

Diplomarbeit

Wachstum von
Cer auf Rhodium (111)

ausgeführt am

Institut für Allgemeine Physik
der Technischen Universität Wien

unter Anleitung von

ao. Univ. Prof. Dipl. Ing. Dr. Peter Varga

durch

Napetschnig Evelyn

Matr.-Nr. 9525453

Bastiengasse 15/2/5

1180 Wien

Wien, am 17. März 2003

Kurzfassung

Ziel dieser Diplomarbeit war es, das Wachstum von Cer auf einem Rhodium (111)-Einkristall zu bestimmen. Dazu wurden Cerschichten bei Raumtemperatur und Cerschichten, die nach dem Aufdampfen auf 250°C geheizt wurden, untersucht.

Zur Bestimmung des Wachstumsmodos bei Raumtemperatur wurden bedeckungsabhängige AES¹-Messungen und STM²-Messungen für Cerschichten bis zu einer Dicke von 65 ML (Monolagen³) durchgeführt. Die Messungen ergaben, dass sich das Cer im niedrigen Submonolagenbereich bis etwa 0.4 ML auf dem Rhodiumsubstrat anlagert. Bei grösserer Cermenge beginnt sich eine Cer-Rhodiumlegierung zu bilden, wobei das Rhodiumsubstrat über Krater auf die Oberfläche diffundiert. Bei Bedeckungen über 12 ML bilden sich auf der Cer-Rhodium Legierung reine Cerinseln.

Ab 1 ML ist auf den STM-Bildern eine unstrukturierte Oberfläche mit Kratern sichtbar. Im Submonolagenbereich ergeben sich Strukturen, deren Geometrie mittels STM- und LEED⁴-Messungen bestimmt wurde. Bei Bedeckungen im unteren Submonolagenbereich bilden sich Cercluster in der Form von Windrädern, die aus 12 Ceratomen bestehen. Diese Cercluster wachsen zusammen und bilden bei 0.25 ML eine vollständige (2×2) Adatomschicht, die in LEED-Bildern diffuse (2×2) Überstrukturspots erzeugt. XPS⁵-Messungen zeigen, dass die Ceratome der (2×2) Adatomschicht eine starke f-d Hybridisierung mit dem Rhodiumsubstrat aufweisen. Die Ceratome der (2×2) Adatomschicht sind mobil und können bei STM-Messungen durch die STM-Spitze verschoben werden.

Der Einfluss von Heizen auf 250°C wurde für Schichtdicken von 0.05 ML, 0.1 ML, 0.25 ML und 1 ML untersucht. Die Messungen zeigten, dass es durch das Heizen zur Ausbildung von Legierungsstrukturen auf Basis von CeRh₃ kommt. Bei den geheizten Schichten im Submonolagenbereich konnte durch STM- und LEED-Messungen die Ausbildung einer (2×2) Legierungsschicht beobachtet werden. Bei 0.05 ML sind einzelne statistisch verteilte legierte Ceratome sichtbar. Bei höherer Cerbedeckung bilden sich kleine Oberflächenlegierungsbereiche mit einer (2×2) Struktur aus. Die ausgetauschten Rhodiumatome bilden zusätzliche Cer-Rhodium Legierungsinseln mit derselben (2×2) Struktur aus. Bei 0.25 ML ist die gesamte Oberfläche von der (2×2) Legierungsschicht, bestehend aus der (2×2) Oberflächenlegierung und (2×2) Legierungsinseln, bedeckt. Die (2×2) Struktur entspricht geometrisch einer um 6% kontrahierten (111)-Ebene von

¹ Auger Electron Spectroscopy

² Scanning Tunneling Microscopy

³ 1 Monolage entspricht einer Atomlage von Adatomen, bei der die Atomzahl mit der Zahl der Atome des Substrats übereinstimmen. Beim verwendeten Rhodium-(111)-Kristall sind das $1.599 \cdot 10^{19} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}$

⁴ Low Energy Electron Diffraction

⁵ X-Ray Photoelectron Spectroscopy

CeRh₃, was durch XPS-Messungen bewiesen werden konnte. STM-Bilder von 1 ML dicken Cerschichten, die auf 250°C geheizt wurden zeigen, dass sich die Oberfläche während des Heizens glättet. Zusätzlich bilden sich bis zu 50 Å tiefe Krater. Aus AES-Messungen folgt, dass während des Heizens durch diese Krater Rhodiumsubstrat an die Oberfläche diffundiert. Auf atomar aufgelöste STM-Bilder der Oberfläche zeigt sich eine quadratische Struktur, die auch auf LEED-Bilder erkennbar ist. Diese quadratische Struktur entspricht geometrisch der (001)-Ebene von CeRh₃. Durch AES-Quantifizierung kann die Annahme bestätigt werden, dass die Legierungsschicht CeRh₃ ist.

Die geheizten und ungeheizten Cerschichten im Submonolagenbereich wurden auf ihre Reaktivität bezüglich Sauerstoff untersucht. Bei den ungeheizten Cerschichten reicht schon ein geringer Sauerstoffdruck, um die Strukturen zu zerstören. Die Oxidation kann mit STM-Bildern nachvollzogen werden. Die Legierungsstrukturen der auf 250°C geheizten Cerschichten werden durch Sauerstoffdosierung bei 250°C aufgelöst. Nach Dosieren von 2.2L (Langmuir ⁶) Sauerstoff bei 250°C auf die (2×2) Legierungsschicht der 0.25 ML dicken geheizten Cerschicht ist auf STM-Bildern keine (2×2) Struktur sichtbar. Stattdessen zeigen STM-Bilder Ceroxid mit einer (1.4×1.4) Struktur an den Rhodiumstufenkanten und an den Rändern von Rhodiuminseln, die von den (2×2) Legierungsinseln übrigbleiben. Auf den Rhodiuminseln bildet sich teilweise eine zweite Ceroxidlage mit einer (1.4×1.4) Struktur aus. LEED-Messungen belegen, dass die (2×2) Struktur vollständig verschwindet und nach dem Dosieren nur mehr eine (1.4×1.4) Überstruktur vorhanden ist. Durch XPS-Messungen kann die Bildung von Ceroxid belegt werden. Diese Messungen zeigen zusätzlich, dass das gebildete Ceroxid eine Mischung aus Ce₂O₃ und CeO₂ ist.

Zur Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung der unterschiedlichen Strukturen wurden ISS⁷-Messungen durchgeführt, die jedoch auf Grund von sehr starken Neutralisationseffekten zu keinem Ergebnis führten.

⁶1 Langmuir = 10⁻⁶ Torr s

⁷ Ion Scattering Spectroscopy

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Untersuchungsmethoden	2
2.1	Low Energy Electron Diffraction (LEED)	2
2.2	Augerelektronenspektroskopie (AES)	4
2.3	Rastertunnelmikroskopie (STM)	9
2.4	Ionenstreuung mit niederenergetischen Ionen (ISS)	15
2.5	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	18
3	Experimentelle Grundlagen	19
3.1	Die UHV-Anlage	19
3.2	Probe	20
3.3	Probenpräparation	20
3.3.1	Zerstäuben durch Ionenbeschuss (<i>Sputtering</i>)	20
3.3.2	Heizen der Probe (<i>Annealing</i>)	20
3.3.3	Kalibrierung des Verdampfers	20
3.3.4	Präparation des Cers	21
3.3.5	Aufdampfen von Cer	21
4	Wachstum	22
4.1	Nukleation und Wachstum	22
4.2	Wachstum mit Kraterbildung	24
5	Rhodium und Cer	26
5.1	Die (111)-Oberfläche der kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur	26
5.2	Rhodium	27
5.3	Cer	27
5.4	Cer/Rhodium-Verbindungen	28
5.5	Ceroxide	31
5.6	Das Cer 3d-XPS-Spektrum	32

6	Meßergebnisse	35
6.1	Bestimmung des Wachstum von ungeheizten Cerschichten mittels AES und STM	35
6.2	STM- und LEED-Messungen für Bedeckungen im Submonolagenbereich . .	39
6.2.1	Messungen ohne Heizen der Schichten	39
6.2.2	Messungen nach dem Heizen auf 250°C	44
6.3	Einfluss von Sauerstoff auf die Strukturen der ungeheizten 0.25 ML dicken Cerschichten	47
6.4	Einfluss von Sauerstoff auf die auf 250°C geheizten Schichten im Submonolagenbereich	48
6.5	XPS-Messungen der Strukturen bei 0.25 ML	52
6.6	Messungen für eine Bedeckung von 1 ML	54
6.7	ISS-Messungen	61
7	Zusammenfassung	65
	Literatur	67

1 Einleitung

Intermetallische Verbindungen, die Lanthanide enthalten, sind von hohem technischen Interesse und werden in der Mikroelektronik, in der Katalyse und bei Permanentmagneten verwendet.

Katalysatoren, die Verbindungen zwischen Lanthaniden und Übergangsmetallen enthalten, zeigen eine hohe katalytische Aktivität und sind resistent gegen Deaktivierung und Vergiftung. Das Cer/Rhodium-System wird in der Katalyse als Bestandteil in Drei-Weg-Katalysatoren (TWC) verwendet. TWC bestehen aus einem Metall der Pt-Gruppe auf dem mit möglichst großer Oberfläche ein Seltenes Erd-Oxid, in den meisten Fällen Ceroxid aufgebracht wird. Ceroxid wirkt in diesem System als Sauerstoffspeicher, der es dem f-Übergangsmetall ermöglicht, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffverbindungen zu oxidieren. Rhodium ist wirksam für die Reduktion von Stickoxiden [1]. Die Reaktionsmechanismen sind noch nicht vollständig aufgeklärt.

Wird Cer auf Metallen aufgedampft, die stabile Intermetallische Verbindungen mit Cer bilden können⁸, bilden sich schon bei Raumtemperatur amorphe Legierungsschichten aus. Diese Schichten können beim Ce/Cu-System bis zu 100Å dick werden. Die Bildung der Mischschichten hängt von den Diffusionsraten des Substrats, der Bildungsenthalpie der intermetallischen Verbindung und von der Oberflächenenergie des Substrats ab. Bei Aluminium ist die Bildung einer amorphen Legierungsschicht verantwortlich für eine erhöhte Oxidationsrate. Heizen führt zur Bildung von geordneten Strukturen. Bei Ce/Pt(111) entstehen im Temperaturbereich zwischen 100°C und 700°C fünf verschiedene geordnete Bereiche, basierend auf der intermetallischen Verbindung Pt₅Ce [5].

Photoemissionsmessungen von Cerschichten auf polykristallinem Rhodium [1,8,6] und auf einem Rhodium (100)-Einkristall [9] zeigen, dass es auch beim Cer/Rhodium-System zu einer Durchmischung bei Raumtemperatur kommt.

⁸z.B. Cu [2], Pt [3,4,5], Pd [6], Al [7]

2 Untersuchungsmethoden

2.1 Low Energy Electron Diffraction (LEED)

Die Beugung niederenergetischer Elektronen am Kristallgitter des Festkörpers ist eine in der Oberflächenphysik verwendete Analysemethode zur Bestimmung der Oberflächenstruktur.

Die Energie der verwendeten Elektronen liegt zwischen 20 eV und 500 eV, daraus ergeben sich De-Broglie Wellenlängen von 2.7 Å bis 0.5 Å. Diese liegen im Bereich der atomaren Abstände im Kristallgitter. Auf einen Kristall auftreffende Elektronen mit einer De-Broglie Wellenlänge im Bereich des Gitterabstandes werden am Kristallgitter gebeugt. In Abhängigkeit von der Wellenlänge λ und dem Winkel φ der gestreuten Elektronen treten scharfe Maxima der Streuintensität auf. Das erzeugte Beugungsbild ist ein Bild der reziproken Gitters der Kristalloberfläche. Je größer die Abstände der Maxima im Beugungsbild sind, desto kleiner sind die Periodizitäten des Kristalls.

Um konstruktive Interferenz für die in Abb.2.1.1 gezeigte Streugeometrie zu erhalten, muß (2.1.1) erfüllt sein.

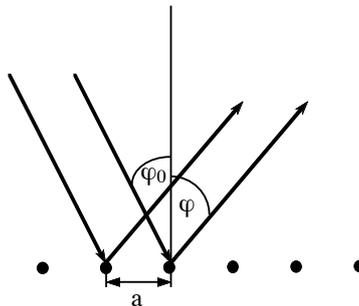


Abb. 2.1.1: Streuung einer ebenen Welle an einem eindimensionalen periodischen Gitter

$$a(\sin \varphi - \sin \varphi_0) = n\lambda \quad (2.1.1)$$

- λ ... Wellenlänge der einfallenden Strahlung
- φ_0 ... Einfallswinkel des Primärstrahls
- φ ... Winkel zwischen gebeugtem Strahl und der Oberflächennormale
- a ... Gitterabstand
- n ... Ordnung des Maximums

Bei einem zweidimensionalen Gitter wird a durch den Reihenabstand d_{hk} in Richtung der Miller Indizes (hk) ersetzt. Für senkrechten Einfall der Primärelektronen und unter Verwendung einer Näherung der De-Broglie Wellenlänge für Elektronen mit kinetischer Energie E (in eV) ergibt sich für die Interferenzbedingung

$$\sin \varphi = \frac{n}{d_{hk}} \sqrt{\frac{150}{E}} \quad (2.1.2)$$

Da die verwendeten Elektronen eine geringe mittlere freie Weglänge haben und somit nur wenige Atomlagen tief in den Festkörper eindringen, ist LEED eine äußerst oberflächensensitive Methode.

Für die LEED-Messungen im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden die Elektronen von einem Lanthanhexaboridfilament emittiert und durch eine zwischen Filament und Probe anliegende, variable Beschleunigungsspannung auf die benötigte Energie beschleunigt. Das Beugungsbild wurde auf einem transparenten Leuchtschirm abgebildet und das Beugungsbild auf der Außenseite des Bildschirms mit einer Kamera aufgenommen. Um keine inelastisch gestreuten Elektronen zu detektieren, sind vor dem Leuchtbildschirm zwei Gitter angebracht. Das erste ist geerdet, und das zweite liegt auf einer variablen negativen Spannung. Der Leuchtschirm liegt auf einigen kV positiver Spannung. Durch Veränderung des Gitterpotentials kann der Streuhintergrund verändert werden.

2.2 Augerelektronenspektroskopie (AES)

Beim Augereffekt wird ein Elektron, angeregt durch Elektronen oder Röntgenstrahlen, aus einer inneren Schale eines Atoms herausgeschlagen. Die dadurch entstehende Fehlstelle wird durch ein Elektron aus einer energetisch höher liegenden Schale nachbesetzt, und ein drittes Elektron (Augerelektron) erhält die dabei freigesetzte Energie und kann so den Atomverband verlassen. Die kinetische Energie des Augerelektrons nach dem Verlassen des Festkörpers kann mit (2.2.1) berechnet werden.

$$E_{Auger} = E_1 - (E_2 + E_3) \quad (2.2.1)$$

E_{Auger}	...	kinetische Energie des Augerelektrons
E_1	...	Bindungsenergie des herausgeschlagenen Elektrons
E_2	...	Bindungsenergie des nachbesetzenden Elektrons
E_3	...	Bindungsenergie des Augerelektrons

Die Bindungsenergien werden vom Vakuumniveau nach unten positiv gezählt.

Für genaue Berechnungen muss berücksichtigt werden, dass sich die Energieniveaus durch das fehlende Elektron verschieben.

Die Augerelektronen haben für jedes Element charakteristische Energien. Daher können die austretenden Augerelektronen einzelnen Elementen zugeordnet werden. In der Praxis wird ein kontinuierliches Spektrum aufgenommen, und die vorhandenen Maxima werden anhand von Tabellen bestimmten Elemente zugeordnet. Durch Differenzieren der Spektren werden auch kleine Signale sichtbar, da beim Differenzieren ein konstanter Untergrund abgezogen wird. Außerdem lassen sich überlagernde Maxima leichter identifizieren. Als Energie der Augerelektronen wird dann die Energie des Minimums im differenzierten Spektrum angegeben und als Intensität der Abstand zwischen Minimum und Maximum (*Auger Peak to Peak Height* – APPH).

Ein wichtiger Aspekt im Augerprozess ist die Energie der anregenden primären Elektronen. Auf die Lage der Augerlinien hat sie zwar keinen Einfluß, wohl jedoch auf den Ionisierungsquerschnitt. Die optimale Ausbeute ergibt sich, wenn die Primärelektronen die dreifache zur Bildung des Lochs benötigte Energie haben [10].

AES ist eine oberflächensensitive Meßmethode. Die Augerelektronen haben Energien von einigen hundert Elektronenvolt und somit ergeben sich mittlere freie Weglängen von ca. 10 Å. Die Informationstiefe liegt daher bei einigen Atomlagen.

AES-Messungen werden zur Bestimmung der Reinheit der Probe herangezogen. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden daher die Augersignale von Sauerstoff bei 512 eV und von Kohlenstoff bei 275 eV neben den Augerlinien von Rhodium bei 301 eV und von Cer bei 664 eV gemessen.

2.2.0.1 AES-Quantifizierung

Der Strom der Augerelektronen eines Elements eines amorphen Mehrkomponentensystems läßt sich wie folgt formulieren [11].

$$I_A = I_0 \sigma_A(E_0) \gamma_A \sec \alpha [1 + r_M(E_A, \alpha)] T(E_A) D(E_A) \int_0^{\infty} N_A(z) e^{\left(\frac{-z}{\cos(\theta) \lambda(E_A)}\right)} dz \quad (2.2.2)$$

I_A	...	Augerelektronenstrom
I_0	...	Primärstrom
$r_M(E_A, \alpha)$...	Rückstreufaktor, der von der Augerelektronenenergie E_A und der Matrix M abhängt
$\sigma_A(E_0)$...	Ionisationswirkungsquerschnitt für Elektronen der Energie E_0
γ_A	...	Wahrscheinlichkeit des Augerübergangs
$N_A(z)$...	Atomdichte des Elements mit dem Augerübergang in der Tiefe z
$\lambda(E_A)$...	mittlere freie Weglänge der Augerelektronen mit der Energie E_A
α	...	Einfallswinkel der Primärelektronen gemessen zur Oberflächennormalen
$\sec \alpha$...	Projektion des Elektronenstrahldurchmessers unter dem Winkel α
θ	...	Ausfallswinkel der Augerelektronen gemessen zur Oberflächennormalen
$T(E_A)$...	Transmissionseffizienz des Elektronenspektrometers
$D(E_A)$...	Effizienz des Elektronendetektors

Dabei wurde angenommen, dass das Signal aus einer Tiefe z einem mit $\lambda(E_A)$ exponentiell abklingenden Signal einer Oberflächenlage mit derselben Zusammensetzung entspricht.

Für das Augersignal eines Reinelements ergibt sich

$$I_A^{\infty} = I_0 \sigma_A(E_0) \gamma_A \sec \alpha [1 + r_A(E_A, \alpha)] T(E_A) \cdot D(E_A) N_A^{\infty} \cos(\theta) \lambda(E_A) \quad (2.2.3)$$

I_A^{∞}	...	Augerelektronenstrom des Reinelements
N_A^{∞}	...	Atomdichte des Reinelements

Für eine Analyse der Konzentration einzelner Elemente eines Mehrkomponentensystems sind zu viele Parameter von (2.2.2) unbekannt.

Daher wird bei zur Elementquantifizierung eines Zweikomponentensystems der Elemente A und B das Intensitätsverhältnis der Augersignale der beiden Elemente der Probe im Verhältnis zum Intensitätsverhältnis von Standardmessungen der Reinelementen, gemessen unter gleichen Meßbedingungen, verwendet. Für dieses Verhältnis ergibt sich

$$\frac{I_A I_B^{\infty}}{I_B I_A^{\infty}} = F_{AB}^A \cdot \frac{N_B^{\infty} \lambda(E_B) \cdot \int_0^{\infty} N_A(z) \cdot e^{\left(\frac{-z}{\cos(\theta) \lambda(E_A)}\right)} dz}{N_A^{\infty} \lambda(E_A) \cdot \int_0^{\infty} N_B(z) \cdot e^{\left(\frac{-z}{\cos(\theta) \lambda(E_B)}\right)} dz} \quad (2.2.4)$$

mit

$$F_{AB}^A = \frac{[1 + r_{AB}(E_A, \alpha)] \cdot [1 + r_B(E_B, \alpha)]}{[1 + r_{AB}(E_B, \alpha)] \cdot [1 + r_A(E_A, \alpha)]} \quad (2.2.5)$$

F_{AB}^A ist dabei der Augerelektron Matrix Faktor, der gleich 1 gesetzt werden kann, da das Verhältnis der Rückstrefaktoren einer Matrix nur eine geringe Energieabhängigkeit hat [11].

Für einen geordneten Kristall kann das Integral aus (2.2.4) durch eine Summe über alle beteiligten Atomlagen des Kristalls ersetzt werden. Für die Tiefe der n-ten Atomlage kann nd eingesetzt werden, wobei d der Lagenabstand des Kristalls ist. Die Atomdichte des Zweikomponentensystems kann durch das Produkt der Volumsdichte des Legierungskristalls N_{AB} mit der Konzentration der Elemente A und B in der n-ten Lage ausgedrückt werden.

Unter der Annahme, dass der Augerelektronenstrom proportional zur APPH ist, ergibt sich für das APPH Verhältnis der Elemente A und B eines Zweikomponentenkristalls (2.2.6).

$$\frac{APPH_A}{APPH_B} = \frac{APPH_A^0}{APPH_B^0} \cdot \frac{N_B \lambda_B(E_B)}{N_A \lambda_A(E_A)} \cdot \frac{\sum_{n=0}^{\infty} c(B)_n \cdot e^{\left(\frac{-nd_n}{\lambda(E_B) \cos(\theta)}\right)}}{\sum_{n=0}^{\infty} c(A)_n \cdot e^{\left(\frac{-nd_n}{\lambda(E_A) \cos(\theta)}\right)}} \quad (2.2.6)$$

$APPH_x$...	APPH für Element x in der Legierung
$APPH_x^0$...	APPH für die Standardprobe des Elements x
E_x	...	Energie, bei der die APPH des Elements x gemessen wird
$\lambda_x(E_x)$...	mittlere freie Weglänge der Elektronen mit Energie E_x im Reinelement x
$\lambda(E_x)$...	mittlere freie Weglänge der Elektronen mit Energie E_x im Legierungskristall
$c(x)_n$...	Konzentration von Element x in der n-ten Lage
N_x	...	Volumsdichte der Atome x in der Standardprobe
d_n	...	Schichtdicke der Probe bei der Lage n

Die Informationstiefe der AES-Messungen wird hauptsächlich durch die mittlere freie Weglänge bis zur ersten inelastischen Streuung bestimmt, da inelastisch gestreute Elektronen nicht mehr zum Meßsignal beitragen. Die mittlere inelastische freie Weglänge (*Inelastic Mean Free Path – IMFP*) wird jedoch durch elastische Streuung beeinflusst. Elastische Streuprozesse führen zu zufälligen Bahnen der elastisch gestreuten Primärelektronen im Festkörper und bewirken eine Verringerung der Informationstiefe.

Daher wird als mittlere freie Weglänge λ die effektive freie Weglänge λ_{eff} (*Effective Mean Free Path*) verwendet [12].

$$\frac{1}{\lambda_{eff}} = \frac{1}{\lambda_i} + \frac{1}{\lambda_{tr}} = \frac{\lambda_i}{1 + \frac{\lambda_i}{\lambda_{tr}}} \quad (2.2.7)$$

λ_i ist die mittlere inelastische freie Weglänge und bezeichnet die mittlere Distanz zwischen aufeinanderfolgenden inelastischen Stößen. Sie kann mit einer modifizierten Form der Bethe Formel für inelastische Streuung von Elektronen in Materie ((2.2.8)) berechnet werden [13].

$$\lambda_i = \frac{E}{E_p^2(\beta \cdot \ln(\gamma E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2})} [\text{\AA}] \quad (2.2.8)$$

mit

$$E_p = \sqrt{\frac{N_V \rho}{M}} \quad (2.2.9)$$

- E ... Elektronenenergie in eV
 E_p ... Plasmonenergie
 N_V ... Zahl der Valenzelektronen pro Atom oder Molekül
 M ... Atomgewicht
 ρ ... Dichte in $\frac{g}{cm^3}$

Die weiteren Parameter wurden empirisch bestimmt und ergeben sich zu:

$$\begin{aligned}
 \beta &= -0.100 + 0.944(E_p^2 + E_g^2)^{-\frac{1}{2}} + 0.069\rho^{0.1} \\
 \gamma &= 0.191\rho^{-0.5} \\
 C &= 1.97 - 0.91U \\
 D &= 53.4 - 20.8U \\
 U &= \frac{N_V \rho}{M} = \frac{E_p^2}{829.4}
 \end{aligned}$$

E_g ist dabei die Bandlücken-Energie in eV für Nichtleiter.

λ_{tr} ist ein Maß für den Anteil des Impulsübertrags nach einem Stoß in die ursprüngliche Richtung des einfallenden Elektrons. λ_{tr} bezeichnet die mittlere Distanz, die ein Elektron zurücklegt, bis es seine ursprüngliche Richtung "vergessen" hat (*Transport Mean Free Path* – TrMFP). Sie kann mit Tilinin's Gleichung ((2.2.10)) abgeschätzt werden [14].

$$\frac{1}{\lambda_{tr}} = \pi a_0^2 N_a T(\epsilon) \quad (2.2.10)$$

$$T(\epsilon) = \begin{cases} \frac{2.5}{\epsilon} \left[\epsilon \left(1 - \frac{\epsilon}{(\epsilon+0.41)^{\frac{3}{2}}} \right) \sin^2 \left(\frac{\pi}{2} \frac{2\epsilon}{(\epsilon+0.41)^{\frac{1}{2}}} \right) \right] & \epsilon < 0.3 \\ \frac{\ln(1+2.5\epsilon)}{\epsilon^2} & \epsilon > 0.3 \end{cases} \quad (2.2.11)$$

- a_0 ... Bohrscher Radius
 N_a ... Atomdichte
 $T(\epsilon)$... Energieverlust bei einer Kollision für Elektronen der Energie ϵ

ϵ ist dabei die reduzierte Elektronenenergie und wird mit (2.2.12) berechnet.

$$\epsilon = \frac{E a_0}{Z e^2} \quad (2.2.12)$$

Für Cer und Rhodium ergeben sich bei den betrachteten Energien die in Tab.2.2.1 angeführten Werte für λ_i , λ_{tr} und λ_{eff} ⁹.

⁹Die Werte für λ_i und λ_{tr} wurden mit Hilfe eines Computerprogrammes unter Verwendung von Gleichung (2.2.8) und (2.2.10) berechnet

Energie der Augerelektronen [eV]	λ_i [Å]	λ_{tr} [Å]	λ_{eff} [Å]
in reinem Cer			
301 (Rh)	11.46	24.43	7.8
664 (Ce)	19.57	39.54	13.09
in reinem Rhodium			
301 (Rh)	6.11	10.13	3.81
664 (Ce)	10.15	18.34	6.53

Tab. 2.2.1: Die verschiedenen mittleren freien Weglängen für die betrachteten Augerlinien von Cer und Rhodium in unterschiedlichen Metallen

2.2.0.2 Experimentelle Aspekte

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden immer Primärelektronen mit einer Energie von 3 keV verwendet, die von einer Wolframkathode emittiert, durch eine Spannung beschleunigt und durch eine Fokulinse gebündelt wurden.

Als Analysator für die austretenden Augerelektronen diente ein Zylinderanalysator¹⁰. Der Winkel zwischen der Achse des CMA und der Oberflächennormale beträgt 30°. θ ist daher 50° [11].

¹⁰Cylindrical Mirror Analyser (CMA)

2.3 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Ende der Siebziger des letzten Jahrhundert entwickelten G. Binnig und H. Rohrer im IBM- Forschungslabor bei Zürich das Rastertunnelelektronenmikroskop (STM¹¹) [15,16] auf Basis des quantenmechanischen Tunneleffekts und erhielten dafür 1986 den Physiknobelpreis. Das STM ermöglicht die direkte Abbildung der geometrischen und elektrischen Struktur von Oberflächen bei atomarer Auflösung.

Nach der klassischen Mechanik können Teilchen eine Potenzialbarriere, die höher als die Energie des Teilchens ist, nicht durchdringen. In der Quantenmechanik folgt jedoch aus der Stetigkeit der Wellenfunktion im gesamten Raumbereich eine endliche Wahrscheinlichkeit, durch eine klassisch undurchdringbare Potenzialbarriere quantenmechanisch durchzutunneln.

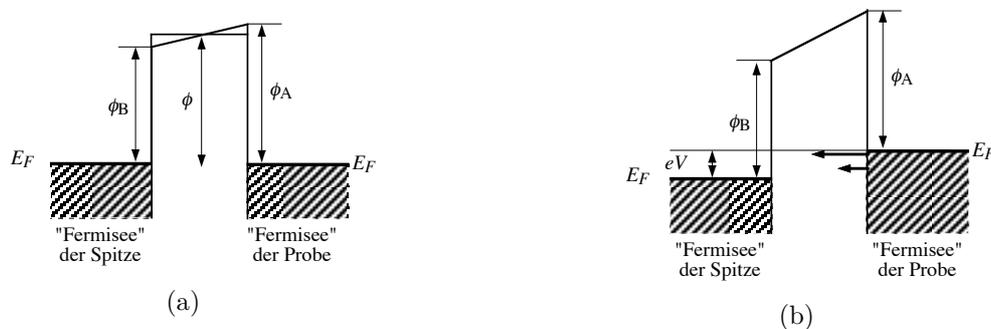


Abb. 2.3.1: (a) Rechteckige Potenzialbarriere auf Grund unterschiedlicher Austrittsarbeiten von Spitze (ϕ_B) und Probe (ϕ_A). Spitze und Probe sind leitend verbunden. Die Fermienergien liegen auf gleichem Niveau, und die Elektronen haben keine bevorzugte Tunnelrichtung.

(b) Die Tunnelrichtung der Elektronen für den Fall, dass eine negative Spannung V an der Spitze angelegt wird.

Bei einem STM wird eine Metallspitze an eine leitfähige Probe bis auf einen Abstand von einigen Angström angenähert. Das Vakuum zwischen Spitze und Probe bildet eine Potenzialbarriere für die Elektronen aus den Fermiseen der Spitze und der Probe. In erster Näherung wird das Potenzial zwischen der Probenoberfläche und Spitze als rechteckige Barriere angenommen. Die Elektronen können wegen des quantenmechanischen Tunneleffekts durch diese Potenzialbarriere jeweils von besetzten in unbesetzte Elektronenzustände derselben Energie tunneln. Dies führt zu einem elektrischen Gleichgewichtszustand und zur Gleichheit der Fermienergien von Spitze und Probe, wenn keine Spannung zwischen Spitze und Probe angelegt ist ($V = 0$). Da Spitze und Probe aus unterschiedlichen Materialien mit verschiedenen Austrittsarbeiten bestehen, gibt es auch ohne angelegte Spannung ein elektrisches Feld [17]. Die Höhe dieser

¹¹Scanning Tunneling Microscop

Potenzialbarriere kann mit dem Mittel der beiden Austrittsarbeiten angenähert werden (Abb.2.3.1(a)).

$$\phi = \frac{\phi_A + \phi_B}{2} \quad (2.3.1)$$

ϕ_A ... Austrittsarbeit der Probe

ϕ_B ... Austrittsarbeit der Spitze

Um einen Tunnelstrom mit definierter Tunnelrichtung zu erzeugen, wird zwischen der Spitze und der Probe eine Spannung V angelegt, die zu einer Verschiebung der Ferminiveaus führt. Die Elektronen des Fermisees mit der auf Grund der angelegten Spannung höher liegenden Fermienergie tunneln in unbesetzte Zustände des Materials mit der niedrigeren Fermienergie (Abb.2.3.1(b)). Für geringe Tunnelspannungen ($V < 1$ V) kann die Potenzialbarriere weiter mit Gleichung (2.3.1) angenähert werden.

Als Lösung der zeitseparierten Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \right) \psi = E\psi . \quad (2.3.2)$$

ψ ... Wellenfunktion des Teilchens

E ... Energie des Teilchens

U ... Höhe der Potenzialbarriere

ergibt sich eine innerhalb der Potenzialbarriere exponentiell abklingende Wellenfunktion.

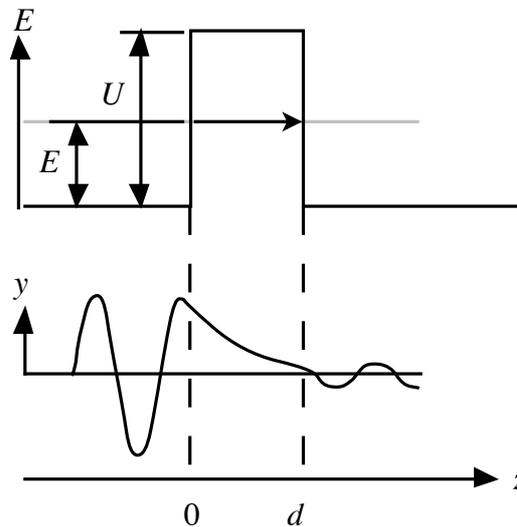


Abb. 2.3.2: Rechteckige Potentialbarriere (oben) und Verlauf der Wellenfunktion beim Durchtunneln der Barriere (unten)

Unter der Annahme, dass bei niedrigen Tunnelspannungen nur die Zustände im Bereich der Fermienergie mit $\phi \approx V - E$ zum Tunnelstrom beitragen, läßt sich diese mit (2.3.3) anschreiben.

$$\psi(z) = \psi(0) \cdot e^{-\kappa d} \quad (2.3.3)$$

mit

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m(V-E)}{\hbar^2}} \approx \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}} \quad (2.3.4)$$

d ... Breite der Potenzialbarriere
 m ... Masse des Teilchens

Der Tunnelstrom ist proportional zur Summe der Transmissionswahrscheinlichkeiten der beteiligten Zustände.

$$I \propto T \propto \sum_{E_F - eV}^{E_F} |\psi_n(0)|^2 e^{-2\kappa d} \quad (2.3.5)$$

Unter der Annahme, dass es im Bereich eV nur zu geringen Änderungen der Zustandsdichte

$$\rho(z, E) := \frac{1}{\epsilon} \sum_{E_F - eV}^{E_F} |\psi_n(z)|^2 \quad (2.3.6)$$

ϵ ... infinitesimaler Energiebereich

kommt und alle Zustände zwischen $E_F - eV$ bis E_F aufsummiert werden können, ergibt sich für den Tunnelstrom

$$I \propto V \rho(0, E_F) e^{-2\kappa d} \quad (2.3.7)$$

ρ ist dabei die Zustandsdichte des "Ziel-Fermisees".

In der Folge wird ein negatives Potenzial angenommen, bei dem die Elektronen an der Fermikante der Probe in unbesetzte Zustände der Spitze tunneln 0(Abb.2.3.1(b)).

Wird der Abstand zwischen Spitze und Probe vergrößert, verbreitert sich die Potenzialbarriere. Dadurch kommt es zu einer Verringerung der Transmissionswahrscheinlichkeit und zu einem geringeren Tunnelstrom. Dieser Effekt wird zur Darstellung der Probenoberfläche ausgenutzt und das Rasterelektronenmikroskop im Konstantstrommodus (*constant current mode*) betrieben. Dabei rastert die Spitze in x- und y- Richtung über die Probenoberfläche. Der Abstand zwischen Probe und Spitze wird mit Hilfe einer Regelschleife so eingestellt, dass bei konstanter Tunnelspannung der Tunnelstrom konstant bleibt. Wenn der Strom zu hoch ist, wird die Spitze zurückgezogen.

Ist der Strom zu niedrig, wird die Spitze angenähert. Die Spitze folgt Linien gleichen Tunnelstroms.

Für eine genauere Betrachtung des Tunnelstromes sind weitere Einflussgrößen zu beachten:

- Die dreidimensionale Geometrie.
- Die unterschiedlichen Fermienergien von Spitze und Probe.
- Die Abweichungen der Barrierenhöhe vom Vakuumniveau.
- Die Wechselwirkung der Spitze mit der Probe bei geringen Abständen.

Im Modell von Tersoff und Hamann werden die Wellenfunktionen der Elektronen der Spitze und der Probe berücksichtigt [18, 19]. Bei diesem Modell geht man von einer kugelsymmetrischen Spitze aus, deren Wellenfunktion nach s-Wellen entwickelt wird. Die Tunnelspannung ist nahe null und die Wellenfunktionen der Probe werden in zweidimensionale Blochwellen entwickelt. Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe werden vernachlässigt und die Austrittsarbeiten der Spitze und Probe sind gleich.

Das Modell von Tersoff und Hamann, das auf der Näherungsformel von Bardeen [20] basiert, liefert ein einfaches Modell für den Tunnelstrom.

Bei der Näherung nach Bardeen wird die Wellenfunktion in eine Wellenfunktion der Spitze Ψ_μ und eine Wellenfunktion der Probe Ψ_ν separiert. Die zwei Untersysteme werden als unabhängig voneinander angenommen. d.h. Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe werden vernachlässigt. Die Übergangswahrscheinlichkeit $w_{\mu\nu}$ für ein Elektron von einem Probenzustand der Energie E_ν in einen unbesetzten Spitzenzustand wird mit dem Matrixelement M berechnet. Dieses hängt von der Stärke der Überlappung der Wellenfunktionen der Spitzenzustände und der Probenzustände ab.

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} \cdot (\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^*) \quad (2.3.8)$$

$$w_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.3.9)$$

Das Integral in (2.3.8) erstreckt sich über einen unbestimmten Bereich zwischen Spitze und Probe.

Für den Tunnelstrom ergibt sich dann

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.3.10)$$

Der Term, der die Fermifunktionen $f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eV)]$ einschließt, berücksichtigt, dass Elektronen, in Abhängigkeit von der angelegten Tunnelspannung, nur von besetzten in unbesetzte Zustände tunneln können.

Für kleine Tunnelspannungen (≈ 10 mV) und niedrige Temperaturen kann die Fermifunktion durch eine Stufenfunktion angenähert werden und die Fermineiveaus von Spitze und Probe sind beinahe gleich. Daher vereinfacht sich der Ausdruck für den Tunnelstrom.

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F). \quad (2.3.11)$$

Zur Berechnung des Matrixelements und des Tunnelstroms wurden von Tersoff und Hamann neben der Unabhängigkeit der Wellenfunktionen und der Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Matrixelement einige weitere Annahmen getroffen. Die Wellenfunktion der Probe Ψ_ν wird als zweidimensionale ins Vakuum exponentiell abklingende Blochwelle ausgedrückt. Außerdem wird eine kugelsymmetrische Spitze angenommen, bei der nur s-Wellen einen Beitrag zum Tunnelstrom liefern.

Aus dem Modell nach Tersoff und Hamann ergeben sich gleiche Proportionalitäten des Tunnelstroms wie für das einfache eindimensionale Modell.

- Der Tunnelstrom ist proportional der Tunnelspannung
- Der Tunnelstrom ist proportional zu $e^{-2\kappa d}$

Zusätzlich zeigt das Modell: Wenn der Strom konstant gehalten wird, folgt der Mittelpunkt der Spitze Linien konstanter Zustandsdichte.

Zeichnet man die z-Piezospaltung im Konstantstrommodus in Abhängigkeit von der x- und y- Position auf, erhält man ein Bild der elektronischen Struktur der Probenoberfläche. Atome, die geometrisch auf gleicher Höhe liegen, werden unterschiedlich hell abgebildet, wenn sie unterschiedliche elektronische Zustandsdichten haben.

2.3.0.3 Experimentelle Aspekte

Die Bewegung der Spitze in x-, y- und z-Richtung erfolgt mit piezoelektrischen Keramikelementen. Diese Röhren können durch Anlegen von elektrischen Spannungen

in zwei verschiedene Richtungen gebogen werden. Durch Variation der Spannungen kann die gesamte Probe abgerastert werden. Mit einer zusätzlichen Spannung entlang der Röhrenachse kann dieses gestaucht oder gedehnt werden.

Die verwendeten Spitzen sind Wolframspitzen, die durch elektrochemisches Ätzen in KOH hergestellt werden.

Um mit dem STM atomare Auflösung zu erzielen, muß die Anlage von Umgebungsschwingungen wie z.B. Gebäudeschwingungen im Mikrometerbereich abgekoppelt werden. Bei der verwendeten UHV-Anlage erfolgt diese Isolierung durch eine federnde Aufhängung.

2.4 Ionenstreuung mit niederenergetischen Ionen (ISS)

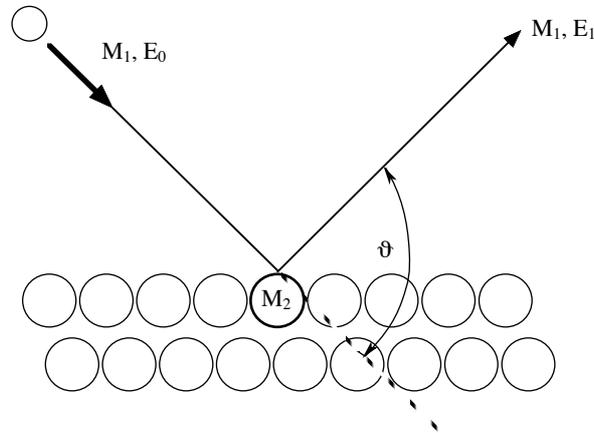


Abb. 2.4.1: Streugeometrie bei ISS

Trifft ein niederenergetisches Ion (Primärion) auf eine Oberfläche, kommt es zu einer elastischen Wechselwirkung zwischen den Atomen der Oberfläche und dem einfallenden Ion, die mit dem klassischen Zweikörperstoß beschrieben werden kann. Aufgrund der Abhängigkeit der Energie der Rückstreuionen von der Masse des Targetatoms, kann mit dieser Analyseverfahren die Oberflächenzusammensetzung bestimmt werden.

Mit der in Abb.2.4.1 dargestellten Streugeometrie ergibt sich für die Energie des rückgestreuten Primärions [21]

$$E_1 = E_0 \left[\frac{M_1^2}{(M_1 + M_2)^2} - \left(\cos \vartheta \pm \sqrt{\frac{M_2^2}{M_1^2} - \sin^2 \vartheta} \right)^2 \right] \quad (2.4.1)$$

- E_0 ... Energie des Primärions
- E_1 ... Energie des gestreuten Ions
- M_1 ... Masse des Projektils
- M_2 ... Masse des Targetatoms
- ϑ ... Streuwinkel

Bei schweren Targetatomen ($M_2 \gg M_1$) und kleinem Streuwinkel sind die Energiedifferenz zwischen gestreuten Ion und Primärion und die Massenauflösung gering. Wird die Projektilmasse M_1 vergrößert, vergrößert sich der maximale Energieübertrag auf die Targetatome. Dadurch erhöht sich aber auch die Wahrscheinlichkeit, dass Oberflächenatome zerstäubt werden.

Der differentielle Streuwirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ kann aus dem Streuintegral für das in dem entsprechenden Energiebereich geltende Wechselwirkungspotential berechnet werden [22]. Für das Modell des Zweierstoßes im keV Bereich wird die Ion-Atom-Wechselwirkung durch

ein abgeschirmtes Coulombpotenzial beschrieben ((2.4.2)).

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \cdot \Phi(Z_1, Z_2, r) \quad (2.4.2)$$

Beim Thomas-Fermi-Molière Potenzial wird als Abschirmpotenzial die Molière'sche Näherung ((2.4.3)) mit der Firsov Abschirmlänge ((2.4.4)) verwendet.

$$\Phi\left(\frac{r}{a}\right) = 0.35 \cdot e^{(-0.3\frac{r}{a})} + 0.55 \cdot e^{(-1.2\frac{r}{a})} + 0.10 \cdot e^{(-6\frac{r}{a})} \quad (2.4.3)$$

$$a_f = \frac{0.885 \cdot a_0}{\sqrt[3]{(\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2})^2}} \quad (2.4.4)$$

- Z_1 ... Kernladungszahl des Targetatoms
 Z_2 ... Kernladungszahl des Projektils
 r ... Abstand zwischen Atom und Ion
 a_0 ... Bohrscher Radius

Berechnete differentielle Streuwirkungsquerschnitte $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ zeigen einen Anstieg mit abnehmendem Streuwinkel, mit abnehmender Primärenergie und mit zunehmender Probenmasse.

Die Intensität des gemessenen Ionenstroms der gestreuten Ionen wird durch Neutralisationseffekte verringert, da durch Neutralisation an der Oberfläche Projektilionen in neutrale Atome umgewandelt werden, die der Ionendetektor nicht erfassen kann. Für die Neutralisation bei der Streuung von Ionen an der Oberfläche sind drei verschiedene Prozesse von Bedeutung [22].

- *Resonanzneutralisation*: Dabei tritt ein Elektron aus dem Valenzband des Festkörpers in ein unbesetztes Niveau des Ions über. Das Ion wird dadurch zu einem angeregten Atom, weil das Elektron eine zu hohe Energie für den Grundzustand hat. Die Abregung dieses Projektilatoms erfolgt normalerweise durch Auger-Abregung. Die Wahrscheinlichkeit für eine resonante Neutralisation ist für Materialien mit geringer Austrittsarbeit am höchsten.
- *Auger-Neutralisation*: Dabei tritt ein Elektron aus dem Valenzband des Festkörpers direkt in den tiefsten Zustand des Ions über. Die überschüssige Energie wird an ein zweites Elektron im Valenzband übertragen, das dann den Festkörper verlassen kann. Auger-Neutralisation tritt auf, wenn im Bereich des Leitungsbandes des Targetmaterials keine leeren Energieniveaus der Projektilionen vorhanden sind.
- *Quasiresonante Neutralisation*: Dabei tritt ein Elektron von einem niedrigeren Zustand des Festkörpers direkt in einen tiefen unbesetzten Zustand des Ions über. Dies ist möglich, weil die scharfen, stark lokalisierten Zustände des Festkörpers durch den Stoßprozess verschoben und verbreitert werden.

Ein Ion kann nicht nur an einen unmittelbaren Stoßpartner neutralisiert werden, sondern auch an benachbarten Atomen, an denen die Projektilionen ausreichend nahe vorbeikommen. Die Neutralisationswahrscheinlichkeit steigt mit der Eindringtiefe. Daher stammen die detektierten Ionen hauptsächlich aus der ersten Lage und ISS-Messungen sind somit äusserst oberflächensensitiv.

Die Auswertung von ISS-Spektren erfolgt im allgemeinen mit einer Quantifizierung durch Referenzspektren der Reinelemente. Die Zusammensetzung wird dann mit Hilfe von (2.4.5) bestimmt.

$$\frac{c_a}{c_b} = \frac{I_a S_b N_a}{I_b S_a N_b} \quad (2.4.5)$$

c_a	...	Konzentration von Element a
c_b	...	Konzentration von Element b
I_a	...	Zählrate des Elements a in der Legierung
I_b	...	Zählrate des Elements b in der Legierung
S_a	...	Zählrate des Elements a in der Standardprobe
S_b	...	Zählrate des Elements b in der Standardprobe
N_a	...	Flächendichte der Atome a auf der Standardprobe
N_b	...	Flächendichte der Atome b auf der Standardprobe

2.4.0.4 Experimentelle Aspekte

Als Analysator diente ein Halbkugelanalysator, der im FRR-Mode¹² mit einem Verzögerungsverhältnis von 3 betrieben wurde. Die Messungen wurden mit Helium- und Neonionen durchgeführt, wobei der Hintergrunddruck bei den beiden Gasen immer 9×10^{-8} mbar betrug. Der Emissionsstrom des Filaments war 1 mA und die Beschleunigungsspannung lag bei 1025 V.

¹²*Fixed Retarding Ratio-Mode*: Bei FRR wird das Verhältnis von Teilchenenergie zur Passenergie konstant gehalten.

2.5 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

XPS ist eine sehr vielseitige Oberflächenspektroskopiemethode und beruht auf dem äußeren Photoeffekt. Bestrahlt man eine Probe mit Röntgenstrahlen, werden Photoelektronen aus den inneren Schalen der Probe emittiert. Die Anzahl der Photoelektronen hängt von der Intensität der eingestrahnten Photonen ab.

Beim äußeren Photoeffekt wird ein Elektron, angeregt durch Elektronen oder Röntgenstrahlen, aus einer inneren Schale eines Atoms herausgeschlagen. Die kinetische Energie der Photoelektronen ergibt sich aus der Energieerhaltung gemäß (2.5.1). Dabei wird angenommen, dass sich die Energieniveaus der nicht emittierten Elektronen nicht ändern (*frozen orbital approximation*).

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (2.5.1)$$

E_{kin}	...	kinetische Energie des Photoelektrons
E_B	...	überwundene Bindungsenergie
$h\nu$...	Energie der eingestrahnten Photonen
Φ	...	Austrittsarbeit

Für eine genauere Betrachtung ist zu berücksichtigen, dass die Energieniveaus im *final state* nicht mehr die des neutralen Atoms, sondern die eines Ions sind.

Da die kinetische Energie der Photoelektronen abhängig von der Bindungsenergie und der Austrittsarbeit der Probe ist, treten bei XPS-Spektren elementspezifische Maxima auf. Mit deren Hilfe können Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe gemacht werden .

Für die XPS-Messungen im Rahmen der Diplomarbeit wurde als Photonenquelle eine Röntgenröhre mit einer wassergekühlten Mg-Anode¹³ verwendet. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 keV, bei einem Emissionsstrom von 15 mA und einem Filamentstrom von 4.2 A. Als Analysator diente ein Halbkugelanalysator, der im FAT-Mode¹⁴ mit einer Passenergie von 100 eV betrieben wurde.

¹³Energie der MgK $_{\alpha}$ -Linie=1253.6eV)

¹⁴*Fixed Analyser Transmission-Mode*: Bei FAT wird die Potenzialdifferenz zwischen den Kugelschalen des Analysators konstant gehalten und mit einer Verzögerungslinse der Teilchenstrahl variiert. Dadurch wird die Auflösung ΔE konstant gehalten.

3 Experimentelle Grundlagen

3.1 Die UHV-Anlage

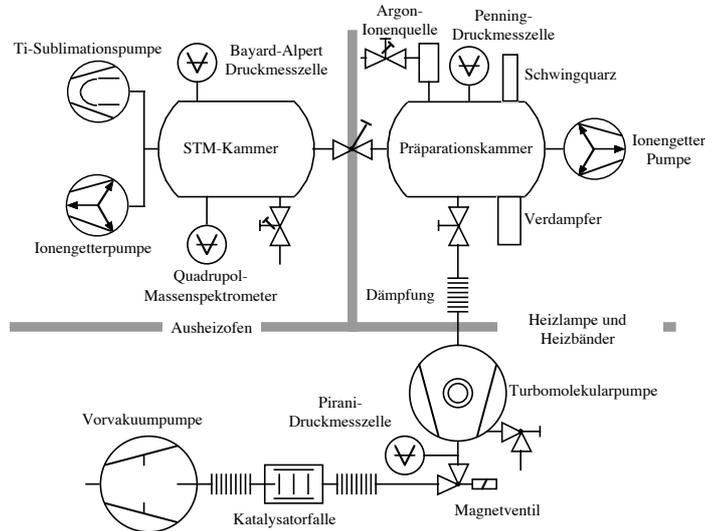


Abb. 3.1.1: Schema der UHV-Anlage

Die RT-STM¹⁵-Anlage (Abb.3.1.1) besteht aus zwei miteinander verbundenen, durch ein Ventil trennbaren UHV¹⁶-Kammern. Der Transfer zwischen der Hauptkammer und der Präparationskammer erfolgt mittels eines Magnetstabes. In der Präparationskammer befinden sich eine Ar⁺-Ionenquelle, mit deren Hilfe man die Probe zerstäuben (*sputtering*) kann und drei Verdampfer. Um die Aufdampfdicke messen zu können, ist eine Quarzmikrowaage eingebaut. Mit justierbaren Kontakten kann eine am Magnetstab befindliche Elektronenstrahlheizung mit Hochspannung versorgt werden. Das UHV wird durch eine Ionengetterpumpe, eine Turbomolekularpumpe und eine Drehschiebervorvakuumpumpe erzeugt. Zur Druckmessung steht eine Penning-Kaltkathoden-Messzelle für den UHV-Messbereich und eine Pirani-Messzelle für den Bereich von Atmosphärendruck bis 10⁻³ mbar zur Verfügung. In der Hauptkammer werden die STM-, AES-, LEED-, XPS- und ISS-Messungen durchgeführt. Das UHV wird durch eine Ionengetterpumpe und durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Titansublimationspumpe aufrechterhalten. Die Druckmessung erfolgt mittels einer Bayard-Alpert Messzelle. Zusätzlich ist ein Quadrupolmassenspektrometer angeschlossen, mit dem man die Restgaszusammensetzung überprüfen kann. Der Druck in der Kammer liegt im UHV-Bereich ($p \approx 10^{-10}$ mbar). Für temperaturabhängige AES-Messungen kann die Probe in der Hauptkammer am Manipulator geheizt werden. Durch Verschieben des Manipulatorstabes in x-, y- und z- Richtung und durch Drehen kann man die Probe in beliebige Messpositionen bringen.

¹⁵Room Temperature Scanning Tunneling Microscopy

¹⁶Ultra Hoch Vakuum

3.2 Probe

Die Rhodiumprobe ist ein scheibenförmiger Einkristall mit einem Durchmesser von 10 Millimetern und einer Höhe von zwei Millimetern. Die Probe ist mit einem Tantaldraht auf einem Molybdänprobenhalter befestigt.

3.3 Probenpräparation

3.3.1 Zerstäuben durch Ionenbeschuss (*Sputtering*)

Um gute Oberflächenmessungen durchführen zu können, ist es notwendig, die Probe von Adsorbaten und alten Aufdampfschichten zu säubern. Dies geschieht durch Beschuss der Probe mit 2keV-Ar⁺-Ionen. Zur Erzeugung der Ionen werden die von einer W-Heizkathode emittierten Elektronen beschleunigt und erzeugen in der Ar-gasgefüllten Präparationskammer durch Elektronenstoßionisation Ionen. Der Emissionsstrom betrug typischerweise 2 mA bei einem Heizkathodenstrom von ≈ 3 A. Der Basisdruck in der argongefüllten Kammer lag bei 8×10^{-6} mbar

3.3.2 Heizen der Probe (*Annealing*)

Durch das *sputtering* wird die Oberfläche rau und somit für STM-Messungen unbrauchbar. Es entstehen Defekte im Bereich der Eindringtiefe. Um diese auszuheilen, wird die Probe nach dem *sputtering* auf 800°C erhitzt. Zusätzlich führt das Erhitzen zur Desorption von schwach gebundenen Adatomen. Das Heizen erfolgt auf dem Magnetstab mit Hilfe einer Elektronenstrahlheizung. Die Einstellungen im Rahmen dieser Diplomarbeit waren für den Filamentstrom 1.7 A, für die Beschleunigungsspannung 900 V und für den Targetstrom 50 mA.

3.3.3 Kalibrierung des Verdampfers

Die Aufdampftrate wird mit einer Quarz-Mikrowaage gemessen. Dabei wird der wassergekühlte Schwingquarz an der Stelle positioniert, an der sich die Probe während des Aufdampfens befindet. Danach wird die Frequenzänderung beim Aufdampfen des Cers festgestellt und diese durch eine Schwingquarzelektronik in eine Schichtdicke, gemessen in Å (Angström), umgerechnet. Beim Ce/Rh-System entspricht eine Schichtdicke von 1 Å einer Bedeckung von 0.018 ML.

3.3.4 Präparation des Cers

Das benötigte Cer wird von einer Cerstange (99.9%) abgesägt. Um oxidische Verunreinigungen zu reduzieren, wird das Cerstück vor dem Einbau in den Verdampfer unter Argonatmosphäre in einer Hochfrequenzschmelzrinne geschmolzen. Dabei wird das Cer in eine Kupferrinne gelegt die sich im Inneren einer Induktionsspule befindet. An die Spule wurde hochfrequenter Wechselstrom angelegt, der Ströme in der Kupferrinne und dem Cer induziert. Das Cer beginnt über der Rinne zu schweben und erwärmt sich. Da Ceroxid eine viel höhere Schmelztemperatur und eine höhere Dichte hat als reines Cer hat, lagerte sich das Ceroxid am unteren Ende der Probe an. Nach dem Abkühlen wurde dieser Bereich abgefeilt. Diese Prozedur wurde mehrmals hintereinander durchgeführt. Vor dem Einbau in den Verdampfer wurde die gesamte Ceroberfläche nochmals gefeilt.

3.3.5 Aufdampfen von Cer

Zum Aufdampfen von Cer wird in einem UHV-Verdampfer Cer in einem Molybdäntiegel durch Elektronenbeschuss geheizt und dadurch verdampft. Dabei entstehen Ceratome und, im geringen Maß, Cerionen. Mittels einer ringförmigen Elektrode, die im Strahlengang des Verdampfungstrahls liegt, kann der Ionenfluss bestimmt werden. Um zu verhindern, dass die Ionen während des Aufdampfens die Probenoberfläche erreichen und diese zerstäuben, wird eine Gegenspannung zwischen der ringförmigen Elektrode und der Probe angelegt. Die Kühlung des Verdampfers erfolgt mit flüssigem Stickstoff.

Im Laufe der Messungen führten Ceroxidablagerungen am Filament zu einer verringerten Verdampferleistung. Um die Ablagerung zu verhindern wurde der Verdampfer vor den Messungen über Nacht bei geringem Emissionsstrom betrieben ($I_{em}=10\text{mA}$).

4 Wachstum

4.1 Nukleation und Wachstum

Bei der Herstellung von dünnen Schichten wird eine große Zahl verschiedener atomarer Prozesse durchlaufen, die zu unterschiedlichen Wachstumsmoden führen.

Um die Beschreibung der Vorgänge zu vereinfachen, kann man die atomare Struktur der Substratoberfläche und des angelagerten Materials vernachlässigen und das angelagerte Material als Tropfen, der mit einer glatten Oberfläche in Kontakt kommt, beschreiben. Aus diesem Modell ergeben sich drei unterschiedlichen Wachstumsmoden [23] (Abb.4.1.1).

- Beim 2D-Lagen-Wachstum (Frank van der Merwe-Wachstum) ist jede Lage geschlossen bevor die nächste Lage zu wachsen beginnt.
- Beim 3D-Insel-Wachstum (Volmer Weber-Wachstum) bilden sich keine geschlossenen Lagen.
- Beim Insel-Lagen-Wachstum (Stranski Krastanov-Wachstum) ist die Bildung von einer ersten geschlossenen Lage thermodynamisch günstiger. Danach ist jedoch der 3D-Modus energetisch günstiger.

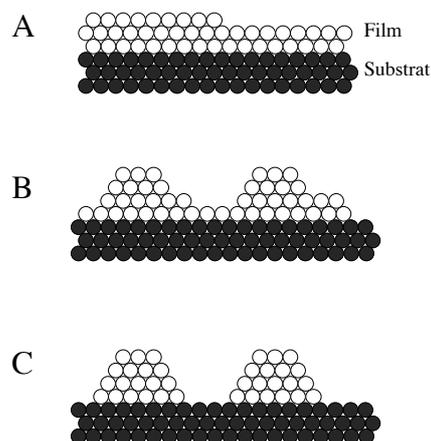


Abb. 4.1.1: Die drei unterschiedlichen Wachstumsmoden:

- A ... Lagenwachstum
- B ... Stranski-Krastanov Wachstum
- C ... Inselwachstum

Im Modell werden die auf der idealen Oberfläche gebildeten Inseln als Flüssigkeitstropfen mit der Oberflächenspannung γ_A angenommen. Wenn die Summe aus γ_A und der Grenzflächenenergie γ^* kleiner als die Oberflächenspannung des Substrats γ_S

ist, wird Lagenwachstum bevorzugt, d.h. jede Atomlage wird vollständig gefüllt, bevor sich die nächste anlagert. Für reines Lagenwachstum muß diese Bedingung für jede weitere Lage erfüllt sein, was streng gesehen nur dann gelten kann, wenn Substrat und angelagertes Material von der gleichen Atomsorte sind. Bei verschiedenen Materialien ist Lagenwachstum nur unter besonderen Bedingungen möglich. Ist die Summe aus γ_A und der Grenzflächenenergie γ^* größer als die Oberflächenenergie γ_S , wird Inselwachstum bevorzugt. Stranski-Krastanov-Wachstum kann dadurch erklärt werden, dass zuerst mit 2D-Wachstum eine oder wenige vollständige Lagen gebildet werden, danach jedoch 3D-Inselwachstum energetisch günstiger ist. Die Ursache hierfür ist eine Änderung von γ_A , γ_S oder γ^* bei zunehmender Bedeckung. Dies kann z.B. durch Spannungen im atomaren Gitter oder durch Änderung der Struktur des aufgedampften Films verursacht werden. Diese Beschreibung der Wachstumsmoden basiert auf thermodynamischen Eigenschaften des Substrat-Deposit Systems und gilt daher nur dann, wenn sich das Gesamtsystem im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

In den meisten Fällen findet Filmwachstum fern eines thermodynamischen Gleichgewichts statt und es liegt ein mehr oder weniger gemischter Wachstumsmodus statt. Mikroskopisch betrachtet kann man jedoch das Wachstum dünner Schichten als eine Serie von atomaren Prozessen beschreiben, die zum Teil nicht im Gleichgewicht sein müssen. Atome aus der Gasphase treffen auf der Oberfläche auf und werden adsorbiert. Dieser Vorgang kann durch die Aufdampfrate R (4.1.1) beschrieben werden.

$$R = \frac{Cp}{\sqrt{2\pi M k_B T}} \quad (4.1.1)$$

- C ... geometrischer Faktor der Verdampfer-Proben Anordnung
- p ... Dampfdruck des Gases
- M ... Molekulargewicht der Gasatome
- k_B ... Boltzmannkonstante
- T ... Temperatur der Quelle

Die adsorbierten Atome diffundieren über die Oberfläche und bilden ein zweidimensionales Gas, dessen Dichte mit der Menge an aufgedampftem Material zunimmt. Andererseits wird die Dichte durch Kollisionen mit anderen Adatomen und daraus folgender Nukleation von Clustern und durch Anlagerung an den Stufenkanten reduziert. Desorption von Adatomen, die sich bereits auf der Oberfläche befinden, kann für die meisten Metalloberflächen vernachlässigt werden. Diffusion von Atomen ins Substrat muß jedoch je nach Substrattemperatur berücksichtigt werden. Die Nukleation kann auf zwei Arten erfolgen. Bei Oberflächen mit hoher Stufen- oder Defektdichte kommt es zu heterogener Nukleation. Die Anlagerung von Adatomen geschieht in diesem Fall an Stufenkanten oder Gitterdefekten. Bei homogener Nukleation entstehen durch zufällige Stöße von Adatomen Adatom-Cluster. Diese bestehen aus wenigen Atomen und können sich wieder auflösen. Es gibt jedoch eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass sich weitere Atome anlagern

und so stabile Inseln wachsen. Da die Dissoziationsrate von der Clustergröße abhängt, existiert eine maximale Größe bei der die Cluster noch stabil sind. Diese sogenannte *kritische Keimgröße* ist eine Funktion der Desorptionsrate, der Substrattemperatur und der Bindungsenergie der Cluster.

4.2 Wachstum mit Kraterbildung

Kinetische Limitationen bewirken oft Inselformen und Wachstumsmoden, die stark von jenen im thermodynamischen Gleichgewicht abweichen, da mehrere Bewegungs- und Diffusionsfreiheitsgrade eingefroren werden. Dünne Schichten, die unter solchen Bedingungen aufgedampft werden, weisen oft eine hohe Defektdichte auf. Im allgemeinen können diese Defekt durch Heizen ausgeheilt werden und somit geordnete, defektfreie Schichten erzeugt werden. In manchen Systemen führt das Heizen jedoch zu überraschenden Ergebnissen. Die Oberfläche glättet sich zwar, aber gleichzeitig kommt es zur Bildung von Kratern (*pinholes*), die bis tief ins Substrat reichen. Über diese Krater diffundiert ein Teil des Substrats an die Oberfläche und es kommt zur Ausbildung einer Substrat/Deposit/Substrat-Sandwichstruktur.

Beim System Fe/Cu(100) führt das Heizen zur Bildung eines Cu/Fe/Cu(100)-Sandwiches mit *pinholes*. Die Größe und Dichte der *pinholes* ist dabei abhängig von der Dicke des aufgedampften Eisens. In Tab.4.2.1 sind die Daten von [24] zusammengefasst. Die Verringerung der Kraterdichte geht bis zu einer Bedeckung von 4ML Fe einher mit einer Vergrößerung der *pinholes*, sodass insgesamt dieselbe Menge Kupfer diffundiert. In diesem Bereich ist die Diffusion von Kupfer an die Oberfläche energetisch günstiger. Danach ist ein Minimum in der Freien Oberflächenenergie erreicht und andere Prozesse werden energetisch günstiger.

Bedeckung [ML]	Kraterdichte [μm^{-2}]	mittlere Kratergröße [nm ²]	mittlere Kratertiefe [nm]
0.3			
2.5	1328	127	0.8
3	164	375	2.1
4	38	515	4
5	7	42	1.8

Tab. 4.2.1: Pinholes bei Fe/Cu(100)

Im System Co/Cu(100) bilden sich durch Heizen einige Nanometer tiefe Krater mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 100 Å [25]. Die Zusammensetzung der obersten Lagen verändert sich maßgeblich. Das AES-Signal des Substrats steigt während dem Heizen bis zu einem Sättigungssignal an, wobei das niederenergetischere Kupfersignal bei 60eV

viermal stärker ansteigt als das Signal bei 920eV. Daraus folgt, dass sich beim System Co/Cu(100) durch Diffusion des Kupfersubstrats auf die oberste Lage des Kobaltadsorbats *pinholes* bilden, die bis tief in das Substrat reichen. Die Diffusion erfolgt entlang der Kraterwände. Die Kanten der entstehenden Krater liegen entlang niedrig indizierter Richtungen des Kristalls. Die Wände der Krater sind meist niedrig indizierte Flächen mit kleiner Oberflächenenergie.

Der treibende Mechanismus für die Diffusion des Substrats ist in beiden Systemen eine Verringerung der Oberflächenenergie durch die Diffusion des Substrats an die Oberfläche. Bei den Systemen Co/Cu(100) und Fe/Cu(100) ist die freie Oberflächenenergie des Substrats kleiner, als die des Films. Außerdem ist die Mobilität der Substratome wesentlich höher als die Mobilität der Atome des Films. Daher ist 3D-Wachstum kinetisch limitiert und Diffusion von Substratsatomen leichter möglich.

5 Rhodium und Cer

5.1 Die (111)-Oberfläche der kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur

Die kubisch flächenzentrierte¹⁷ Kristallstruktur hat die Form eines Würfels mit Atomen an allen Eckpunkten und in allen Flächenzentren.

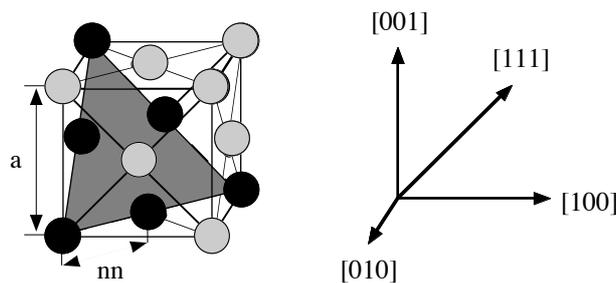


Abb. 5.1.1: Kubisch flächenzentrierte Einheitszelle (fcc), a bezeichnet die Gitterkonstante, nn bezeichnet den Nächste Nachbarn Abstand, die graue Ebene zeigt die (111)-Oberfläche

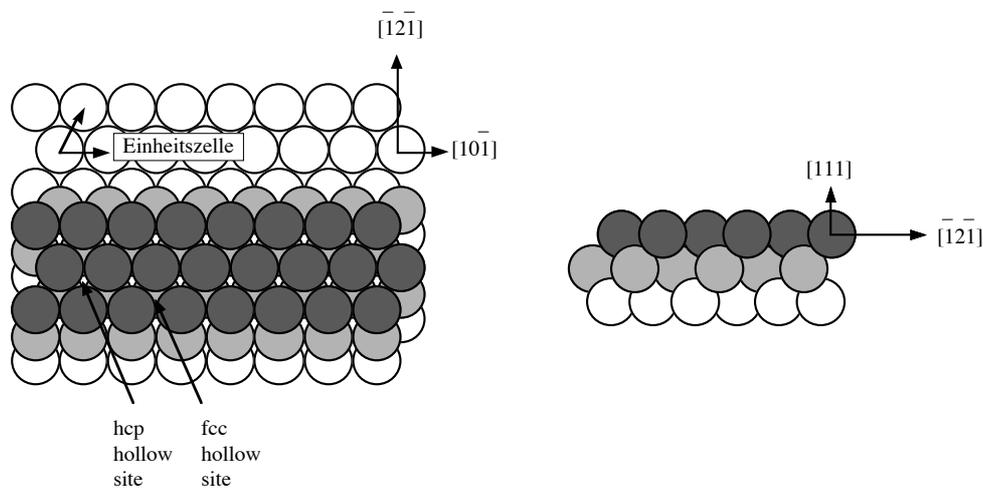


Abb. 5.1.2: fcc(111)-Oberfläche (Draufsicht und Seitenansicht)

Wird diese Einheitszelle in $[111]$ -Richtung geschnitten, ergeben sich Lagen mit einer hexagonalen Struktur, deren Atomabstand der Nächste Nachbarn Abstand (nn) ist. Die Stapelfolge der fcc-(111)-Oberfläche in $[111]$ -Richtung (Abb.5.1.2) ist ABCA..., d.h. erst die vierte Schicht ist wieder identisch mit der ersten. Das hat zur Folge, daß die Symmetrie der Oberfläche nur dreizählig und nicht sechszählig ist. Das nächste Atom unterhalb eines Muldenplatzes gehört abwechselnd zur zweiten oder zur dritten Schicht. Daraus ergeben

¹⁷face centered cubic, fcc

sich zwei verschiedene Arten von dreizähligen Muldenplätzen (*3-fold hollow sites*), wobei Muldenplätze mit einem darunterliegenden Atom der dritten Lage als fcc Muldenplätze (*fcc hollow sites*) und mit einem darunterliegenden Atom der zweiten Lage als hcp¹⁸ Muldenplätze (*hcp hollow sites*) bezeichnet werden (Abb.5.1.2). Die Brückenpositionen zwischen zwei Atomen der Oberfläche werden *bridge position* genannt. Liegt ein Atom direkt über einem Atom der obersten Lage wird es als *on top position* bezeichnet.

Der Abstand zwischen (111)-Ebenen eines fcc-Kristalls ergibt sich aus

$$d(111) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (5.1.1)$$

Der Reihenabstand zwischen den Atomreihen der (111)-Oberfläche wird mit

$$d_R(111) = \frac{\sqrt{3}a}{2\sqrt{2}} \quad (5.1.2)$$

berechnet.

5.2 Rhodium

Rhodium kristallisiert im kubisch flächenzentriertem Gitter mit einer Gitterkonstanten a von 3.8 Å. Die (111)-Oberfläche hat einen NN-Abstand von 2.69 Å. Der Lagenabstand ist 2.2 Å und der Reihenabstand 2.32 Å.

Die Elektronenkonfiguration von Rhodium ist $[Kr]4d^85s^1$.

5.3 Cer

Im Druck Temperatur Phasendiagramm von Cer ergeben sich fünf verschiedene feste Phasen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften. Bei Raumtemperatur ist γ -Cer stabil. γ -Cer ist, wie Rhodium, kubisch flächenzentriert. Die Gitterkonstante von γ -Cer beträgt 5.1 Å und ist damit um 35% größer als die von Rhodium. nn von γ -Cer beträgt 3.6 Å und der Lagenabstand 2.9 Å. Die Grundelektronenkonfiguration von dreiwertigen γ -Cer ist $[Xe]4f^15d^16s^2$. Die Energie der 4f-Zustände liegt nur geringfügig unter der Energie der Valenzelektronen. Daher reichen kleine Energien aus, um die Besetzung des Valenzbands und damit die Valenz¹⁹ des Atoms zu ändern.

¹⁸*hexagonal close packed*

¹⁹Für die Wertigkeit von Seltenen Erden gilt folgende Konvention: Die Valenz ist die Zahl der Elektronen in den (5d6s)-Zustände pro Atom. Bei Cer hängt die Wertigkeit z mit der Besetzungszahl der f-Zustände n_f über die Relation $z = 4 - n_f$ zusammen [4].

Durch Hybridisierung der 4f-Zustände mit dem Valenzband ergibt sich eine Elektronenkonfiguration von $[Xe]4f^0(5d6s)^4$. Ein vollständiger Übergang von dreiwertigem auf vierwertiges Cer ist energetisch unmöglich. Bei hohem Druck oder tiefen Temperaturen bildet sich jedoch eine Mischphase, die als α -Cer bezeichnet wird²⁰. α -Cer hat eine Wertigkeit von 3.25 und eine mittlere Besetzungszahl der 4f-Zustände von 0.75 [4]. Trotzdem wird α -Cer im allgemeinen als vierwertig bezeichnet.

Die Hybridisierung der 4f-Zustände mit den Valenzzuständen führt zu einer Delokalisierung der Elektronenzustände und zu gänzlich veränderten physikalischen Eigenschaften. Beim Übergang von dreiwertigem, magnetischen γ - zu vierwertigem, nichtmagnetischem α -Cer kommt es zu keiner Änderung der Kristallsymmetrie. Der Phasenübergang bewirkt jedoch eine drastischen Reduktion des Gitterparameters der fcc-Einheitszelle von 5.1 Å auf 4.79 Å [26, 27].

5.4 Cer/Rhodium-Verbindungen

Für das Cer Rhodium System existieren laut Phasendiagramm sieben verschiedene stabile intermetallische Verbindungen und unter 400°C keine Löslichkeit von Cer im Rhodium.

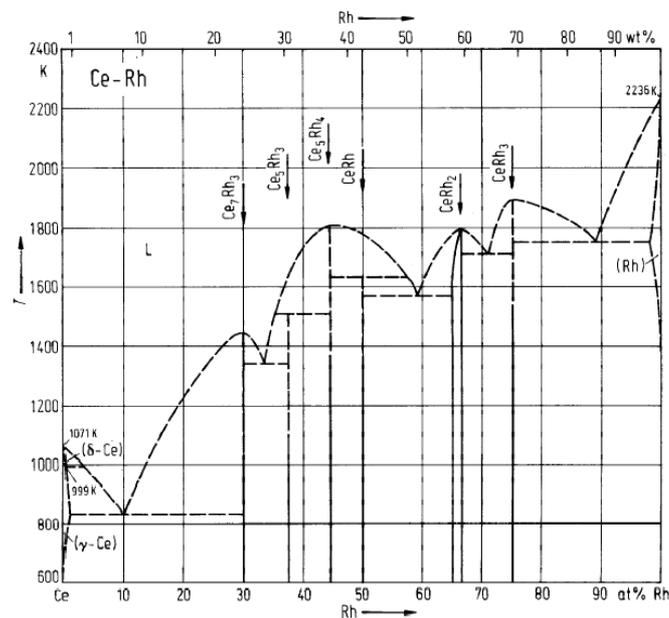


Abb. 5.4.1: Ce/Rh Phasendiagramm [28]

Die Symmetrien und Abmessungen der Einheitszellen [29] der sieben Verbindungen sind in Tab.5.4.1 zusammengefaßt. In Abb. 5.4.2 sind die Einheitszellen dargestellt.

²⁰Bei Raumtemperatur kommt es zu einem direkten Übergang von γ - auf α -Cer bei 7 kbar. Bei Atmosphärendruck erfolgt der Übergang von γ -Cer auf ein intermediäres β -Cer und bei -177°C auf α -Cer.

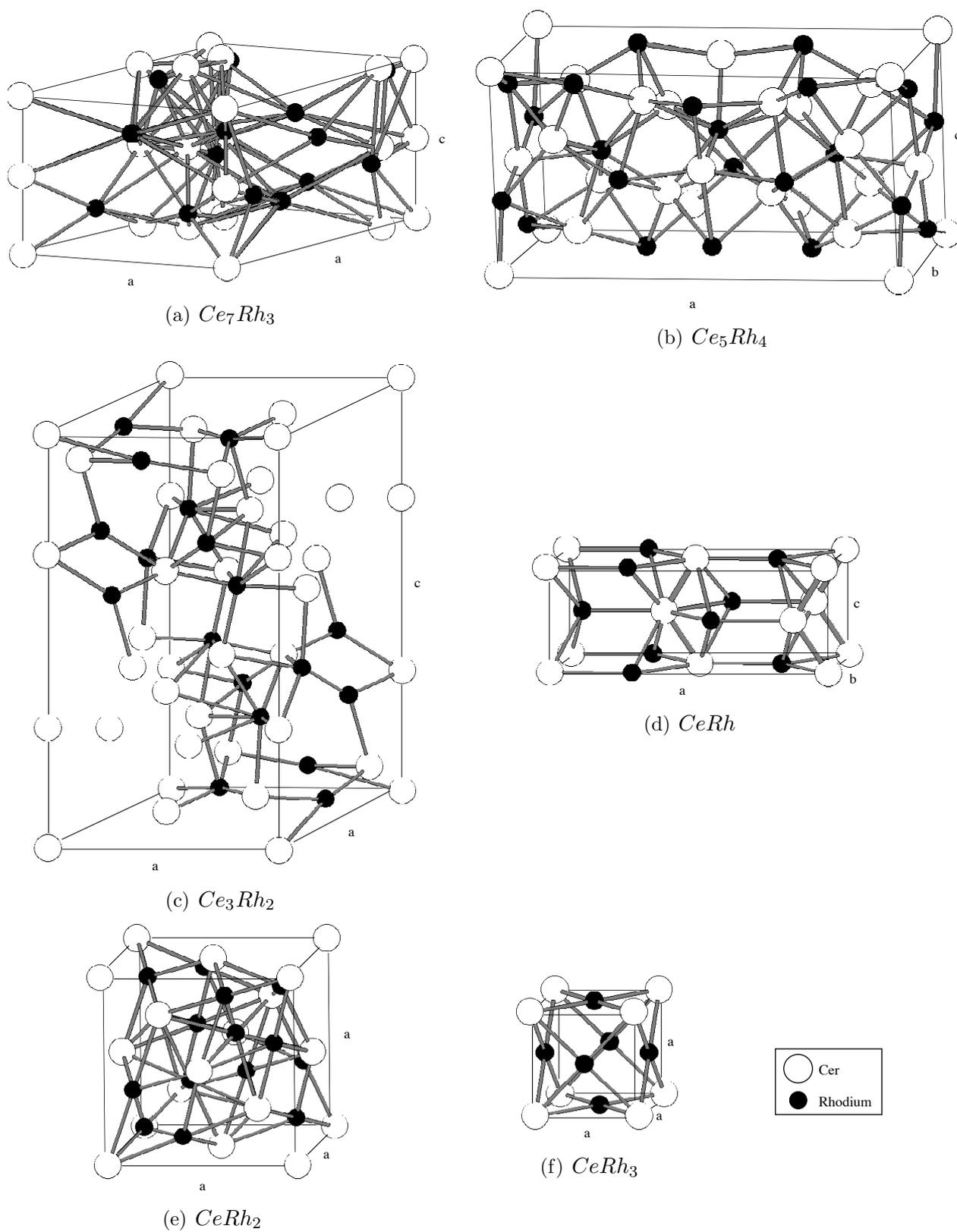


Abb. 5.4.2: Kristallstrukturen der intermetallischen Phasen von Cer und Rhodium

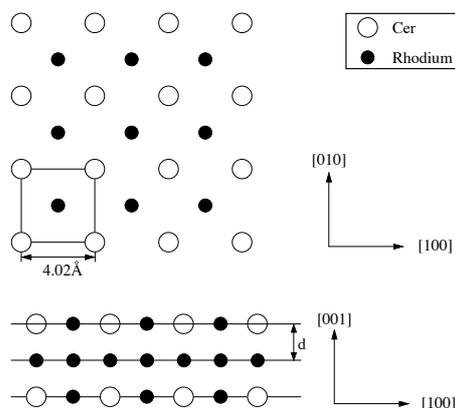
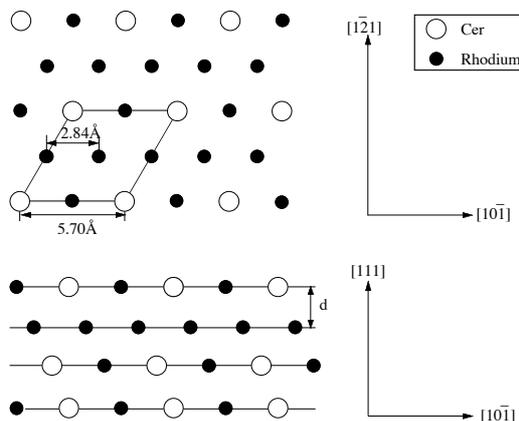
Verbindung	Kristallstruktur	Parameter der Einheitszelle [Å]	$\Delta H_{273K}^{\text{exp}}$ [kJ/mol]	$\Delta H_{0K}^{\text{calc}}$ [kJ/mol]
CeRh ₃	kubisch Cu ₃ Au-Typ	a=4,02	-55.2	-61
CeRh ₂	kubisch Mg Cu ₂ -Typ	a=7,54	-66.5	-75
CeRh	orthorombisch BCr-Typ	a=3,85 b=10,99 c=4,15		-78
Ce ₅ Rh ₄	orthorombisch Ge ₄ Sm ₅ -Typ	a=7,43 b=14,86 c=7,60	-70.5	-71
Ce ₃ Rh ₂	hexagonal Er ₃ Ni ₂ -Typ	a=8,84 c=16,76		
Ce ₅ Rh ₃	kubisch Hochtemperaturphase	a=15,85		
Ce ₇ Rh ₃	hexagonal Fe ₃ Th ₇ -Typ	a=10,00 c=6,36		

Tab. 5.4.1: Parameter der Kristallstrukturen der intermetallischen Phasen von Cer und Rhodium

Zusätzlich sind in Tab.5.4.1 die berechneten²¹ [30] und gemessenen [31] Bildungsenthalpien für einige Verbindungen angeführt. Diese sind in allen Fällen stark negativ, was bedeutet, dass die Bildung dieser Verbindungen zu einem energetisch günstigeren Zustand führt. In den einzelnen Verbindungen weist Cer eine Mischwertigkeit auf, die je nach Stärke der Hybridisierung zwischen den 4f-Zuständen mit dem Valenzband einen γ -Cer oder α -Cer Charakter hat. Der Grad an Hybridisierung kann aus dem XPS-Spektrum herausgelesen werden. Cerreiche Verbindungen zeigen im XPS-Spektrum einen dominanten f¹-Peak und nur geringe f⁰- und f²-Intensitäten. Sie sind somit schwach hybridisierte Systeme [32]. Rhodiumreiche Verbindungen sind stärker hybridisiert und zeigen deutliche f⁰- und f²-Maxima.

Besonders relevant für das untersuchte System Ce/Rh(111) erscheinen die (001)- und (111)-Ebene von CeRh₃. Bei einem Schnitt der CeRh₃-Einheitszelle in [001]-Richtung ergibt sich eine Folge aus Cer Rhodium Mischschichten und reinen Rhodiumschichten, die jeweils eine quadratische Einheitszelle mit $a_{(001)}=4.02 \text{ \AA}$ aufweisen. In Abb.5.4.3 ist die (001)-Ebene dargestellt. Der Abstand d zwischen den Lagen ist 2.01 \AA . Wird CeRh₃ in [111]-Richtung geschnitten ergibt sich eine hexagonale Struktur mit $a_{(111)}=5.7 \text{ \AA}$. In Abb.5.4.4 ist die (111)-Ebene dargestellt. Der Abstand d zwischen den Lagen ist 2.32 \AA .

²¹Die Berechnungen der Bildungsenthalpien stimmen nur grössenordnungsmäßig. Es werden lediglich die Nicht-Symmetrie der Bildungsenthalpie in Abhängigkeit von den Elementquotienten der betrachteten binären Systeme und das Vorzeichen der Bildungsenthalpie sehr gut angenähert

Abb. 5.4.3: $CeRh_3$ (001)-Ebene (Draufsicht und Seitenansicht)Abb. 5.4.4: $CeRh_3$ (111)-Ebene (Draufsicht und Seitenansicht)

5.5 Ceroxide

Auf Grund der hohen Affinität des Cers zu Sauerstoff traten beim Aufdampfen von Cer auf den Rhodium (111)-Kristall immer wieder Oxidstrukturen auf. Die beiden möglichen Ceroxide sind das vierwertige CeO_2 und das dreiwertige Ce_2O_3 . CeO_2 kristallisiert in einer Fluoritstruktur mit $a=5.41 \text{ \AA}$, Ce_2O_3 in einer hexagonalen Struktur mit $a=3.89 \text{ \AA}$ und $c=6.06 \text{ \AA}$ [29]. Die dichtgepackten Ebenen der beiden Oxide sind somit die (111)-Ebene bei CeO_2 und die (0001)-Ebene bei Ce_2O_3 . Diese beiden Ebenen sind sich sehr ähnlich und unterscheiden sich nur geringfügig in ihren Oberflächengitterkonstanten ($a_{CeO_2}=3.83 \text{ \AA}$, $a_{Ce_2O_3}=3.89 \text{ \AA}$) und den Lagenabständen. Deshalb sind sie in STM- und LEED-Messungen nicht zu unterscheiden. Durch XPS-Messungen können die beiden Oxide wegen unterschiedlicher Positionen und Zahl der Maxima im XPS-Spektrum klassifiziert werden.

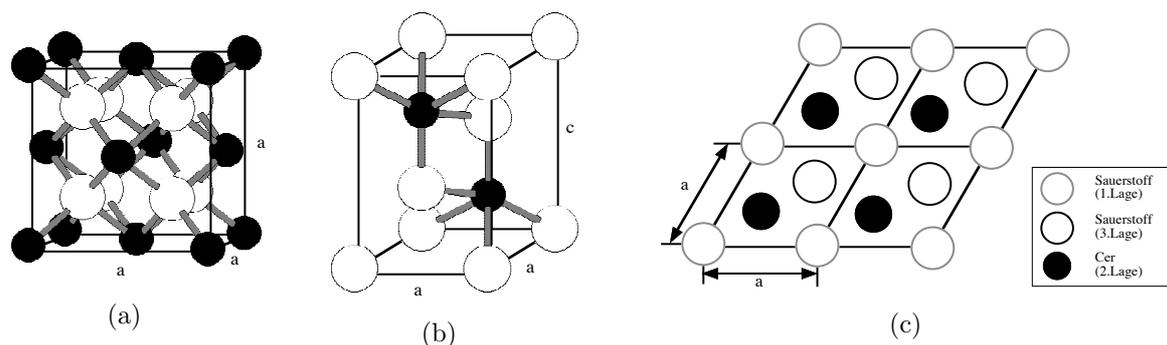


Abb. 5.5.1: (a) Die Einheitszelle von CeO_2

(b) Die Einheitszelle von Ce_2O_3

(c) Die (111)-Ebene von CeO_2 ($a=3.86\text{\AA}$) bzw. die (0001)-Ebene von Ce_2O_3 ($a=3.89\text{\AA}$)

5.6 Das Cer 3d-XPS-Spektrum

Unter Berücksichtigung der *frozen orbital approximation* ist das XPS-Spektrum ein Bild der Zustandsdichte. Diese Näherung geht davon aus, dass alle übrigen Elektronen des Atoms nicht auf die Anregung eines Photoelektrons und die dadurch entstehende veränderte Ladungsverteilung reagieren. Die Orbitale bleiben dabei in ihrem Grundzustand eingefroren. Für Cer und Cerverbindungen ist diese einfache Näherung unzureichend, da die Wechselwirkung zwischen dem generierten Loch im Rumpfniveau (*core hole*), den Valenzbandelektronen und den stark lokalisierten f-Zuständen nicht vernachlässigt werden kann. Wird durch Photoemission ein *core hole* erzeugt, ergibt sich ein anziehendes Coulombpotenzial, das durch das Valenzband des Cers bzw. der Cerverbindung elektrostatisch abgeschirmt wird. Die stark lokalisierten 4f-Zustände werden durch das entstandene Potential angezogen. Die Relaxation der 4f-Ladungsverteilung erfolgt durch Hybridisierung der 4f Zustände mit den Valenzbandelektronen [33,34]. Die Elektronen des Valenzbandes beginnen die 4f Zustände zu besetzen, wobei der energetisch günstigste Endzustand zur Abschirmung eines einzelnen *core hole* zwei besetzte 4f-Zustände sind [35]. In Abhängigkeit von der Besetzungszahl der 4f Zustände ergeben sich somit mehrere unterschiedliche Endzustände [33,34].

Für Cerverbindungen, bei denen Cer dreiwertig²² ist, ergeben sich zwei Endzustände f^1 und f^2 . Dabei steht f^1 für einen Endzustand mit einem Elektron im 4f Zustand und f^2 einen Endzustand mit zwei Elektronen in 4f Zuständen. Unter Berücksichtigung der möglichen Spin-Bahn-Kopplungen ergeben sich insgesamt 4 Maxima im Cer 3d-XPS-Spektrum für dreiwertiges Cer.

²²Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^1(5d6s)^3$, die drei Elektronen des (5d6s) Orbitals werden zur Bindung verwendet

Bei vierwertigem²³ Cer befindet sich im Grundzustand kein Elektron mehr im 4f Zustand. Daher können drei verschiedene Endzustände (f^0 , f^1 und f^2) auftreten. Die möglichen Spin-Bahn-Kopplungen ergeben dann sechs mögliche Endzustände.

Die Maxima im Cer 3d-XPS lassen somit Rückschlüsse auf die Valenz des Cers in einer Verbindung, über das f^0 Signal, und auf die Stärke der Hybridisierung zwischen den Ceratomen und dem Verbindungspartner, über das f^2 Signal, zu [33, 34, 36]. Da sich die Maxima der *final states* im Spektrum teilweise überlagern, kann man nicht direkt von den Intensitäten der einzelnen XPS-Maxima auf die genaue Konfiguration des Cers schließen. Für eine qualitative Analyse können die relativen Intensitäten jedoch herangezogen werden. Wegen der unterschiedlichen Bindungsenergien der Anfangszustände für unterschiedliche Verbindungen ergeben sich unterschiedliche Energien der XPS-Maxima, d.h. es kommt zu einer *chemical shift*, mit der Verbindungen unterschieden werden können [37].

Für die Interpretation der XPS-Messungen im Rahmen dieser Diplomarbeit sind die Cer 3d-XPS-Spektren von CeO_2 , Ce_2O_3 und CeRh_3 von großer Wichtigkeit. In der Cer-Rhodium Verbindung CeRh_3 ist Cer vierwertig. Das Cer 3d-XPS hat daher sechs Maxima. In Abb.5.6.1(a) sind zwei Spektren der Verbindung, aufgenommen mit Al-K_α ²⁴- und oberflächensensitiveren Mg-K_α ²⁵- Strahlen, dargestellt. CeO_2 weist als vierwertige Cerverbindung, sechs und das dreiwertige Ce_2O_3 nur vier Maxima auf. In Abb.5.6.1(b) sind die XPS-Spektren der beiden Oxidationsstufen dargestellt.

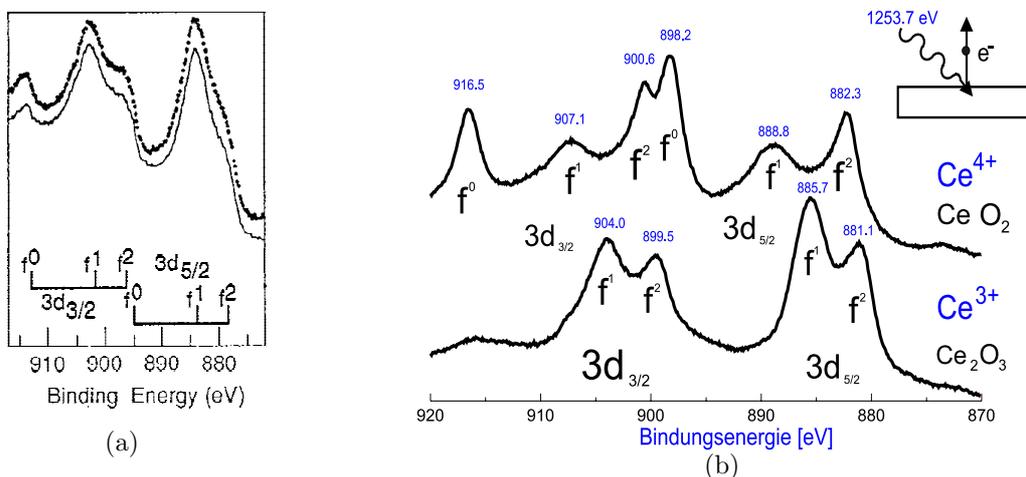


Abb. 5.6.1: (a) XPS-Spektren von CeRh_3 [32]. Das obere Spektrum wurde mit Al-K_α und das untere mit Mg-K_α Strahlen aufgenommen

(b) XPS-Spektren von CeO_2 und Ce_2O_3 [38]

²³Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^0(5d6s)^4$ die vier Elektronen des (5d6s) Orbitals werden zur Bindung verwendet

²⁴ $E_{\text{Al-K}_\alpha} = 1486.7 \text{ eV}$

²⁵ $E_{\text{Mg-K}_\alpha} = 1253.6 \text{ eV}$

Die Energien der XPS Maxima für Ceroxidfilme auf Rh(111) und für CeRh_3 [32] sind in Tab.5.6.1 angeführt. Die XPS Maxima von CeRh_3 liegen bei geringeren Bindungsenergien als die oxidischen Signale. Da das $f_{3d_{3/2}}^0$ Signal ein einfaches, isoliertes Maximum ist, kann eine Energieverschiebung dieses Signal am leichtesten verfolgt werden. Bei den vierwertigen Spektren von CeRh_3 und CeO_2 unterscheiden sich die $f_{3d_{3/2}}^0$ Signale um 2 eV.

XPS-Signal	Bindungsenergie [eV]
CeO_2	
$f_{3d_{3/2}}^0$	916.5
$f_{3d_{3/2}}^1$	907.1
$f_{3d_{3/2}}^2$	900.6
$f_{3d_{5/2}}^0$	898.2
$f_{3d_{5/2}}^1$	888.8
$f_{3d_{5/2}}^2$	882.3
Ce_2O_3	
$f_{3d_{3/2}}^1$	904.0
$f_{3d_{3/2}}^2$	899.5
$f_{3d_{5/2}}^1$	885.7
$f_{3d_{5/2}}^2$	881.1
CeRh_3	
$f_{3d_{3/2}}^0$	914.2
$f_{3d_{3/2}}^1$	903.6
$f_{3d_{3/2}}^2$	895.7
$f_{3d_{5/2}}^0$	894.2
$f_{3d_{5/2}}^1$	884.2
$f_{3d_{5/2}}^2$	878.6

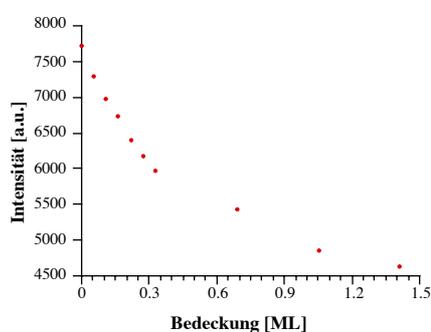
Tab. 5.6.1: Bindungsenergien der Cer 3d XPS-Maxima für CeO_2 , Ce_2O_3 [38, 39] und CeRh_3 [32]

6 Meßergebnisse

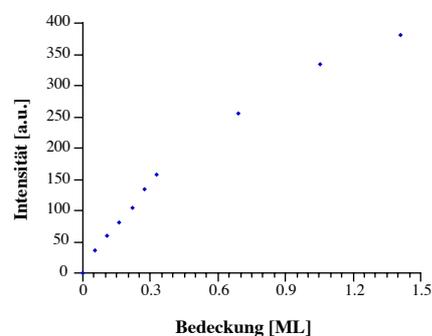
6.1 Bestimmung des Wachstum von ungeheizten Cerschichten mittels AES und STM

Zum Studium des Wachstums von Cer auf Rhodium(111) wurden bedeckungsabhängige AES-Messungen durchgeführt. Die Bedeckung wurde schrittweise erhöht und nach jeder Deposition eine AES-Spektrum aufgenommen. Zwischen den unterschiedlichen Bedeckungen wurde der Rhodiumkristall nicht gesputtert. Die Aufdampftrate betrug 0.3 ML/min.

Da sich die Meßreihen über mehrere Stunden erstreckten, kam es zu Schwankungen des AES Primärelektronenstroms. Um diese Unterschiede im Untergrund und Peakintensitäten auszugleichen wurden die Spektren auf die Intensität einer Messung am reinem Rhodiumkristall²⁶ normiert. Dazu wurde die Intensität der Spektren bei 689.9 eV abgelesen und das Verhältnis zwischen den Intensitäten des Spektrums und der Referenzmessung gebildet. Danach wurden bei den differenzierten Spektren die Intensitäten der Signale bei 301 eV, für Rhodium, und bei 664 eV, für Cer, ausgelesen. Diese Meßwerte wurden zuletzt mit dem Normierungsfaktor multipliziert.



(a) APPH des Rhodiumsignal bei 301 eV



(b) APPH des Cersignals bei 664 eV

Abb. 6.1.1: Bedeckungsabhängige AES Messungen von ungeheizten Cerschichten bis zu einer Bedeckung von 1.5 ML

Im Bereich bis zu 0.4 ML zeigt das Rhodiumsignal einen linearen Abfall und das Cersignal einen linearen Anstieg. Dieses Verhalten impliziert das Wachstum einer Lage in diesem Bereich. Da das AES-Signal in diesem Bereich proportional zur aufgedampften Cermenge ist, kann AES zur Bestimmung der Bedeckung verwendet werden. Eine Cermenge von 0.1 ML entspricht in diesem Bereich einem Verhältnis der APPH des Cersignals bei 664 eV zur APPH des Rhodiumsignals bei 301 eV von 0.73 %.

²⁶Messung au010316.001

Zwischen 0.4 ML und 4 ML setzen sich die Tendenzen in den Signalen fort. Der Anstieg bzw. Abfall ist jedoch schwächer und es zeigt sich kein lineares Verhalten. Das APPH Verhältnis des Cersignals zum Rhodiumsignal hat bis zu einer Bedeckung von 1 ML denselben linearen Zusammenhang mit der Bedeckung wie bei den Bedeckungen bis zu 0.4 ML (Abb.6.1.2).

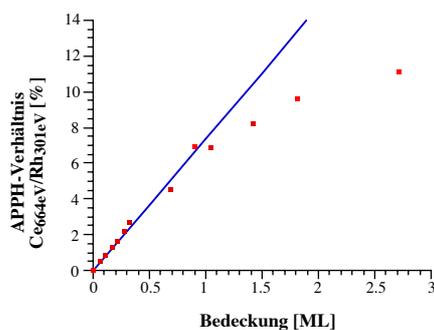
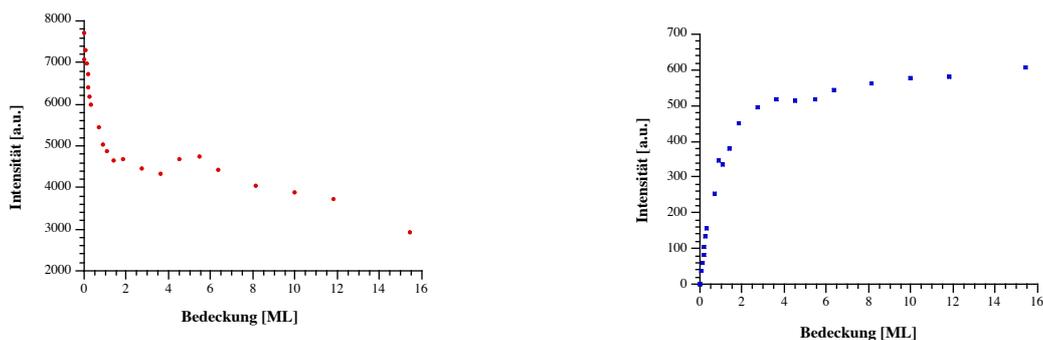


Abb. 6.1.2: Verhältnis der APPH des Cersignal bei 664 eV zur APPH des Rhodiumsignal bei 301 eV von ungeheizten Cerschichten bis zu einer Bedeckung von 3 ML. Bis zu einer Cerbdeckung von einer Monolage zeigt das Verhältnis ein lineares Verhalten und liegt auf der eingezeichneten Gerade mit einer Steigung von 7.3 %/ML

Auf STM-Bildern bei einer Bedeckung von 1 ML erkennt man eine rauhe Oberfläche mit 5 Å tiefen *pinholes* (Abb.6.6.1). Rhodium diffundiert über diese *pinholes* und es kommt zur Durchmischung von Cer und Rhodium.



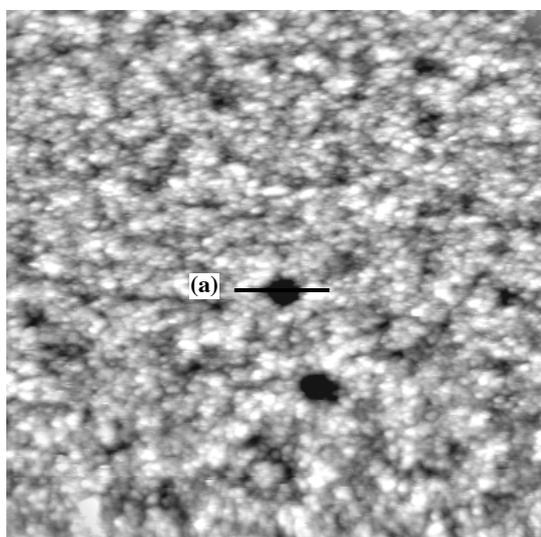
(a) APPH des Rhodiumsignal bei 301 eV

(b) APPH des Cersignal bei 664 eV

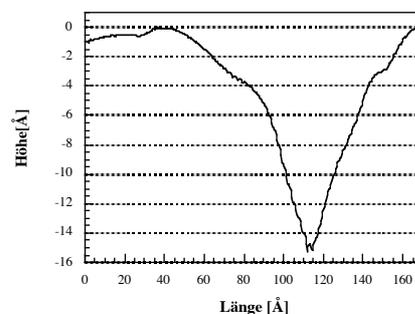
Abb. 6.1.3: Bedeckungsabhängige AES Messungen von ungeheizten Cerschichten bis zu einer Dicke von 16 ML

Bei 4 ML kehren sich beide Signale um. Während das Rhodiumsignal ansteigt, fällt das Cersignal ab. Der Anstieg des Rhodiumsignals kann auf das Aufbrechen der *pinholes* zurückgeführt werden. Abb.6.1.4 zeigt ein STM-Bild bei einer Bedeckung von 3.3 ML. Die *pinholes* sind grösser und tiefer. Bei den AES-Messungen, die mit einer Aufdampftrate von 0.3 ML/min durchgeführt wurden, brechen die *pinholes* bei 4 ML auf. Die Cerschicht

für das STM-Bild wurde mit einer Rate von 0.1 ML/min aufgedampft. Die geringere Aufdampfgeschwindigkeit führt zu einer früheren Bildung der Krater.



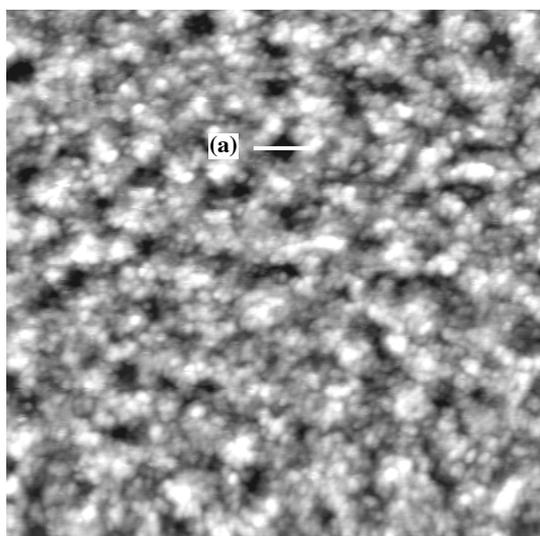
Nr.2807; 1000Åx1000Å; -1V, 0.7nA



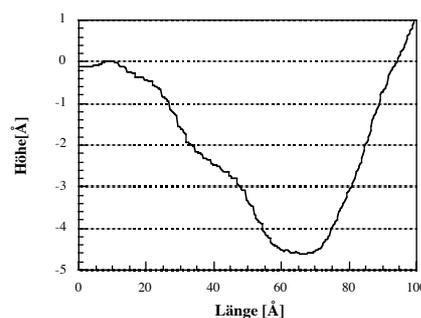
(a) Schnitt über ein pinhole

Abb. 6.1.4: STM-Bild einer ungeheizten, 3.3 ML dicken Cerschiicht

Ab 5.5 ML fällt das Rhodiumsignal wieder ab und das Cersignal zeigt einen leichten Anstieg (Abb.6.1.3). Auf STM-Bildern (Abb.6.1.5) sind nur mehr 5 Å tiefe Krater erkennbar, d.h. die *pinholes* füllen sich wieder auf. Da das Rhodiumsignal nur sehr langsam abnimmt, dürfte es zusätzlich zur Bildung von Cerinseln kommen.



Nr.2820; 1000Åx1000Å; -1V, 0.7nA



(a) Schnitt über ein pinhole

Abb. 6.1.5: STM-Bild einer ungeheizten, 8 ML dicken Cerschiicht

Ab 12 ML ändern sich die APPH der beiden AES-Signale nur mehr geringfügig und bei 65 ML ist das Rhodiumsignal erst auf ein Zwanzigstel der Intensität des reinen Rhodiumkristalls abgefallen (Abb.6.1.6). Dieses Verhalten impliziert reines Inselwachstum

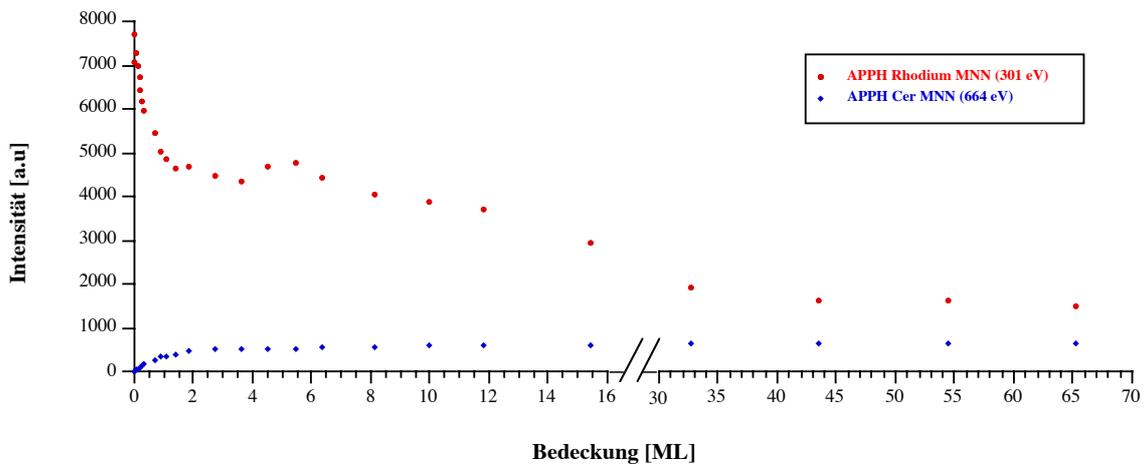
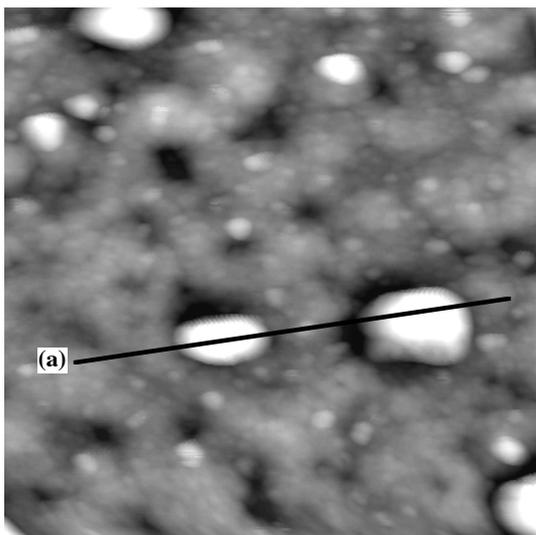
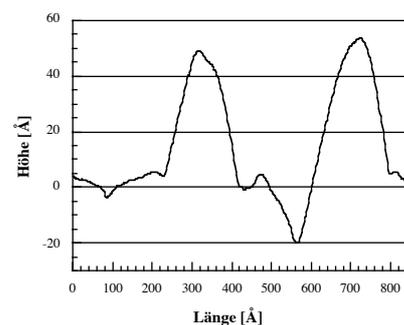


Abb. 6.1.6: APPH des Rhodiumsignals bei 301 eV und des Cersignals bei 664 eV für bedeckungsabhängige AES-Messungen von ungeheizten Cersichten bis zu einer Dicke von 65 ML

für Bedeckungen über 12 ML. Auf STM-Bildern bei einer 65 ML dicken Cersicht (Abb.6.1.7) sieht man eine raue Oberfläche mit bis zu 60 Å hohen Inseln. Diese Inseln dürften aus reinem Cer bestehen. Die Inseln bedecken nur etwa 2% der abgebildeten Oberfläche, und binden nur ca. 0.25 ML des aufgedampften Cer. Das restliche Cer dürfte größere Inseln bilden, die im Rahmen dieser Diplomarbeit nicht gemessen wurden. Die raue Oberfläche in Abb.6.1.7 dürfte eine Cer-Rhodium Mischschicht sein, aus der das verbleibende AES-Rhodiumsignal stammt.



Nr.2835; 1000Åx1000Å; -1V, 0.7nA



(a) Schnitt über ein pinhole

Abb. 6.1.7: STM-Bild bei einer ungeheizten, 65 ML dicken Cersicht

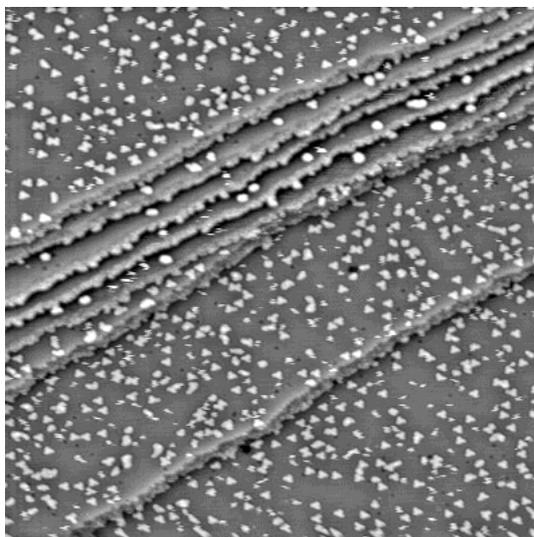
6.2 STM- und LEED-Messungen für Bedeckungen im Submonolagenbereich

Aus bedeckungsabhängigen AES-Messungen (Kap.6.1) folgt ein Schichtwachstum im Submonolagenbereich. Um das Wachstum von Cer auf Rhodium (111) im Submonolagenbereich genauer zu untersuchen, wurden unterschiedliche Bedeckungen aufgedampft und STM- und LEED-Messungen durchgeführt. Die Deposition erfolgte immer bei Raumtemperatur und der Druck in der Präparationskammer während des Aufdampfens war $< 1.6 \times 10^{-10}$ mbar. Die Aufdampfrate betrug 0.1 ML/min.

Zur Überprüfung der Sauberkeit wurden AES-Messungen durchgeführt und die APFH des Sauerstoffsignals bei 514 eV und des Kohlenstoffsignals bei 273 eV kontrolliert.

Um das Verhalten der ultradünnen Cerschichten bei Temperaturen über Raumtemperatur zu studieren, wurden bei Raumtemperatur aufgedampfte Schichten für 15 min auf 250°C geheizt. Anschließend wurde die Probe auf Raumtemperatur (=Meßtemperatur) abgekühlt.

6.2.1 Messungen ohne Heizen der Schichten



Nr.3459; 1000Åx1000Å; -1V, 0.7nA

Abb. 6.2.1: STM-Bild bei einer ungeheizten, 0.1 ML dicken Cerschicht (Cercluster sind hell)

Auf STM-Bildern von Cerschichten im Submonolagenbereich sind auf den Rhodiumterassen statistisch verteilte Cercluster sichtbar (Abb.6.2.1). Diese bestehen aus jeweils zwölf Ceratomen, die in Form von Windrädern angeordnet sind. Sie weisen eine Rotationsrichtung in oder gegen den Uhrzeigersinn auf (Abb.6.2.2(a)). Zusätzlich zeigen STM-Bilder einen schmalen unstrukturierten Cersaum an den Stufenkanten

(Abb.6.2.2(c)). Wird die Bedeckung erhöht, vergrößert sich die Windraddichte. Der Saum an den Stufenkanten wächst jedoch nicht weiter. Außerdem bilden sich auf der Rhodiumoberfläche Fehlstellen, die zumeist sieben Rhodiumatome umfassen.

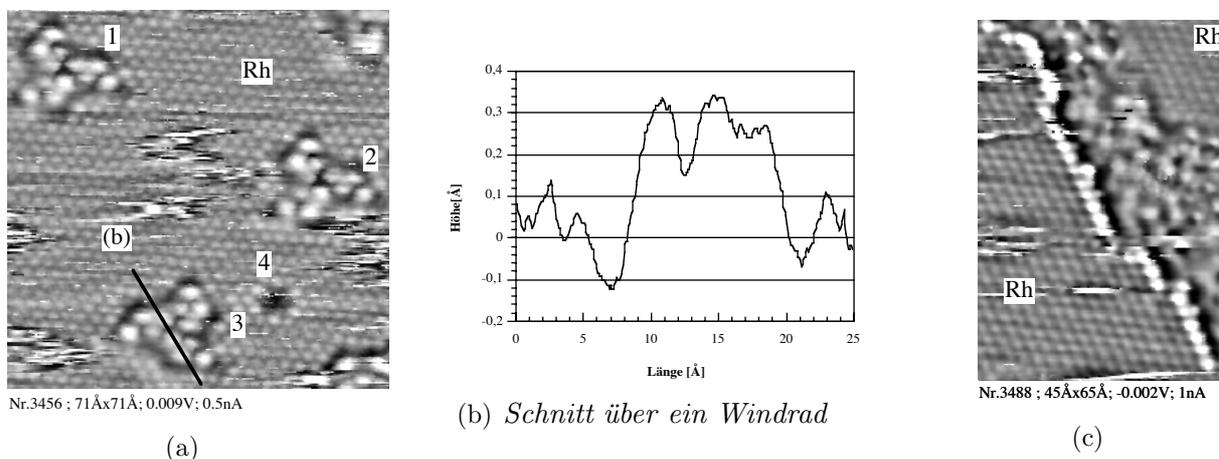
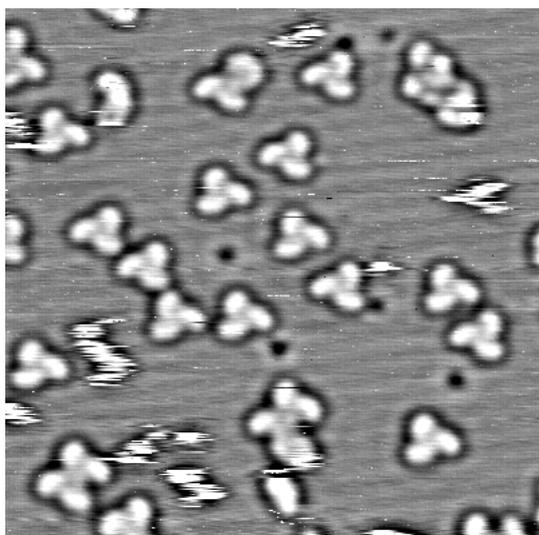


Abb. 6.2.2: Oberflächenstrukturen für ungeheizte, 0.1 ML dicke Cerschichten auf Rhodium (111)
 (a) Atomar aufgelöstes Rhodiumsubstrat, eine Fehlstelle (4) und Cercluster in der Form von Windrädern mit "Drehsinn" im Uhrzeigersinn (1,2) und gegen den Uhrzeigersinn (3)
 (c) Atomar aufgelöstes Rhodiumsubstrat mit Cersaum an der Rhodiumstufenkante

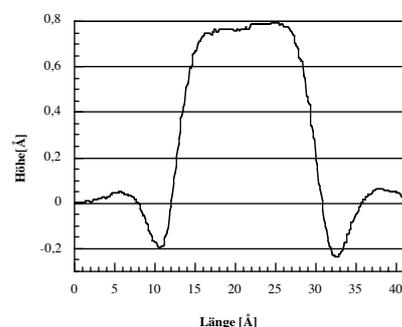
Auszählen der Windräder ergibt, dass 35%-55% der laut Quarzkalibration und AES-Quantifizierung²⁷ aufgedampften Ceratome auf den STM-Bildern in den Windrädern gebundene sichtbare Ceratome sind. Beim Cersaum an den Stufenkanten ist das Auszählen der einzelnen Ceratome nicht möglich. Da die Anlagerungen an den Rhodiumstufen nur 2%-5% der Oberfläche bedecken, kann nicht das gesamte "fehlende" Cer in diesem Cersaum gebunden sein. Ein Teil des aufgedampften Cers bildet ein mobiles 2-dimensionales Adatom Gas, das bei STM-Bildern zu "Kratzern" führt (Abb.6.2.2(a)). Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass bis zu 50% der aufgedampften Cermenge, bei einer 0.1 ML dicken Cerschicht 0.05 ML, ein für das STM unsichtbares Adatomgas bilden.

STM-Bilder zeigen keine Strukturen, die auf eine Anlagerung von Cer in der zweiten Substratlage hinweisen. Daher wären legierte Atome, die unter den sichtbaren Atomen der Windräder liegen, die einzige Alternative zu einem äußerst dichten Adatomgas. Diese Legierungsatome könnten die Ankerpunkte für die sichtbaren Atome der Windräder sein und diese Struktur stabilisieren. Ein Indiz für das Vorhandensein von legierten Ceratomen sind bis zu 4 Å breite Gräben um die Windräder, die eine mittlere Tiefe von 0.3 Å haben (Abb.6.2.2(b)). Dieser elektronische Effekt tritt zumeist um legierte Atome auf. Bei bestimmten Tunnelbedingungen ($V=-0.134V, I=0.5nA$) sind Ladungsdichtewellen sichtbar (Abb.6.2.3), die an den Windrädern und den Fehlstellen gestreut werden. Diese haben eine maximale Korrugation von 2 pm (Abb.6.2.3(a)).

²⁷Berechnung der Bedeckung aus dem linearen Verhalten des APPH Verhältnis bis zu einer Bedeckung von 1 ML (Kap.6.1)



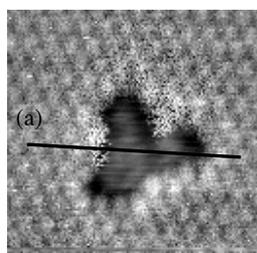
Nr.3450 ; 200Åx200Å; -0.134V; 0.5nA



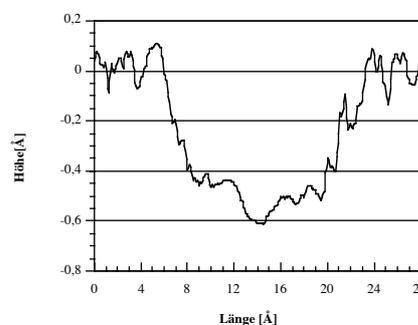
(a) Schnitt über einen Cercluster

Abb. 6.2.3: STM-Bild mit Oberflächenwellen bei einer ungeheizten 0.1 ML dicken Cerschiicht

Da die Rhodium (111)-Oberfläche keinen Oberflächenzustand hat [40], können die Ladungsdichtewellen nicht auf Streuung an einem Oberflächenzustand der reinen Rhodium (111)-Oberfläche zurückgeführt werden. Legierungsbildung könnte aber zu einer Veränderung der elektronischen Struktur und somit zur Ausbildung eines Oberflächenzustandes führen, der abgebildet werden kann.



Nr.3367; 32Åx32Å; -0.005V, 0.5nA

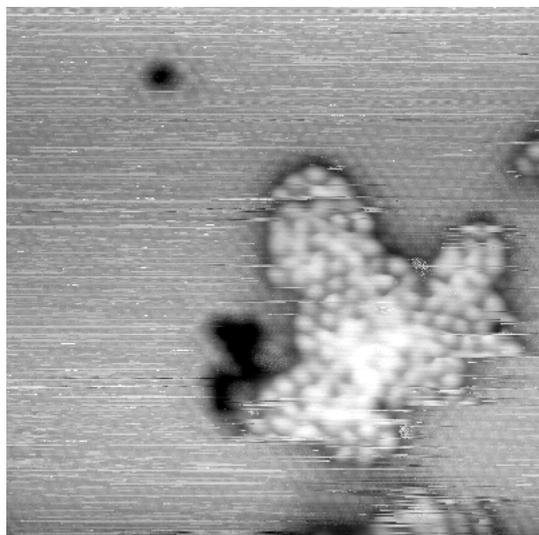


(a) Schnitt über die Fehlstelle

Abb. 6.2.4: STM-Bild einer Fehlstelle im Rhodiumsubstrat nach Oxidation eines Windrades

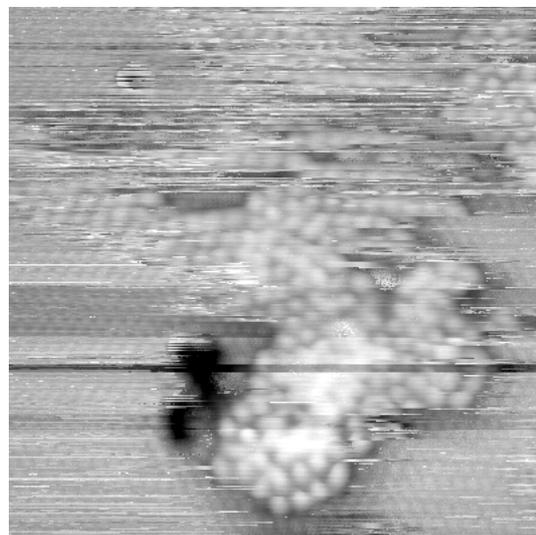
Ohne genaue Kenntnis der Adatomgasdichte des Cers kann keine definitive Aussage über den Verbleib der fehlenden Ceratome gemacht werden. Eine direkte Messung dieser Größe ist nicht möglich, aber STM-Messungen unter Sauerstoffeinfluß (vgl. Kap.6.3) zeigen, dass die Adatomgasdichte des Cers hoch sein dürfte, da an Stellen, an denen vorher nur das Rhodiumsubstrat sichtbar war, innerhalb von einer Minute stabile Ceroxidinseln mit einer (1.4×1.4) Struktur gebildet werden (Abb.6.2.5). Ein Teil der Ceratome dieser Oxidinsel stammt aus aufgelösten Windrädern, der größte Teil der Oxidinsel dürfte jedoch aus vorher 'unsichtbaren' Ceratomen des Adatomgases gebildet werden. Durch Auflösung der Windräder entstehen Fehlstellen in der Größe und Form der Windräder im

Rhodiumsubstrat. Diese Fehlstellen umfassen 24 Rhodiumatome (Abb.6.2.4). Sie könnten ein Hinweis auf das Vorhandensein von Legierungsatomen unter den 12 sichtbaren Atomen der Windräder sein.



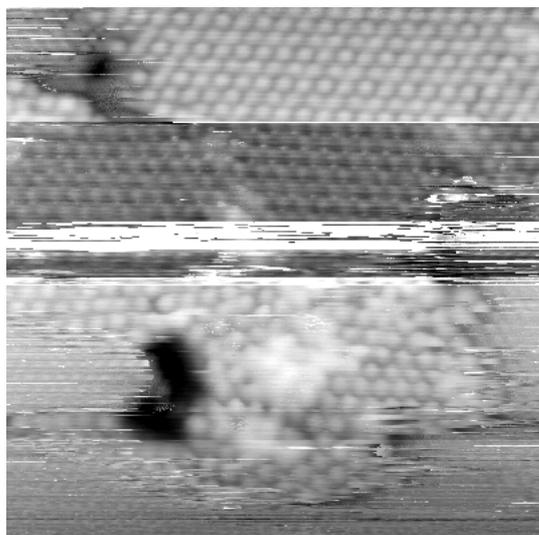
Nr.3319: 100Åx100Å ; -0.005V, 0.5nA

(a)



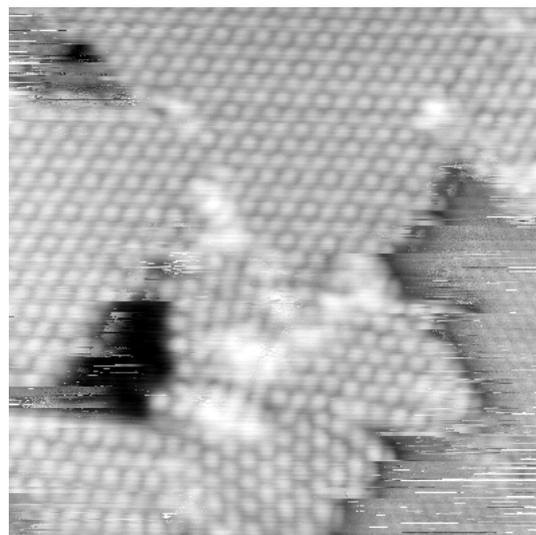
Nr.3320: 100Åx100Å ; -0.005V, 0.5nA

(b)



Nr.3321: 100Åx100Å ; -0.005V, 0.5nA

(c)



Nr.3322: 100Åx100Å ; -0.005V, 0.5nA

(d)

Abb. 6.2.5: Bildung einer (1.4×1.4) Oxidinsel während einer STM-Messreihe bei einer 0.1 ML dicken ungeheizten Cersicht

(a) Beginn der STM-Meßreihe (b) STM-Bild derselben Stelle nach einer Minute (c) STM-Bild derselben Stelle nach zwei Minuten (d) STM-Bild derselben Stelle nach drei Minuten

Bei weiterer Erhöhung der Bedeckung wachsen die auf den STM-Bildern sichtbaren Cerebereiche zusammen und bilden bei 0.25 ML eine vollständige Lage (Abb.6.2.6).

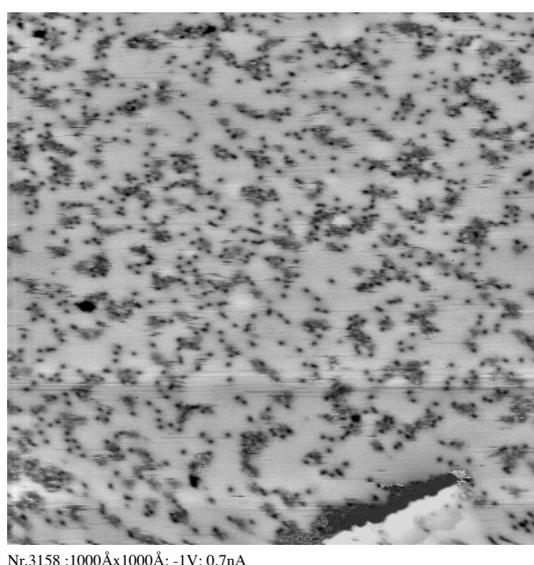
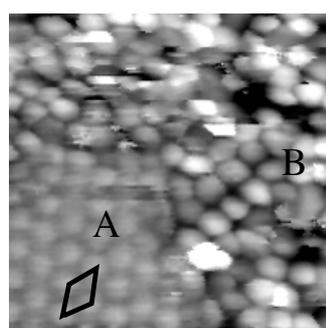
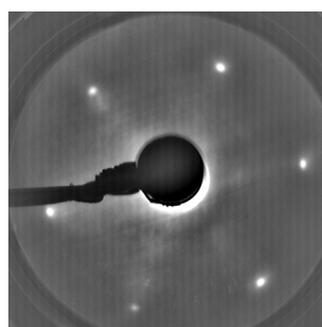


Abb. 6.2.6: STM-Bild der ungeheizten 0.25 ML dicken Cersicht

Auf $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$ großen STM-Bildern sind bei dieser Bedeckung dunkle und helle Bereiche erkennbar (Abb.6.2.6). Die reinen Cer-Bereiche weisen eine (2×2) Struktur auf, die auch bei LEED-Messungen erkennbar ist. Sie erscheinen in den $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$ großen STM-Bildern hell. Bei den dunklen Bereichen führt adsorbierter Sauerstoff zu veränderten elektronischen Eigenschaften der (2×2) Struktur (vgl. Kap.6.3). Auf STM-Bildern mit atomarer Auflösung ist die (2×2) Struktur in den Bereichen mit adsorbiertem Sauerstoff nicht mehr zu erkennen (Abb.6.2.7(a)). Auf den LEED-Bildern ist eine diffuse (2×2) Überstruktur erkennbar (Abb.6.2.7(b)).



(a)



(b)

Abb. 6.2.7: (a) Atomar aufgelöster Ausschnitt der ungeheizten 0.25 ML dicken Cersicht mit (2×2) Struktur (A) und ungeordnetem Bereich (B)

(b) LEED-Bild der ungeheizten 0.25 ML dicken Cersicht bei 72 eV

Das Fehlen von Rhodiuminseln impliziert, dass es zu keinem Austausch der aufgedampften Ceratome mit dem Rhodiumsubstrat kommt und diese Cersicht eine Adatomschicht ist. Diese Adatomschicht ist nicht sehr stark gebunden. Daher sind die Ceratome der (2×2)

Struktur mobil. Sie können durch die STM-Spitze zur Seite geschoben werden, und das Rhodiumsubstrat kann abgebildet werden (Abb.6.2.8).

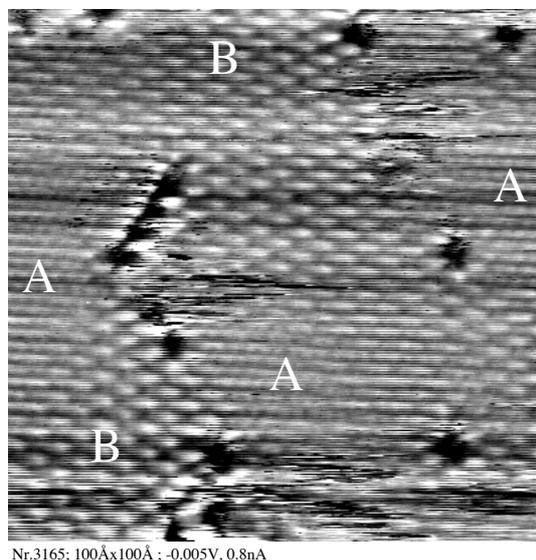


Abb. 6.2.8: Atomar aufgelöstes STM-Bild bei dem das Rhodiumsubstrat (A) sichtbar ist. Die Ceratome der (2×2) Struktur (B) sind in diesen Bereichen zu mobil, um abgebildet zu werden.

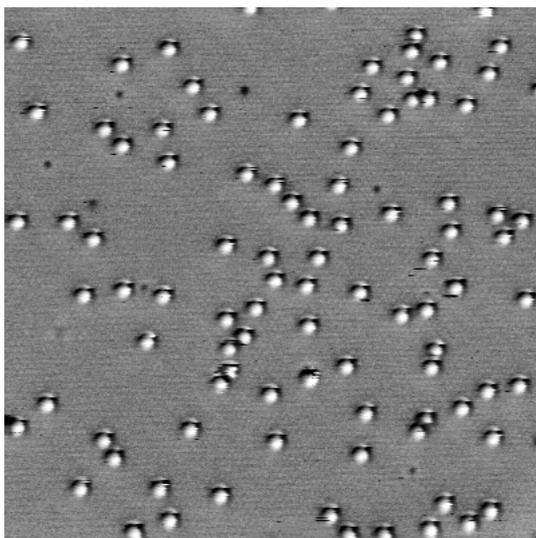
6.2.2 Messungen nach dem Heizen auf 250°C

Durch das Heizen auf 250°C wird dem Cer/Rhodium-System Energie zugeführt. Diese zusätzliche Energie führt zur Bildung einer Oberflächenlegierung, d.h. Atome der obersten Rhodiuumlage verlassen ihren Platz, diffundieren an der Oberfläche und wandern an die Stufenkanten oder bilden Inseln. Die entstehenden Leerstellen werden durch adsorbierte Ceratome besetzt. Die Windräder der ungeheizten Präparation verschwinden vollkommen.

Bei 0.05 ML Cer sind die legierten Ceratome statistisch verteilt (Abb.6.2.9(a)). Auf den STM-Bildern sind keine zusätzlichen Inseln sichtbar, woraus folgt, dass sich die verdrängten Rhodiumatome an den Stufenkanten anlagern.

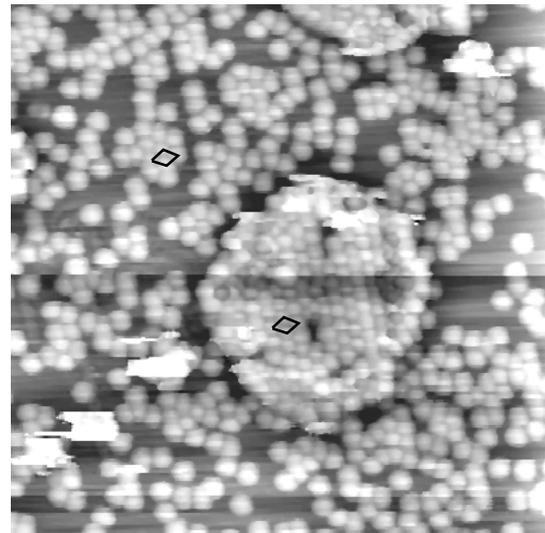
Bei höheren Bedeckungen formieren sich die legierten Ceratome zu kleinen Bereichen mit einer (2×2) Struktur. Zusätzlich bilden nicht legierte Ceratome mit den diffundierenden ausgetauschten Rhodiumatomen Cer-Rhodium Legierungsiseln mit der selben (2×2) Struktur (Abb.6.2.9(b)).

Bei 0.25 ML ist die gesamte Oberfläche mit der (2×2) Oberflächenlegierung und den (2×2) Legierungsiseln bedeckt (Abb.6.2.10). Zur Bildung der vollständigen (2×2) Legierungsschicht sind genau 0.25 ML Cer erforderlich. Daraus folgt, dass die (2×2) Legierungsiseln nur aus einer Legierungsschicht bestehen und direkt auf dem Rhodiumsubstrat liegen.



Nr.2467; 200Åx200Å ; -0.037V, 0.5nA

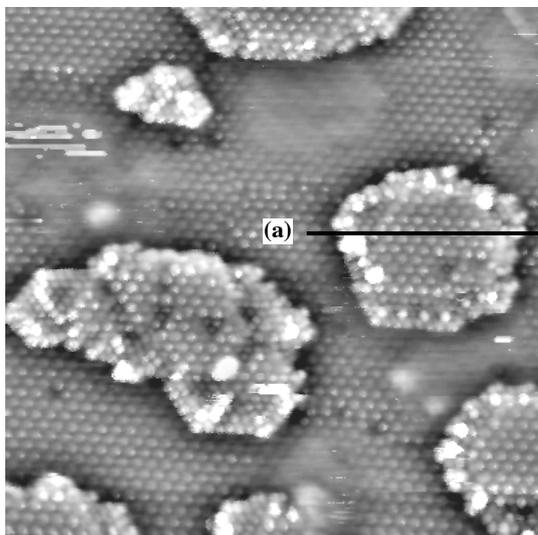
(a)



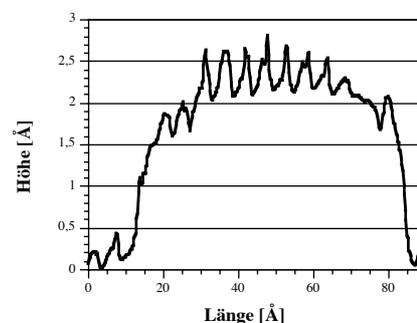
Nr.2302; 200Åx200Å ; -0.005V, 0.5nA

(b)

Abb. 6.2.9: Oberflächenstruktur für ultradünne, auf 250°C geheizte Cerschichten auf Rhodium (111) (a) Einzelne statistisch verteilte Legierungsatome bei einer 0.05 ML dicken, auf 250°C geheizten Cerschicht (b) (2×2) Oberflächenbereiche und (2×2) Legierungsinsel bei einer 0.1 ML dicken, auf 250°C geheizten Cerschicht



Nr.2531; 200Åx200Å ; -0.042V, 0.5nA



(a) Schnitt über eine (2×2) Legierungsinsel

Abb. 6.2.10: STM-Bild einer 0.25 ML dicken, auf 250°C geheizte Cerschicht auf Rhodium (111). Die gesamte Oberfläche ist mit der (2×2) Oberflächenlegierung und den (2×2) Legierungsinseln bedeckt

Die Ausbildung der (2×2) Legierungsschicht ist mit LEED-Messungen gut nachvollziehbar. Bei 0.05 ML sind nur die Rhodiumgitterspots sichtbar, bei 0.1 ML zeigen sich zusätzlich diffuse (2×2) Reflexe, die bei 0.25 ML klar sichtbar sind (Abb.6.2.11).

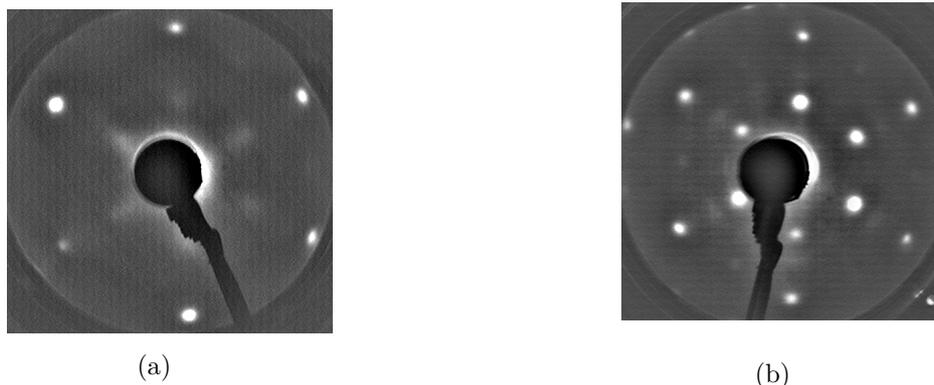


Abb. 6.2.11: LEED-Bilder bei 72 eV

(a) Diffuse (2×2) Überstruktur bei 0.1 ML dicken, auf 250°C geheizten Cerschichten
 (b) Klare (2×2) Überstruktur bei 0.25 ML dicken, auf 250°C geheizten Cerschichten

Aus den STM- und LEED-Messungen folgt der in Abbildung 6.2.12(b) gezeigte Strukturvorschlag für die vollständige Legierungsschicht einer 0.25 ML dicken, auf 250°C geheizten Cerschicht (Abb.6.2.12(a)). Die (2×2) Struktur kann als um 6% kontrahierte (111)-Ebene von CeRh_3 angesehen werden (vgl. Abb.5.4.4 Kap.5.4). Der Lagenabstand zwischen den zwei kontrahierten (111)-Ebenen der (2×2) Legierungssinseln und (2×2) Legierungsschicht beträgt 2.3 \AA (Abb.6.2.10(a)).

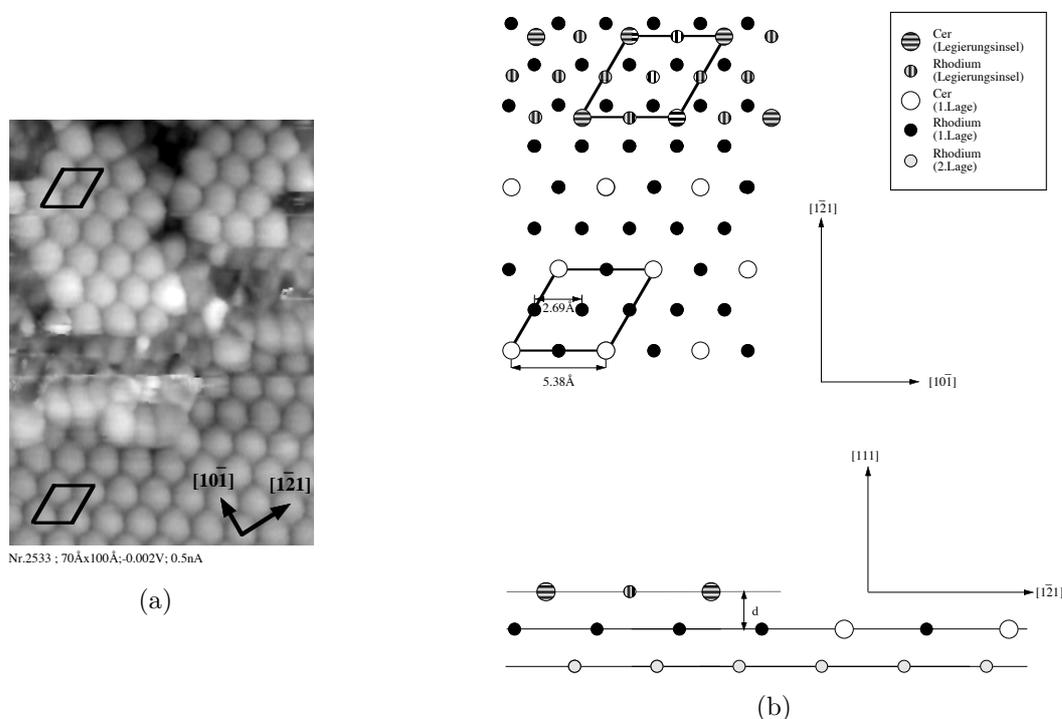


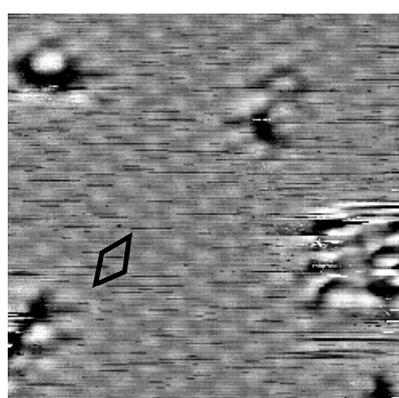
Abb. 6.2.12: (a) STM-Bild der (2×2) Oberflächenlegierung und der Kante einer (2×2) Legierungssinsel (b) Schema des STM-Bildes (Draufsicht und Seitenansicht)

6.3 Einfluss von Sauerstoff auf die Strukturen der ungeheizten 0.25 ML dicken Cersschichten

Wie sich erst nach Beendigung der Messungen zu dieser Diplomarbeit herausstellte, war während der Messungen ein Leck an den Hochspannungszuleitungen der Röntgenröhre in der STM-Kammer. Dieses Leck erzeugte einen Sauerstoffpartialdruck von $\approx 5 \times 10^{-12}$ mbar in der STM-Kammer. Da das Cer eine sehr hohe Affinität zu Sauerstoff hat, führte die Sauerstoffverunreinigung zu Oxidation der aufgedampften Cersschichten. Besonders bei den ungeheizten Cersschichten konnten starke Oxidationseffekte beobachtet werden.

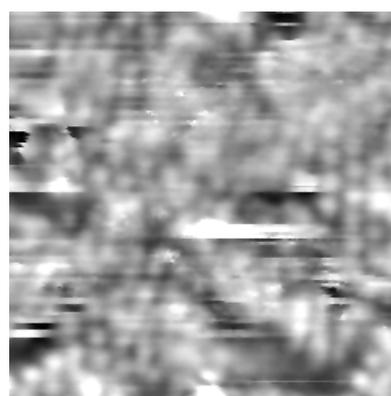
Bei der (2×2) Struktur der ungeheizten 0.25 ML dicken Cersschichten führt Sauerstoff, wie bei den dünneren Schichten (vgl. Kap.6.2.1), zu sichtbaren Veränderungen der STM-Messungen.

Der Grad der Sauerstoffverunreinigung der ungeheizten 0.25 ML dicken Cersschichten kann bei den STM-Bildern dadurch abgeschätzt werden, dass man das Verhältnis der dunklen, ungeordneten Bereiche zu den hellen (2×2) Bereichen betrachtet. Im Laufe einer STM-Meßreihe steigt der Anteil der dunklen Bereichen an. Auf STM-Bildern, die 2.5 Stunden nach dem Aufdampfen aufgenommen wurden, sind keine (2×2) Bereiche mehr sichtbar (siehe Abb.6.3.1). AES-Messungen vor und nach der STM-Meßreihe zeigen einen Anstieg der APPH des Sauerstoffsignals. Das Verhältnis der APPH des Sauerstoffsignals zur APPH des Rhodiumsignals steigt von 0.5 % auf 2.5 % . Die restlichen AES-Signale ändern sich nicht. Daraus folgt, dass das Verschwinden der (2×2) Struktur in den STM-Bildern auf Sauerstoffadsorption zurückzuführen ist.



Nr.3163; 61Åx61Å ; -0.005V, 1.4nA

(a)



Nr.2973; 61Åx61Å ; -0.005V, 0.5nA

(b)

Abb. 6.3.1: STM-Bilder einer ungeheizten, 0.25 ML dicken Cersschicht

(a) (2×2) Struktur zu Beginn der STM-Meßreihe

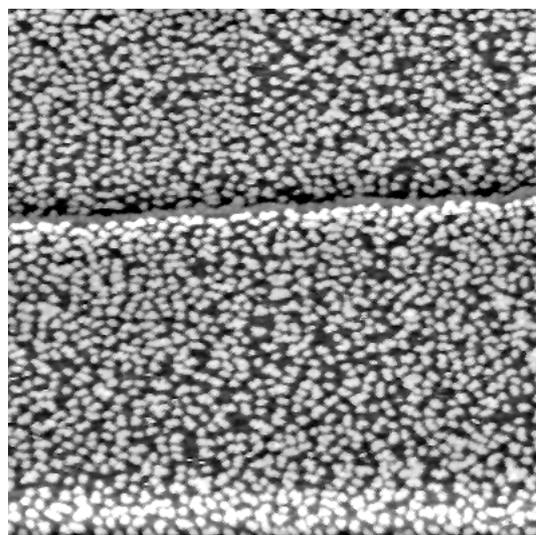
(b) STM-Bild am Ende der STM-Meßreihe (nach 2.5 h)

Obwohl die (2×2) Struktur auf den STM-Bildern vollkommen verschwindet, unterscheiden

sich LEED-Bildern vor und nach den STM-Messungen nicht. Sie zeigen beide eine diffuse (2×2) Überstruktur (Abb.6.2.7(b)). Daraus folgt, dass der Sauerstoff auf der (2×2) Struktur adsorbiert, diese jedoch nicht zerstört. Das Verschwinden der Struktur auf den STM-Bildern ist auf die Änderung der elektronischen Struktur durch den Sauerstoff zurückzuführen.

Erst zusätzliches Dosieren von Sauerstoff auf dieser Oberfläche führt zur Auflösung der (2×2) Struktur. Wird 2 Langmuir²⁸ Sauerstoff bei Raumtemperatur dosiert, bilden sich auf der gesamten Oberfläche kleine Ceroxidinseln. An den Stufenkanten lagert sich ein schmaler Ceroxidsaum an. Das Beugungsbild bei LEED zeigt keine Überstruktur.

Da sich keine geordnete oxidische Struktur ausbildet, ist es nicht möglich eine quantitative Aussage über die Sauerstoffmenge zu machen.



Nr.2125; 1000Åx1000Å ; -1V, 0.7nA

Abb. 6.3.2: STM-Bild einer ungeheizten, 0.25 ML dicken Cerschicht nach Dosieren von 2 L Sauerstoff (unstrukturierte Ceroxidinseln sind hell)

6.4 Einfluss von Sauerstoff auf die auf 250°C geheizten Schichten im Submonolagenbereich

Bei den auf 250°C geheizten dicken Cerschichten kommt es zu keinen Veränderungen während der STM-Meßreihen durch das Sauerstoffleck. Erst Dosieren von Sauerstoff bei 250°C führt zur Bildung von Ceroxid.

²⁸1 Langmuir = 10^{-6} Torr s

Bei den auf 250°C geheizten, 0.25 ML dicken Cersichten bilden sich bei Sauerstoffverunreinigung der ungeheizten Schicht schmale Ceroxidsäume an den (2×2) Legierungseinseln und an den Stufenkanten des Substrats. Ausmessen der oxidischen Bereiche der STM-Bilder der Präparation aus Abb.6.4.1 ergibt, dass etwa 0.05 ML Cer dort gebunden sind. XPS-Messungen (Abb.6.5.1(e)) ergeben, dass die Oxidbereiche eine Mischung von Ce_2O_3 und CeO_2 sind. Eine Quantifizierung der Sauerstoffbedeckung mit AES ist nicht möglich, da der Anteil des jeweiligen Oxids nicht bekannt ist.

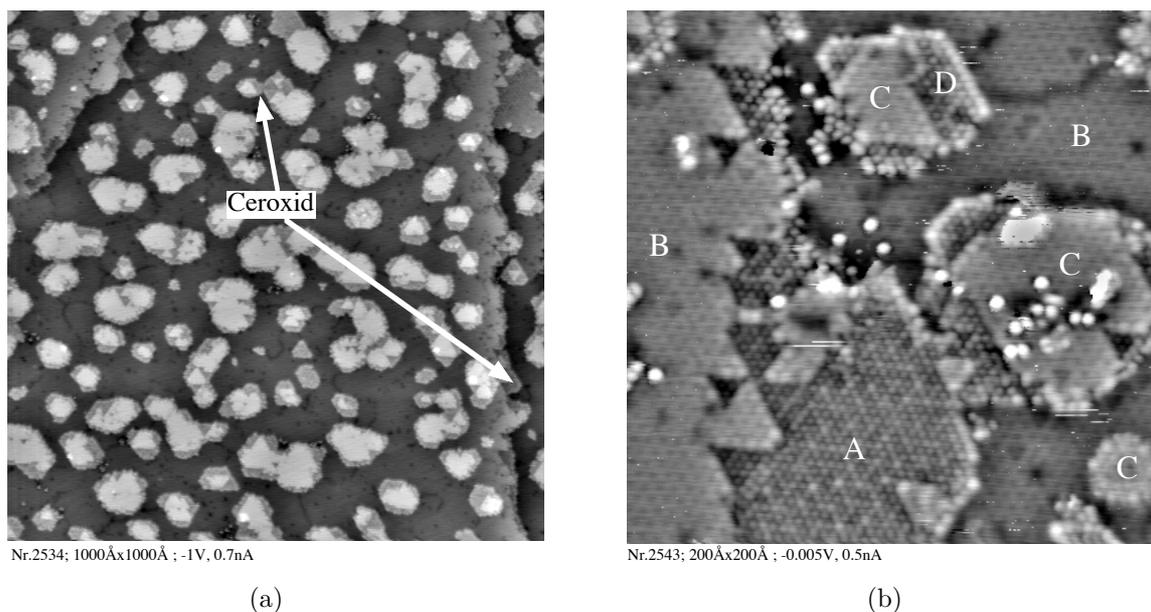


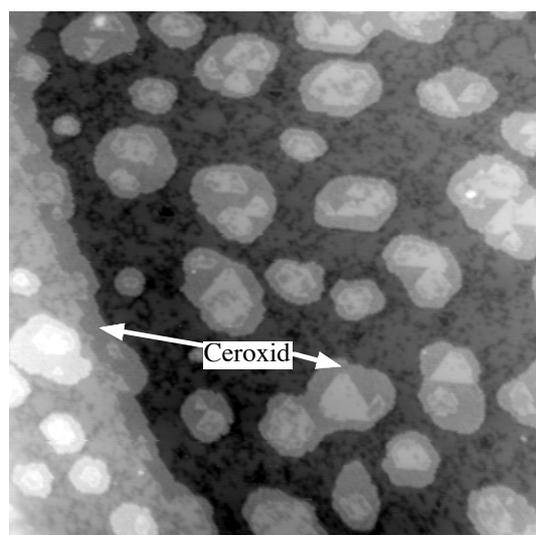
Abb. 6.4.1: (a) STM-Bild der auf 250°C geheizten, 0.25 ML dicken Cersicht. Auf Grund von Sauerstoffverunreinigungen des Cers vor dem Heizen haben sich Ceroxidbereiche ausgebildet. (b) Ausschnitt mit (2×2) Legierungseinseln (C) und (2×2) Legierungsschicht (B), Ceroxid an den Stufenkanten (A) und Ceroxid an den Inselrändern (D). Die Ceratome der (2×2) Struktur sind antikorrugiert.

Wird auf dieser Oberfläche 0.2 L Sauerstoff bei 250°C dosiert, kommt es zu einer teilweisen Auflösung der (2×2) Legierungsschicht zugunsten einer Verbreiterung der oxidischen Bereiche (Abb.6.4.2).

Nach Dosieren von weiteren 2 L Sauerstoff bei 250°C verschwindet die (2×2) Struktur vollständig. Die Ceroxidbereiche bilden Inseln, die reine Rhodiuminseln einschließen, auf denen zusätzliche Oxidbereiche in zweiter Lage aufwachsen. Die Rhodiumbereiche sind Überreste der (2×2) Legierungseinseln (Abb.6.4.3(b)).

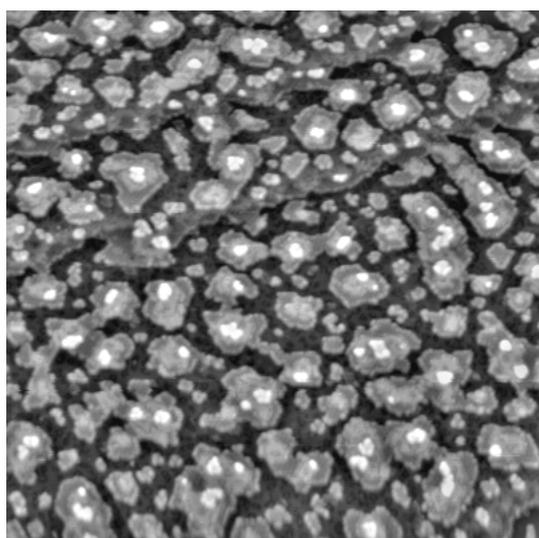
Da die Ceratome bei den Ceroxiden beinahe doppelt so dicht wie in der (2×2) Struktur liegen²⁹, ergibt sich bei einer 0.25 ML dicken Cersicht eine Bedeckung von 50% der

²⁹(111)-Ebene von CeO_2 : $12.9 \text{ \AA}^2/\text{Ceratom}$; (0001)-Ebene von Ce_2O_3 : $13.1 \text{ \AA}^2/\text{Ceratom}$; (2×2) Struktur: $25.07 \text{ \AA}^2/\text{Ceratom}$



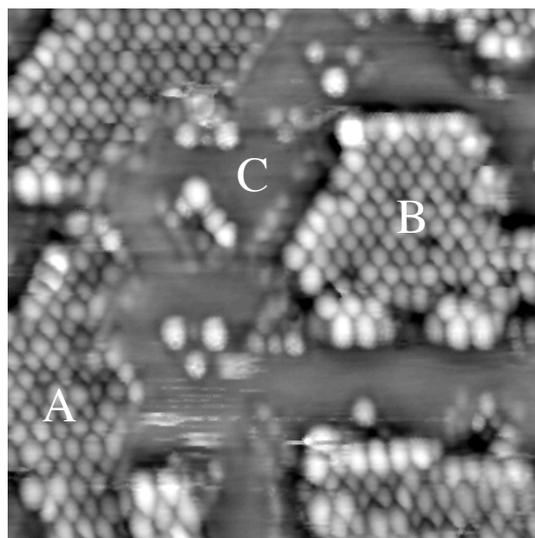
Nr.2634; 1000Åx1000Å ; -1V, 0.7nA

Abb. 6.4.2: STM-Bild der auf 250° C geheizten 0.25 ML dicken Cerschicht nach Dosierung von 0.2 L Sauerstoff bei 250° C Die Ceroxidbereiche haben sich verbreitert.



Nr.3047; 1000Åx1000Å ; -1V, 0.7nA

(a)



Nr.3023; 100Åx100Å ; -0.010V, 0.5nA

(b)

Abb. 6.4.3: (a) STM-Bild der auf 250° C geheizten 0.25 ML dicken Cerschicht nach Dosierung von 2.2 L Sauerstoff bei 250° C. Das gesamte Cer ist als Ceroxid gebunden. Die Inseln bestehen aus Ceroxid und Rhodiumbereiche, zwischen den Inseln ist Rhodiumsubstrat und an den Stufenkanten ist ein oxidischer Saum angelagert. Die ganz hellen Bereiche sind Ceroxidbereiche auf Rhodiumbereichen der Inseln. (b) Atomar aufgelöstes Bild einer Ceroxidinsel (A), die eine Rhodiuminsel (C) umschließt, mit Ceroxid in zweiter Lage (B)

Oberfläche durch das Oxid. Da die Rhodium- und Oxidbereiche der Inseln auf großen STM-Bildern nicht zu unterscheiden sind, ist eine Quantifizierung über eine Abschätzung der oxidischen Fläche nicht möglich (vergl. Abb.6.4.3(a)).

Das Verschwinden der (2×2) Legierungsschicht ist mit LEED-Messungen gut nachvollziehbar. LEED-Bilder der auf 250°C geheizten, 0.25 ML dicken Cersicht zeigen neben den Rhodiumgrundgitterspots die Reflexe der (2×2) Struktur. Nach dem Dosieren von 0.2 L Sauerstoff bei 250°C zeigen sich zusätzlich zu den (2×2) Überstrukturspots (1.4×1.4) Überstrukturspots, die zur Gitterkonstante beider Ceroxide passen (siehe Kap.5.5). Die (2×2) Überstrukturspots sind nach Dosierung von weiteren 2 L Sauerstoff bei 250°C verschwunden. Neben den Rhodiumgrundgitterspots sind nur mehr (1.4×1.4) Überstrukturspots des Ceroxids erkennbar.

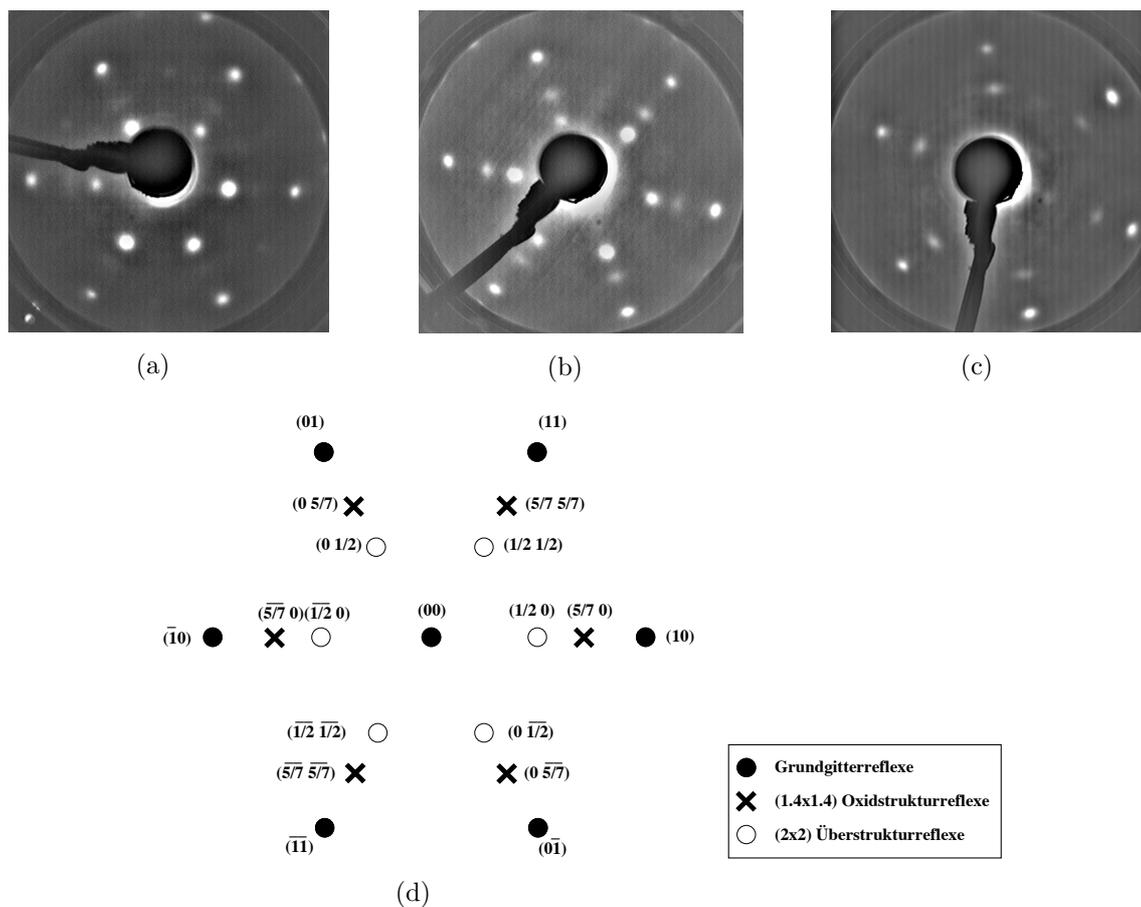


Abb. 6.4.4: (a) LEED-Bild der auf 250°C geheizten, 0.25 ML dicken Cersicht bei 72 eV .

(b) LEED-Bild der auf 250°C geheizten, 0.25 ML dicken Cersicht nach Dosierung von 0.2 L Sauerstoff bei 250°C bei 72 eV .

(c) LEED-Bild der auf 250°C geheizten, 0.25 ML dicken Cersicht nach Dosierung von 2.2 L Sauerstoff bei 250°C bei 72 eV .

(d) Schema der LEED-Reflexe mit ihren reziproken Gitterkoordinaten

6.5 XPS-Messungen der Strukturen bei 0.25 ML

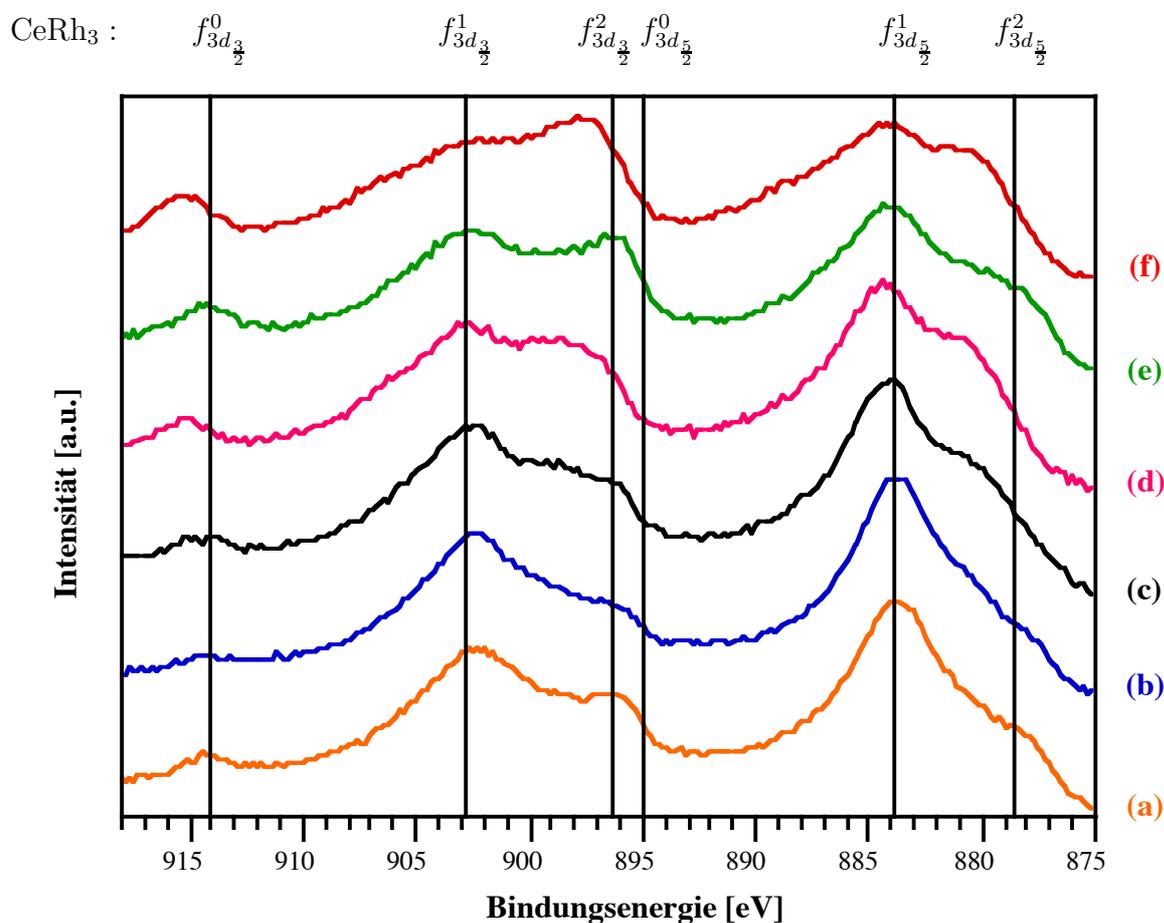


Abb. 6.5.1: XPS-Spektren von 0.25 ML Cer bei unterschiedlichen Präparationen

Die Linien markieren die XPS-Linienpositionen von CeRh₃ (Tab.5.6.1)

- (a) ... Spektrum direkt nach dem Aufdampfen bei Raumtemperatur
- (b) ... Spektrum nach einer STM-Meßreihe bei Raumtemperatur
- (c) ... Spektrum nach Dosierung von 0.2 L Sauerstoff bei Raumtemperatur
- (d) ... Spektrum nach Dosierung von 2.2 L Sauerstoff bei Raumtemperatur
- (e) ... Spektrum der (2×2) Legierungsoberfläche
- (f) ... Spektrum der (2×2) Legierungsoberfläche nach Dosierung von 2.2 L Sauerstoff bei 250° C

In Abb.6.5.1 sind XPS-Spektren des Cer 3d-Peak der in den vorhergehenden Kapiteln besprochenen unterschiedlichen Präparationen von 0.25 ML Cer dargestellt.

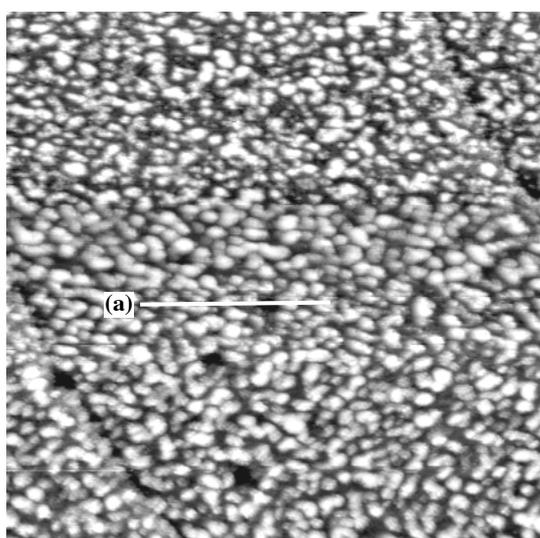
- Das XPS-Spektrum der bei 250°C vollständig oxidierten Legierungsoberfläche (Abb.6.5.1(f)) ist eine Überlagerung von Ce₂O₃ und CeO₂ Spektren (Tab.5.6.1, Abb.5.6.1(b)). Der $f_{3d_{3/2}}^0$ -Peak liegt bei CeO₂ typischen 916 eV.
- Die XPS-Linienpositionen der Spektren der (2×2) Überstruktur bei Raumtemperatur (Abb.6.5.1(a)) und der (2×2) Legierungsoberfläche nach Erhitzen auf

250°C (Abb.6.5.1(e)) stimmen mit jenen von CeRh₃ überein. Dies bedeutet, dass das aufgedampfte Cer der Schichten eine dem CeRh₃ ähnliche Bindung zum Rhodiumsubstrat aufbaut. Die relativen Peakintensitäten der beiden Spektren sind untereinander nicht gleich und unterscheiden sich von denen von CeRh₃ aus Abb.5.6.1(a). Die Spektren der geheizten und ungeheizten Cerschichten haben beide einen intensiveren $f_{3d_{3/2}}^2$ -Peak als CeRh₃, was für eine stärkere Hybridisierung der Schichten im Vergleich zu CeRh₃ spricht. Die größere f-d Hybridisierung der (2×2) Überstruktur bei Raumtemperatur kann auf geringere Cer-Rhodiumabstände zurückgeführt werden. Der $f_{3d_{3/2}}^2$ Peak der (2×2) Legierungsoberfläche ist noch ausgeprägter. Dies folgt einerseits aus den geringeren Cer-Rhodiumabständen der kontrahierten CeRh₃ (111)-Lage, mit denen die Struktur identifiziert werden konnte (siehe Kap.6.2.2). Andererseits liegt die kontrahierte CeRh₃ (111)-Lage auf einer reinen Rhodiuumlage und liefert somit eine höhere Rhodiumkoordination, die wiederum eine stärkere f-d Hybridisierung bewirkt.

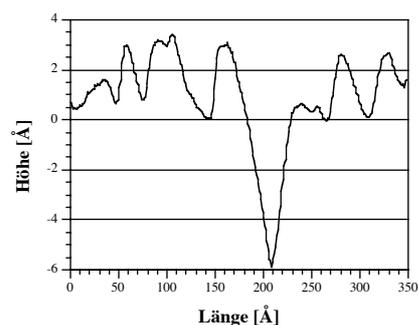
- Wird der (2×2) Überstruktur bei Raumtemperatur Sauerstoff angeboten, lösen sich die Cer-Rhodiumbindungen zugunsten von Cer-Sauerstoff Bindungen. Dies ist an der Verschiebung des $f_{3d_{3/2}}^0$ -Peaks der Spektren in Richtung des CeO₂ $f_{3d_{3/2}}^0$ -Peaks erkennbar. Auch die restlichen Peakpositionen verschieben sich in Richtung der größerer Bindungsenergien der oxidischen XPS-Signale. Der Grad der Verschiebung hängt von der angebotenen Sauerstoffmenge ab.

6.6 Messungen für eine Bedeckung von 1 ML

Bei Schichtdicken über 0.25 ML werden die Rhodiumgitterspots in LEED schwächer. Bei 1 ML sind sie vollkommen verschwunden. STM-Bilder zeigen eine rauhe, ungeordnete Oberfläche mit ca. 5 \AA tiefen *pinholes* (Abb.6.6.1).



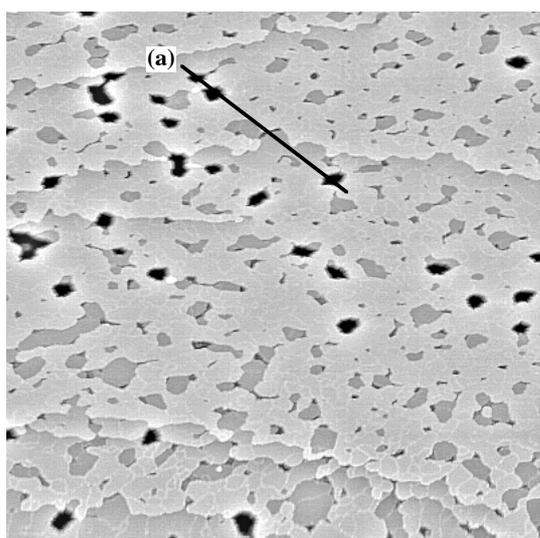
Nr.2908 ; 1000Åx1000Å;-0.075V; 2.9nA



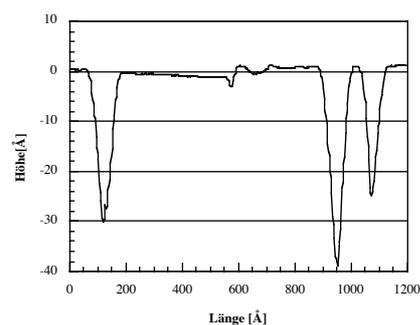
(a) Schnitt über ein *pinhole*

Abb. 6.6.1: STM-Bild einer ungeheizten 1 ML dicken Cersschicht auf Rhodium (111)

Nach Heizen auf 250°C zeigen STM-Bilder der Oberfläche *pinholes*, die bis zu 50 \AA tief bis in den Rhodiumbulk reichen (Abb.6.6.2(a)).



Nr.2912; 3000Åx3000Å; -1V, 0.7nA

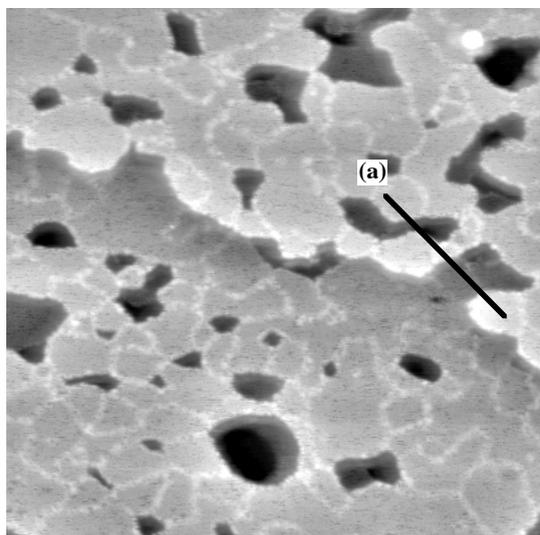


(a) Schnitt über einen Krater

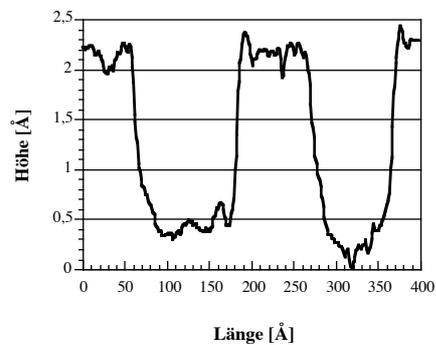
Abb. 6.6.2: STM-Bild einer 1 ML dicken Cersschicht nach halbminütigen Heizen auf 250°C

Das Heizen führt zur Glättung der Oberfläche. Es bilden sich mehrere nicht vollständige Lagen mit einer quadratischen Struktur in unterschiedlichen Rotationsdomänen. Die

Seitenlänge der quadratischen Einheitszelle beträgt in den den STM-Bildern 4 \AA (Abb.6.6.4), die Schichthöhe 2 \AA (Abb.6.6.3(a)).

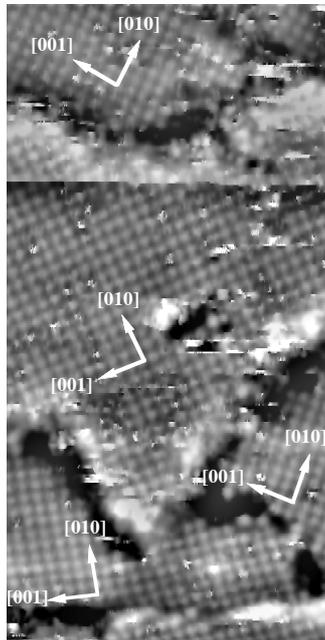


Nr.2916; 1000 \AA x1000 \AA ; -1V, 0.7nA



(a) linescan über zwei Lagen

Abb. 6.6.3: STM-Bild einer 1 ML dicken, auf 250° C geheizten Cersicht. (Die Domänengrenzen in den Lagen erscheinen hell)



Nr.2890; 100 \AA x100 \AA ; -0.005V, 3.19nA

Abb. 6.6.4: Atomar aufgelöstes Bild mit vier unterschiedlichen Domänen der quadratischen Struktur, die sich nach dem Heizen einer 1 ML dicken Cersicht auf 250° C bildet (Die Domänengrenzen sind schwarz)

Wird die 1 ML dicke Cersicht für 15 Minuten auf 250°C geheizt, vergrößert sich die APPH des Rhodiumsignals bei 301 eV im AES-Spektrum um etwa ein Drittel. Die APPH des Cersignals bei 664 eV sinkt in geringerem Maß um 12.7% (Tab.6.6.1). Das Cersignal weist wegen seiner geringen Intensität eine breite Streuung auf. Das Verhältnis der APPH des Cersignals zum Rhodiumsignal sinkt um 32.4%. Aus den AES-Messungen folgt eine Anreicherung von Rhodium an der Oberfläche. Die STM-Bilder zeigen, dass die Diffusion der Rhodiumatome über die *pinholes* erfolgt, da diese während dieser Anreicherung gebildet werden.

Datum	Präparation	APPH _{Rh_{301 eV}} [a.u.]	Δ [%]	APPH _{Ce_{664 eV}} [a.u.]	Δ [%]
8.März	Raumtemperatur	5890.95		398.15	
	15min 250°C	7809.2	+ 32.6	360.45	- 9.5
4.April	Raumtemperatur	4964.1		373.1	
	15 min 250°C	6378.8	+ 28.5	316.9	- 15.1
5.April	Raumtemperatur	4903.5		338.1	
	15 min 250°C	6383.7	+ 30.2	291.6	- 13.7
20.Juni	Raumtemperatur	5121.02		348.92	
	15 min 250°C	6142.82	+ 20.0	307.62	- 11.8
21.Juni	Raumtemperatur	5067.37		344.36	
	15 min 250°C	6704.53	+ 32.3	290.42	- 15.7
	Mittelwert		+ 28.7 ± 0.42		- 13.2 ± 2.9

Tab. 6.6.1: Änderung der APPH der Augersignale von Rhodium bei 301 eV und Cer bei 664 eV nach dem Heizen einer 1 ML dicken Cerschichte auf 250°C für 15 Minuten

Die Änderung der APPH erfolgt schlagartig, innerhalb von wenigen Sekunden und bleibt dann konstant (Abb.6.6.5).

Die LEED-Reflexe der Überstruktur ordnen sich ringförmig um den (00)-Reflex an. Auf LEED-Bildern, die bei einer Energie von 64 eV aufgenommen wurden, sind drei Ringe mit einem Verhältnis der Radien von ca. 1:1.4:2 sichtbar (Abb.6.6.6(a)). Auf den Kreisen liegen 12 lokale Maxima, wobei der erste und der dritte Kreis dieselbe Orientierung haben und der zweite Kreis um 15° verdreht ist. Für eine quadratische Struktur mit drei Domänen, die jeweils um 60° gedreht sind, ergeben sich dieselben lokalen Maxima. In Abb.6.6.6(b) sind die reziproken Einheitszellen für diese drei Domänen dargestellt. Abb.6.6.6(c) zeigt das LEED-Muster für Spots erster Ordnung einer Rotationsdomäne. Wenn nur diese drei Orientierungen der Einheitszelle möglich wären, würde das LEED-Bild nur die 36 Streumaxima zeigen. Zusätzliche, willkürlich orientierte Domänen der quadratischen Einheitszelle bewirken die ringförmige Verschmierung im LEED-Bild.

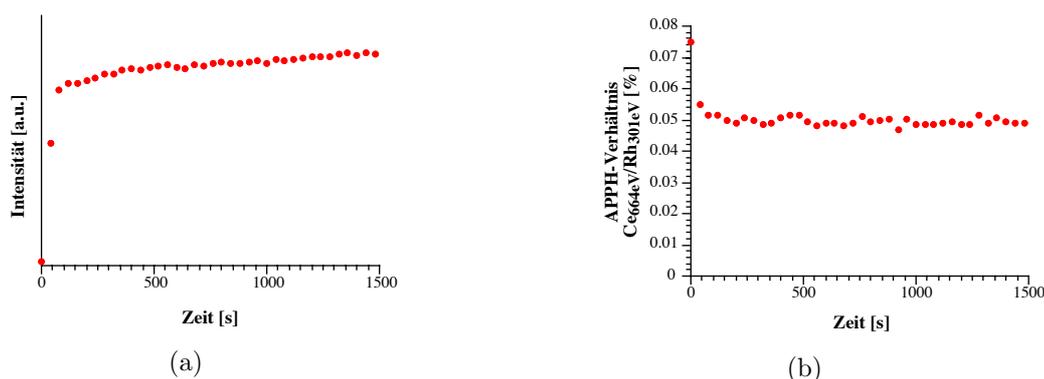


Abb. 6.6.5: Zeitabhängige AES-Messungen einer 1 ML dicken Cersschicht, während sie auf 250°C geheizt wurde. Die Messungen wurden während des Aufheizens gestartet. Erst ab dem dritten Meßpunkt betrug die Probertemperatur konstant 250°C . (a) APPH des Rhodiumsignals bei 301 eV (b) APPH Verhältnis des Rhodiumsignals bei 301 eV und des Cerssignals bei 664 eV

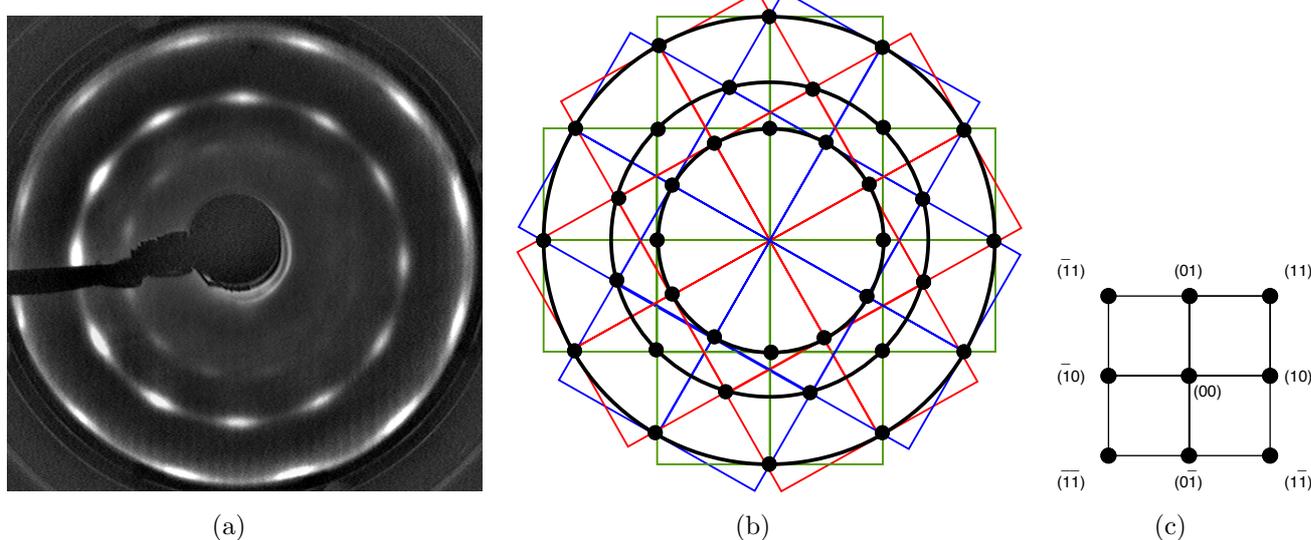


Abb. 6.6.6: LEED-Messungen der quadratischen Struktur

(a) LEED-Bild bei 64 eV (b) Reziproke Einheitszellen der drei "Hauptdomänen" (c) Gitterspots einer einzelnen Domäne

Die (10) -, (01) -, $(\bar{1}0)$ -, $(0\bar{1})$ -Spots der unterschiedlichen Domänen liegen auf dem innersten Kreis. Der Radius des Kreises entspricht dem Abstand $d_{(01)}$, der der Seitenlänge der Einheitszelle im Realraum (Abb.6.6.7) entspricht. Der zweite Kreis wird durch die (11) -, $(\bar{1}\bar{1})$ -, $(1\bar{1})$ - und $(\bar{1}1)$ -Spots der Struktur gebildet. Der Radius dieses Kreises ist im Realraum $d_{(11)}$, die halbe Diagonale der Einheitszelle (Abb.6.6.7). Die Spots zweiter Ordnung bilden einen dritten sichtbaren Ring.

Da keine LEED-Spots des Rhodium Grundgitterspots sichtbar sind, war eine direkte Bestimmung der Einheitszellengröße aus den LEED-Bildern nicht möglich. Daher wurde eine Aufnahme der reinen Rhodiumoberfläche als Referenz herangezogen. Diese

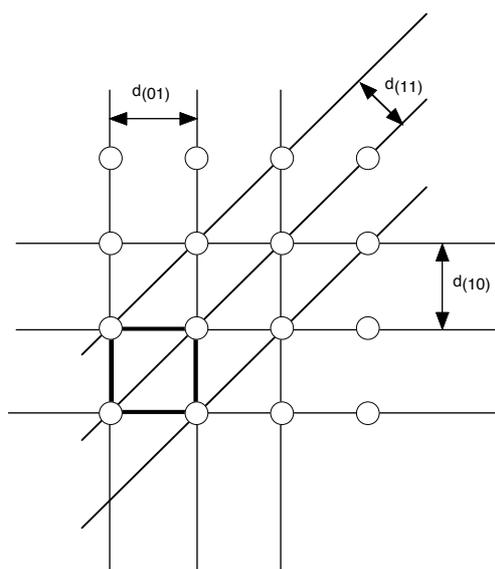


Abb. 6.6.7: Reihenabstände einer quadratischen Struktur im Realraum

wurde bei derselben Energie wie die LEED-Bilder der Überstruktur aufgenommen. Um die Einheitsvektoren der Überstruktur zu bestimmen, wurden die Abstände der einzelnen Spots zum (00)-Spot gemessen. Danach wurde das Abstandsverhältnis der Überstrukturkreise zu den Grundgitterspots des Rhodiumkristalls gebildet. Der Abstand zwischen dem (00)-Spot und den Grundgitterspots des Rhodiumkristalls entspricht dem Reihenabstand der (111)-Oberfläche, 2.32 \AA . Für das Verhältnis des ersten Kreisradius zum Abstand beim Rhodiumgrundgitter ergibt sich 1.75 ± 0.18 . Dies entspricht einer Seitenlänge der quadratischen Einheitszelle von $4.01 \pm 0.42 \text{ \AA}$

Die Anreicherung von Rhodium an der Oberfläche nach dem Heizen weist auf die Bildung einer stabilen Cer-Rhodium Verbindung hin. Bei Vergleich der quadratischen Struktur mit den möglichen Strukturen (Kapitel 5.4) kann diese als (001)-Ebene von CeRh_3 identifiziert werden (siehe Abb.5.4.3). Dies bedeutet, dass sich auf dem Rhodiumkristall eine Legierungsschicht bildet, die aus einer Folge von Cer-Rhodium Mischschichten und reinen Rhodiumschichten aufgebaut ist. Die (001)-Ebenen von CeRh_3 weisen jeweils eine quadratische Einheitszelle mit einer Seitenlänge von 4.02 \AA auf, was mit den STM- und LEED-Messungen der Legierungsschicht übereinstimmt. Eine Umrechnung der aufgedampften Cermenge ($=1 \text{ ML}$) in mögliche Cer-Rhodium Mischschichten ergibt, dass im Mittel 2.58 Mischlagen gebildet werden können.

Der Abstand zwischen den Mischlagen des CeRh_3 Kristalls beträgt 4.02 \AA . Bei den STM-Bildern wurden 2 \AA große Lagenabstände beobachtet, was dem Lagenabstand der (001)-Ebenen von CeRh_3 entspricht. Da durch das STM alle Lagen gleich abgebildet werden, folgt, dass immer dieselbe Schicht, die Cer-Rhodium Mischschicht,

die oberste Atomlage bildet. Die 2Å großen Lagenabständen (Abb.6.6.3(a)) ergeben sich aus Domänenverschiebungen in z-Richtung. Abb.6.6.8 zeigt eine Seitenansicht des Strukturvorschlags.

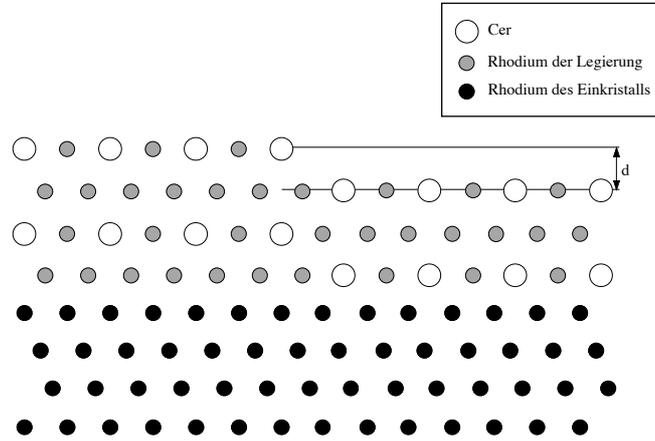


Abb. 6.6.8: Seitenansicht der Strukturvorschlags für die auf 250°C geheizte, 1 ML dicke Cerschicht auf Rhodium (111)

Durch eine AES Quantifizierung ((2.2.6)) kann der Strukturvorschlag, der auf Grund der geometrischen Übereinstimmung gemacht wurde, verifiziert werden. Für das Cer-Rodium System lautet diese:

$$\frac{APPH_{\text{Ce}}}{APPH_{\text{Rh}}} = \frac{APPH_{\text{Ce}}^0}{APPH_{\text{Rh}}^0} \cdot \frac{N_{\text{Rh}} \cdot \lambda_{\text{eff,Rh}}(E_{\text{Rh}})}{N_{\text{Ce}} \cdot \lambda_{\text{eff,Ce}}(E_{\text{Ce}})} \cdot \frac{\sum_{n=0,2,4} c(y)_n \cdot e^{\left(\frac{-nd_n}{\lambda_{\text{eff,Rh}}(E_{\text{Rh}}) \cos(\theta)}\right)}}{\sum_{n=0}^{\infty} c(x)_n \cdot e^{\left(\frac{-nd_n}{\lambda_{\text{eff,Ce}}(E_{\text{Ce}}) \cos(\theta)}\right)}} \quad (6.6.1)$$

Bei der angenommenen Struktur ergibt sich für den Dividenden aus (6.6.1)

$$APPH_{\text{Ce}} = APPH_{\text{Ce}}^0 \cdot N_{\text{Rh}} \cdot \lambda_{\text{eff,Rh}}(E_{\text{Rh}}) \cdot \left[c(\text{Ce})_0 + c(\text{Ce})_2 \cdot e^{\left(\frac{-2d_{\text{CeRh}_3}}{\lambda_{\text{eff,Rh}}(E_{\text{Ce}}) \cos(\theta)}\right)} + c(\text{Ce})_4 \cdot e^{\left(\frac{-4d_{\text{CeRh}_3}}{\lambda_{\text{eff,Rh}}(E_{\text{Ce}}) \cos(\theta)}\right)} \right]$$

und für den Divisor

$$APPH_{\text{Rh}} = APPH_{\text{Rh}}^0 \cdot N_{\text{Ce}} \cdot \lambda_{\text{eff,Ce}}(E_{\text{Ce}}) \cdot \left[c(\text{Rh})_0 + c(\text{Rh})_1 \cdot e^{\left(\frac{-d_{\text{CeRh}_3}}{\lambda_{\text{eff,Rh}}(E_{\text{Rh}}) \cos(\theta)}\right)} + c(\text{Rh})_2 \cdot e^{\left(\frac{-2d_{\text{CeRh}_3}}{\lambda_{\text{eff,Rh}}(E_{\text{Rh}}) \cos(\theta)}\right)} + c(\text{Rh})_3 \cdot e^{\left(\frac{-3d_{\text{CeRh}_3}}{\lambda_{\text{eff,Rh}}(E_{\text{Rh}}) \cos(\theta)}\right)} + c(\text{Rh})_4 \cdot e^{\left(\frac{-4d_{\text{CeRh}_3}}{\lambda_{\text{eff,Rh}}(E_{\text{Rh}}) \cos(\theta)}\right)} + c(\text{Rh})_5 \cdot e^{\left(\frac{-5d_{\text{CeRh}_3}}{\lambda_{\text{eff,Rh}}(E_{\text{Rh}}) \cos(\theta)}\right)} + c(\text{Rh})_6 \cdot e^{\left(\frac{-5d_{\text{CeRh}_3}}{\lambda_{\text{eff,Rh}}(E_{\text{Rh}}) \cos(\theta)}\right)} \cdot \frac{1}{1 - e^{\left(\frac{-d_{\text{Rh}}}{\lambda_{\text{eff,Rh}}(E_{\text{Rh}}) \cos(\theta)}\right)}} \right]$$

Für die Berechnung wurden die Augersignale von Rhodium bei 301 eV und von Cer bei 664 eV herangezogen. Die $APPH_{\text{Rh}}^0$ von reinem Rhodium bei 301 eV konnte leicht gemessen werden, da ein Rhodium-Einkristall mit (111)-Oberfläche für die Messungen verwendet wurden³⁰. Allerdings stand kein Ce-Standard zur Verfügung um die $APPH_{\text{Ce}}^0$ von reinem Cer bei 664 eV zu messen. Da es beim Cer-Rodium System einer starke Durchmischung der Elemente und zur Bildung von *pinholes* bis zum Rhodiumkristall (vergl. Kapitel 6.1) kommt, konnte der erforderliche Cerstandard nicht durch Aufdampfen einer dicken Cersicht auf den Rhodium (111) Kristall erzeugt werden. Statt dem Rhodium (111) Kristall wurde zur Messung des Cerstandards daher ein Vanadium (110) Einkristall verwendet, bei dem Cer zweidimensional mit Lagen aufwächst, die (111)-Flächen von γ -Cer sind [41]. Auf dem reinen Vanadium (110)-Einkristall wurde eine 45 Å dicke Cersicht aufgedampft³¹.

Die effektiven Weglängen $\lambda_{eff,Ce}(E_{Ce})$ und $\lambda_{eff,Rh}(E_{Rh})$ wurden der Tab.2.2.1 entnommen. $\lambda_{eff}(E_{Ce})$ und $\lambda_{eff}(E_{Rh})$ in der Legierung wurden durch $\lambda_{eff,Rh}(E_{Ce})$ und $\lambda_{eff,Rh}(E_{Rh})$ angenähert, da die Legierung ähnliche Parameter wie ein reiner Rhodiumkristall aufweist (siehe Tab.6.6).

Kristall	Lage	Volumsdichte [Atome/m ³]	Lagenabstände [Å]	Flächendichte [Atome/m ²]
γ -Cer	(111)	3.02 10 ²⁸	2.94	8.88 10 ¹⁸
Rhodium	(111)	7.27 10 ²⁸	2.19	1.59 10 ¹⁹
CeRh ₃	(010)	6.16 10 ²⁸	2.01	1.24 10 ¹⁹

Die Konzentrationen der Elemente in den einzelnen Lagen des Strukturvorschlags sind in Tab.6.6.2 aufgelistet.

n	0	1	2	3	4	5	≥ 6
c _{Ce}	0.5	0	0.5	0	0.28	0	0
c _{Rh}	0.5	1	0.5	1	0.72	1	1.28

Tab. 6.6.2: Cer- und Rhodiumkonzentration in den Lagen des Strukturvorschlags

Einsetzen aller Parameter ergibt für das APPH Verhältnis einen Wert von 4.87%. Dieser Wert stimmt mit dem gemessenen Verhältnis zwischen $APPH_{\text{Ce}}$ und $APPH_{\text{Rh}}$ von $4.7 \pm 0.3\%$ gut überein.

³⁰Messung au010405.001 mit einer $APPH_{\text{Rh}}^0$ von 7366.94

³¹Messung au010323.015 mit einer $APPH_{\text{Ce}}^0$ 423.40

6.7 ISS-Messungen

Zuerst wurden für die Messungen 1 keV He^+ -Ionen verwendet. Mit diesen wurden Messungen an auf 250°C geheizten Cersichten im Submonolagenbereich durchgeführt³². Die aufgezeichneten Spektren zeigten nur ein einzelnes Rhodium-Signal. Das bedeutet, dass sämtliche Primärionen, die Ceratome treffen, in neutrale Atome ungewandelt werden (Abb.6.7.1). Zusätzlich neutralisieren die Ceratome aber auch Ionen, deren Targetatome benachbarte Rhodiumatome waren. Dies folgt aus dem nichtlinearen Abfall der Rhodiumpeakintensität, der bei einer Cerbedeckung von 0.1 ML 67.6% und für 0.25 ML 84.2% beträgt.

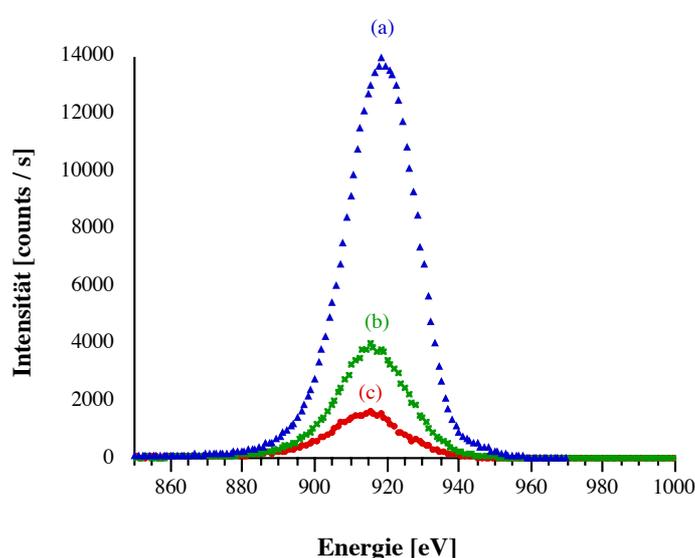


Abb. 6.7.1: ISS-Spektren bei 1 keV- He^+ -Primärionen

(a) ... Rhodiumstandard

(b) ... Spektrum bei einer Bedeckung von 0.1 ML Cer, geheizt auf 250° C

(c) ... Spektrum bei einer Bedeckung von 0.25 ML Cer, geheizt auf 250° C

Da bei He^+ -Ionen kein Cersignal detektiert werden konnte, wurden die ISS-Messungen mit 1 keV- Ne^+ -Ionen wiederholt. Bei diesen Primärionen konnte ein Signal von an Ceratomen gestreuten Ionen detektiert und ein Cerstandard gemessen werden. Der ISS-Cerstandard wurde an einer 45 Å dicke Cersicht auf einem Vanadium (110)-Kristall gemessen³³. Die Intensität des Cerstandards betrug jedoch nur 24% der Intensität des Rhodiumstandards. Aus den in Kapitel 2.4 besprochenen Grundlagen von ISS folgt, dass wegen der höheren

³²Als Rhodiumreferenzspektrum diente ia001218.001 mit einer Signalintensität von 335821 counts/s eV

³³Das Vanadiumsubstrat wurde verwendet, da es beim Cer/Rhodium-System zu einer starken Durchmischung der Elemente kommt (vergl. Kapitel 6.1). Auf dem Vanadium (110) wächst Cer zweidimensional auf [41]

Kernladungszahl von Cer der differenzielle Streuwirkungsquerschnitt für Cer höher sein sollte als jener für Rhodium. Somit sollte der ISS-Signal des Cerstandards eine höhere Intensität als der Rhodiumstandard haben. Die signifikant geringere Intensität des Cerstandards muß daher auf Neutralisationseffekte zurückgeführt werden. Aus der Tatsache, dass die Neutralisation auch durch Verwendung verschiedener Projektionen, mit anderen Energieniveaus, nicht eliminiert werden konnte, folgt eine außerordentlich hohe Neutralisationswahrscheinlichkeit für Cer.

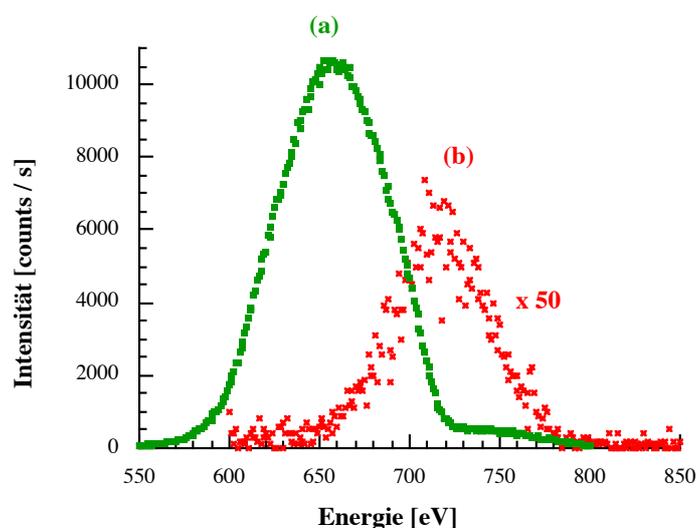


Abb. 6.7.2: ISS-Spektren bei 1 keV- He^+ -Primärionen

- (a) ... Rhodiumstandard
 (b) ... Cerstandard ($\times 50$)

Da für Ne^+ -Primärionen ein Cerstandard erstellt werden konnte, wurde versucht über ISS eine Quantifizierung der Cerkonzentration der Oberfläche der geheizten und ungeheizten Cerschichten durchzuführen³⁴. Da es beim Cer-Rhodium System zur starken Durchmischung der Elemente über *pinholes* kommt und noch bei 65 ML dicken Cerschichten ein AES-Rhodiumsignal detektiert werden konnte, wurde bei ISS ein Rhodiumsignal erwartet. Überraschenderweise unterscheidet sich das ISS-Spektrum einer ungeheizten 1 ML dicken Cerschichte auf dem Rhodium (111)-Kristall nicht von der Standardmessung an der 45 Å dicken Cerschicht auf einem Vanadium (110)-Kristall (Abb.6.7.3).

Noch überraschender ist, dass das ISS-Signal einer 0.25 ML dicken, ungeheizten Cerschicht eine höhere Intensität hat, als das ISS-Spektrum der 1 ML dicken Schicht. Bei beiden Bedeckungen kann kein Rhodiumsignal detektiert werden.

³⁴Als Rhodiumreferenzspektrum diente ia010220.002 mit einer Signalintensität von 94616 counts/s eV

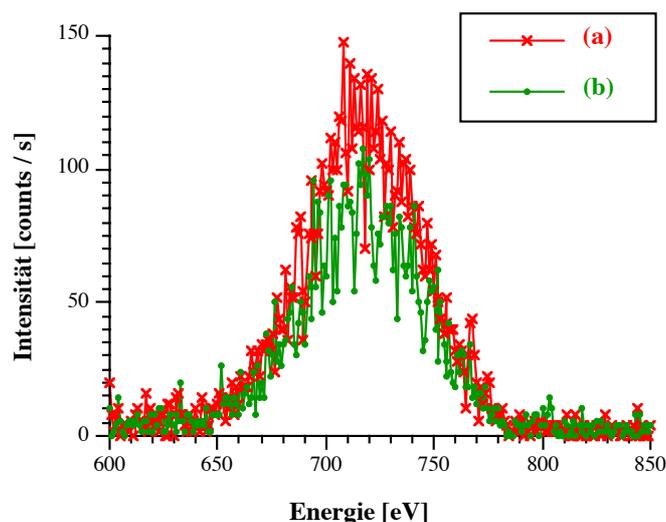


Abb. 6.7.3: ISS-Spektren bei 1 keV-He⁺-Primärionen

(a) ... 45 Å dicke Cerschicht auf einem Vanadium (110)-Kristall (Cerstandard)

(b) ... 1 ML (=4.5 Å) dicke, ungeheizte Cerschicht auf dem Rhodium (111)-Kristall

Das Heizen der 1 ML dicken Schicht auf 250°C führt zu einer Erhöhung der Signalintensität, zeigt jedoch auch kein Rhodiumsignal. In Abb.6.7 sind die ISS-Spektren von ungeheizten 0.25 ML und einer geheizten 1 ML dicken Cerschichten gemeinsam mit dem Cerstandard dargestellt. In Tab.6.7.1 sind die Intensitäten der ISS-Spektren und ihr Verhältnis zur Intensität des Rhodiumstandard zusammengefaßt.

Cerbedeckung [ML]	I [counts/s eV]	I/I _{Rh(111)} [%]
Cerstandard (auf V(110))	4991	5.3
1 ML Ce ohne Heizen	5100	5.4
0.25 ML Ce ohne Heizen	21166	22.4
1 ML Ce mit Heizen auf 250°C	30594	32.3

Tab. 6.7.1: Intensitäten des Signals der Ne⁺-ISS Messungen und das Verhältnis dieser Intensitäten zur Intensität des Rhodiumstandards

Die Stärke der Neutralisation scheint in direktem Zusammenhang mit der Stärke der Hybridisierung und mit der Wertigkeit der Ceratome des Systems zu stehen. Denn während der Cerstandard dreiwertiges γ -Cer ist, zeigt die 0.25 ML dicke Raumtemperaturschicht in XPS-Messungen ein vierwertiges, stark hybridisiertes Verhalten. Beim Heizen der 1 ML bildet sich eine ebenfalls vierwertige CeRh₃ Legierungsschicht. Durch den Übergang von dreiwertigem zu vierwertigem Cer kommt

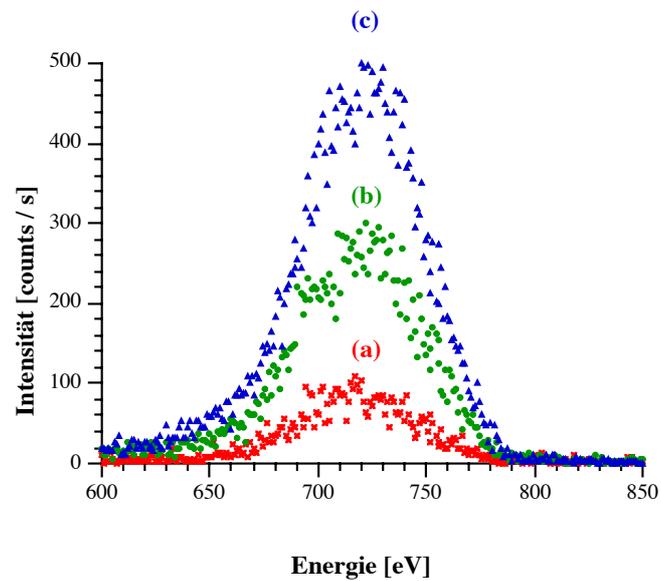


Abb. 6.7.4: ISS-Spektren bei 1 keV-Ne⁺-Primärionen

(a) ... Cerstandard

(b) ... Spektrum bei einer Bedeckung von 0.25 ML Cer bei Raumtemperatur

(c) ... Spektrum bei einer Bedeckung von 1 ML Cer, geheizt auf 250° C

es anscheinend zu einer Verringerung der Neutralisation. Da der Grad der Neutralisation zwischen Standardmessung und ISS-Messungen von geheizten Cerschichten auf Rhodium (111) so unterschiedlich war, konnte der Cerstandard nicht zur Quantifizierung der geheizten Cerschichten herangezogen werden. Die Erstellung eines "wertigkeitsrichtigen" ISS-Standards war auf Grund der unterschiedlichen Hybridisierungsstärken der Legierungsschichten nicht möglich.

Somit konnte auch für die ISS-Messungen mit Ne⁺-Ionen keine quantitative Auswertung durchgeführt werden.

7 Zusammenfassung

Wird Cer auf einem Rhodium (111)-Einkristall aufgedampft, zeigt sich schon bei Raumtemperatur eine sehr starke Durchmischungstendenz von Cer mit Rhodium.

Im unteren Submonolagenbereich bildet Cer auf der Rhodiumoberfläche Cercluster in Form von "Windrädern", die aus 12 Ceratomen bestehen. Bei Erhöhung der Bedeckung wachsen die Cercluster zusammen und bilden bei 0.25 ML eine vollständige (2×2) Adatomschicht. XPS-Messungen zeigen, dass die Ceratome der (2×2) Adatomschicht eine starke f-d Hybridisierung mit dem Rhodiumsubstrat aufweisen. Bei weiterer Erhöhung der Bedeckung kommt es zur Ausbildung einer Cer-Rhodium Mischschicht, wobei das Rhodiumsubstrat durch *pinholes* auf die Oberfläche diffundiert. Bei Schichtdicken über 12 ML bildet das aufgedampfte Cer Cerinseln auf der Cer-Rhodium Mischschicht.

Heizen der Cerschichten auf 250°C führt zur Ausbildung von Legierungsstrukturen auf Basis von CeRh_3 . Im Submonolagenbereich kommt es zur Bildung einer Oberflächenlegierung. Bei einer Bedeckung von 0.05 ML sind einzelne statistisch verteilte legierte Ceratome sichtbar. Bei höheren Bedeckungen bildet die Oberflächenlegierung kleine Domänen mit einer (2×2) Struktur. Das ausgetauschte Rhodium bildet zusätzliche Cer-Rhodium Legierungsinseln. Diese Legierungsinseln weisen dieselbe (2×2) Struktur auf. Bei einer 0.25 ML dicken Cerschicht ist die gesamte Oberfläche von der (2×2) Legierungsschicht, bestehend aus der (2×2) Oberflächenlegierung und (2×2) Legierungsinseln, bedeckt. Die (2×2) Struktur kann als (111)-Ebene von CeRh_3 identifiziert werden, die um 6% kontrahiert ist. Wird eine 1 ML dicke Cerschicht auf 250°C geheizt, kommt es zur Ausbildung einer quadratischen Struktur, die der (001)-Ebene von CeRh_3 entspricht. Das zur Bildung der Legierungsstruktur benötigte Rhodium diffundiert über bis zu 50 \AA tiefe Krater, die sich während des Heizens bilden, an die Oberfläche.

Das Cer zeigt eine sehr hohe Affinität zu Sauerstoff. Bei den ungeheizten Cerschichten reicht ein geringer Sauerstoffpartialdruck aus, um die Cer-Rhodium Bindung aufzulösen und Ceroxidinseln zu bilden. Bei ungeheizten Cerschichten im Submonolagenbereich führt ein niedriger Sauerstoffpartialdruck zur Ausbildung von (1.4×1.4) Ceroxidinseln. Bei Dosierung von größeren Sauerstoffmengen bilden sich kleine unstrukturierte Ceroxidinseln.

Die (2×2) Legierungsstruktur der auf 250°C geheizten Cerschichten im Submonolagenbereich kann durch Dosierung von Sauerstoff bei 250°C vollständig aufgelöst werden. Die (2×2) Legierungsschicht der 0.25 ML dicken Cerschicht verschwindet nach Dosierung von 2.2 L Sauerstoff bei 250°C . Stattdessen bildet sich Ceroxid mit einer (1.4×1.4) Struktur an den Rhodiumstufenkanten und an den Rändern von Rhodiuminseln, die von den (2×2) Legierungsinseln übrigbleiben. Auf den Rhodiuminseln bildet sich teilweise eine zweite Ceroxidlage. Das gebildete Ceroxid ist eine Mischung aus Ce_2O_3 und CeO_2 .

Zusammenfassend kann man sagen, dass die aufgedampften Ceratome eine Cer-

Rhodium Bindung mit f-d Hybridisierung einer Cer-Cer Bindung vorziehen. Daher kommt es schon bei Raumtemperatur zur Ausbildung einer Mischschicht und zur Diffusion von Rhodium durch *pinholes*. Durch Heizen auf 250°C wird CeRh₃, die Cer-Rhodium Verbindung mit der ausgeprägtesten f-d Hybridisierung, gebildet. In einer Sauerstoffumgebung werden Cer-Rhodium Bindungen zugunsten von Cer-Sauerstoff Bindungen aufgelöst.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Warren, X. Zhang, J. Andersen, L. R.M., Surf. Sci. **287/288** (1993) 222.
- [2] N. Braaten, J. Grepstad, S. Raaen, Phys. Rev. B **40** (1989) 7969.
- [3] T. Tang, J. Lawrence, J. Hemminger, Phys. Rev. B **47** (1993) 16477.
- [4] T. Tang, J. Lawrence, J. Hemminger, Phys. Rev. B **48** (1993) 15342.
- [5] C. Baddeley, A. Stephenson, C. Hardacre, M. Tikhov, M. Lambert, Phys. Rev. B **56** (1997) 12589.
- [6] C. Berg, S. Raaen, J. Phys.: Condensed Matter **4** (1992) 8021.
- [7] C. Berg, S. Raaen, A. Borg, Surf. Sci. **303** (1994) 114.
- [8] J. Andersen, J. Warren, X. Zhang, L. R.M., Surface and Interface Analysis **21** (1994) 576.
- [9] C. Berg, S. Raaen, A. Borg, H. Venvik, Phys. Rev. B **50** (1994) 1976.
- [10] C. Chang, Surf. Sci. **25** (1971) 53.
- [11] S. Hofmann, Practical Surface Analysis, vol. 1, chapter 4, Wiley, 1990.
- [12] I. Tilinin, W. Werner, Phys. Rev. B **46** (1992) 13739.
- [13] W. S. M. Werner, Surf. Interface Anal. **31** (2001) 141.
- [14] I. Tilinin, Phys. Rev. B **51** (1995) 3058.
- [15] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, App. Phys. Lett. **40** (1982) 178.
- [16] G. Binnig, H. Rohrer, Surf. Sci. **126** (1983) 236.
- [17] J. A. Stroscio, W. J. Kaiser, Methods of Experimental Physics, Scanning Tunneling Microscopy, Vol. 27, Academic Press, 1993.
- [18] J. Tersoff, D. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1998.
- [19] J. Tersoff, D. Hamann, Phys. Rev. B **31** (1985) 805.
- [20] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6** (1961) 57.
- [21] M. Schmid, Experimentelle Methoden der Oberflächenphysik, Vorlesungsskriptum, Institut für Allgemeine Physik- TU-Wien (1998).
- [22] P. Varga, Physikalische Analytik, Vorlesungsskriptum, Institut für Allgemeine Physik- TU-Wien (1998).

- [23] P. Varga, Grundlagen der Oberflächenphysik, Vorlesungsskriptum, Institut für Allgemeine Physik- TU-Wien (1999).
- [24] J. Shen, J. Giergel, A. Schmid, J. Kirschner, Surf. Sci. **328** (1995) 32.
- [25] A. Schmid, D. Atlan, H. Itoh, B. Heinrich, T. Ichinokawa, J. Kirschner, Phys. Rev. B **48** (1993) 2855.
- [26] C. Gu, X. Wu, C. Olson, D. Lynch, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 1622.
- [27] D. Price, Phys. Rev. B **60** (1999) 10588.
- [28] B. Predel, Landolt-Börnstein, New Series IV/5c, Springer, 1993.
- [29] P. Villars, Pearson's Handbook of Crystallographic Data, Bd. 2, ASM International, 1991.
- [30] O. Yifang, J. Zhanpeng, L. Shuzhi, Z. Bangwei, Z. Metallkd. **90** (1999) 242.
- [31] N. Selhaoui, O. Kleppa, Z. Metallkd. **84** (1993) 744.
- [32] L. Braicovich, L. Duó, P. Vavassori, G. Olcese, Surf. Sci. **331-333** (1995) 782.
- [33] O. Gunnarsson, K. Schönhammer, Phys. Rev. B **28** (1983) 4315.
- [34] Y. Baer, W.-D. Schneider, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 10, Elsevier Science, 1987.
- [35] J. Fuggle, M. Campagna, Z. Zolnierrek, R. Lässer, A. Platau, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 1597.
- [36] N. Witkowski, F. Bertran, D. Malterre, Phys. Rev. B **56** (1997) 15040.
- [37] J. Fuggle, F. Hillebrecht, Z. Zolnierrek, C. Lässer, R. and Freiburg, O. Gunnarsson, K. Schönhammer, Phys. Rev. B **27** (1983) 7330.
- [38] S. Eck, Die Ceroxid/Rhodium(111) Grenzfläche, Diplomarbeit, Karl Franzens Universität Graz (2000).
- [39] C. Hardacre, G. Roe, R. Lambert, Surf. Sci. **326** (1995) 1.
- [40] A. Eichler, Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Rhodium-Oberflächen, Diplomarbeit, Technische Universität Wien (1995).
- [41] B. Kierren, T. Gorioux, F. Bertran, G. Krill, Phys. Rev. B **49** (1994) 1976.