

Inelastische Wechselwirkungen langsamer Elektronen mit adsorbierten Teilchen

Von Dietrich Menzel^[*]

Beim Stoß langsamer Elektronen auf Metalloberflächen, auf denen Fremdmoleküle adsorbiert sind, beobachtet man Desorption von Neutralteilchen und positiven Ionen, zum Teil unter Bruch innerer Bindungen des Adsorpts. Der Mechanismus solcher Prozesse ist von Interesse im Hinblick auf die aktuellen Vorstellungen von der Oberflächenbindung; zugleich läßt sich der Effekt gut als Sonde zur Untersuchung komplexer Adsorptionsschichten nutzen. Werden sehr viel kleinere Energien auf das Adsorbat übertragen, so können dadurch in diesem Schwingungen angeregt werden. Es besteht die Aussicht, daß sich derartige Prozesse für eine Schwingungsspektroskopie von Adsorbaten eignen. Inelastische Stöße von Elektronen mit so hoher Energieübertragung, daß Ionisation tiefliegender Niveaus möglich ist, können von strahlungslosen Umordnungsprozessen in der Elektronenhülle eines Oberflächenatoms (Auger-Effekt) gefolgt sein. Die dabei emittierten Sekundärelektronen charakteristischer Energie lassen die qualitative Analyse der getroffenen Teilchen zu.

1. Einleitung

Beim Stoß langsamer Elektronen (Elektronen mit einer kinetischen Energie bis zu ≈ 1000 eV) auf Materie treten im wesentlichen zwei Arten von Wechselwirkung auf, die üblich als *elastisch* und *inelastisch* bezeichnet werden. Von *elastischer* Wechselwirkung sprechen wir, wenn beim Stoß praktisch keine Energie übertragen wird, sondern die Elektronen lediglich im Feld der getroffenen Atome abgelenkt werden. Aufgrund der Welleneigenschaften der Elektronen besteht dabei eine Phasenrelation zwischen einfallenden und gestreuten Elektronen und zwischen den einzelnen Partialwellen der gestreuten Elektronen, so daß Interferenz möglich ist. Bei periodischer Anordnung der Streuzentren, z. B. in einer Kristalloberfläche, kommt es zur periodischen Auslöschung oder Verstärkung der gestreuten Intensität. Anhand dieses Effekts der Elektronenbeugung können also Kristalloberflächen untersucht werden – eine Methode, die unter dem Akronym LEED^[1] in den letzten Jahren weite Verbreitung gefunden hat.

Besonders günstig ist dabei die geringe Eindringtiefe langsamer Elektronen in den Festkörper sowie die Tatsache, daß die Wellenlängen langsamer Elektronen im Ångström-Bereich – also in der Größenordnung von Gitterabständen – liegen.

Solche Prozesse sind jedoch relativ selten: In der Regel werden oberhalb 50 eV nur wenige Prozent der auf eine Oberfläche stoßenden Elektronen elastisch gestreut; die Mehrheit der Elektronen erfährt *inelastische* Wechselwirkungen, wobei ein Teil ihrer kinetischen Energie auf das gestoßene System übergeht. Beim Stoß auf isolierte Moleküle führt dies (in der Reihenfolge zunehmender Energiebeträge) zu Rotations- und Schwingungsanregung^[2], zu elektronischer Anregung und im Extremfall zu Ionisation^[3]. Als Folgereaktion der zuletzt genannten Prozesse tritt oft Dissoziation ein. Die Prozesse und ihre Kopplung werden mit der „Elektronenstoßspektroskopie“^[4] untersucht; Ionisationsprozesse sind besonders für die Massenspektroskopie wichtig. Beim Stoß an Ober-

[*] Doz. Dr. D. Menzel
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] J. J. Lander: Recent Progress in Solid State Chemistry. Pergamon Press, New York 1965, Bd. 2, S. 26; G. A. Somorjai, Ann. Rev. phys. Chem. 19, 251 (1968); E. Bauer: Techniques

of Metals Research. Interscience, New York 1969, Bd. II/2, S. 559.

[2] A. V. Phelps, Rev. mod. Physics 40, 399 (1968).

[3] H. S. W. Massey: Handbuch der Physik. Springer, Berlin 1956, 2. Aufl., Bd. 36/II, S. 307; L. J. Kleffer, G. H. Dunn, Rev. mod. Physics 38, 1 (1966).

[4] Siehe E. N. Lassettre, A. Skerbele, M. A. Dillon u. K. J. Ross, J. chem. Physics 48, 5066 (1968).

flächen können alle bisher erwähnten Prozesse auftreten und daneben noch weitere, die auf Wechselwirkungen mit den Elektronen des Festkörpers zurückgehen, wie Anregung von Plasmaschwingungen^[5] oder Emission von Sekundärelektronen^[6]. Die wesentlich durch die Festkörpereigenschaften bedingten Prozesse sollen im folgenden nicht besprochen werden; wir beschränken uns auf die inelastischen Wechselwirkungen mit Oberflächenkomplexen (Adsorbat) aus Metalloberfläche (Adsorbens) und adsorbierten Teilchen (Adsorpt). Dabei handelt es sich um drei unterscheidbare Vorgänge:

An vielen Systemen untersucht sind die Prozesse der Anregung und Ionisation von Oberflächenkomplexen mit nachfolgender Dissoziation, die sich durch Desorption von Ionen oder Neutralteilchen bemerkbar machen. Diese „Elektronenstoßdesorption“, die eine Energieübertragung von etwa 5–25 eV erfordert, ist nicht nur an sich interessant, sondern eignet sich auch als Sonde zur Untersuchung komplexer Adsorptionsschichten. In jüngster Zeit haben daneben zwei weitere Vorgänge zunehmend Interesse gefunden. Analog zur Elektronenstoßspektroskopie freier Moleküle lassen sich auch bei Oberflächenkomplexen höhere Schwingungszustände anregen, wozu eine Energieübertragung von einigen zehntel Elektronenvolt ausreicht. Sehr viel mehr übergelungende Energie (50–1000 eV) hingegen kann Ionisation aus tiefliegenden Niveaus der adsorbierten Teilchen bewirken, der eine Umordnung des Elektronensystems unter Emission eines weiteren Elektrons (Auger-Effekt) folgt; die Energie des Auger-Elektrons ist für das angeregte Atom charakteristisch. Vor allem die darauf beruhende, als Auger-Spektroskopie bezeichnete Untersuchungsmethode ist in heftiger Entwicklung begriffen und dürfte schon sehr bald weite Verbreitung erfahren.

Die wichtigste gemeinsame Voraussetzung aller in den folgenden Abschnitten als Beispiele diskutierten Oberflächenuntersuchungen ist die genaue Kenntnis der experimentellen Bedingungen. Es ist notwendig, die zu untersuchenden Oberflächen zunächst zu reinigen, dann definiert mit einer Adsorptionsschicht zu bedecken und diese Schicht während der Dauer des Experiments zu erhalten. Dies gelingt nur mit moderner Ultrahochvakuumtechnik^[7], auf die jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

2. Elektronenstoßdesorption

(Anregung, Ionisation, Desorption und Dissoziation adsorbierter Teilchen durch langsame Elektronen.)

2.1. Methoden

Daß der Stoß langsamer Elektronen auf Metalloberflächen zur Emission positiver Ionen aus Restgasadsorptionsschichten führen kann, konnten Plumlee und

Smith^[8] sowie Young^[9] massenspektrometrisch nachweisen. Moore^[10] untersuchte auf ähnliche Weise Adsorbate von CO und O₂ auf Molybdän und beobachtete dabei O⁺-Ionen. Die Erzeugung positiver Ionen durch Elektronenstoß wurde dann verschiedentlich^[11] zur Erklärung von Anomalien herangezogen, die beim Betrieb von Ionisationsmanometerröhren und Massenspektrometer-Ionenquellen auftraten. Pétermann^[12] stellte aufgrund einer Partialdruckanalyse fest, daß beim Stoß von Elektronen auf CO-Nickel-Adsorbat CO-Moleküle desorbiert werden. Elektronenstrahlen entsprechender Energie vermögen demnach sowohl neutrale als auch geladene Teilchen aus Adsorptionsschichten freizusetzen. Eingehendere Untersuchungen dazu lassen sich von der experimentellen Methode her in zwei Gruppen einteilen: Zum einen mißt man die Veränderung eines mit der Adsorption gekoppelten Parameters bei Elektronenbeschuß, zum anderen erfaßt man direkt die desorbierten Teilchen.

Zur ersten Gruppe gehören die Arbeiten von Menzel und Gomer^[13], worin als mit der Besetzungsdichte der adsorbierten Teilchen gekoppelter Parameter die Elektronenaustrittsarbeit Φ oder deren Veränderung $\Delta\Phi$ mit dem Feldelektronenmikroskop (FEM)^[14] gemessen wird (über die Verwendung dieses Instruments zu Adsorptionsuntersuchungen siehe auch^[15]). Die Vorteile dieser Methode sind:

1. Die aus einem hemisphärisch begrenzten Einkristall (Krümmungsradius $\approx 1000 \text{ \AA}$) bestehende FEM-Spitze ist eine gut charakterisierte Oberfläche und läßt sich gezielt reinigen und vorbehandeln.
2. Die Anwendung der FEM-Technik empfiehlt sich nicht zuletzt dadurch, daß bereits eine relativ große Zahl von Adsorptionssystemen damit erfolgreich untersucht worden ist^[14, 15].
3. Die Aufnahme der Strom-Spannungs-Charakteristik der Feldemission ermöglicht eine einfache Bestimmung von $\Delta\Phi$ einer Adsorptionsschicht, da nach Fowler und Nordheim annähernd gilt^[14, 15]:

$$\log \frac{i}{V^2} = A - b \cdot \frac{\Phi^{3/2}}{V} \quad (1)$$

worin i und V Emissionsstrom und angelegte Spannung sind und A und b Konstanten, von denen b nur

[7] R. W. Roberts u. T. A. Vanderslice: Ultrahigh Vacuum and its Applications. Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1963.

[8] R. H. Plumlee u. L. P. Smith, J. appl. Physics 21, 811 (1950).

[9] J. R. Young, J. appl. Physics 31, 921 (1960).

[10] G. E. Moore, J. appl. Physics 32, 1241 (1961).

[11] P. Marmet u. J. D. Morrison, J. chem. Physics 36, 1238 (1962); P. A. Redhead, Vacuum 12, 267 (1962); J. L. Robins, Canad. J. Physics 41, 1385 (1963); T. E. Hartman, Rev. Sci. Instruments 34, 1190 (1963).

[12] L. A. Pétermann, Nuovo Cimento, Suppl. 1, 601 (1963).

[13] a) D. Menzel u. R. Gomer, J. chem. Physics 40, 1164 (1964); b) 41, 3311 (1964); c) 41, 3329 (1964).

[14] R. H. Good u. E. W. Müller: Handbuch der Physik. Springer, Berlin 1956, 2. Aufl., Bd. 21, S. 176; R. Gomer: Field Emission and Field Ionization. Harvard University Press, Cambridge, Mass. 1961.

[15] W. M. H. Sachtler, Angew. Chem. 80, 673 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 668 (1968).

[5] H. Raether, Springer Tracts mod. Physics 38, 84 (1965); Surface Sci. 8, 233 (1967).

[6] O. Hachenberg u. W. Braun, Advances Electronics Electron Physics 11, 413 (1959).

von der Geometrie der Spitze abhängt, sich also durch Adsorption nicht ändert. Beim Auftragen von $\log(i \cdot V^{-2})$ gegen V^{-1} erhält man nach Gl. (1) eine Gerade der Steigung $m = -b \cdot \Phi^{3/2}$. Nimmt man die Charakteristik vor und nach Bedecken der Oberfläche mit einer Adsorptionsschicht auf, so gilt

$$\Phi_2 = (m_2/m_1)^{2/3} \cdot \Phi_1 \quad (2)$$

woraus sich bei bekanntem Φ_1 (der sauberen Oberfläche) Φ_2 und somit $\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1$ ergibt.

4. Wird der Druck im System so gering gehalten, daß Wiederadsorption vernachlässigbar ist, so lassen sich bei über die Zeit integrierender Messung noch sehr kleine Desorptionseffekte nachweisen.

Abbildung 1 zeigt beispielsweise eine FEM-Röhre, mit der das System CO auf Wolfram untersucht wurde [13].

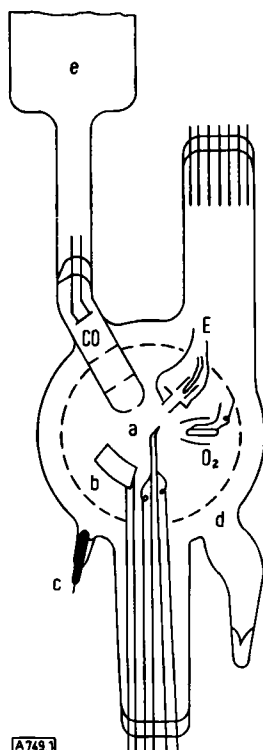


Abb. 1. FEM-Röhre für Elektronenstoßdesorptionsexperimente (schematisch; nach [13]).

a: W-Drahtbügel mit Feldemissionsspitze und Abgriffen zur Temperaturbestimmung; E: Elektronenquelle; O₂: Sauerstoffquelle; CO: Kohlenmonoxidquelle mit Blendensystem; b: Elektronenauffänger; c: Anodenkontakt; d: Fluoreszenzschirm; e: Trichter für flüssigen Wasserstoff zum Vorkühlen von CO.

Um die integrierende Meßweise möglichst weitgehend ausnützen zu können, wird die gesamte Röhre — nach dem Ausheizen und Abschmelzen — in flüssigen Wasserstoff oder flüssiges Helium getaucht; das dadurch erreichbare Vakuum ist besser als 10^{-15} Torr. Nach dem Reinigen und der Charakterisierung der Spitze durch eine F(owler)-N(ordheim)-Gerade wird sie aus einer der Gasquellen molekularstrahlartig (alle Moleküle bleiben beim ersten Stoß haften) bedeckt, und man mißt anhand einer zweiten F-N-Geraden die Kontaktpotentialänderung $\Delta\Phi$ der dabei entstandenen Schicht. [O₂-Quelle ist ein beheizbarer Vorrat an CuO, CO-Quelle eine Pt-Folie, auf die das vor dem Abschmelzen der Röhre eingefüllte Gas durch Kühlen mit flüssigem Wasserstoff kondensiert wird, solange die übrigen Teile der Röhre noch warm

sind; Heizen der Folie befreit einen CO-Strahl, den zwei Blenden kollimieren.] Die Spitze wird während einer bestimmten Zeit — bei ausgeschalteter Feldemissionsspannung — mit Elektronen beschossen und die dadurch hervorgerufene Veränderung des Kontaktpotentials durch eine weitere F-N-Charakteristik bestimmt. Dies läßt sich so oft wie nötig wiederholen; so ergibt sich die Veränderung des Kontaktpotentials als Funktion der Zahl der insgesamt aufgetroffenen Elektronen. Mit ähnlichen Röhren wurden neben CO/W auch die Adsorptionssysteme H₂/W, O₂/W und Ba/W untersucht (vgl. Abschnitt 2.2).

Auf sehr ähnliche Weise studierten *Ermrich* [16] besonders das System N₂/W und *Bennette* und *Swanson* [17] die Systeme Cs/W und (Cs+O)/W. *Zingerman* und *Ishchuk* [18] zogen Elektronenstoßdesorption bei gleichzeitiger Messung der Änderung von $\Delta\Phi$ (nach der Bremsfeldmethode) von O₂ auf Wolfram zur Unterscheidung zwischen auf und unter der Metalloberfläche liegenden O-Atomen heran.

Außer solchen die Desorption bei Elektronenstoß nur indirekt erfassenden Methoden gibt es Möglichkeiten, die desorbierten Teilchen direkt nachzuweisen. Dazu gehören die bereits erwähnten Experimente von *Plumlee* und *Smith*, *Young*, *Moore* und *Pétermann*. Zur Bestimmung der Effektivität der Desorption von Ionen untersuchte *Redhead* [19] die gesamte Ionenemission (ohne Massenanalyse) von O₂ und CO auf Molybdän mit einer Apparatur, die zugleich die Messung der kinetischen Energie der desorbierten Ionen gestattet (Abb. 2).

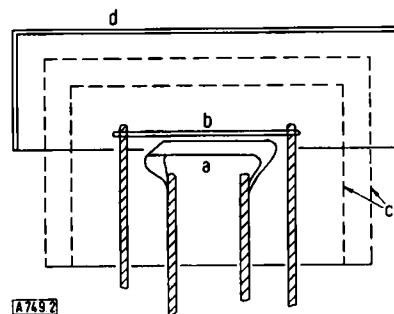


Abb. 2. Apparatur zur Messung der Intensität und der Energieverteilung elektronenstoßdesorbierter Ionen (schematisch; nach [19]). a: Anode (Mo); b: Glühfaden; c: Gitter; d: Kollektor.

Die Anode (vgl. Abb. 2) ist ein Molybdänband, das durch Glühen im Ultravakuum gereinigt und dann mit dem zu adsorbierenden Gas bedeckt wird. Es kann vom Glühfaden her mit Elektronen beschossen werden, deren Energie durch die Spannung zwischen Anode und Faden definiert ist. Die von der Anode emittierten Kationen werden durch ein Potentialgefälle an den beiden Gittern beschleunigt und am Kollektor gesammelt, von wo sie zu einem Elektrometer fließen. Da so der gesamte die Anode verlassende Ionenstrom registriert wird, kann die Effektivität der Ionendesorption direkt gemessen werden. Durch Variation der Potentiale von Gitter und Kollektor gegenüber der Anode läßt sich erreichen, daß nur die Ionen mit einer bestimmten Mindestenergie zum Kollektor gelangen; so ist die Messung der Energieverteilung

[16] W. Ermrich, Nuovo Cimento, Suppl. 5, 582 (1967); Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1967.

[17] C. J. Bennette u. L. W. Swanson, J. appl. Physics 39, 2749 (1968).

[18] Ya. A. Zingerman u. V. A. Ishchuk, Fiz. tverdogo Tela 7, 227 (1965); 9, 797, 3347 (1967).

[19] P. A. Redhead, Canad. J. Physics 42, 886 (1964); Appl. Physics Letters 4, 166 (1964).

der desorbierten Ionen möglich. Mit einer etwas modifizierten Apparatur untersuchte *Redhead*^[20] auch das System CO/W. Ähnliche Experimente wurden von *Yates et al.*^[21] mit CO, NO, O₂ und N₂ auf Wolfram ausgeführt.

Die von *Moore* initiierte massenspektrometrische Analyse der elektroneninduzierten Ionenemission wurde u.a. von *Lichtman et al.*^[22], *Degras und Lecante*^[23], *Coburn*^[24] sowie *Leck et al.*^[25] weitergeführt, die alle den Desorptionseffekt als Sonde zur Untersuchung der Adsorption verwendeten. Die Desorption neutraler Teilchen, z.B. CO von Molybdän, untersuchten *Degras und Lecante*^[23]. *Klopfer*^[26] verfolgte die durch Elektronenstoß auf adsorbierte H₂O-Moleküle verursachten Prozesse anhand massenspektrometrischer Analyse der Gasphase.

Der Nachweis desorbierender Ionen und Neutralteilchen im selben System – wenn auch mit verschiedener Empfindlichkeit – gelang mit einem kleinen, empfindlichen Massenspektrometer, das zur Erzeugung von Ultravakuum ausgeheizt werden kann^[27] (Abb. 3).

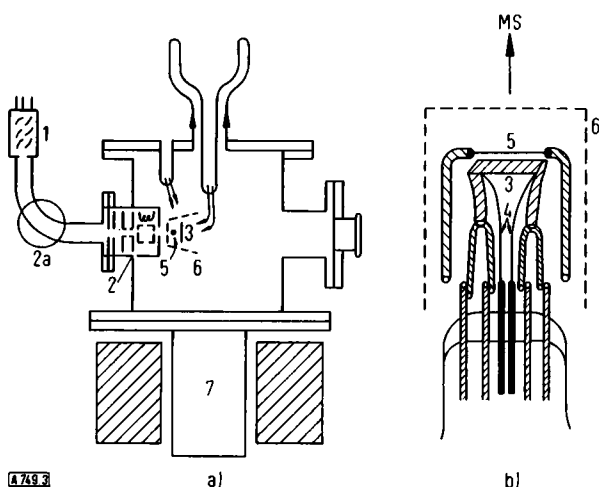


Abb. 3. a) Apparatur zur Messung desorbierter Ionen und Neutralteilchen (schematisch; nach [27]). — b) Aufbau der Anodeneinheit. MS: Massenspektrometer; 1: Sekundärelektronenvervielfacher; 2: Ionenquelle, 2a: Magnet von MS; 3: Anode (Wolframband); 4: Potentialdrähte; 5: Kathoden-Glühfaden; 6: Abschirmgitter; 7: Ionenpumpe.

Die Anode ist im wesentlichen wie bei den Experimenten von *Redhead*^[19], nun jedoch vor der offenen Ionenquelle des Massenspektrometers angeordnet. Sie kann durch direkten Stromdurchgang auf Temperaturen zwischen 100 und 3000 °K gebracht werden (Messung und Regelung mit Abgriffen zur Bestimmung des Spannungsabfalls); nach Reinigung des Wolframbandes wird das Adsorptiv – nach dem Abschalten der Ionenpumpe – in das System eingelassen. Elektronen-

beschuß des Adsorbates vom Glühfaden her bewirkt Desorption. Sollen desorbierte Ionen untersucht werden, so bleibt die Ionenquelle des Massenspektrometers ausgeschaltet, und die Potentiale sind so zu wählen, daß die an der Oberfläche entstehenden Ionen ins Massenspektrometer gezogen und analysiert werden; mit Hilfe des Sekundärelektronenvervielfachers gelingt es, noch sehr kleine Ionenströme nachzuweisen. Zur Untersuchung desorbierter Neutralteilchen werden die Potentiale so gewählt, daß die Oberflächenionen nicht ins Massenspektrometer eintreten können; bei Einschalten der Massenspektrometer-Ionenquelle wird ein Spektrum der Restgasatmosphäre aufgenommen. Desorbierte Neutralteilchen machen sich dadurch bemerkbar, daß das Gasphasen-Massensignal beim Einschalten des Elektronenstroms zur Anodenoberfläche zu- und beim Abschalten wieder abnimmt. In die quantitative Auswertung der Signalintensität geht die Pumpgeschwindigkeit im System ein, die nur ungenau zu bestimmen ist; für viele Zwecke genügt jedoch die Erfassung der Desorptionssignale in relativen Einheiten.

2.2. Ergebnisse

Schon die frühesten Arbeiten^[8–10,12] hatten, wie erwähnt, gezeigt, daß aus Adsorptionsschichten elektrophil negativer Gase – wie Sauerstoff, Kohlenmonoxid usw. – auf Metallen bei Elektronenstoß positive Ionen und Neutralteilchen desorbiert werden. *Moore*^[10] erkannte zuerst, daß die Zahl der desorbierten Teilchen jeder Art (jeweils unter gleichen Verhältnissen) streng der Zahl der auftreffenden Elektronen proportional ist (vgl. Abb. 4).

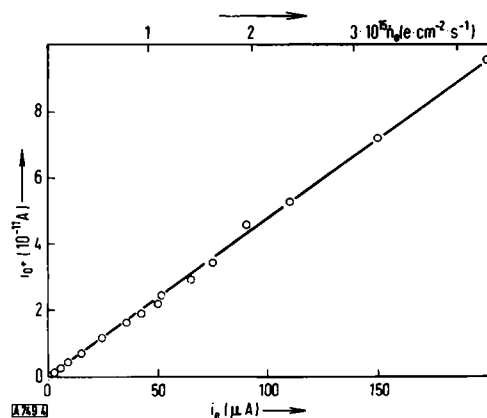


Abb. 4. Abhängigkeit des O⁺-Desorptionssignals von CO/W von der Elektronenstromdichte (nach [27]).

Die Linearität der Beziehung gilt allerdings nur, wenn der Elektronenstrom nicht so groß ist, daß das Bombardement zu einer merklichen Verringerung der Besetzungsdichte an der Oberfläche führt; ist er größer, dann nimmt das Desorptionssignal mit der Beschußdauer ab, was – wie gleich gezeigt werden wird – die Messung des die Wechselwirkung charakterisierenden Parameters gestattet. Aus der Steigung der gemessenen Geraden läßt sich die *Wahrscheinlichkeit* *w* der Desorption eines bestimmten Teilchens, z.B. eines O⁺-Ions, unter den Meßbedingungen ableiten, d.h. die Zahl der pro auftreffendes Elektron desorbierten Ionen:

$$w_{O^+} = \dot{n}_{O^+} / \dot{n}_e = i_{O^+} / i_e \quad (3)$$

Mit Elektronen von 80–100 eV (diese ergeben maximale *w*-Werte) wurden so für verschiedene Systeme

- [20] P. A. Redhead, Nuovo Cimento, Suppl. 5, 586 (1967).
- [21] J. T. Yates jr., T. E. Madey u. J. K. Payn, Nuovo Cimento, Suppl. 5, 558 (1967); T. E. Madey u. J. T. Yates jr., Surface Sci. 11, 327 (1968).
- [22] D. Lichtman, R. B. McQuistan u. T. R. Kirst, Surface Sci. 5, 120 (1966); D. Lichtman, F. N. Simon u. T. R. Kirst, ibid. 9, 325 (1968).
- [23] D. A. Degras u. J. Lecante, Proc. seventh int. Conf. Phenomena ionized Gases, Beograd 1965, S. 124; Nuovo Cimento, Suppl. 5, 598 (1967).
- [24] J. W. Coburn, Surface Sci. 11, 61 (1968).
- [25] D. R. Sandstrom, J. H. Leck u. E. E. Donaldson, J. chem. Physics 48, 5683 (1968).
- [26] A. Klopfer, Nuovo Cimento, Suppl. 5, 606 (1967).
- [27] a) D. Menzel, Z. Naturforsch. 23a, 330 (1968); b) Ber. Bunsenges. physik. Chem. 72, 591 (1968).

Werte von $w_+ = 10^{-4}$ bis 10^{-8} (Ionen) und $w_n \leq 10^{-2}$ (Neutralteilchen) erhalten.

Die Wechselwirkung beim Stoß ist also erster Ordnung in der Zahl der Elektronen, d.h. ist ein die einzelnen getroffenen Oberflächenkomplexe isoliert angehender Prozeß. Daher liegt die Vermutung nahe, daß die Abhängigkeit von der Zahl der auf der Oberfläche vorhandenen Adsorptionskomplexe einer bestimmten Art ebenfalls linear ist, d.h. daß die Kinetik der elektroneninduzierten Desorption gegeben ist durch

$$-\frac{dN}{dt} = q \cdot \dot{n}_e \cdot N \quad (4)$$

wobei N die Zahl der pro Flächeneinheit adsorbierten Teilchen einer bestimmten Art bedeutet, \dot{n}_e die Zahl der pro Flächen- und Zeiteinheit auftreffenden Elektronen und q eine Konstante.

In diesem Zusammenhang ist unter Adsorptionskomplex einer bestimmten Art folgendes zu verstehen: Es ist aus zahlreichen Untersuchungen bekannt, daß auf Oberflächen einfacher Geometrie (Einkristallflächen, FEM-Spitzen, getemperte Bänder und Drähte; *nicht* jedoch Pulver und poröse Körper) zumindest die einfachen elektronegativen Gase (Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxid usw.) in einigen wenigen diskreten *Adsorptionszuständen* angelagert werden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß im Bereich eines solchen Zustands die Parameter Adsorptionswärme, Desorptionsgeschwindigkeit, Kontaktpotential, geometrische Struktur, Infrarotspektrum usw. fast gar nicht von der Besetzungsdichte N abhängen, sich aber beim Übergang zu einem anderen Zustand sprunghaft ändern^[28]. Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß das betreffende Teilchen in einer entsprechenden Zahl verschiedener *Bindungszustände* (verschiedene Elektronenkonfiguration; eventuell auch verschiedene geometrische Anordnung zu den Oberflächenatomen) an die Oberfläche gebunden sein kann. Speziell für das in^[13] als Meßgröße verwendete Kontaktpotential $\Delta\Phi$ bedeutet dies, daß innerhalb eines bestimmten Adsorptionszustandes i gilt

$$\Delta\Phi_i \sim N_i \quad (5)$$

d.h. alle adsorbierten Teilchen im Zustand i haben das gleiche Dipolmoment (für CO auf Wolfram wurde diese Beziehung von *Bell* und *Gomer*^[29] experimentell bewiesen).

Die mit Gl. (4) formulierte Vermutung konnte von *Menzel* und *Gomer*^[13] wie folgt bestätigt werden:

Ein Charakteristikum der Experimente^[13] ist es, den Elektronenstrom i_e so groß zu machen, daß die Besetzungsdichte N der Oberfläche merklich abnimmt. Für den zeitlichen Verlauf von $\Delta\Phi$ resultiert dann durch Integration von Gl. (4) und Verwendung von Gl. (5) im Falle eines Adsorptionszustandes i

$$N_i/N_i^0 = \exp \{-q \cdot \dot{n}_e \cdot t\} = \Delta\Phi_i/\Delta\Phi_i^0 \quad (6)$$

[28] Siehe z.B. *R. Gomer, Discuss. Faraday Soc.* 41, 14 (1966).

[29] *A. E. Bell u. R. Gomer, J. chem. Physics* 44, 1065 (1966).

worin nun $\Delta\Phi_i$ die vom Zustand i verursachte Änderung des Kontaktpotentials (= Differenz zwischen dem jeweiligen und dem nach gänzlichem Entfernen des Zustands i erreichten Φ -Wert) ist; N_i^0 und $\Delta\Phi_i^0$: Werte vor dem Elektronenbeschuß.

Diese Gleichung erwies sich in praxi als gültig (vgl. Abb. 5 und 6).

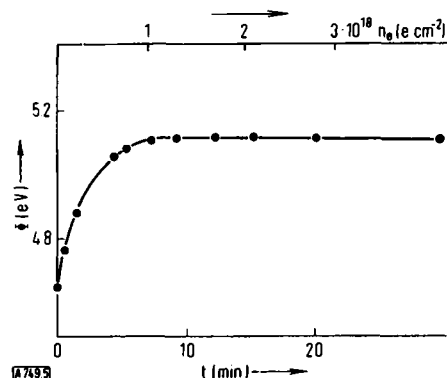


Abb. 5. Änderung der Elektronenaustrittsarbeit einer mit CO bedeckten Wolframspitze bei Beschuß mit 80 eV-Elektronen (nach [13]).

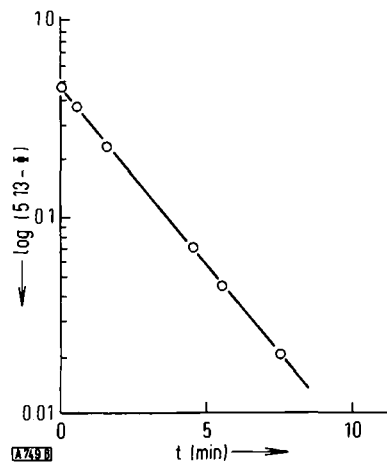


Abb. 6. Halblogarithmische Darstellung der Φ -Änderung von Abb. 5.

Es wurde stets gefunden, daß die Steigung solcher Geraden wie in Abbildung 6 proportional dem Elektronenstrom ist: Dies bestätigt Gl. (4) und (5)! Die sich aus der Steigung bei Division durch \dot{n}_e ergebende Konstante q ist der aus Stoßexperimenten bekannte Wirkungsquerschnitt (Dimension: Fläche, z.B. cm^2), der die Effektivität der Wechselwirkung beschreibt. Der auf diese Weise zugängliche q -Wert ist offensichtlich der gesamten Desorption des Adsorptionszustandes i – unabhängig von den entstehenden Desorptionsprodukten – zugeordnet und wird deshalb Gesamtdesorptionsquerschnitt genannt. Er läßt sich aus der Änderung *jedes* mit der Besetzungsdichte N_i linear verbundenen Parameters bei Elektronenbeschuß (und daraus resultierender Desorption) ermitteln, z.B. aus der Abnahme eines Desorptionssignals mit der Beschußdauer; denn nach Gl. (4) ist jedes Desorptionssignal (jeweils mit einem ihm zugeordneten q_n oder q_+) proportional der Besetzungsdichte N_i , so daß sich für die zeitliche Abnahme des Signals bei Beschuß eine Gl. (6) analoge Relation ergibt. So wurde z.B. von *Redhead*^[19] die Abnahme von Ionensignalen

zur Bestimmung von q -Werten benutzt; dies gelingt auf gleiche Weise auch mit Neutralteilchensignalen [27]. Da für jedes *einzelne* Desorptionssignal – wie leicht einzusehen ist – die Beziehung

$$q_+ = \frac{w_+}{N_i} \text{ oder } q_n = \frac{w_n}{N_i} \quad (7)$$

gilt, wobei natürlich der Gesamtdesorptionsquerschnitt durch

$$q = \Sigma q_+ + \Sigma q_n$$

gegeben ist, konnte *Redhead* unter Annahme eines plausiblen N -Wertes aus den direkt bestimmten Werten von w_+ und q errechnen, daß bei den Systemen O_2/Mo und CO/Mo nur wenige Prozent der insgesamt desorbierten Teilchen Ionen sind, der überwiegende Teil also Neutralteilchen. Bei CO/W und H_2/W sind die Verhältnisse ähnlich [27].

FEM-Messungen wie die in Abbildung 5 dargestellten erbrachten nun ein weiteres, sehr wichtiges Resultat: *Verschiedene Adsorptionszustände des gleichen Teilchens besitzen erheblich verschiedene Desorptionsquerschnitte und lassen sich dadurch gut unterscheiden.* So ist z.B. die Kurve in Abbildung 5 nur deshalb so einfach, weil unter den Aufnahmebedingungen nur ein Adsorptionszustand von CO auf Wolfram, der schwach gebundene „ α -Zustand“, mit gut erfaßbarer Geschwindigkeit desorbiert wird. Dieser Zustand erzeugt auf der Oberfläche einen elektrischen Dipol, dessen positiv geladenes Ende nach außen zeigt, er erniedrigt also die Elektronenaustrittsarbeit Φ . Bei seiner Desorption wird daher Φ größer. Der unter den gleichen Bedingungen ebenfalls auf der Oberfläche gegenwärtige stark gebundene „ β -Zustand“, der ein entgegengesetzt gerichtetes Dipolmoment besitzt, weist einen sehr viel (um fast drei Zehnerpotenzen) kleineren q -Wert auf, wie Messungen bei sehr viel stärkerem Elektronenstrom zeigten; in Abbildung 5 ist die durch seine Desorption verursachte Abnahme von Φ nur undeutlich zu erkennen. In Abbildung 7 ist diejenige Veränderung von Φ bei Elektronenbeschuß gezeigt, die dann auftritt, wenn auf der mit CO bedeckten Oberfläche – infolge geeigneter Vorbehandlung – neben den zwei genannten Adsorptionszuständen noch ein dritter existiert, der schwach gebunden ist wie α - CO , aber ein negatives Dipolmoment hat wie β - CO .

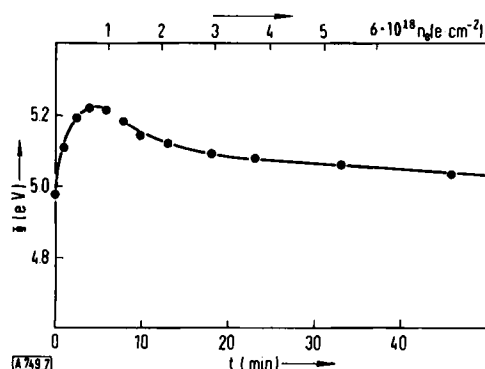


Abb. 7. Änderung der Elektronenaustrittsarbeit einer drei Adsorptionszustände von CO aufweisenden Wolframoberfläche bei Elektronenbeschuß (nach [13]).

Offensichtlich ist der Desorptionsquerschnitt von α - CO am größten, weshalb durch dessen Desorption zunächst Φ zunimmt; nach einiger Zeit konkurriert damit eine Φ -Abnahme infolge Desorption des erwähnten dritten Zustandes (der Effekt der Desorption von β - CO wird natürlich in diesem Fall ganz verdeckt). Durch Extrapolation der Kurvenäste und halblogarithmische Darstellung lassen sich wiederum Geraden entsprechend Gl. (6) erhalten (Abb. 8), aus denen die

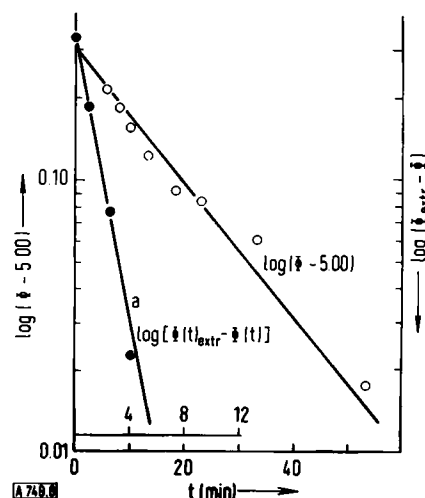


Abb. 8. Halblogarithmische Darstellung der extrapolierten Äste der $\Phi(t)$ -Kurve von Abb. 7 (nach [13]).

q -Werte der verschiedenen Adsorptionszustände hervorgehen. Sie betragen z.B. für α - CO etwa $3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$, für β - CO etwa $5 \text{ bis } 8 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ und für den dritten Adsorptionszustand etwa $3 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ (für Elektronen von 80 bis 100 eV). Da die insgesamt durch Elektronenstoßdesorption hervorgerufenen Änderungen von Φ der am Anfang vorhandenen Menge des jeweiligen Zustandes proportional sind, läßt sich auf diese Weise studieren, welche Adsorptionszustände in welcher Menge unter verschiedenen Bedingungen auf der Oberfläche vorhanden sind und wie sie durch Temperaturänderung oder auch durch den Elektronenbeschuß selbst ineinander umgewandelt werden. Am System CO/W wurden solche Untersuchungen vorgenommen [13c]; auf die Umwandlungsprozesse der zuletztgenannten Art werden wir im folgenden nochmals zurückkommen.

Die Effekte der Elektronenstoßdesorption eignen sich also gut zur Unterscheidung verschiedener Adsorptionszustände. Mit der FEM-Methode beispielsweise wurden im System CO/W die erwähnten drei Zustände gefunden [13], die auch schon von andersartigen Untersuchungen her bekannt waren, und es konnte auch gezeigt werden [27], daß der α -Zustand noch weiter differenziert werden muß. In den Systemen H_2/W und O_2/W ließen sich je zwei Zustände nachweisen. Aus den bisher bekanntgewordenen Befunden mehrerer Arbeitskreise folgt generell, daß q umso kleiner ist, je fester die Bindung eines Adsorptionszustandes zur Oberfläche ist. *Menzel* [27] fand zudem, daß sich verschiedene Zustände nicht nur in ihren q -Werten, sondern manchmal auch durch die von ihnen stammenden Desorptionsprodukte unterscheiden: Wird Wolfram bei

100 °K mit CO bedeckt, so bewirkt Elektronenbeschuß – neben Desorption von CO – Emission von CO⁺ und O⁺ im Verhältnis $\approx 10:1$. (Ein ähnliches Ergebnis erhielten *Degras* und *Lecante*^[23] für CO/Mo.) Heißt man die Anode nun stufenweise auf (bei Ultravakuum, so daß Wiederadsorption vernachlässigbar ist), so nimmt oberhalb etwa 200 °K das CO⁺-Signal ab (Abb. 9), was einfach auf thermische Desorption des Ursprungszustandes zurückzuführen sein könnte und zum Teil auch ist, wie eine kurzzeitige Zunahme des CO-Druckes bei jeder Heizstufe anzeigt. Diese Desorption ist jedoch nicht die einzige Ursache für die Abnahme des CO⁺-Signals.

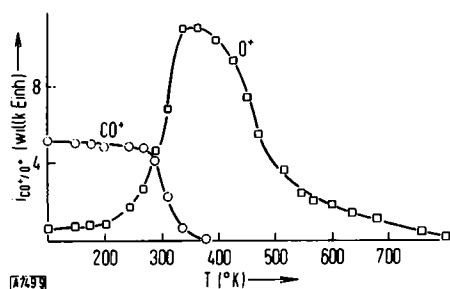


Abb. 9. Veränderung der CO⁺- und O⁺-Ionenströme von CO/W beim stufenweisen Aufheizen [$\dot{n}_e = 2 \cdot 10^{13} \text{ e/cm}^2 \text{ s}$, 100 eV] (nach [27]).

Denn gleichzeitig mit der Abschwächung des CO⁺-Stroms nimmt der O⁺-Strom zu und beginnt erst dann ebenfalls abzunehmen, wenn der CO⁺-Strom praktisch verschwunden ist. Bei diesen Messungen wird aber der Elektronenstrom so gering gehalten, daß die durch den Elektronenstoß hervorgerufene Veränderung der Oberflächenbesetzung zu vernachlässigen ist; die Elektronenstoßdesorption dient also lediglich als Sonde zur Untersuchung der Oberflächenbesetzung, und die beobachteten Prozesse sind rein thermischer Natur. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß die beiden Ionensignale verschiedenen Adsorptionszuständen entstammen, und die Zunahme des O⁺-Stroms (und damit der Besetzungsdichte des korrespondierenden Zustands) mit einer durch Temperaturerhöhung induzierten Umwandlung des ersten (durch CO⁺-Desorption gekennzeichneten) Adsorptionszustandes zu erklären. Interessant ist die Beobachtung von *Redhead*^[20] sowie von *Yates et al.*^[21], daß diese beiden Ionensignale sich auch durch die kinetische Energie der Ionen unterscheiden. Verschiedene Adsorptionszustände können somit durch verschiedene q-Werte, verschiedene Desorptionsprodukte und verschiedene kinetische Energie solcher Produkte gekennzeichnet sein. Die in diesem Abschnitt besprochenen Experimente demonstrieren zwei verschiedene Anwendungen von Gl. (4): Zum einen kann die Oberfläche mit so großen Elektronenströmen beschossen werden, daß die Besetzungsdichte adsorbierter Teilchen dadurch merklich abnimmt; dabei läßt sich, wie gezeigt wurde, nach Gl. (6) der Gesamtdesorptionsquerschnitt ermitteln. Zum anderen kann hingegen mit kleinen Stromdichten erreicht werden, daß sich durch die elektronenstoßinduzierte Desorption die Oberflächenbesetzung praktisch nicht ändert, so daß die Nutzung

der Desorptionssignale als Sonde zur störungsfreien Messung der Besetzungsdichte möglich wird; mit dieser Methode untersuchten z.B. *Lichtman et al.*^[22] die Kinetik der Adsorption. Eine Kombination beider Effekte repräsentiert die schon aufgeführte Bestimmung der q-Werte nach *Redhead*^[19]. Ein weiteres Beispiel dazu bezieht sich auf die bereits erwähnte Tatsache, daß Elektronenstoß nicht nur Desorption auslösen, sondern auch zur Umwandlung eines Adsorptionszustandes in einen anderen führen kann^[27]: Geht man beim System CO/W vom gleichen Anfangszustand wie in Abbildung 9 aus, setzt die CO-Schicht jedoch einer viel (z.B. um den Faktor 100) größeren Elektronenstromdichte aus, so erhält man als Funktion der Beschußdauer die in Abbildung 10 dargestellten Kurven.

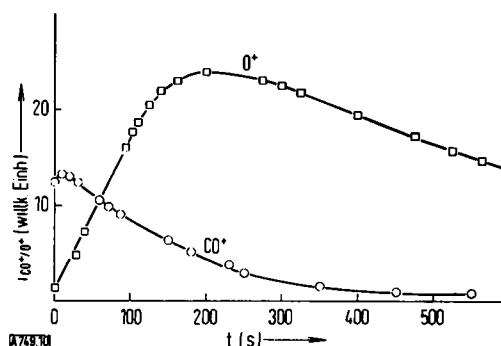


Abb. 10. Veränderung der CO⁺- und O⁺-Ionenströme von CO/W bei 100 °K durch Elektronenbeschuß [$\dot{n}_e = 2 \cdot 10^{13} \text{ e/cm}^2 \text{ s}$, 100 eV] (nach [27]).

Auch in diesem Fall nimmt bei gleichzeitig abnehmendem CO⁺-Strom der O⁺-Strom zuerst zu, erreicht ein Maximum und wird dann ebenfalls schwächer. Die thermisch induzierbare Umwandlung des durch CO⁺-Desorption charakterisierten Adsorptionszustandes ist also offensichtlich auch durch Elektronenstoß herbeizuführen; nachdem der erste Zustand von der Oberfläche – teils durch Desorption, teils durch Umwandlung in den zweiten – entfernt worden ist, wird die Besetzungsdichte des zweiten Zustandes gleichfalls durch Elektronenstoß verringert. Zwar lassen sich andere Deutungen dieser Beobachtung nicht ausschließen (zur eingehenderen Diskussion vgl. [27b]), doch scheint die Fähigkeit der stoßenden Elektronen, Adsorptionszustände ineinander umzuwandeln, festzustehen: *Menzel* und *Gomer*^[13] beobachteten solche Prozesse auch mit dem Feldelektronenmikroskop; *Ernrich* und *van Oostrom*^[30] entdeckten im System N₂/W einen durch Elektronenbeschuß erzeugten Adsorptionszustand, der sich normalerweise, also z.B. thermisch, nicht bildet, und der sehr eigenartige, interessante Charakteristika aufweist.

Alle bisher beschriebenen Messungen wurden mit Elektronenenergien von 80–100 eV ausgeführt, da bei Elektronenstoßprozessen mit freien Molekülen in diesem Energiebereich stets ein Maximum des Wechselwirkungsquerschnittes gefunden wird. Zu höheren Energien hin verringert sich der Querschnitt in der

[30] W. Ernrich u. A. van Oostrom, Solid State Commun. 5, 471 (1967).

Regel nur schwach, zu niedrigeren Energien hin dagegen in starkem Maße, um bei der „Schwellenenergie“ praktisch den Wert Null zu erreichen. Der Betrag der Schwellenenergie ist interessant: Er ist die für einen bestimmten Prozeß erforderliche Mindestenergie. Für die hier beschriebenen elektronenstoß-induzierten Desorptionsprozesse wurde meistens ein ähnliches Verhalten gefunden, so schon von *Moore*^[10] für die O⁺-Desorption von CO/Mo. Ein Beispiel zeigt Abbildung 11.

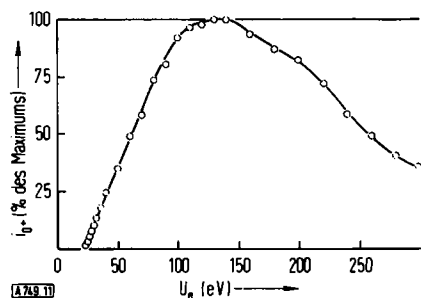


Abb. 11. Energieabhängigkeit der O⁺-Desorption von CO/W (nach [27]).

In einigen Fällen^[20,27] wurde oberhalb 100 eV eine weitere Zunahme der Wechselwirkungsquerschnitte beobachtet; es ist jedoch wahrscheinlich, daß es sich hierbei um Sekundäreffekte handelt. Über eine interessante Abweichung von der bisher sonst stets aufgefundenen glatten Kurvenform der Energieabhängigkeit berichteten *Zingerman* und *Ishchuk*^[18]: Danach weist die Energieabhängigkeit des Desorptionsquerschnitts von Sauerstoff auf Wolfram-Einkristallflächen periodische Schwankungen auf, die mit der elastischen Streuung der einfallenden Elektronen an der periodischen Oberflächenstruktur in Zusammenhang gebracht werden. Dieser Effekt bedarf wohl noch der Diskussion.

Abbildung 12 gibt den Bereich nahe der Schwellenenergie für die Desorption von CO⁺ und O⁺ wieder,

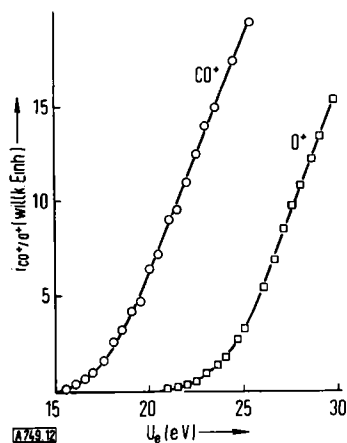


Abb. 12. Energieabhängigkeit der Desorption von CO⁺ und O⁺ von CO/W im Schwellenbereich (nach [27]).

Abbildung 13 für die Desorption von CO, alle vom gleichen Adsorptionszustand von CO/W^[27]. Der Unterschied zwischen den Schwellen von CO⁺ und O⁺ ist durch die zur O⁺-Bildung erforderliche Spaltung

der CO-Bindung und durch die verschiedenen Adsorptionswärmen von CO und C bedingt. Zu einer genaueren Analyse ist die Kenntnis der kinetischen Energien der Ionen nötig (siehe z. B. ^[21]).

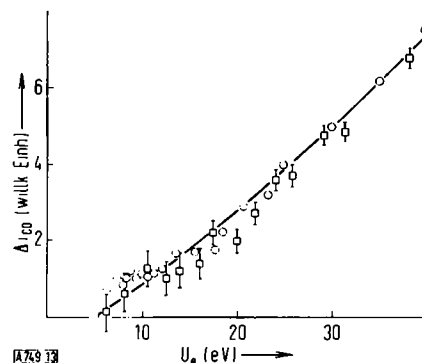


Abb. 13. Energieabhängigkeit der Desorption von CO von CO/W im Schwellenbereich (nach [27]).

Die große Differenz der Schwellen von CO⁺ und CO zeigt, daß diese beiden Teilchen auf verschiedene Weise entstehen, was für den Mechanismus der Wechselwirkung von Interesse ist.

Die zu Abbildung 8 angegebenen q-Werte von $\approx 10^{-18}$ bis 10^{-21} cm² für CO/W (die an anderen Systemen gefundenen Werte liegen im gleichen Bereich) gegenüber 100 eV-Elektronen sind also im allgemeinen maximale Werte. Bei freien Molekülen werden aber für ähnliche elektroneninduzierte Prozesse (Anregung, Ionisation, Dissoziation) sehr viel höhere maximale q-Werte gefunden: selbst für kleine Moleküle betragen sie $\approx 10^{-16}$ bis 10^{-15} cm². Ein zur Interpretation der experimentellen Befunde geeigneter Mechanismus muß imstande sein, diese erheblich verringerte „Reaktivität“ mit Elektronen im adsorbierten Zustand zu erklären. Extremfälle in dieser Hinsicht sind metallische Adsorbate: *Menzel* und *Gomer*^[13] und *Bennette* und *Swanson*^[17] fanden für solche unmeßbar kleine Desorptionsquerschnitte.

2.3. Mechanismus der Elektronenstoßdesorption von an Metallen adsorbierten Teilchen

Wegen der qualitativen Gleichartigkeit der Vorgänge erscheint es richtig anzunehmen, daß die zu den beschriebenen Effekten führenden Wechselwirkungen von Elektronen mit adsorbierten Teilchen prinzipiell den beim Stoß mit freien Teilchen ablaufenden Prozessen analog sind, und daß alle Besonderheiten aus der Bindung der Teilchen an die Metalloberfläche resultieren müssen. Bei freien Teilchen verursacht Elektronenstoß Franck-Condon-Übergänge zu angeregten oder ionisierten Zuständen, die bei entsprechender Lage der Potentialkurven zerfallen. Die dabei gemessenen maximalen Querschnitte liegen, wie erwähnt, im Bereich von mindestens 10^{-16} bis 10^{-15} cm². Vor einer Diskussion des im Falle adsorbierter Teilchen gültigen Mechanismus seien die wichtigsten experimentellen Befunde nochmals zusammengefaßt:

1. Stoß langsamer Elektronen auf Adsorptionsschichten elektronegativer Teilchen auf Metallen bewirkt Desorption neutraler und positiv geladener Teilchen, wobei auch Bruch innerer Bindungen der adsorbierten Teilchen auftreten kann. Die desorbierten Neutralteilchen sind im allgemeinen in der Überzahl; sie entstehen, wie Schwellenenergiemessungen zeigen, auf andere Weise als die Ionen.

2. Die maximalen Wirkungsquerschnitte solcher Prozesse, die wie bei Prozessen mit freien Teilchen bei Elektronenenergien um 100 eV bestimmt werden, sind um (z. T. viele) Zehnerpotenzen kleiner als die vergleichbarer Vorgänge bei freien Teilchen.

3. Verschiedene Bindungszustände des gleichen Adsorbats an der Oberfläche unterscheiden sich – zum Teil erheblich – in ihren Desorptionsquerschnitten, manchmal auch in den Desorptionsprodukten und deren kinetischer Energie.

4. Elektronenstoß kann außer zur Desorption auch zur Umwandlung eines Adsorptionszustandes in einen anderen führen.

5. Bei metallischen, also stark elektropositiven Adsorbten, wird keinerlei Stoßdesorption beobachtet.

Zur Erklärung dieser Befunde wurde von Menzel und Gomer^[13] ein im folgenden skizzierter Mechanismus vorgeschlagen; ein in vielen Punkten gleicher Mechanismus wurde unabhängig davon von Redhead^[19] angegeben. Die Überlegungen dazu gehen von der Annahme aus, daß die Fixierung elektronegativer Teilchen an eine Metalloberfläche durch lokalisierte Bindungen verursacht ist, die qualitativ den Bindungen in normalen Molekülen gleichen. Dementsprechend sollte Elektronenstoß zu Franck-Condon-Übergängen in angeregte oder ionisierte Oberflächenkomplexe führen (d. h., in einer Einelektronennäherung betrachtet, ein Elektron des Oberflächenkomplexes wird in ein höheres Niveau innerhalb dieses Komplexes gehoben bzw. aus dem Komplex ins Metall oder ins Un-

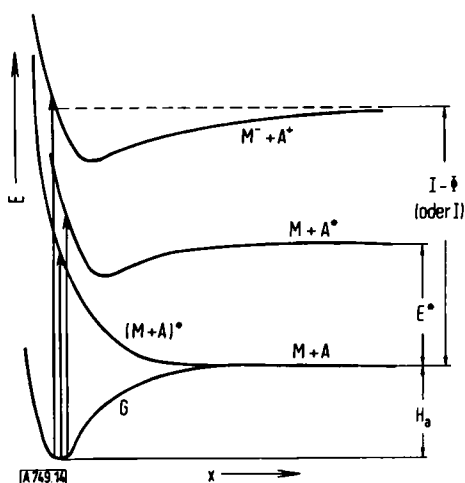


Abb. 14. Potentialkurven für das System Metall-adsorbiertes Teilchen und Übergänge durch Elektronenstoß.

M: Metall; A: adsorbiertes Teilchen (Adsorpt); G: Grundzustand des Adsorbats (Komplex Adsorbens + Adsorpt); $M^- + A^+$: ionischer Zustand des Adsorbats; $(M + A)^*$: antibindender Zustand des Adsorbats; A^* : elektronisch angeregter Zustand des Adsorbats. I: Ionisationspotential von A; Φ : Elektronenaustrittsarbeit des Metalls; H_A : Adsorptionsenergie; E^* : Anregungsenergie von A^* . Die Pfeile symbolisieren mögliche Franck-Condon-Übergänge durch Elektronenstoß.

endliche gebracht); in beiden Fällen entstünde im Adsorptionskomplex eine Elektronenlücke. Trifft dies zu und sind die in Frage kommenden Niveaus wie in Abbildung 14 angeordnet, kann anschließend der Oberflächenkomplex zerfallen, das Teilchen als Ion oder Neutralteilchen die Oberfläche verlassen.

Da „normale“ Bindungen angenommen worden sind, sollten auch die Wechselwirkungsquerschnitte normal, d. h. in der Größenordnung 10^{-16} bis 10^{-15} cm² (bei 100 eV) sein. Die tatsächlich gefundenen sehr viel geringeren Querschnitte werden nun auf das Vorhandensein des Metalls in direkter Nachbarschaft des Oberflächenkomplexes zurückgeführt: Die räumliche Nähe dieses praktisch unendlichen Elektronenreservoirs kann zu Sekundärprozessen führen. Gomer und Swanson^[31] haben nämlich in anderem Zusammenhang gezeigt, daß die Potentialschwelle zwischen Metall und Adsorpt für Elektronen sehr durchlässig ist, daß also Elektronen mit großer Häufigkeit durch die Schwelle hindurchtunneln können. Daher kann aber die bei der Anregung im Adsorbat entstandene Elektronenlücke wieder aufgefüllt und das System in den Grundzustand zurückgebracht, die Desorption also verhindert werden. Laufen die Sekundärprozesse, verglichen mit der Lebenszeit der angeregten Zustände auf der Oberfläche, sehr rasch ab, so werden nur sehr wenige der ursprünglich angeregten Teilchen desorbiert; der Gesamtdesorptionsquerschnitt wird sehr klein sein – wie dies zu beobachten ist. Die Zahl der desorbierten Teilchen hängt so von der Tunnelgeschwindigkeit durch die Oberflächenschwelle ab, die sehr stark (nämlich exponentiell) von der Dicke der Schwelle abhängt. Die Dicke der Schwelle ist gegeben durch den Bindungsabstand; bei gleichen Partnern (also auch bei verschiedenen Adsorptionszuständen des gleichen Teilchens auf der gleichen Oberfläche) ist die Bindungslänge bekanntlich umso größer, je schwächer die Bindung ist. Daraus resultiert sogleich qualitativ die starke Verschiedenheit der Querschnitte für verschiedene Adsorptionszustände des gleichen Teilchens: je schwächer die Bindung ist, umso größer ist die Bindungslänge, umso kleiner die Tunnelgeschwindigkeit, umso größer der Anteil der primär angeregten Teilchen, die die Oberfläche verlassen können, bevor die Bindung rückgebildet wird; ergo: je schwächer die Bindung, desto größer der Gesamtdesorptionsquerschnitt – wie gefunden! Dabei ist vorausgesetzt, daß die angeregten oder ionisierten Zustände für verschiedene Adsorptionszustände identisch sind. Eine Abschätzung^[13b] ergibt auch quantitativ die richtige Größenordnung für die beobachteten Effekte. (Je nach Lage der bindenden Niveaus des Adsorbats relativ zum Leitungsband des Metalls handelt es sich bei den erwähnten Tunnelprozessen um echtes Einelektronentunneln oder um Zweielektronenübergänge vom Auger-Typ^[40]. Selbst letztere scheinen noch mit hinreichender Geschwindigkeit abzulaufen, um den skizzierten Einfangmechanismus zuzulassen.) Schließlich folgt daraus auch die Möglichkeit von Umwand-

[31] R. Gomer u. L. W. Swanson, J. chem. Physics 38, 1613 (1963).

lungen durch Elektronenstoß: Wenn verschiedene Grundzustände existieren, so ist es möglich, daß die Rückbildung der Bindung nach dem vorgestellten Mechanismus das Teilchen nicht in den Zustand zurückführt, aus dem es ursprünglich angeregt wurde, sondern in einen anderen, was eine Umwandlung bedeutet. Die wirklichen Verhältnisse sind allerdings etwas komplexer als hier angedeutet (vgl. dazu [13] und [27]).

Die Länge der Pfeile in Abbildung 14 gibt die für die gezeigten Übergänge nötige Mindestenergie, also die Energieschwellen an. Bei der Entstehung eines Ions ist zunächst die Frage offen, ob das bei der Ionisierung freiwerdende Elektron in einem gekoppelten Prozeß ins Metall übertritt, so daß zu seiner Entfernung nur $(I - \Phi)$ aufgebracht werden muß, oder ob es primär auf das Vakuumniveau gehoben wird, was die volle Ionisationsenergie I erfordert. Das Experiment entschied für die zuletztgenannte Möglichkeit [27]. *Redhead* [19] nahm an, daß Neutralteilchen durch Neutralisation von der Oberfläche verlassenden Ionen über Tunnelprozesse entstehen, während *Menzel* und *Gomer* [13] von vornherein mit der Anregung anti-bindender $(M+A)^+$ - oder angeregter (A^*) -Zustände rechneten; die Differenz der Schwellen von Ionen und Neutralteilchen [27] erwies die Richtigkeit der letzteren Annahme. Im Fall von CO/W scheint die Desorption von elektronisch angeregten Neutralteilchen verwirklicht zu sein, wie Beobachtungen von *Redhead* [20], *Baker* und *Pétermann* [32] sowie *Menzel* [27] vermuten lassen; die experimentelle Schwellenenergie für Desorption von CO [27] ist mit dieser Auffassung vereinbar.

Der hier erörterte Mechanismus macht auch verständlich, warum metallische Adsorptive bei Elektronenstoß nicht desorbiert werden: Metallische Adsorption läßt sich gut so verstehen [31, 33], daß – aufgrund der Lage der Bindungsniveaus der Adsorptatome im Bereich um die Fermigrenze der Metallunterlage, was zu deren Aufspaltung und zur Ausbildung eines „Oberflächenbandes“ führt – die Bindung im wesentlichen durch delokalisierte Elektronen bewirkt wird; man könnte von einer Oberflächenlegierung sprechen. Die bindenden Elektronen sind also ins Kollektivverhalten der Metallelektronen einbezogen und wechseln so schnell zwischen den Adsorptatomen und dem Metallinneren hin und her, daß jede Stoßanregung sogleich ins Metallinnere übergeht und die Oberfläche davon frei bleibt. Dies ist letztlich ein Extremfall des vorhin umrissenen Tunnelmechanismus. Interessanterweise konnten *Bennette* und *Swanson* [17] zeigen, daß Cäsium auf Wolfram durchaus durch Elektronen desorbiert wird, wenn außerdem Sauerstoff adsorbiert ist; dessen Gegenwart modifiziert die Bindung der Cs-Atome offensichtlich so sehr, daß unsere Betrachtungsweise nicht mehr zutrifft.

Der skizzierte Mechanismus erscheint also insgesamt plausibel; er wird weiterhin bestätigt durch das Ergeb-

nis von Messungen der Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsquerschnitte [34], welche durch die Schwingungsstruktur des Adsorpts bestimmt wird. Dennoch sollte nicht außer acht gelassen werden, daß es sich nur um eine grobe Näherung handeln kann, schon wegen der Verwendung des eindimensionalen Bildes der Potentialkurven (die beiden vernachlässigten Dimensionen, nämlich die parallel zur Oberfläche, sind gerade für die Eigenart der verschiedenen Adsorptionszustände sicher wesentlich). Eine bessere Näherung ist jedoch bestimmt sehr schwierig. Die gute qualitative Übereinstimmung mit den realen Verhältnissen zeigt immerhin an, daß die zugrundegelegten Vorstellungen (angeregte und ionisierte Zustände an der Oberfläche und deren Potentialkurven, rasche Tunnelprozesse durch die Oberflächenschwelle) sinnvoll sind.

2.4. Elektronenstoßdesorption als Methode und als Störeffekt

An einigen Beispielen wurde schon gezeigt, daß der Effekt der Elektronenstoßdesorption zur Untersuchung von Adsorptionsschichten gut geeignet ist: Einerseits aufgrund der Verschiedenheit der Desorptionsquerschnitte verschiedener Adsorptionszustände des gleichen Teilchens und andererseits wegen der Verschiedenheit der Desorptionsprodukte. Bisher sind mit dieser Methode zwar nur sehr einfache Systeme untersucht worden (die, wie sich zeigte, schon kompliziert genug sind), es besteht aber die Hoffnung, daß sich so auch Aussagen über komplexere Adsorptionssysteme gewinnen lassen: Da die Wechselwirkung der Elektronen mit isolierten Adsorptmolekülen erfolgt (vgl. Abschnitt 2.3), ist es unwahrscheinlich, daß Sekundärprozesse die Bildung größerer Teilchen, als sie in der ungestörten Adsorptionsschicht vorhanden sind, herbeiführen. Aus den Produkten der Stoßdesorption sollten also Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und eventuell die Anordnung der Adsorbate möglich sein. Ein erstes Beispiel solcher Schlußfolgerungen kann wiederum für CO/W angegeben werden: Die Tatsache, daß von den fester gebundenen Zuständen nur Desorption von O^+ -Ionen, aber nie von C^+ -Ionen beobachtet wird (obwohl die Dissoziation des freien CO-Moleküls durch Elektronenstoß erheblich mehr C^+ als O^+ liefert), legt den Schluß nahe, daß diese Zustände mit dem C-Ende am Metall gebunden sind – wie dies aus anderen Gründen schon seit längerem angenommen wird. Experimente zur Untersuchung komplexerer Adsorptionsschichten (Koadsorption mehrerer Adsorptive, Vorstufen zu katalytischen Reaktionen) sind im Gange.

Daß der Effekt der Elektronenstoßdesorption in einigen Meßgeräten Störungen hervorrufen kann, wurde bereits eingangs erwähnt (Abschnitt 2.1). Ein spezieller Fall sei hier noch diskutiert, nämlich die Möglichkeit von Störungen bei LEED-Untersuchungen. Diese Methode setzt ja voraus, daß die durch die Elektronenbeugung sichtbar gemachten Adsorptions-

[32] F. A. Baker u. L. A. Pétermann, J. Vacuum Sci. Techn. 3, 285 (1966).

[33] R. W. Gurney, Physic. Rev. 47, 479 (1935); T. B. Grimley, Advances Catalysis and Related Subjects 12, 1 (1960).

[34] D. Menzel, Surface Sci. 14, 340 (1969).

strukturen mit den ohne Elektroneneinwirkung vorhandenen Strukturen identisch sind, die Sonde „Elektronenstrahl“ also keine Veränderungen bewirkt. Nun sind die LEED-Elektronenstromdichten etwa von der Größenordnung wie im Experiment von Abbildung 10. Daraus folgt, daß besonders bei der Untersuchung schwacher Adsorption der LEED-Elektronenstrahl zu einer Veränderung der Adsorptionsschicht führen kann, und zwar nicht nur zu einer einfachen Verminderung der Bedeckung, sondern – infolge von Umwandlungsprozessen – zur qualitativen Veränderung der Adsorbatstruktur: die durch LEED wahrgenommene Struktur entspricht dann nicht mehr der ungestörten Struktur! Darauf wurde von Menzel^[35] schon vor einiger Zeit aufmerksam gemacht; andere Autoren fanden auch bei LEED-Experimenten selbst solche Effekte^[36]. Während bei starker Adsorption die Wechselwirkungsquerschnitte zu klein sind, um in dieser Hinsicht erhebliche Schwierigkeiten zu verursachen, muß hingegen bei LEED-Untersuchungen schwacher Adsorption stets auf derartige Effekte geachtet werden. Im allgemeinen sollten jedoch gravierende Störungen durch Verringerung des Strahlstromes oder eventuell durch unterbrochenen oder gepulsten Betrieb vermeidbar sein, so daß der Wert der LEED-Methode nicht wesentlich beeinträchtigt wird.

3. Elektronenstoßanregung von Schwingungen adsorbierter Teilchen

Da Elektronenstoß bei freien Molekülen auch Schwingungsanregung bewirken kann, sollte man erwarten, daß dies ebenfalls bei adsorbierten Teilchen möglich ist. Ein Nachweis ist prinzipiell wie bei der Elektronenstoßspektroskopie^[4] durch Messung der Energieverluste der Elektronen herbeizuführen. Allerdings sind die experimentellen Schwierigkeiten hier erheblich: Die Energieverluste liegen in der Größenordnung von 0.1 eV; deshalb muß der Primärstrahl sehr gut monochromatisiert werden, um das Auflösungsvermögen der Energieanalyse hinreichend gut zu machen (die durch thermische Emission aus einer Kathode gewonnenen Elektronen besitzen ja zunächst eine wesentlich breitere Verteilung). Durch den Monochromator wird die Intensität stark herabgesetzt, und die anschließende Energieanalyse erfaßt wiederum nur einen jeweils sehr kleinen Teil der Sekundärelektronen, so daß die schließlich gemessenen Intensitäten sehr gering sind. Propst und Piper^[37] gelang die Überwindung dieser Schwierigkeiten und der Nachweis von Energieverlusten sehr langsamer Elektronen beim Stoß auf Adsorptionsschichten, die sich mit Schwingungsanregung der Adsorbate in Verbindung bringen lassen; in mindestens einem anderen Laboratorium wird eben-

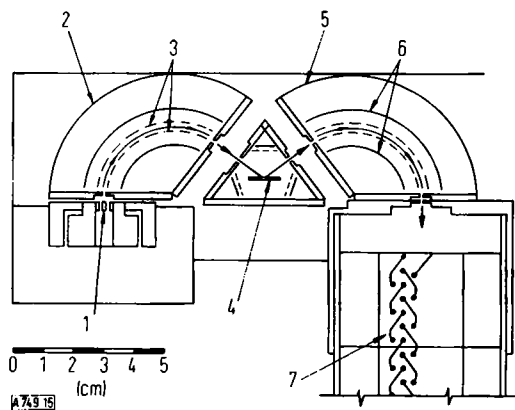


Abb. 15. Elektronenspektrometer zur Messung der Schwingungsanregung adsorbierter Teilchen (schematisch; nach [37]).

1: Kathode; 2: Monochromator; 3: Ablenplatten (Gitter); 4: Target; 5: Analysator; 6: Sammelpatten; 7: Sekundärelektronenvervielfacher.

falls an der Entwicklung der Methode gearbeitet^[38]. Abbildung 15 zeigt eine Skizze der von Propst und Piper verwendeten Apparatur.

Ein Strahl sehr langsamer (<10 eV) Elektronen wird in einem elektrostatischen Sektorfeld monochromatisiert (resultierende Halbwertsbreite ≈ 50 meV) und fällt auf die zu untersuchende Oberfläche. Ein Teil der nach der Wechselwirkung die Oberfläche verlassenden Sekundärelektronen wird durch ein zweites Sektorfeld seiner Energie nach analysiert; der jeweils einem bestimmten Energieverlust entsprechende durchgelassene Strahl wird vom Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt und gemessen.

Durch Variation der Durchlaßbedingung des zweiten Monochromators (Analysators) erhält man die Verteilung der relativen Zahl der Sekundärelektronen als Funktion des Energieverlustes. Abbildung 16 zeigt als ein Beispiel diese Verteilung für eine Adsorptionsschicht von H_2 auf einer (100)-Fläche von Wolfram.

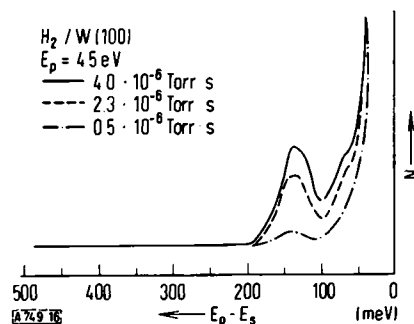


Abb. 16: Energieverlustspektrum von sehr langsamen Elektronen an einer Adsorptionsschicht von Wasserstoff auf (100)-Wolfram (nach [37]).

Die beiden Maxima bei 135 und 69 meV Energieverlust werden der Schwingungsanregung von atomar adsorbiertem Wasserstoff zugeschrieben^[37]. Es ist zu erwarten, daß diese neue Methode einige Bedeutung zur Untersuchung von Adsorptionsschichten erlangen wird, zumal die Untersuchung von auf gut definierten Oberflächen adsorbierten Schichten anhand von IR-Spektren aus Intensitätsgründen bisher nicht möglich ist^[*].

[35] D. Menzel, Surface Sci. 3, 424 (1965).

[36] C. W. Tucker jr., Surface Sci. 2, 516 (1964); L. Fiermans u. J. Vennik, Physics Letters 25 A, 687 (1967); J. Anderson u. P. J. Estrup, Surface Sci. 9, 463 (1968).

[37] F. M. Propst u. T. C. Piper, J. Vacuum Sci. Techn. 4, 53 (1967).

[38] D. A. Degras, persönliche Mitteilung; I. Ballu, Rev. Physique appl. 3, 46 (1968).

[*] Anmerkung bei der Korrektur (17. März 1970): Dies scheint nicht mehr der Fall zu sein; siehe z. B. A. M. Bradshaw, J. Pritchard u. M. L. Sims, Chem. Commun. 1968, 1519; J. Pritchard u. M. L. Sims, Trans. Faraday Soc. 66, 427 (1970).

4. Ionisation „innerer“ Niveaus adsorbierter Teilchen durch Elektronenstoß: Auger-Elektronenemission

Eine weitere neue Methode zur Untersuchung adsorbierter Teilchen durch Elektronenstoß ist die auf der Emission von Auger-Elektronen beruhende Spektroskopie, die schon 1953 von *Lander*^[39] eingeführt wurde, jedoch erst in den letzten vier Jahren weitere Verbreitung fand. Sie eignet sich besonders gut zur qualitativen Analyse von Adsorptionsschichten, da sie ein Charakteristikum der adsorbierten Atomsorten ergibt: Wird aus einem Atom ein „inneres“ Elektron (z. B. aus einer K- oder L-Schale) durch Einwirkung von Elektronen oder energiereichen Photonen herausgeschlagen, so kann anstelle der Emission eines Röntgenquants als Sekundärprozeß eine Elektronenumordnung auftreten (siehe Abb. 17):

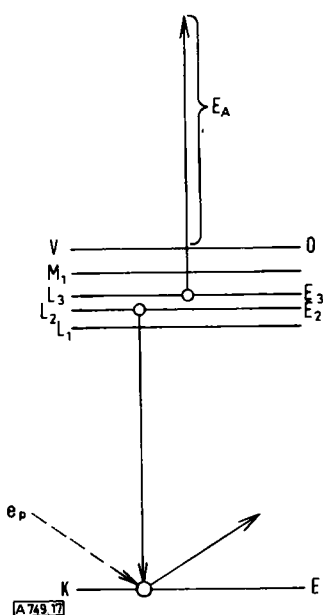


Abb. 17. Energietermschema eines Schwefelatoms und schematische Darstellung der Erzeugung eines KL_2L_3 -Auger-Elektrons.

Ein Elektron aus einem höheren Niveau füllt die Lücke auf; gleichzeitig wird zum Ausgleich der Energiebilanz ein zweites Elektron aus einem höheren Niveau ausgestoßen. Die Energie E_A des austretenden Sekundärelektrons (nach dem Entdecker des Effekts Auger-Elektron^[40] genannt) ergibt sich aus der Energiebilanz zu

$$E_A = E_1 - E_2 - E_3 \quad (8)$$

wobei E_1 die Energie (relativ zum Vakuumniveau) des primär ionisierten Zustandes ist, E_2 die Energie des Ursprungsniveaus des die primäre Lücke füllenden Elektrons und E_3 die des Ursprungsniveaus des Auger-Elektrons. Im Beispiel aus Abbildung 17 spricht man unter Berücksichtigung der beteiligten Niveaus von einem KL_2L_3 -Auger-Übergang. Wie aus Gl. (8) zu entnehmen ist, ist E_A unabhängig von der Energie des

einfallenden Primärelektrons e_p (solange diese nur größer ist als E_1) und ist gegeben durch die verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten der Niveaus des getroffenen Atoms. Die Gesamtheit der Auger-Energien ist also charakteristisch für das Atom. Durch Messung der kinetischen Energien der von einer Oberfläche ausgehenden Auger-Elektronen ist demnach eine qualitative Analyse der Oberflächenzusammensetzung möglich. Die Bevorzugung der Oberflächenatome gegenüber den Atomen im Innern des Festkörpers resultiert aus der geringen Eindringtiefe der langsamen Primärelektronen und der noch geringeren Reichweite der Sekundärelektronen im Festkörper: gemeinsam führen diese beiden Effekte dazu, daß die meisten die Oberfläche verlassenden Auger-Elektronen aus den obersten zwei bis drei Atomlagen kommen. Da die Auger-Elektronen aus Übergängen zwischen inneren Schalen der Atome stammen, werden ihre Energien nur wenig von der Umgebung der Atome beeinflusst: die unter bestimmten Bedingungen bei bekannter Oberflächenzusammensetzung gemessenen Eichspektren lassen sich im allgemeinen ohne Schwierigkeiten auf andere Bedingungen übertragen.

Der Nachweis der Auger-Elektronen ist wiederum durch Energieanalyse der Sekundärelektronen möglich, die bei Beschuß der Oberfläche mit Elektronen emittiert werden. Dies gelingt mit verschiedenen Analysatorsystemen, z. B. mit einem elektrostatischen Sektorfeld^[41] (vgl. Abschnitt 3) oder nach einer Bremsfeldmethode wie bei der Energieanalyse stoß-desorbierter Ionen (siehe Abb. 2). In letzterem Fall muß die aufgenommene Bremsfeldkurve noch differenziert werden, um die Energieverteilung zu erhalten. Als besonders günstig stellt sich heraus, daß als Bremsfeldapparat die Gitteroptik eines LEED-Systems sehr gut verwendbar ist^[42]. Da die meisten interessierenden Auger-Energien im Bereich zwischen 50 und 1000 eV liegen, sind Primärenergien von 1000 eV und mehr aufzuwenden. Aufgrund der Energiehöhe und der Unabhängigkeit der Auger-Energien von der Primärenergie ist keine Monochromatisierung der Primärelektronen notwendig. Das Hauptproblem besteht darin, daß die Zahl der „echten“ (der aus einer Wechselwirkung zwischen den Primärelektronen und den Kollektivelektronen sowie den Phononen des Festkörpers hervorgehenden) Sekundärelektronen groß ist gegenüber der Zahl der Auger-Elektronen, was deren Nachweis erschwert. Weil die Energieverteilung der echten Sekundärelektronen aber monoton ist, läßt sich die zusätzliche schwache Struktur in der Energieabhängigkeit der Sekundäremission, die durch die Auger-Elektronen hervorgerufen wird, mit elektronischen Mitteln extrahieren: Man moduliert die Analysatorspannung, die den Energieverlust der jeweils gemessenen Elektronen bestimmt, mit einer kleinen zusätzlichen Wechselspannung und verstärkt in einem „Lock-in“-Verstärker selektiv die Wechselstromkomponente. Bei geeigneter Schaltung läßt sich direkt die erste Ableitung der Energievertei-

[39] J. J. Lander, *Physic. Rev.* 91, 1382 (1953).

[40] P. Auger, *J. Physique Radium* 6, 205 (1925).

[41] L. A. Harris, *J. appl. Physics* 39, 1419, 1428 (1968).

[42] P. W. Palmberg, *J. appl. Physics* 38, 2137 (1967).

lung der Sekundärelektronen (also bei Verwendung einer LEED-Optik als Analysator die zweite Ableitung der Bremsfeldkurve) aufzeichnen, die die auf Auger-Elektronen zurückgehende Struktur besonders deutlich zeigt. Abbildung 18 gibt das Schaltschema der Anordnung nach Palmberg und Rhodin^[43] wieder, die unter Ausnutzung dieses Prinzips mit einer üblichen

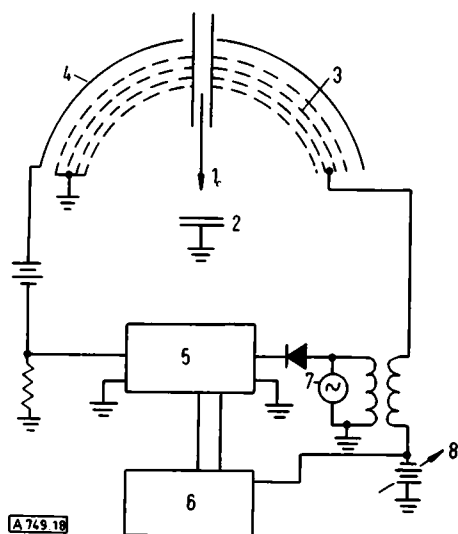


Abb. 18. Auger-Elektronenspektrometer auf der Basis eines LEED-Geräts (nach [43]).

1: Elektronenstrahl; 2: Probe; 3: Gitter; 4: Kollektor (LEED-Schirm); 5: Verstärker; 6: Schreiber; 7: Sinusgenerator; 8: Bremspotential.

LEED-Apparatur arbeitet. Die Empfindlichkeit der Analyse von Oberflächenatomen (z. B. für Cäsium auf Silicium unterhalb einem Zehntel einer Monoschicht^[44]) kann durch streifenden Einfall der Primärelektronen noch gesteigert werden^[45]. Durch Verwendung eines anderen Analysortyps mit höherer Transmission lassen sich Empfindlichkeit und Schnelligkeit der Analyse noch weiter verbessern^[46].

Wegen der einfachen Kombinierbarkeit mit einer LEED-Apparatur wurde die Methode bereits vielfach zur Prüfung der Reinheit der bei LEED-Untersuchungen verwendeten Oberflächen herangezogen^[47]. Abbildung 19 zeigt beispielsweise Auger-Elektronenspektren einer zur Reinigung im Ultravakuum auf verschiedene Temperaturen erhitzten Edelstahloberfläche^[47a]; zu einigen Maxima sind die sie verursachenden Verunreinigungen angegeben. Segregationsprozesse^[41] an Oberflächen und Korngrenzen sowie die Oberflächenzusammensetzung von Legierungen^[43] wurden ebenfalls untersucht. Auf viele andere Oberflächenprobleme – z. B. Analyse der Zusammensetzung von metallischen Bruchflächen oder von aktiven oder vergifteten Katalysatoren, Untersuchung passiver Schichten etc. –

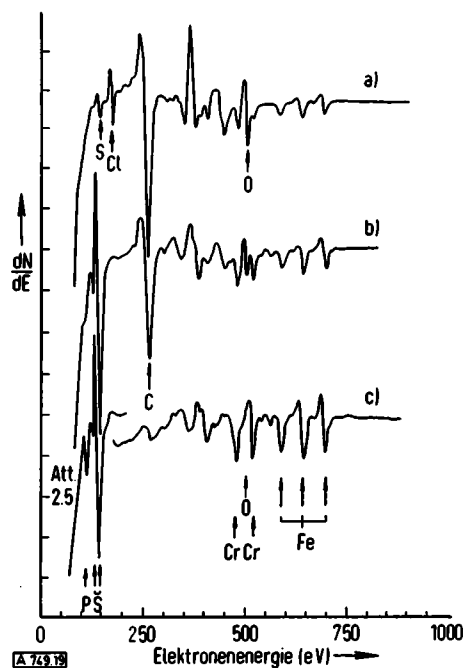


Abb. 19. Auger-Elektronenspektren einer Edelstahloberfläche im Ultravakuum (nach [47a]).

a: Nach Ausheizen; b: nach 1 min bei 600 °C; c: nach 1 min bei 820 °C.

ist die Methode sicherlich mit Vorteil anwendbar. Eine beachtliche Entwicklung läßt sich daher unschwer vorhersagen. Durch Verfeinerung des Verständnisses der zugrundeliegenden Vorgänge – z. B. durch die Erforschung des Zusammenhanges zwischen Menge und der Intensität der Maxima, im Hinblick auf quantitative Analyse, oder durch die Untersuchung von chemischen Verschiebungen, also Umgebungseinflüssen – wird diese Entwicklung beschleunigt werden.

5. Schlußbetrachtung

Ziel dieses Berichts war es aufzuzeigen, daß die spezifischen Prozesse, die durch Energieübertragung von langsamen Elektronen auf adsorbierte Teilchen verursacht werden, sich gut zur Untersuchung von Adsorptionsschichten eignen. Die drei beschriebenen Effekte unterscheiden sich durch den Betrag der übertragenen Energie ($\approx 10^{-1}$ eV bei Schwingungsanregung, $\approx 10^1$ eV bei Elektronenstoßdesorption, $\approx 10^2$ eV bei Auger-Elektronenanregung) sowie in der über sie erreichbaren Information: Spektroskopische Daten der Oberflächenbindung, Aufschlüsse über Art und Konfiguration der Adsorbte sowie deren Bindungszustände und schließlich qualitative Analyse der an einer Oberfläche vorhandenen Atome. Da in jedem Fall die Feinheiten der Wechselwirkung von den Parametern der Adsorbate abhängen werden, kann man erwarten, daß – über die hier angeführten Modelle hinaus – ein tieferes Verständnis dieser Prozesse unsere theoretischen Vorstellungen von den physikalischen Entitäten „Oberfläche“ und „Adsorptionsschicht“ erweitern wird.

Eingegangen am 21. Januar 1969 [A 749]

[43] P. W. Palmberg u. T. N. Rhodin, J. appl. Physics 39, 2425 (1968).

[44] R. E. Weber u. W. T. Peria, J. appl. Physics 38, 4355 (1967).

[45] P. W. Palmberg, Appl. Physics Letters 13, 183 (1968).

[46] P. W. Palmberg, G. K. Bohn u. J. C. Tracy, Appl. Physics Letters 15, 254 (1969).

[47] a) N. J. Taylor, J. Vacuum Sci. Techn. 6, 241 (1969); b) P. W. Palmberg in 4th Int. Material Sympos. Berkeley 1968. Wiley, New York 1969, Nr. 29.