

## Orienteierte Sauerstoffadsorption an Silber-Aufdampfschichten

KLAUS MÜLLER

Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule  
Karlsruhe

(Z. Naturforschg. 20 a, 153—154 [1965]; eingeg. am 24. Dezember 1964)

Seitdem man die Ultrahochvakuum-Technik beherrscht, wird die Gasadsorption an Metalloberflächen wieder vielfach untersucht<sup>1</sup>. Wir interessieren uns für sie im Zusammenhang mit der Leitfähigkeit dünner Schichten. Man hat dabei vor Untersuchungen an kompaktem Material den Vorteil, durch Aufdampfen im UHV von vornherein nahezu absolut reine Metalloberflächen zu erhalten.

Die Anordnung wurde bereits beschrieben<sup>2</sup>. Im UHV-Resipienten können nacheinander die Glimmerunterlage, nach Bedämpfung die entstandene Ag-Einkristall schicht und schließlich nach dosierter Begasung die adsorbierte Gasschicht durch Beugung langsamer Elektronen (40—300 eV) auf ihre Struktur untersucht werden. Die am jeweiligen Objekt rückwärts gestreuten Elektronen erzeugen ein Leuchtschirmbild, das photographiert wird.

Abb. 1 a\* gibt Beugungsreflexe wieder, die wir nach 24-stündigem Ausheizen der ganzen Apparatur bei 400 °C durch Streuung von 110 eV-Elektronen an einer Glimmerspaltfläche erhalten haben. Die Reflexe lassen sich quantitativ als Beugung am hexagonalen Flächen gitter der K-Ionen in der (001)-Glimmeroberfläche deuten. Das Ergebnis ist erstaunlich, weil sich Glimmer als Nichtleiter aufladen müßte und ungestörte Beugung verhindert würde. Glimmer hat aber im Energiebereich langsamer Elektronen einen Sekundärelektronen koeffizienten nahe Eins, und deshalb unterbleibt die Aufladung, vgl. GOLDSTAUB und LANG<sup>3</sup>.

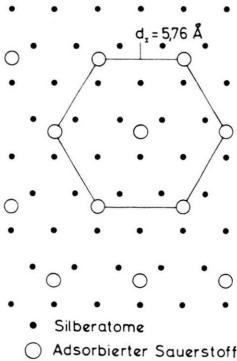
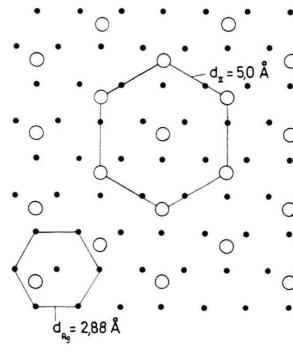


Abb. 3.

Gasstruktur I auf Ag (111)



Gasstruktur II auf Ag (111)

Abb. 1 b zeigt das Beugungsbild mit derselben Primärenergie der Elektronen nach Bedämpfen der Glimmerspaltfläche mit Silber. Es ist der (111)-Ebene des Silbergitters als Oberfläche zuzuordnen. Durch Variieren der Elektronenenergie findet man alle zu erwartenden LAUE-Reflexe und nur diese.

Das gleiche Beugungsbild wie Abb. 1 b erhält man auch mit 45 eV-Elektronen, wenn man noch ein Zusatzfeld zur Erweiterung des Gesichtsfeldes<sup>2</sup> zu Hilfe nimmt. Die folgenden Abb. 2 a bzw. b, die ebenfalls bei 45 eV nach der Adsorption von definiert eingelassenem Sauerstoff an ungeheizter bzw. geheizter Silberschicht gewonnen wurden, enthalten zusätzliche Reflexe in hexagonaler Anordnung. Wir deuten sie als Beugung am Sauerstoff-Flächengitter, dessen jeweilige Struktur wir aus den Beugungsdaten berechnet haben und in Abb. 3 wiedergeben<sup>4</sup>.

Gasadsorption bei Zimmertemperatur ergibt eine nach der Struktur I geordnete Gasschicht. Diese läßt sich durch mäßiges Heizen der Silberunterlage wieder vollständig entfernen. Tempert man die bei Zimmertemperatur gasbelegte Silberschicht bei etwa 400 °C oder läßt man die Adsorption überhaupt erst bei dieser Temperatur stattfinden, so ordnet sich das Gas in der Struktur II. Wesentlich ist, daß diese Gasschicht sich durch Aufheizen bis zu 800 °C nicht wieder entfernen läßt. Es handelt sich bei der Anordnung II also um einen stärker gebundenen Adsorptionszustand als bei der Struktur I, bei I also vielleicht um die Adsorption von O<sub>2</sub>-Molekülen, bei II um echte Chemisorption von atomarem Sauerstoff.

Zur Erläuterung des Adsorptionsvorgangs diene das Modell von LENNARD-JONES<sup>5</sup>, Abb. 4. Nähert sich eine O<sub>2</sub>-Molekel der Ag-Oberfläche, so erfährt sie zunächst Anziehungs Kräfte vom VAN DER WAALSSchen Typ, die zur physikalischen Adsorption führen (Potentialverlauf Ag + O<sub>2</sub>) mit der Gleichgewichtslage bei a und mit E<sub>1</sub>

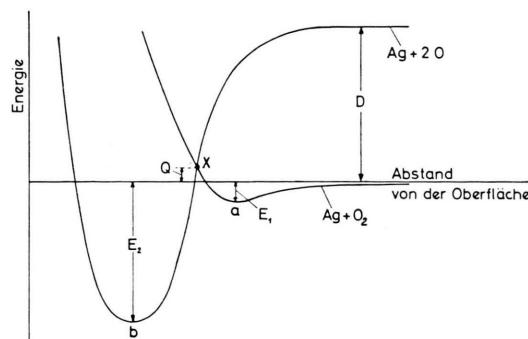


Abb. 4. Potentialverlauf bei der Adsorption von Sauerstoff an Silber.

<sup>1</sup> Siehe z. B.: L. H. GERMER u. C. D. HARTMAN, J. Appl. Phys. 31, 2085 [1960]; J. B. MARSH u. H. E. FARNSWORTH, Surface Sci. 1, 3 [1964].

<sup>2</sup> K. MÜLLER, Z. Naturforschg. 19 a, 1234 [1964].

\* Abb. 1 a, b und 2 a, b auf Tafel S. 152 b.

<sup>3</sup> S. GOLDSCHAUDT u. B. LANG, C. R. Acad. Sci., Paris 258, 117 [1964].

<sup>4</sup> Ob dieses Gitter auf der Oberfläche der Ag-Unterlage liegt oder in diese eingebettet ist, wie manche Autoren an anderen Materialien festgestellt haben, können wir ohne Intensitätsmessungen zunächst nicht entscheiden. — Siehe z. B. A. U. MACRAE, Surface Sci. 1, 319 [1964].

<sup>5</sup> J. E. LENNARD-JONES, Trans. Faraday Soc. 28, 333 [1932].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

in der Größenordnung 0,1 eV oder weniger. (Struktur I, thermisch leicht zerstörbar). Durch Tempern der Schicht gewinnen die O<sub>2</sub>-Moleküle mehr Energie und erreichen den Punkt X auf der Kurve Ag + O<sub>2</sub>. Dort kreuzt die Potentiallinie Ag + 2 O für eine dissozierte Molekel. Im Punkt X kann die Molekel ohne weitere Energiezufuhr dissoziieren. Die Atome nähern sich unter Energieabgabe entlang der Kurve Ag + 2 O weiter der Oberfläche und schwingen um Gleichgewichtslagen bei b. Diese Bindung ist sehr viel fester als die bei a, da E<sub>2</sub> in der Größenordnung einiger eV liegt (Chemisorption, Struktur II). Eine so gebundene Schicht dürfte sich thermisch nicht zerstören lassen, denn 800 °C ent-

sprechen 0,1 eV. Thermisch kann nur die Aktivierungsenergie Q (Abb. 4) aufgebracht werden. Es wird interessant sein, die zugehörige Temperatur zu finden, die natürlich nicht scharf definiert ist.

Auf der chemisorbierten kann sich wieder eine neue physikalisch adsorbierte Gaschicht ordnen. Wir haben Andeutungen beobachtet, können aber noch keine reproduzierbaren Bilder vorlegen.

Herrn Professor WOLF, Herrn Dr. FRITSCH und Herrn Dipl.-Phys. WILD danke ich für wertvolle Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung zahlreicher Geräte und sonstiger Mittel.

### Elektronenmikroskopische Untersuchungen an dünnen Kohlefolien \*

F. THON

Siemens & Halske AG, Wernerwerk für Meßtechnik,  
Laboratoriumsabteilung MG, Berlin  
(Z. Naturforschg. 20 a, 154—155 [1965]; eingeg. am 30. Dezember 1964)

Elektronenmikroskopische Abbildungen von Objektträgerfilmen zeigen bekanntlich eine mit zunehmender Defokussierung größer werdende Granulation. Hierauf hat bereits SJÖSTRAND<sup>1</sup> hingewiesen. LENZ<sup>2,3</sup> gab eine theoretische Deutung dieser Erscheinung, wonach örtliche Schwankungen des inneren Potentials im Trägerfilm eine Phasenmodulation der auf das Objekt auftreffenden Elektronenwelle bewirken und je nach dem Grad der Defokussierung Δz diejenigen im Objekt vorhandenen Potentialschwankungen zu deutlichem Phasenkontrast führen, deren Wellenlänge Λ der Beziehung

$$\Lambda = + (2 \lambda \cdot \Delta z)^{1/2} \quad (1)$$

(λ = Elektronenwellenlänge, Δz = Verschiebung der abgebildeten Ebene gegen die Objektebene) genügt. Gl. (1) ergab sich dabei aus einer Berechnung der Stromdichteverteilung im Raum zwischen Objekt und Objektivlinse.

Zur experimentellen Nachprüfung der Beziehung (1) im Hochauflösungsgebiet wurden mit einem Elmskop IA bei einer Beschleunigungsspannung U<sub>A</sub> = 100 kV (λ = 3,7 · 10<sup>-9</sup> mm) feingestufte Fokussierungsreihen an dünnen Kohlefilmen durchgeführt und in den einzelnen Aufnahmen die Abstände Λ kontrastbetonter Strukturen ausgemessen. Die auf das Objekt bezogenen Mittelwerte der Abstände sind mit der mittleren Schwankung der Einzelmessung in Abb. 1 über einer Defokussierung Δz' aufgetragen, deren Nullpunkt zunächst willkürlich in die mit der ersten Aufnahme abgebildete Ebene gelegt wurde, da die exakte axiale Lage der Objektebene in bezug auf die Gaußsche Bildebene in

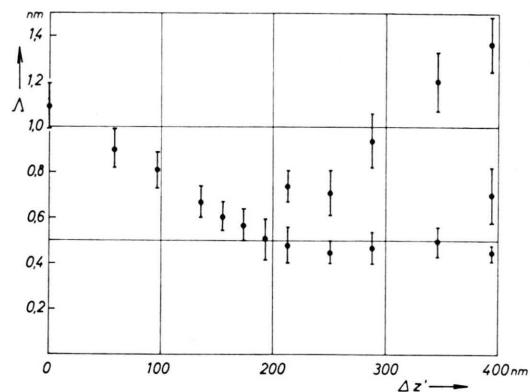


Abb. 1. Mittelwerte der auf den einzelnen Aufnahmen einer Fokussierungsreihe ausgemessenen und auf die Objektebene bezogenen Abstände Λ kontrastbetonter Strukturen in Abhängigkeit von der Defokussierung Δz' gegen die mit der ersten Aufnahme der Reihe abgebildete Ebene. Die angegebene Fehlerbreite kennzeichnet die mittlere Schwankung der Einzelmessung. Die Fokussierungsreihe wurde an einem Elmskop IA (Öffnungsfehlerkonstante der Objektivlinse: C<sub>0</sub> ≈ 4 mm) mit der Beschleunigungsspannung U<sub>A</sub> = 100 kV, einer Bestrahlungspertur z<sub>B</sub> ≈ 2 · 10<sup>-3</sup> und einer Objektivapertur Θ<sub>0</sub> = 8,9 · 10<sup>-3</sup> durchgeführt.

diesem Stadium der Beobachtung noch nicht bekannt ist.

Versucht man, die Meßpunkte in die in Abb. 2 gestrichelt dargestellte Parabel nach der Beziehung (1) und ihre Spiegelung an der Λ-Achse durch geeignete Abszissenverschiebung einzurichten, so ergibt sich nur für größere Defokussierungen angenäherte Übereinstimmung. In der Umgebung von Δz = 0 werden im Widerspruch zu (1) Strukturen mit Abständen von etwa 0,7 nm betont; außerdem wird durch (1) nicht erklärt, daß bei geeigneten positiven Defokussierungen Strukturen mit merklich unterschiedlichen Abständen („Raumfrequenzen“) gleichzeitig und mit vergleichbarer Häufigkeit kontrastbetont auftreten. Die Be-

\* Ein Teil dieser Ergebnisse wurde auf der 3. European Regional Conf. Electron Microscopy in Prag, 26. 8. 1964 bis 3. 9. 1964, mitgeteilt.

<sup>1</sup> F. S. SJÖSTRAND, Sci. Tools 2, 25 [1955].

<sup>2</sup> B. v. BORRIES u. F. LENZ, in Electron Microscopy, Proc. Stockholm Conf. Sept. 1956; hrsg. v. F. S. SJÖSTRAND u. J. RHODIN, Verlag Almqvist u. Wiksell, Stockholm 1957, S. 60.

<sup>3</sup> F. LENZ u. W. SCHEFFELS, Z. Naturforschg. 13 a, 226 [1958].