlagerung von CO in größerem Maße betroffen ist als die H-Brücke der Spezies I, welche zwei HN<sub>3</sub>-Moleküle verknüpft (vgl. Kap. 4.3.).

Das Koadsorbat <sup>12</sup>CO-HN<sub>3</sub>-NaCl(100) weist bei 28 K im Bereich der  $\nu_2$  eine zusätzliche Bande nahe der In-Phase-Mode der Spezies I (Bande H) auf; die Außer-Phase-Mode dieser Spezies (Bande G) ist kaum noch zu erkennen und um etwa 2 cm<sup>-1</sup> nach Blau verschoben. Die In-Phase-Mode der Spezies II (Bande E) ist um fast 3 cm<sup>-1</sup> ebenfalls blauverschoben, während die Außer-Phase-Mode (Bande F) nur eine Verschiebung um 1 cm<sup>-1</sup> nach höherer Frequenz hin aufweist. Insgesamt tritt somit eine leichte Vergrößerung der Korrelationsfeldaufspaltung um etwa 2 cm<sup>-1</sup> bei Anlagerung von CO-Molekülen ein. Der besseren Übersicht halber sind einige spektrale Parameter der Monolagen- und der Koadsorbat-Absorptionen in Tab. 4.6.1 aufgeführt.

Tabelle 4.6.1: Spektrale Parameter der Monolage HN<sub>3</sub>-NaCl(100) (31 K) und des Koadsorbats <sup>12</sup>CO-HN<sub>3</sub>-NaCl(100) (28 K) im Bereich der  $\nu_2$ .

	Monolage				Koadsorbat			
	p-pol				p-pol			
$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	2163,9	2154,3	2150,8	2137,9	2166,7	2155,0	2152,6	2141,4 2137,3
HWB [cm <sup>-1</sup> ]	1,4	1,2	1,2	1,3	2,1	1,3	1,7	1,8 1,7
$A_{\text{int}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	0,0209	0,0280	0,0028	0,0516	0,0205	0,0252	0,0045	0,0310 0,0376
	s-pol				s-pol			
$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]		2154,4	2150,7	2137,9		2155,0	2152,7	2141,4 2137,3
HWB [cm <sup>-1</sup> ]		1,3	1,2	1,4		1,4	1,4	1,9 1,7
$A_{\text{int}}$ [cm <sup>-1</sup> ]		0,0491	0,0059	0,0763		0,0425	0,0050	0,0521 0,0498

Anhand der geringen HWB der Banden des Koadsorbates (siehe Tab. 4.6.1) läßt sich auf eine geordnete Schicht von an der HN<sub>3</sub>-NaCl(100)-Monolage adsorbierten CO-Molekülen schließen (Phase 1). Zunahme an integraler Absorption ist im Bereich der Bande H zu finden und beträgt 0,0155 und 0,0181 cm<sup>-1</sup> für p- bzw. s-Polarisation. Dieser Zuwachs von  $A_{\text{int}}$  ist vergleichbar mit der für die Monolage CO-NaCl(100) bei p-Polarisation beobachteten

Absorption [96]. Vorausgesetzt der Absorptionsquerschnitt der CO-Mode ist im Koadsorbat und in der Monolage in etwa gleich, kann auf die Adsorption von einem CO-Molekül pro  $\text{HN}_3$ -Molekül bzw.  $\text{NaCl}$ -Ionenpaar geschlossen werden. Wegen der im Koadsorbat zu erkennenden zusätzlichen Bande bei  $2141\text{ cm}^{-1}$ , welche deutlich von der Monolagenabsorption des  $^{12}\text{CO}$  abweicht ( $2155$  und  $2149\text{ cm}^{-1}$ ), aber in etwa mit den Multischichtenabsorptionen ( $2143$  und  $2138\text{ cm}^{-1}$ ) übereinstimmt [96,208], kommt es vermutlich zur Anlagerung von CO-Molekülen aufgrund von Wechselwirkungen zwischen CO- und adsorbierten  $\text{HN}_3$ -Molekülen; daher scheint die Annahme, daß ein Zwei-Schichten-System vorliegt, vernünftig.

Da die Frequenz der CO-Absorption nahe jener der In-Phase-Mode der Spezies I liegt, kommt es vermutlich in einem der Fermiresonanz bei Gasen analogen Prozeß zu Schwingungskopplung zwischen dieser Adsorbatmode und der CO-Mode. Als Folge dieser Kopplung ergibt sich eine Frequenzaufspaltung der Moden in zwei Absorptionsbanden einhergehend mit einem Intensitätstransfer, wie in Abb. 4.6.1 zu beobachten ist; so kann eine Zuordnung der beiden Banden des Koadsorbats bei  $2141,4$  und  $2137,3\text{ cm}^{-1}$  zu CO- und  $\text{HN}_3$ -Absorption nicht mehr vorgenommen werden. Das  $A_s/A_p$ -Verhältnis für Spezies II bleibt in etwa gleich, so daß diesbezüglich signifikante Änderungen der Monolagenstruktur bei Anlagerung von CO ausgeschlossen werden können; aufgrund der oben beschriebenen Schwingungs-Kopplung sind für Spezies I keine entsprechenden Aussagen möglich. Eine Deutung der bei  $13\text{ K}$  beobachteten Aufspaltung der Banden bei  $2141$  und  $2137\text{ cm}^{-1}$  in vier scharfe Absorptionen soll in Abschnitt 4.6.6. versucht werden.

Die spektralen Änderungen des Koadsorptionssystems beim Erwärmen auf  $47\text{ K}$  sind in den Abbn. 4.6.2 und 4.6.3 gezeigt. Oberhalb von  $30\text{ K}$  wird ein erheblicher Druckanstieg in den mittleren  $10^8\text{ mbar}$ -Bereich beobachtet; einhergehend mit einer Abnahme von  $A_{\text{int}}$  im Bereich der Bande H um etwa die Hälfte des ursprünglich bei CO-Anlagerung erhaltenen Wertes für  $A_{\text{int}}$ . Die spektrale Gestalt im Bereich der  $\nu_1$  und der  $\nu_2$  bleibt zwischen  $33$  und  $36\text{ K}$  nahezu unverändert. Daher kann auf die Ausbildung einer neuen Koadsorbatphase geschlossen werden, welche sich durch eine um  $50\%$  verminderte CO-Bedeckung auszeichnet, d.h. es kommen in dieser Phase nur noch zwei CO-Moleküle auf zwei  $\text{HN}_3$ -Dimere. Anhand der nur geringfügig verbreiterten HWB der  $\nu_2$  kann ebenfalls auf eine hohe Ordnung der CO-Moleküle in dieser Koadsorbatphase geschlossen werden (Phase 2).

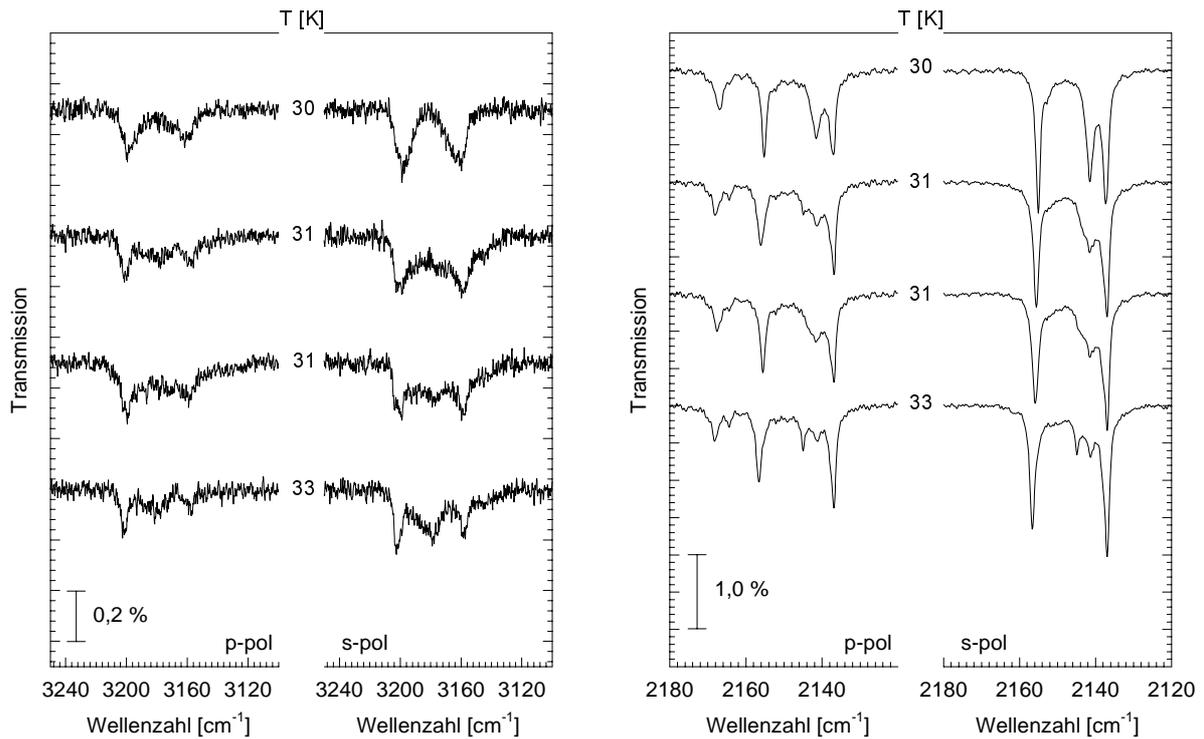


Abb. 4.6.2: Transmissionsspektren des Systems  $^{12}\text{CO-HN}_3\text{-NaCl}(100)$  im Bereich der  $\nu_1$  und der  $\nu_2$ . Temperaturverhalten beim Erwärmen des Systems auf 33 K. Res = 0,3  $\text{cm}^{-1}$  (Meßparameter siehe Kap. 4.6.2.).

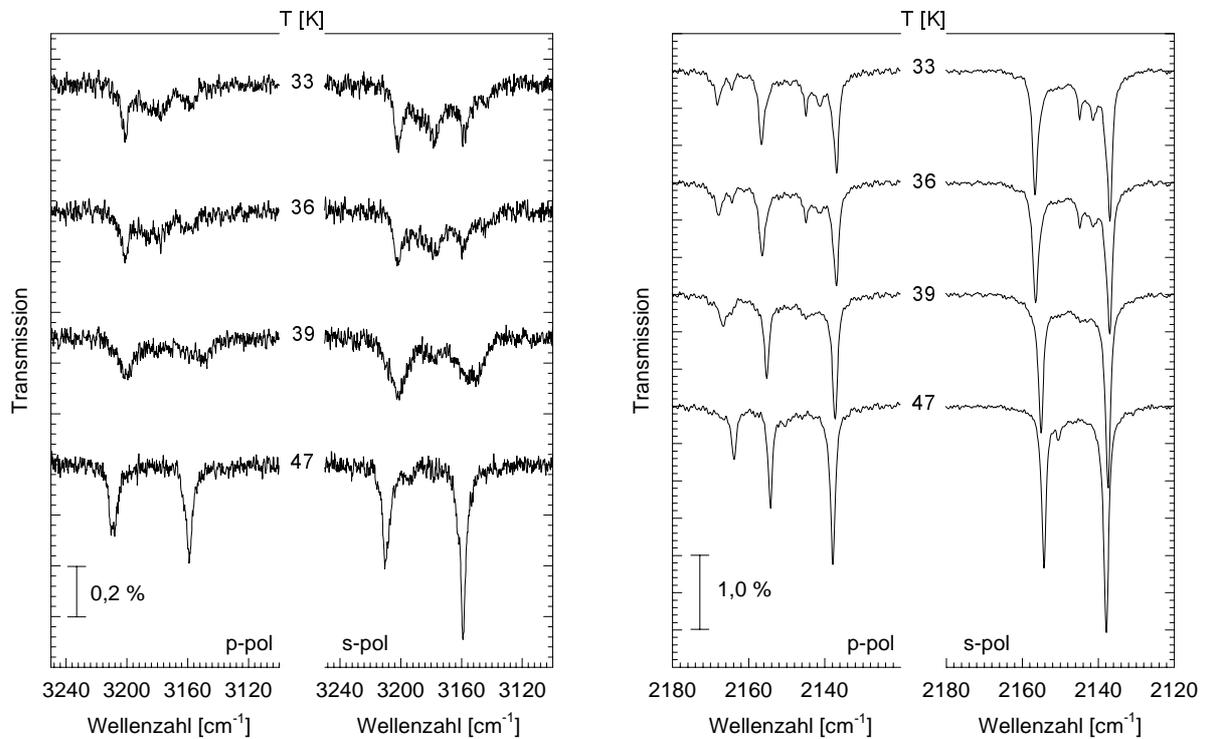


Abb. 4.6.3: Transmissionsspektren des Systems  $^{12}\text{CO-HN}_3\text{-NaCl}(100)$  im Bereich der  $\nu_1$  und der  $\nu_2$ . Temperaturverhalten beim Erwärmen des Systems auf 47 K. Res = 0,3  $\text{cm}^{-1}$  (Meßparameter siehe Kap. 4.6.2.).

Die Absorptionen der NH-Moden der Phase 2 bei  $3158$  und  $3201\text{ cm}^{-1}$  weisen eine geringere Intensität, aber auch eine deutlich verminderte HWB als die entsprechenden Banden der Phase 1 auf; allerdings ist eine weitere, breite Bande bei  $3181\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, welche in etwa die Hälfte der integralen Gesamtabsorption ausmacht, wobei diese nahezu unverändert bleibt. Im Bereich der  $\nu_2$  ist ein Dublett bei der Bande E zu beobachten; die Bande bei  $2141\text{ cm}^{-1}$  hat stark an Intensität verloren, außerdem ist eine neue scharfe, aber intensitätsschwache Bande bei  $2145\text{ cm}^{-1}$  zu sehen.

Bei  $39\text{ K}$  tritt erneut eine Änderung in der Spektrengestalt der  $\nu_1$  und  $\nu_2$  ein, welche auf verringerte CO-Bedeckung und damit vermutlich auf Zusammenbruch der Struktur der Phase 2 zurückgeführt werden kann; erst bei  $47\text{ K}$  werden Spektren erhalten, welche auf das Vorliegen lediglich einer Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  deuten, die Spektrenqualität hat sich allerdings merklich verschlechtert.

#### 4.6.4. IR-Spektren des Koadsorptionssystems $^{13}\text{CO-HN}_3\text{-NaCl}(100)$ im Bereich der $\nu_1$ und der $\nu_2$

In den Abbn. 4.6.4 und 4.6.5 ist das spektrale Verhalten der Monolagenabsorption von  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  im Bereich der  $\nu_1$  und der  $\nu_2$  bei Zugabe von  $^{13}\text{CO}$  gezeigt. Die unter A aufgeführten Spektren weisen auf das Vorliegen einer wohlgeordneten Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bei  $37\text{ K}$  vor Koadsorption von  $^{13}\text{CO}$  hin. Bei Temperaturerniedrigung um  $2\text{ K}$  auf  $35\text{ K}$  und CO-Zugabe bei  $3 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$  (vgl. Spektren unter B) hebt sich im Bereich der CO-Absorption eine sehr kleine Bande bei  $2097\text{ cm}^{-1}$  gerade aus dem Rauschen heraus; daher kann man auf wenige, an der Monolage  $\text{HN}_3$  adsorbierte CO-Moleküle schließen. Diese führen im Bereich der  $\nu_1$  zu einer erheblichen Bandenverbreiterung bei beiden Spezies; im Bereich der  $\nu_2$  weist lediglich Bande E eine deutliche Änderung auf: die Frequenzlage verschiebt sich um  $1\text{ cm}^{-1}$  nach Blau und die HWB verdoppelt sich auf  $2,4\text{ cm}^{-1}$ .

Temperaturerniedrigung um weitere  $2\text{ K}$  auf  $33\text{ K}$  und geringe CO-Druckerhöhung führt zu den unter C aufgeführten Spektren. Die Absorptionen der NH-Moden entsprechen denen, welche oben bei Koadsorption von  $^{12}\text{CO}$  erhalten und der Phase 2 zugeordnet worden sind. Diese Phase weist bei Bande E zwei scharfe Absorptionen bei  $2168,2$  und  $2164,4\text{ cm}^{-1}$ , bei Bande F eine klare Asymmetrie und eine Blauverschiebung um  $2\text{ cm}^{-1}$  nach  $2156,5\text{ cm}^{-1}$  auf; desweiteren ist Bande G kaum noch zu erkennen, während Bande H weitgehend unverändert

bleibt. Die  $^{13}\text{CO}$ -Absorptionen zeigen auffallende Übereinstimmung mit den Spektren, welche beim Multischichtenwachstum von CO an der Monolage CO-NaCl(100) erhalten worden sind [208]: zwei Banden, beide um weniger als  $2\text{ cm}^{-1}$  gegenüber den Multischichtenfrequenzen nach Blau verschoben, wobei eine scharfe Bande bei  $2096,9$  und eine relativ breite bei  $2092,8\text{ cm}^{-1}$  mit HWB von  $0,7$  bzw. etwa  $5,0\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Die integralen Absorptionen der Banden betragen für p-Polarisation  $0,008$  und für s-Polarisation  $0,007\text{ cm}^{-1}$  und sind damit etwa halb so groß, wie für die Monolage CO-NaCl(100) beobachtet worden ist (s.o.); aus dem  $A_s/A_p$ -Verhältnis läßt sich auf einen mittleren Neigungswinkel der adsorbierten Moleküle von  $28^\circ \pm 5^\circ$  schließen. Wie oben schon aufgezeigt, scheinen in der Phase 2 ein CO-Molekül auf ein  $\text{HN}_3$ -Dimer zu kommen, wobei diese CO-Moleküle nahezu den gleichen Neigungswinkel relativ zur Oberfläche aufweisen wie die Moleküle der Spezies II ( $\vartheta_{\text{II}} = 25^\circ$ ).

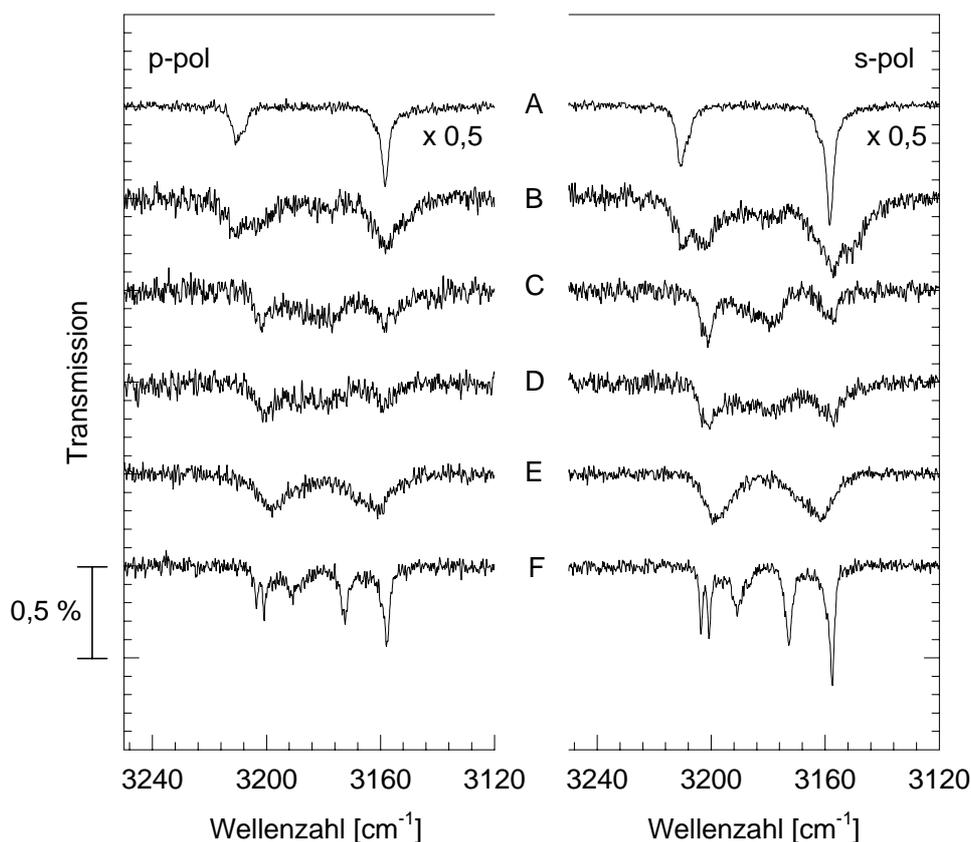


Abb. 4.6.4: Spektrenpaare der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  im Bereich der  $\nu_1$ .  
 Res =  $0,2\text{ cm}^{-1}$  (Meßparameter siehe Kap. 4.6.2.).  
 A: vor Gaszugabe von  $^{13}\text{CO}$ ,  $T = 37\text{ K}$ .  
 B: Gaszugabe von  $^{13}\text{CO}$ ,  $p = 3 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$ ,  $T = 35\text{ K}$ .  
 C:  $p = 4 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$ ,  $T = 33\text{ K}$ .  
 D:  $p = 5 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$ ,  $T = 31\text{ K}$ .  
 E:  $p = 5 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$ ,  $T = 31\text{ K}$ .  
 F: keine Gaszugabe,  $T = 13\text{ K}$ .

Bei Temperaturniedrigung auf 31 K vollzieht sich der Übergang zu Phase 1, wie aus Vergleich der Abb. 4.6.1 und 4.6.4 ersichtlich wird; die Spektren unter E im Bereich der  $\nu_1$  gleichen völlig denen der Phase 1 des Koadsorbats  $^{12}\text{CO-HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bei 28 K. Der Phasenübergang wird aus den unter D aufgeführten Spektren ersichtlich; bei 31 K und  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar verschwinden die Absorptionen des  $^{13}\text{CO}$  der Phase 2 und neue Banden bei 2093 und  $2090,3 \text{ cm}^{-1}$  erscheinen (siehe Spektren unter E). Der Bandenkomplex der CO-Absorption der Phase 1 ähnelt den Spektren des Koadsorbats  $\text{CO-N}_2\text{O-NaCl}(100)$  [79]; allerdings sind die Intensitätsverhältnisse umgekehrt. So weisen bei der Anlagerung von CO an die Monolage  $\text{HN}_3$  die s-polarisierten Spektren die höhere integrale Absorption auf, welche für p- 0,013 bzw. für s-Polarisation  $0,017 \text{ cm}^{-1}$  betragen; die gegenüber Phase 2 in etwa doppelt so großen Beträge für  $A_{\text{int}}$  deuten auf die Verdopplung der Anzahl adsorbierter CO-Moleküle pro  $\text{HN}_3$ -Dimer, also ein CO pro  $\text{HN}_3$ -Molekül. Aus dem  $A_s/A_p$ -Verhältnis ergibt sich ein mittlerer Neigungswinkel der CO-Moleküle von  $17^\circ \pm 5^\circ$  relativ zur Oberfläche. Desweiteren ist bei den Spektren unter E bei  $2107,0 \text{ cm}^{-1}$  eine sehr scharfe Bande (HWB  $0,4 \text{ cm}^{-1}$ ) in p-Polarisation zu erkennen, welche auf die Adsorption einiger CO-Moleküle direkt an der  $\text{NaCl}(100)$ -Fläche zurückgeführt werden kann ( $\Theta_{\text{CO}} \approx 0,1$ ). Bei dieser in s-Polarisation nicht zu erkennenden Mode handelt es sich um die senkrecht zur Oberfläche orientierte In-Phase-Mode einer geordneten Schicht von direkt an der  $\text{NaCl}(100)$ -Fläche adsorbierten CO-Molekülen [96,208]. Die CO-Adsorption an  $\text{NaCl}(100)$  aufgrund von Verdrängungsadsorption von  $\text{HN}_3$  durch CO kann wegen der stark unterschiedlichen Adsorptionswärmen ausgeschlossen werden (s.o.); vermutlich ist bei der Erzeugung der Monolage  $\text{HN}_3$  die Oberfläche nicht vollständig belegt worden; freie Bereiche von Adsorptionsplätze sind dann bei der CO-Zugabe von CO-Molekülen eingenommen worden.

Der Phasenübergang von 2 nach 1 ist im Bereich des  $\nu_2$ -Multipletts anhand des Verschwindens der beiden Banden oberhalb von 2160 und der Bande bei  $2156,5 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, während bei  $2166,4$  und  $2155,0 \text{ cm}^{-1}$  neue scharfe Absorptionen zu sehen sind (vgl. Spektren unter D und E im Bereich der  $\nu_2$ ). Aus den  $A_s/A_p$ -Verhältnissen der Banden ergibt sich ein Hinweis auf eine gegenüber der reinen Monolage flacheren Orientierung der Spezies II ( $\vartheta_{\text{II}} = 21^\circ \pm 5^\circ$ ). Demgegenüber bleiben die Frequenzlagen und Intensitätsverhältnisse der In-Phase-Mode der Spezies I (Bande H) nahezu unverändert. Die geringen HWB aller beobachtbaren Banden des  $\nu_2$ -Multipletts können als Ausdruck einer wohlgeordneten Schicht koadsorbierten CO-Moleküle in der Phase 1 interpretiert werden. Wird die  $^{13}\text{CO}$ -Gaszugabe beendet und das Koadsorbent auf 13 K eingekühlt, erhält man die unter F aufgeführten

Spektren. Die spektrale Gestalt im Bereich der  $\nu_1$  entspricht völlig den in Abb. 4.6.1 gezeigten Spektren des Systems  $^{12}\text{CO-HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bei der gleichen Temperatur. Das Bandenmultiplett der  $\nu_2$  ändert sich beim Einkühlen nur unwesentlich; die CO-Absorptionen weisen allerdings eine deutliche Veränderung auf. So wächst offenbar aus der breiten, höherfrequenten Bande eine schmale Absorption bei  $2091,2\text{ cm}^{-1}$  heraus, während die scharfe, niederfrequente Bande an Intensität verliert - ein belegungsabhängiger Effekt kann aufgrund der Konstanz der integralen Gesamtintensität ausgeschlossen werden. Somit ist bei tiefer Temperatur zu erkennen, daß die breite Absorption bei  $2093\text{ cm}^{-1}$  vermutlich durch einen Bandenkomplex zustande kommt, welcher sich in drei scharfe Banden entfalten läßt ( $\text{HWB} < 1\text{ cm}^{-1}$ ). Möglicherweise spiegeln sich in diesem Ergebnis die Absorptionen von vier energetisch leicht unterschiedlichen, an der Monolage  $\text{HN}_3$  adsorbierten CO-Molekülen wieder. Die Analogie zu den Tieftemperaturabsorptionen des Systems  $^{12}\text{CO-HN}_3\text{-NaCl}(100)$  im Bereich der  $\nu_2$  ist offenbar (siehe Abb. 4.6.1). Wird die Probe erwärmt, so sind sämtliche geschilderte Effekte vollkommen reversibel; die Reversibilität der spektralen Änderung mit der Temperatur ist bereits anhand der Anlagerung von  $^{12}\text{CO}$  an die Monolage  $\text{HN}_3$  gezeigt worden.

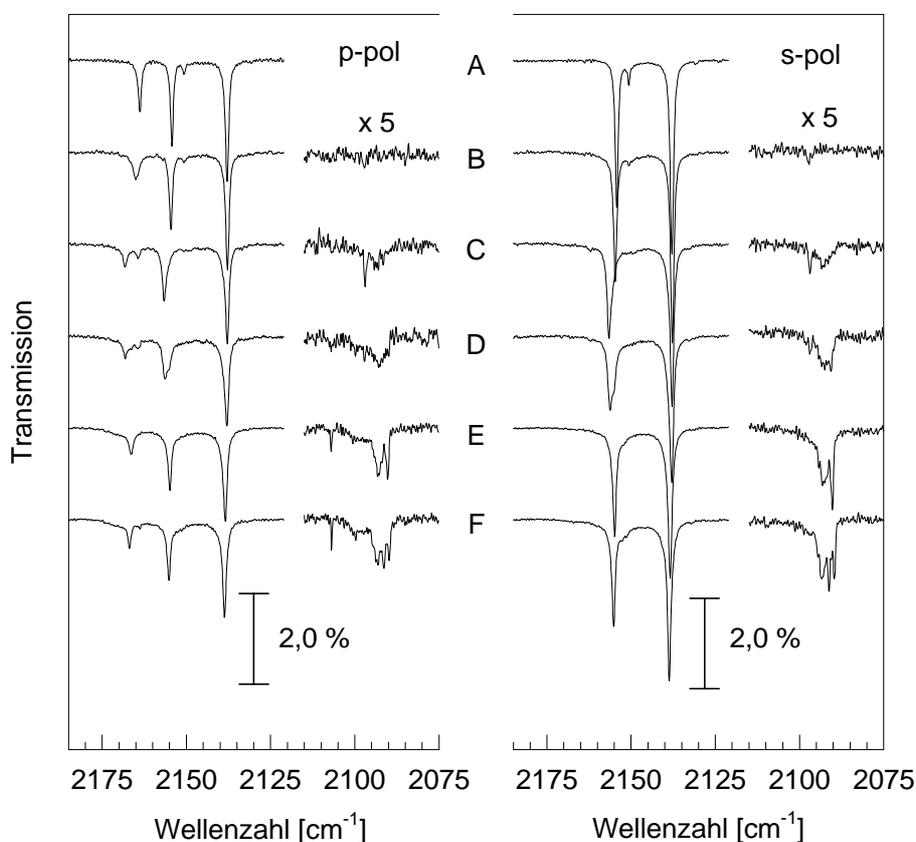


Abb. 4.6.5: Spektrenpaare der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  im Bereich der  $\nu_2$ .  
 Res =  $0,2\text{ cm}^{-1}$  (Meßparameter siehe Kap. 4.6.2.).  
 Erklärung zu den Spektren: siehe Abb. 4.6.4.

#### 4.6.5. Photolyse des Systems $^{13}\text{CO-HN}_3\text{-NaCl}(100)$

Die Präparation des Koadsorbats  $^{13}\text{CO-HN}_3\text{-NaCl}(100)$  erfolgt, wie im vorherigen Abschnitt geschildert; bezüglich der experimentellen Durchführung der Photolyse mittels einer Xe-Blitzlampe wird auf das Kapitel 4.5. verwiesen.

Das spektrale Verhalten des Koadsorbats während der Photolyse sei anhand einiger Spektren in der Abb. 4.6.6 dargestellt. Das nach Erzeugung des Koadsorbats und Einkühlen der Probe auf 13 K aufgenommene Spektrum ( $t = 0$  min) weist eine etwas schlechtere Spektrenqualität als das in Abb. 4.6.5 unter F dargestellte auf; die aus den Spektren ableitbaren Strukturinformationen zeigen allerdings keine signifikanten Abweichungen. Die Monolage  $\text{HN}_3$  ist nur zu etwa 85 % generiert worden, an den noch freien Adsorptionsplätzen werden bei Erzeugung des Koadsorbats CO-Moleküle gebunden, wie anhand der Bande bei  $2107\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden kann, welche der In-Phase-Mode des  $^{13}\text{CO-NaCl}(100)$ -Adsorbats zuzuordnen ist (s.o.); dies ist geschehen, um den Einfluß der Bestrahlung auf direkt an der  $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche gebundenen CO-Moleküle studieren zu können.

Das spektrale Verhalten im Bereich der  $\nu_2$  während der Bestrahlung des Systems ist vergleichbar dem des reinen Adsorbats (Kap. 4.5.); es wird zuerst ein Intensitätsverlust der Multipllettabsorption beobachtet, während die Untergrundabsorption wächst; im weiteren Verlauf der Photolyse wird schließlich das  $\text{HN}_3$ -Adsorbat restlos zersetzt - bezüglich der Deutung dieser Beobachtungen sei an Kap. 4.5. verwiesen. Der Verlauf der integralen Absorption der  $\nu_2$  als Funktion der Bestrahlungszeit ist in Abb. 4.6.7 dargestellt und weist einen exponentiellen Abfall auf; eine Induktionsperiode wird nicht beobachtet. Dieses Resultat steht völlig in Einklang mit der Photolyse des reinen Adsorbats bei 25 K, wo eine photoinduzierte Reaktion 1. Ordnung gefunden worden ist - der Zerfall der  $\text{HN}_3$ -Moleküle erfolgte allerdings bei der höheren Temperatur etwas schneller. Daß auch in diesem 13 K-Experiment eine Photoreaktion abläuft, kann anhand der während der Photolyse auftretenden schwachen Absorption bei  $2050\text{ cm}^{-1}$  gezeigt werden, welche der Bildung von  $\text{NH}_4\text{N}_3$  zugeschrieben werden kann (vgl. Kap. 4.4.). Das Ausmaß der Azidbildung ist dem 25 K-Experiment der Photolyse des reinen Adsorbats vergleichbar; der Verlauf der integralen Absorption des Azids (vgl. Abb. 4.6.7) kann wie in den zuvor in Kapitel 4.5. diskutierten Experimenten nach der Kinetik einer Folgereaktion zweier irreversibler Reaktionen erster Ordnung beschrieben werden.

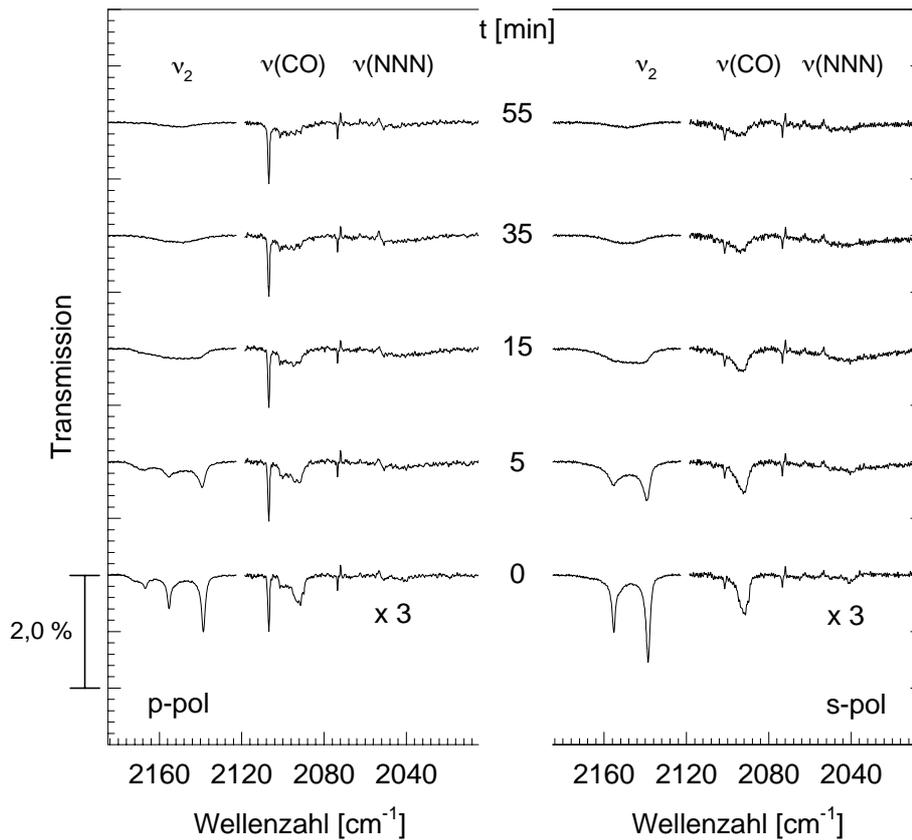


Abb. 4.6.6: Spektrenpaare des Koadsorbats  $^{13}\text{CO-HN}_3\text{-NaCl}(100)$  im Bereich der  $\nu_2$ , der  $\nu_{\text{CO}}$  und der  $\nu_{\text{NNN}}$  des Ammoniumazids während der Photolyse des Systems. Res =  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 13 \text{ K}$  (Meßparameter siehe Kap. 4.6.2.).

Absorptionen, welche Spezies zugeschrieben werden können, die aus der Reaktion von CO mit Photofragmenten des  $\text{HN}_3$  hervorgegangen sind, werden nicht beobachtet. Die in Abb. 4.6.6 zu erkennende Abnahme der Absorption koadsorbiertes CO-Moleküle während der Bestrahlung ist eher linearer Natur (vgl. Abb. 4.6.7) und offenbar mit der Abnahme der  $\text{HN}_3$ -Absorption korreliert; da Reaktionsprodukte nicht beobachtet werden, muß der Intensitätsverlust auf die Desorption von CO-Molekülen zurückgeführt werden, welche mit dem Zerfall der  $\text{HN}_3$ -Moleküle einhergeht. Die Verringerung der CO-Absorption der in zweiter Schicht adsorbierten Teilchen ist im Vergleich zur  $\text{HN}_3$ -Abnahme geringer, was durch Adsorption von CO-Molekülen an während der Photolyse entstehenden Defektplätzen bzw.  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Teilchen (bzw. Wanderung der Teilchen zu den neuen Adsorptionsplätzen) erklärt werden kann. Demgegenüber verändert sich im Verlauf der Bestrahlung die integrale Absorption der direkt an der  $\text{NaCl}(100)$ -Fläche gebundene CO-Moleküle kaum - allenfalls ist nach Abb. 4.6.7 ein sehr geringer Zuwachs von  $A_{\text{int}}$  zu verzeichnen. Somit scheinen die von der Photolyse bereitgestellten Strahlungsenergien nicht auszureichen, um bei  $13 \text{ K}$  an  $\text{NaCl}$  adsorbierte CO-Moleküle zur Desorption anzuregen.

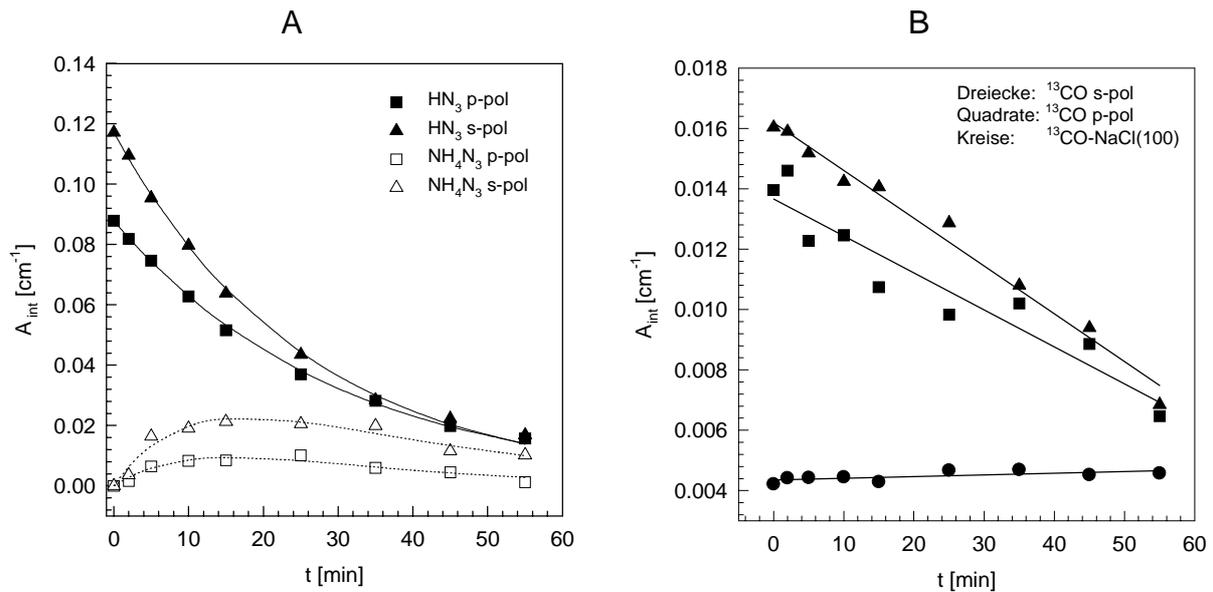


Abb. 4.6.7: Integrale Absorptionen der in der Abb. 4.6.6 gezeigten Spektren im Bereich der  $\nu_2$ , der Azid- und der CO- Absorption als Funktion der Photolysezeit.  
 A: Der Verlauf von  $A_{\text{int}}(\text{HN}_3)$  kann über einen exponentiellen Abfall beschrieben werden (durchgezogene Linie); der Verlauf von  $A_{\text{int}}(\text{NH}_4\text{N}_3)$  folgt der Kinetik einer Folgereaktion (gepunktete Kurve).  
 B: Die Meßwerte  $A_{\text{int}}(\text{CO})$  weisen einen linearen Abfall auf (Dreiecke, Quadrate). Die Belegung von direkt an der Oberfläche gebundenen CO nimmt leicht zu (Kreise).

#### 4.6.6. Diskussion der Meßergebnisse

Bei der Anlagerung von  $^{13}\text{CO}$  an  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  wird im Bereich von  $p < 1 \cdot 10^{-7}$  mbar und  $T \geq 35$  K in s-Polarisation eine Bande bei  $2097,3 \text{ cm}^{-1}$  mit einer HWB von etwa  $1 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die integrale Absorption dieser Bande beträgt  $0,004 \text{ cm}^{-1}$  und entspricht damit  $\Theta_{\text{CO}} \leq 0,2$  im Vergleich zur  $\text{CO-NaCl}(100)$ -Monolagenabsorption, vorausgesetzt die Absorptionsquerschnitte der beiden Systeme sind nicht zu stark voneinander abweichend. Durch Adsorption weniger CO-Moleküle wird offenbar die gesamte Monolage  $\text{HN}_3$  beeinflusst, wie anhand des spektralen Verhaltens im Bereich der  $\nu_1$  ersichtlich ist; die Spezies II allerdings in stärkerem Maße, was durch Blauverschiebung und Linienverbreiterung der Bande E (vgl. Abb. 4.6.5 Spektren unter B) zum Ausdruck kommt. Die Beeinflussung aller Moleküle der Spezies II durch wenige CO-Moleküle (Verhältnis  $\approx 5:2$ ) setzt eine gewisse Beweglichkeit von CO auf der Monolage  $\text{HN}_3$  als Unterlage voraus. Daher scheint die Annahme berechtigt, diese Phase als ein 2D-Gas von CO an  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  aufzufassen.

Beim Einkühlen des Systems auf 33 K bildet sich die bereits oben genauer beschriebene Phase 2 aus; offenbar tritt ein hystereseartiges Verhalten bei der Umwandlung 2D-Gas / Phase 2 auf.

So wird der Phasenübergang beim Einkühlen bei 33 K, beim Erwärmen aber bei  $T > 36$  K beobachtet ( $p < 1 \cdot 10^{-7}$  mbar). Diese Phase 2 zeichnet sich durch eine Bandengestalt der CO-Absorption aus, welche den CO-NaCl(100)-Multischichtbanden vergleichbar ist [208], woraus auf die Adsorption von CO-Molekülen in zweiter Schicht geschlossen werden kann. Die integrale Absorption der CO-Absorption läßt auf ein CO-Moleküle pro  $\text{HN}_3$ -Dimer schließen ( $\Theta_{\text{CO}} = 0,5$ ). Die geringen HWB der  $\nu_2$ -Absorptionen sind Ausdruck einer geordneten Schicht von CO-Molekülen, welche einen mittleren Neigungswinkel von  $\vartheta_{\text{CO,Phase2}} = 28^\circ$  relativ zur Oberfläche aufweisen. Der Einfluß der koadsorbierten CO-Moleküle ist auf Spezies II offenbar größer als auf Spezies I; so ist eine deutliche Frequenzverschiebung der  $\nu_2$ -Banden der Spezies II und eine Aufspaltung der In-Phase-Mode (Bande E) im Verhältnis 3:1 zu erkennen. Demgegenüber zeigt die Spezies I im Bereich der  $\nu_2$  kaum Änderung. Die Anordnung der CO-Moleküle in der zweiten Schicht ist somit offenbar durch die Struktur der  $\text{HN}_3$ -Unterlage bedingt, was durch den für Spezies II festgestellten Winkel der NNN-Achse zur Oberfläche ( $\vartheta_{\text{II}} = 25^\circ$ ) zum Ausdruck kommt, mit dem eine bemerkenswerte Übereinstimmung zu  $\vartheta_{\text{CO,Phase2}}$  besteht.

Für die Phase 1 konnte ein Existenzbereich von  $T = 31 - 13$  K ermittelt werden, wobei unterhalb von 28 K kein Angebot von CO-Molekülen aus der Gasphase aufrecht erhalten worden ist, um 3D-Kondensation zu vermeiden. Der Übergang von Phase 2 nach 1 scheint erster Ordnung zu erfolgen, so wurde ebenfalls ein hystereseartiges Verhalten beim Phasenübergang beobachtet: unter quasi-isobaren Bedingungen tritt beim Einkühlen der Übergang bei 31 K auf, während beim Erwärmen des Systems der Übergang erst oberhalb von 32 K abgeschlossen ist. Die spektrale Gestalt im Bereich der CO-Absorption ist deutlich von der der Phase 2 verschieden und ähnelt eher derjenigen, welche bei der Anlagerung von CO an das Adsorbat  $\text{N}_2\text{O-NaCl}(100)$  bei 33 K gefunden worden ist [79]. Anhand der integralen Absorption ( $0,013$  für p- und  $0,017 \text{ cm}^{-1}$  für s-Polarisation) kann man auf die Adsorption von zwei CO-Molekülen pro  $\text{HN}_3$ -Dimer schließen ( $\Theta_{\text{CO}} = 1$ ); die scharfen Banden im Bereich der  $\nu_2$ - und der bei 13 K aufgelösten CO-Absorptionen deuten auf das Vorliegen einer wohlgeordneten Schicht von CO an der Monolage  $\text{HN}_3$  mit einer zur Unterlage kommensurablen Struktur hin (vgl. Abb. 4.6.5 Spektren unter E und F). Diese Annahme wird durch die Beobachtung einer einzelnen scharfen Bande E gestützt, was auf eine gleichgeartete Umgebung aller Moleküle der Spezies II schließen läßt. Der mittlere Neigungswinkel der CO-Moleküle der Phase 1 ist mit  $17^\circ$  deutlich flacher als der der Phase 2, aber auch der Neigungswinkel der Spezies II erfährt beim Phasenübergang von 2 nach 1 eine Abflachung

und beträgt nun  $\vartheta_{\text{II}} = 21^\circ$  relativ zur Oberfläche, so daß insgesamt davon ausgegangen werden kann, daß bei weiterer Anlagerung von CO das Zwei-Schichten-System des Koadsorbats ebener und damit eher kompakter wird. Die bei 13 K aufgelösten Quartett-Absorptionen des CO legen dabei die Vermutung nahe, daß auch in der CO-Monoschicht an  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  eine  $(2 \times 2)$ -Struktur mit vier Molekülen in der Elementarzelle vorhanden ist.

Bei der Photolyse des Koadsorbats  $^{13}\text{CO-HN}_3\text{-NaCl}(100)$  ist analog der Photolyse des reinen Adsorbats bei 25 K (vgl. Kap. 4.5.) die Abnahme der  $\text{HN}_3$ -Absorption einer Kinetik erster Ordnung folgend zu beobachten. Einhergehend mit dem  $\text{HN}_3$ -Zerfall kommt es zu einer Abnahme der CO-Bedeckung, die auf Desorption von CO-Molekülen zurückzuführen ist, welche in zweiter Schicht an der Monolage  $\text{HN}_3$  adsorbiert gewesen sind. Das Ausmaß der CO-Desorption ist geringer als nach dem  $\text{HN}_3$ -Zerfall eigentlich beobachtet werden müßte, kann jedoch durch Anlagerung von CO an während der Photolyse freiwerdenden Adsorptionsplätzen und auch gebildeten  $\text{NH}_4\text{N}_3$  erklärt werden. Eine photoinduzierte Desorption von CO kann ausgeschlossen werden, da der Anteil der direkt an der Oberfläche gebundenen CO-Teilchen nahezu unverändert bleibt; dies steht in Einklang mit der Kenntnis, daß direkte UV-Strahlungsabsorption durch das CO-Molekül erst unterhalb von 180 nm stattfindet [170]. Als Produkt der Photolyse konnte an der Oberfläche adsorbiertes Ammoniumazid nachgewiesen werden; die Bildung des Azids ist bei der tiefen Temperatur stark gehemmt und von der Ausbeute her dem 25 K-Experiment des reinen Adsorbats vergleichbar (siehe Kap. 4.5.). Bezüglich des Mechanismus der Photoreaktion, in dessen Verlauf sich  $\text{NH}_4\text{N}_3$  bildet wird an Kapitel 4.5. verwiesen; die dort angestellten Überlegungen sollten aufgrund der vergleichbaren spektralen Beobachtungen im Bereich der  $\nu_2$  und der Azid-Absorption auch auf die Photolyse des Koadsorbats zutreffen.

Ein spektroskopischer Hinweis auf die Bildung weiterer Reaktionsprodukte neben dem  $\text{NH}_4\text{N}_3$  konnte nicht gefunden werden, obgleich in einer CO-Matrix bei 14 K mit einem CO: $\text{HN}_3$ -Mischungsverhältnis von 100:1 die photoinduzierte Bildung von HNCO in hoher Ausbeute erhalten wurde [188]. Ferner konnte gezeigt werden, daß bei laserinduzierter Dissoziation des  $\text{HN}_3$ -Moleküls in einem CO- $\text{HN}_3$ -Gasgemisch bei  $\lambda = 248$  und 308 nm ein Löschkanal in der Bildung eines HNCO-Moleküls im energiereichen ( $^1\text{A}$ )-Zustand besteht, das bei niedrigen Drücken hauptsächlich in  $\text{NCO}(X^2\Sigma^+)$  und  $\text{H}(^2\text{S}_{1/2})$  zerfällt [209]. Sollte sich daher während der Photolyse des Koadsorbats  $^{13}\text{CO-HN}_3\text{-NaCl}(100)$   $\text{HN}^{13}\text{CO}$  nur in geringem Ausmaß gebildet haben, so dürfte dessen spektroskopischer Nachweis aufgrund geringer Intensität und inhomogener Linienverbreiterung durch Bildung von Mischphasen mit

koadsorbierten  $\text{HN}_3$  und  $\text{NH}_4\text{N}_3$  erschwert werden. Desweiteren muß in Betracht gezogen werden, daß sich im Verlauf einer Photoreaktion möglicherweise gebildetes  $\text{HNCO}$  unter den experimentellen Bedingungen zersetzt. Diese Annahme findet Unterstützung in zahlreichen Veröffentlichungen zum photoinduzierten Zerfall des  $\text{HNCO}$ -Moleküls [210,211].

Möglicherweise ist die Bildung von  $\text{NH}_4\text{N}_3$  gerade Ausdruck einer geeigneten sterischen Anordnung des im photoinduzierten Zerfall eines  $\text{HN}_3$ -Moleküls gebildeten  $\text{NH(a)}$  zu einem weiteren  $\text{HN}_3$  als reaktivem Stoßpartner (siehe Kap. 4.5.), so daß eine Photoreaktion lediglich innerhalb der  $\text{HN}_3$ -Schicht induziert werden kann. Ein in zweiter Schicht adsorbiertes  $\text{CO}$ -Molekül genügt nun nicht den sterischen Anforderung des  $\text{NH(a)}$  an einen reaktiven Stoßpartner, so daß es gar nicht zur Bildung von  $\text{HNCO}$  kommen kann. Nur in einem statistisch verteiltem Koadsorbant (s.o.) wäre somit die Möglichkeit der Reaktion zwischen  $\text{NH}$  und  $\text{CO}$  gegeben. Die im Experiment beobachtete Abnahme der in zweiter Schicht adsorbierten  $\text{CO}$ -Moleküle ist nun zwanglos durch stoßinduzierte Desorption des  $\text{CO}$  durch das translatorisch angeregte Photofragment  $\text{N}_2$  zu erklären.

Weitere Experimente mit gezieltem Einstrahlen einer größeren Wellenlänge, um den Zerfall des  $\text{HN}_3$  zu bewirken, die Zersetzung des  $\text{HNCO}$  aber zu verhindern, sowie die Präparation eines echten Koadsorbats sollten versucht werden, um zu erforschen, ob das Koadsorbant nicht doch ein geeignetes System darstellt, das unter dem Aspekt einer echten Photoreaktion (PRXN) nach Polanyi (vgl. Kap. 4.5.) untersucht werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit ist in einem weiteren Experiment, welches hier nicht näher beschrieben werden soll, da keine neuen Erkenntnisse gewonnen werden konnten,  $\text{NO}$  an der Monolage  $\text{HN}_3$  koadsorbiert worden. Wie auch bei der Koadsorption von  $\text{CO}$  wird bei der Anlagerung von  $\text{NO}$  die Spezies II in stärkerem Maße beeinflusst, zu erkennen an der Blauverschiebung der Bande E. Aufgrund der erheblichen Bandenverbreiterung der  $\nu_2$ -Absorptionen und des Verschwindens der  $\text{NH}$ -Moden sowie der nicht klar von den Festkörperabsorptionen des  $\text{NO}$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}_2$  zu trennenden Absorptionen im "ML-Bereich" [212] liegt die Vermutung nahe, daß sich keine geordnete  $(\text{NO})_x\text{-HN}_3\text{-NaCl}(100)$ -Phase ( $x = 1,2$ ) bei der Anlagerung von  $\text{NO}$  im Temperaturbereich um 45 K ausbildet. Die Photolyse eines solchen Systems führt auch hier lediglich zur Desorption der  $(\text{NO})_x$ -Spezies und zur Bildung von  $\text{NH}_4\text{N}_3$ ; weitere Reaktionsprodukte, wie z.B.  $\text{N}_2\text{O}$ , konnten nicht identifiziert werden.

## 5. Untersuchungen am System $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$

Mitte der 90er Jahre sind eine Reihe von Veröffentlichungen zur Adsorption und Reaktion von  $\text{HN}_3$  an verschiedenen Halbleiteroberflächen erschienen; so wurde die Reaktion zwischen  $\text{HN}_3$  und niedrig indizierten Si (110)-, (111)- und (100)-Oberflächen untersucht, in deren Verlauf die Bildung von Siliziumnitrid (" $\text{Si}_3\text{N}_4$ ") gefunden wurde [27-30]. Aber auch Reaktionen der Stickstoffwasserstoffsäure an Substratoberflächen wie Ge(100), GaAs und C(100) wurden eingehend erforscht [31,32,128]. Die technische Bedeutung, welche sich in der Reaktion von  $\text{HN}_3$  mit Halbleiteroberflächen abzeichnet, soll im folgenden kurz aufgezeigt werden.

Für die Passivierung von Si-Oberflächen durch Nitridierung ist Ammoniak eine gängige N-Quelle. So sind zahlreiche Untersuchungen zur Reaktivität des  $\text{NH}_3$  an Siliziumoberflächen unter UHV-Bedingungen durchgeführt worden [213-215]. Dabei wurde festgestellt, daß  $\text{NH}_3$  bei relativ niedrigen Temperaturen an Si-Oberflächen dissoziativ adsorbiert (etwa 80 K). Der Mechanismus der Reaktion, die bei Erwärmen des Systems eintritt und in deren Verlauf es zur Nitrid-Bildung kommt, hängt von der Natur der Si-Oberfläche ab. So werden bei höheren Temperaturen an der Si(111)(7×7) sowohl  $\text{NH}_2$  als auch  $\text{NH}$  erhalten, an Si(100)(2×1) unter vergleichbaren Bedingungen jedoch nur sehr wenig  $\text{NH}$ . Es wird vermutet, daß ungesättigte Bindungen ("dangling bonds") an verschieden orientierten Oberflächen eine wichtige Rolle beim Adsorptionsvorgang spielen, die Nitrid-Bildung allerdings stark vom Brechen der Si-Si-Bindung abhängt [216]. Um einen Siliziumnitridfilm guter Qualität zu erzeugen, sind hohe Temperaturen erforderlich (> 1300 K). Daher ist nach alternativen N-Quellen gesucht worden, um die "Reaktionstemperatur" zu senken; als weitere Quellen erwiesen sich N, NO,  $\text{N}_2\text{H}_4$  und  $\text{HN}_3$  [41,217,218].

Der Wechselwirkung dieser N-haltigen Verbindungen mit Siliziumoberflächen, die letztendlich die Bildung von Siliziumnitrid zur Folge hat, kommt eine zentrale Rolle in der Halbleitertechnologie bei Erzeugung von Isolator- und Passivierungsschichten von integrierten Schaltkreisen und neuerdings in der Sensorphysik bei Chemo- und Biosensoren zu [219-221]; das Reaktionsprodukt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  hat aber auch als Hochtemperaturkeramik eine große Bedeutung [222-224].

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Beitrag zum Verständnis der bei der Thermolyse des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  ablaufenden Reaktionen geliefert werden. Insbesondere wird von der Untersuchungsmethode der Reflexions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie (RAIRS, vgl.

Kap. 2.1.) ein wichtiger Beitrag erwartet, da es sich bei dieser Methode um eine nicht destruktive handelt, im Gegensatz zu in vorherigen Arbeiten angewandten Methoden (HREELS, LEED, XPS, AES) [27-30], deren destruktiver Einfluß auf das Adsorbat nachgewiesen werden konnte -  $\text{HN}_3$  zerfällt bei Bestrahlung und Elektronenbeschuß (XPS, LEED) - bzw. als sehr wahrscheinlich angenommen wird (HREELS). Daher sind RAIRS-, XPS- und SPA-LEED-Messungen unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen durchgeführt worden, um insbesondere das Adsorbat  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  besser charakterisieren zu können; hierbei soll der Vergleich mit Ergebnissen zum System  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  nützlich bei der Diskussion der experimentellen Beobachtungen sein. Mit Hilfe der quantitativen Auswertung der gemessenen XP-Spektren soll das Ausmaß der Siliziumnitrid-Bildung ermittelt werden, RAIRS eine genauere Charakterisierung der Adsorbatphase  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  ermöglichen und SPA-LEED schließlich Aufschluß über die Struktur möglicher Adsorbatphasen bzw. der gebildeten Nitridschicht geben. Nach der Nitridbildung auftretende Änderungen der Oberflächentopographie können mit Hilfe von AFM/STM festgestellt werden.

## 5.1. XPS-Messungen am System $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$

### **Bisherige XPS-Untersuchungen am System $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$ .**

Bislang sind zwei Arbeiten zur Adsorption und Reaktion von  $\text{HN}_3$  an  $\text{Si}(111)$  veröffentlicht worden [29,30]. Neben XPS-Messungen sind weitere Untersuchungsmethoden, wie HREELS, LEED und UPS, durchgeführt, sowie die Photolyse des Adsorbats beschrieben worden [30]. Bei der Dosierung von 2 L  $\text{HN}_3$  auf die  $\text{Si}(111)\text{-OF}$  bei 120 K werden im XP-N(1s)-Spektrum zwei Peaks bei Bindungsenergien (B.E.) von 400,3 und 404,1 eV mit einer HWB von 2,5 bzw. 1,7 eV beobachtet, welche auf molekulare Adsorption von  $\text{HN}_3$  zurückgeführt werden. Beim Erwärmen der Probe auf 270 K verlieren die Banden an Intensität und verschieben sich um 0,5 eV zu niedrigeren B.E., während ein Peak bei 397,5 eV etwas wächst. Diese Beobachtungen werden auf Desorption von  $\text{HN}_3$  und teilweisen Zerfall in NH und  $\text{N}_2$  zurückgeführt, wobei an der  $\text{Si-OF}$  chemisorbiertes NH oder auch N die Bande bei 397,5 eV verursacht. Erwärmen auf 640 K führt zum Verschwinden der molekularen Peaks des  $\text{HN}_3$ , während der Peak bei 397,5 eV an Intensität gewinnt. Bis 800 K wird lediglich eine leichte Verringerung der Linienbreite dieses Signals beobachtet; bei 1180 K verschiebt sich der N(1s)-

Peak jedoch nach 397,6 eV einhergehend mit einer Verbreiterung, was mit der Ausbildung verschiedener Bindungen zwischen N und Si erklärt werden kann.

### **Ziel dieser Arbeit.**

Neben dem Erhalt einer größeren Datenbasis, um detailliertere Kenntnisse über den Mechanismus der OF-Reaktion und die an der Reaktion beteiligten Spezies zu gewinnen, sollen quantitative Analysen der XP-Spektren im Bereich von N(1s) und Si(2p) durchgeführt werden, was in den früheren Veröffentlichungen nicht geschehen ist. Die während der Thermolyse ablaufende OF-Reaktion wird bis zum vollständigen Umsatz der Si(111)-OF mit  $\text{HN}_3$  untersucht und das Ausmaß der  $\text{SiN}_x$ - bzw.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bildung durch quantitative Auswertung der entsprechenden XP-Spektren erfaßt.

### 5.1.1. Experimentelles

Bezüglich des experimentellen Aufbaus und der Messung der XP-Spektren wird auf Kapitel 2.3. verwiesen. Es wird das in Kap. 2.5. vorgestellte UHV-System genutzt (Rezipient 2); der Probeneinbau und die Erzeugung einer sauberen Si(111)-Oberfläche ist in Kap. 3.4. beschrieben worden. Die Ermittlung der Probenoberfläche im Bereich von 80 bis etwa 400 K geschieht mit Hilfe zweier am Probenhalter befestigter Thermopaare (NiCr/Ni und Au(Fe)/NiCr) sowie eines mit einem Glimmerplättchen isolierten NiCr/Ni-Thermoelementpaares direkt an der Si-Probe. Die Eichung der Thermopaare erfolgt in situ über die beginnende 3D-Kondensation von  $\text{CO}_2$  an der Probenoberfläche während der Aufnahme einer  $\text{CO}_2$ -Adsorptionsisotherme. Im Temperaturbereich oberhalb von 500 K kann die Probenoberfläche aus dem elektrischen Widerstand der Si-Probe ermittelt werden. Dazu wird eine in der Literatur beschriebene, für den Bereich der Eigenleitung gültige Formel des spezifischen Widerstands als Funktion der Temperatur herangezogen [97]. Durch zwei- bis dreimaliges Erhitzen der Probe (vgl. Kap. 3.4.), indem ein Strom von 14 A für ca. 5 s angelegt wird (dabei wird eine Temperatur von etwa 1560 K erreicht), kann eine saubere Si(111)-Oberfläche erzeugt werden. Das XP-Spektrum einer auf diese Weise gereinigten und auf 86 K eingekühlten Si(111)-OF direkt vor der  $\text{HN}_3$ -Zugabe ist in Abb. 5.1.1 gezeigt. Außer dem Si(2p)-Peak sind keine weiteren Peaks im Spektrum zu beobachten; es ist keinerlei Kontamination der Oberfläche durch N, C oder O zu erkennen. Selbst Oberflächen, an denen

vorher  $\text{HN}_3$  adsorbiert worden ist und welche eine Verunreinigung durch N, d.h. durch zuvor in einem Experiment gebildetes  $\text{SiN}_x$  aufweisen, lassen sich auf die beschriebene Weise wieder thermisch säubern. Anhand der Position des Si(2p)-Peaks (kinetische Energie = 1154,4 eV [81]) erfolgt die Eichung des XPS-Spektrometers, welches eine Abweichung von etwa 1 eV zu höheren kinetischen Energien hin im Vergleich zum Referenzsignal aufweist.

Die Thermolyse des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  wird durchgeführt, indem die Probe durch Ausnutzen ihres elektrischen Widerstands kurzzeitig erhitzt wird ( $t < 1$  min); dazu werden für Temperaturen bis 600 K Ströme von bis zu 1 A, oberhalb von 1000 K bis zu 5 A angelegt. Die in den folgenden Abbildungen genannten Temperaturen sind somit als kurzfristig erreichte Maximalwerte zu verstehen; die Spektrenaufnahme erfolgt dann nach erneutem Einkühlen der Probe auf die Basistemperatur, welche sich zumeist innerhalb weniger Minuten wieder einstellt (i.d.R. 85 K).

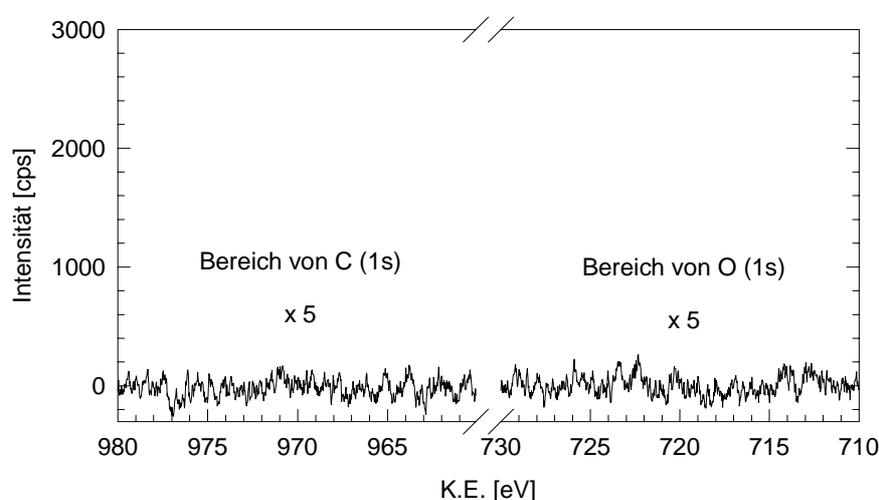
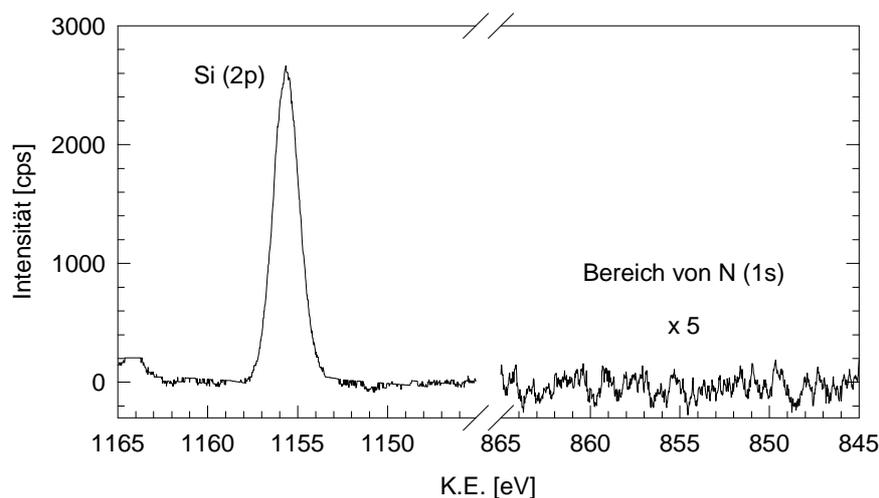


Abb. 5.1.1: XP-Spektren der bei 1560 K thermisch gesäuberten und auf 86 K eingekühlten Si(111)-Oberfläche im Bereich von Si(2p), N(1s), C(1s) und O(1s). (Spektrum nicht geeicht).

### 5.1.2. Zur Präparation des Adsorbats $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$ unter XPS-Kontrolle

Vorversuche zeigten, daß  $\text{HN}_3$  durch Elektronenbeschuß (SPA-LEED, siehe Kap. 4.3.) und Beschuß durch Röntgenphotonen (XPS-Messung am System  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$ ) zersetzt wird. Um den destruktiven Einfluß der XPS-Messung am System  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  zu verringern, wird das Adsorbat nicht im ML-Bereich erzeugt, sondern indem zuerst bei  $T \approx 85$  K ein  $\text{HN}_3$ -Festkörper an der  $\text{Si}(111)$ -OF aufgebracht und dann durch Sublimation des 3D-Kondensats das Adsorbat bei 120 K präpariert wird. Das Abdampfen der Multischichten geschieht auf zwei Arten:

- i) bei Kondensation weniger Schichten oberhalb der "Monolagenbedeckung" werden diese sublimiert, indem das System langsam auf 120 K erwärmt wird;
- ii) durch Tasten der Flashbox (etwa 1 s, siehe Kap. 2.5.) wird der Si-Kristall kurzzeitig auf  $T \geq 120$  K erhitzt, so daß der zuvor aufgebracht  $\text{HN}_3$ -Festkörper verdampft und lediglich das Adsorbat zurückbleibt.

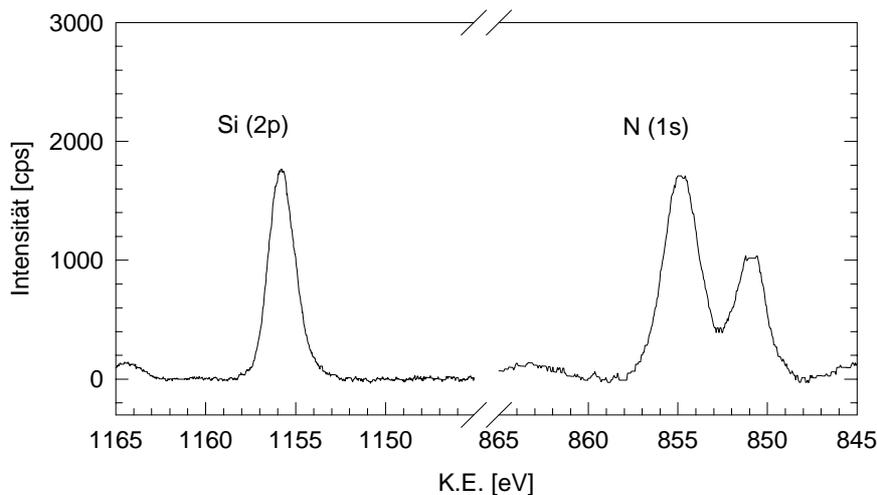


Abb. 5.1.2: XP-Spektren eines nach Dosierung von 101 L an der gesäuberten  $\text{Si}(111)$ -Fläche erhaltenen  $\text{HN}_3$ -Festkörpers bei 85 K im Bereich von  $\text{Si}(2p)$  und  $\text{N}(1s)$ .

Abb. 5.1.2 zeigt XP-Spektren nach Kondensation von  $\text{HN}_3$ -Multischichten an der zuvor thermisch gereinigten und auf 85 K eingekühlten  $\text{Si}(111)$ -OF. Im Vergleich zur Abb. 5.1.1 weist der  $\text{Si}(2p)$ -Peak eine deutlich geringere Intensität auf als die unbelegte OF; das  $\text{N}(1s)$ -Spektrum stimmt gut mit demjenigen eines reinen  $\text{HN}_3$ -Festkörpers überein [101], das bereits in Kap. 3.1. diskutiert worden ist. Die  $\text{N}(1s)$ -Signale der  $\text{HN}_3$ -Multischichten liegen bei 853,4 und 849,6 eV (korrigierte Werte) mit HWB von 2,4 bzw. 2,1 eV. Der Peak bei niedrigerer kinetischer Energie (K.E.) stammt vom zentralen  $\text{N}_\beta$  des  $\text{HN}_3$ -Moleküls, während der breitere

Peak auf die Kombination der beiden endständigen N-Atome zurückgeführt werden kann. Dieses Signal kann in zwei Peaks gleicher Intensität und HWB (2,1 eV) mit einem Energieunterschied von 1,1 eV entfaltet werden (854,0 und 852,9 eV). Entsprechend einer Rechnung zur Elektronendichteverteilung im HN<sub>3</sub>-Molekül [101] können die entfalteten Peaks dem N<sub>α</sub> bzw. dem N<sub>γ</sub> zugeordnet werden. Nach der HN<sub>3</sub>-Dosierung ist nur eine sehr geringe Kontamination der Probe durch C und O zu detektieren, was auf die Anlagerung von CO<sub>2</sub> zurückgeführt werden kann, welches das HN<sub>3</sub>-Gas im Vorratsbehälter leicht verunreinigte (< 1 %).

Eine quantitative Abschätzung der Belegung der Si(111)-OF mit HN<sub>3</sub> kann über die in [76] veröffentlichten Formeln erfolgen. Dabei wird die mittlere freie Weglänge inelastisch gestreuter Elektronen  $\lambda_m$  benötigt, die für Elemente

$$\lambda_m[\text{ML}] = 538 / E_{\text{kin}}^2 + 0,41 \cdot (a \cdot E_{\text{kin}})^{1/2} \quad (5.1-1)$$

und für anorganische Verbindungen

$$\lambda_m[\text{ML}] = 2170 / E_{\text{kin}}^2 + 0,72 \cdot (a \cdot E_{\text{kin}})^{1/2} \quad (5.1-2)$$

beträgt, wobei a die Dicke einer Monolage ist, welche man nach

$$a^3 = \frac{M}{\rho \cdot n \cdot N_L} \quad (5.1-3)$$

berechnen kann (M ist das atomare bzw. Molekulargewicht,  $\rho$  die Dichte des kondensierten Feststoffes,  $N_L$  die Avogadrokonstante und n die Zahl der Atome in der anorganische Verbindung). Man erhält für Si  $\lambda_m^{\text{Si}} = 7,3$  ML und für HN<sub>3</sub>  $\lambda_m^{\text{HN}_3} = 10,5$  ML, wobei der für Si bestimmte Wert gut mit den in der Literatur veröffentlichten Werten für  $\lambda_m$  übereinstimmt [83]; so sind dort für K.E. von 1100 und 1200 eV Werte für  $\lambda_m$  von 26,3 bzw. 28,2 Å aufgeführt.

Bei der Adsorption mehrerer Monolagen m läßt sich die Intensität eines Substratpeaks für  $\lambda \gg a$  nach

$$I_{\text{Si}} = I_{\text{Si}}^{\infty} \cdot \exp\left\{-\frac{m_{\text{HN}_3}}{\lambda_m^{\text{HN}_3}(E_{\text{Si}}) \cos \theta}\right\} \quad (5.1-4)$$

berechnen, wobei  $\theta$  den Winkel des XPS-Analysators zur Normalen der Probenoberfläche darstellt. Man erhält somit aus den in Abbn. 5.1.1 und 5.1.2 gezeigten Si(2p)-Spektren die Anzahl der HN<sub>3</sub>-Schichten an Si(111) in "Monolagen" zu

$$m_{\text{HN}_3}[\text{ML}] = -\ln(I_{\text{Si}} / I_{\text{Si}}^{\infty}) \cdot \lambda(E_{\text{Si}}) \cos \theta = 4,0 \pm 1,0 .$$

Dieser Wert stimmt gut mit demjenigen überein, welcher sich aus dem Vergleich der integralen Intensität des N(1s)-Peaks des in Abb. 5.1.2 gezeigten  $\text{HN}_3$ -Festkörpers mit derjenigen bei "Adsorbatbedeckung" (s.u.) ermitteln läßt (etwa 5 Schichten). Die Multischichten können nun durch kurzzeitiges Tasten der Flashbox (ca. 1 s), wobei sich der Si-Kristall auf  $T > 120$  K erwärmt, verdampft werden; man erhält nur geringfügig in der Spektrengestalt von den Multischichten abweichende N(1s)-Spektren (s.u.), die eine integrale Intensität von etwa 1400 cps/eV aufweisen.

Die zweite Methode der Adsorbatpräparation sei mittels der Abbn. 5.1.3 bis 5.1.5 erläutert. In Abb. 5.1.3 ist das Aufwachsen von  $\text{HN}_3$ -Multischichten bei 85 K anhand des N(1s)-Peaks dargestellt; die Zunahme der integralen Intensität dieses Signals in Abhängigkeit der Dosierung ist in Abb. 5.1.4 gezeigt. Es ist ein langsamer, eher linearer Anstieg der Intensität von N(1s) bis etwa 55 L auf ca. 1500 cps/eV zu erkennen. Ein deutlicher Belegungsanstieg nach Dosierung von etwa 66 L kann mit beginnendem Festkörperwachstum erklärt werden.

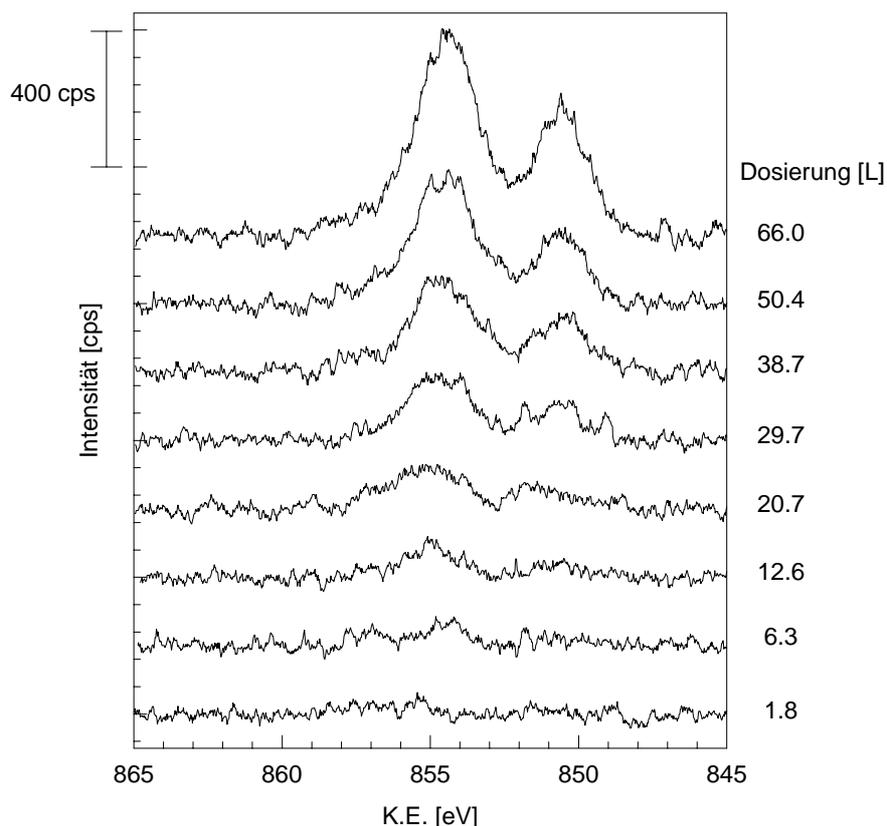


Abb. 5.1.3: XPS von N(1s) während des Aufwachsens von  $\text{HN}_3$ -Multischichten bei 85 K.

Auf diese Weise bei 85 K präparierte Multischichten wurden im folgenden langsam auf 133 K erwärmt; die mit der Erwärmung erfolgende Änderung der N(1s)-Spektren sind in Abb. 5.1.5 dargestellt. Eine geringfügige Abnahme der integralen Intensität unterhalb von 110 K kann

auf den destruktiven Einfluß der Meßmethode zurückgeführt werden; so führt die Bestrahlung des Systems mit Röntgenquanten in gewissem Maße zum Zerfall oder auch zur Desorption von  $\text{HN}_3$ -Molekülen. Eine deutliche Intensitätsabnahme ist beim Anstieg der Temperatur auf 125 K zu beobachten, einhergehend mit einem Druckanstieg im Rezipienten um eine Größenordnung in den mittleren  $10^{-8}$  mbar-Bereich. Diese Beobachtung steht völlig in Einklang mit der unter IR-Kontrolle festgestellten, einsetzenden Multischichtensublimation bei Erwärmen des Systems  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  oberhalb von 118 K [21,22]. Bis zu einer Temperatur von 133 K sind keine signifikanten Intensitätsänderungen mehr zu beobachten; die integrale Intensität hat sich auf etwa 1400 cpseV verringert. In Anbetracht der in Kap. 4.1. vorgestellten Ergebnisse und der in [29] veröffentlichten Resultate wird angenommen, daß es sich bei dem bei 133 K spektroskopierten System um ein Adsorbat, möglicherweise um eine Monolage  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  handelt <sup>8</sup>.

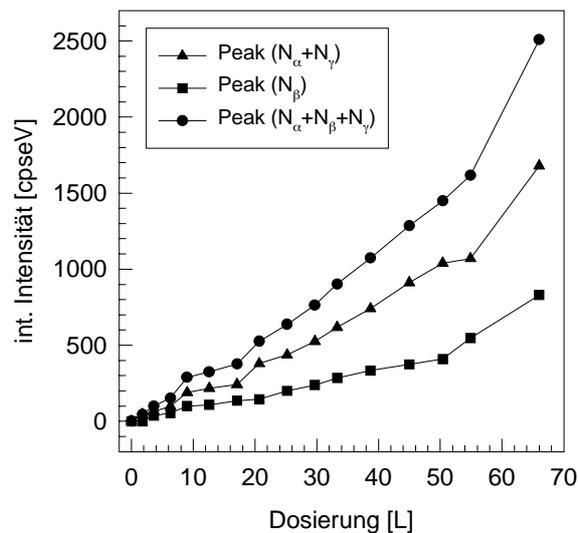


Abb. 5.1.4: Integrale Intensität von N(1s) in Abhängigkeit der  $\text{HN}_3$ -Dosierung bei 85 K.

Gegenüber den Peakpositionen der Multischichten haben sich beim Adsorbat die Peaklagen geringfügig um etwa 0,4 eV nach höheren K.E. verschoben, wobei die Aufspaltung der Peaklagen erhalten geblieben ist; die HWB der Signale hat allerdings etwas zugenommen und beträgt nun 3,0 bzw. 2,3 eV; ferner ist auf Seiten höherer K.E. eine leichte Asymmetrie zu beobachten, was auf die Ausbildung einer Schulter bei 856,1 eV (korr.) zurückzuführen ist. Diese kleine Schulter kann mit Spuren von atomaren Stickstoff oder  $\text{NH}$ -Spezies an der Si-

<sup>8</sup> Das in Abb. 5.1.5 bei 133 K aufgeführte N(1s)-Spektrum weist etwa ein Fünftel der integralen Intensität des in Abb. 5.1.2 gezeigten Spektrums des  $\text{HN}_3$ -Festkörpers auf.

Oberfläche erklärt werden, wobei letztere als Produkt dissoziativer Chemisorption von  $\text{HN}_3$  wahrscheinlicher erscheint.

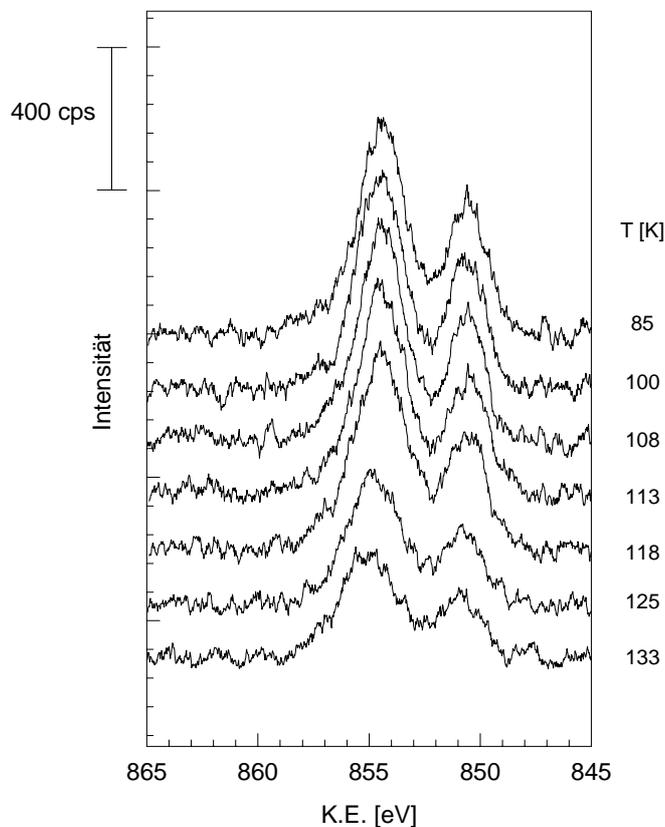


Abb. 5.1.5: XPS von N(1s) während des Erwärms von  $\text{HN}_3$ -Multischichten (nach Dosierung von 66 L bei 85 K).

### 5.1.3. Zur Thermolyse des Systems $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$

In diesem Abschnitt werden zwei Experimente zur Thermolyse des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  vorgestellt; zur experimentellen Durchführung der Thermolyse siehe Abschnitt 5.1.1.. In beiden Fällen (Thermolyse I und II) ist das Adsorbat bei  $T > 120$  K präpariert worden (s.o.). Es erfolgte die Erwärmung des Systems bis  $T > 1000$  K; anschließend wurde erneut  $\text{HN}_3$ -Gas zudosiert und die Thermolyse wiederholt. Die während der Thermolyse ablaufenden Prozesse an der Si(111)-Oberfläche sind anhand der XP-Spektren im Bereich von N(1s) und Si(2p) verfolgt worden. Die XP-Spektren der Thermolyse I sind in Abb. 5.1.6 dargestellt; nach Erwärmen des Systems auf über 1100 K sind erneut  $\text{HN}_3$ -Multischichten auf die Probenoberfläche dosiert worden, im Verlauf des sich anschließenden Experiments ist die Probe bis auf über 1300 K erhitzt worden.

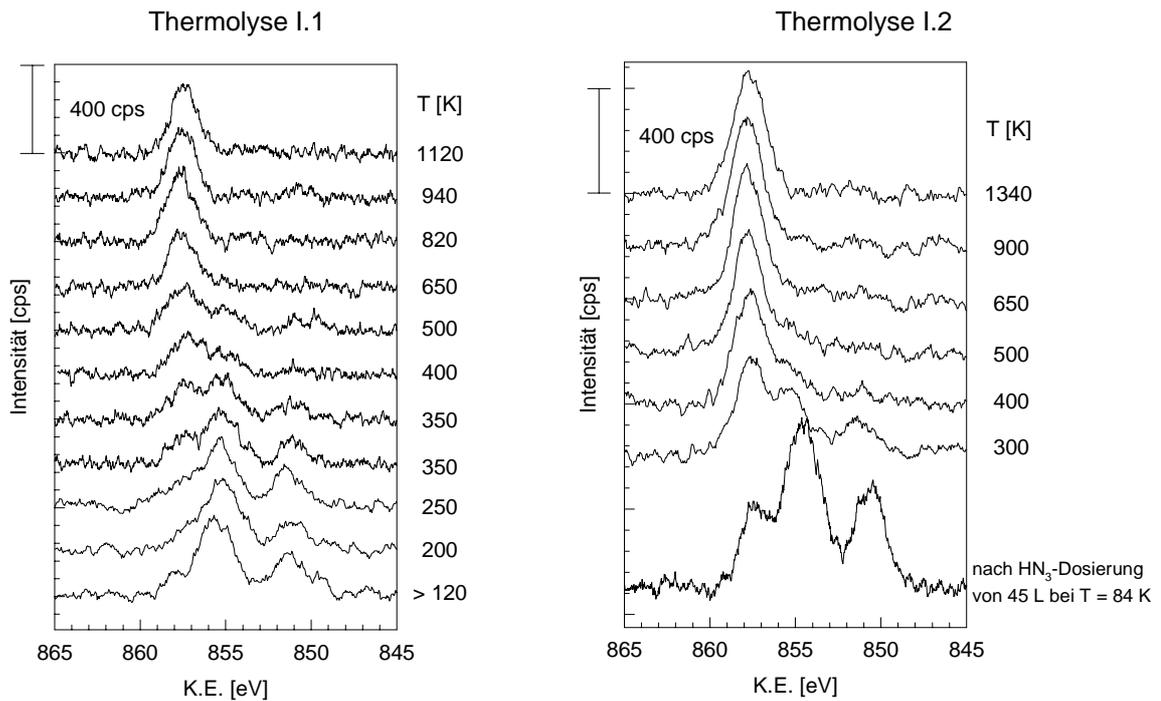


Abb. 5.1.6: XPS von N(1s) während der Thermolyse I des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$ . Temperaturangaben beziehen sich auf kurzzeitig erreichte Maximalwerte (einige sec); Spektrenaufnahme bei 85 - 90 K.

Die Spektren der Thermolyse II sind in Abb. 5.1.7 gezeigt. Nach Erwärmen des Adsorbats auf 1040 K sind zweimal erneut Multischichten dosiert worden; anschließend erfolgte wiederum die Erwärmung des Systems auf bis zu 1040 K.

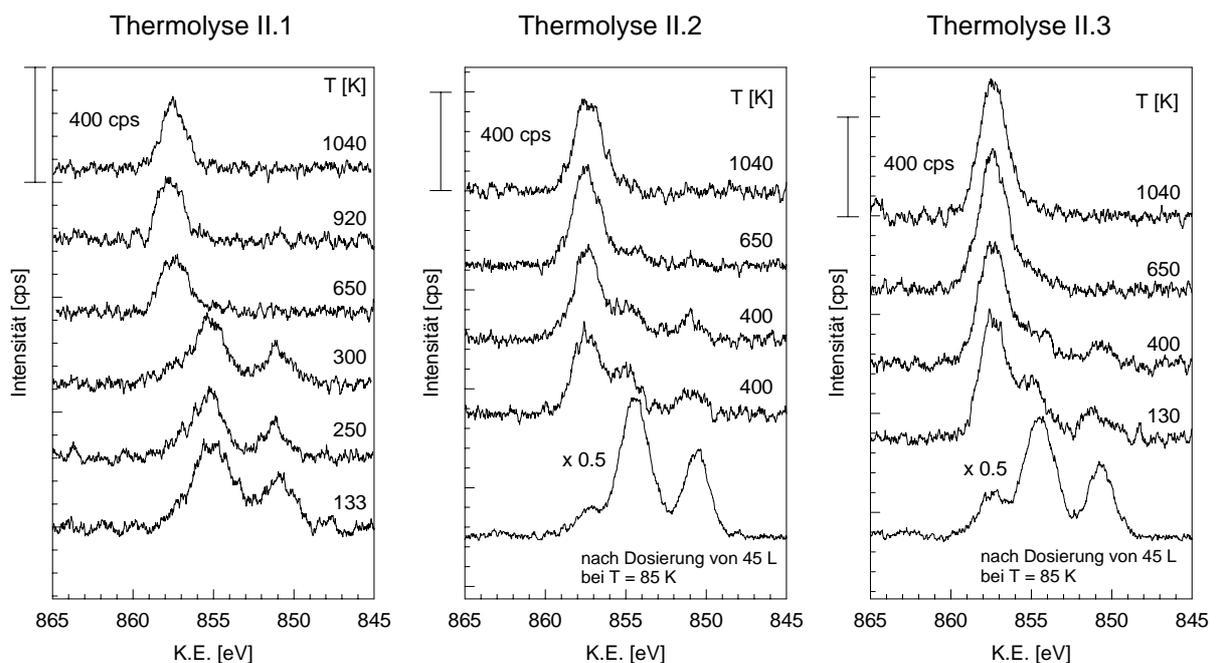


Abb. 5.1.7: XPS von N(1s) während der Thermolyse II des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$ . Temperaturangaben beziehen sich auf kurzzeitig erreichte Maximalwerte (einige sec); Spektrenaufnahme bei 85 - 90 K.

Wird das Adsorbat  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  auf 200 K erwärmt, ist eine Abnahme der integralen Intensität der  $\text{N}(1s)$ -Banden auf etwa die Hälfte festzustellen; außerdem wird eine Verringerung der HWB der beiden Banden von 3,0 bzw. 2,3 eV auf 2,0 bzw. 1,8 eV beobachtet. Eine Verschiebung der Peaklagen kann im Rahmen der Meßgenauigkeit ( $\pm 0,1$  eV) nicht festgestellt werden. Die Annahme scheint berechtigt, daß im Adsorbat  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  zwei unterschiedlich gebundene  $\text{HN}_3$ -Spezies im Verhältnis von 1:1 vorliegen: eine möglicherweise physisorbierte Spezies, welche, wie eine Reihe von Messungen gezeigt haben, oberhalb von ca. 140 K desorbiert, und eine wahrscheinlich chemisorbierte Spezies, welche bis 250 K an der Oberfläche verbleibt.

Oberhalb von 250 K bis 400 K bildet sich zuerst ein kleiner Peak bei 856,1 eV (s.o.) heraus, welcher in dem Maße wächst, wie die molekularen Signale des (chemisorbierten)  $\text{HN}_3$  an Intensität verlieren. Im Bereich von 400 bis 500 K werden Spektren erhalten, in denen schließlich der neu entstandene Peak bei 856,1 eV dominiert, während die  $\text{HN}_3$ -Signale nur noch sehr schwach zu erkennen sind. In früheren Veröffentlichungen wird bei Adsorption des Imides an  $\text{Si}(111)(7\times 7)$  von einem  $\text{XP-N}(1s)$ -Signal bei 855,1 eV berichtet [225,226], das  $\text{Si}_2\text{=N-H}$ -Spezies zugeschrieben wird und mit den in obigen Spektren beobachteten überlappt. Die Vermutung liegt nahe, daß im Bereich von 300 bis 500 K die  $\text{HN}_3$ -Moleküle an der  $\text{Si}(111)$ -OF allmählich dissoziieren und  $\text{NH}$ -Spezies an der Oberfläche chemisorbiert verbleiben.

Wird das System auf 650 K erwärmt, verschwinden schließlich die molekularen  $\text{HN}_3$ -Peaks völlig und einzig das Signal bei 856,1 eV ist im  $\text{N}(1s)$ -Spektrum zu erkennen, das auf  $\text{NH}$  und/oder atomaren N an der Si-OF zurückzuführen ist. Die Asymmetrie dieses Signals auf Seiten niedrigerer K.E. kann mit der Adsorption unterschiedlich gebundener  $\text{NH}$ -Spezies erklärt werden [29]; bezüglich der 250 K-Spektren ist die integrale Intensität der  $\text{N}(1s)$ -Spektren halbiert.

Erwärmung auf über 1000 K hat eine Verringerung der HWB von 2,0 auf 1,8 eV im Vergleich zum 650 K-Spektrum zur Folge, damit einhergehend wird auch das Verschwinden der Peakasymmetrie und eine Verschiebung der Peaklage um 0,2 eV zu niedrigeren K.E. hin beobachtet (855,9 eV); demgegenüber bleibt die integrale Intensität nahezu unverändert. Die Verringerung der HWB und das Verschwinden der Asymmetrie ist vermutlich Folge der Dissoziation noch an der OF verbliebener  $\text{NH}$ -Spezies, es wird die Ausbildung von  $\text{SiN}_x$ -Spezies an der Oberfläche vermutet.

Werden nach der Thermolyse erneut Multischichten angelagert, kommt es im Verlauf der anschließenden Probenerwärmung wieder zum Verdampfen der Multischichten bis chemisorbiertes  $\text{HN}_3$  an der zuvor vermutlich lediglich partiell nitridierten  $\text{Si}(111)\text{-OF}$  verbleibt; dies ist ersichtlich an der Überlagerung der molekularen Signale des  $\text{HN}_3$  mit dem Peak bei 855,9 eV bei  $T \leq 400$  K. Erwärmung auf über 1000 K führt schließlich zu einer deutlichen Erhöhung der integralen Intensität des  $\text{N}(1s)$ -Signals.

Im Falle der Thermolyse I wird das System anschließend auf 1340 K erhitzt; dabei kann bei lediglich geringfügiger Intensitätsabnahme eine Verbreiterung des Signals auf 2,3 eV beobachtet werden, was mit der Ausbildung unterschiedlicher Bindungen zwischen Si und N erklärt werden kann; so wird über einen ähnlichen Effekt von Kubler et al. im System  $\text{NH}_3\text{-Si}$  berichtet [213,226] (siehe Abb. 5.1.6). Im Falle der Thermolyse II wird nach wiederholter  $\text{HN}_3$ -Zugabe erneut eine Intensitätszunahme des  $\text{N}(1s)$ -Peaks um etwa 400 cps/eV auf 1200 cps/eV beobachtet (siehe Abb. 5.1.7).

Während der Experimente ist ebenfalls der XPS-Bereich von  $\text{Si}(2p)$  untersucht worden. Die  $\text{Si}(2p)$ -Signale weisen bei zunehmender Nitridbildung an der Oberfläche lediglich eine sich leicht verstärkende Asymmetrie auf Seiten niedrigerer K.E. auf; Parameter wie HWB, Peaklage und Intensität des Signals der reinen Oberfläche bleiben nahezu unverändert. Unlängst ist von einer solchen Beobachtung, der Ausbildung einer Schulter auf Seiten höherer Bindungsenergie (B.E.) im  $\text{Si}(2p)$ -Spektrum, zu Beginn der Reaktion von N mit  $\text{Si}(111)$  berichtet worden ( $T = 650$  bis  $870$  °C) [44]. Eine leichte Verschiebung der Energielage dieser Schulter mit Temperaturerhöhung hin zu höheren B.E. deuten die Autoren als Bildung von " $\text{Si}_3\text{N}_4$ "-Inseln, welche aus bei niedrigeren Temperaturen vorliegenden Subnitriden ( $\text{SiN}_x$ ,  $x < 4/3$ ) entstehen.

Zum Abschluß der beiden Thermolysen wird jeweils die Probe für etwa 12 h bei 940 K getempert und anschließend für etwa 20 s auf 1250 K erhitzt. Dabei ist zu Beginn des Temperungsvorgangs der Partialdruck von  $\text{HN}_3$  recht hoch, da Probenhalter und Kryostat noch auftauen und daran kondensiertes  $\text{HN}_3$  verdampft, was zu einem erheblichen Druckanstieg im Rezipient bis in den oberen  $10^{-7}$  mbar-Bereich führt; während des Erhitzens auf 1250 K liegt der Basisdruck allerdings wieder bei  $< 1 \cdot 10^{-9}$  mbar. Das XP-Spektrum einer auf diese Weise behandelten Probe (nach Thermolyse I) im Bereich von  $\text{Si}(2p)$ ,  $\text{N}(1s)$ ,  $\text{C}(1s)$  und  $\text{O}(1s)$  ist in Abb. 5.1.8 dargestellt. Es ist nur eine sehr geringe Kontamination der Probe durch C und O festzustellen. Das  $\text{N}(1s)$ -Signal hat im Vergleich zu dem nach der Thermolyse von  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  erhaltenen einen deutlichen Intensitätszuwachs aufzuweisen - die integrale

Intensität hat sich mit 2300 cps/eV in etwa verdoppelt. Die Peaklage ist um 0,1 eV nach 856,0 eV leicht verschoben, die HWB um ca. 10 % auf 2,1 eV verringert. Im Bereich von Si(2p) sind zwei Signale zu erkennen: ein sehr intensives bei 1154,4 eV mit einer HWB von 1,7 eV und einer integralen Intensität von 3820 cps/eV kann dem reinen Si zugeschrieben werden, das andere bei 1152,1 eV mit einer HWB von 2,0 eV und einer integralen Intensität von 780 cps/eV ist auf die Bildung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zurückzuführen [29,37]; die aus dem N(1s)-Spektrum in Abb. 5.1.8 ermittelte Peaklage (856,0 eV) stimmt mit der in der Literatur beschriebenen Lage von a- oder auch CVD- $\text{Si}_3\text{N}_4$  [37] überein und stammt demnach von den N-Atomen des an der Oberfläche gebildeten Siliziumnitrids.

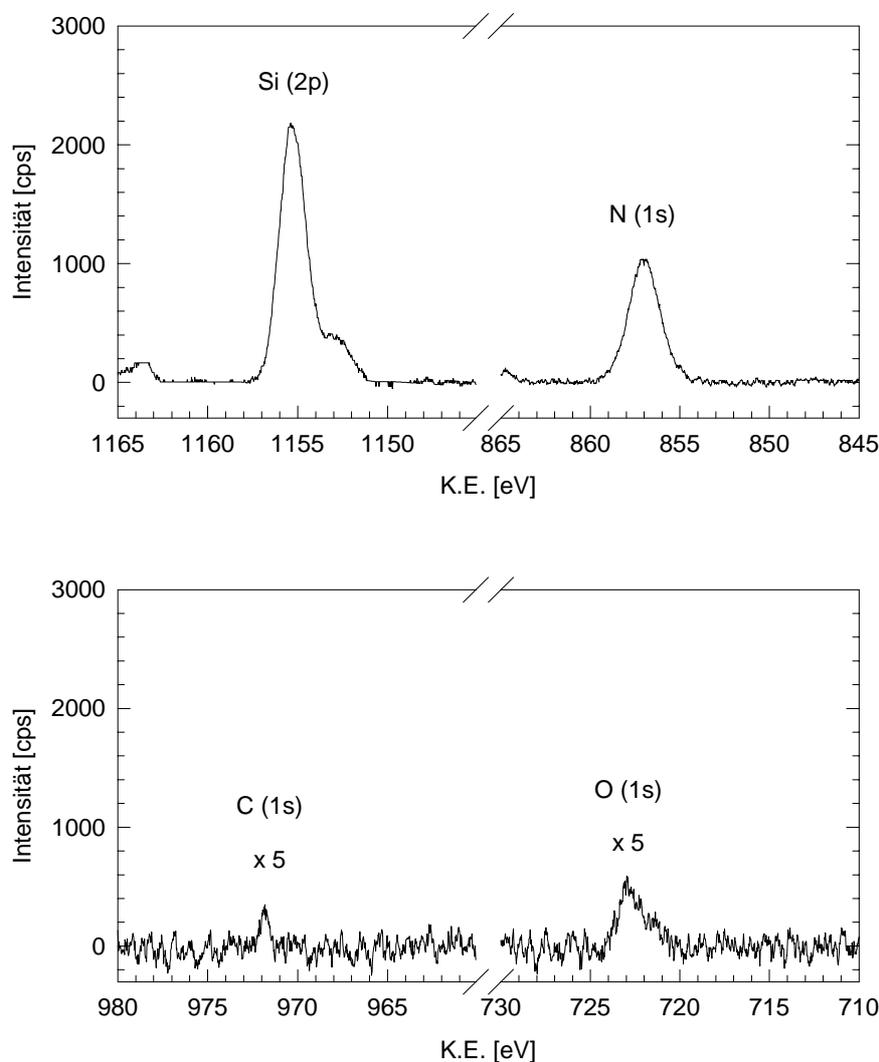


Abb. 5.1.8: XP-Spektren der nitridierten Si(111)-Oberfläche im Bereich von Si(2p), N(1s), C(1s) und O(1s). Messung der Spektren bei  $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 5.1.4. Berechnung des Bedeckungsgrads von N

Um den Bedeckungsgrad der an der Si(111)-OF gebildeten Siliziumnitrid-Schicht zu ermitteln, können zwei Wege beschritten werden:

- i) über den Vergleich der Peakintensität von Si(2p) der reinen Oberfläche mit der der voll ausgebildeten Nitridschicht,
- ii) über die direkte Berechnung mit Hilfe der Intensität des N(1s)-Signals.

Zu i) Aus dem Verhältnis der integralen Intensitäten der Si(2p)-Signale von reiner und nitridierter Si(111)-OF (vgl. Spektren in den Abbn. 5.1.1 und 5.1.8) kann die Belegung der OF mit N bzw. SiN abgeschätzt werden. Mit Hilfe der Gln. 5.1-2 bis 5.1-4 erhält man eine Bedeckung der Si(111)-OF mit N von  $\Theta(\text{N}) = -\ln(I_{\text{Si}} / I_{\text{Si}}^{\infty}) \cdot \lambda(E_{\text{Si}}) \cos\theta = 1,8 \pm 0,2$  (mit  $m_{\text{N}} = \Theta(\text{N})$ ), wobei  $\rho(\text{Si}_3\text{N}_4) = 3,44 \text{ g/cm}^3$ ,  $M = 140,28 \text{ g/mol}$  und  $\lambda_{\text{m}}^{\text{Si}_3\text{N}_4} = 11,3 \text{ ML}$ ; letzterer Wert stimmt sehr gut mit den in [84] veröffentlichten Daten zur mittleren freien Weglänge inelastisch in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gestreuter Elektronen überein.

Zu ii) Nach den in Kapitel 2.3. abgeleiteten Formeln ist es möglich, aus einem Adsorbatpeak den Bedeckungsgrad der entsprechenden Spezies direkt zu berechnen. Dazu muß allerdings zuerst die gerätespezifische Konstante B des in dieser Arbeit verwendeten XPS-Geräts ermittelt werden. Mit Hilfe der gemessenen Intensität des Substratpeaks der reinen Si(111)-OF  $I_{\text{S}}$  und der von Seah et al. veröffentlichten Beziehung zwischen  $I_{\text{S}}$  und geräte- bzw. systemspezifischen Parametern [85]:

$$I_{\text{S}} = B \cdot \sigma^*(h\nu) \cdot L_{\text{S}}(\gamma) \cdot N_{\text{S}}^{\infty} \cdot \lambda_{\text{S}}^{\text{m}}(E_{\text{S}}) \cdot \cos\theta \cdot 1/E_{\text{S}} \quad (5.1-5)$$

erfolgt die Berechnung von  $B = (5,7 \pm 1,2) \cdot 10^4 \text{ counts} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{eV})^2 \cdot \text{nm}^{-2}$ . Dabei sind bei  $I_{\text{S}} = 6800 \text{ counts} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{eV}$  Intensitäten von Energieverlustsignalen berücksichtigt worden (vgl. Kap. 3.4.); der Wirkungsquerschnitt des Röntgenquants  $\sigma^*(h\nu)$  aus der Si(2p)-Schale ergibt sich nach [72] zu 0,276 ( $2p_{1/2}$ ) bzw. 0,541 ( $2p_{3/2}$ ); ferner werden die winkelabhängige Asymmetrie der Intensität der Photoemission als Funktion des Ursprungorbitals zu  $L_{\text{S}}(\gamma) = 1,068$  und die Teilchenzahldichte  $N_{\text{S}}^{\infty} = 49,94 \text{ nm}^{-3}$  aus der Dichte und dem Molgewicht von Si errechnet, der Emissionswinkel des Photoelektrons relativ zur Probennormalen beträgt  $\theta = 30^\circ$ ;  $\lambda_{\text{S}}^{\text{m}}(E_{\text{S}})$  ist bereits oben ermittelt worden,  $E_{\text{S}}$  kann direkt aus dem gemessenen Spektrum abgelesen werden.

Für den Fall einer dünnen Adsicht erhält man eine Gl. 5.1-5 entsprechende, einfache Beziehung zwischen der Intensität des entsprechenden Photoelektronenpeaks  $I_{\text{A}}$  und dem Bedeckungsgrad  $n_{\text{ML}}$ :

$$I_A = B \cdot \sigma^*(h \cdot \nu) \cdot L_A(\gamma) \cdot n_{\text{ML}} \cdot 1/E_A. \quad (5.1-6)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung wird  $n_{\text{ML}} = 16,89 \text{ nm}^{-2}$  ermittelt, wobei für  $\text{N}(1s)$   $\sigma^*(h \cdot \nu) = 1,80$  beträgt, sich  $L_A(\gamma) = 1,125$  ergibt und  $E_A$  aus dem Spektrum abgelesen werden kann.

Aus dem Vergleich mit dem aus der Größe der Oberflächenelementarzelle von unrekonstruiertem  $\text{Si}(111)(1 \times 1)$  erhaltenen Wert ( $12,77 \text{ \AA}^2$ ) läßt sich schließlich  $\Theta(\text{N}) = 2,1 \pm 0,5$  ermitteln. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen somit die beiden nach den Methoden i) und ii) berechneten Bedeckungsgrade recht gut überein.

### 5.1.5. Zusammenfassung und Diskussion

Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie konnte gezeigt werden, daß es bei der Thermolyse des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  zur Bildung einer Schicht Siliziumnitrid ( $\text{SiN}$ ) kommt. Die während des Erwärmens der Probe ablaufenden Prozesse an der  $\text{Si-OF}$  können wie folgt zusammengefaßt werden:

Der bei 85 K auf  $\text{Si}(111)$  aufgebrachte  $\text{HN}_3$ -Festkörper verdampft bei  $T \geq 120 \text{ K}$ . Das zurückbleibende Adsorbat wird in Anlehnung an die im Kap. 4. vorgestellten IR-Experimente als Dimer klassifiziert: eine physisorbierte und eine chemisorbierte  $\text{HN}_3$ -Spezies im Verhältnis von 1:1. Die physisorbierte Spezies desorbiert im Temperaturbereich bis 200 K, was in der Intensitätshalbierung der molekularen  $\text{HN}_3$ -Signale des  $\text{N}(1s)$ -Spektrums zum Ausdruck kommt. Die an der Oberfläche verbleibenden chemisorbierten  $\text{HN}_3$ -Moleküle dissoziieren im Bereich von 300 bis 500 K, was anhand des Verschwindens der molekularen  $\text{HN}_3$ -Signale verfolgt werden kann. In dem Maße wie  $\text{HN}_3$  in  $\text{NH}$  und  $\text{N}_2$  zerfällt, wird das Anwachsen eines neuen Peaks bei 856,1 eV beobachtet, welche chemisorbierten  $\text{NH}$ -Spezies zugeschrieben werden kann. Der Verbleib des  $\text{N}_2$  ist unsicher, es kommt jedoch im Verlauf der Dissoziation vermutlich hauptsächlich zur Desorption dieser Spezies, wofür der Druckanstieg im Rezipienten als Hinweis gedeutet werden kann. Im weiteren Verlauf der Thermolyse erfolgt schließlich zwischen 650 und 900 K die Dissoziation des  $\text{NH}$  in  $\text{N}$  und  $\text{H}$ , wobei der Wasserstoff bei  $T > 800 \text{ K}$  molekular von der Oberfläche desorbiert [29]. Das in diesem Prozeß entstandene chemisorbierte  $\text{N}$  führt zur Bildung von  $\text{SiN}_x$ -Spezies an der  $\text{Si}(111)\text{-OF}$ . Die quantitative Auswertung der  $\text{N}(1s)$ -Spektren ergab dabei, daß alle vormals chemisorbierten  $\text{HN}_3$ -Moleküle zu  $\text{SiN}_x$  umgesetzt worden sein müssen. Wiederholtes Aufbringen von  $\text{HN}_3$ -Multischichten und nachfolgende Thermolyse zeigen, daß die  $\text{Si}(111)\text{-}$

OF während der ersten Thermolyse lediglich teilweise nitridiert worden ist; dabei werden nach erstmaliger Anlagerung von  $\text{HN}_3$  maximal 30 % der N(1s)-Intensität des Sättigungszustandes erhalten (s.u.). Tempern der Probe unter  $\text{HN}_3$ -Atmosphäre bei 950 K und Erhitzen auf 1250 K führt schließlich zur Bildung einer Schicht Siliziumnitrid, deren Bedeckungsgrad anhand der Si(2p)-Signale zu etwa  $1,8 \pm 0,2$  bzw. anhand des N(1s)-Peaks zu  $2,1 \pm 0,5$  abgeschätzt werden kann. Dieses Resultat steht in Einklang zu von Jonathan et al. veröffentlichten Ergebnissen [28]; wird  $\text{HN}_3$  bei 300 K wiederholt an Si(100)(2×1) adsorbiert und jeweils eine Thermolyse bis zu Temperaturen von 1150 K durchgeführt, so nehmen die relativen Auger-Signale von N(KLL) und Si(LMM) als Funktion der  $\text{HN}_3$ -Dosierungs-Desorption-Zyklen zunächst zu und weisen erst nach mehreren Zyklen einen konstanten Wert auf. Demnach kann erst durch mehrmalige Adsorption von  $\text{HN}_3$  an Si-Flächen mit nachfolgender Thermolyse eine vollständige Nitridierung der Oberfläche erreicht werden.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse stehen ganz in Einklang mit den Veröffentlichungen von Lin et al. zur Thermolyse des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  [29]. Über die Bestätigung der an der Oberfläche während der Thermolyse ablaufenden Prozesse hinaus gelang es in dieser Arbeit, den qualitativen Unterschied der adsorbierten  $\text{HN}_3$ -Moleküle genauer zu erforschen (physisorbierte und chemisorbierte  $\text{HN}_3$ -Moleküle liegen im Adsorbat bei 120 K im Verhältnis von 1:1 vor) und das Ausmaß der Nitridbildung als Endprodukt der Oberflächenreaktion abzuschätzen. Im vollständig ausgebildeten SiN-Film scheinen Si- und N-Atome im Verhältnis von etwa 1:2 vorzuliegen, die Annahme einer Art "Doppelschicht" liegt nahe. Eine Stöchiometrie Si:N von 1:1 angenommen, würde sich allerdings auch ein  $\Theta(\text{N}) > 1$  ergeben, wenn in der Nitridschicht ein im Vergleich zur Si(111)(1×1)-Unterlage verringerter Si-Si-Abstand vorhanden wäre. Zur Klärung dieses Sachverhaltes wird auf die in Kap. 5.3. beschriebenen LEED-Experimente verwiesen.

## 5.2. RAIRS- und XPS-Messungen am System $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$

### **Bisherige Untersuchungen zur Schwingungsspektroskopie am System $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$ .**

Erste schwingungsspektroskopische Untersuchungen am System  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  sind von Lin et al. veröffentlicht worden [29]. Mittels HREELS wurde anhand der  $\text{HN}_3$ -Absorptionen ( $\nu_1$  bis  $\nu_6$ ) nach Dosierung von etwa 2 L bei 120 K eine Phase molekular an der Si(111)-Oberfläche adsorbierter  $\text{HN}_3$ -Moleküle nachgewiesen, wobei zum Teil  $\text{HN}_3$ -Dimere ausgebildet werden.

Beim Erwärmen der Probe auf 270 K wurde eine Verringerung der Bandenintensitäten auf weniger als die Hälfte beobachtet. Im weiteren Verlauf der Thermolyse wurde schließlich das Verschwinden der  $\text{HN}_3$ -Banden beobachtet, während neue Absorptionen im HREELS-Spektrum auftauchten. So wurde eine Bande bei 428 meV dem direkt an der Si-Oberfläche adsorbierten NH (270 bis ca. 800 K) zugeschrieben, das aus der Dissoziation von  $\text{HN}_3$ -Molekülen oberhalb von 270 K hervorgegangen ist. Bei 560 K wurde während der Oberflächenreaktion zwischen den NH-Spezies und Si die Bildung von Si-H beobachtet (etwa 260 meV), dessen Bande bei 1000 K wieder verschwand; desweiteren ist das Anwachsen einer Absorption um 100 meV der Bildung von  $\text{SiN}_x$ -Spezies zugeschrieben worden. Diese Befunde wurden durch Dissoziation des NH und Reaktion des N mit der Si-Oberfläche erklärt. Bei 1330 K schließlich erhielten Lin et al. im HREELS-Spektrum zwischen 60 und 145 meV vier Banden, welche die Bildung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  an der Oberfläche anzeigten.

### **Ziel dieser Arbeit.**

Da in früheren Arbeiten das System  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  ausschließlich mit Elektronen und energiereichen Photonen geprobt wurde, deren destruktiver Einfluß nachgewiesen worden bzw. als sehr wahrscheinlich anzusehen ist, wird im Rahmen dieser Arbeit  $\text{HN}_3$  adsorbiert an Si(111) mittels der nicht destruktiven Reflexions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie (RAIRS) untersucht, um insbesondere das bei 120 K beobachtete Adsorbat genauer zu charakterisieren. Dies kann mittels polarisierter Strahlung anhand der intensiven Absorption der  $\nu_2$  geschehen, wie in den Kapiteln 4.1. bis 4.3. für  $\text{HN}_3$  adsorbiert an  $\text{NaCl}(100)$  gezeigt worden ist. Der Thermolyseverlauf wird mittels RAIRS verfolgt, wobei aufgrund der gegenüber HREELS besseren Auflösung der IR-Spektren die Identifizierung der dicht beieinander liegenden Absorptionen möglicher  $\text{HN}_3$ -Adsorbat-,  $\text{Si-N}_2$ - und Si-H-Spezies angestrebt wird; außerdem werden direkt nach der RAIRS-Messung XPS-Vergleichsspektren aufgenommen, um den Zustand des Systems genauer beschreiben zu können und einen Vergleich zu den im vorherigen Kapitel vorgestellten XPS-Spektren zu erhalten.

#### 5.2.1. Experimentelles

Auf die zuvor thermisch gesäuberte und auf 85 K eingekühlte Si(111)-Oberfläche (vgl. Kap. 5.1.1.) wird so lange  $\text{HN}_3$ -Gas dosiert, bis eine deutliche Festkörperabsorption im Bereich der

$\nu_2$  zu beobachten ist. Die Präparation des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  erfolgt, indem das System langsam auf 120 K erwärmt wird. Die Belegung der Oberfläche mit  $\text{HN}_3$ -Molekülen wird durch die Aufnahme von IR-Spektrenpaare in Reflexion bei p- und s-polarisiertem Licht mit einem Einfallswinkel des IR-Lichts von  $85^\circ \pm 2^\circ$  bezüglich der Oberflächennormalen der Probe kontrolliert (zum experimentellen Aufbau von RAIRS, siehe Kap. 2.1.). Als Referenz dient die unbelegte und auf 85 K eingekühlte  $\text{Si}(111)$ -Oberfläche. Als instrumentelle Auflösung werden  $0,9 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1,8 \text{ cm}^{-1}$  gewählt; die Messung aller RAIRS-Spektren erfolgt bei der gewählten Referenztemperatur von 85 K, um größere Basislinienschwankungen und Störungen der Spektren zu vermeiden; die Spektrenaufnahme geschieht mit Hilfe eines LN2-gekühlten InSb-Detektors. Anschließend werden die Spektren mit Zerofilling-Faktor 2 und 4-Term-Blackman-Harris-Apodisation berechnet. Die Kühlung der Probe erfolgt mit Hilfe eines mit LN2 betriebenen Verdampferkryostaten (Rezipient 2, vgl. Kap. 2.5.); zur Ermittlung der Proben temperatur sei auf das Kapitel 5.1.1. verwiesen.

Der experimentelle Aufbau und die Durchführung der XPS-Messung ist bereits in den Kapiteln 2.3. und 5.1., der Probeneinbau und die Erzeugung einer sauberen  $\text{Si}(111)$ -Oberfläche in Kapitel 3.4. beschrieben worden. Die Thermolyse des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  wird durchgeführt, wie in Kap. 5.1. geschildert.

### 5.2.2. Zur Thermolyse des Systems $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$

Im folgenden werden die experimentellen Ergebnisse zweier Meßreihen vorgestellt, bei denen zuerst das Adsorbat  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  unter IR-Kontrolle präpariert, die Thermolyse bis zu einem bestimmten Umsatz durchgeführt und anschließend der weitere Verlauf der Thermolyse unter XPS-Kontrolle verfolgt wurde. In der ersten Meßreihe wurde dabei das Adsorbat an einer frisch vom Schutzoxid befreiten  $\text{Si}(111)$ -Fläche erzeugt. In der zweiten Meßreihe wurde  $\text{HN}_3$  an einer  $\text{Si}(111)$ -Fläche adsorbiert, mit der bereits einige Messungen durchgeführt worden waren. Daher wurde die Probe solange erhitzt, bis nicht nur Kontaminationen von C und O, sondern auch das in einer vorherigen Messung gebildete Nitrid in den XP-Spektren nicht mehr nachzuweisen waren.

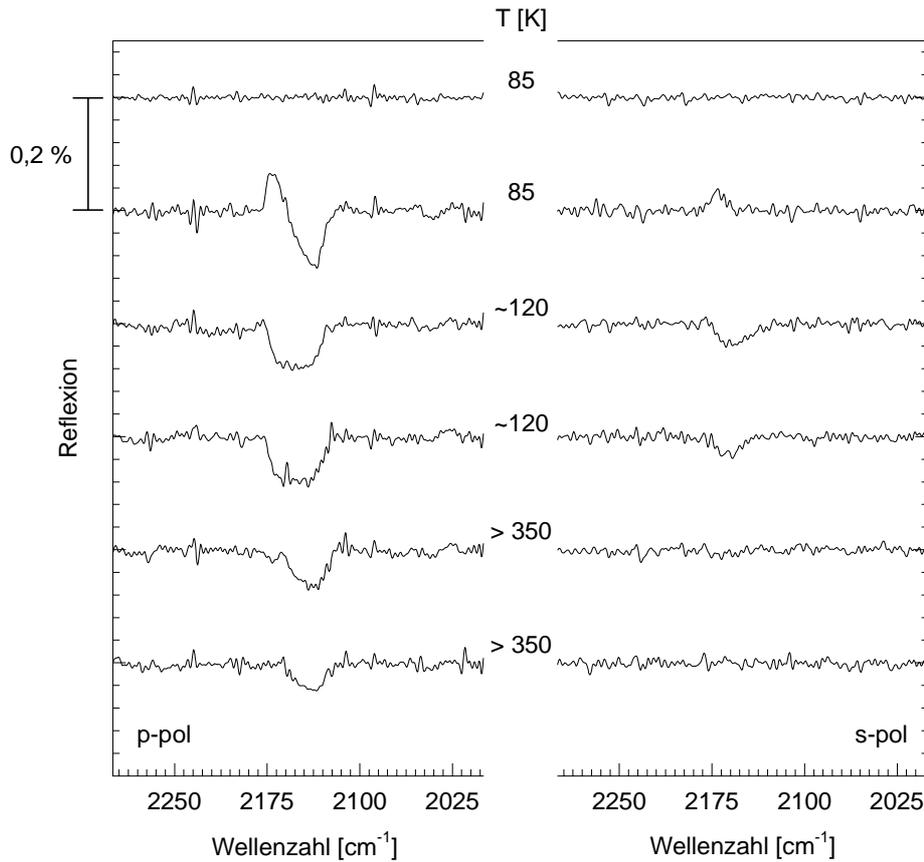


Abb. 5.2.1: RAIRS-Spektren eines nach Dosierung von 195 L an der thermisch gesäuberten Si(111)-Fläche erhaltenen  $\text{HN}_3$ -Festkörpers bei 85 K im Bereich der  $\nu_2$ . Thermolyse des Systems; es sind die kurzzeitig erreichten Maximaltemperaturen angegeben. Res =  $0,9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha = 85^\circ$  (weitere Meßparameter siehe Kap. 5.2.1.).

In Abb. 5.2.1 sind nach Dosierung von knapp 200 L RAIRS-Spektren von an Si(111) bei 85 K aufgebrauchten  $\text{HN}_3$ -Multischichten zu erkennen. Das Spektrum bei p-Polarisation entspricht dabei einem von Chabal theoretisch beschriebenen, aus der Absorption eines Filmes an einem reflektierenden Substrat bei externer Reflexion resultierenden Spektrum [58]. Aufgrund von Überlagerungen negativer x- und positiver z- Komponenten des elektrischen Feldes kommt es zu einer komplexen Gestalt des RAIRS-Spektrums. Das absorbierende Medium (hier:  $\text{HN}_3$ -Multischichten) fungiert dabei als Beschichtung, welche in Abhängigkeit optischer Parameter wie der Polarisation, des Einfallswinkels und der Dielektrizitätskonstanten zu höherer oder auch erniedrigter Reflexion führen kann.

Erwärmung des Systems auf 120 K hat einen kurzzeitigen Druckanstieg und eine deutliche Änderung der IR-Spektren im Bereich der  $\nu_2$  zur Folge. So ist bei p-Polarisation eine breite Bande bei  $2150 \text{ cm}^{-1}$  und bei s-Polarisation eine deutlich schmalere bei  $2161,5 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die beobachtete Spektrengestalt ist bis zu Temperaturen von 140 K nahezu unverändert und somit Ausdruck der in diesem Temperaturbereich mit Hilfe von XPS-

Spektren bereits charakterisierten Adsorbatphase  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$ . Die in p-Polarisation beobachtete, breite Bande läßt sich in zwei schmalere entfalten; aus der Entfaltung erhaltene spektrale Parameter sind in Tabelle 5.2.1 zusammengestellt.

Tabelle 5.2.1: Spektrale Parameter der  $\nu_2$ -Absorption des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$ .

	p-pol		s-pol
$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2140,5	2161,5	2161,5
HWB [ $\text{cm}^{-1}$ ]	19	21	21
$A_{\text{int}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0,016	0,017	0,007

Die auf diese Weise ermittelten Frequenzlagen von 2140,5 und 2161,5  $\text{cm}^{-1}$  lassen auf zwei energetisch unterschiedliche Adsorbatspezies schließen, die, den integralen Intensitäten bei p-Polarisation nach zu urteilen, im Verhältnis 1:1 vorliegen sollten. Unterstützung erfährt diese Vermutung durch die gute Übereinstimmung der  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$ -Bandenlagen mit den Frequenzen der matrixisolierten  $\text{HN}_3$ -Spezies und mit denen der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  (vgl. Kap. 4.3.); die Annahme scheint gerechtfertigt zu sein, daß auch im Adsorbat  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  über H-Brücken verknüpfte  $\text{HN}_3$ -Dimere vorhanden sind. Aufgrund der hohen HWB der Banden (etwa 20  $\text{cm}^{-1}$ ) scheint allerdings das Adsorbat  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  einen geringeren Ordnungsgrad aufzuweisen als die Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$ ; eine stärkere Wechselwirkung der adsorbierten  $\text{HN}_3$ -Moleküle zur Substratunterlage könnte allerdings ebenso zu einer erheblichen Verbreiterung der  $\nu_2$ -Moden im Adsorbat führen.

Aus der Polarisationsabhängigkeit der RAIRS-Spektren, der in s-Polarisation kaum zu erkennenden, niederfrequenten Absorption bei 2141  $\text{cm}^{-1}$  ist ersichtlich, daß das Übergangsdipolmoment dieser Spezies einen deutlich größeren Neigungswinkel relativ zur Probenoberfläche als die andere Spezies aufweist; eine senkrechte Orientierung der NNN-Achse zur Si(111)-OF erscheint jedoch aufgrund von geometrischen Überlegungen ausgeschlossen (s.u.: Bindung vermutlich über  $\text{N}_\alpha$  zur Substratoberfläche und vgl. Abb. 3.1.1: Winkel zwischen H und NNN).

Ein weiterer Beleg, daß es physikalisch sinnvoll ist, die in p-Polarisation bei 2150  $\text{cm}^{-1}$  erhaltene, breite Absorption in zwei Banden zu entfalten, wird aus den im folgenden während der Thermolyse des Systems erhaltenen experimentellen Befunden ersichtlich (vgl. Abb. 5.2.1). Beim Erwärmen des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  auf über 350 K wird eine Verringerung der HWB sowie eine Halbierung der integralen Intensität der Bande in p-Polarisation beobachtet, was, wie die Entfaltung der Spektren zeigt, durch das Verschwinden der

Absorption bei  $2161,5\text{ cm}^{-1}$  bedingt ist; in s-Polarisation ist bei ca. 350 K schließlich keine Absorption mehr zu erkennen. Dieser Befund ist dadurch zu erklären, daß die schwächer an der Oberfläche gebundene (physisorbierte) Spezies II vermutlich desorbiert ist und ein "Monomer" an der Oberfläche verbleibt. Die Absorption dieses (chemisorbierten) Monomers weist eine geringfügig um  $0,2\text{ cm}^{-1}$  nach Rot verschobene Frequenzlage und eine leichte Bandenverbreiterung von 21 auf  $24\text{ cm}^{-1}$  auf. Wie im Modell der Monolagenstruktur  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  bildet vermutlich auch im System  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  die Adsorbatspezies I, welche wahrscheinlich mit dem  $\text{N}_\alpha$  an ein Substratatom gebunden ist und im Bereich der  $\nu_2$  die niederfrequente Absorption aufweist, die Dimerbrücke zur anderen Spezies (II) aus. Die im System  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  hauptsächlich über die H-Brücke (und somit über Spezies I) an die OF gebundene Spezies II sollte demnach schwächer gebunden sein und bei Temperatur-erhöhung als erste desorbieren.

Nach Verschwinden der Absorption dieser Spezies während der Thermolyse weist die chemisorbierte Spezies I bei 350 K ebenfalls eine Verringerung der integralen Intensität um ca. 25 % auf, was auf beginnende Desorption dieser Spezies von der Oberfläche bzw. Dissoziation der  $\text{HN}_3$ -Moleküle erklärt werden kann (vgl. auch nachfolgende XPS-Messung).

Der Zustand des Systems nach Aufnahme des letzten in Abb. 5.2.1 gezeigten RAIRS-Spektrums ist mit Hilfe einer XPS-Messung untersucht worden. Das dem RAIRS-Spektrum bei 350 K entsprechende XP-Spektrum im Bereich von Si(2p), N(1s), C(1s) und O(1s) zeigt nur geringfügige Kontamination durch C und O (vgl. Abb. 5.2.2). Das N(1s)-Spektrum weist qualitativ die gleiche Gestalt auf wie das entsprechende XP-Spektrum bei 350 K in Abb. 5.1.6 aus Kap. 5.1.: neben noch vorhandenen molekularen Peaks ist bereits eine intensive Bande bei 856 eV zu erkennen, welche auf bereits erfolgte Dissoziation von  $\text{HN}_3$ -Molekülen und Ausbildung chemisorbierter NH-Spezies deutet. Dabei ist die integrale Intensität der N(1s)-Signale etwas höher als nach vergleichbaren XPS-Messungen gefunden (siehe Kap. 5.1.). Möglicherweise ist dieser Befund damit zu begründen, daß es sich im Gegensatz zur XPS-Messung bei der Aufnahme der IR-Spektren um eine nicht destruktive Meßmethode handelte und somit keine photo- oder elektronenstoßinduzierte Zerfälle erfolgten. Auf Grund dessen konnten mehr  $\text{HN}_3$ -Moleküle während der Thermolyse des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  dissoziieren und mit dem Si-Substrat reagieren. Allerdings macht die Bande bei 856 eV fast 50 % des Gesamtintegrals der N(1s)-Banden aus, wohingegen, dem letzten RAIRS-Spektrum nach zu urteilen, allenfalls 25 % der chemisorbierten Spezies mit der Oberfläche reagiert

haben konnten. Möglicherweise haben auch zuvor lediglich "physisorbierte"  $\text{HN}_3$ -Moleküle (Spezies II) zu einem gewissen Anteil mit der Si-Oberfläche reagiert; näher liegt jedoch die Vermutung, daß während des Erwärmens der Probe von Probenhalter und/oder Kryostaten desorbierende  $\text{HN}_3$ -Moleküle mit der warmen Oberfläche reagiert und so zu einer zusätzlichen Vergrößerung der Intensität der Bande bei 856 eV geführt haben.

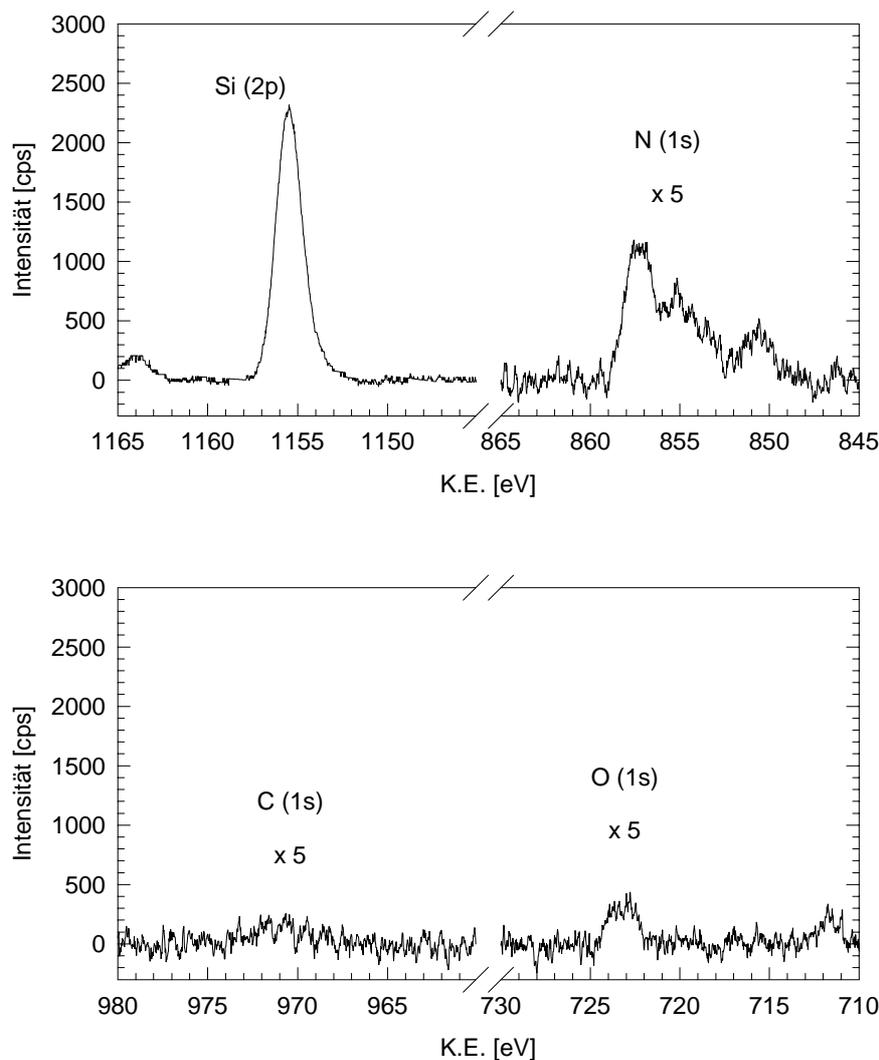


Abb. 5.2.2: XP-Spektren im Bereich von Si(2p), N(1s), C(1s) und O(1s) nach RAIRS-Messung. Die in den XP-Spektren zum Ausdruck kommende chemische Zusammensetzung der Si(111)-OF entspricht dem letzten in Abb. 5.2.1 gezeigten RAIRS-Spektrum. Messung der Spektren bei 85 K.

Die im weiteren Verlauf unter XPS-Kontrolle durchgeführte Thermolyse des Systems zeigte keine signifikanten Abweichungen von den zuvor in Kap. 5.1. beschriebenen Experimenten. Die quantitative Auswertung der N(1s)-Spektren nach der RAIRS-Messung zeigt jedoch, daß das Ausmaß der  $\text{SiN}_x$ -Bildung an der Si(111)-OF offensichtlich größer ist, als in zuvor beschriebenen Experimenten nach lediglich einmaliger  $\text{HN}_3$ -Zugabe festgestellt. Nach der in

Abb. 5.2.3 gezeigten Thermolyse beträgt die integrale Intensität des N(1s)-Signals etwa 1000 cps/eV, entsprechend ca. 40 % der maximalen Intensität (siehe Kap. 5.1.), nach Tempern der Probe für ca. 14 h bei 940 K knapp 1300 cps/eV; sie liegt damit etwas oberhalb der für N(1s) nach den zuvor beschriebenen XPS-Messungen erhaltenen Intensitäten nach mehrmaliger Gasdosierung.

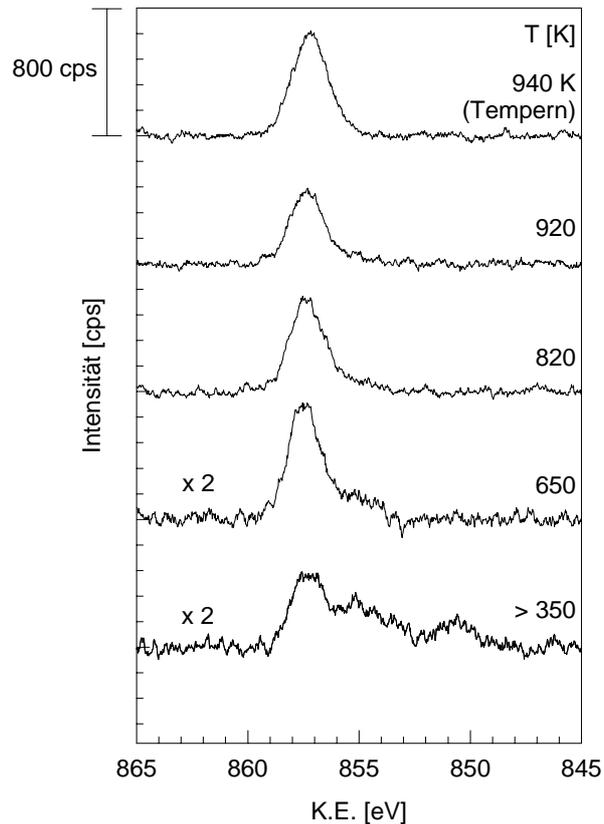


Abb. 5.2.3: XPS von N(1s) während der Thermolyse des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  nach RAIRS-Messung (s.o.). Temperaturangaben beziehen sich auf für etwa 2 min erreichte Maximalwerte; die Temperung der Probe geschah für ca. 14 h. Spektrenaufnahme bei 90 - 100 K (nach Temperung 150 °C).

In einer zweiten Meßreihe, bei der  $\text{HN}_3$  an einer mehrmals mit Nitrid belegten und wiederholt thermisch gesäuberten Si(111)-OF adsorbiert wurde, sind analog zur ersten Meßreihe  $\text{HN}_3$ -Multischichten bei 85 K angelagert worden. Abb. 5.2.4 zeigt RAIRS-Spektren des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  nach Dosierung von 170 L im Bereich der  $\nu_2$ ; kurzzeitiges Erwärmen auf 125 K hat Sublimation der Multischichten und Ausbildung des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  zur Folge. Im Gegensatz zur ersten Meßreihe sind allerdings  $\text{HN}_3$ -Multischichten- und Adsorbat-Absorptionen auch in s-Polarisation klar erkennbar. Die integrale Intensität der  $\nu_2$  bei Adsorbatbedeckung weist jedoch nur noch etwa die Hälfte des zuvor erhaltenen Wertes auf. Aufgrund der geringen Intensität der Spektren werden daher im folgenden lediglich qualitative

Änderungen beschrieben. Die geringeren Intensitäten und die auch bei s-Polarisation zu beobachtenden Spektren sind ein deutlicher Hinweis auf eine erhebliche Änderung der Oberflächenbeschaffenheit im Vergleich zur frisch vom Schutzoxid befreiten  $\text{Si}(111)\text{-OF}$  (s.o.).

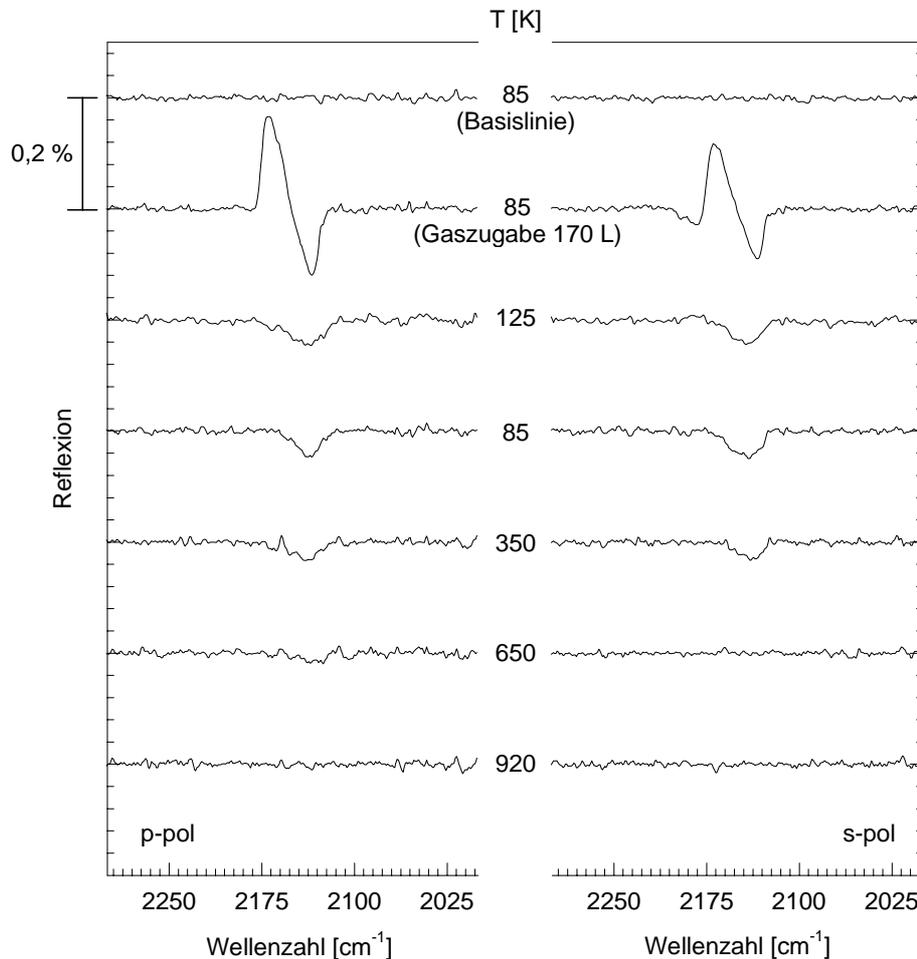


Abb. 5.2.4: RAIRS-Spektren im Bereich der  $\nu_2$  während der Thermolyse des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$ .  $\text{HN}_3$ -Kondensat nach Dosierung von 170 L an der thermisch gesäuberten  $\text{Si}(111)\text{-OF}$ . Thermolyse des Systems; es sind die kurzzeitig erreichten Maximaltemperaturen angegeben. Res =  $1,8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha = 85^\circ$  (weitere Meßparamter siehe 5.2.1.).

Das Adsorbat ist durch langsames Erwärmen der Probe auf 125 K präpariert worden; im Verlauf der anschließenden Thermolyse ist die Probe bis auf 1060 K erhitzt worden; bei 350 K ist eine Verringerung der  $\nu_2$ -Absorption um etwa die Hälfte zu erkennen; das Verschwinden der  $\nu_2$ -Banden wird schließlich bei Erhöhung der Proben temperatur auf ca. 650 K beobachtet. An die auf 1060 K erhitzte und wieder auf 85 K eingekühlte  $\text{Si}(111)$ -Oberfläche wurde erneut  $\text{HN}_3$  angelagert und eine Thermolyse durchgeführt; in Abb. 5.2.5 sind die dabei erhaltenen spektralen Beobachtungen im Bereich der  $\nu_2$  dargestellt.

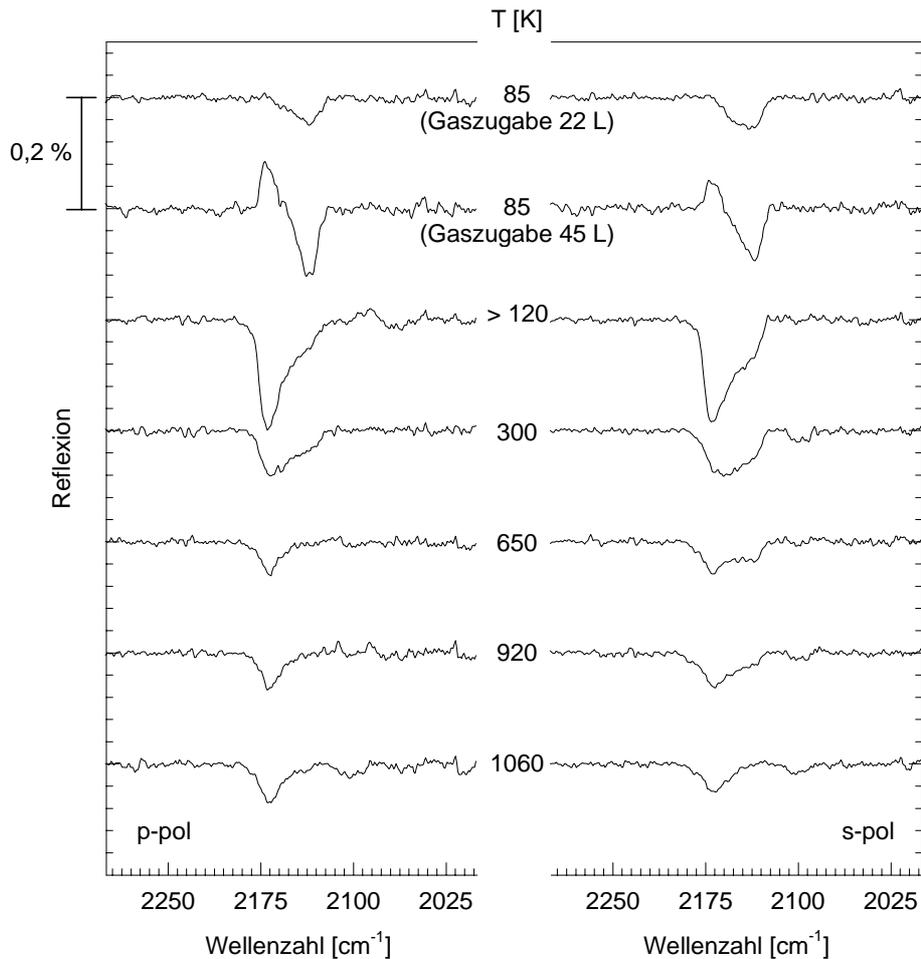


Abb. 5.2.5: RAIRS-Spektren im Bereich der  $\nu_2$  während der Thermolyse des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  nach erneuter  $\text{HN}_3$ -Zugabe.  $\text{HN}_3$ -FK nach Dosierung von 22 bzw. 67 L. Thermolyse des Systems; es sind die kurzzeitig erreichten Maximaltemperaturen angegeben. Res =  $1,8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha = 85^\circ$  (weitere Meßparameter siehe 5.2.1.).

Nach Dosierung von 22 L bildet sich offenbar zuerst eine Adsorbatphase aus, während nach Dosierung von weiteren 45 L Multischichtenspektren, ihrer Gestalt nach völlig mit den Spektren übereinstimmend, welche zuvor bei der Anlagerung von  $\text{HN}_3$  an die thermisch gesäuberte Oberfläche erhalten worden sind, beobachtet werden. Bei der anschließenden Erwärmung des Systems auf Temperaturen etwas oberhalb von 120 K ist allerdings eine deutliche Abweichung im Verhalten des Systems zu erkennen; im Gegensatz zur erstmaligen Belegung der Si-Oberfläche mit  $\text{HN}_3$  und Thermolyse des Systems wird beim Erwärmen der Probe nach erneuter  $\text{HN}_3$ -Anlagerung eine neue, intensive Bande bei  $2170 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die den Adsorbatabsorptionen bei etwa  $2140$  und  $2160 \text{ cm}^{-1}$  überlagert ist. Die Entfaltung der Absorption zeigt, daß die neue Bande mit einer HWB von  $14 \text{ cm}^{-1}$  deutlich schmäler als die des Adsorbats (um  $20 \text{ cm}^{-1}$ ) ist.

Beim Erwärmen der Probe auf 300 K halbiert sich nicht nur die integrale Intensität der Adsorbatbanden (Desorption der physisorbierten  $\text{HN}_3$ -Spezies, s.o.), sondern auch die der neuen Bande, welche zudem eine Frequenzverschiebung um  $3\text{ cm}^{-1}$  nach  $2167\text{ cm}^{-1}$  aufweist. Im weiteren Verlauf der Thermolyse verschwindet schließlich auch die Absorption der chemisorbierten  $\text{HN}_3$ -Spezies und die Bande bei  $2167\text{ cm}^{-1}$  bleibt zurück, welche nach Erhitzen auf 1060 K gegenüber der Bande bei 300 K kaum an integraler Intensität verloren, aber eine Verbreiterung auf etwa  $22\text{ cm}^{-1}$  erfahren hat. Nach den Ergebnissen von Lin et al. zu schließen [29], kann die Bande bei  $2167\text{ cm}^{-1}$  vermutlich an der Si(111)-Oberfläche chemisorbiertem  $\text{N}_2$  zugeordnet werden, welches jedoch bei Temperaturen von etwa 620 K von der Oberfläche desorbieren sollte, wie TPD-Experimente zur Adsorption von  $\text{HN}_3$  an Si(100)(2×1) zeigten [28].

Desweiteren ist bei 300 K eine neue, breite Bande bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  klar in s-Polarisation, aufgrund von Basislinieninstabilitäten allerdings weniger klar in p-Polarisation, zu erkennen. Die spektrale Gestalt dieser Bande bleibt bis 1060 K nahezu unverändert. Die Frequenzlage und der Temperaturbereich, innerhalb dessen diese Absorption während der Thermolyse auftaucht, läßt auf Si-H-Spezies schließen, welche sich während der Reaktion von  $\text{HN}_3$  mit dem Si-Substrat gebildet haben müssen [29,227].

Erneut ist der Zustand des Systems nach der RAIRS-Messung mit Hilfe von XPS untersucht worden. Das dem RAIRS-Spektrum bei 1060 K entsprechende XP-Spektrum im Bereich von Si(2p), N(1s), C(1s) und O(1s) ist in Abb. 5.2.6 gezeigt und weist nur geringfügige Kontamination durch O auf. Die ausgeprägte Schulter bei 1152,6 eV im Si(2p)-Spektrum ist auf die Ausbildung einer bereits recht hohen Zahl von  $\text{SiN}_x$ -Spezies an der Oberfläche zurückzuführen. Im N(1s)-Spektrum ist ein intensives Signal bei 856,1 eV und ein intensitätsschwaches bei 853 eV zu erkennen, das von der Lage her dem bei höherer kinetischer Energie gelegenen molekularen  $\text{HN}_3$ -Signal entspricht. Ein solches sollte jedoch nach Erwärmen der Probe auf über 1000 K nicht mehr auftreten, außerdem zeigte das RAIRS-Spektrum bei 1060 K, daß weder physisorbierte noch chemisorbierte  $\text{HN}_3$ -Spezies an der Si-Oberfläche verblieben sind. Möglicherweise rührt das Signal bei 853 eV daher von chemisorbierten  $\text{N}_2$ -Spezies her, welche ihre Entsprechung in der Absorption bei  $2167\text{ cm}^{-1}$  im RAIRS-Spektrum findet.

Aus der integralen Intensität des Signals bei 856 eV läßt sich die Belegung der Si-Oberfläche mit Siliziumnitrid zu etwa 50 % im Vergleich zu den unter 5.1. beschriebenen Experimenten abschätzen. Nachdem abermals  $\text{HN}_3$ -Multischichten an der teilweise nitridierten Si(111)-

Fläche adsorbiert und eine Thermolyse durchgeführt worden ist, erhöhte sich die Bedeckung an  $\text{SiN}_x$ -Spezies auf etwa 75 %.

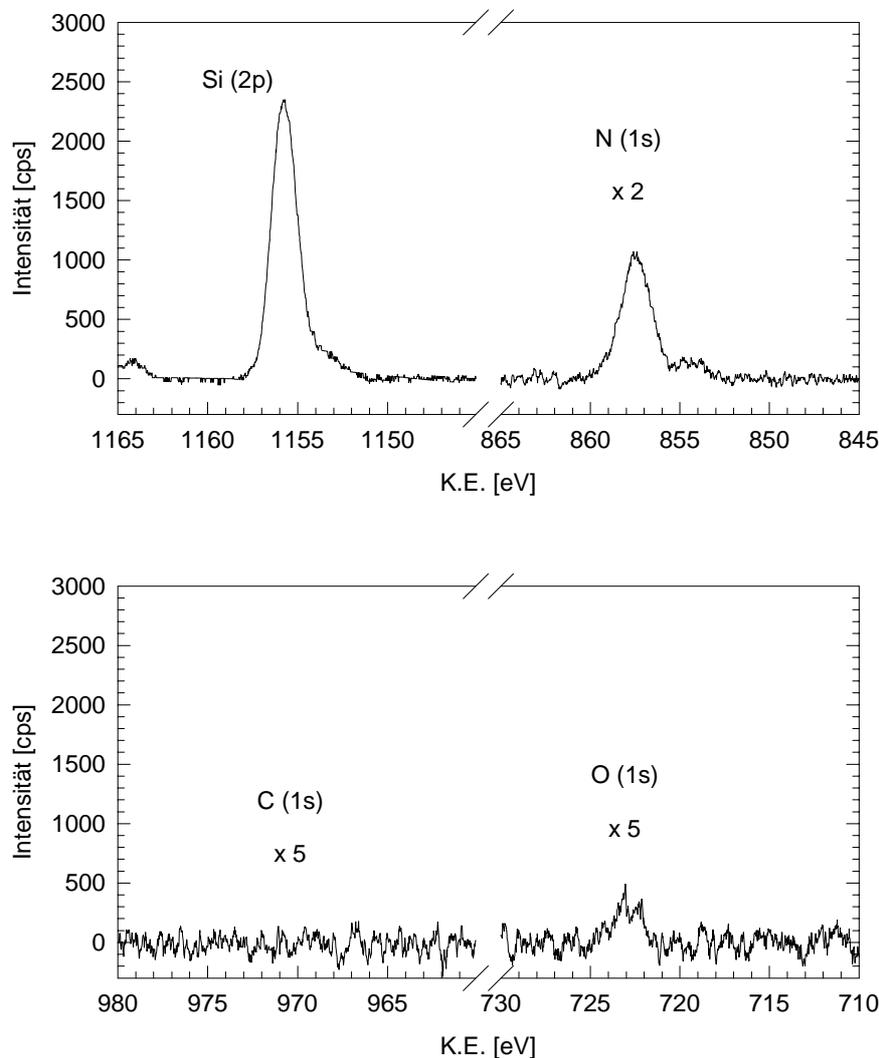


Abb. 5.2.6: XP-Spektren im Bereich von Si(2p), N(1s), C(1s) und O(1s) nach 2. RAIRS-Messung. Die in den XP-Spektren zum Ausdruck kommende chemische Zusammensetzung der Si(111)-OF entspricht dem letzten in Abb. 5.2.5 gezeigten RAIRS-Spektrum. Messung der Spektren bei 85 K.

Im folgenden ist die Probe schließlich langsam, über ein Zeitraum von 12 h, von 85 K auf Raumtemperatur (292 K) erwärmt worden. Dabei stieg, aufgrund des Auftauens des Kryostaten und der Desorption daran adsorbierter  $\text{HN}_3$ -Moleküle, der Druck im Rezipienten für einige Zeit bis in den  $10^{-8}$  mbar-Bereich. Mit Hilfe von XPS ist anschließend der Probenzustand untersucht worden. Die chemische Zusammensetzung der Si-Oberfläche ist anhand der Spektren im Bereich von Si(2p), N(1s), C(1s) und O(1s) in Abb. 5.2.7 dargestellt. Neben zu vernachlässigenden Verunreinigungen der Probenoberfläche durch C und O ist im Vergleich zur Abb. 5.2.6 eine deutliche Zunahme an  $\text{SiN}_x$ -Spezies zu verzeichnen, welche

von den zuvor durchgeführten Thermolyseexperimenten (s.o.) herrührt. Ins Auge fallen jedoch zwei Signale im N(1s)-Spektrum bei 849,5 und 853,7 eV, welche eine HWB von 2,0 bzw. 2,3 eV aufweisen. Lage der Peaks, das 1:2-Verhältnis ihrer integralen Intensitäten, sowie die Gesamtintensität lassen darauf schließen, daß offenbar eine Schicht  $\text{HN}_3$ -Moleküle an der Si(111)/ $\text{SiN}_x$ -Oberfläche adsorbiert ist. In Anbetracht der geringen HWB, der integralen Intensität und der Proben temperatur sollte es sich dabei um die (chemisorbierte) Spezies I handeln. Aus der bei Raumtemperatur erfolgten Anlagerung von  $\text{HN}_3$  kann gefolgert werden, daß die Oberfläche bis zur vollständigen Nitridierung reaktiv bleibt und sich in gewissem Maße neue reaktive Zentren gebildet haben, nachdem die reaktiven Adsorptionsplätze zuvor mit  $\text{HN}_3$  abgesättigt und zu Nitrid umgesetzt worden sind.

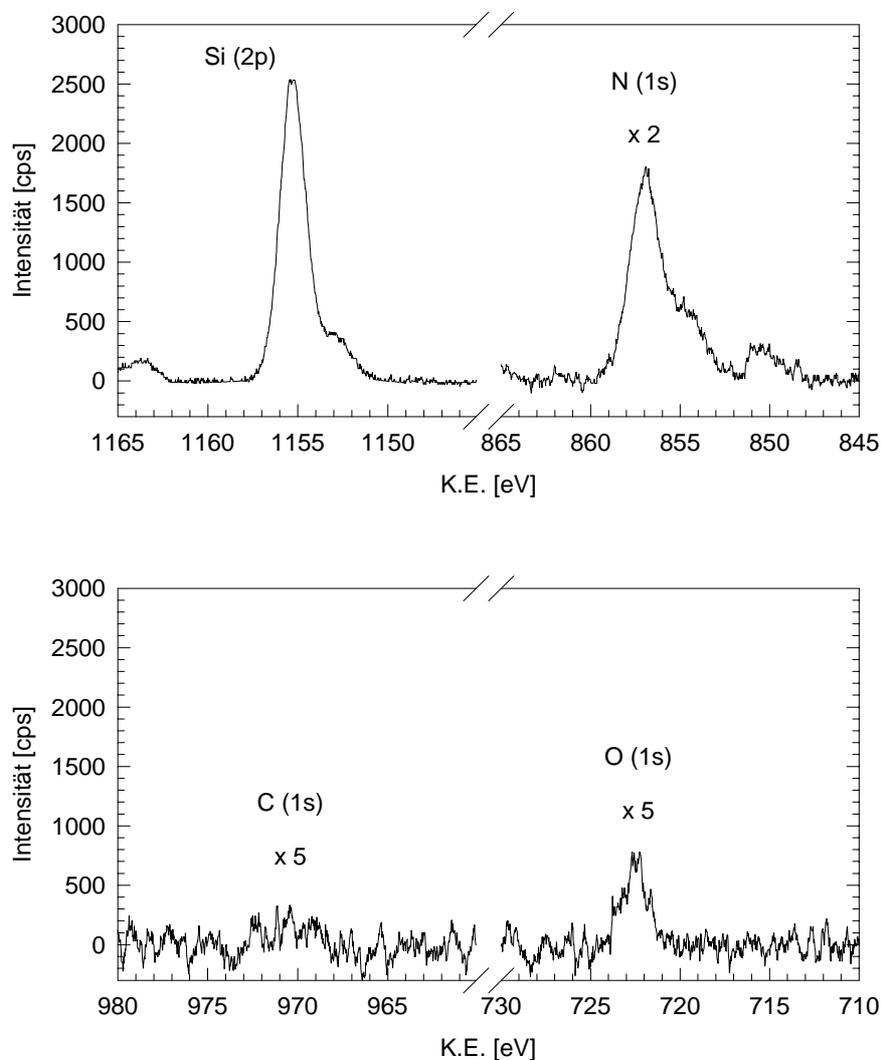


Abb. 5.2.7: XP-Spektren im Bereich von Si(2p), N(1s), C(1s) und O(1s) nach 2. RAIRS-Messung, wiederholter Thermolyse unter XPS-Kontrolle und langsamem Erwärmen der Probe auf Raumtemperatur. Messung der Spektren bei 292 K.

Die in der abschließend durchgeführten Thermolyse erhaltenen XPS-Spektren zeigen keine Abweichungen gegenüber zuvor beschriebenen Experimente. Nach Erwärmen des Systems auf über 1300 K und Tempern der Probe bei 980 K für etwa 2 h beträgt die integrale Intensität des N(1s)-Peaks bei 856,0 eV ca. 2300 cpseV und weist damit einen zu einem früheren Experiment vergleichbaren Wert auf (Kap. 5.1.), nach dem die Belegung der Si(111)-OF mit Stickstoff zu  $\Theta(\text{N}) \approx 2$  abgeschätzt worden ist. Im Bereich von Si(2p) wird ein Verhältnis der integralen Intensitäten der Signale bei 1154,4 und 1152,2 eV von 4,5:1 gefunden, was gut mit den zuvor erhaltenen Ergebnissen zur vollständig nitridierten Si(111)-Oberfläche übereinstimmt <sup>9</sup>.

### 5.2.3. Zusammenfassung und Diskussion.

Mit Hilfe von RAIRS konnte gezeigt werden, daß  $\text{HN}_3$  an der frisch vom Schutzoxid befreiten Si(111)-Fläche bei 120 K eine Adsorbatphase ausbildet. Im Bereich der  $\nu_2$  werden zwei breite Absorptionen bei 2141 und 2162  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, welche zwei verschiedene Adsorbatspezies vermuten lassen; aufgrund der guten Übereinstimmung der Frequenzlagen im System  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  mit denen der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  und des matrixisolierten  $\text{HN}_3$  (vgl. Kapitel 4.3.4. und 4.3.6.) kann vermutlich ebenfalls auf die Ausbildung von H-Brücken zwischen den beiden Adsorbatspezies geschlossen werden, so daß auch in diesem System wahrscheinlich  $\text{HN}_3$ -Dimere maßgeblich am Aufbau der Adsorbatstruktur beteiligt sind. Aufgrund der in s-Polarisation kaum zu erkennenden Absorption bei 2141  $\text{cm}^{-1}$  läßt sich auf einen großen Neigungswinkel des Übergangsdipolmoments der  $\nu_2$  dieser (chemisorbierten) Spezies relativ zur Probenoberfläche schließen. Erwärmung des Adsorbats auf etwa 350 K hat das Verschwinden der Bande bei 2162  $\text{cm}^{-1}$  zur Folge, was zum großen Teil auf die Desorption der schwächer an die Oberfläche, vermutlich physisorbierten Spezies erklärt werden kann. In geringem Ausmaß kommt es allerdings auch zu einer Abnahme der integralen Absorption der Bande bei 2141  $\text{cm}^{-1}$ ; Lin et al. fanden unter vergleichbaren Bedingungen mittels HREELS lediglich die Verringerung der Intensität der  $\nu_2$ -Bande bei 270 meV auf etwas weniger als die Hälfte [29]. XPS-Kontrollspektren im Bereich von N(1s) weisen noch molekulare  $\text{HN}_3$ -Signale auf, was in Einklang mit der Bande bei 2141  $\text{cm}^{-1}$ , der Absorption der noch stärker an

---

<sup>9</sup> Da es nicht möglich war, eine Si(2p)-Referenzbande bei der Kombination von RAIRS und XPS zu erhalten, konnte keine quantitative Abschätzung der Belegung der Oberfläche aus dem Verhältnis der integralen Intensitäten der Si(2p)-Signale erfolgen.

der Oberfläche gebundenen Spezies steht; der das XPS-Kontrollspektrum dominierende Peak bei 856 eV deutet auf die bereits erfolgte Reaktion von  $\text{HN}_3$  mit dem Si-Substrat zu  $\text{SiN}_x$  hin. Das Ausmaß der  $\text{SiN}_x$ -Bildung läßt allerdings darauf schließen, daß bereits bei 350 K nicht nur die stärker an das Substrat gebundene, sondern auch die vermeintlich schwächer gebundene Spezies in nicht zu vernachlässigendem Maße reagiert haben muß. Daß ein zusätzlicher Beitrag zur Intensität des  $\text{SiN}_x$ -Signals durch Adsorption und Reaktion von  $\text{HN}_3$ -Molekülen, welche während der Thermolyse von sich erwärmenden Teilen des Probenhalters oder Kryostaten desorbierten, sich an die Substratoberfläche anlagerten und reagierten, geliefert wird, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden (s.o.); aufgrund dessen sind quantitative Angaben zur Anzahl der an der Reaktion zu  $\text{SiN}_x$  beteiligten  $\text{HN}_3$ -Moleküle nicht möglich. Die im weiteren Verlauf unter XPS-Kontrolle erfolgte Thermolyse des Systems wies keine Abweichungen von den zuvor beschriebenen Messungen (vgl. Kap. 5.1.) auf. Das Ausmaß der Siliziumnitrid-Bildung betrug etwa 40 % und nach Tempern der Probe mehr als 50 % des in vorherigen Experimenten erreichten maximalen Umsatzes.

Wird  $\text{HN}_3$  an eine Si(111)-Fläche angelagert, mit der bereits einige Experimente durchgeführt worden sind, deren thermische Säuberung aber wiederholt gelang, so werden auch in s-Polarisation intensive  $\text{HN}_3$ -Multischichtenabsorptionen und Adsorbatbanden beobachtet; die Erklärung dieses Phänomens wird weiter unten versucht (Kap. 5.4.). Die Thermolyse des Systems wies, abgesehen von den Absorptionen in s-Polarisation, zur ersten Messung vergleichbare spektrale Befunde auf. Darüberhinaus konnte das Verschwinden der  $\nu_2$ -Bande bei 650 K nachgewiesen werden; neue Banden im Bereich von 2500 bis 2000  $\text{cm}^{-1}$  sind bis zu Temperaturen von 1060 K nicht beobachtet worden. Nach erneuter Anlagerung von  $\text{HN}_3$ -Multischichten und nachfolgender Thermolyse wird jedoch ein anderes spektrales Verhalten beobachtet:

Neben den Adsorbatbanden wird bei Temperaturen oberhalb von 120 K eine neue, recht intensive Bande bei 2170  $\text{cm}^{-1}$  erhalten. Erwärmen der Probe auf 300 K hat, wie schon oben beschrieben, das Verschwinden der Physisorbatbande zur Folge; allerdings wird auch die Intensitätshalbierung der Banden bei 2170  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, welche zudem eine Verschiebung um 3  $\text{cm}^{-1}$  nach 2167  $\text{cm}^{-1}$  aufweist; diese Bande bleibt bis 1060 K nahezu unverändert, während die Chemisorbatbande bei etwa 650 K verschwindet. Die Annahme, daß zwei unterschiedlich stark an die Si(111)-OF gebundene  $\text{N}_2$ -Spezies bei der Anlagerung von  $\text{HN}_3$  an die teilweise nitridierte Si(111)-OF und nach Thermolyse des Systems entstehen, steht in Einklang zu den von Jonathan et al. veröffentlichten TPD-Messungen von  $\text{HN}_3$  an Si(100)

[28]; wird  $\text{HN}_3$  an reines  $\text{Si}(100)(2\times 1)$  bei 300 K adsorbiert und die Desorption mittels TPD (28 amu) verfolgt, ist ein Signal bei 510 K zu beobachten; wiederholte Adsorption von  $\text{HN}_3$  an die (teilweise) nitridierte Oberfläche hat die Zunahme eines weiteren Signals bei 620 K zur Folge, bis die beiden Signale bei nahezu vollständiger Nitridierung ein Verhältnis von 1:1 aufweisen.

Daß die Frequenzlagen der chemisorbierten  $\text{N}_2$ -Spezies bei etwa  $2170\text{ cm}^{-1}$  um annähernd  $200\text{ cm}^{-1}$  gegenüber der fundamentalen NN-Mode von gasförmigen  $\text{N}_2$  ( $2360\text{ cm}^{-1}$ ) nach Rot verschoben sind, kann durch die Bindung von  $\text{N}_2$  an die Siliziumoberfläche über die Beteiligung antibindender  $\pi$ -Orbitale erklärt werden, was eine erhebliche Schwächung der NN-Bindung zur Folge hat.

Bei der Adsorption von  $\text{HN}_3$  an die reine  $\text{Si}(111)\text{-OF}$  und nachfolgendem, thermisch induziertem Zerfall der Moleküle sind in keinem Fall Absorptionen beobachtet worden, welche auf die Existenz chemisorbierter  $\text{N}_2$ -Spezies schließen ließen; der Bruch der  $\text{HN-N}_2$ -Bindung muß demnach direkt die Desorption von  $\text{N}_2$  zur Folge haben; die Vermutung liegt daher nahe, daß  $\text{HN}_3$  ausschließlich über das  $\text{N}_\alpha$  an die Si-Oberfläche gebunden ist. Wechselwirkung mit der Si-Oberfläche erhöht dabei die Elektronendichte in unbesetzten  $\pi^*$ -Orbitalen der  $\text{N}_3$ -Kette des  $\text{HN}_3$ -Moleküls, was eine Schwächung der  $\text{HN-N}_2$ -Bindung nach sich zieht. Erst nach erneuter Anlagerung von  $\text{HN}_3$  an die zum Teil nitridierte Oberfläche und Thermolyse des Systems konnten  $\text{Si-N}_2$  und auch  $\text{Si-H}$  an der Oberfläche mit Hilfe von RAIRS nachgewiesen werden. Aufgründessen wird eine Aktivierung der  $\text{Si}(111)\text{-OF}$  durch teilweise Nitridierung vermutet. Die schon bei Temperaturen etwas oberhalb von 120 K erhaltene, intensive Bande bei  $2170\text{ cm}^{-1}$  ist vermutlich Folge der bereits bei tieferen Temperaturen eintretenden Dissoziation von  $\text{HN}_3$ . Dabei werden die freigesetzten  $\text{N}_2$ -Moleküle an unterschiedlichen Adsorptionsplätzen gebunden (vgl. obige RAIRS-Spektren und TPD-Signale in [28]), wie auch Jonathan et al. das zweite Signal im  $\text{N}_2$ -TPD-Spektrum zu deuten versuchen [28]. In jedem Fall sollte jedoch das  $\text{N}_2$  eher senkrecht zur Oberfläche gebunden sein, da die erhaltene NN-Streckmode nur wenig von der im System des an  $\text{Ni}(110)$  chemisorbierten  $\text{N}_2$  abweicht ( $\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ ) [228], wo eine senkrechte Orientierung nachgewiesen worden ist; im Gegensatz dazu wird für eine "liegende Anordnung" bei der Adsorption von  $\text{N}_2$  an  $\text{Fe}(111)$  als  $\pi$ -Komplex eine erhebliche Frequenzverschiebung gefunden ( $\sim 1490\text{ cm}^{-1}$ ) [229]. Warum trotz einer postulierten senkrechten Orientierung des  $\text{N}_2$  zur  $\text{Si}(111)\text{-OF}$  eine intensive Bande in s-Polarisation erhalten worden ist, kann vermutlich

mit einer veränderten Oberflächenbeschaffenheit von  $\text{Si}(111)$  erklärt werden, wie in Kap. 5.4. anhand einer AFM-Aufnahme der vollständig nitrierten  $\text{Si}(111)$ -OF gezeigt wird.

Im Zusammenhang mit der Diskussion der RAIRS-Spektren von  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  bietet sich der Vergleich mit dem System  $\text{HN}_3\text{-Al}(111)$  an, welches von Russell et al. eingehend erforscht wurde [129,130]. So konnte mit Hilfe von RAIRS gezeigt werden, daß bei etwa 120 K  $\text{HN}_3$  dissoziativ an der  $\text{Al}(111)$ -Fläche adsorbiert, wobei chemisorbierte  $\text{N}_2$ - und  $\text{NH}$ -Spezies identifiziert wurden [129]; die  $\text{N}_2$ -Spezies wiesen eine Bande bei  $2180\text{ cm}^{-1}$  auf und zeigten im TPD ein Signal bei 295 K. In zweiter Schicht wurde ein geordnetes Physisorbat angelagert - nachgewiesen anhand der IR-Absorptionen des intakten  $\text{HN}_3$ -Moleküls; die Frequenzlage der  $\nu_2$ -Mode wurde bei  $2160\text{ cm}^{-1}$  gefunden und stimmt damit gut mit dem für das Physisorbat  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  in dieser Arbeit gefundenen Wert überein. Bei der Thermolyse des Systems  $\text{HN}_3\text{-Al}(111)$  wurde zwischen 120 und 130 K die Desorption der physisorbierten Spezies beobachtet und bei 320 K die Halbierung der Absorption der chemisorbierten  $\text{N}_2$ -Spezies gefunden, welche bei 453 K verschwand. Oberhalb von 320 K kam es zur Dissoziation von  $\text{NH}$ , wobei  $\text{AlH}$ -Absorptionen sich erstmalig zeigten; diese verschwanden nach Erhöhung der Temperatur auf über 700 K. Die Analogie zu den in diesem Abschnitt beschriebenen Experimenten zur Adsorption und zum thermischen Zerfall von  $\text{HN}_3$  an  $\text{Si}(111)$  ist evident, abgesehen von der in erster Schicht erfolgenden dissoziativen Adsorption von  $\text{HN}_3$  an  $\text{Al}(111)$ . Die partiell nitrierte  $\text{Al}$ -Oberfläche zeigte noch LEED-Spots von reinem  $\text{Al}(111)$ ; daneben ließen sich zusätzliche Spots der Bildung von  $\text{AlN}(0001)$ -Inseln zuschreiben. Ferner beschreiben Russell et al., daß koadsorbiertes  $\text{N}$  der teilweise nitrierten  $\text{Al}$ -Oberfläche  $\text{AlH}_x$ -Spezies bis zu Temperaturen weit oberhalb von solchen stabilisierte, welche erforderlich waren, um  $\text{H}$  von reinem  $\text{Al}(111)$  zu desorbieren [129]. Einen Erklärungsansatz für dieses Phänomen bieten die Autoren jedoch nicht an. Möglicherweise sind jedoch die oben beschriebenen, auch bei höheren Temperaturen an der teilweise nitrierten  $\text{Si}(111)$ -Fläche gefundenen  $\text{Si-H}$ -Absorptionen Folge des gleichen Phänomens.

Im Rahmen dieser Arbeit ist versucht worden, die  $\text{NH}$ -Schwingung des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  mit Hilfe von RAIRS zu untersuchen. Aufgrund geringer Intensitäten der erwarteten Absorptionen und schlechterer Spektrenqualität für  $\tilde{\nu} > 3000\text{ cm}^{-1}$  gelang es jedoch nicht, die  $\text{NH}$ -Moden an der Oberfläche adsorbierter  $\text{HN}_3$ - und  $\text{NH}$ -Spezies zu spektroskopieren, so daß nach Dissoziation des (chemisorbierten)  $\text{HN}_3$ -Moleküls (nachgewiesen anhand des Verschwindens der Bande bei  $2141\text{ cm}^{-1}$ ) der weitere Verlauf der Thermolyse nicht mit Hilfe von RAIRS verfolgt werden konnte.

### 5.3. SPA-LEED-Messungen am System $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$

#### **Bisherige LEED-Untersuchungen am System $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$ und $\text{Si}(111)$ ("8×8")-N.**

Erste LEED-Untersuchungen am System  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  sind von Lin et al. veröffentlicht worden [29]. Die Autoren beschreiben die Ausbildung einer Adsorbatphase bei 120 K, welche im LEED Spots einer  $1\times 1$ -Struktur umgeben von solchen mit  $1/7$ . Ordnung zeigt. Oberhalb von 615 K ändert sich das LEED-Bild zu einem schwachen  $1\times 1$ -Muster. Wird das System schließlich auf 1200 K erwärmt, so erscheint das Beugungsbild von  $\text{Si}(111)$ ("8×8")-N, das schon früher in der Literatur beschrieben worden ist [38-41]: das beobachtete LEED-Bild ist Folge der Ausbildung einer geordneten Nitridschicht, welche Gittervektoren von  $8/11$  Länge im Vergleich zu denen der unrekonstruierten  $\text{Si}(111)$ ( $1\times 1$ )-Elementarmasche aufweist. Neuere LEED- und STM-Messungen von Bauer et al. lassen jedoch auf eine Länge der die Elementarmasche aufspannenden Gittervektoren von  $\frac{8}{3} \cdot a_{\text{Si}(111)}$  schließen [42]; von den Autoren wird eine Überstruktur  $\text{Si}(111)(\frac{8}{3} \times \frac{8}{3})\text{-N}$  vorgeschlagen.

#### **Ziel dieser Arbeit.**

Mittels hochauflösendem SPA-LEED sollen die in der Literatur während der Thermolyse des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  beschriebenen Überstrukturen ausgemessen werden. Von Interesse sind dabei, ob die Überstrukturreflexe der Adsorbatphase tatsächlich an  $1/7$ . und die der  $\text{Si}(111)$ ("8×8")-Struktur an  $1/8$ . Positionen lokalisiert sind; es soll geklärt werden, welche Überstruktur die gebildete Nitridschicht aufweist, was mit Hilfe der Konstruktion des LEED-Bildes aus der reziproken Elementarmasche erreicht werden kann. Der in den vorherigen Kapiteln beschriebene und in den XPS- und RAIRS-Spektren zum Ausdruck kommende Unterschied von "Physisorbat" und "Chemisorbat" soll mit Hilfe von SPA-LEED überprüft werden; aufgrund der geringen Elektronenströme von  $< 300$  pA ist der destruktive Einfluß dieser Meßmethode gegenüber den in früheren Arbeiten genutzten, herkömmlichen LEED-Geräten deutlich verringert.

### 5.3.1. Experimentelles

Der experimentelle Aufbau und die Messung der LEED-Bilder ist bereits in den Kapiteln 2.2. und 2.5., der Probeneinbau und die Erzeugung einer sauberen Si(111)-Oberfläche in Kap. 3.4. beschrieben. Bezüglich der Ermittlung der Proben temperatur und der Durchführung der Thermolyse wird auf Kap. 5.1.1. verwiesen.

Im folgenden werden SPA-LEED-Experimente beschrieben, welche bei verschiedenen Elektronenenergien und an unterschiedlichen Si-Proben durchgeführt worden sind. Mit der Si(111)-Probe Nr. 1 (p-dotiert; 5,6 - 10,4  $\Omega\cdot\text{cm}$ ;  $3^\circ$  in  $[11\bar{2}]$  fehlgeneigt) sind bereits die zuvor beschriebenen XPS- und RAIRS-Experimente gemessen worden; es werden Elektronenenergien von 96 und 88 eV gewählt. Desweiteren wird an einer Si(111)-Probe Nr. 2 (undotiert;  $0,5^\circ$  in  $[01\bar{1}]$  fehlgeneigt) bei Elektronenenergien von 96 und 81 eV gemessen; die Filamentströme betragen 2,40 und 2,35 A, der Elektronenstrom an der Probenoberfläche ist zu  $< 300$  pA abgeschätzt worden. Die thermisch gesäuberten Si(111)-Oberflächen weisen in jedem Fall scharfe Reflexe der  $7\times 7$ -Überstruktur auf; die bei Probe 1 in  $\langle 10 \rangle$  zu erkennende deutliche Verbreiterung der Spots ist auf die Fehlneigung des Mutterkristalls von  $3^\circ$  in  $[11\bar{2}]$  zurückzuführen (vgl. Abb. 3.4.3).

Das SPA-LEED-Gerät wird anhand des spekularen Reflexes auf maximale Intensität justiert. Nach der anschließenden Dosierung von 45 L  $\text{HN}_3$ -Gas an die auf 80 K eingekühlte Probe (Nr. 1) sind keine Beugungsreflexe mehr zu erkennen, was mit der Anlagerung ungeordneter Multischichten erklärt werden kann (vgl. entsprechende XPS- und RAIRS-Experimente in vorherigen Kapiteln). Die Präparation des Adsorbats geschieht durch langsames Erwärmen des Systems auf 120 K; zum gleichen Ziel gelangt man, indem wiederholt die Flashbox kurzzeitig ( $< 1$  s) getastet wird, bis kein Druckanstieg im Rezipienten mehr registriert werden kann. Während der sich anschließenden Thermolyse des Systems wird die Probe 1 für wenigstens 1 min auf die in den Bildern bzw. Spektren angegebene Temperatur erwärmt. Die Aufnahme der LEED-Bilder erfolgt in jedem Fall bei einer Proben temperatur von ca. 80 K und einem Druck in der UHV-Kammer von  $< 2\cdot 10^{-10}$  mbar. Aufgrund dieser Vorgehensweise ist die Vergleichbarkeit mit den zuvor unter ähnlichen experimentellen Bedingungen durchgeführten XPS- und RAIRS-Messungen gegeben.

Im Gegensatz zur Adsorbatpräparation an Probe 1 wird an die Si(111)-Probe Nr. 2  $\text{HN}_3$ -Gas bei 273 bzw. 340 K angelagert; nach den Ergebnissen der RAIRS- und XPS-Messungen sollte bei diesen Temperaturen das chemisorbierte  $\text{HN}_3$ -Molekül noch größtenteils intakt an der

Oberfläche gebunden sein; die sich anschließende Thermolyse des Systems wird wie zuvor geschildert durchgeführt, wobei die Proben temperatur allerdings bei Aufnahme der LEED-Bilder auf  $(250 \pm 20)$  bzw.  $(340 \pm 20)$  K gehalten wird.

Durch zweimaliges Erhitzen der Proben auf über 1500 K kann in jedem Fall das an der Si(111)-Oberfläche gebildete Siliziumnitrid wieder desorbiert werden, ohne daß signifikante Qualitätseinbußen der Si(111)-Fläche registriert werden können, so daß mehrere Messungen an der gleichen Probe möglich sind.

### 5.3.2. Experimentelle Befunde

#### 5.3.2.1. SPA-LEED-Messungen bei 96 eV an Probe Nr. 1

Wie schon zuvor im Kapitel 5.3.1 "Experimentelles" geschildert, wird die Adsorbatphase  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  durch Aufbringen von  $\text{HN}_3$ -Multischichten bei 80 K und anschließender Sublimation dieser durch Temperaturerhöhung auf 120 K präpariert.

Während der Thermolyse werden im Temperaturbereich von 120 bis 400 K in etwa gleichgeartete Beugungsbilder erhalten; Abb. 5.3.1A zeigt eine LEED-Aufnahme des Adsorbats bei etwa 120 K und Abb. 5.3.1B eine bei ca. 350 K. Im Existenzbereich sowohl des "Physisorbats" als auch des "Chemisorbats" - die Existenz intakter  $\text{HN}_3$ -Moleküle an Si(111) in diesem Temperaturbereich ist aufgrund entsprechender molekularer N(1s)-Signale im XPS und der  $\nu_2$ -Absorption im RAIRS gesichert - wird ein hexagonales  $1 \times 1$ -Muster beobachtet, dessen (1 0)- und (1 1)-Reflexe von Spots mit  $1/7$ . Ordnung umgeben sind; außerdem sind entlang  $\langle 10 \rangle$ ,  $\langle 01 \rangle$  und  $\langle 11 \rangle$  weitere Spots schwach zu erkennen, welche die gleiche Ordnung aufweisen, wie 1D-Scans entlang  $\langle 11 \rangle$  zeigen (vgl. Abb. 5.3.3A). Spots von schwacher Intensität an weiteren  $1/7$ . Positionen lassen vermuten, daß die  $7 \times 7$ -Rekonstruktion der Si(111)-Fläche in der  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$ -Adsorbatphase zwar erhalten bleibt, aber eine deutliche Störung durch die Adsorption von  $\text{HN}_3$  erfährt. Gestützt wird diese Annahme auch durch die mit Hilfe eines 1D-Scans festgestellte, leichte Verbreiterung der Reflexe.

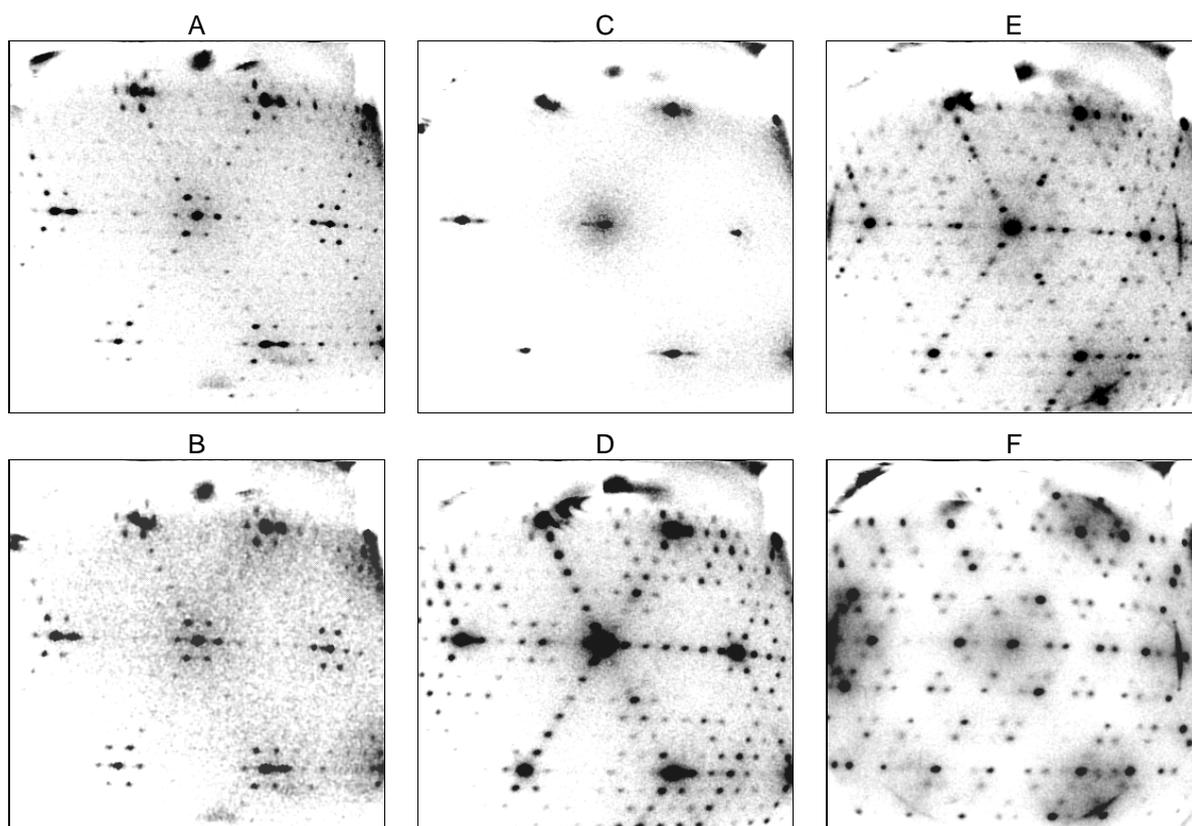


Abb. 5.3.1: SPA-LEED-Aufnahme des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$ .  
 $T = 80 \text{ K}$ ,  $p < 2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ , Elektronenenergie = 96 eV.  
 A: Nach Erwärmen auf  $T \approx 120 \text{ K}$ ; Dimeradsorption.  
 B: Nach Erwärmen auf  $T > 300 \text{ K}$ ; chemisorbiertes Monomer.  
 C: Nach Erwärmen auf  $T \approx 850 \text{ K}$ .  
 D: Nach Erwärmen auf  $T \approx 1100 \text{ K}$ .  
 E: Nach Erwärmen auf 1250 K.  
 F: Nach wiederholter Gaszugabe, Tempern der Probe und Erwärmen auf 1250 K.

Bei weiterer Temperaturerhöhung verschwinden allmählich die Spots mit  $1/7$ . Ordnung, was auf den beginnenden Zerfall der adsorbierten  $\text{HN}_3$ -Moleküle zurückzuführen ist (vgl. XPS-Spektren in Kap. 5.1., welche oberhalb von 400 K das Verschwinden der molekularen  $\text{HN}_3$ -Banden zeigen). Bei 700 K werden schließlich Reflexe eines scharfen  $1 \times 1$ -Musters erhalten, das bis zu Temperaturen von 1050 K beobachtet wird. Abb. 5.3.1C zeigt exemplarisch die LEED-Aufnahme eines solchen  $1 \times 1$ -Musters bei 850 K: nahezu alle Spots mit  $1/7$ . Ordnung sind verschwunden, nur in  $\langle 01 \rangle$  werden um die Spots  $(-1 \ 0)$ ,  $(1 \ 1)$  und  $(0 \ -1)$  solche mit  $1/7$ . Ordnung beobachtet. Diese Änderungen können auf die Dissoziation der chemisorbierten  $\text{NH}$ -Spezies in N und H zurückgeführt werden; die adsorbierten N- und H-Spezies weisen keinen hohen Ordnungsgrad auf, so daß lediglich das Beugungsbild der  $\text{Si}(111)(1 \times 1)$ -Unterlage erhalten wird. Oberhalb von 1000 K sind schließlich keine Spots mit  $1/7$ . Ordnung mehr zu erkennen; es wird allerdings eine deutliche Verbreiterung der Reflexe der  $1 \times 1$ -Struktur beobachtet.

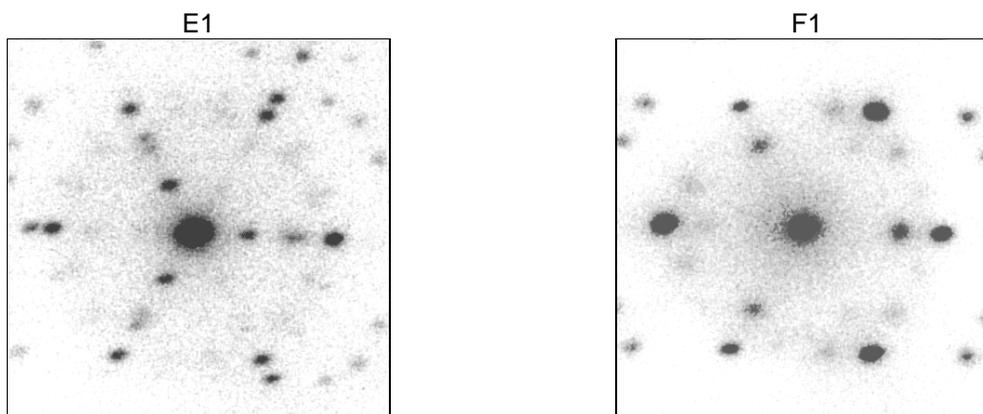


Abb. 5.3.2: SPA-LEED-Aufnahme der nitrierten Si(111)-Oberfläche.  
 $T = 80 \text{ K}$ ,  $p = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ , Elektronenenergie = 96 eV.  
 E1: Ausschnitt von Abb. 5.3.1E.  
 F1: Ausschnitt von Abb. 5.3.1F.

Das bei  $T \approx 1100 \text{ K}$  erhaltene Beugungsbild ist in Abb. 5.3.1D gezeigt. Die Spots der  $1 \times 1$ -Struktur sind erheblich verbreitert, daneben sind allerdings viele Spots mit  $1/7$ . Ordnung zu erkennen, wie ein 1D-Scan entlang  $\langle 11 \rangle$  in Abb. 5.3.3D zeigt. Offenbar sind die adsorbierten Spezies an Stellen lokalisiert, die die Ausbildung der  $7 \times 7$ -Struktur der Si(111)-Fläche zulassen. Die Existenz einer wohldefinierten Struktur von  $\text{SiN}_x$ -Spezies an der rekonstruierten Si( $7 \times 7$ )-Oberfläche wird vermutet, nachdem Wasserstoff von der Oberfläche desorbiert ist und lediglich N-Spezies an Si(111) verbleiben. Die gegenüber der reinen Oberfläche beobachtete erhebliche Reflexverbreiterung läßt allerdings auf eine deutliche Störung der  $7 \times 7$ -Struktur schließen.

Erwärmen der Probe auf 1250 K führt zu der in Abb. 5.3.1E gezeigten Überstruktur. Wie weiter unten gezeigt wird, kann das erhaltene Beugungsbild als Überlagerung der Si(111)( $7 \times 7$ )- mit der (" $8 \times 8$ ")-Struktur des an der Oberfläche gebildeten Siliziumnitrids gedeutet werden, welches demnach in Inseln an der Si(111)-Fläche gebildet wird; ein Ausschnitt der teilweise nitrierten Si(111)-Oberfläche von etwa 50 % der Si(111)( $1 \times 1$ )-Brillouinzone ist in Abb. 5.3.2E1 gezeigt. Ein in Abb. 5.3.3E gezeigter 1D-Scan entlang  $\langle 11 \rangle$  (die Positionen  $(-1 -1)$ ,  $(1 0)$  und  $(0 1)$  sind äquivalent) weist neben  $1/7$ . Spots auch solche mit der Ordnung  $1/8$  auf, Spots an Positionen  $(3/8 3/8)$ ,  $(-3/8 -3/8)$  und  $(-5/8 -5/8)$  sind zu erkennen.

Wiederholte Gaszugabe und abschließendes Tempern der Probe bei etwa 1100 K für 5 min sowie Erhitzen auf ca. 1250 K hat schließlich keine weitere Änderung des LEED-Bildes mehr zur Folge. Auf diese Weise wird das in Abb. 5.3.1F gezeigte Beugungsbild von Si(111)("8x8")-N erhalten - Abb. 5.3.2F1 zeigt einen Ausschnitt dieser Struktur (etwa 50 %

der Brillouinzone von  $\text{Si}(111)(1\times 1)$ ); die bereits in [39] bei der Reaktion von N mit  $\text{Si}(111)$  erhaltene und diskutierte Struktur von  $\text{Si}(111)(\sqrt{8}\times\sqrt{8})\text{-N}$  kann somit für  $\text{HN}_3$  als reaktives Nitridierungsmittel bestätigt werden. Mit Hilfe des 1D-Scans entlang  $\langle 11 \rangle$  (vgl. Abb. 5.3.3F) ist zu erkennen, daß die intensivsten Spots des SPA-LEED-Bildes neben dem spekularen Reflex die  $(1\times 1)$ -Spots der  $\text{Si}(111)$ -Unterlage sind. Daneben sind einige Spots an  $1/8$ . Position zu erkennen: vom  $(0\ 0)$ -Reflex ausgehend in Richtung auf  $(1\ 1)$  ein recht intensiver Spot bei  $(3/8\ 3/8)$  und vom  $(0\ 0)$ -Reflex ausgehend in Richtung auf  $(-1\ -1)$  weniger intensive Spots an Positionen  $(-2/8\ -2/8)$ ,  $(-3/8\ -3/8)$ ,  $(-5/8\ -5/8)$  und  $(-6/8\ -6/8)$ , welche nach [40] durch Mehrfachstreuung zwischen Substratoberfläche und Nitridschicht zu erklären sind; die ebenfalls weniger intensiven Reflexe an Position  $(-11/8\ -11/8)$  sind, dem Vorschlag der Autoren folgend, diejenigen 1. Ordnung der Überstruktur von  $\text{Si}(111)(\frac{8}{11}\times\frac{8}{11})\text{-N}$ ; demnach liegt eine Überstruktur vor, die nach 11 Elementarmaschen mit der  $\text{Si}(111)(1\times 1)$ -Unterlage koinzidiert. Bei LEED-Messungen mit sehr niedrigen Elektronenenergien (6,5 eV) werden von Bauer et al. allerdings nur die Spots an  $3/8$  Positionen beobachtet [42]; es werden nur die Reflexe 1. Ordnung der Überstruktur erhalten, da Zweifach- bzw. Mehrfachstreuung unter diesen Bedingungen nicht möglich ist - die Ewald-Kugel ist zu klein, um die  $(1\ 0)$ -Reflexe des Substrats anzuregen; demnach liegt eine Überstruktur  $\text{Si}(111)(\frac{8}{3}\times\frac{8}{3})\text{-N}$  vor, welche nach 3 Elementarmaschen mit der Unterlage koinzidiert. Bezüglich einer eingehenderen Strukturdiskussion wird auf Kap. 5.3.3. verwiesen.

In Abb. 5.3.3 sind die 1D-Scans der in Abb. 5.3.1 gezeigten SPA-LEED-Aufnahmen während der Thermolyse des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  entlang  $\langle 11 \rangle$  dargestellt. Die schon in den zuvor gezeigten LEED-Aufnahmen zu erkennende leichte Verzerrung resultiert aus einem Abbildungsfehler der SPA-LEED-Optik; dies führt bei den nachträglich erzeugten 1D-Scans zu einer Stauchung der Spotabstände vom  $(0\ 0)$ -Reflex aus in Richtung  $\langle 01 \rangle$ , so daß sich in den gezeigten 1D-Scans vom  $(0\ 0)$ -Reflex aus nach  $\langle 11 \rangle$  und  $\langle -1-1 \rangle$  geringfügig veränderte Spotabstände ergeben.

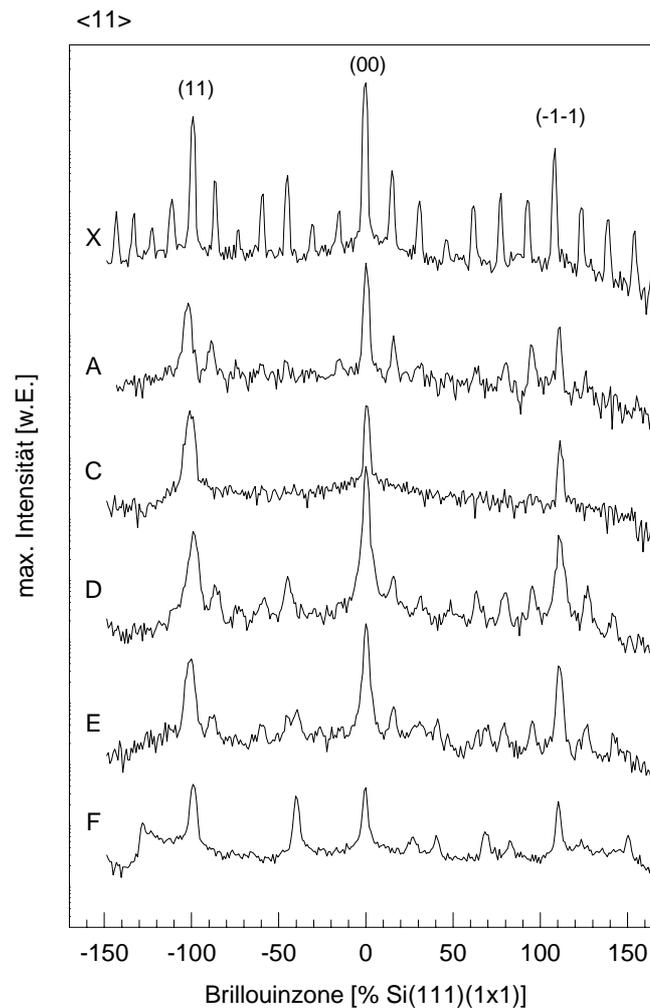


Abb. 5.3.3: 1D-Scans der SPA-LEED-Aufnahmen von Abb. 5.3.1 entlang  $\langle 11 \rangle$ .  
 X: Unbelegte, rekonstruierte  $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ -Fläche.  
 A: Nach Erwärmen auf etwa 120 K; Dimeradsorption.  
 C: Nach Erwärmen auf 850 K.  
 D: Nach Erwärmen auf etwa 1100 K.  
 E: Nach Erwärmen auf 1250 K.  
 F: Nach wiederholter Gaszugabe, Tempern der Probe und Erwärmen auf 1250 K.  
 (Die Intensitätsachse ist logarithmisch skaliert)

Der Vergleichbarkeit halber ist auch ein entsprechender 1D-Scan der unbelegten  $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ -Fläche gezeigt (X). Die Adsorbatphase bei 120 K zeichnet sich durch eine gegenüber der unbelegten Oberfläche deutlichen Intensitätsverringern aus, welche mit einer erheblichen Spotverbreiterung einhergeht. Dennoch sind noch fast alle Spots an  $1/7$ . Positionen eindeutig zu erkennen (A). Das bei 850 K aufgenommene SPA-LEED-Bild weist ähnliche Spotintensitäten und HWB wie das der Adsorbatphase auf - Spots mit  $1/7$ . Ordnung sind allerdings entlang  $\langle 11 \rangle$  nicht mehr zu sehen (C). Bei  $T \approx 1100$  K sind wieder breite Spots an  $1/7$ . Positionen zu erkennen; eine deutliche Intensitätszunahme des (0 0)-Reflexes wird beobachtet (D). Nach erstmaliger Anlagerung von  $\text{HN}_3$  und Erhitzen auf 1250 K sind

neben Spots auf  $1/7$ . Positionen auch solche auf ein  $1/8$ . Positionen zu sehen (E); bereits oben ist aufgrund dieser Beobachtung auf ein inselförmiges Wachstum des Nitridfilms geschlossen worden. Der nach mehrmaliger Anlagerung von  $\text{HN}_3$  und Erwärmen auf 1250 K erhaltene, vollständig ausgebildete Nitridfilm weist schließlich keine Spots mehr an  $1/7$ . Positionen auf (F), dagegen sind eine Reihe von Spots mit  $1/8$ . Ordnung zu erkennen (s.o.); alle Reflexe weisen eine erheblich geringere HWB als die der zuvor gemessenen LEED-Bilder nach Adsorbatbelegung auf. In Anbetracht der geringen Untergrundintensität und der schmalen Spotprofile kann auf einen wohlstrukturierten, an der Oberfläche homogen ausgebildeten Nitridfilm geschlossen werden.

### 5.3.2.2. SPA-LEED-Messungen bei 88 eV an Probe Nr. 1

Bei gleicher experimenteller Vorgehensweise (vgl. Abschnitt 5.3.2.1.) wird die Thermolyse des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  unter SPA-LEED-Kontrolle bei einer Elektronenenergie von 88 eV verfolgt; der zuvor an der Oberfläche gebildete Nitridfilm kann durch Erwärmen auf  $T > 1500$  K entfernt werden - die Probe weist vor  $\text{HN}_3$ -Zugabe die  $7 \times 7$ -Rekonstruktion der Si(111)-Fläche auf.

Wie anhand der LEED-Aufnahmen der Abb. 5.3.4A-E zu sehen ist, können sämtliche zuvor erzielten Ergebnisse in dieser Meßreihe bei 88 eV reproduziert werden: das Adsorbat weist ein schwach ausgeprägtes  $7 \times 7$ -Muster bei 120 K auf (A), Temperaturerhöhung führt zu einem Verschwinden der Spots an  $1/7$ . Positionen; bei 850 K wird die  $1 \times 1$ -Struktur der Si(111)-Unterlage beobachtet, wobei hier allerdings keine Spots mit der Ordnung  $1/7$ . zu erkennen sind (B); nach Erwärmen auf 1100 K wird entsprechend Abb. 5.3.1D ein Muster mit breiten Reflexen und Spots an  $1/7$ . Positionen erhalten (C); desweiteren sind in Abb. 5.3.4 LEED-Aufnahmen der partiell nitridierten (D) und der vollständig mit Nitrid belegten Si(111)-Oberfläche (E) gezeigt. Abweichend zur vorherigen Meßreihe werden leicht veränderte Spotintensitäten und eine geringe Verbreiterung des spekularen Reflexes beobachtet. In Abb. 5.3.4F ist der Probenzustand nach E bei 96 eV dargestellt. Die Übereinstimmung mit der zuvor erhaltenen Aufnahme in Abb. 5.3.1F ist offensichtlich; sehr gut ist die Überstruktur von Si(111) (" $8 \times 8$ ")-N zu erkennen.

1D-Scans, vom (0 0)-Reflex ausgehend in Richtung  $\langle -10 \rangle$  und  $\langle -1-1 \rangle$  "online" bei 96 eV aufgenommen, sind in Abb. 5.3.5 dargestellt. Gegenüber den nachträglich erzeugten 1D-Scans

sind bei dieser Aufnahme die Abbildungsfehler wesentlich geringer. In Tabelle 5.3.1 sind die Positionen und die Indizierung der Spots zusammengestellt.

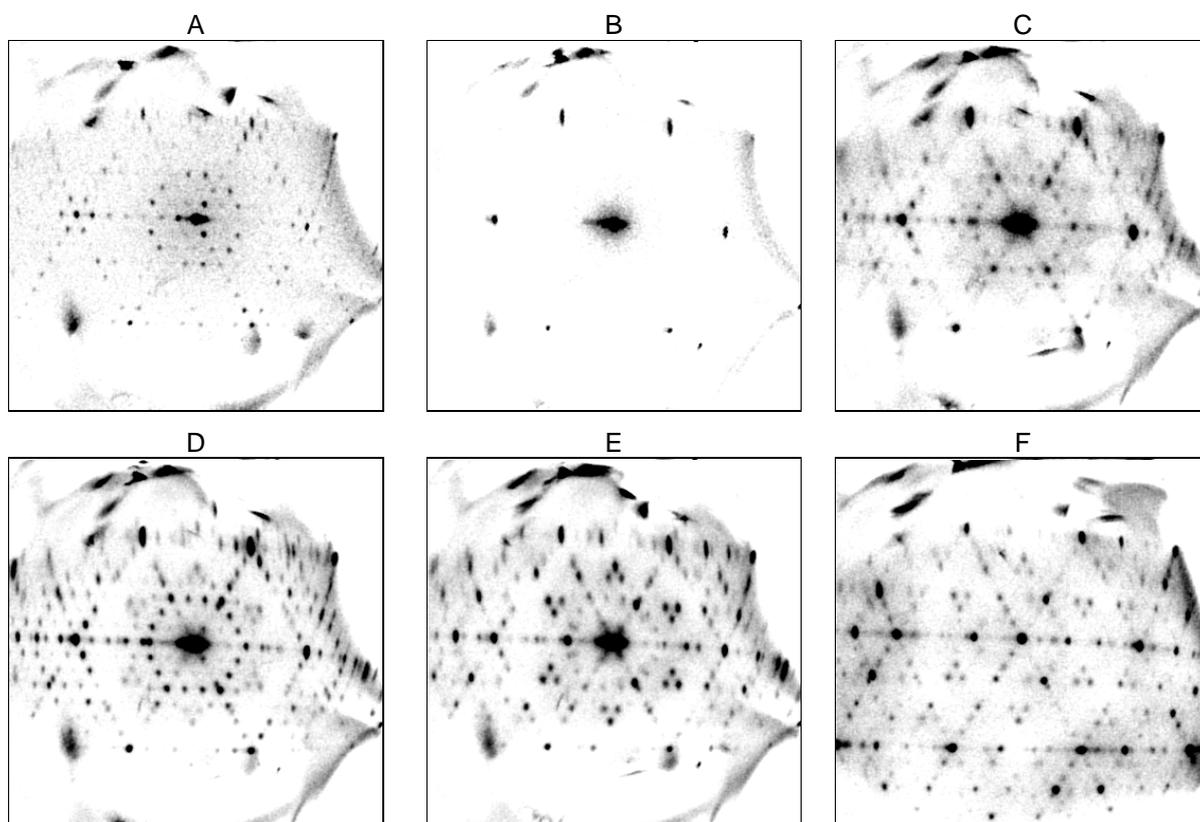


Abb. 5.3.4: SPA-LEED-Bilder während der Thermolyse des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$ .  
 $T = 80 \text{ K}$ ,  $p < 2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ , Elektronenenergie =  $88 \text{ eV}$ .  
 A:  $T \approx 120 \text{ K}$   
 B:  $T = 850 \text{ K}$   
 C:  $T = 1100 \text{ K}$   
 D:  $T = 1250 \text{ K}$   
 E: Nach wiederholter Gaszugabe und Erhitzen bis etwa  $1250 \text{ K}$   
 F: Probenzustand nach E bei  $96 \text{ eV}$   
 (es sind die für etwa  $1 \text{ min}$  erreichten Maximaltemperaturen angegeben).

Im Rahmen der Meßgenauigkeit werden für beide Scanrichtungen in etwa übereinstimmende Spotpositionen gefunden. In  $\langle -1-1 \rangle$  ist lediglich der  $(-4/8 -4/8)$ -Spot nicht vorhanden, wohingegen in  $\langle -10 \rangle$  neben dem  $(-4/8 0)$ -Spot auch solche an den Positionen  $(-1/8 0)$ ,  $(-2/8 0)$ ,  $(-6/8 0)$ ,  $(-9/8 0)$  und  $(-10/8 0)$  nicht beobachtet werden können. Die Reflexe 1. Ordnung der Struktur von  $\text{Si}(111)(\frac{8}{3} \times \frac{8}{3})\text{-N}$  sind an  $38,3$  bzw.  $37,0 \text{ \%B.Z.}$  lokalisiert, was sehr gut mit dem erwarteten Wert von  $3/8 \cdot 100 \text{ \%B.Z.} = 37,5 \text{ \%B.Z.}$  übereinstimmt (entsprechend werden die von  $\text{Si}(111)(\frac{8}{11} \times \frac{8}{11})\text{-N}$  an den Positionen  $134$  und  $136 \text{ \%B.Z.}$  bei erwarteten  $137,5 \text{ \%B.Z.}$  gefunden). Die Gittervektoren der Überstruktur weisen damit eine Länge von  $\frac{8}{3} \cdot a_{\text{Si}(111)} = 10,24 \text{ \AA}$  auf. Wie weiter unten gezeigt wird, handelt es sich bei den anderen Spots

an  $1/8$ . Positionen um Überstrukturreflexe höherer Ordnung, die durch Zweifachstreuung erzeugt werden.

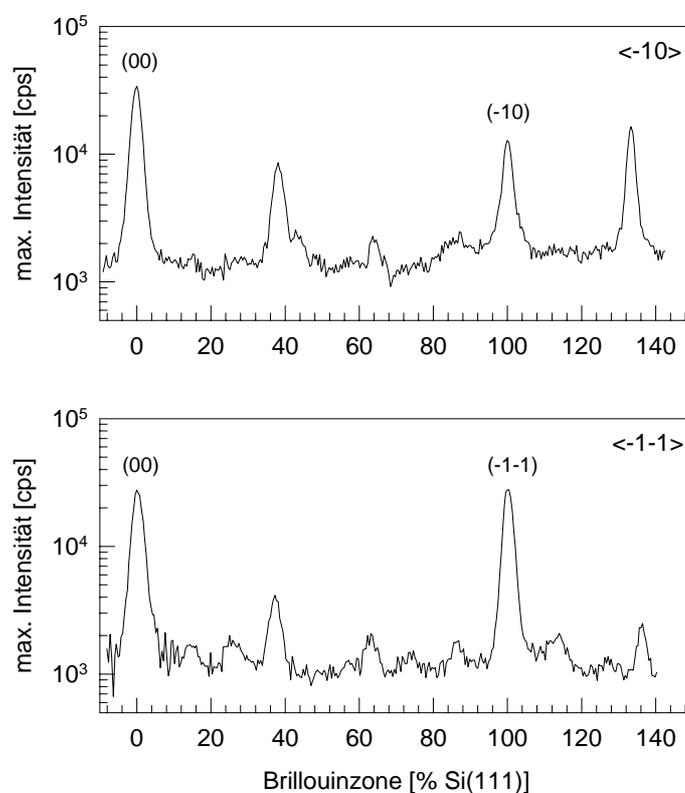


Abb. 5.3.5: 1D-Scans von Abb. 5.3.4F entlang  $\langle -10 \rangle$  und  $\langle -1-1 \rangle$ .

Tabelle 5.3.1: Positionen und Indizierung der Spots aus Abb. 5.3.5. Spotposition  $\pm 1,0\%$

Richtung			
$\langle -10 \rangle$		$\langle -1-1 \rangle$	
Position [% B.Z.]	Indizierung	Position [% B.Z.]	Indizierung
0,0	(0 0)	0,0	(0 0)
-	-	14,2	$(-1/8 -1/8)$
-	-	25,5	$(-2/8 -2/8)$
38,3	$(-3/8 0)$	37,0	$(-3/8 -3/8)$
64,1	$(-5/8 0)$	62,6	$(-5/8 -5/8)$
-	-	73,5	$(-6/8 -6/8)$
87,0	$(-7/8 0)$	86,0	$(-7/8 -7/8)$
100,2	$(-8/8 0)$	99,9	$(-8/8 -8/8)$
-	-	112,8	$(-9/8 -9/8)$
-	-	126,7	$(-10/8 -10/8)$
133,6	$(-11/8 0)$	136,0	$(-11/8 -11/8)$

### 5.3.2.3. SPA-LEED-Messungen bei 96 eV an Probe Nr. 2

In den folgenden beiden Abschnitten sind experimentelle Ergebnisse vorgestellt, die an der Si-Probe Nr. 2 erhalten worden sind (undotiert;  $0,5^\circ$  in  $[01\bar{1}]$  fehlgeneigt). Im Gegensatz zu den vorherigen Messungen wird das  $\text{HN}_3$ -Gas in den in diesem Abschnitt beschriebenen Experimenten bei einer Probentemperatur von 273 K zudosiert. Aus den XPS- und RAIRS-Messungen ist bekannt (vgl. Kapitel 5.1. und 5.2.), daß bei dieser Temperatur die  $\text{HN}_3$ -Moleküle größtenteils intakt adsorbiert sein sollten (Monomer).

In Abb. 5.3.6B ist eine LEED-Aufnahme der Si(111)-Oberfläche nach Dosierung von etwa 3 L  $\text{HN}_3$ -Gas gezeigt; im Vergleich zur reinen Oberfläche (Abb. 5.3.6A) weist das Adsorbat lediglich leicht geringere Spotintensitäten auf; es sind alle an der reinen Oberfläche erhaltenen Spots mit  $1/7$ . Ordnung auch beim Adsorbat zu erkennen. Daß zuvor bei der Präparation des "Monomers" durch Anlagerung von Multischichten und Erwärmen auf die entsprechende Temperatur bei weitem nicht so viel Spots an  $1/7$ . Positionen beobachtet werden, kann wahrscheinlich mit einem höheren Ordnungsgrad der bei 273 K chemisorbierten  $\text{HN}_3$ -Moleküle erklärt werden; möglicherweise ist es aber auch bei der Sublimation der Multischichten durch Probenerwärmung bereits in geringem Maße zum Zerfall der adsorbierten  $\text{HN}_3$ -Moleküle gekommen, was zu einer Störung der Adsorbatstruktur führte.

Sogar nach Erwärmen der Probe auf 700 K werden noch eine Reihe von Spots mit  $1/7$ . Ordnung beobachtet, wie in Abb. 5.3.6C zu sehen ist. Im weiteren Verlauf der Thermolyse verschwinden schließlich die  $1/7$ . Spots; Abb 5.3.6D zeigt eine LEED-Aufnahme bei 880 K, die völlig mit den in vorherigen Messungen erhaltenen Aufnahmen vergleichbar ist. Erwärmung des Systems auf 1250 K führt schließlich zu der bereits zuvor diskutierten Struktur, welche aus der Überlagerung der reinen Si(111)( $7\times 7$ )-Oberfläche mit der in Inseln aufwachsenden Struktur von Si(111)( $8\times 8$ )-N resultiert (vgl. Abb. 5.3.6E). Dabei ist das Ausmaß der Nitridbildung an der Si(111)-Oberfläche nach erstmaliger Anlagerung von  $\text{HN}_3$  bei 273 K mit den oben beschriebenen Messungen an Probe Nr. 1 vergleichbar, so daß bei der Präparation des Adsorbats an Probe Nr. 2 von einem vergleichbaren Sättigungszustand des Monomers ausgegangen werden kann.

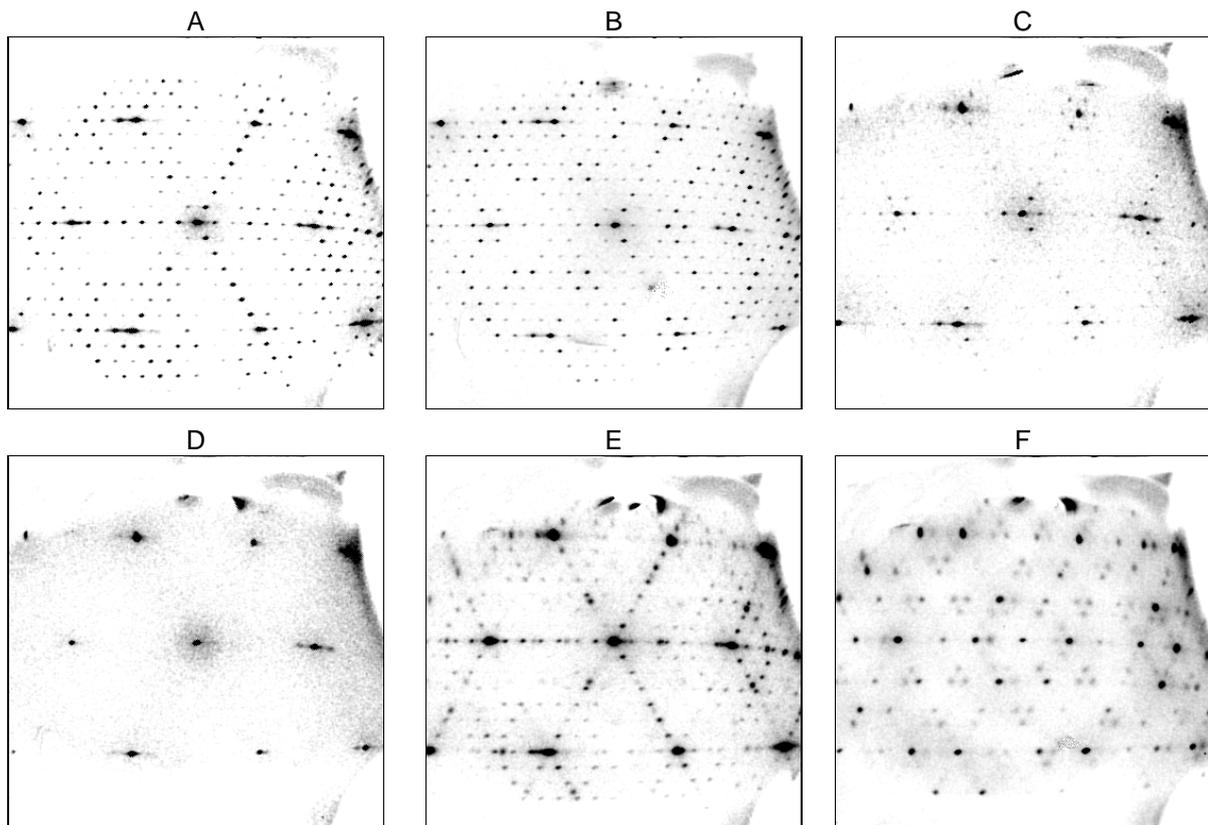


Abb. 5.3.6: SPA-LEED-Bilder während der Thermolyse des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$ .  
 $T \approx 250 \text{ K}$ ,  $p < 2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ , Elektronenenergie = 96 eV.  
 A:  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion der thermisch gesäuberten  $\text{Si}(111)\text{-OF}$ .  
 B: Nach Gaszugabe von 3 L bei 273 K  
 C:  $T = 700 \text{ K}$   
 D:  $T = 880 \text{ K}$   
 E:  $T = 1250 \text{ K}$   
 F: Nach wiederholter Gaszugabe bei 1100 K und Erhitzen bis etwa 1250 K  
 (es sind die für etwa 1 min erreichten Maximaltemperaturen angegeben).

Erneute Anlagerung von  $\text{HN}_3$  bei 240 K (etwa 3 L) führt zu einem Verblässen der in Abb. 5.3.6E gezeigten LEED-Aufnahme, die Überlagerung der beiden Strukturen ist allerdings noch deutlich zu erkennen. Anschließendes Erwärmen auf 1250 K hat schließlich das Verschwinden der Spots an  $1/7$ . Positionen zur Folge - eine Anzahl von Reflexen an  $1/8$ . Positionen sind klar zu beobachten. Abb. 5.3.6F zeigt den Probenzustand nach Dosierung von weiteren 3 L  $\text{HN}_3$  und Tempern der Probe bei 1100 K sowie Temperturerhöhung auf 1250 K; wie 1D-Scans zeigen hat sich gegenüber der erstmaligen Anlagerung die Intensität der Reflexe an  $3/8$ . Positionen mehr als verdoppelt. Das LEED-Bild weist keine signifikanten Abweichungen von den zuvor bei 96 eV an Probe Nr. 1 bei vollständiger Nitridbelegung gemessenen auf.

## 5.3.2.4. SPA-LEED-Messungen bei 81 eV an Probe Nr. 2

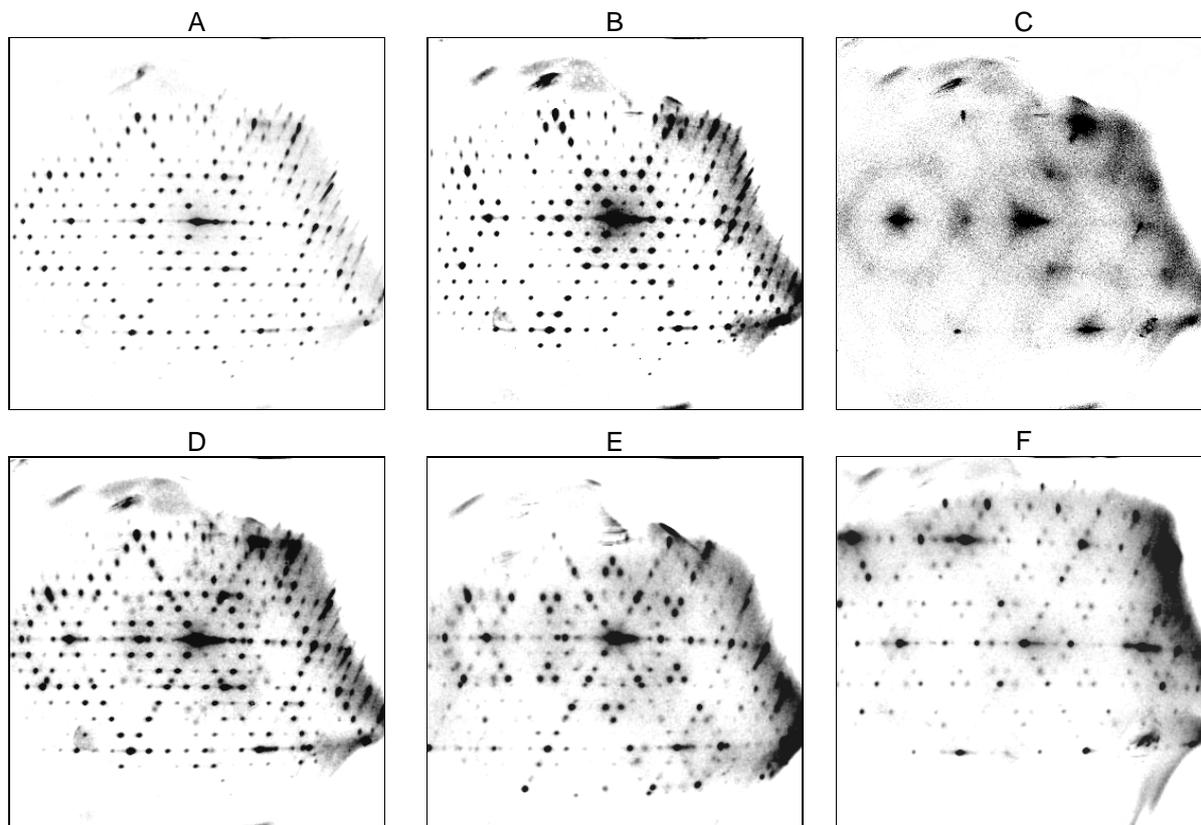


Abb. 5.3.7: SPA-LEED-Bilder während der Thermolyse des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$ .  
 $T \approx 350 \text{ K}$ ,  $p < 2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ , Elektronenenergie = 81 eV.  
 A:  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion der thermisch gesäuberten  $\text{Si}(111)$ -OF.  
 B: Nach Gaszugabe von 3 L bei 340 K  
 C:  $T = 980 \text{ K}$   
 D:  $T = 1250 \text{ K}$   
 E: Nach wiederholter Gaszugabe bei 1100 K und Erhitzen bis etwa 1250 K  
 F: Probenzustand nach E bei 96 eV  
 (es sind die für etwa 1 min erreichten Maximaltemperaturen angegeben).

In den vorherigen Experimenten wurde mit  $E_e = 96 \text{ eV}$ , bis auf das Experiment bei 88 eV, bei Inphase-Bedingung ( $S = 6$ ) gemessen. In diesem Abschnitt sollen Ergebnisse vorgestellt werden, welche in Gegenphase erhalten werden; dazu ist eine Elektronenenergie von 81 eV ( $S = 5,5$ ) gewählt worden.

Das bei 81 eV aufgenommenen Beugungsbild der reinen  $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ -Fläche ist in Abb. 5.3.7A zu sehen. Werden bei 340 K etwa 3 L  $\text{HN}_3$ -Gas zudosiert, dann erhält man das in Abb. 5.3.7B gezeigte LEED-Bild - gegenüber der reinen Oberfläche sind keine Veränderungen bezüglich der Anzahl der zu beobachtenden Spots zu erkennen. Es kann davon ausgegangen werden, daß eine wohlgeordnete Adsorbatphase an  $\text{Si}(111)(7 \times 7)$  chemisorbierter und größtenteils intakter  $\text{HN}_3$ -Moleküle vorliegt. Auch dieser Befund wird durch XPS- und RAIRS-Messungen

bestätigt, bei welchen oberhalb von 300 K im N(1s)-Spektrum noch molekulare Peaks das Spektrum dominieren bzw.  $\nu_2$ -Absorptionen zu beobachten sind. Wie in Abb. 5.3.8B ein 1D-Scans entlang  $\langle 10 \rangle$  zeigt, sind die Spots der Adsorbatphase bei 340 K jedoch im Vergleich zur reinen Oberfläche leicht verbreitert und von etwas geringerer Intensität.

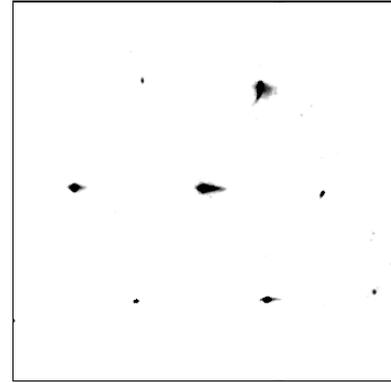


Abb. 5.3.7a: Andere Skalierung der SPA-LEED-Aufnahme in Abb 5.3.7C.

Wird die Proben temperatur sukzessiv auf 1250 K erhöht, so werden den zuvor beschriebenen Experimenten vergleichbare Beugungsbilder erhalten. Wie allerdings Abb. 5.3.7C zeigt, ist bei 980 K um die offenbar stark verbreiterten Spots an den Positionen  $(0\ 0)$ ,  $(1\ 0)$ ,  $(0\ 1)$  und  $(-1\ -1)$  jeweils eine Art "Halo" zu erkennen. Wird die SPA-LEED-Aufnahme jedoch anders skaliert (Offset der Untergrundintensität von etwa 3000 cps abgezogen), so ist das aus früheren Messungen bekannte  $1 \times 1$ -Muster klar zu erkennen, was in Abb. 5.3.7a gezeigt ist. Ein entlang  $\langle 10 \rangle$  ausgeführter 1D-Scan zeigt anschaulich (vgl. Abb. 5.3.8C), daß die oben aufgeführten Spots von einer breiten "Untergrundintensität" umgeben und nicht tatsächlich stark verbreitert sind, sondern eine der Adsorbatphase vergleichbare HWB aufweisen; außerdem sind breite, intensitätsschwache Spots an Positionen  $(1/2\ 0)$ ,  $(0\ 1/2)$  und  $(-1/2\ -1/2)$  zu erkennen. Nach Henzler [230] kann das bei 980 K erhaltene Beugungsbild als Folge der Überlagerung einer statistischen Verteilung identischer, eine Überstruktur aufweisender Inseln verstanden werden. Die scharfen Spots resultieren aus der Beugung der Elektronen an der Gesamtheit aller Inseln auf der periodischen Substratunterlage; die breiten Schultern und die Extrasspots an halbzahligen Positionen sind Folge der Beugung an den einzelnen Inseln. Der mittlere Inseldurchmesser  $D$  erzeugt eine HWB im reziproken Raum von  $\Gamma = 2 \cdot \pi / D$ ; die Gitterkonstante des Substrats  $a = 3,84\ \text{\AA}$  hat einen  $(0\ 0)$ - $(1\ 0)$ -Spotabstand von  $K_{10} = 2 \cdot \pi / a$  zur Folge. Hieraus läßt sich mit Hilfe der gemessenen HWB der breiten Schulter  $\Gamma = 13\ \% \text{B.Z.}$  ein mittlerer Inseldurchmesser von  $D = (30 \pm 5)\ \text{\AA}$  ermitteln. Welcher Art diese Inseln mit einer  $1 \times 1$ -Überstruktur sind, kann letztendlich nicht geklärt werden; angesichts der zuvor beschriebenen XPS- und RAIRS-Messungen sowie der Ergebnisse früherer Veröffentlichungen [29] sollten die Inseln vornehmlich aus Domänen von  $\text{SiN}_x$ -Spezies gebildet sein, welche im Realraum in Richtung  $\langle 10 \rangle$  und  $\langle 01 \rangle$  eine größere Ausdehnung aufweisen, wie aus der Asymmetrie der breiten Schultern, d.h. der Verbreiterung in  $\langle 11 \rangle$ ,  $\langle -10 \rangle$  und  $\langle 0-1 \rangle$  deutlich wird (siehe Abb. 5.3.7C und 5.3.8C).

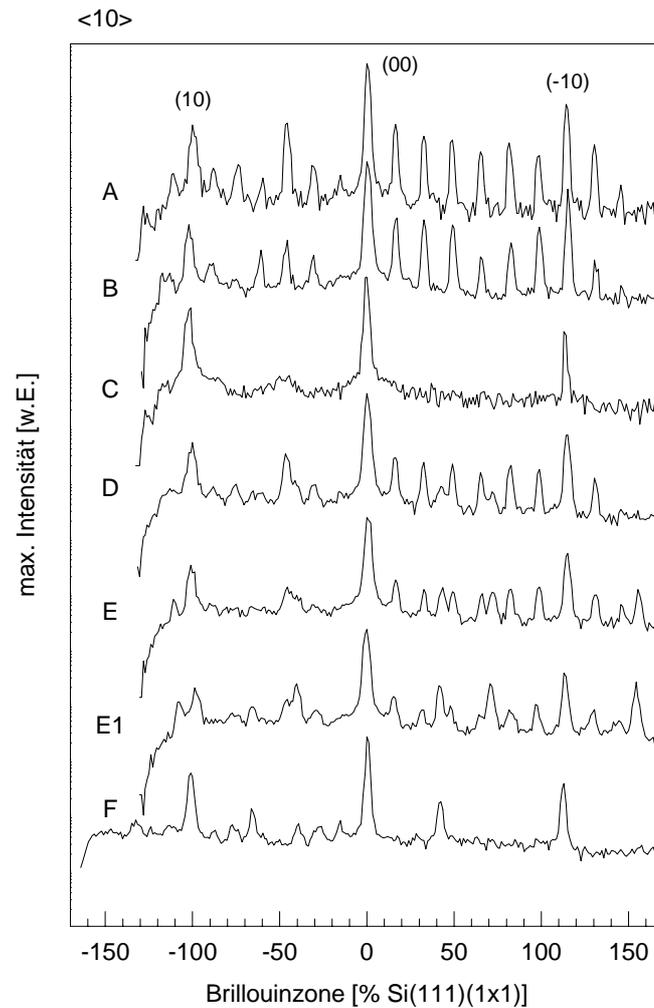


Abb. 5.3.8: 1D-Scans der SPA-LEED-Aufnahmen von Abb. 5.3.7 entlang  $\langle 10 \rangle$ .  
 A: Saubere, rekonstruierte  $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ -Fläche.  
 B: Nach Gaszugabe von 3 L bei 340 K.  
 C:  $T = 980$  K.  
 D:  $T = 1250$  K.  
 E: Nach erneuter Gaszugabe bei 1100 K und Erhitzen bis etwa 1250 K.  
 E1: Nach wiederholter Gaszugabe bei 1100 K, Tempern und Erhitzen bis ca. 1250 K.  
 F: Probenzustand nach E bei 96 eV.

Die Abbn. 5.3.7D-E und 5.3.8D-E zeigen das Ausmaß der Nitridbelegung nach erstmaliger Anlagerung von  $\text{HN}_3$  (D) sowie nach wiederholter Dosierung von 3 L (E). Nach erstmaliger Anlagerung und Erhitzen auf 1250 K werden neben einer Reihe von Spots an  $1/7$ . Positionen auch solche geringerer Intensität an  $1/8$ . Positionen beobachtet, dies ist Folge der oben diskutierten Überlagerung der  $7 \times 7$ -Struktur des Substrats mit der " $8 \times 8$ "-Struktur des in Inseln partiell gebildeten Nitrids. Wiederholte Gaszugabe und Erhitzen auf 1250 K führt zu einer Umkehr der Intensitätsverhältnisse, was sehr schön anhand der Spots auf den Positionen  $3/8$  und  $5/8$  in den Abbn. 5.3.8D, E und E1 zu erkennen ist. Der Probenzustand ist anschließend auch bei einer Elektronenenergie von 96 eV charakterisiert worden, wie in Abb. 5.3.7F und 5.3.8F zu sehen ist. Spots mit  $1/7$ . Ordnung sind nicht zu erkennen; das LEED-Bild entspricht

völlig den zuvor bei der gleichen Elektronenenergie bei vollständiger Ausbildung der Nitridschicht erhaltenen. Es wird der oben bereits erwähnte Befund bestätigt, daß nach erstmaliger Anlagerung von  $\text{HN}_3$  als Chemisorbat etwa 40 % der Si-Oberfläche nitridiert worden ist (siehe dazu die Abb. 5.3.8D-E1 und auch 5.3.3E und F). Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit denen aus der quantitativen Auswertung der XP-N(1s)-Spektren überein, wo ein vergleichbarer Wert gefunden worden ist (siehe Kap. 5.1. und 5.2.)

### 5.3.3. Zusammenfassung und Diskussion

Bei der Adsorption von  $\text{HN}_3$  an der sauberen Si(111)-Fläche werden im Existenzbereich sowohl des Physisorbats (120 bis ca. 140 K) als auch in dem des Chemisorbats (120 bis ca. 400 K) praktisch gleiche Beugungsbilder erhalten; es wird ein  $7\times 7$ -Muster beobachtet, das gegenüber der reinen, rekonstruierten Si(111)-Fläche allerdings etwas verbreiterte Spots von schwächerer Intensität aufweist. Daß die  $7\times 7$ -Rekonstruktion erhalten bleibt, kann mit der Anlagerung von  $\text{HN}_3$ -Molekülen an ausgezeichneten Adsorptionsplätzen erklärt werden; dies führt lediglich zu einer verhältnismäßig geringfügigen Störung der  $7\times 7$ -Struktur - die Adsorbatstruktur ist demnach substratinduziert. Der qualitative Unterschied der Adsorbatspezies, (physisorbierte und chemisorbierte  $\text{HN}_3$ -Moleküle, vgl. RAIRS-Messungen in Kap. 5.2.) sowie der quantitative (Bedeckungsgrad der chemisorbierten Spezies beträgt die Hälfte des Adsorbats bei 120 K, wo physisorbierte und chemisorbierte Spezies nebeneinander vorliegen, vgl. XPS-Messungen in Kap. 5.1.) kommen in den SPA-LEED-Messungen nicht zum Ausdruck. Wie schon anhand der XP-N(1s)-Spektren in Kap. 5.1. aufgezeigt und diskutiert, kommt es oberhalb von 400 K zunehmend zum Zerfall der adsorbierten  $\text{HN}_3$ -Moleküle in NH und  $\text{N}_2$ . Als dessen Folgen wird das graduelle Verschwinden der Überstrukturreflexe des  $7\times 7$ -Musters beobachtet, bis bei ca. 1000 K lediglich das  $1\times 1$ -Muster der Substratunterlage zu beobachten ist. Aus früheren Messungen ist bekannt, daß in diesem Temperaturbereich bereits die Dissoziation des NH in N und H erfolgt [29]. Aus der Spotprofilanalyse des in Gegenphase bei etwa dieser Temperatur aufgenommenen Beugungsbildes ist zu schließen, daß sich Adsorbatinseln mit einer  $1\times 1$ -Struktur und einem mittleren Durchmesser von  $(30 \pm 5) \text{ \AA}$  bilden. Vermutlich liegen Domänen von  $\text{SiN}_x$ -Spezies vor, welche im Realraum in Richtung  $\langle 10 \rangle$  und  $\langle 01 \rangle$  eine größere Ausdehnung aufweisen. Temperaturerhöhung auf ca. 1100 K hat erneut die Ausbildung eines  $7\times 7$ -Musters zur Folge;

eine Reihe von Überstrukturreflexen mit  $1/7$ . Ordnung sind zu erkennen, die Reflexe 1. Ordnung sind erheblich verbreitert. Trotz der daraus ableitbaren deutlichen Störung der Überstruktur scheint die Existenz einer wohldefinierten, substratinduzierten Struktur von  $\text{SiN}_x$ -Spezies ( $x < 1$ , Subnitride) an der rekonstruierten  $\text{Si}(7 \times 7)$ -Oberfläche wahrscheinlich, nachdem Wasserstoff von der Oberfläche desorbiert ist und lediglich N-Spezies an  $\text{Si}(111)$  verbleiben. Wird die Probe schließlich auf 1250 K erwärmt, so ist die Ausbildung der in der Literatur kontrovers diskutierten Struktur von  $\text{Si}(111)(\text{"}8 \times 8\text{"})\text{-N}$  zu beobachten [38-42]. Anhand der Überstrukturspots an  $1/7$ . und  $1/8$ . Positionen ist zu erkennen, daß die Nitridschicht in Inseln an der Oberfläche gebildet wird; aus dem Vergleich der Spotintensitäten mit der vollständig ausgebildeten Nitridschicht kann gefolgert werden, daß nach erstmaliger Anlagerung von  $\text{HN}_3$  etwa 40 % der Oberfläche nitridiert worden ist, was mit den Ergebnissen aus den XPS-Untersuchungen in Einklang steht (siehe Kap. 5.1. und 5.2.). Unter der Annahme, daß alle 19 reaktiven Adsorptionsplätze der  $7 \times 7$ -Elementarmasche ("dangling bonds") bei der Chemisorption von  $\text{HN}_3$  belegt sind, ergibt sich ein Bedeckungsgrad von  $\text{HN}_3$ -Molekülen bezüglich der Anzahl der Si-Atomen in der  $7 \times 7$ -Fläche von  $\Theta = 19/49 = 0,38$ . Demnach sollten alle chemisorbierten  $\text{HN}_3$ -Moleküle im Verlauf der Thermolyse mit der  $\text{Si}(111)$ -Fläche zu  $\text{SiN}$  reagiert haben.

Im folgenden soll die mit Hilfe der SPA-LEED-Messungen gefundene Koinzidenzstruktur der Nitridschicht näher diskutiert werden. Zunächst sollen einige Überlegungen angestellt werden, welche auf dem Strukturvorschlag von Nishijima et al. basieren [40,41]. Der Si-Si-Abstand der unrekonstruierten  $\text{Si}(111)$ -Fläche beträgt  $3,84 \text{ \AA}$ ; der Si-Si-Abstand in der Nitridschicht errechnet sich folglich zu  $(3,84 \text{ \AA} \times 8/11 =) 2,79 \text{ \AA}$ , woraus sich ein Si-N-Bindungsabstand von etwa  $1,8 \text{ \AA}$  ergibt. Diese Abschätzung stimmt gut mit dem Si-Si-Abstand bzw. den Si-N-Bindungslängen von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase überein (etwa  $3,0 \text{ \AA}$  bzw.  $1,71 - 1,78 \text{ \AA}$ ) [41,231]. Unter der Annahme, daß ein N-Atom pro Einheitszelle der  $(\text{"}8 \times 8\text{"})$ -Struktur vorhanden ist (vgl. Abb. 5.3.9), läßt sich der Bedeckungsgrad von N aus dem LEED-Muster zu  $\Theta = F(1 \times 1)/F(\text{"}8 \times 8\text{"}) = (11/8)^2 = 1,9$  ermitteln, was sich in guter Übereinstimmung mit dem Wert befindet, der aus der quantitativen Abschätzung der XPS-Spektren bei vollständig ausgebildeter Nitridschicht ermittelt worden ist ( $\Theta = 1,8$  bzw.  $2,1$ ; siehe Kap. 5.1.). Der in Abb. 5.3.9 gezeigte Strukturvorschlag für  $\text{Si}(111)(\frac{8}{11} \times \frac{8}{11})\text{-N}$  geht auf EELS- und LEED-Messungen früherer Arbeiten zurück [39,40]. Die Autoren postulieren trigonal pyramidale  $\text{NSi}_3$ -Cluster, um die beobachteten Schwingungsmoden der  $(\text{"}8 \times 8\text{"})\text{-N}$ -Oberfläche zu erklären. Demgegenüber sind die N-Atome in kristallinem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zwar auch von Si-Atomen dreifach

koordiniert umgeben, aber in einer nahezu trigonal planaren Anordnung [232]. Demnach liegt also bei der vollständig ausgebildeten Nitridschicht mit der ("8x8")-Struktur keine Monolage  $\text{Si}_3\text{N}_4$  vor, sondern eine Siliziumnitridschicht, deren Verhältnis  $\text{Si}:\text{N} = 1:1$  beträgt. Neuere, theoretische Berechnungen [233], basierend auf winkelaufgelösten Photoemissionsspektren [234], stützen das von Nishijima et al. postulierte Strukturmodell von  $\text{Si}(111)$ ("8x8")-N [40]; darüber hinaus geben die Autoren die Position des N-Atoms an, was in Abb. 5.3.9 Berücksichtigung gefunden hat: das N-Atom befindet sich im Zentrum einer dreifach von Si-Atomen umgebenen Koordinationstelle  $0,82 \text{ \AA}$  oberhalb der Si-Ebene ( $\text{Si-N} = 1,80 \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{SiNSi}) = 101^\circ$ ,  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie) [233].

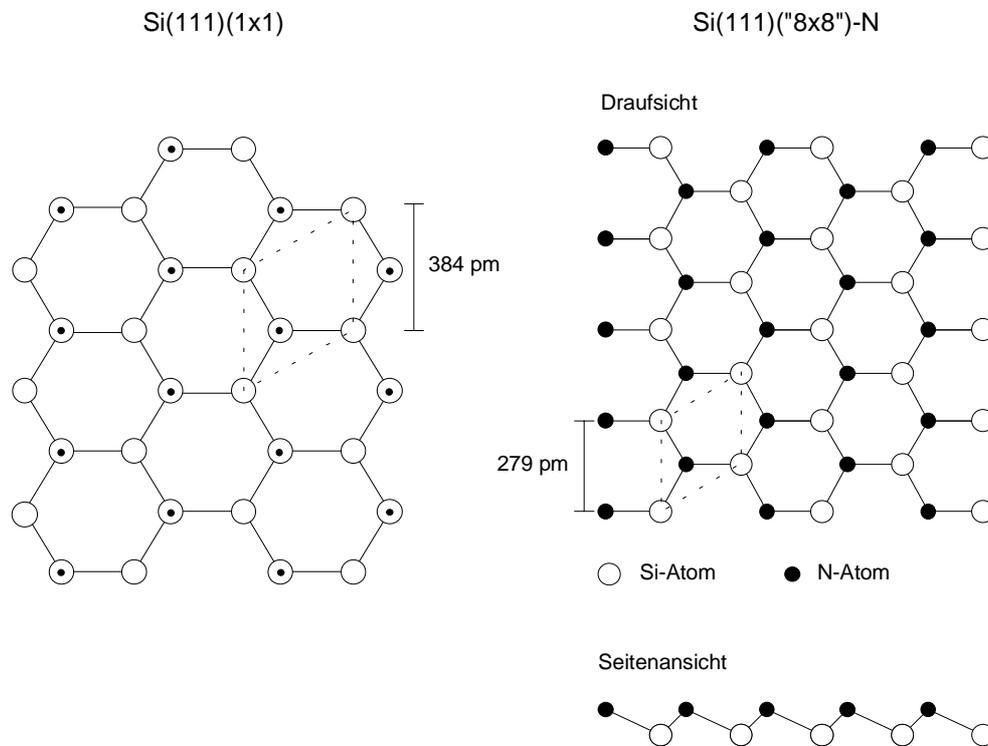


Abb. 5.3.9: Oberflächenelementarzellen von  $\text{Si}(111)(1 \times 1)$  und  $\text{Si}(111)$ ("8x8")-N (unterbrochene Linien). Punkte im linken Bild: "dangling bonds" der unrekonstruierten  $\text{Si}(111)(1 \times 1)$ -Fläche. Flächen der Elementarzellen:  $F(1 \times 1) = 12,8 \text{ \AA}^2$  und  $F(\text{"8x8"}) = 6,7 \text{ \AA}^2$ .

Bei LEED-Messungen mit sehr niedrigen Elektronenenergien ( $6,5 \text{ eV}$ ) wurden von Bauer et al. lediglich Spots an  $3/8$  Positionen beobachtet [42]; sie erhielten nur die Überstrukturreflexe 1. Ordnung, da Mehrfachstreuung unter diesen Bedingungen nicht möglich ist. Demnach handelt es sich bei der  $\text{Si}(111)$ ("8x8")-N tatsächlich um eine Überstruktur  $\text{Si}(111)(\frac{8}{3} \times \frac{8}{3})\text{-N}$ , welche nach  $3 \times 3$  Elementarmaschen mit der Unterlage koinzidiert. Der Versuch der

Konstruktion des bei 96 eV gemessenen SPA-LEED-Bildes aus  $3/8$ -Elementarzellen ist in Abb. 5.3.10 gezeigt. Das konstruierte LEED-Bild wird aus Zellen 1. bis 4. Ordnung um die  $1 \times 1$ -Spots der Si(111)-Unterlage entlang der drei äquivalenten kristallographischen Richtungen erzeugt. Dabei treten um die (1 1)- und die (2 0)-Reflexe nur Überstrukturereflexe 1. bis 3. Ordnung auf, wie mit Hilfe einer Abb. 2.2.2 entsprechenden Ewald-Konstruktion bei einer Elektronenenergie von 96 eV veranschaulicht werden kann. Das vollständige (gemessene) LEED-Bild wird aus der Überlagerung des auf diese Weise erhaltenen mit seinem um  $60^\circ$  gedrehten Pendant erzeugt. Hieraus ergibt sich ein Hinweis auf zwei um  $60^\circ$  relativ zueinander gedrehte Domänen in der Nitridschicht.

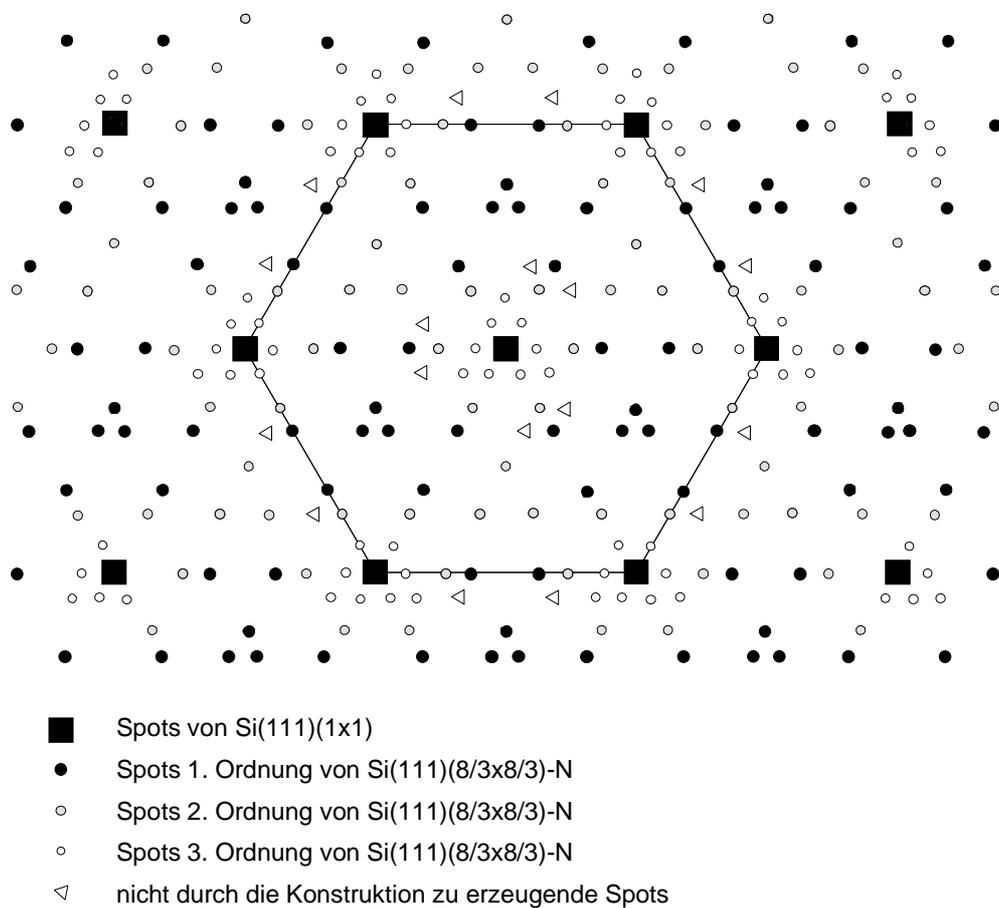


Abb. 5.3.10: Konstruktion des LEED-Bildes mit Hilfe von reziproken  $3/8 \times 3/8$ -Elementarmaschen.

Aus der guten Übereinstimmung des konstruierten mit dem gemessenen LEED-Bild wird die von Bauer et al. postulierte  $(\frac{8}{3} \times \frac{8}{3})$ -Struktur gestützt. Es ist ersichtlich, daß die Spots auf  $1/8$ -Positionen durch Zweifachstreuung zwischen Substratunterlage und Nitridschicht erklärt werden können. Das Intensitätsverhältnis der Überstrukturespots, welche aus dem "online" gemessenen 1D-Scan erhalten wurden (vgl. Abb. 5.3.5), geht qualitativ gut aus dem

konstruierten Bild hervor: Die Spots an Position  $(-1/8 -1/8)$ ,  $(-2/8 -2/8)$  und  $(-3/8 -3/8)$  sind folglich durch Zweifachstreuung erzeugte Überstruktureflecke 3., 2. und 1. Ordnung. An Position  $(-4/8 -4/8)$  würden Reflexe 4. Ordnung erwartet, welche allerdings bei der gewählten Elektronenenergie nicht abgebildet werden können; sie fanden bei der Konstruktion daher keine Berücksichtigung. Somit kommt das gemessene LEED-Bild vornehmlich durch Zweifachstreuung zwischen  $\text{Si}(111)(1\times 1)$ -Unterlage und der  $\text{Si}(111)(\frac{8}{3}\times\frac{8}{3})$ -N-Schicht zustande, wobei zwei um  $60^\circ$  relativ zueinander gedrehte Nitrid-Domänen vorliegen.

Aus der Konstruktion der LEED-Aufnahme kommt allerdings nicht die Dreifach-Symmetrie des gemessenen Bildes zum Ausdruck; daß einige Überstruktureflecke entlang  $\langle -10 \rangle$  und jeweils  $120^\circ$  gedreht zu dieser Richtung sehr intensitätsschwach sind bzw. fehlen, ist wahrscheinlich substratinduziert. Die in Abb. 5.3.10 mit Dreiecken gekennzeichneten Spots konnten durch die oben beschriebene Konstruktion nicht erzeugt werden; vermutlich sind sie Folge von Mehrfachstreu-Prozessen.

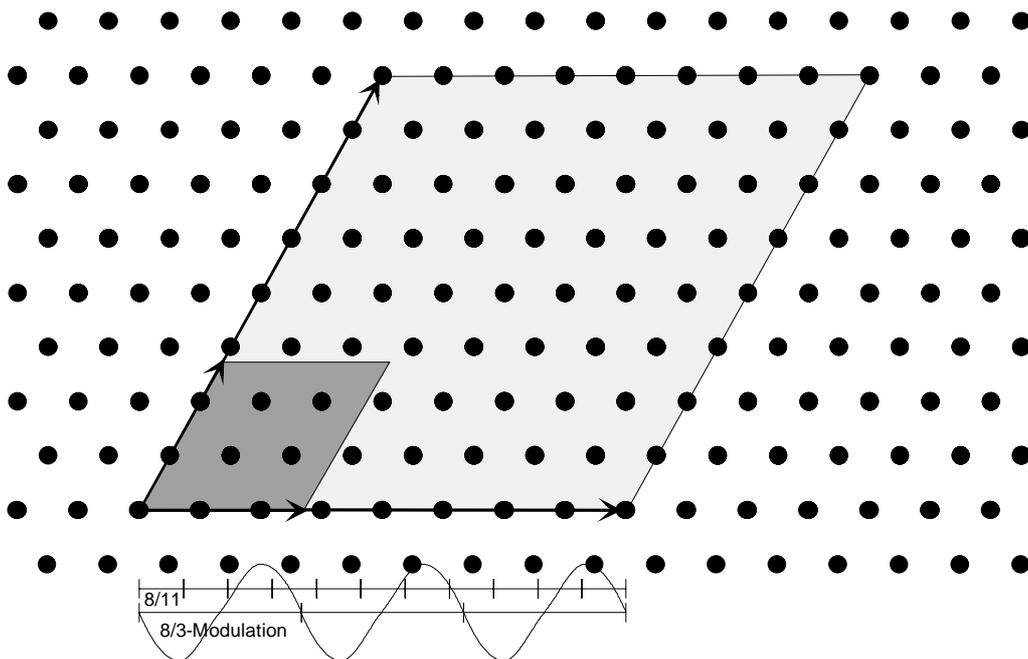


Abb. 5.3.11: Elementarmaschen von  $\text{Si}(111)(\frac{8}{3}\times\frac{8}{3})$ -N (dunkelgrau unterlegte Fläche) und der  $\text{Si}(111)(1\times 1)$ -N-Koinzidenzstruktur (hellgrau unterlegte Fläche).

Das Verhältnis der  $(\frac{8}{3}\times\frac{8}{3})$ -Elementarmasche der Überstruktur zur  $\text{Si}(111)(1\times 1)$ -Unterlage ist in Abb. 5.3.11 illustriert: dunkelgrau ist die Elementarzelle der  $(\frac{8}{3}\times\frac{8}{3})$ -Struktur eingezeichnet, die mit der Si-Unterlage (schwarze Punkte) nach  $3\times 3$  Einheitszellen wieder mit der Unterlage koinzidiert; die Koinzidenzmasche ist hellgrau unterlegt. Die Länge der die Einheitszelle

aufspannenden Gittervektoren beträgt  $\frac{8}{3} \cdot a_{\text{Si}(111)} = 10,24 \text{ \AA}$ , welche einen Winkel von  $60^\circ$  einschließen.

Nach dem Strukturvorschlag von Bauer et al. läßt sich die Zusammensetzung der Nitridschicht mit der Formel  $\text{Si}_5\text{N}_3$  beschreiben [42]. Hieraus läßt sich ein Bedeckungsgrad von N bezogen auf die  $\text{Si}(111)(1 \times 1)$ -Einheitszelle von  $\Theta(\text{N}) = 0,85$  ableiten. Dieser Befund steht aber deutlich in Widerspruch zu den Arbeiten von Nishijima et al. [40,41] und zu den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen. So konnte aus der quantitativen Analyse der XP-Spektren von N(1s) und Si(2p) ein  $\Theta(\text{N})$  von deutlich  $> 1$  ermittelt werden, außerdem läßt sich aus dem im LEED beobachteten Aufwuchsverhalten des Nitrids auf eine der Formel SiN entsprechende Zusammensetzung schließen. Diese Befunde können besser mit dem Strukturmodell von Nishijima et al. erklärt werden (s.o.). Es liegt daher nahe, auf deren Strukturvorschlag aufbauend, eine Modulation der  $(8 \times 8)$ -Koinzidenzstruktur mit der Periodizität 3 dergestalt anzunehmen, daß sich im LEED eine  $(\frac{8}{3} \times \frac{8}{3})$ -Überstruktur ergibt, was in Abb. 5.3.11 veranschaulicht ist. Es ist anzunehmen, daß die Modulation aufgrund von Verspannungen, hervorgerufen durch unterschiedliche Gitterabstände in der Nitridschicht und der Si-Unterlage, zustande kommt und sich entlang der Gittervektoren in einem sinusförmigen Höhenunterschied der Nitridschicht äußert, wie in Abb. 5.3.11 zum Ausdruck gebracht worden ist. Gestützt wird dieses Modell durch STM-Untersuchungen der  $\text{Si}(111)(\sqrt{8} \times \sqrt{8})$ -Struktur von Bauer und Tabe [42,43]; sie fanden im Abstand von etwa 1 nm hexagonal angeordnete hellere Punkte als Folge einer OF-Korrugation. Dies stimmt sehr gut mit der postulierten Modulationsperiode der  $(\frac{8}{3} \times \frac{8}{3})$ -Struktur von  $10,2 \text{ \AA}$  überein. Bezüglich einer genaueren Diskussion, welche die STM-Ergebnisse mit einbezieht, wird auf das nächsten Kapitel verwiesen.

Die in der Literatur beschriebene "Quadruplett"-Struktur von Siliziumnitrid, welche bei höheren Temperaturen ( $T > 1300 \text{ K}$ ) unter Angebot von N-haltigen Spezies bzw. bei niedrigeren als Folge von C-Kontamination der Si-Oberfläche erhalten wird, ist nicht Forschungsgegenstand dieser Arbeit gewesen. Daher sei bezüglich ihrer Charakterisierung an entsprechende Literatur verwiesen [39-42,231]. Nachdem die in der Reaktion von  $\text{HN}_3$  mit dem  $\text{Si}(111)$ -Substrat gebildete  $(\sqrt{8} \times \sqrt{8})$ -Phase jedoch nachgewiesen und charakterisiert werden konnte, steht es außer Frage, daß das System bei Erwärmung auf über  $1300 \text{ K}$  den von verschiedenen Gruppen beschriebenen Reaktionsverlauf auch tatsächlich nimmt.

## 5.4. AFM-Messungen der nitrierten Si(111)-Oberfläche

Erst in neuerer Zeit wurden einige Arbeiten zur Untersuchung der Nitridation der Si(111)-Fläche mittels STM veröffentlicht [42-44,235-237]. Bauer et al. untersuchten mit Hilfe von STM in Kombination mit LEEM (Low Energy Electron Microscopy) und LEED die Nukleation und die Struktur der sich bei der Reaktion von  $\text{NH}_3$  mit Si(111) bildenden Nitridschicht [42]. Im STM fanden sie in einer hexagonalen Anordnung hellere Punkte im Abstand von etwa 1 nm, was sehr gut mit der im vorherigen Kapitel gefundenen LEED-Struktur von Si(111)("8×8")-N in Einklang steht; die Autoren deuteten allerdings die helleren Punkte nicht als Modulationsperiode der Nitridschicht, sondern als Abstand von Si-Atomen, die sich im Zentrum einer wabenähnlichen Struktur von SiN befinden. Mittels LEEM und STM konnten die Autoren nachweisen, daß sich Nitrid-Inseln mit einer trigonalen Gestalt bilden, wobei die Spitze des Dreiecks in Richtung  $[\bar{1}\bar{1}2]$  weg von der Stufe hinein in die obere Terrasse der Substratunterlage weist. An fehlorientierten Si(111)-Flächen kommt es bei der Reaktion mit  $\text{NH}_3$  bzw. bei der Nitridbildung ( $T > 1200 \text{ K}$ ) zu einer Stufenhäufung und Terrassenaufweitung [42]. Dieser Prozess wurde bereits in früheren Arbeiten an der reinen, rekonstruierten Si(111)-Fläche eingehend erforscht [238-241].

Tabe und Yamamoto fanden im STM ebenfalls die von Bauer et al. beobachtete Oberflächenmorphologie der nitrierten Si(111)-Fläche [43,44,236]. Mittels XPS verfolgten sie das Wachstum der Nitridschicht bei der Reaktion von  $\text{N}_2$  mit Si(111) [44]. Darüberhinaus gelang ihnen mit Hilfe von STM-Messungen der Nachweis, daß SiN-Inseln als Oxidationsmasken fungieren [43,236]; so wurden bei der Reaktion der partiell nitrierten Oberfläche mit Sauerstoff bei  $755 \text{ °C}$  lediglich die Bereiche der reinen Si(111)(7×7)-Fläche geätzt. Auf diese Weise gelang ihnen die Herstellung von Si-Strukturen im nano-Bereich.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurde mit Hilfe von LEED und STM insbesondere die Bildung der Nitridschicht mit der Quadruplett-Struktur erforscht [237]. Die Autoren fanden, daß die bei hohen Temperaturen nitrierte Si(111)-Fläche eine epitaktische Nitridschicht von besserer Qualität als die Oberfläche, welche bei Raumtemperatur mit N-Ionen reagiert hatte und nachträglich auf  $980 \text{ °C}$  erwärmt wurde, aufweist.

In dieser Arbeit soll die Oberflächenbeschaffenheit der Si-Proben nach Reaktion der Si(111)-Fläche mit  $\text{HN}_3$  und Darstellung des Nitridfilms unter XPS- bzw. LEED-Kontrolle untersucht werden. Es wird versucht, die "8×8"-Struktur der Siliziumnitridschicht real abzubilden.

### 5.4.1. Experimentelles

Si-Proben, an denen unter LEED- bzw. XPS-Kontrolle ein Nitridfilm präpariert worden ist, werden in den AFM-Rezipienten transferiert (vgl. Kap. 2.5.); die in-situ-Nitridbildung ist im AFM-Rezipienten nicht möglich. Ohne weitere Probenbehandlung erfolgen die AFM- bzw. STM-Messung bei Raumtemperatur und einem Druck von  $p < 3 \cdot 10^{-10}$  mbar.

### 5.4.2. AFM-Bild der nitridierten Si(111)-Oberfläche

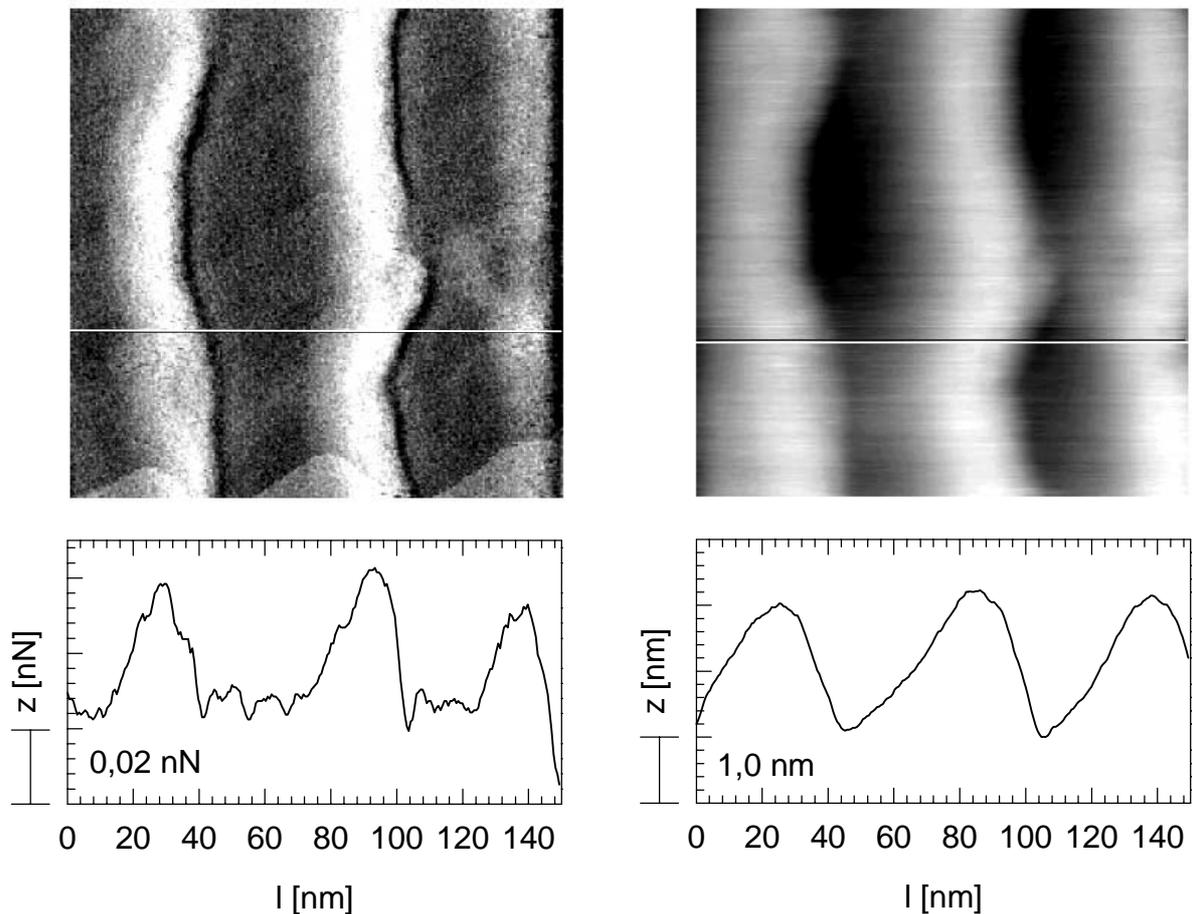


Abb. 5.4.1: AFM-Aufnahme der vollständig nitridierten Si(111)-Oberfläche (Si-Probe 1). Linkes Bild: Kraftmodus; rechts: Höhenmodus.  $150 \times 150 \text{ nm}^2$ . Messung bei 295 K;  $p = 2 \cdot 10^{-10}$  mbar. Unter den AFM-Bildern: 1D-Scans entlang der Linie im Kraft- bzw. im Höhenmodus.

Nach den im vorherigen Kapitel beschriebenen LEED-Messungen wird eine vollständig nitridierte Si(111)-Oberfläche der Probenkristalle 1 und 2 mittels AFM untersucht. Beide

Probenoberflächen erscheinen im Übersichtsbild ( $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$ ) homogen; die durch die Fehlneigung des Mutterkristalls bedingte Stufenfolge der Probe ist gut zu erkennen.

Von beiden Probenoberflächen ist ein  $150 \times 150 \text{ nm}^2$  großer Ausschnitt des Übersichtsbildes in den Abbn. 5.4.1 und 5.4.2 gezeigt. Unter den in Kraft- und Höhenmodus aufgenommenen Bildern ist jeweils ein 1D-Scans entlang der weißen Linien dargestellt.

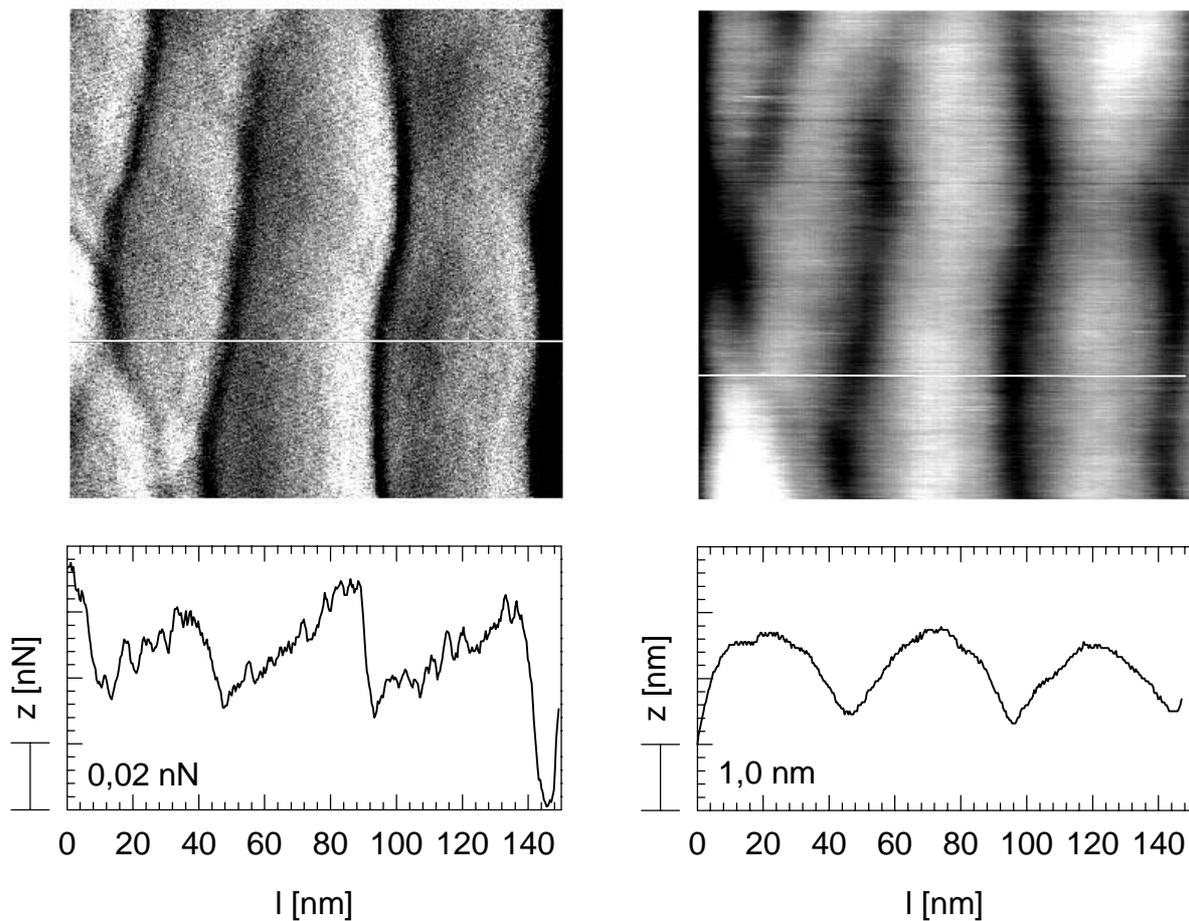


Abb. 5.4.2: AFM-Aufnahme der vollständig nitrierten Si(111)-Oberfläche (Si-Probe 2).  
 Linkes Bild: Kraftmodus; rechts: Höhenmodus.  
 $150 \times 150 \text{ nm}^2$ . Messung bei 295 K;  $p = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ .  
 Unter den AFM-Bildern: 1D-Scans entlang der Linie im Kraft- bzw. im Höhenmodus.

Im Kraftmodus kommt die Stufenfolge der Oberfläche besser zum Ausdruck, während im Höhenmodus die Stufen aufgrund der unterschiedlichen Aufnahme-Techniken abgerundet erscheinen. Die Probenoberfläche weist atomar ebene Bereiche von bis zu 60 nm (Probe 2: 40 nm) auf. Die Stufen sind allerdings bis zu 5 Atomlagen hoch (Probe 2: 3 Atomlagen). Diese Beobachtung ist auf den an fehlgeneigten Proben auftretenden Effekt der Stufenhäufung und Terrassenaufweitung bei hohen Temperaturen zurückzuführen [238-241]. Die AFM-

Bilder legen die Vermutung nahe, daß es infolge der bei der thermischen Säuberung der Proben bzw. zur Ausbildung der "8×8"-SiN-Phase nötigen hohen Temperaturen zu einer ebensolchen Änderung der Oberflächenmorphologie kommt. Vergleichbare STM-Ergebnisse von Bauer et al. [42] bei der Reaktion von  $\text{NH}_3$  mit einer  $2,5^\circ$  fehlgeneigten Si(111)-Fläche ( $T = 1220 \text{ K}$ ) stützen obige Vermutung. Aus der im Höhenmodus abgebildeten Oberfläche läßt sich ein mittlerer Fehlneigungswinkel von  $2,5^\circ \pm 0,5^\circ$  (Probe 1) bzw. einer von  $1,0^\circ \pm 0,5^\circ$  (Probe 2) ermitteln, was in etwa mit den Herstellerangaben für die Fehlorientierung der Mutterkristalle übereinstimmt ( $3,0^\circ$  bzw.  $0,5^\circ$ ).

In diesem Zusammenhang sei noch auf einen Artikel von Stoyanov hingewiesen, der den Mechanismus der Stufenhäufung an fehlorientierten Si(111)-Flächen beim Erwärmen der Probe durch Anlegen eines elektrischen Stroms beschreibt [240]; der Effekt der Elektromigration bei  $T > 1050 \text{ }^\circ\text{C}$  wird diskutiert. So wird Stufenhäufung (step bunching) im Bereich von  $1050$  bis  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet, wenn der elektrische Strom entgegen der Stufenfolge fließt [241]. Damit es zur Stufenhäufung kommen kann, wird angenommen, daß die treibende Kraft der Oberflächendiffusion die entgegengesetzte Richtung aufweist. Oberhalb von  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  wird keine Stufenhäufung beobachtet, was dahingehend interpretiert wird, daß Desorption von Teilchen den Effekt des Teilchentransports an der Oberfläche überwiegt [240]. Wird der Strom so angelegt, daß er die Stufen "hinabfließt", bewirkt die treibende Kraft, welche zur Oberflächendiffusion der Adatome führt, eine gleichförmige Stufenfolge (step train).

Die aus den Mutterkristallen herausgebrochenen Si-Proben sind alle so in den Probenhalter eingebaut worden (vgl. Kap. 2.5.), daß der Stromfluß parallel zur Abfolge der Stufen bzw. senkrecht zu den Terrassen erfolgt. Aufgrund dessen können die oben aufgezeigten Änderungen der Oberflächenmorphologie der Si-Proben als Folge der Elektromigration der Adatome unter dem Einfluß des angelegten elektrischen Stroms bei hohen Temperaturen verstanden werden. Unabhängig von der Richtung des angelegten Stromes wird allerdings eine "hill-and-valley"-Struktur an fehlgeneigten Substraten unter dem Einfluß der Adsorption von Teilchen an der Oberfläche beobachtet [242]. So kommt es aufgrund der mit der Adsorption verbundenen Störung zu einer Erniedrigung der Oberflächenspannung an Facetten und zu einer Erhöhung der Stufenenergie. Die Si(111)-Fläche mit einer gleichförmigen Stufenfolge wandelt bei Temperaturerhöhung ihre Oberflächenmorphologie; es kommt zur Stufenhäufung und Terrassenaufweitung - die Thermodynamik und die Kinetik des Prozesses ist in [239,242] beschrieben; die Fehlorientierung der Oberfläche bleibt bei der Umwandlung erhalten.

Bei einer Rastergröße von etwa  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ , bei der atomare Auflösung angestrebt wird, zeichnet sich keine Struktur ab. Im Rahmen des vertikalen Auflösungsvermögens des AFM werden lediglich atomar glatte Terrassen beobachtet; eine sich aus den oben beschriebenen LEED-Messungen ergebende und von Bauer et al. im STM erstmals beobachtete Oberflächenmorphologie einer hexagonalen Struktur mit einem "Punktabstand" von etwa 1 nm [42] wird nicht erhalten. Auch im STM-Modus bei vergleichbarer Rastergröße zeichnet sich keine atomare Struktur ab. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß trotz der mit dem Erzeugen eines Nitridfilms verbundenen Reaktionsträgheit der Si-Fläche gegenüber Sauerstoff der Proben transfer, bei dem die Probe kurzzeitig der Atmosphäre ausgesetzt gewesen ist (s.o.), zu einer Veränderung der Oberfläche dergestalt führt, daß die im LEED erhaltene Oberflächensymmetrie im AFM bzw. STM nicht real abgebildet werden und somit eine Bestätigung der von Bauer et al. gefundenen Struktur nicht gelingen kann.

Nachzutragen bleibt, daß auch unter XPS-Kontrolle präparierte SiN-Filme im AFM die gleiche Oberflächenmorphologie wie die unter LEED-Kontrolle erzeugten aufweisen.

Die in diesem Kapitel aufgezeigte Änderung der Oberflächenmorphologie der Si(111)-Fläche ist vermutlich ein Erklärungsansatz für die in Kap. 5.2. beobachteten, unterschiedlichen RAIRS-Spektren. Die im Vergleich zur frisch vom Oxid befreiten Si(111)-Oberfläche veränderten IR-Intensitäten des  $\text{HN}_3$ -Festkörpers und des Adsorbats sowie die schlechtere Qualität der RAIRS-Spektren bei der mehrmals "geflashten" Probe kann wahrscheinlich als Folge der Stufenhäufung und Terrassenaufweitung der Substratoberfläche verstanden werden. Eine eingehendere Erklärung, vor allem hinsichtlich der veränderten Intensitäten in s-Polarisation, wäre zu diesem Zeitpunkt rein spekulativ und bedarf noch der genaueren Untersuchung.

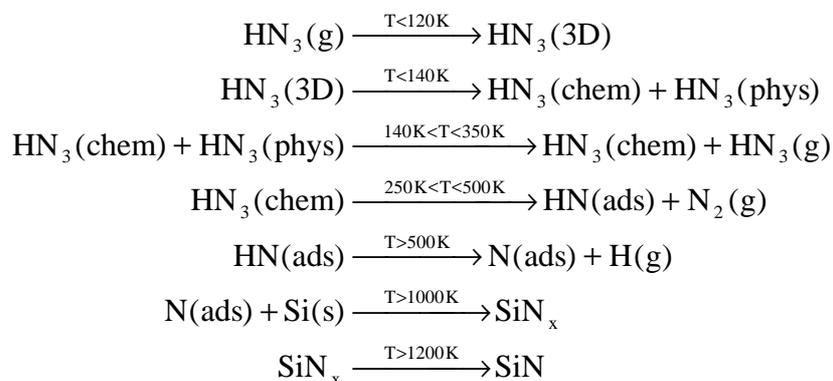
## 5.5. Adsorption und Reaktion von $\text{HN}_3$ an Si(111)

In diesem Kapitel soll versucht werden, unter Einbeziehung der experimentellen Ergebnisse der vorangehenden Abschnitte und ggf. vorheriger Veröffentlichungen ein Reaktionsschema für die Adsorption von  $\text{HN}_3$  an Si(111)( $7 \times 7$ ) und die während der nachfolgenden Thermolyse ablaufenden Prozesse zu entwickeln.

Das Adsorbat  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  kann generiert werden, indem ein zuvor an der Si-Oberfläche kondensierter  $\text{HN}_3$ -Festkörper auf 120 K erwärmt wird (siehe XPS-, RAIRS- und LEED-Messungen der Kapitel 5.1., 5.2. und 5.3.). Im LEED wird bei 120 K ein schwaches  $7\times 7$ -Muster erhalten; IR- und XPS-Spektren deuten auf molekulare Adsorption von  $\text{HN}_3$ -Molekülen hin. Zwei breite Banden in RAIRS bei 2162 und 2141  $\text{cm}^{-1}$  lassen auf die Existenz zweier energetisch unterschiedlicher Spezies in der Adsorbatphase schließen. Erwärmen auf  $T > 140$  K hat das Verschwinden der Bande bei 2162  $\text{cm}^{-1}$  und die Halbierung der Intensität der N(1s)-Signale im XPS zur Folge. Diese Befunde können dahingehend gedeutet werden, daß die schwächer an die Oberfläche, lediglich physisorbierte Spezies desorbiert, während die stärker an die Oberfläche gebundenen, vermutlich chemisorbierte Spezies bis zu Temperaturen oberhalb von 400 K nachgewiesen werden kann. Aus dem Vergleich der Frequenzlagen mit denen der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  oder auch des matrixisolierten  $\text{HN}_3$ -Dimers (siehe Kap. 4.3.) kann darauf geschlossen werden, daß auch im Adsorbat  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  bei 120 K wasserstoffverbrückte  $\text{HN}_3$ -Dimere vorliegen (Dimerphase), wobei hier die direkt an die Oberfläche gebundene, chemisorbierte Spezies eine H-Brücke zur physisorbierten ausbildet. Sowohl die Dimer- als auch die Monomerphase von  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  zeigen das gleiche Beugungsbild im LEED; deutlicher wird das  $7\times 7$ -Muster jedoch erhalten, wenn  $\text{HN}_3$  bei Temperaturen oberhalb von 200 K bis zu 340 K an Si(111) adsorbiert wird; IR- und XPS-Spektren zeigen, daß in diesem Temperaturbereich  $\text{HN}_3$  noch größtenteils molekular adsorbiert (es wird lediglich die Monomerphase ausgebildet, vgl. Kap. 5.2. und 5.3.). Aus dem quantitativen Vergleich der Spotintensitäten im LEED bzw. der N(1s)-Signale im XPS nach erstmaliger  $\text{HN}_3$ -Adsorption mit denen nach vollständiger Nitridierung der Oberfläche läßt sich erkennen, daß nahezu alle vormals chemisorbierten  $\text{HN}_3$ -Moleküle während der Thermolyse des Systems zu SiN reagiert haben und daß das Ausmaß der Umsetzung nach erstmaliger Anlagerung etwa 40 % beträgt (siehe Kap. 5.1. und 5.3.). Dies läßt Rückschlüsse auf die Art der Adsorptionsplätze der Monomerphase zu, denn die reaktiven Adsorptionsplätze von Si(111)( $7\times 7$ ) ("dangling bonds") machen gerade einen Bedeckungsgrad von 0,38 bezogen auf die Anzahl der Si-Atome in der unrekonstruierten Si(111)( $1\times 1$ )-Elementarmasche aus.

Oberhalb von 600 K sind keine IR-Absorptionen bzw. molekularen Peaks im XPS mehr zu sehen, was durch Dissoziation der chemisorbierten  $\text{HN}_3$ -Moleküle in NH und  $\text{N}_2$  zu erklären ist, wobei aufgrund des Fehlens einer entsprechenden IR-Absorption die direkte Desorption des  $\text{N}_2$  angenommen wird; im LEED wird das graduelle Verschwinden der Spots an  $1/7$ .

Positionen beobachtet, bei 1000 K wird schließlich ein "1×1"-Muster erhalten. Aus den Spotprofilen des in Gegenphase aufgenommenen LEED-Bildes kann auf eine statistische Verteilung von Inseln mit einer 1×1-Überstruktur und einem mittleren Durchmesser von  $(3,0 \pm 0,5)$  nm geschlossen werden (Kap. 5.3.). In Anbetracht der XPS- und früherer HREELS-Messungen (vgl. Kap. 5.2. und 5.3.) kann auf chemisorbierte N-Spezies geschlossen werden. Temperaturerhöhung auf ca. 1100 K hat die Ausbildung einer  $\text{SiN}_x$ -Phase ( $x < 1$ ) mit einer 7×7-Struktur und breiten Spotprofilen zur Folge. Diese Phase ist bislang noch nicht in anderen Arbeiten oder Veröffentlichungen beschrieben worden. Im Vergleich zu dem bei niedrigerer Temperatur erhaltenen N(1s)-Signal bei etwa 856 eV (vgl. Kap. 5.1.) wird keine signifikante Veränderung beobachtet; auch Temperaturerhöhung auf über 1200 K zieht keine wesentliche Änderung der Peakgestalt nach sich, während im LEED nun neben dem 7×7-Muster der Substratunterlage das "8×8"-Muster von SiN-Domänen zu erkennen ist (Kap. 5.3.). XPS-Messungen dieser Arbeit und HREELS-Messungen früherer Veröffentlichungen zeigen (vgl. Kap. 5.1. und 5.2.), daß in den gebildeten SiN-Inseln N und Si in einer dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Festkörper vergleichbaren chemischen Umgebung angeordnet ist. Die nach der Adsorption von  $\text{HN}_3$  an  $\text{Si}(111)(7\times 7)$  während der Thermolyse des Systems stattfindenden Prozesse sind in dem folgenden Reaktionsschema zusammengefaßt:



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum einen auf der Grundlage eines Modells zur Adsorbatstruktur das System  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  hinsichtlich seiner Reaktionsfähigkeit erforscht. So wurde die Reaktion des Adsorbats mit Ammoniak eingehend untersucht. Im Mittelpunkt stand jedoch die Erforschung der Photoreaktion des Adsorbats selbst; daneben wurden photoinduzierte Prozesse nach Koadsorption von CO bzw. NO studiert.

Zum anderen wurde die Adsorption und Reaktion von  $\text{HN}_3$  an  $\text{Si}(111)$  untersucht, wobei der Charakterisierung des nach Thermolyse des Systems gebildeten Siliziumnitridfilms ein zentraler Aspekt zukam. Als Untersuchungsmethoden standen die Polarisations-FTIR-Spektroskopie in Transmission bzw. in Reflexion (PIRS bzw. RAIRS), die Beugung langsamer Elektronen (LEED), die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) und die Rasterkraftmikroskopie (AFM) zur Verfügung.

### **$\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$**

Bei einer Proben temperatur von 120 K und einem  $\text{HN}_3$ -Partialdruck von  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar kann durch molekulare Adsorption von  $\text{HN}_3$  an der  $\text{NaCl}(100)$ -Spaltfläche eine Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  mittels integraler Dosierung innerhalb von ca. 35 min erzeugt werden, wie anhand der Multipllettabsorption der  $\nu_2$  im Bereich von  $2150 \text{ cm}^{-1}$  (s.u.) zu erkennen ist. Die Adsorptionskinetik läßt sich mit Hilfe des Langmuir-Modells beschreiben; aus der Anpassung des Modells an die experimentellen Daten wird ein mittlerer Haftkoeffizient von  $0,24 \pm 0,02$  erhalten, wobei der spezifische Haftkoeffizient etwa gleich 1 ist. Unter den Bedingungen diskreter Kapillardosierung bei tieferen Temperaturen (79 K) wird ein anderes Aufwuchsverhalten beobachtet. Der sigmoide Verlauf der Meßwerte deutet auf ein ausgeprägtes Inselwachstum hin; es wird angenommen, daß laterale Wechselwirkungen, d.h. bereits adsorbierte Teilchen, die weitere Anlagerung von  $\text{HN}_3$ -Molekülen an den Inselrändern "katalysieren". Eine Abhängigkeit der spektralen Gestalt der während der Dosierung von  $\text{HN}_3$  an  $\text{NaCl}(100)$  aufgenommenen IR-Spektren von der jeweiligen Bedeckung wird in keinem Fall beobachtet.

In dieser Arbeit ist es mittels LEED gelungen, die für das System  $\text{DN}_3\text{-NaCl}(100)$  in einer früheren Arbeit [22] gefundene Translationssymmetrie auch für  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  zu bestätigen; die kommensurable Überstruktur lautet  $\text{NaCl}(100)(2\times 2)\text{-HN}_3$ . Dabei ist trotz der mit SPA-LEED verbundenen geringen Elektronenströme an der Probenoberfläche ein stark destruktiver Einfluß dieser Meßmethode auf das Adsorbatsystem zu beobachten. Aus der Abschätzung des Platzbedarfs eines adsorbierten  $\text{HN}_3$ -Moleküls über die Dichte der kondensierten Phase und aus der Anzahl der im Adsorbat beobachteten IR-Banden (s.u.) kann auf vier  $\text{HN}_3$ -Moleküle in der Adsorbatelementarzelle geschlossen werden, wobei pro  $\text{NaCl}$ -Ionenpaar ein  $\text{HN}_3$  adsorbiert wird.

In der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  werden IR-Moden von vier Fundamentalschwingungen des  $\text{HN}_3$ -Moleküls bei 120 K beobachtet. Im Bereich der NH-Streckschwingung ( $\nu_1$ ) sind zwei breite, polarisationsabhängige Banden geringer Intensität ( $I_{\text{max}} < 0,3 \%$ ) bei 3207 und 3166  $\text{cm}^{-1}$  mit Halbwertsbreiten (HWB) von etwa 15  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Die durch Ausbildung von H-Brücken im Adsorbat erheblich gegenüber der Gasphasenfrequenz rotverschobenen NH-Moden spalten bei Temperaturerniedrigung in jeweils zwei schmale Banden auf; die vier unterhalb von 30 K aufgelösten Banden sind Ausdruck der Korrelationsfelder zweier verschiedener Adsorbatspezies. Die unterschiedliche Rotverschiebung der beiden  $\nu_1$ -Banden im Adsorbat sowie das beim Einkühlen des Systems abweichende Verhalten ihrer spektralen Gestalt stützen die Annahme zweier energetisch unterschiedlicher Adsorbatspezies - der energetische Unterschied ist vermutlich hauptsächlich durch die Ausbildung zweier verschiedener H-Brücken im Adsorbat bedingt, wie der Vergleich der IR-Spektren matrixisolierter Monomere mit denen matrixisolierter Dimere zeigt. Während des Einkühlens des Adsorbats von 120 K auf 12 K beobachtete kontinuierliche Frequenzverschiebungen und Änderungen der Halbwertsbreite (bei 12 K werden HWB der einzelnen Banden von 2,5 bis zu etwa 1  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet) können mit Hilfe des Dephasing-Modells erklärt werden. Die Annahme scheint somit berechtigt zu sein, daß eine äußere Schwingung des Adsorbats, möglicherweise die  $\sigma_{\text{N}_\alpha \dots \text{N}_\alpha}$ -Mode, an die innere NH-Schwingung koppelt.

Im Bereich der asymmetrischen NNN-Streckschwingung ( $\nu_2$ ) werden zwei Bandenpaare, d.h. vier scharfe, stark polarisationsabhängige Banden mit HWB von etwa 1,3 bzw. 1,5  $\text{cm}^{-1}$  und Spitzenintensitäten von bis zu mehr als 3,0 % bei 2162,8 und 2154,0  $\text{cm}^{-1}$  bzw. bei 2149,3 und 2138,2  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet; das erhaltene Bandenmultiplett der in der Gasphase nicht entarteten IR-Mode kommt aufgrund von Schwingungskopplung jeweils zweier energetisch

gleicher, aber translatorisch unterschiedlicher Moleküle im Adsorbat zustande. Die Frequenzlagen der energetisch unterschiedlichen Molekülpaare stimmen recht gut mit denen des matrixisolierten  $\text{HN}_3$ -Dimeren überein ( $2162,0$  und  $2142,1 \text{ cm}^{-1}$  bei  $13 \text{ K}$ ), so daß in der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  vermutlich H-verbrückte  $\text{HN}_3$ -Dimere ebenfalls in einer "Kopf-Kopf"-Anordnung maßgeblich die Adsorbatstruktur aufbauen. Beim Einkühlen des Adsorbats auf  $12 \text{ K}$  (s.o.) sind, abgesehen von geringfügigen Frequenzverschiebungen und leichter Verringerung der Halbwertsbreite der Banden, keine wesentlichen Änderungen der Spektren-gestalt zu erkennen, so daß das Auftreten einer möglichen Tieftemperaturphase des Adsorbats ausgeschlossen werden kann.

Aus der Polarisationsabhängigkeit der IR-Spektren im Bereich der  $\nu_2$  erhält man für die Moleküle der einen Adsorbatspezies eine antiparallele Ausrichtung bezüglich ihrer NNN-Achsen; sie weisen einen Neigungswinkel von  $25^\circ \pm 5^\circ$  relativ zur Oberfläche auf. Die Moleküle der anderen Spezies weisen einen Neigungswinkel von  $7^\circ \pm 5^\circ$  auf und schließen einen Winkel von ca.  $43^\circ$  ein. Aus der Simulation der gemessenen IR-Spektren auf der Basis klassischer Elektrodynamik sind unter der Annahme, daß die Adsorbatelementarzelle der 2D-Raumgruppe  $pg$  angehört, die besten Ergebnisse erzielt worden; mit Hilfe der hieraus erhaltenen relativen Lagen der Molekülschwerpunkte ist unter Berücksichtigung der experimentellen Befunde aus IR- und LEED-Messungen ein Modell der Monolagenstruktur entwickelt worden, in welchem der Aufbau des Adsorbats aus  $\text{HN}_3$ -Dimeren zum Ausdruck kommt; eine zweite H-Brücke wird vom Dimer wahrscheinlich zu einem  $\text{Cl}^-$ -Ion der Substratoberfläche ausgebildet. Da die aus den IR-Spektren der  $\nu_1$ - und der  $\nu_2$ -Moden abgeleiteten Neigungswinkel der HN- bzw. NNN-Achse die  $C_s$ -Ebene des  $\text{HN}_3$ -Moleküls aufspannen, ist es möglich gewesen, die lokale Orientierung der einzelnen Adsorbatspezies zu erhalten.

Ferner sind im Adsorbat weniger intensive IR-Moden der HNN-Deformationsschwingung ( $\nu_3$ ) bei  $1295$  und  $1264 \text{ cm}^{-1}$  sowie die der symmetrischen NNN-Streckschwingung ( $\nu_4$ ) bei  $1192$ ,  $1174$  und  $1161 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Hier sollten MIR-Experimente (mehrfache interne Reflexion) mit gegenüber den Transmissionsexperimenten (PIRS) erhöhter Empfindlichkeit durchgeführt werden, um die genaue Anzahl und Lage der Banden verifizieren und ggf. zusätzliche Strukturinformationen aus den  $\nu_3$ - und den  $\nu_4$ -Spektren ableiten zu können.

Bei der Reaktion des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  mit gasförmigen Ammoniak ist die restlose Abreaktion der Monolage mittels PIRS zu beobachten; in dem Maße wie die Monolagenbanden verschwinden ist die Zunahme der Azid-Absorption bei etwa  $2050 \text{ cm}^{-1}$  zu

erkennen. Auf diese Weise wird ein Film  $\text{NH}_4\text{N}_3\text{-NaCl}(100)$  generiert. Vorausgesetzt jedes  $\text{HN}_3$ -Molekül in der Monolage wird in der Säure-Base-Reaktion mit einem  $\text{NH}_3$ -Molekül zu einem ionischen  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Teilchen umgesetzt, kann aus dem Vergleich der integralen Absorption der  $\nu_2$  bei Monolagenbedeckung mit der der Azid-Absorption  $\nu_{\text{NNN}}$  auf einen um das 3,5fach vergrößerten Absorptionsquerschnitt von  $\text{NH}_4\text{N}_3$  geschlossen werden, was vermutlich in der ionischen Natur des Azides begründet liegt. Die IR-Spektren des  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Filmes im Bereich der  $\nu_{\text{HN}}$  und der  $\nu_{\text{NNN}}$  weisen große Ähnlichkeiten zur kristallinen Phase des Azids auf und lassen auf zwei unterschiedliche  $\text{N}_3^-$ -Spezies im Film schließen. Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Reaktion erlaubt eine kinetische Modellierung der  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Synthese. Hieraus ergibt sich der Hinweis, daß ein Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht von  $\text{NH}_3$  der eigentlichen Reaktion vorgelagert ist und ein 2D-Diffusionsprozeß eines Reaktionspartners bei tieferen Temperaturen ( $T < 115 \text{ K}$ ) vermutlich den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Weitere Variationen der experimentellen Parameter lassen bei einer daraus gewonnenen vergrößerten Datenbasis die Ableitung eines genaueren Reaktionsmechanismus möglich erscheinen.

Die Photolyse der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  ist bei 100, 89, 78 und 25 K mit Hilfe einer Xe-Blitzlichtlampe durchgeführt worden; in allen Fällen ist anhand der entsprechenden IR-Moden (s.o.) die restlose Zersetzung des Adsorbats und die Bildung von  $\text{NH}_4\text{N}_3$  an der Oberfläche nachweisbar. Bei niedrigerer Temperatur ist der Zerfall der  $\text{HN}_3$ -Moleküle vornehmlich photoinduziert - es findet sich ein exponentieller Abfall der integralen Intensität der  $\nu_2$  als Funktion der Photolysezeit, wohingegen oberhalb von 25 K die Kinetik der durch den photoinduzierten Zerfall ausgelösten Reaktion, in deren Verlauf  $\text{NH}_4\text{N}_3$  an der NaCl-Oberfläche gebildet wird, maßgeblich die Zersetzung des Adsorbats bestimmt. Es wird eine ausgeprägte Induktionszeit beobachtet, wie dies häufig im Zusammenhang mit radikalischen Kettenreaktionen auftritt. Die Bildung von  $\text{NH}_4\text{N}_3$  wird dabei durch die Kinetik einer Folgereaktion zweier irreversibler Reaktionen 1. Ordnung beschrieben - unter dem Einfluß der Photolysebedingung kommt es zur Zersetzung des Photoprodukts. Aus der Temperaturabhängigkeit der  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Bildungsreaktion läßt sich eine Aktivierungsenergie von  $(3,8 \pm 0,5)$  kJ/mol abschätzen. Vergleicht man das Ausmaß der  $\text{NH}_4\text{N}_3$ -Bildung aus der Photoreaktion bei höherer Temperatur mit dem aus der gezielten Synthese eines durch Abreaktion der  $\text{HN}_3$ -Monolage mit Ammoniak erzeugten  $\text{NH}_4\text{N}_3\text{-NaCl}(100)$ -Filmes, so läßt sich der Nachweis erbringen, daß bei nahezu 100 %igem Umsatz aus vier  $\text{HN}_3$ -Molekülen während der Ober-

flächenphotoreaktion ein Teilchen  $\text{NH}_4\text{N}_3$  gebildet wird. Weitere massenspektroskopische Befunde stützen die Klassifikation dieser Reaktion, der Terminologie von Polanyi folgend, als Photoreaktion PRXN. Das gezielte Einstrahlen bestimmter Wellenlängen, was Aufschluß über die zur Zersetzung des Adsorbats nötige Schwellenenergien geben kann, und die Identifizierung von Photolyseprodukten  $\text{NH}_x$  ( $x = 1,2,3$ ) durch Einfrieren dieser Spezies bei möglichst tiefen Temperaturen ( $T \ll 25$  K) sollten in Anbetracht der gut erforschten Photochemie des  $\text{HN}_3$  in der Gasphase die Ableitung eines detaillierteren Reaktionsmechanismus ermöglichen.

Der starke Anstieg der Untergrundabsorption im Bereich der  $\nu_2$  sowohl zu Beginn der Photolyse des Adsorbats  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  als auch anfangs der Reaktion mit  $\text{NH}_3$  kann auf den durch Störung der wohlgeordneten Adsorbatstruktur bedingten schnellen Zusammenbruch des Korrelationsfeldes zurückgeführt werden. Aus der nach Untergrund- und Multipllettabsorption aufgeschlüsselten Kinetik zeigt sich, daß vermutlich dem Zerfall der  $\text{HN}_3$ -Dimere in der Monolage beim Zusammenbruch der geordneten Adsorbatstruktur eine wesentliche Bedeutung zukommt.

Bei der quasi-isobaren Anlagerung von CO an  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  sind im Temperaturbereich von etwa 39 bis 13 K zwei geordnete Adsorbatphasen identifiziert worden. Die bei höherer Temperatur auftretende Phase zeichnet sich durch eine Bedeckung von CO bezogen auf die Anzahl der  $\text{HN}_3$ -Moleküle in der Adsorbatelementarzelle von  $\Theta_{\text{CO}} = 0,5$  und einen mittleren Neigungswinkel der CO-Moleküle von  $\vartheta = 28^\circ \pm 5^\circ$  aus. Die Anlagerung der CO-Moleküle führt zu einer erheblichen Störung der IR-Moden der antiparallel ausgerichteten  $\text{HN}_3$ -Spezies im Bereich der  $\nu_1$  und der  $\nu_2$ . Anhand der Intensitätsverhältnisse der  $\text{HN}_3$ -Spektren bei p- und s-Polarisation kann jedoch praktisch von einem Erhalt der  $\text{HN}_3$ -Monolagenstruktur ausgegangen werden. Bei  $T = 31$  K kommt es zu einer sprunghaften Erhöhung der CO-Bedeckung auf  $\Theta_{\text{CO}} = 1$ . Diese zweite Phase zeichnet sich durch einen mittleren CO-Neigungswinkel von  $\vartheta = 17^\circ \pm 5^\circ$  aus; anhand des bei 13 K in vier scharfe Absorptionen aufgelösten CO-Bandenkomplexes (bei etwa  $2092 \text{ cm}^{-1}$  für das  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ -Isotop) läßt sich auf eine zur  $\text{HN}_3$ -Unterlage kommensurable Struktur von vier CO-Molekülen in der Elementarzelle schließen. Hier stehen allerdings noch LEED-Untersuchungen aus, um den augenscheinlich hohen Ordnungsgrad der in zweiter Schicht adsorbierten CO-Moleküle zu verifizieren und die mögliche Translationssymmetrie der erhaltenen Phasen zu bestimmen.

Entsprechende geordnete Phasen werden bei der Adsorption von NO an  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  nicht beobachtet.

Eine photoinduzierte Reaktion zwischen  $\text{HN}_3$  und CO bzw. NO kann nicht ausgelöst werden; vielmehr ist in beiden Fällen die Bildung von  $\text{NH}_4\text{N}_3$  an der Substratoberfläche zu beobachten. In diesem Zusammenhang sollte trotz stark unterschiedlicher Adsorptionswärmen versucht werden, ein statistisch verteiltes Koadsorbent aus CO bzw. NO und  $\text{HN}_3$  an  $\text{NaCl}(100)$  zu erzeugen, um die Reaktionspartner in eine möglicherweise geeignetere räumliche Anordnung zu bringen. Die Photolyse sollte bei gezielter Einstrahlung bestimmter Wellenlängen durchgeführt werden, um die Zersetzung möglicher Photoprodukte zu verhindern; die aus der Analyse der IR-Spektren abzuleitende Adsorbentstruktur und die Identifizierung möglicher Photoprodukte könnten Aufschluß darüber geben, ob dem System  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  als Modellsystem für Photoreaktionen an Oberflächen eine Zukunft beschieden ist.

### **$\text{HN}_3\text{-Si}(111)$**

Bei 120 K kann eine Adsorbentphase  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  generiert werden, welche im LEED ein schwaches  $7 \times 7$ -Muster zeigt; IR- und XPS-Spektren deuten auf molekulare Adsorption von  $\text{HN}_3$  hin. Es werden zwei breite, stark polarisationsabhängige Banden sehr geringer Intensität ( $I_{\text{max}} < 0,1 \%$ ) bei  $2162$  und  $2141 \text{ cm}^{-1}$  mit HWB um  $20 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Bei Temperaturerhöhung verschwindet zuerst die höherfrequente Bande, einhergehend mit der Halbierung der Intensität der N(1s)-Signale im XPS. Es werden zwei energetisch unterschiedliche Adsorbentpezies vermutet: eine schwächer an die Oberfläche, lediglich physisorbierte Spezies, welche oberhalb von 120 K desorbiert, und eine stärker an die Oberfläche gebundene, vermutlich chemisorbierte Spezies, welche bis zu Temperaturen oberhalb von 400 K nachgewiesen werden kann. Aus dem Vergleich der Frequenzlagen mit denen der Monolage  $\text{HN}_3\text{-NaCl}(100)$  oder auch des matrixisolierten  $\text{HN}_3$ -Dimers kann darauf geschlossen werden, daß auch im Adsorbent  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  bei 120 K wasserstoffverbrückte  $\text{HN}_3$ -Dimere vorliegen (Dimerphase), wobei hier die direkt an die Oberfläche gebundene, chemisorbierte Spezies eine H-Brücke zur physisorbierten ausbildet. Dimer- und Monomerphase von  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  zeigen im LEED das gleiche Beugungsbild.

Oberhalb von 600 K sind keine IR-Absorptionen bzw. molekularen Peaks im XPS mehr zu sehen, was durch Dissoziation der chemisorbierten  $\text{HN}_3$ -Moleküle in  $\text{NH}$  und  $\text{N}_2$  zu erklären ist; aufgrund des Fehlens einer entsprechenden IR-Absorption wird die direkte Desorption des  $\text{N}_2$  angenommen. Im LEED wird das allmähliche Verschwinden der Spots an  $1/7$ . Positionen beobachtet; bei 1000 K wird schließlich ein (" $1 \times 1$ ")-Muster erhalten, welches als Überstruktur von statistisch verteilten Inseln mit einem mittleren Durchmesser von  $3,0 \pm 0,5$  nm interpretiert werden kann. In Anbetracht der XPS-Signale im Bereich von  $\text{N}(1s)$  müssen sich demnach nach Dissoziation des  $\text{NH}$  in  $\text{N}$  und  $\text{H}$  und Desorption des  $\text{H}$  chemisorbierte  $\text{N}$ -Spezies im Verlauf der Thermolyse zu Inselverbänden zusammengefunden haben. Eine zweite Phase von  $\text{SiN}_x$  ( $x < 1$ ) mit einer  $7 \times 7$ -Struktur wird bei einer Temperatur von ca. 1100 K beobachtet. Im Vergleich zu dem bei niedrigerer Temperatur erhaltenen  $\text{N}(1s)$ -Signal bei etwa 856 eV wird allerdings im XPS keine signifikante Veränderung beobachtet; auch Temperaturerhöhung auf über 1200 K zieht keine wesentliche Änderung der Peakgestalt nach sich, während im LEED nun neben dem  $7 \times 7$ -Muster der Substratunterlage das " $8 \times 8$ "-Muster von  $\text{SiN}$ -Domänen zu erkennen ist. XPS-Messungen dieser Arbeit und HREELS- sowie UPS-Messungen früherer Veröffentlichungen zeigen [41,233], daß in den gebildeten  $\text{SiN}$ -Domänen  $\text{N}$  und  $\text{Si}$  in einer dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Festkörper vergleichbaren chemischen Umgebung angeordnet sind.

Durch mehrmalige Anlagerung von  $\text{HN}_3$  an die nun partiell nitridierte  $\text{Si}(111)$ -Fläche und kurzzeitige Temperaturerhöhung auf  $> 1200$  K kann eine vollständige Nitridschicht erzeugt werden. Der Bedeckungsgrad an  $\text{N}$  läßt sich aus der quantitativen Analyse der  $\text{Si}(2p)$ - bzw.  $\text{N}(1s)$ -Signale ermitteln und beträgt  $\Theta_{\text{N}} = 1,8 \pm 0,2$  ( $2,1 \pm 0,5$ ). Dieser Wert kann in Einklang mit einer durch quantitative Analyse der XPS-Peak- und LEED-Spotintensitäten gefundenen Stöchiometrie von  $\text{SiN}$  verstanden werden, wenn man einen im Vergleich zur unrekonstruierten  $\text{Si}(111)(1 \times 1)$ -Unterlage verringerten  $\text{Si-Si}$ -Abstand in Betracht zieht. So läßt der Vergleich der Spotintensitäten im LEED bzw. der  $\text{N}(1s)$ -Signale im XPS nach erstmaliger  $\text{HN}_3$ -Adsorption mit denen nach vollständiger Nitridierung der Oberfläche vermuten, daß in der Monomerphase die  $\text{HN}_3$ -Moleküle lediglich an den reaktiven Adsorptionsplätze von  $\text{Si}(111)(7 \times 7)$  (" $\text{dangling bonds}$ ") gebunden sind. Ergänzend hierzu wären in situ STM-Untersuchungen wünschenswert, mit denen sich möglicherweise die chemisorbierte Monomerphase real abbilden ließe.

Aus der Konstruktion des erhaltenen LEED-Bildes kann unter Berücksichtigung von Zweifachstreuung zwischen Adsicht und Substratunterlage gezeigt werden, daß die Nitridschicht eine kommensurable  $\frac{8}{3} \times \frac{8}{3}$ -Überstruktur aufweist; es liegt also eine Nitridschicht der Struktur  $\text{Si}(111)(\frac{8}{3} \times \frac{8}{3})\text{-N}$  vor, welche vermutlich durch die Modulation der Koinzidenzstruktur  $\text{Si}(111)(8 \times 8)\text{-N}$  mit der Periodizität drei zustande kommt. Außerdem ist aus der Konstruktion ersichtlich, daß zwei relativ zueinander um  $60^\circ$  gedrehte SiN-Domänen vorliegen sollten.

Die an  $\text{Si}(111)$  präparierte Siliziumnitridschicht ist mittels AFM untersucht worden. Bei atomarer Auflösung (Rastergröße von  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ ) zeichnet sich jedoch an der offenbar atomar glatten Oberfläche keine Struktur ab. Die durch Adsorption von  $\text{HN}_3$  und Bildung einer Adsicht bedingte Störung der Oberfläche führt wahrscheinlich zu der beobachteten Änderung der Oberflächenmorphologie: die  $\text{Si}(111)$ -Oberfläche mit vormals gleichförmiger Stufenfolge verändert ihre Struktur unter dem Einfluß höherer Temperaturen und adsorbierter Spezies zu einer solchen mit Stufenhäufung und Terrassenaufweitung ("hill-and-valley-structure"). Hier sollte der Versuch unternommen werden, die im LEED während der Thermolyse des Systems  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  beobachteten Überstrukturen und die Änderung der Oberflächenmorphologie in situ im STM direkt abzubilden und die von Bauer et al. im STM [42] gefundene atomare Struktur der bei der Reaktion von  $\text{NH}_3$  mit  $\text{Si}(111)(7 \times 7)$  erhaltenen Nitridschicht bei der entsprechenden Reaktion mit  $\text{HN}_3$  zu bestätigen.

Nachdem in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, welche Vorteile die Kombination von RAIRS mit LEED und XPS gegenüber HREELS-Messungen bei der Charakterisierung der Adsorbatphase  $\text{HN}_3\text{-Si}(111)$  aufweist (besseres Auflösungsvermögen, nicht destruktiv), sollte diese Methode an anders indizierten Si- und auch anderen Halbleiter-Oberflächen angewandt werden, um die in der Literatur beschriebenen Adsorbatphasen "HN<sub>3</sub>-Halbleiter" genauer zu erforschen. Insbesondere der Vergleich der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse mit anders indizierten Si-Flächen sollte Aufschluß über den Einfluß der reaktiven Adsorptionsplätze bei der SiN-Bildung geben. Experimentell ließen sich Fortschritte erzielen, indem die Systeme während der Adsorption und Reaktion von  $\text{HN}_3$  mit Methoden untersucht würden, die eine höhere Empfindlichkeit gegenüber dem Nachweis der adsorbierten Spezies aufweisen; es bieten sich die experimentell aufwendigeren Techniken der MIR (mehrfache interne Reflexion) sowie der Messung in Transmission an dünnen Si-Proben an.



## 7. Literaturverzeichnis

- [1] C.B. Duke (Ed.), *Surf. Sci.* **299-300** (1994)
- [2] T.J. Chuang, *Surf. Sci. Rep.* **3** (1983) 1
- [3] E.D.B. Burdon, J.P. Cowin, I. Harrison, J.C. Polanyi, J. Segner, C.D. Stanners, P.A. Young, *J. Phys. Chem.* **88** (1986) 6100
- [4] R.G. Greenler, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 310
- [5] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas, H. Stein, H. Weiß, *Surf. Sci.* **226** (1990) L43
- [6] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas, *Surf. Sci.* **269-270** (1992) 314
- [7] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas, *Surf. Sci.* **272** (1992) 306
- [8] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, O. Schönekas, *Can. J. Chem.* **72** (1994) 306
- [9] J. Heidberg, E. Kampshoff, M. Suhren, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 9408
- [10] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, M. Suhren, H. Weiß, *Surf. Sci.* **269-270** (1992) 128
- [11] J. Heidberg, M. Suhren, H. Weiß, *J. Electron Spec. Rel. Phenom.* **64-65** (1993) 227
- [12] J. Heidberg, W. Häser, *J. Electron Spec. Rel. Phenom.* **54-55** (1990) 971
- [13] J. Heidberg, G. Lange, O. Schönekas, J.P. Toennies, H. Weiß, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99** (1995) 1370
- [14] J. Heidberg, D. Meine, B. Redlich, *J. Electron Spec. Rel. Phenom.* **64-65** (1993) 599
- [15] J. Heidberg, D. Meine, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97** (1993) 211
- [16] J. Heidberg, D. Meine, *Surf. Sci. Lett.* **279** (1992) L175
- [17] J. Heidberg, M. Kandel, D. Meine, U. Wildt, *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 1467
- [18] J. Heidberg, B. Redlich, D. Wetter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99** (1995) 1333
- [19] J. Heidberg, M. Hustedt, J. Oppermann, P. Paszkiewicz, *Surf. Sci.* **352-354** (1996) 447
- [20] H. Weiß, *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 1453
- [21] P. Paszkiewicz, Dissertation, Universität Hannover 1994
- [22] J. Oppermann, Diplomarbeit, Universität Hannover 1994
- [23] H. Okabe, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 2726
- [24] A.P. Baronavski, R.G. Miller, J.R. McDonald, *Chem. Phys.* **30** (1978) 119
- [25] H.H. Nelson, J.R. McDonald, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 8777
- [26] U. Meier, V. Staemmler, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 6111
- [27] Y. Bu, J.C.S. Chu, M.C. Lin, *Surf. Sci.* **264** (1992) L151
- [28] N.B.H. Jonathan, P.J. Knight, A. Morris, *Surf. Sci.* **275** (1992) L640
- [29] J.C.S. Chu, Y. Bu, M.C. Lin, *Surf. Sci.* **284** (1993) 281
- [30] Y. Bu, M.C. Lin, *Surf. Sci.* **301** (1994) 118
- [31] C. Tindall, J.C. Hemminger, *Surf. Sci.* **330** (1995) 67
- [32] Y. Bu, M.C. Lin, *Surf. Sci.* **317** (1994) 152
- [33] Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, 8<sup>th</sup> Ed., Silicon Suppl. Vol. B 5 c, Springer-Verlag, Berlin 1991
- [34] Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, 8<sup>th</sup> Ed., Silicon Suppl. Vol. B 5 d1, Springer-Verlag, Berlin 1995
- [35] Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, 8<sup>th</sup> Ed., Silicon Suppl. Vol. B 5 d2, Springer-Verlag, Berlin 1995
- [36] Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, 8<sup>th</sup> Ed., Silicon Suppl. Vol. B 5 b1, Springer-Verlag, Berlin 1996

- [37] Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, 8<sup>th</sup> Ed., Silicon Suppl. Vol. B 5 b2, Springer-Verlag, Berlin 1997
- [38] R. Heckingbottom, P.R. Wood, Surf. Sci. **36** (1973) 594
- [39] A.G. Schrott, S.C. Fain Jr., Surf. Sci. **123** (1982) 204
- [40] M. Nishijima, H. Kobayashi, K. Edamoto, M. Onchi, Surf. Sci. **137** (1984) 473
- [41] K. Edamoto, S. Tanaka, M. Onchi, M. Nishijima, Surf. Sci. **167** (1986) 285
- [42] E. Bauer, Y. Wei, T. Mueller, A. Pavlovska, I.S.T. Tsong, Phys. Rev. B: Condens. Matter **51** (1995) 17891
- [43] M. Tabe, T. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 2222
- [44] M. Tabe, T. Yamamoto, Surf. Sci. **376** (1997) 99
- [45] P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy" (Chemical Analysis Vol. 83), J. Wiley and Sons, New York 1986
- [46] R.J. Bell, "Introductory Fourier Transform Spectroscopy", Academic Press, New York 1972
- [47] W. Herres, J. Gronholz, Comp. Anw. Lab. **5** (1984) 352
- [48] J. Gronholz, W. Herres, Comp. Anw. Lab. **6** (1984) 418
- [49] J. Gronholz, W. Herres, Comp. Anw. Lab. **5** (1985) 230
- [50] A. Crossley, D.A. King, Surf. Sci. **68** (1977) 528
- [51] D.A. King, J. Electron Spec. Rel. Phenom. **29** (1983) 11
- [52] G.D. Mahan, A.A. Lucas, J. Chem. Phys. **68** (1978) 1344
- [53] A.S. Davydov, "Theory of Excitons", McGraw-Hill, New York 1962
- [54] J.C. Decius, E.M. Hexter, "Molecular Vibrations in Crystals", McGraw-Hill, New York 1977
- [55] J.W. Gadzuk, A.C. Luntz, Surf. Sci. **144** (1984) 429
- [56] D.C. Langreth, M. Persson, Phys. Rev. B **43** (1991) 1353
- [57] J.D.E. McIntyre, D.E. Aspnes, Surf. Sci. **24** (1971) 417
- [58] Y.J. Chabal, Surf. Sci. Rep. **8** (1988) 211
- [59] B.N.J. Persson, R. Ryberg, Phys. Rev. B **24** (1981) 6954
- [60] Bergmann-Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3: Optik, 9. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin 1993
- [61] M. Born, E. Wolf, "Principles of Optics", Pergamon Press, 4<sup>th</sup> Ed., Oxford 1970
- [62] E. Kampshoff, Dissertation, Universität Hannover 1992
- [63] R. Kühnemuth, Dissertation, Universität Hannover 1992
- [64] M. Warskulat, Dissertation, Universität Hannover 1990
- [65] S. Yokoyama, H. Goto, T. Miyamoto, N. Ikeda, K. Shibahara, Appl. Surf. Sci. **112** (1997) 75
- [66] T. Imai, Y. Kurioka, N. Nagataki, M. Okuyama, Y. Hamakawa, Appl. Surf. Sci. **113-114** (1997) 398
- [67] M. Nishida, M. Okuyama, Y. Hamakawa, Appl. Surf. Sci. **79-80** (1994) 409
- [68] W. Erley, R. Butz, S. Mantl, Surf. Sci. **248** (1991) 193
- [69] J.G. Chen, W. Erley, H. Ibach, Surf. Sci. **223** (1989) L891
- [70] D. Wetter, Dissertation, Universität Hannover 1996
- [71] G. Ertl, J. Küppers, "Low Energy Electron Diffraction and Surface Chemistry", 2<sup>nd</sup> Ed., VCH, Weinheim 1985
- [72] M. Henzler, W. Göpel, "Oberflächenphysik des Festkörpers", 2. Aufl., B.G. Teubner, Stuttgart 1994
- [73] M. Henzler, Appl. Surf. Sci. **11-12** (1982) 450
- [74] M. Henzler, Appl. Phys. A **34** (1984) 205
- [75] U. Scheithauer, G. Meyer, M. Henzler, Surf. Sci. **178** (1986) 441

- [76] M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. Interface Anal. **1** (1979) 2
- [77] R.L. Park, H.H. Madden, Surf. Sci. **11** (1968) 188
- [78] SPA-LEED Manual, Leybold 1988
- [79] H. Weiß, Habilitationsschrift, Universität Hannover 1995
- [80] M. Venschott, Dissertation, Universität Hannover 1992
- [81] D.S. Urch, M.S. Urch, ESCA (Mg)-Auger Table, Leybold-Heraeus GmbH 1981
- [82] D. Briggs, M.P. Seah (Eds.), "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", J. Wiley and Sons, London 1983
- [83] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interface Anal. **17** (1991) 911
- [84] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interface Anal. **17** (1991) 927
- [85] M.P. Seah, Surf. Interface Anal. **2** (1980) 222
- [86] R.F. Reilmann, A. Msezane, S.T. Manson, J. Electron Spec. Rel. Phenom. **8** (1976) 389
- [87] K. Siegbahn et al., "ESCA Applied to Free Molecules", North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1969
- [88] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 57
- [89] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 930
- [90] R. Lüthi, M. Bammerlin, E. Meyer, Phys. Bl. **53** (1997) 435
- [91] C. Hamann, M. Hietschold, "Raster-Tunnel-Mikroskopie", Akademie Verlag, Berlin 1991
- [92] C.F. Quate, Surf. Sci. **299-300** (1994) 980
- [93] G. Meyer, N.M. Amer, Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 1054
- [94] G. Meyer, N.M. Amer, Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 2089
- [95] G. Meyer, N.M. Amer, Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 2100
- [96] K.-W. Stahmer, Dissertation, Universität Hannover 1989
- [97] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Silicium, 8. Aufl., Teil B, Verlag Chemie, Weinheim 1959
- [98] G. Schatte, Dissertation, Universität Hannover 1990
- [99] Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, 8<sup>th</sup> Ed., N, Suppl. Vol. B2, Springer-Verlag, Berlin 1993
- [100] B.P. Winnewisser, J. Mol. Spectrosc. **82** (1980) 220
- [101] T.H. Lee, R.J. Colton, M.G. White, J.W. Rabalais, J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 4845
- [102] J.R. McDonald, J.W. Rabalais, S.P. McGlynn, J. Chem. Phys. **52** (1970) 1332
- [103] P. Günther, R. Meyer, F. Müller-Skjold, Z. Phys. Chem. A **175** (1935) 154
- [104] M.H. Palmer, J. Mol. Struc. **246** (1991) 321
- [105] A.S.-C. Cheung, A. J. Merer, J. Mol. Spectrosc. **127** (1988) 509
- [106] J. Bendtsen, G. Guelachevili, J. Mol. Spectrosc. **165** (1994) 159
- [107] J. Bendtsen, F. M. Nicholaisen, J. Mol. Spectrosc. **152** (1992) 101
- [108] J. Bendtsen, F. Hegelund, F.M. Nicolaisen, J. Mol. Spectrosc. **118** (1986) 121
- [109] J. Bendtsen, F. M. Nicholaisen, J. Mol. Spectrosc. **133** (1989) 193
- [110] D.A. Dows, G.C. Pimentel, J. Chem. Phys. **23** (1955) 1258
- [111] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Kohlenstoff, Teil C1, Verlag Chemie, Weinheim 1970
- [112] D.H. Rank, G. Skorinko, D.P. Eastmann, T.A. Wiggins, J. Mol. Spectrosc. **4** (1960) 518
- [113] E.K. Plyler, L.R. Blaine, E.D. Tidwell, J. Res. Natl. Bur. Std. A **55** (1955) 183
- [114] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Stickstoff, Lieferung 2, Verlag Chemie, Weinheim 1935
- [115] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Natrium, Ergänzungsband, Lieferung 6, Verlag Chemie, Weinheim 1973

- [116] E.D. Palik (Ed.), "Handbook of Optical Constants of Solids", Academic Press, New York 1985
- [117] H. Bethge, G. Kästner, M. Krohn, Z. Naturforschg. **16a** (1961) 321
- [118] H. Bethge, Surf. Sci. **3** (1964) 33
- [119] H. Bethge, K.W. Keller, J. Crystals Growth, **23** (1974) 105
- [120] H. Höche, H. Bethge, J. Crystals Growth, **33** (1976) 246
- [121] H. Höche, H. Bethge, J. Crystals Growth, **42** (1977) 110
- [122] M. Grayson (Ed.), "Encyclopedia of Semiconductor Technology", J. Wiley & Sons, New York 1984
- [123] "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corp. 1979
- [124] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi, J. Vac. Sci. Technol. A **3** (1985) 1502
- [125] W. Mönch, "Semiconductor Surfaces and Interfaces", Springer-Verlag, Berlin 1993
- [126] R. Daghigi-Ruhi, Dissertation, Universität Hannover 1989
- [127] P. Paszkiewicz, Diplomarbeit, Universität Hannover 1989
- [128] B.D. Thoms, J.N. Russell Jr., Surf. Sci. Lett. **337** (1995) L807
- [129] J.N. Russell Jr., V.M. Bermudez, A. Leming, Langmuir **12** (1996) 6492
- [130] J.N. Russell Jr., V.M. Bermudez, A. Leming, J. Vac. Sci. Technol. A **14** (1996) 908
- [131] J. Heidberg, E. Kampshoff, O. Schönekas, H. Stein, H. Weiss, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **94** (1990) 112
- [132] J. Heidberg, E. Kampshoff, O. Schönekas, H. Stein, H. Weiss, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **94** (1990) 118
- [133] M. Hustedt, Dissertation, Universität Hannover 1998
- [134] M. Kandel, Dissertation, Universität Hannover 1996
- [135] J. Heidberg, M. Suhren, H. Weiss, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **95** (1991) 1680
- [136] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60** (1938) 309
- [137] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Kohlenstoff, Teil D1, Verlag Chemie, Weinheim 1971
- [138] S.N. Vinogradov and R.H. Linnell (Eds.), "Hydrogen Bonding", Van Nostrand Reinhold Comp., New York 1971
- [139] P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Eds.), "The Hydrogen Bond", North-Holland Publishing Comp., Amsterdam 1976
- [140] D. Kirin, L. Colombo, G. Baranovic, Chem. Phys. Lett. **43** (1976) 512
- [141] E. Whalley in "The Hydrogen Bond", North-Holland Publishing Comp., Amsterdam 1976
- [142] J.C. Dore and J. Teixeira (Eds.), "Hydrogen-Bonded Liquids" NATO ASI Series C **Vol. 329** (1991)
- [143] Y. Maréchal, J. Mol. Struct. **322** (1994) 105
- [144] J. Bournay, G. N. Robertson, Mol. Phys. **39** (1980) 163
- [145] W.A.P. Luck in "The Hydrogen Bond", North-Holland Publishing Comp., Amsterdam 1976
- [146] R. St C. Smart, N. Sheppard, Proc. Roy. Soc. Lond. A. **320** (1971) 417
- [147] P.M. Blass, R.C. Jackson, J.C. Polanyi, H. Weiss, J. Chem. Phys. **94** (1991) 7003
- [148] P.A. Thiel, T.E. Madey, Surf. Sci. Rep. **7** (1987) 211
- [149] H. Knözinger in "The Hydrogen Bond", North-Holland Publishing Comp., Amsterdam 1976
- [150] D. Hadzi, S. Bratos in "The Hydrogen Bond", North-Holland Publishing Comp., Amsterdam 1976
- [151] P.V. Huong, J.C. Lassegues, Spectrochim. Acta **26A** (1970) 269

- [152] C. Sandorfy in "The Hydrogen Bond", North-Holland Publishing Comp., Amsterdam 1976
- [153] A. Novak, *Struct. and Bond* **18** (1974) 177
- [154] R.J. Jacobsen, J.W. Brash, Y. Mikawa, *J. Mol. Struct.* **1** (1967) 309
- [155] W. Erley, B.N.J. Persson, *Surf. Sci.* **218** (1989) 494
- [156] M. Grunwald, Dissertation, Universität Hannover 1996
- [157] G.C. Pimentel, S.W. Charles, K. Rosengren, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 3029
- [158] H.E. Hallam in "The Hydrogen Bond", North-Holland Publishing Comp., Amsterdam 1976
- [159] G.C. Pimentel, S.W. Charles, K. Rosengren, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 3029
- [160] V.V. Melnikov, S.A. Zacheslavskii, L.F. Baeva, B.V. Gidasov, *J. Org. Chem. USSR* **8** (1972) 1852
- [161] Y. Harada, K. Mutai, T. Munakata, K. Kuchitsu, K. Seki, N. Sato, H. Inokuchi, *Sci. Pap. Coll. Gen. Ed. Univ. Tokyo* **31** (1981) 101
- [162] M. Hustedt, persönliche Mitteilung
- [163] K.D. Rendulic, A. Winkler, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 5151
- [164] H.J. Kreuzer, S.H. Payne in "Dynamics of Gas-Surface Interactions", The Royal Society of Chemistry, London 1991
- [165] H.J. Kreuzer, S.H. Payne, *Surf. Sci.* **198** (1988) 235
- [166] D.A. Dows, E. Whittle, G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 1475
- [167] L. Kahovec, K.W.F. Kohlrausch, *Monatsh. Chem.* **77** (1947) 180
- [168] W.H. Weinberg in "Dynamics of Gas-Surface Interactions", Royal Society of Chemistry, London 1991
- [169] J.G. Calvert, J.N. Pitts Jr., "Photochemistry", Wiley and Son, New York, 1966
- [170] H. Okabe, "Photochemistry of Small Molecules", Wiley and Son, New York, 1978
- [171] W. Ho, *Comments Cond. Mat. Phys.* **13** (1988) 293
- [172] D.S. King, R.R. Cavanagh, *Adv. Chem. Phys.* **76** (1989) 45
- [173] J. M. White, in "Chemistry and Physics of Solid Surfaces VIII", Springer-Verlag, Berlin 1990
- [174] J.C. Polanyi, H. Rieley, in "Dynamics of Gas-Surface Interactions", Royal Soc. of Chemistry, London 1991
- [175] X.-L. Zhou, X.-Y. Zhu, J.M. White, *Surf. Sci. Rep.* **13** (1991) 73
- [176] E. Hasselbrink, *Appl. Phys.* **A53** (1991) 403
- [177] R.R. Cavanagh, D.S. King, J. C. Stephenson, T. F. Heinz, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 786
- [178] W. Ho, *Surf. Sci.* **299-300** (1994)
- [179] J.C. Polanyi, Y. Zeiri, in "Advanced Series in Physical Chemistry" **5(2)** (1995) 1241
- [180] W. Ho, in "Advanced Series in Physical Chemistry" **5(2)** (1995) 1047
- [181] B.A. Thrush, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A235** (1956) 143
- [182] H.A. Papazian, *J. Chem. Phys.* **32** (1969) 456
- [183] K.H. Welge, *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 166 und 4373
- [184] R.J. Paur, E.J. Bair, *Int. J. Chem. Kin.* **8** (1976) 139
- [185] E.D. Becker, G.C. Pimentel, M. van Thiel, *J. Chem. Phys.* **26** (1957) 145
- [186] M. van Thiel, G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **32** (1960) 133
- [187] D.E. Milligan, M.E. Jacox, S.W. Charles, G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 2302
- [188] D.E. Milligan, M.E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 2838
- [189] K. Yokoyama, H. Kitaike, T. Fueno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64** (1991) 1731
- [190] J. R. McDonald, R.G. Miller, A.P. Baronavski, *Chem. Phys.* **30** (1978) 133

- [191] W. Hack, A. Wilms, *J. Chem. Phys.* **93** (1989) 3540
- [192] W. Hack, K. Rathmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94** (1990) 1304
- [193] W. Hack, T. Mill, *J. Chem. Phys.* **97** (1993) 5599
- [194] K.H. Gericke, R. Theinl, F.J. Comes, *Chem. Phys. Lett.* **164** (1989) 605
- [195] K.H. Gericke, T. Haas, M. Lock, R. Theinl, F.J. Comes, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 6104
- [196] K.H. Gericke, M. Lock, R. Fasold, F.J. Comes, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 422
- [197] P.J. Haskins, M.D. Cook, *Proc. Symp. Explos. Pyrotech.* **13** (1985) II-1
- [198] M.H. Alexander, H.J. Werner, P.J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 1388
- [199] M.H. Alexander, T. Hemmer, P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 3307
- [200] P. Gray, T.C. Waddington, *Trans. Faraday Soc.* **53** (1957) 901
- [201] R.S. Konar, S. Matsumoto, B. Darwent, *Trans. Faraday Soc.* **67** (1971) 1698
- [202] M. Lock, K.H. Gericke, F.J. Comes, *Chem. Phys.* **213** (1996) 385
- [203] F. Rohrer, F. Stuhl, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 4788
- [204] F. Freitag, F. Rohrer, F. Stuhl, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 3170
- [205] T. Fueno, M. Fukuda, K. Yokoyama, *Chem. Phys.* **124** (1988) 265
- [206] K. Yokoyama, H. Kitaike, T. Fueno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64** (1991) 1731
- [207] E.B.D. Bourdon, P. Das, I. Harrison, J.C. Polanyi, J. Segner, C.D. Stanners, R.J. Williams, P.A. Young, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **82** (1986) 343
- [208] M. Suhren, Dissertation, Universität Hannover 1992
- [209] K. Rathmann, Dissertation, Universität Göttingen 1992
- [210] R. Kewley, K.V. Sastry, M. Winnewisser, *J. Mol. Spectry.* **10** (1963) 418
- [211] M.E. Jacox, D.E. Milligan, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 2457
- [212] M. Suhren, Diplomarbeit, Universität Hannover 1989
- [213] L. Kubler, E.K. Hlil, D. Bolmont, G. Gewinner, *Surf. Sci.* **183** (1987) 503
- [214] S.M. Cherif, J.-P. Lacharme, C.A. Sebenne, *Surf. Sci.* **243** (1991) 113
- [215] M.L. Colaianni, P.J. Chen, J.T. Yates Jr., *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 7826
- [216] P.J. Chen, M.L. Colaianni, J.T. Yates Jr., *Surf. Sci. Lett.* **274** (1992) L605
- [217] J.F. Delord, A.G. Schrott, S.C. Fain Jr., *J. Vac. Sci. Technol.* **17** (1980) 517
- [218] D.K. Gaskill, N. Bottka, M.C. Lin, *J. Cryst. Growth* **77** (1986) 418
- [219] C.E. Morosanu, *Thin Solid Films* **65** (1980) 171
- [220] M.M. Moslehi, K.C. Saraswat, *IEEE Trans. Electron Devices* **32** (1985) 106
- [221] H. Lüth, M.J. Schöning, M. Thust, *Phys. Bl.* **53** (1997) 423
- [222] J.H. Edgar, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 235
- [223] R. Freer, "The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides", Kluwer, Dordrecht 1990
- [224] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim 1985-96
- [225] F. Bozso, P. Avouris, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 3939
- [226] J.L. Bischoff, F. Lutz, D. Bolmont, L. Kubler, *Surf. Sci.* **251-252** (1991) 170
- [227] H. Froitzheim, U. Kohler, H. Lammering, *Phys. Rev B* **30** (1984) 5771
- [228] M.E. Brubaker, M. Trenary, *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 6100
- [229] M. Grunze, M. Golze, W. Hirschwald, H.-J. Freund, H. Pulm, U. Seip, M.C. Tsai, G. Küppers, J. Küppers, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 850
- [230] M. Henzler, *Appl. Surf. Sci.* **11-12** (1982) 450
- [231] Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry", Si, Suppl. Vol. B 5b2, 8<sup>th</sup> Ed., Springer-Verlag, Berlin 1997, Seite 20
- [232] C.T. Kirk Jr., *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 4190
- [233] R. Sekine, H. Kataoka, S. Tokumitsu, K. Edamaoto, E. Miyazaki, *Surf. Sci.* **357-358** (1996) 366

- 
- [234] S. Tokumitsu, T. Anazawa, K. Ozawa, E. Miyazaki, K. Edamoto, H. Kato, Surf. Sci. **317** (1994) 143
- [235] I.S.T. Tsong, Surf. Rev. Lett. **3** (1996) 1305
- [236] M. Tabe, T. Yamamoto, Y. Terao, Appl. Surf. Sci. **117-118** (1997) 131
- [237] J.S. Ha, K-H. Park, W.S. Yun, E-H. Lee, S-J. Park, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **448** (1997) 297
- [238] H. Hibino, T. Ogino, Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 657
- [239] E.D. Williams, R.J. Phaneuf, J. Wei, N.C. Bartelt, T.L. Einstein, Surf. Sci. **294** (1993) 219
- [240] S. Stoyanov, Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 1
- [241] A. Letyshev, A. Aseev, A. Krasilnikov, S. Stenin, Surf. Sci. **213** (1989) 361
- [242] E.D. Williams, Surf. Sci. **299-300** (1994) 502

## Lebenslauf

- 19.09.1968 geboren in Langenhagen (Landkreis Hannover);  
Eltern: Ingo Oppermann und Renate Oppermann (geb. Kaune)
- 1975 - 79 Besuch der Grundschule in Letter (Landkreis Hannover)
- 1979 - 81 Besuch der Orientierungsstufe in Lehrte (Landkreis Hannover)
- 1981 - 88 Besuch des Gymnasiums Lehrte
- Mai 1988 Erhalt des Reifezeugnisses
- Juli 1988 - Sep. 89 Wehrdienst beim Panzerlehrbataillon 94 in Munster
- Okt. 1989 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Hannover
- Okt. 89 - Sep. 91 Grundstudium
- Sep. 1991 Abschluß des Grundstudiums mit der Vordiplomsprüfung
- Okt. 91 - Nov. 93 Hauptstudium
- Nov. 1993 mündliche Hauptdiplomsprüfung
- Dez. 93 - Juni 94 Anfertigung der Diplomarbeit über das Thema "Untersuchungen der Adsorption von  $\text{DN}_3$  und  $\text{HN}_3$  an der  $\text{NaCl}(100)$ -Spaltfläche. Polarisations-FTIR-Spektroskopie und SPA-LEED" am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover unter Anleitung von Herrn Professor Dr. J. Heidberg
- Juni 1994 Erhalt des Hochschulgrades Diplom-Chemiker;  
seit Juli 94 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. J. Heidberg
- Sep. 94 - Apr. 98 Assistent im physikalisch-chemischen Fortgeschrittenen-Praktikum;  
seit Okt. 95 leitender Assistent des Praktikums
- Feb. 96 - Jan. 98 Förderung des Promotionsvorhabens durch die DFG
- Juli 94 - Mai 98 Anfertigung der vorliegenden Dissertation am o.g. Institut unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. J. Heidberg