



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

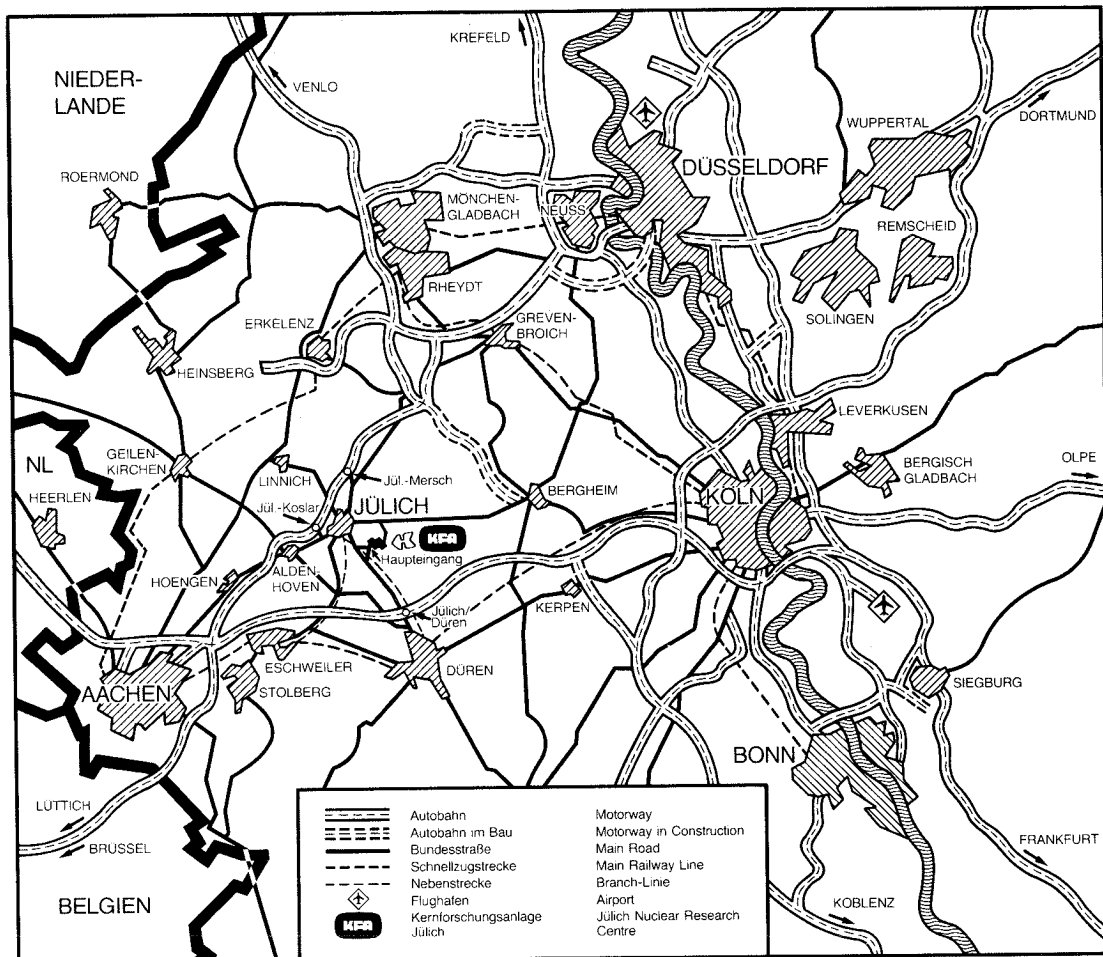
Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik

Bestimmung der Struktur der bei Chemisorption von Wasserstoff rekonstruierten Ni(110)-, Pd(110)- und Cu(110)-Oberflächen mit Hilfe der Ionenrückstreuung

von

Christian Hiller

Jül-2178
Januar 1988
ISSN 0366-0885



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2178
 Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jüli-2178

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 19 13 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833 556-0 kf d

Bestimmung der Struktur der bei Chemisorption von Wasserstoff rekonstruierten Ni(110)-, Pd(110)- und Cu(110)-Oberflächen mit Hilfe der Ionenrückstreuung

von

Christian Hiller

D 5 (Diss. Uni. Bonn)

Abstract

The chemisorption of hydrogen on the Ni(110), Pd(110) and Cu(110) surfaces induces a reconstruction. These surfaces have been investigated by Neutral Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy (NICISS) using this method the first time for structure determination. By ICISS (Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy) only the backscattered ions are detected, while by NICISS the backscattered ions and neutrals are detected. The ICISS data suffer from the high neutralisation during ion scattering. This obscures important features in the ψ_{in} patterns limiting the method to first layer information. The determination of the structure of a reconstructed surface however, requires the knowledge of atom positions within the first few atomic layers. As NICISS supplies a real space image of the geometrical structure of the first 2 - 3 surface layers averaged over a macroscopic area, the method is ideally suited for the determination of surface reconstruction.

The Ni and Pd surfaces reconstruct upon hydrogen exposure at low temperatures (150 K). With LEED a (1x2) phase is visible. The reconstruction of the H/Pd(110)-(1x2) surface is well described by a pairing row model with an alternating 0.4 Å lateral displacement of close packed <110> rows. The H/Ni(110)-(1x2) is also described by a pairing row model. Here the rows are shifted by 0.2 Å. There is also a periodic displacement ('buckling') of the atoms of the second layer, where the atoms under the paired rows are moved upwards.

At low-indexed Cu surfaces thermal energy hydrogen molecules do not dissociate. Room-temperature adsorption of atomic hydrogen on Cu(110) yields a (1x2) phase. The H/Cu(110)-(1x2) surface is well described by the missing row model where every second close packed Cu row is missing.

	Seite
<u>1 Einleitung</u>	1
<u>2 Relaxation und Rekonstruktion an der (110)-Oberfläche von Metallen</u>	7
2.1 Die Änderung der Struktur eines Festkörpers an seiner Oberfläche	7
2.2 Oberflächenenergie und Rekonstruktion	9
2.3 Elektronische Bandstruktur von Übergangsmetallen und Edelmetallen	13
2.4 Bindungsenergie und Berechnung der Relaxation	20
2.5 Phasenübergang rekonstruierte-nichtrekonstruierte Fläche	24
2.6 Chemisorption von Wasserstoff	28
<u>3 Strukturbestimmung mit niederenergetischer Ionenrückstreuung</u>	31
3.1 Grundlagen der Ionenstreuung	31
3.2 Ionenrückstreuung	33
<u>4 Versuchsaufbau und begleitende Meßmethoden</u>	39
4.1 Aufbau der Vakuumkammer	39
4.2 Funktionsweise der Flugzeitmethode	42
4.3 LEED	43
4.4 AES	48
<u>5 Experimente</u>	51
5.1 Pd(110)	51
5.2 Ni(110)	61
5.3 Cu(110)	76
<u>6 Zusammenfassung</u>	97
<u>7 Literaturhinweise</u>	98

1 Einleitung

In der chemischen Industrie hat die heterogene Katalyse seit Beginn dieses Jahrhunderts in steigendem Maße an Bedeutung gewonnen, und es ist nicht abzusehen, welche Möglichkeiten der Reaktionsführung sich durch Verwendung neuer Katalysatoren in Zukunft noch ergeben werden.

Unter den chemischen Fertigungsverfahren hat die Hydrierung einen besonders breiten Anwendungsbereich. Bei der Hydrierung werden Wasserstoffatome an mehr oder weniger komplexen Molekülen angelagert. Die Hydrierung wird bei großräumigen kontinuierlichen katalytischen Abläufen in den Erdölraffinerien eingesetzt, die Ströme mit komplizierter Zusammensetzung behandeln, aber auch bei Abläufen mit kleinen Mengen in der pharmazeutischen Industrie, wo sehr genaue Hydrierungsschritte gebraucht werden und die Ausgangsstoffe sehr rein sein müssen. Der am meisten benutzte Katalysator hierfür ist Nickel /1/. Aber auch Palladium und Kupfer werden zur Hydrierung benutzt /2/.

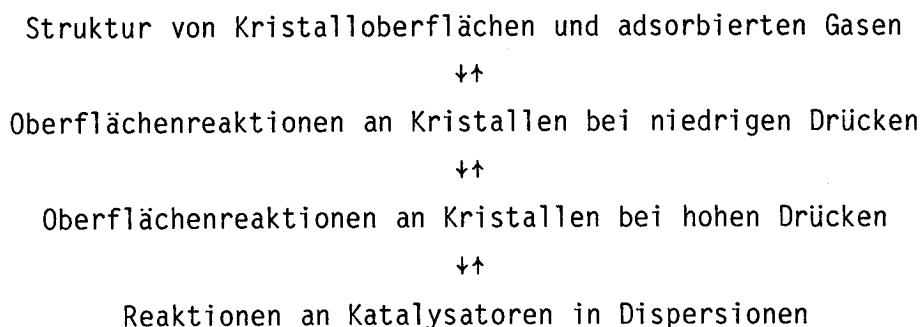
Trotz Kenntnis einer ungeheuer großen Zahl von Einzelheiten über katalytische Reaktionen sind die fundamentalen Zusammenhänge zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Katalysatoreigenschaften immer noch nicht hinreichend bekannt. Auch heute noch ist man bei der Entwicklung neuer Katalysatoren im wesentlichen auf das Ausprobieren angewiesen, so daß es meist sehr vieler Einzelversuche bedarf, bis sich ein nennenswerter Erfolg einstellt /3/. Für eine systematische Entwicklung aktiverer und selektiverer Katalysatoren muß man wissen, wie ein Katalysator auf atomarer Ebene arbeitet /4/.

Arbeitende katalytische Systeme haben jedoch komplizierte Strukturen, die sich nicht gut für Untersuchungen im atomaren Maßstab eignen. Die Träger mit inneren Poren für eine große Oberfläche verstecken die Metallteilchen und machen es schwierig, ihre Struktur und Zusammensetzung, die die Aktivität und Selektivität bestimmen, zu studieren. Charakterisierung dieser komplexen aber praktischen katalytischen Systeme ist das Ziel weltweiter Forschung.

Descartes /5/ hat die analytische Methode entwickelt, um komplexe Systeme zu untersuchen, die in Physik, Chemie, Biologie und Medizin zu phantastischen Erfolgen führte. Sie besteht darin, ein Problem in Stücke zu zerlegen, die man lösen kann, und diese in ihrer logischen Ordnung aufzureihen. Somorjai

/6/ hat einen Weg beschrieben, mit Hilfe dieser Methode katalytische Systeme zu studieren. Man kann sich vorstellen, daß das katalytische Teilchen aus Einkristalloberflächen mit unterschiedlichen Strukturen zusammengesetzt ist. Jede Oberflächenstruktur hat eine andere Reaktivität und die Gesamtverteilung entspricht der Chemie der verschiedenen Strukturen. Man muß also die Reaktivitäten für die verschiedenen Oberflächen mit gut bestimmter Oberflächenstruktur und Zusammensetzung studieren. Dann kann man eine Oberfläche herstellen, bei der alle Flächen gleichzeitig in der richtigen Konfiguration und Konzentration das chemische Verhalten des Katalysators reproduzieren.

In dieser Modell-Näherung zur heterogenen Katalyse führt man Untersuchungen, zuerst an gut bestimmten Kristalloberflächen, in der folgenden Reihenfolge durch:



Untersuchungen des ersten Schritts definieren die Oberflächenstruktur und Zusammensetzung im atomaren Maßstab und die chemische Bindung von Adsorbaten. Untersuchungen im zweiten Schritt, die bei niedrigen Drücken durchgeführt werden, enthüllen die elementaren Oberflächenreaktionsschritte und die Dynamik von Oberflächenreaktionen. Die Studien im dritten und vierten Schritt weisen Ähnlichkeiten und Unterschiede zwischen dem Modellsystem und den dispersen Katalysatoren unter praktischen Reaktionsbedingungen nach.

Die Hydrierung findet nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus /7/ statt. Hierbei adsorbiert als erstes Wasserstoff und der zu hydrierende Ausgangsstoff auf der Katalysatoroberfläche. Dann wird über die entsprechenden Reaktionsschritte das hydrierte Endprodukt gebildet. Um diese Katalyse zu studieren, muß man also im ersten Teilschritt die Strukturen bei Adsorption von Wasserstoff für die Nickel-, Palladium- und Kupfer-Einkristalloberflächen bestimmen.

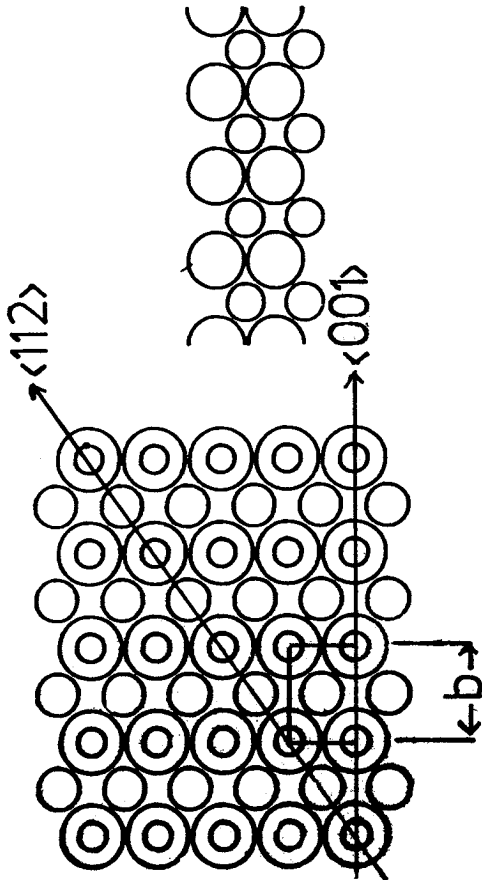
Die Strukturen der reinen und der mit Wasserstoff bedeckten Nickel-Einkristallobereflächen werden seit Beginn der Oberflächenphysik untersucht. Wortsman et al. /8/ stellten mit Feldemissionsmessungen und Garnsworth et al. /9/ und Germer et al. /10/ mit niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) fest, daß sich die Strukturen der Ni(100)- und Ni(111)-Oberflächen bei Adsorption von Wasserstoff nicht ändern. Germer et al. (11) haben auf LEED-Beugungsbildern der mit Wasserstoff bedeckten (110)-Oberfläche doppelt so viele Beugungsreflexe in $\langle 001 \rangle$ -Richtung gesehen. Das heißt, die Periodizität der Nickel-Oberflächenatome hat sich gegenüber der Struktur der reinen Fläche in $\langle 001 \rangle$ -Richtung verdoppelt. Die adsorbierten Wasserstoffatome haben also eine Umordnung der Nickel-Oberflächenatome bewirkt. Einen solchen Vorgang nennt man adsorbatinduzierte Rekonstruktion. In Abb. 1.1 sind drei Rekonstruktionsmodelle skizziert, die die Forderung nach doppelter Periodizität erfüllen.

Germer et al. /11/ haben für diese rekonstruierte Fläche das Missing-Row-Modell vorgeschlagen, bei dem jede zweite Reihe mit Nickel-Atomen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung fehlt. Dieses Modell wurde durch spätere Messungen mit LEED und eine genauere Auswertung, bei der Vielfachstreuung berücksichtigt wurde, von Jones et al. /12/ bestätigt.

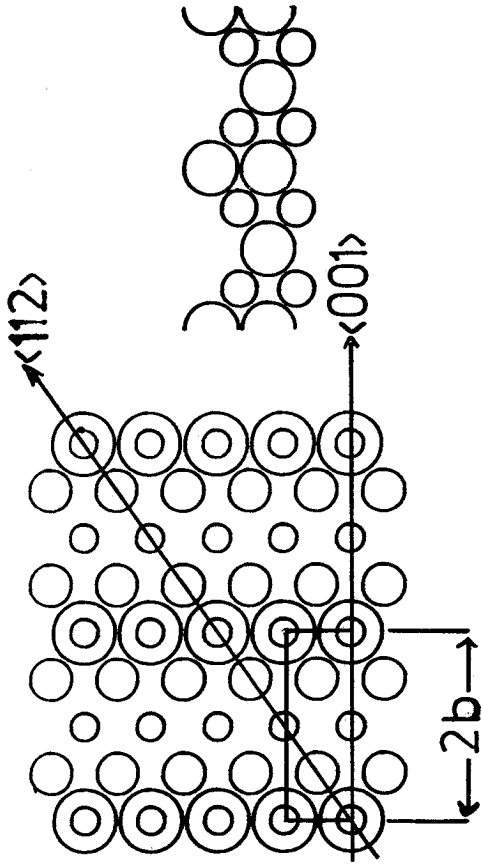
Tucker /13/ schloß dagegen aus seinen LEED-Messungen, daß die Oberfläche nach dem Pairing-Row-Modell rekonstruiert ist, bei dem jeweils zwei Atomketten paarweise zusammenrücken. Auch dieses Modell wurde mit genaueren LEED-Messungen und Auswertungen von Demuth /14/ und Christmann et al. /15/ bestätigt. Kürzlich wurde von Kleinle et al. /16/ ein detailliertes Modell vorgeschlagen, das eine horizontale Verschiebung der zweiten Lage mit einschloß.

Abb. 1.1: Hier sind vier Modelle von (110)-Oberflächen in der Aufsicht (jeweils links) und der Seitenansicht (jeweils rechts) skizziert. Bei der Aufsicht symbolisieren die großen Kreise die Atome der 1. Lage, die mittleren Kreise die Atome der 2. Lage und die kleinen Kreise die Atome der 3. Lage. Bei der Seitenansicht liegen die Atome der 2. und 4. Lage nicht in der gleichen Ebene wie die Atome der 1. und 3. Lage. Deshalb werden sie durch kleinere Kreise dargestellt. Für jedes Modell ist die Einheitszelle eingezeichnet. Abb. 1.1a zeigt die nichtrekonstruierte Fläche. Diese Fläche hat die gleiche Struktur wie eine entsprechende Ebene im Festkörper. b ist der Abstand zweier Oberflächenatome in $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Er ist gleich dem Gitterabstand. Abb. 1.1b, c, d zeigen (1x2)-Rekonstruktionsmodelle. Diese Modelle erfüllen alle die Forderung nach doppelter Periodizität in $\langle 001 \rangle$ -Richtung.

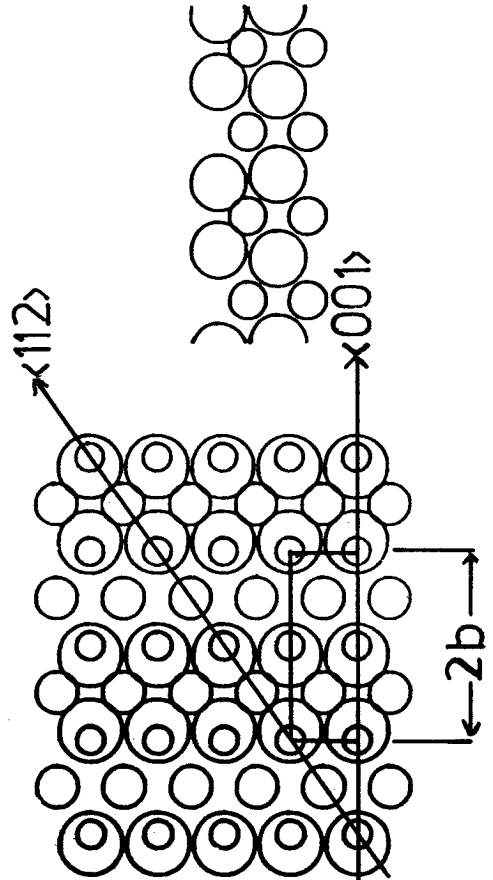
a) (1x1)



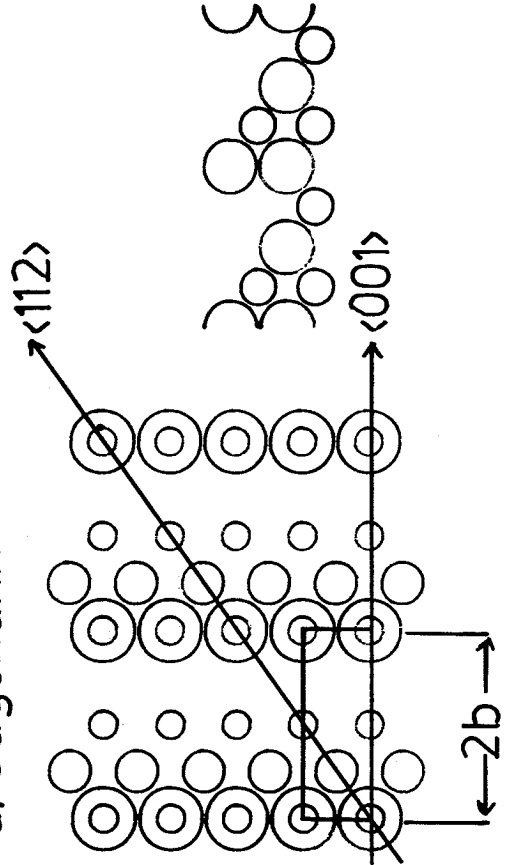
b) Missing-Row



c) Pairing-Row



d) Sägezahn



Das Pairing-Row-Modell wurde auch durch Messungen mit TEAS (Streuung thermischer Atome) von Rieder et al. /17/, mit HREELS (Hochauflösende Elektronenverlustspektroskopie von Io et al. /18/, Oberflächenchanneling von Sailer et al. /19/ und RBS (Rutherford Backscattering) von Jackmann et al. /20/ bestätigt, ohne jedoch quantitative Aussagen über die Änderung der Atomabstände zu machen.

Mit NRA (Kernreaktionsanalyse) /21/ und TDS (Thermischer Desorption) /21,22/ wurde eine Bedeckung von 1,5 Monolagen Wasserstoff für die rekonstruierte Fläche gemessen.

Auch für die Pd(110)-Fläche haben Cattania et al. /23/ mit LEED und Rieder et al. /24/ mit TEAS festgestellt, daß sie bei Chemisorption von Wasserstoff rekonstruiert. Auch hier wird das Pairing-Row-Modell vorgeschlagen /25,26/. Die Bedeckung wurde mit Thermischer Desorption bestimmt. Sie beträgt wie bei Nickel 1,5 Monolagen /27,28/.

Auf den (100)-, (110)- und (111)-Flächen von Kupfer dissoziieren keine Wasserstoffmoleküle mit thermischer Energie /29, 30/. Rieder und Stocker /31/ haben mit LEED bei Begasung mit atomarem Wasserstoff eine (1x2)-Überstruktur wie bei Nickel und Palladium gesehen. Mit TEAS konnten sie dagegen keine Überstruktur messen. Da man mit TEAS, im Gegensatz zu LEED, nur die oberste Lage sieht, schlossen sie, daß die Rekonstruktion in der zweiten Lage stattfindet.

Ein wesentliches Argument für das Pairing-Row-Modell ist, daß das Missing-Row-Modell mit einem großen Massentransport während des Übergangs von nicht-rekonstruierter zu rekonstruierter Fläche und umgekehrt verbunden zu sein scheint, was bei den experimentellen Tatsachen unwahrscheinlich ist. Auf der anderen Seite scheinen viele (110)-Flächen von FCC-Kristallen nach dem Missing-Row-Modell zu rekonstruieren. Dies wurde vor allem mit LEED, Ionenstreuung und Tunnelmikroskopie in einer wachsenden Zahl von Fällen verifiziert. Dies umfaßt die Ir-, Pt- und Au(110)-(1x2) Oberflächen und die sauerstoffinduzierte O/Ni- und O/Cu (110)-(2x1) Oberflächenrekonstruktion /32-42/. Das Argument des Massentransports scheint daher nicht länger haltbar zu sein.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Struktur der bei Chemisorption von Wasserstoff rekonstruierten Ni(110)-, Pd(110)- und Cu(110)-Flächen zu bestimmen. Hierzu wurden mit einer neuen Methode, NICISS (Neutral Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy) /43/, die Oberflächen untersucht. Bei LEED und TEAS, werden aus den Beugungsbildern der an der Elektronenhülle der Kristallatome gestreuten Teilchen mit aufwendigen Computersimulationen die Position der Atomkerne im realen Raum berechnet. Dagegen werden bei NICISS die Position der Atomkerne aus einer Messung im realen Raum bestimmt. NICISS ist eine spezielle Methode der Ionenstreuung, die, im Gegensatz zu RBS, nur für die ersten 2 - 4 Monolagen empfindlich ist, und bei der zur Auswertung keine Annahmen über das Streupotential gemacht werden müssen. Mit NICISS wird die Struktur der ersten und zweiten Lage der Oberfläche und der Grad der Ordnung dieser Struktur, gemittelt über eine Fläche von ca. 3 nm², entsprechend der Größe des Ionenstrahls, bestimmt. Deshalb ist diese Methode ideal zur Bestimmung der Struktur von rekonstruierten Oberflächen.

Die theoretische Bestimmung von Rekonstruktionsmodellen wird in Kapitel 2 erläutert. In Kapitel 3 wird erläutert, wie mit der Ionenrückstreuung die Position der Atomkerne bestimmt wird. In Kapitel 4 wird der Versuchsaufbau und die benutzten Standardmethoden zur Untersuchung der Struktur und der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche beschrieben. In Kapitel 5 werden die Strukturen der bei Chemisorption von Wasserstoff rekonstruierten Ni(110)-, Pd(110)- und Cu(110)-Flächen mit Hilfe der NICISS-Messungen bestimmt.

Die Zusammenfassung der theoretischen und experimentellen Ergebnisse ergibt: Es gibt zwei Mechanismen für die wasserstoffinduzierte (1x2)-Rekonstruktion.

- 1) Eine durch das Pairing-Row-Modell beschriebene Phasenumwandlung, die die lokale Oberflächenkorrugation erniedrigt, wird durch eine Hybrid-ähnliche Absenkung oberflächennaher d-Bandzustände stabilisiert (H/Ni, H/Pd).
- 2) Die atomaren Packungseigenschaften der korrigierten Missing-Row-Struktur gewährleisten ein optimales Verhältnis zwischen repulsiven und attraktiven Kräften (H/Cu). Für die nach dem gleichen Mechanismus ablaufende Rekonstruktion bei den reinen Ir(110)-, Pt(110)- und Au(110)-Flächen zeigen Theorie /44/ und Experiment /45/: es gibt keine Absenkung oberflächennaher d-Bandzustände.

2 Relaxation und Rekonstruktion an der (110)-Oberfläche von Metallen

2.1 Die Änderung der Struktur eines Festkörpers an seiner Oberfläche

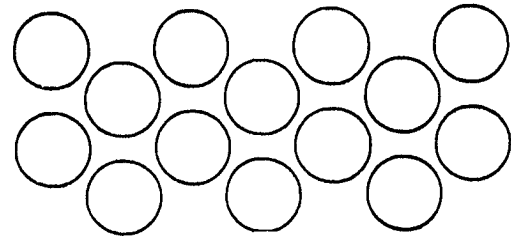
Man kann sich vorstellen, daß eine Oberfläche durch Schneiden eines Festkörpers parallel zu einer gewählten Ebene von Atomen erzeugt wird /46/. Wenn durch diese Operation die Atome nicht in ihrer Festkörpergleichgewichtslage gestört werden, spricht man von einer "bulk exposed plane", Abb. 2.1a.

Eine solche Ebene zeigt die minimale Störung, die durch Bildung der Oberfläche entsteht. Da viele elektronische Eigenschaften des Festkörpers von der dreidimensionalen Periodizität des Potentials innerhalb des Festkörpers abhängen, ergibt selbst in diesem Fall der Verlust an Periodizität in einer Richtung durch das Vorhandensein der Oberfläche eine Änderung der Elektronenzustände nahe und an der Oberfläche.

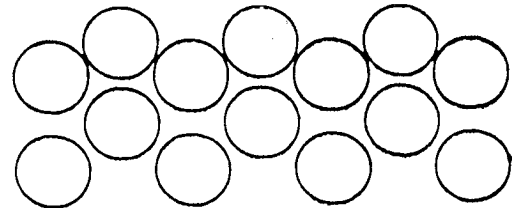
Die Störung durch die Begrenzung des Festkörpers mit einer Oberfläche, besonders die Störung durch das Fehlen von Bindungskräften der nächsten Nachbarn auf einer Seite der Oberflächenatome kann auch neue Gleichgewichtspositionen für die Atome auf und nahe der Oberfläche ergeben. Die einfachste Änderung dieser Art ist die Relaxation, Abb. 2.1b. Hier ist der Abstand der Oberflächenebene von der nächsten Ebene von Atomen anders als der entsprechende Abstand im Volumen. Die Relaxation erhält die laterale Symmetrie der atomaren Anordnung, aber ändert die Abstände senkrecht zur Oberfläche.

Die Oberflächenatome können sich aber auch zu einer Struktur mit anderer Symmetrie als im Volumen ordnen. Diese Erscheinung heißt Rekonstruktion, Abb. 2.1c. Die Rekonstruktion ändert die Symmetrie nahe der Oberfläche, was in der Regel zu einer vergrößerten Einheitszelle führt. Man unterscheidet zwischen displaziven Rekonstruktionen, die auf lokalen Distorsionen und Verschiebungen beschränkt bleiben und intrinsischen Rekonstruktionen, die mit einer tiefgreifenden Strukturumwandlung verbunden sind und mit nichtlokalen Umlagerungsprozessen und Materialtransport einhergehen. Ein Beispiel für eine displazive Rekonstruktion ist das Pairing-Row-Modell (Abb. 1.1c), während das Missing-Row-Modell (Abb. 1.1b) ein Beispiel für eine intrinsi-

a) Bulk Exposed Plane



b) Relaxation



c) Rekonstruktion

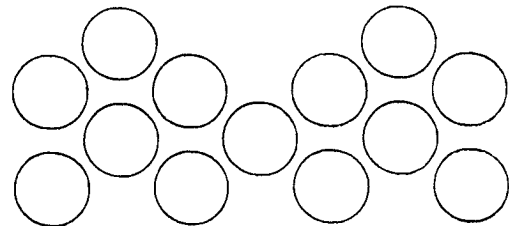


Abb. 2.1: Seitenansicht von Festkörpern mit drei verschiedenen Oberflächenstrukturen der (110)-Fläche

sche Rekonstruktion ist. Die Rekonstruktion beeinflusst alle strukturempfindlichen Eigenschaften der Oberfläche, die atomaren Vibrationen, chemisches, optisches und elektronisches Verhalten.

Die Einkristalle von Nickel, Palladium und Kupfer besitzen eine kubisch-flächenzentrierte Struktur (FCC). Die dichtest gepackten Oberflächenstrukturen, die man durch Schneiden eines FCC-Kristalls erhält, sind in Abb 2.2 dargestellt. Die Zahl der nächsten Nachbarn für ein Atom im Volumen beträgt $N_{FK} = 12$. Die Zahl der nächsten Nachbarn beträgt für ein Atom auf der dichtgepackten (111)-Oberfläche $N_0 = 9$ und auf der (110)-Fläche, die eine relativ offene Struktur hat, $N_0 = 7$. Entsprechend ist der Abstand d der Atomlagen hier am kleinsten. Für die Oberflächenatome der (110)-Ebene ändert sich also die Umgebung gegenüber dem Festkörper besonders stark. Deshalb ist diese Fläche besonders anfällig für Relaxation und Rekonstruktion.

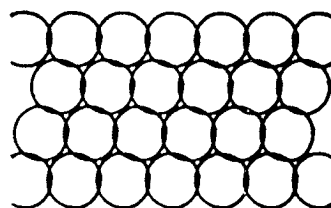
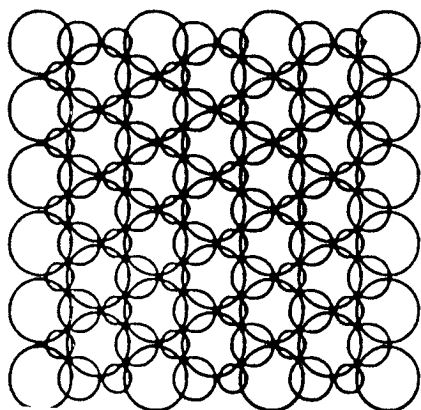
2.2 Oberflächenenergie und Rekonstruktion

Oberflächenrekonstruktion kann auftreten, weil das Brechen der perfekten Kristallsymmetrie dem System von Kern und Elektronen neue Grenzbedingungen auferlegt. Diese neuen Grenzbedingungen haben weniger Zwänge als die des Volumens und das System kann ein neues Minimum der freien Energie einnehmen. Rekonstruktion tritt auf, wenn es einen Gesamtenergiegewinn durch das Stören der Oberflächensymmetrie gibt. Deshalb ist die gesamte freie Energie eines Kristalls mit einer stabilen rekonstruierten Oberfläche niedriger als bei demselben Kristall mit einer (metastabilen) nichtrekonstruierten Fläche. Da die Rekonstruktion an der Oberfläche stattfindet und nicht mehr als die obersten zwei bis drei Atomlagen (Abb. 1.1) einbezieht, ist eine Verkleinerung der gesamten freien Energie identisch mit der Verkleinerung der freien Energie der Oberfläche /47/. Man kann also sagen, die treibende Kraft für eine Rekonstruktion ist die Reduzierung der freien Oberflächenenergie.

Abb. 2.2: Aufsicht und Seitenansicht der (111)-, (100)- und (110)-Fläche von FCC-Kristallen. d ist der Abstand zwischen zwei Lagen, a ist die Gitterkonstante, N_{FK} ist die Zahl der nächsten Nachbarn eines Kristallatoms und N_0 die Zahl der nächsten Nachbarn eines Atoms der ersten Lage.

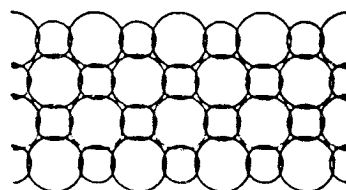
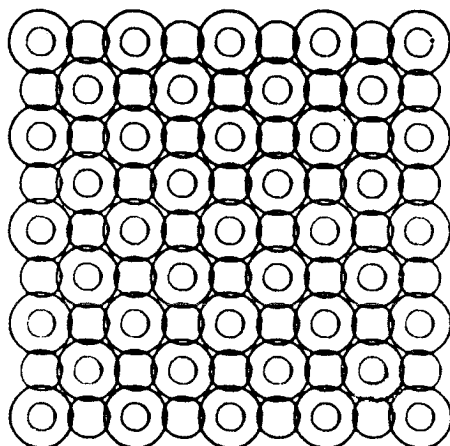
a) (111)

$$N_0=9, d=0,58a$$



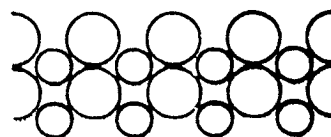
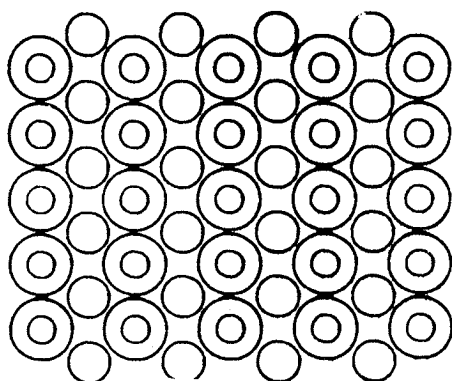
b) (100)

$$N_0=8, d=0,5a$$



c) (110)

$$N_0=7, d=0,35a$$



Mehrere Gruppen /48, 49, 50, 51/ haben den Unterschied der freien Energie für Platin, Nickel, Kupfer, Gold und Iridium zwischen verschiedenen Oberflächenstrukturen gemessen. Dabei hat sich herausgestellt, daß die (111)-Flächen eine kleinere freie Energie haben als die (100)- und (110)-Flächen. Bei den Iridium-, Platin- und Gold-Oberflächen ist dieser Unterschied besonders groß. Man kann sich nun vorstellen, daß die (100)- und (110)-Flächen ihre freie Energie dadurch verkleinern, daß die oberste Lage sich entsprechend einer (111)-Fläche strukturiert. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten:

Zum einen können die Oberflächen mikroskopische Facetten mit (111)-Struktur bilden. Das ist bei den (110)-Oberflächen der Fall. Wenn die Oberflächen nach dem Missing-Row-Modell oder nach dem Sägezahn-Modell rekonstruiert, hat man (111)-Mikrofacetten, die gegeneinander geneigt sind (intrinsische Rekonstruktion). Für Iridium, Platin und Gold wurde das Missing-Row-Modell experimentell bestätigt /32, 34, 41/.

Die andere Möglichkeit ist, daß sich die Atome der ersten Lage so verschieben, daß die gesamte Lage eine (111)-Struktur besitzt (displazive Rekonstruktion). Das wurde für die (100)-Flächen von Iridium, Platin und Gold gemessen /52/. Hier hat die gesamte erste Lage die hexagonale Struktur der (111)-Fläche, während die folgenden Lagen eine (100)-Struktur aufweisen.

Anschaulich gesprochen wird durch die Bildung von (111)-Konfigurationen auf den (110)- und (100)-Flächen von Gold, Platin und Iridium die Zahl der nächsten Nachbarn pro Oberflächenatom erhöht. Durch die sich daraus ergebende Verkleinerung der freien Oberflächenenergie wird die Vergrößerung der Fläche der Oberfläche durch die Mikrofacetttierung ((110)-Oberfläche) oder der Misfit zwischen der Struktur der ersten und zweiten Lage ((100)-Oberfläche) mehr als kompensiert.

Bei Übergangsmetallen mit ihren relativ lokalisierten und gerichteten d-Orbitalen ist die Chemisorption sehr stark. Es werden H, O, C, N, S und Metallatome chemisorbiert /53/. Da die Chemisorption eine chemische Bindung mit den Substratatomen bedeutet, ist es nicht erstaunlich, daß "gesättigte" Moleküle, z.B. solche, die nur eine Bindung haben, wie H₂ oder gesättigte Kohlenwasserstoffe nur dissoziativ chemisorbieren können. Weil durch die Chemisorption die Elektronenzustände an der Oberfläche verändert werden, kann es sein, daß die Oberflächenatome sich neu strukturieren, um die freie Energie des Systems Oberfläche-Adsorbat zu minimieren /54/. In Kapitel 5

wird die experimentelle Bestimmung dieser adsorbatinduzierten Rekonstruktion der Systeme H/Pd(110), H/Ni(110) und H/Cu(110) gezeigt.

Penka et al. /55/ haben den Ablauf der Rekonstruktion der Nickel-(110)-Fläche und Cattania et al. /23/ den der Palladium-(110)-Fläche mit zunehmender Wasserstoffbegasung verfolgt. Bis zu einer Bedeckung von 1 Monolage bilden sich verschiedene geordnete Strukturen des adsorbierten Wasserstoffs auf der nichtrekonstruierten Oberfläche. Begast man die Oberfläche weiter, so bilden sich getrennte Inseln auf der Oberfläche, die entweder eine lokale Bedeckung von 1 Monolage haben und bei denen die Oberflächenstruktur nichtrekonstruiert ist, oder die eine lokale Bedeckung von 1,5 Monolagen haben. Hier ist die Oberfläche rekonstruiert. Bei einer Bedeckung der gesamten Oberfläche zwischen 1 und 1,5 Monolagen hat man also zwei Phasen, die in Form von getrennten Inseln mit Bedeckungen von entweder 1 oder 1,5 Monolagen bestehen. Da dieser Phasenübergang für die einzelnen Inseln sprunghaft ist, spricht man von einem Phasenübergang erster Ordnung. Für die Kupferoberfläche wurde dieser Phasenübergang noch nicht untersucht.

Lehwald et al. /56/ haben die Oberflächenschwingung (Phononen) von Ni(110) für verschiedene Bedeckungen mit EELS (Elektronenenergieverlustspektroskopie) gemessen. Damit kann man sehr gut unterscheiden, ob ein Phasenübergang erster oder zweiter Ordnung vorliegt. Mißt man die Frequenz der Schwingungen der (110)-Ketten gegeneinander, so würde bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung die Frequenz mit zunehmender Wasserstoffbedeckung immer kleiner und bei der Sättigungsbedeckung null. Die Atomketten hätten sich dann bis zum Umkehrpunkt der Schwingung bewegt, der dem Pairing-Row-Modell entspricht, und würden nicht mehr in ihre Ausgangsposition zurückschwingen. Dieses Verhalten nach dem Soft-Phonon-Modell wurde aber nicht gemessen. Stattdessen wurde festgestellt, daß es solche Domänen auf der Oberfläche gibt, die wie eine nichtrekonstruierte Fläche schwingen, und solche, die wie eine rekonstruierte Fläche schwingen. Damit wurde der Phasenübergang erster Ordnung bestätigt.

Die Umstrukturierung der Oberflächenatome durch Adsorbate kann bei einer rekonstruierten reinen Fläche dazu führen, daß die Rekonstruktion aufgehoben wird. Dies ist bei der Begasung der Platin (100)- und (110)-Flächen mit CO der Fall /57,58/. Bonzel und Dückers /47/ haben die freie Energie der CO-bedeckten Pt(111)- und (110)-Fläche gemessen. Hier ist die freie Energie der (110)-Fläche kleiner als die der (111)-Fläche.

2.3 Elektronische Bandstruktur von Übergangsmetallen und Edelmetallen

Im Periodensystem hat man drei gut definierte, lange Perioden, die von den Übergangs- und Edelmetallen gebildet werden. Sie entstehen durch das Auffüllen der 3d-, 4d-, und 5d-Schalen. In dem folgenden Modell werden die bindenden Eigenschaften der Übergangs- und Edelmetalle direkt aus der Aufspaltung der atomaren Elektronenzustände zu d-Bändern im Festkörper hergeleitet.

Die Elektronenzustände der d-Schale haben zwei Besonderheiten /59/:

1. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist lokalisiert verglichen mit der der s-Zustände vergleichbarer Energie. Da ihre Wellenfunktion weniger Knoten hat, fällt sie schon bei kurzen Abständen vom Kern exponentiell ab (Abb. 2.3).

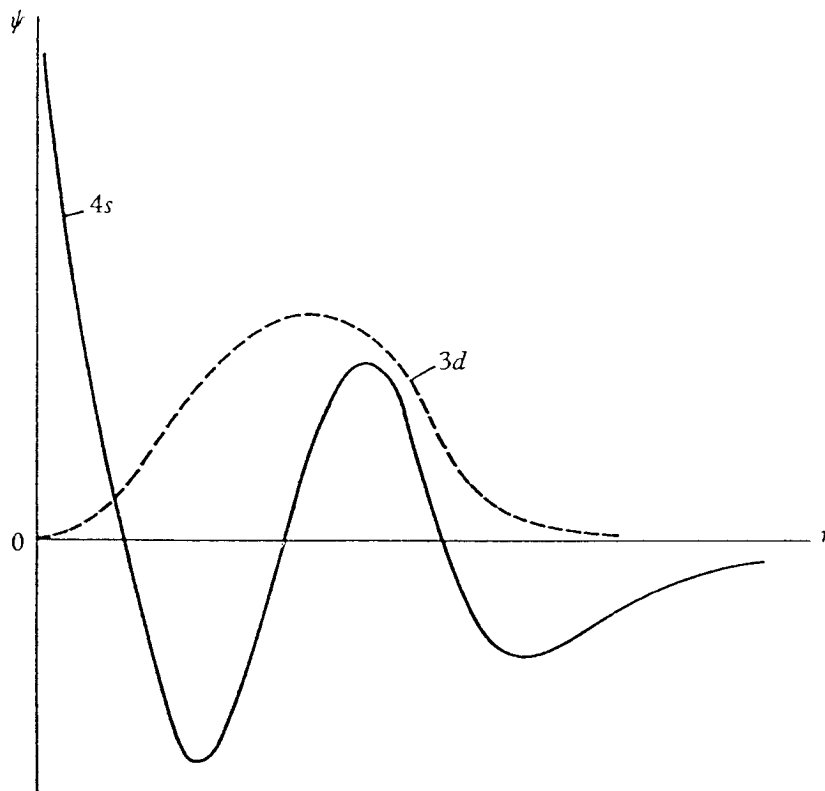


Abb. 2.3: Radiale Ausdehnung eines 4s- und eines 3d-Zustandes für ein Übergangsmetallatom /62/.

2. Die s-Zustände haben im Gegensatz zu den d-Zuständen eine nicht verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern. Dadurch macht sich die abschirmende Wirkung der übrigen Elektronen bei den s-Zuständen weniger bemerkbar als bei den d-Zuständen, wodurch die Energie der s-Elektronen der nächst höheren Schale niedriger ist als die der d-Elektronen.

Weil beim freien Atom die d-Zustände stark lokalisiert sind, werden sie ihre Eigenschaften im Kristall weitgehend behalten. Es ist also vernünftig, die Eigenschaften der Kristallelektronen durch lineare Superposition der Atom-eigenfunktionen abzuleiten /60/. Diese Methode nennt man LCAO (linear combination of atomic orbitals). Hückel /61/ hat folgende Näherung gemacht:

1. Die Elektronen spüren nicht die Coulombabstoßung der Elektronen der Nachbaratome. Die Elektronen sind dann unabhängig von einander und dürfen getrennt behandelt werden (Einelektronen-Modell)
2. Als Gitterpotential nimmt man die Summe von dem Potential des freien Atoms und der Potentiale der 12 nächsten Nachbarn.
3. Die Kristallwellenfunktion ist die atomare Wellenfunktion, die mit den atomaren Wellenfunktionen der nächsten (12) Nachbarn überlagert wird.

Für die Berechnung der Energie der d-Elektronen nehmen wir an, daß die Schrödinger-Gleichung für die d-Elektronen der freien Atome gelöst ist:

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m_e} + V(\vec{r}_i) \right) | im \rangle = E_0 | im \rangle$$

$V(\vec{r}_i)$ ist das Potential für ein d-Elektron eines freien Atoms am Gitterplatz $\vec{r}_i$, $| im \rangle$ ist die Wellenfunktion für ein d-Elektron mit der magnetischen Quantenzahl m , die von -2 bis 2 läuft. E_0 ist der Energieeigenwert eines d-Elektrons im freien Atom.

Den Gesamtkristall denke man sich aus den Einzelatomen aufgebaut, d.h. für ein Elektron läßt sich das Gesamtpotential aller K Kristallatome schreiben:

$$V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^K V(\vec{r}_i)$$

Gesucht werden die Kristallwellenfunktionen $|\psi\rangle$, die die Schrödinger-Gleichung

$$H | \Psi \rangle = E | \Psi \rangle$$

mit

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + \sum_{i=1}^K V(\vec{r}_i)$$

erfüllen.

Nach Multiplikation mit $\langle \Psi |$ ergibt sich:

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Wenn statt der exakten Lösungen $| \Psi \rangle$ für das Eigenwertproblem Näherungsfunktionen $| \Phi \rangle$ eingesetzt werden, so ist der richtige Energieeigenwert E das Minimum (Variationsmethode von Ritz /63/). Hat man also aus physikalischen Überlegungen eine gute Vorstellung, wie die Lösung $| \Psi \rangle$ aussehen müßte, d.h. kennt man ein $| \Phi \rangle \approx | \Psi \rangle$, so ergibt

$$E \leq \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$$

eine Abschätzung oder Näherung für den Energieeigenwert. $| \Phi \rangle$ wird als lineare Superposition aus der Menge der d-Wellenfunktionen der freien Atome auf den K Kristallgitterplätzen angesetzt /64/:

$$| \Psi \rangle \approx | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^K \sum_{m=-2}^2 c_{im} | im \rangle$$

Nach dem Bloch'schen Theorem /65/ ist die Wellenfunktion eines Elektrons im Kristall eine ebene Welle mit der Wellenlänge $2\pi/k$, die in Richtung $\vec{k}$ läuft und die von dem periodischen Feld des Gitters moduliert wird. $\vec{k}$ ist der Wellenvektor, der den Impuls des Elektrons repräsentiert:

$$| \Phi(\vec{k}) \rangle = \sum_i e^{i\vec{k}\vec{r}_i} \sum_m a_{im} | im \rangle$$

Da die d-Elektronen räumlich sehr stark lokalisiert sind, ist der Überlapp der Wellenfunktionen der freien Atome sehr klein und die Menge fast orthogonal:

$$\langle i m | i' m' \rangle \sim \delta_{i, i'} \delta_{m, m'}$$

E wird näherungsweise berechnet durch Einsetzen der Näherungswellenfunktion. Wegen der Orthonormalität der Wellenfunktionen gilt:

$$\langle \Phi(\vec{k}) | \Phi(\vec{k}) \rangle = \sum_{m, m'} \sum_{i, i'} a_{i', m'}^* a_{i, m} \langle i' m' | i m \rangle = 5 N$$

Zur Berechnung der Koeffizienten a_{im} muß der Satz von linearen Gleichungen

$$E(\vec{k}) = \frac{1}{5N} \sum_{i, i'} e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_{i'})} \sum_{m, m'} a_{i', m'}^* a_{i, m} \langle i' m' | \frac{\vec{p}_e^2}{2m_e} + \sum_{i'} V(\vec{r}_{i'}) | i m \rangle$$

gelöst werden.

Da die d-Elektronen stark lokalisiert sind, brauchen wir nur Überlappungen bis zu den nächsten Nachbarn zu berücksichtigen. Dann läßt sich das Ergebnis mit Hilfe folgender beiden Größen

$$A(\vec{r}_i) = -\sum_m \langle i m | \sum_{i'} V(\vec{r}_{i'}) | i m \rangle$$

$$B(\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}) = \sum_{m, m'} a_{i', m'}^* a_{i, m} \langle i' m' | V(\vec{r}_{i'}) | i m \rangle$$

darstellen als:

$$E(\vec{k}) = \sum_i E_i(\vec{k})$$

$$E_i(\vec{k}) = \frac{1}{N} (E_0 - A(\vec{r}_i) - \sum_{i' \neq i} B(\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}) e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_{i'})})$$

$A(\vec{r}_i)$ ist im vorliegenden Falle positiv, da $V(\vec{r}_{i'})$ negativ ist. Der Index i' in der Summe läuft über die 12 nächsten Nachbarn des Gitterpunktes i . Im Festkörper sind alle Gitterpunkte gleichwertig und $E_i(\vec{k})$ hat für alle i im Festkörper denselben Wert.

Die Energieeigenwerte $E(\vec{k})$ der Kristallelektronen entsprechen im wesentlichen denen der atomaren d-Elektronen E_0 . Es gibt jedoch zwei Korrekturterme:

1. Die d-Elektronen spüren das anziehende Potential der Nachbaratome. Dadurch wird die Energie um den Betrag $A(\vec{r}_i)$ abgesenkt.
2. Da die Atome einen Festkörper bilden, kann das d-Elektron zu dem d-Orbital von einem anderen Atom tunneln. Deshalb spaltet die Energie in ein Energieband auf. In unserer Näherung besteht das Energieband aus 12 Termen, entsprechend den 12 Möglichkeiten. Nach Fermi's Goldener Regel tunneln die d-Elektronen mit der Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit $= (2\pi/\hbar^2) B^2(\vec{r}_i - \vec{r}_{i'})$ i-ten Atom zum i'-ten Atom /66/.

Man sieht, daß ein Elektron sich durch den Kristall bewegt, indem es in unserer Näherung, von einem Atom zum nächsten hüpft. Richtung und Geschwindigkeit werden von dem Wellenvektor $\vec{k}$ bestimmt. Wenn eine Oberfläche erzeugt wird, haben die Oberflächenatome weniger Nachbarn. Die Elektronen solcher Atome haben weniger Atome zur Auswahl, zu denen sie hüpfen können und brauchen somit mehr Zeit, um von einem Atom wegzukommen. Deshalb ist die effektive Bandbreite und die Bindungsenergie an der Oberfläche kleiner /67/. Die effektive Bandbreite an der Oberfläche nimmt von dichtgepackten Flächen hin zu offenen Flächen ab /68/, weil über weniger "Hüpf"-Integrale $B(\vec{r}_i - \vec{r}_{i'})$ summiert wird.

Durch das "Zusammenfügen" der Atome zu einem Kristall entsteht also aus dem Energieniveau E_0 des freien Atoms ein elektronisches Band, dessen Schwerpunkt im Vergleich zu E_0 um A abgesenkt ist und dessen Breite gleich der Energiedifferenz des bindenden und des antibindenden Zustandes ist. Die Verhältnisse sind in Abb. 2.4 dargestellt.

Bei kugelförmigen s-Wellenfunktionen läßt sich die Breite des Energiebandes W einfach bestimmen. Hier ist $B(\vec{r}_i - \vec{r}_{i'})$ für alle nächsten Nachbarn gleich, und die Wellenfunktionen können sich genau in Phase und Antiphase überlagern. Ist N die Zahl der nächsten Nachbarn, so wird die Energie im bindenden Zustand um $N B$ abgesenkt und im antibindenden Zustand um $N B$ angehoben:

$$W_s = 2 N B$$

Bei den gerichteten d-Elektronen ist das anders. Sie können nicht mit allen nächsten Nachbarn genau in Phase oder Antiphase überlagern:

$$W_d = \sqrt{\sum_{i' \neq i} B^2 (\vec{r}_{i'} - \vec{r}_i)^2}$$

Cryot-Lackmann /69/ hat diese Formel aus der mathematischen Definition der Standardabweichung berechnet. $N(E)$ sei die diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung des Erwartungswertes E_0 . Dann ist die Standardabweichung W_d definiert als:

$$W_d = \sqrt{\sum_i N(E) (E_i - E_0)^2}$$

Mit $N(E)$ als der Dichte der Elektronenzustände, E_0 der Mitte des Energiebandes und W_d der Breite des d-Bandes erhält man die obige Formel.

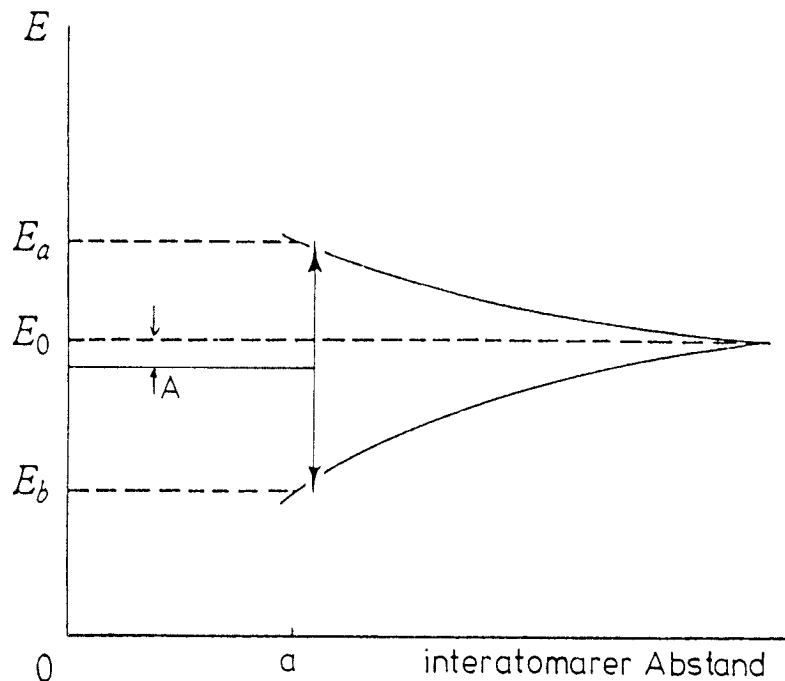
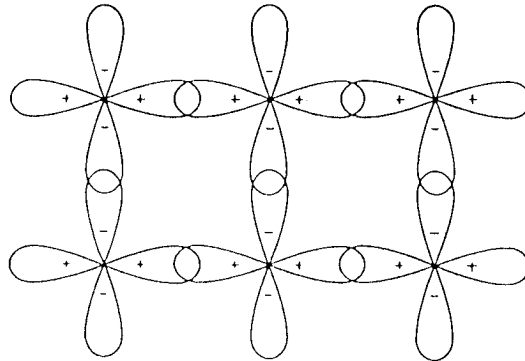


Abb. 2.4: Aufspaltung des d-Bandes in Abhängigkeit vom Abstand der Kristallatome. Je kleiner der Abstand der Atome, desto größer die Überlappung und somit die Bandbreite. E_b ist die Energie des bindenden, E_a die des antibindenden Zustandes. a ist der Abstand der nächsten Nachbarn. Die Energie ist um den Betrag A gesenkt /62/.

bindend



antibindend

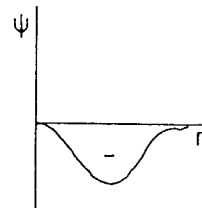
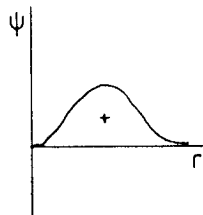
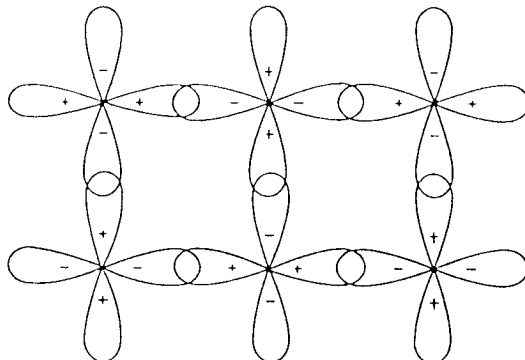


Abb. 2.5: Bindende und antibindende Zustände im d-Band. Das "+" steht für die positive Amplitude der Wellenfunktion, das "-" für die negative Amplitude. Die Wellenfunktion der d-Kristallelektronen besteht aus einer Überlagerung von atomaren Wellenfunktionen. Diese Überlagerung überlappt mit denen der Nachbaratome. $B(\vec{r}_i - \vec{r}_{i'})$ ist der Wert des Überlapps. Im bindenden Zustand sind die überlappenden Wellenfunktionen im Phase, d.h. $e^{ik(\vec{r}_i - \vec{r}_{i'})}$ ist für alle nächsten Nachbarn maximal. Dadurch erhält man eine Erhöhung der Elektronenladung zwischen den Kernen. Im antibindenden Zustand sind die Wellenfunktionen alle in Antiphasse zueinander, was eine Erniedrigung der Elektronenladung bewirkt. Durch die Erhöhung der Elektronenladung wird die Coulombabstoßung der Kerne vermindert und damit die Energie des Zustandes gesenkt, während eine Erniedrigung der Elektronenladung eine Erhöhung der Coulombabstoßung und damit der Energie bedeutet.

2.4 Bindungsenergie und Relaxation

In Abb. 2.6a ist die attraktive Energie pro Atom gegen die Anzahl Z der d-Elektronen für die erste, zweite und dritte Reihe der Übergangsmetalle aufgetragen. Die Kurve hat tendenziell in der Mitte der Reihe, wo alle bindenden Zustände besetzt sind, ihr Maximum. Die Parabelform und die Gleichmäßigkeit des Peaks für die zweite und dritte Reihe zeigen, daß er durch die Bildung des d-Bandes im Festkörper entstanden ist und daß hier Faktoren, wie die Änderung der Coulombwechselwirkung und der Magnetismus zweitrangig sind.

Die Parabelform ergibt sich durch das sukzessive Auffüllen des d-Bandes vom untersten bindenden bis zum obersten antibindenden Niveau. Man sieht, daß das Maximum der Bindungsenergie in der Mitte der Reihe auftritt und daß es fast symmetrisch ist. Das heißt, die Absenkung der Energie um den Wert A kann vernachlässigt werden.

Gelatt et al. /71/ und Pettifor /72/ haben ein rechteckiges d-Band mit konstanter Dichte angenommen. Dann läßt sich die attraktive Energie durch folgende Formel annähern:

$$E_{\text{attr}} = \frac{W}{20} Z(10 - Z)$$

Abb. 2.6b zeigt die nach dieser Formel berechneten Werte.

Da für die d-Elektronen die Bandbreite die Wurzel aus der Summe der Überlappquadrate ist, gilt für die attraktive Energie:

$$E_{\text{attr}} = C \sqrt{\sum_i B^2 (\vec{r}_i - r_{i,1})} \propto \sqrt{N}$$

Die attraktive Wechselwirkung zwischen den d-Elektronen von benachbarten Plätzen bewirkt eine Verkleinerung des interatomaren Abstandes und somit eine Kompression der gefüllten s-p-Orbitale. Die Stabilität des Gitters erfordert eine entgegengesetzte Kraft. Gupta /73/ und Ducastelle /74/ haben gezeigt, daß diese durch die Kompression der s-p-Orbitale geliefert wird. Die

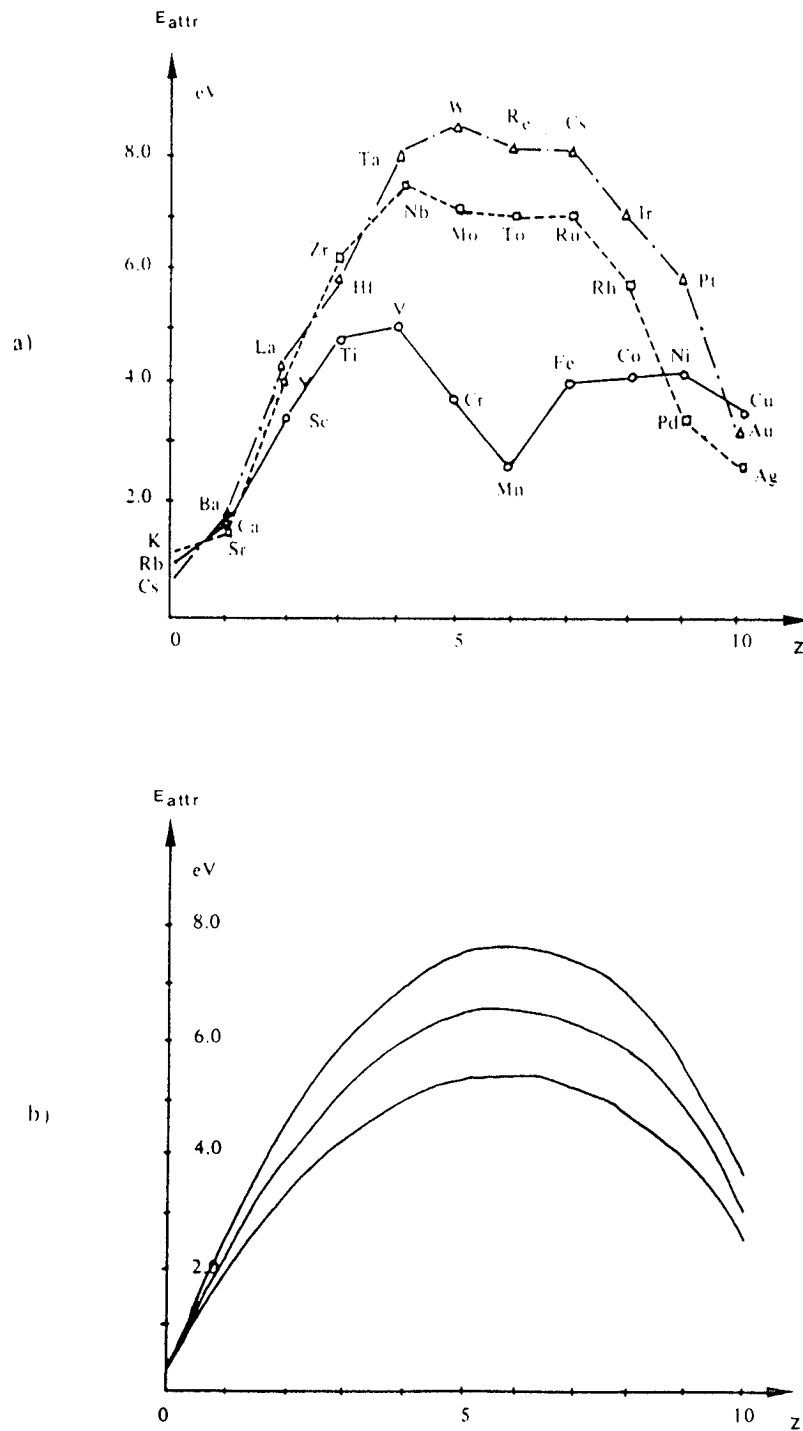


Abb. 2.6: Die attraktive Energie pro Atom gegen die Zahl Z der d-Elektronen
/70/

- a) experimentelle Werte
- b) theoretische Werte

Kompression läßt sich wieder als Überlapp von atomaren Wellenfunktionen beschreiben. Da die s-p-Wellenfunktionen kugelsymmetrisch sind, ist die repulsive Energie proportional zur Summe der Überlapps.

$$E_{\text{rep}} = - C' \sum_{i'} B'(\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}) \propto N$$

Die Bindungsenergie ist die Summe aus attraktiver und repulsiver Energie:

$$E_b = E_{\text{attr}} + E_{\text{rep}}$$

So ist für das Festkörperatom am Gitterpunkt $\vec{r}_i$ die Bindungsenergie:

$$E_b(\vec{r}_i) = C \sqrt{\sum_{i' \neq i} B^2(\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}) - C' \sum_{i' \neq i} B'(\vec{r}_i - \vec{r}_{i'})}$$

Mit dieser Formel haben Tomanek und Bennemann /75/ die Oberflächenrelaxation untersucht. Die repulsive Energie ist proportional zur Zahl der nächsten Nachbarn N , während die attraktive Energie proportional zu $\sqrt{N}$ ist (Abb 2.7).

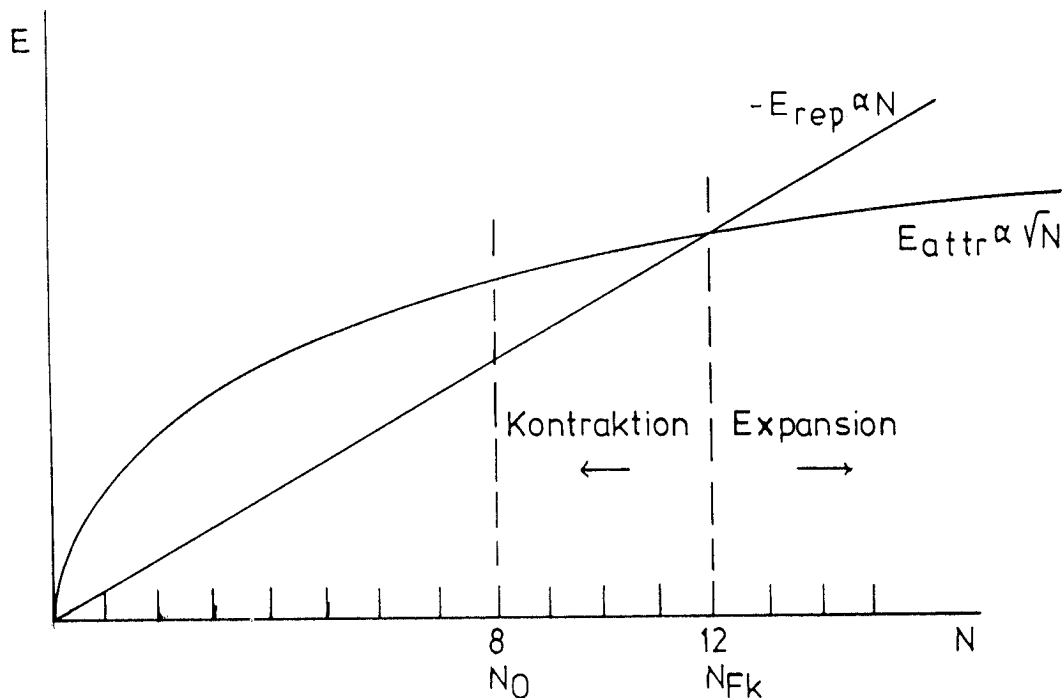


Abb. 2.7: Schematische Zusammensetzung der Gitterbindungsenergie aus einem attraktiven Teil E_{attr} und einem repulsiven Teil E_{rep} für nicht relaxierte Abstände der nächsten Nachbarn.

Im Volumen ist das Gleichgewicht zwischen Abstoßung und Anziehung bei den nichtrelaxierten Abständen. An der Oberfläche mit einer kleineren Zahl an nächsten Nachbarn wird die attraktive Energie größer als die repulsive und bewirkt eine Kontraktion der Oberfläche bis attraktive und repulsive Energie im Gleichgewicht sind. Diese Kontraktion simuliert in der zweiten Lage eine größere Zahl an nächsten Nachbarn. Damit wird hier die Abstoßung größer als die Anziehung und bewirkt eine Vergrößerung des Abstandes zwischen 2. und 3. Lage. Auf diese Weise wird eine gedämpfte oszillatorische Relaxation hervorgerufen.

Für Pt(110) wurde die Relaxation berechnet. Tabelle 2.1 zeigt diese Werte im Vergleich mit den experimentellen Werten von anderen Metallen.

Tabelle 2.1: Gerechnete und experimentelle Relaxationen des vertikalen Abstandes zweier Lagen Δd_{ij} für die (1x1)-Phase

System	Δd_{12} (%)	Δd_{23} (%)	Δd_{34} (%)	Referenz
Pt (110) (Theorie)	-9,5	+1,7	-0,6	/75/
Ni(110)	-8,7±0,5	+3,0±0,7	-0,5±0,7	/76/
Cu(110)	-8,5±0,6	+2,3±0,8	-0,9±0,9	/77/
Ag(110)	-7,8±2,5	+4,3±2,5	-	/78/

2.5 Phasenübergang rekonstruierte-nichtrekonstruierte Fläche

Oberflächenrekonstruktion ist das Ergebnis der Minimierung der freien Energie der Oberfläche. Für $T = 0$ reduziert sich die freie Energie der Oberfläche auf die Oberflächenenergie. Die Oberflächenenergie ist die Energie, die man beim Schneiden eines Festkörpers pro Oberflächenatom braucht, um die Bindungen der Oberflächenatome zu zerstören. Sie ist definiert als /75/:

$$\gamma = \frac{1}{K_0} \sum_{i=1}^K [E_b(Fk) - E_b(\vec{r}_i)]$$

Dabei ist K die Gesamtzahl der Kristallatome und K_0 die Zahl der Oberflächenatome. $E_b(Fk)$ ist die Bindungsenergie des Volumens und $E_b(\vec{r}_i)$ die Bindungsenergie des Atoms an der Stelle $\vec{r}_i$. Die Rekonstruktionsenergie $\Delta\gamma_R$ ist die Differenz der Oberflächenenergien der rekonstruierten und nichtrekonstruierten Fläche:

$$\Delta\gamma_R = \gamma_R - \gamma_N$$

Rekonstruktion tritt auf, wenn es einen Energiegewinn durch das Stören der Oberfläche bei $T = 0$ gibt:

$$\Delta\gamma_R < 0$$

In der Quantenmechanik erhält man oft einen Energiegewinn durch Stören der Symmetrie. Dadurch spalten entartete Energiezustände auf. Sind diese Zustände nicht voll besetzt, so hat man einen Energiegewinn. In der Festkörperphysik entspricht nach Peierls /79/ dieser Vorgang einer Vergrößerung der Elementarzelle. Dann ist der Übergang von rekonstruierter zu nichtrekonstruierter Fläche ein reversibler Phasenübergang zweiter Ordnung mit definierter Übergangstemperatur T_k . Beispiele dafür liefern die $(1 \times 1) \rightarrow c(2 \times 2)$ -artigen Übergänge an der (100)-Fläche von Wolfram /80/, Molybdän /81/ und Chrom /82/.

Für endliche Temperaturen muß man die Differenz der freien Energie betrachten /83/:

$$\Delta F = \Delta\gamma_R - T \Delta S$$

Dabei ist ΔS kleiner Null. Die Atome der rekonstruierten Fläche sind stärker gebunden, wodurch die Schwingungsfrequenz erhöht und die Entropie erniedrigt wird. Somit wirkt $-T \Delta S$ gegen $\Delta \gamma_R$. Für $\Delta F = 0$ bei $T = T_k$ tritt ein Phasenübergang zweiter Ordnung auf, weil ΔS stetig ist. Sonst wäre es einer erster Ordnung.

Dagegen läßt sich nach den Untersuchungen von Ferrer und Bonzel /58/ und Jackman et al /84/ der strukturelle $(1 \times 1) \leftrightarrow (1 \times 2)$ -Übergang von Pt(110) folgendermaßen beschreiben: Die (1×2) -Struktur ist die thermodynamisch stabile Phase dieser Oberfläche, die bei der Präparation unter Normalbedingungen entsteht. Die reine (1×1) -Phase kann nur auf Umwegen durch Chemisorption erreicht werden und wandelt sich durch thermisch getriebenen Übergang oberhalb von 275 K innerhalb kurzer Zeit in die (1×2) -Struktur zurück. Durch Adsorption von CO oder NO bei Zimmertemperatur wird die Substratrekonstruktion aufgehoben, und erst nach entsprechendem Abkühlen und Entfernen der Adatombedeckung auf chemischen Wege ist die (1×1) -Version der Oberfläche zu erhalten.

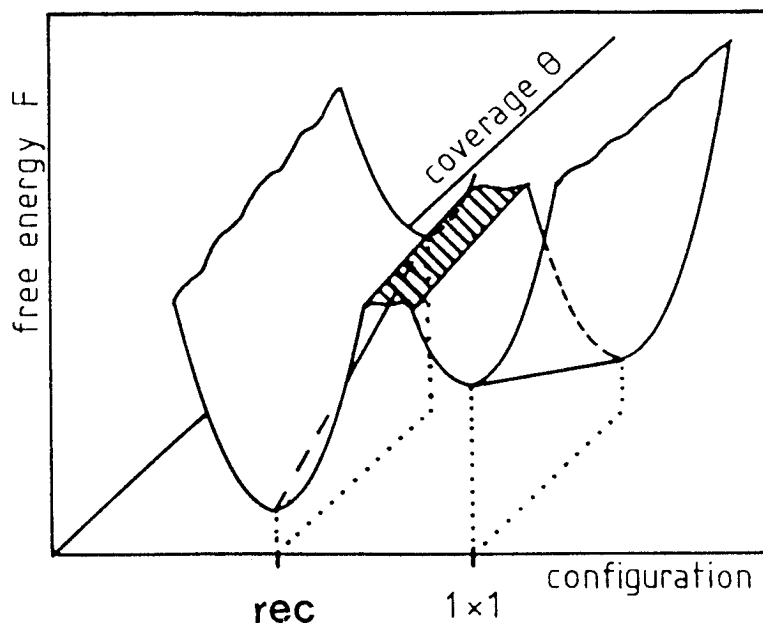


Abb. 2.8: Schematische Darstellung der freien Energie F für die Gold, Platin und Iridium (110)- und (100)-Flächen als Funktion der Konfiguration der Oberfläche und der Bedeckung (nach /85/).

Daher läßt sich aus den Experimenten schließen, daß für die reine Oberfläche der Übergang zwischen den beiden Strukturmodifikationen (1x1) und (1x2) irreversibel ist und daß die (1x2)-Phase den eigentlichen Grundzustand der Oberfläche darstellt. Die (1x1)-Phase dagegen stellt nur einen metastabilen Zustand dar, der energetisch höher liegt und durch eine Aktivierungsbarriere vom Grundzustand getrennt ist. Von der (1x1)-Seite aus kann diese Barriere durch thermische Aktivierung leicht überwunden werden. Durch Chemisorption geeigneter Spezies läßt sich die energetische Situation umkehren. Diese Ergebnisse sind schematisch in Abb. 2.8 zusammengefaßt.

Die Thermodynamik des Rekonstruktionsübergangs auf der (110)-Fläche von Gold, Platin und Iridium entspricht qualitativ in allen Zügen dem Phasenübergang der (100)-Flächen dieser Metalle /86/. Der einzige (allerdings erhebliche) Unterschied ist, daß hier der Rekonstruktionsübergang displaziv ist.

Broksch und Bennenmann/44/ haben die Differenz des attraktiven und des repulsiven Teils der Oberflächenenergie der rekonstruierten und der nicht-rekonstruierten Fläche und damit die Rekonstruktionsenergie der Au(110), Pt(110) und Ir(110)-Oberfläche ausgerechnet. Die Rechnungen wurden für das Missing-Row-Modell und das Sägezahn-Modell (Abb. 1.1) gemacht. Tabelle 2.2 zeigt die berechneten Werte.

Die Missing-Row-Struktur erweist sich bei allen drei Metallen als die energetisch stabilste. Die (1x1)-Struktur ist weniger stabil, und die Sägezahnstruktur liegt energetisch deutlich ungünstiger als die beiden anderen Strukturen. Die Rekonstruktionsenergie des Missing-Row-Modells ist für Gold am geringsten und für Iridium am größten.

Für Platin und Iridium haben sowohl der Anteil der repulsiven, als auch der attraktiven Energie von $\Delta\gamma_r$ das gleiche Vorzeichen. Daraus folgt, daß bereits jeder Beitrag für sich genommen die Stabilität der Missing-Row-Struktur begünstigt. Anders ist die Situation bei Gold. Hier ergibt sich aus einem subtilen Zusammenspiel attraktiver und repulsiver Wechselwirkungen im Oberflächenbereich offenbar eine gewisse energetische Bevorzugung für eine lokale geometrische Konfiguration mit dichtgepackten symmetrischen (111)-Mikrofacetten, wie sie von den Flanken der Missing-Row-Struktur gebildet wird. Während (1x1)- und Missing-Row-Fläche ziemlich ähnliche Bandstruktur-Energieanteile haben, kann die Missing-Row-Struktur wegen höherer Korrugati-

on ihre Repulsivenergie gegenüber der (1x1)-Struktur verringern, woraus größere Stabilität resultiert. Ein sägezahnartiges Oberflächenprofil ist zwar noch stärker korrigiert und hat demzufolge eine noch geringere Repulsivenergie, jedoch ist damit ein so starker Verlust an bindendem Orbitalüberlapp verbunden, daß die Energiebilanz insgesamt schlechter als bei dem anderen Strukturen ausfällt.

Tabelle 2.2: Rekonstruktionsenergien einschließlich des repulsiven und attraktiven Beitrages für Au(110), Pt(110) und Ir(110)

Metall	Beitrag von	ΔE [eV] Sägezahn	ΔE [eV] Missing-Row
Au	attraktiv	+0,185	+0,028
	repulsiv	-0,080	-0,047
	$\Delta\gamma_r$	+0,105	-0,019
Pt	attraktiv	+0,172	-0,035
	repulsiv	-0,085	-0,045
	$\Delta\gamma_r$	+0,087	-0,080
Ir	attraktiv	+0,242	-0,065
	repulsiv	-0,070	-0,028
	$\Delta\gamma_r$	+0,172	-0,093

2.6 Chemisorption von Wasserstoff

Auch beim Wasserstoffmolekül kann man die Wellenfunktion der Elektronen als Linearkombination der beiden atomaren Wellenfunktionen beschreiben /87/. Die beiden atomaren kugelsymmetrischen Wellenfunktionen werden einmal addiert, zum geraden Zustand, und einmal subtrahiert, zum ungeraden Zustand. Die Energieeigenwerte des Grundzustandes spalten in zwei Niveaus auf, dem Eigenwert des bindenden geraden Zustandes $1\sigma_g$ und dem des antibindenden ungeraden Zustandes $1\sigma_u$.

Nähert sich ein Wasserstoffmolekül mit dem vollbesetzten $1\sigma_g$ Zustand einem Edelmetall, so stoßen sich die Elektronenhüllen wegen des Pauli-Prinzips ab /88/. Man spricht auch von Pauli-Abstoßung. Um die Pauli-Abstoßung zu überwinden, muß das Molekül in den nichtbindenden $1\sigma_u$ Zustand übergehen, wofür eine hohe Aktivierungsenergie notwendig ist. Man hat somit zwei Endzustände, die durch eine hohe Energiebarriere getrennt sind: Zum einen hat man H_2 , das von der Oberfläche abgestoßen wird, zum anderen hat man CuH-Moleküle, die sich gegenseitig abstoßen. Der zweite Endzustand läßt sich durch atomare Adsorption von Wasserstoff auf der Oberfläche herstellen. Für die wasserstoffbedeckte Cu(110)-Fläche gibt es noch keine Berechnungen der Oberflächenstruktur. Es ist aber zu erwarten, daß die Vergrößerung der Repulsionsenergie durch die Bildung von CuH-Molekülen durch eine Erhöhung der Oberflächenkorrugation (wie beim Missing-Row-Modell) abgeschwächt wird. Die Rekonstruktion der H/Cu(110)-Fläche würde somit nach dem gleichen Mechanismus ablaufen, wie die für die sauberen Ir(110)-, Pt(110)- und Au(110)-Flächen.

Da bei Übergangsmetallen das d-Band nicht vollbesetzt ist kommt ein neuer Effekt ins Spiel /89/. Die d-Orbitale sind stark in der Nähe der Atomkerne lokalisiert und überlappen kaum mit den Orbitalen des H_2 . Sie spielen aber trotzdem eine wichtige Rolle, weil sie als Senken für die s-Elektronen dienen, für die es energetisch einfacher ist, in das d-Band zu gehen, als den Wasserstoffkern zu durchdringen. Dadurch wird die Pauli-Abstoßung stark geschwächt. Der Effekt ist so groß, daß die Aktivierungsenergie für die Chemisorption fast null ist. Das Wasserstoffmolekül kann also direkt chemisorbiert werden. Zusätzlich wird durch die Teilnahme der d-Elektronen an der Bindung die Energie des chemisorbierten Zustandes verringert, wodurch er thermodynamisch stabil wird.

Broksch und Bennemann /90/ haben die elektronische Struktur für die wasserstoffbedeckte Ni(110)-Fläche mit der LCAO-Methode gerechnet. Weil der Phasenübergang zwischen rekonstruierter und nichtrekonstruierter Fläche bei einer Bedeckung von 1 bis 1,5 Monolagen Wasserstoff /21, 22/ gemessen wurde, wurde für die nichtrekonstruierte Fläche eine Bedeckung von 1 Monolage und für die rekonstruierte Fläche eine Bedeckung von 1,5 Monolagen angenommen. Es wurden die Rekonstruktionen nach dem Pairing-Row- und nach dem Missing-Row-Modell untersucht. Als Abstände zwischen den einzelnen Lagen wurden die der reinen Fläche genommen (Tabelle 2.1) Es wurde die Ni-Ni, Ni-H und H-H Wechselwirkung im Rahmen des LCAO-Formalismus berücksichtigt. Die Rechnungen zeigen, daß bei einer Bedeckung von mehr als einer Monolage der chemisorbierte Wasserstoff eine Absenkung der Energie der d-Zustände der Oberflächenatome bewirkt. Die Ni/H-Phase wird somit wie eine Übergangsmetall-Wasserstoffverbindung (Hydrid), die auf die oberste Gitterlage beschränkt ist, durch eine Absenkung oberflächennaher d-Bandzustände stabilisiert. Diese Absenkung ist die Triebkraft für die Rekonstruktion. Bei einer lateralen Verschiebung der Oberflächenatome um 0,5 Å beträgt die Absenkung beim Pairing-Row-Modell $\Delta E = -0,63$ eV und beim Missing-Row-Modell $\Delta E = -0,19$ eV. Damit favorisieren die Rechnungen das Pairing-Row-Modell.

Im Volumengitter eines Metall-Wasserstoff-Systems erhöht eindiffundierender Wasserstoff durch elastische Gitterverzerrungen den inneren Gitterdruck, wodurch besetzte und unbesetzte Zustände, die mit Wasserstoff hybridisieren, energetisch abgesenkt werden können /91/ (z.B. bei Palladium; bei Nickel muß noch äußerer Druck nachhelfen; bei Platin sind diese Zustände bereits im reinen Metall durch Spin-Bahn-Kopplung soweit abgesenkt, daß es zu keiner Hydridbildung mehr kommt).

Man kann sich nun einen analogen Effekt in entsprechender Modifizierung an einer korrigierten Metalloberfläche (wie Ni(110)) vorstellen. Wird der Oberfläche genügend viel Wasserstoff angeboten, kann die Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung so stark werden, daß eine über die Energieabsenkung durch normale Chemisorption hinausgehende Stabilisierung der Phase dadurch auftritt, daß durch Umstrukturierung der Substratgeometrie die natürliche Korugation der reinen Oberfläche lokal ausgeglättet wird, wodurch der elektronische "Oberflächendruck" zunehmen kann und oberflächennahe Substratzustände

abgesenkt werden können. Eine wasserstoffinduzierte Pairing-Row-Substratkonfiguration erscheint dazu erheblich geeigneter als eine Missing-Row-artige Umstrukturierung, bei der die Oberflächenkorrugation erhöht statt erniedrigt wird.

3 Strukturbestimmung mit niederenergetischer Ionenrückstreuung

3.1 Grundlagen der Ionenstreuung

Edelgasionen, die an einer Oberfläche gestreut werden, verlieren bei dem Stoß mit den Oberflächenatomen einen bestimmten Teil ihrer Energie. Dieser Effekt wird seit der Arbeit vom Smith /92/ bei der niederenergetischen (unterer keV-Bereich) Edelgas-Ionenstreu-spektroskopie (Edelgas-ISS) zur Oberflächenanalyse genutzt.

Edelgas-ISS zeichnet sich gegenüber den meisten anderen Oberflächenanalysemethoden dadurch aus, daß sie nur für die oberste Atomlage empfindlich ist /93/. Dies wird durch den großen atomaren Streuquerschnitt in diesem Energiebereich /94/ und die hohe Neutralisationswahrscheinlichkeit der Edelgasionen /95/ verursacht. Mit Edelgas-ISS läßt sich die chemische Zusammensetzung und die Struktur der obersten Atomlage bestimmen.

Die Masse der Oberflächenatome läßt sich mit Hilfe des klassischen Einfachstoßmodells ermitteln. Sie wird aus der energetischen Lage der Streupeaks durch Anwendung von Energie- und Impulserhaltungssatz berechnet /96/. Dabei wird das Oberflächenatom als freies Teilchen betrachtet. Diese Näherung ist erlaubt, weil die Schwingungsdauer des Gitters der Oberflächenatome mit 10^{-12} sec /46/ sehr groß gegen die Stoßdauer von 10^{-16} sec ist. Es lassen sich jedoch kaum quantitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche machen, weil die Intensität der gestreuten Ionen 1. von der Neutralisationswahrscheinlichkeit und 2. vom Streupotential abhängt.

1. Für die Zeit vor und nach dem Stoß wird nach Hagstrum /97/ die Zahl dn der in der Zeit dt neutralisierten Ionen nach dem allgemeinen Zerfallsgesetz $dn/dt = -n k$ berechnet. k ist charakteristisch für den Neutralisationsprozeß, die Probenoberfläche und die Kernladungszahl der einfallenden Ionen, aber unabhängig von der kinetischen Energie der Ionen /98/. Zur Berechnung der Neutralisationswahrscheinlichkeit wird über die Auf-

enthaltensdauer der Ionen in der Nähe der Oberfläche integriert. Über die Neutralisations- und Reionisationsprozesse während des Stoßes gibt es noch keine detaillierten Informationen /99/.

2. Bei einem Stoß dringt das Ion in die Elektronenhülle des Oberflächenatoms ein. Dadurch ist die elektronische Abschirmung des Kerns nicht mehr vollständig. Für Energien im keV-Bereich ist wegen der Coulombabstoßung die gegenseitige Durchdringung nur unvollständig. Die inneren Elektronen schirmen weiterhin den Kern ab. Das Wechselwirkungspotential kann als Coulombpotential mit einer Abschirmfunktion, die die Elektron-Kern und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung enthält, beschrieben werden. Diese Wechselwirkungen kompensieren teilweise die Coulombabstoßung, so daß für das Potential gilt /100/:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \phi(r/a)$$

$Z_1 e$ und $Z_2 e$ sind die Kernladungen des Projektil- bzw. des Targetatoms, $\phi(r/a)$ ist die Abschirmfunktion, für die Moliere /100/ eine analytische Näherung gegeben hat, und a ist die Abschirmlänge, die nach Firsov /101/ gegeben ist durch

$$a = 0,468 C (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{-2/3}$$

C ist der Fit-Parameter, um Theorie und Experiment in Übereinstimmung zu bringen. Er liegt zwischen $C = (0,56 - 0,72)$ /102, 103/.

Neben der Masse von Oberflächenatomen läßt sich auch die geometrische Struktur der Oberfläche mit Edelgas-ISS untersuchen. Sie wird mit Hilfe der Vielfachstreuung entlang dichtgepackter Atomketten bestimmt /104/. Es sind aufwendige Computersimulationen notwendig, um aus der Energie der gestreuten Teilchen den Streuvorgang zu ermitteln. Außerdem muß man mit der Bestimmung der Atompositionen aus diesen Rechnungen sehr vorsichtig sein, weil sich die Abschirmlänge nur bis auf den Fit-Parameter theoretisch berechnen läßt /105/.

3.2 Ionenrückstreuung

In den letzten Jahren ist eine neue Oberflächenanalysemethode (Impact Collision ISS, ICISS) entwickelt worden /106/, die eine einfachere Auswertung der Messungen erlaubt, für die das Streupotential nicht bekannt sein muß. Bei der Ionenrückstreuung (ICISS) wird durch Messung der rückgestreuten Teilchen (der Streuwinkel beträgt ungefähr 180°) der Anteil der Vielfachstöße sehr klein. Um die Veränderung der Oberflächenstruktur gegenüber der Festkörperstruktur, d.h. Rekonstruktionen, eindeutig bestimmen zu können, muß die Position der Atome der oberen zwei bis drei Monolagen bestimmt werden. Dies ist mit der Messung der rückgestreuten Edelgasionen nicht möglich /107/. Wegen der hohen Neutralisationswahrscheinlichkeit ($>90\%$) verlassen die aus tieferen Lagen gestreuten Teilchen die Probe als Neutralteilchen /95/. Deshalb ist es notwendig, entweder Primärteilchen mit kleinerer Neutralisationswahrscheinlichkeit z.B. Alkaliionen (ALICISS) zu verwenden, oder die rückgestreuten Neutralteilchen (NICISS) zu messen /108/.

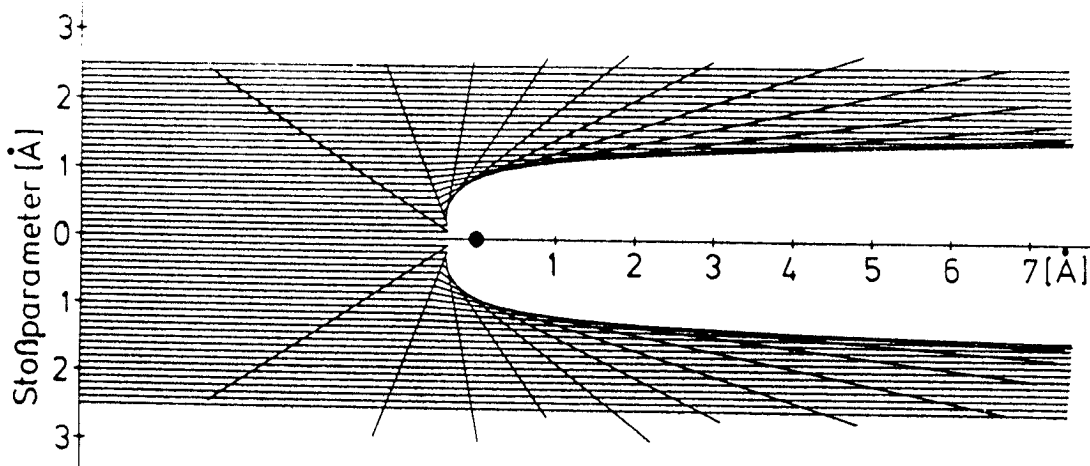


Abb. 3.1: Trajektorien von Neon-Ionen, die an einem Palladium-Atom gestreut werden.

Bei ALICISS wird mit reaktiven Alkaliionen auf die Oberfläche geschossen. Mit einem elektrostatischen Energieanalysator werden die rückgestreuten Ionen, deren Energie der eines Einfachstoßes entspricht, registriert. NICISS hat zum einen den Vorteil, daß man nicht reaktive Edelgasionen benutzt. Zum anderen werden sowohl alle Ionen als auch Neutralteilchen, die den Detektor erreichen, registriert. In einem Vielkanalanalysator wird die Anzahl der Teilchen gegen deren Flugzeit zwischen Ionenkanone und Detektor aufgetragen /109/. Es wird also ein Flugzeitspektrum von allen Teilchen, die den Detektor erreichen, aufgenommen.

Die Oberflächenstruktur analysiert man bei ICISS mit Hilfe des sogenannten Schattenkegels. In Abb. 3.1 ist ein Schattenkegel für ein Palladium-Atom, an dem Neon-Ionen einer Primärenergie von 2000 eV gestreut werden, mit dem beschriebenen Wechselwirkungspotential theoretisch berechnet. Abb. 3.1 zeigt den Bahnverlauf der gestreuten Neon-Ionen in Abhängigkeit vom Stoßparameter. Je größer der Stoßparameter ist, desto kleiner wird der Streuwinkel, bis die einfallenden Ionen entlang des Schattenkegelrandes geführt werden. Die Ionen werden somit entlang des Schattenkegels fokussiert.

In Abb. 3.2 ist die Streugeometrie skizziert. φ_{in} ist der Azimut, ψ_{in} der Einfallswinkel und θ der Streuwinkel. Er beträgt 165° . Nach den obigen Überlegungen schien es wünschenswert, einen Streuwinkel von möglichst 180° zu erreichen. Man muß aber berücksichtigen, daß das rückgestreute Teilchen an dem abschattenden Atom vorbeifliegen muß. Das Teilchen wird somit auf seinem

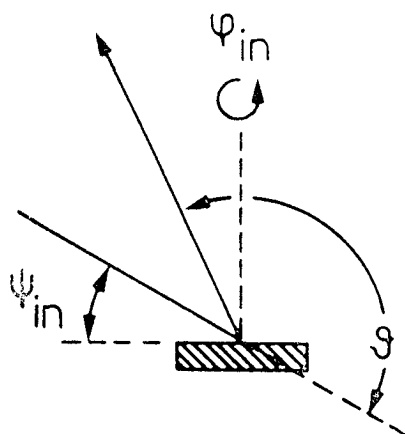


Abb. 3.2: Skizze der Streugeometrie

Weg zum Detektor von seiner ursprünglichen Bahn abgelenkt /110, 111/. Das ist das sogenannte "blocking" auf dem zurückführendem Weg. Da die Ionen beim Stoßprozeß einen Teil ihrer Energie verloren haben und der "blocking-cone" von einer Punktquelle (dem Oberflächenatom) erzeugt wird, ist er größer als der Schattenkegel. Mit Natriumionen, die an Pt(111) gestreut wurden, wurde der "blocking-cone" gemessen /112/. Mit diesen Messungen kann man abschätzen, daß eine Differenz von 15° zwischen einfallendem und gestreuten Strahl ausreicht, damit die zurückfliegenden Teilchen nicht mehr abgelenkt werden (zumindestens bei Streuung an der ersten Lage).

Bei ICISS wird die Intensität der Teilchen, die mit einem Einfachstoß zurückgestreut werden, gegen den Einfallswinkel ψ_{in} bei festem Azimuth ϕ aufgetragen. Die einfach gestreuten Teilchen unterscheiden sich von den vielfach gestreuten durch ihre Energie /113/. Sie haben im Flugzeitspektrum eine andere Flugzeit. Für kleine Einfallswinkel ψ_{in} ist die Intensität der rückgestreuten Teilchen null. Da jedes Oberflächenatom im Schattenkegel des Nachbarn /114/ liegt, und nur Streuung in Vorwärtsrichtung stattfindet. Hat man Defekte auf der Oberfläche, so liegt hier nicht mehr jedes Oberflächenatom im Schattenkegel des Nachbarn. Die Intensität der rückgestreuten Teilchen bei diesen Einfallswinkeln ist also ein Maß für die Güte der Oberflächenstruktur /115/. Mit wachsenden ψ_{in} verkleinert sich der Abstand zwischen Oberflächenatom und Schattenkegelrand, bis der Schattenkegelrand durch das Zentrum des Oberflächenatoms geht (Abb. 3.3a). Bei diesem Einfallswinkel, dem kritischen Winkel ψ_k , werden die einfallenden Ionen entlang des Schattenkegelrandes geführt und auf das Zentrum des Nachbaratoms fokussiert. Das führt zu einem steilen Intensitätsanstieg, der aber durch instrumentelle Effekte und thermische Schwingungen der Atome abgeflacht wird /116/. Man kann zwar, wie oben gezeigt, annehmen, daß die Atome für die Stoßdauer in Ruhe sind, man muß aber berücksichtigen, daß der Abstand zweier Atome, entsprechend einer Gaußverteilung, um den Gleichgewichtsabstand variiert /117, 118/. Man nimmt deshalb für ψ_k den Einfallswinkel bei dem die halbe Peakhöhe erreicht wird.

ψ_k ist geometrisch mit dem Abstand b zwischen den Atomen in der Kette und dem Radius des Schattenkegels y_k durch folgende Beziehung verknüpft /119/:

$$\sin \psi_k = y_k / b$$

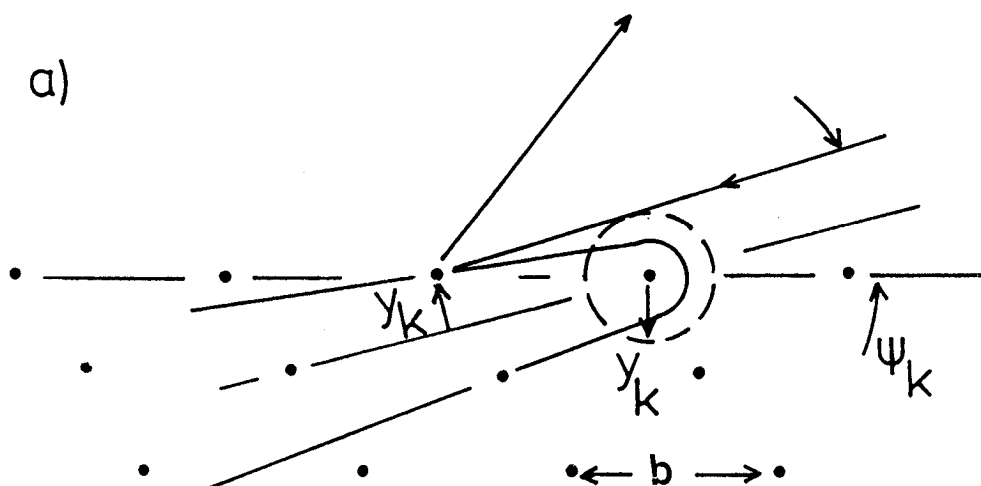
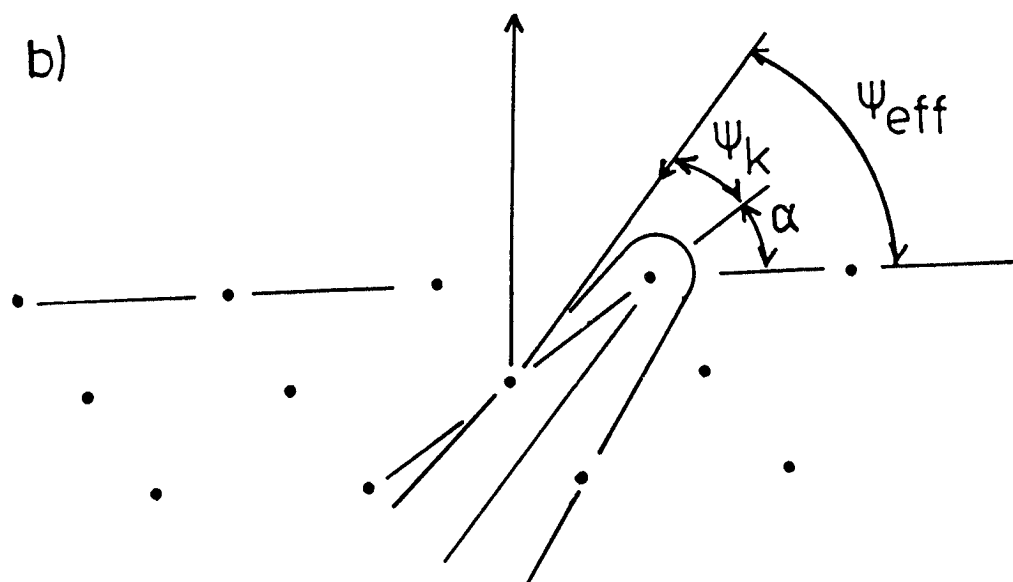


Abb. 3.3: Fokussierungseffekt durch den Schattenkegel



Erhöht man den Einfallswinkel weiter, so nimmt der Fokussierungseffekt und damit die Intensität ab, bis der Schattenkegelrand durch das Zentrum des Nachbaratoms der zweiten Lage läuft (Abb. 3.3b). Der hier gemessene effektive kritische Winkel ψ_{eff} ist mit ψ_k durch $\psi_{\text{eff}} = \psi_k + \alpha$ verknüpft, wobei α der Winkel zwischen der Oberfläche und der Verbindungslinie der beiden Atome ist.

Mißt man ψ_k und ψ_{eff} für verschiedene Oberflächenorientierungen φ , d.h. entlang Atomketten mit verschiedenen Abständen zwischen zwei Nachbaratomen b , so kann man bei bekanntem Schattenkegel die Oberflächenstruktur, oder bei bekannter Oberflächenstruktur den Schattenkegel bestimmen. Das Meßverfahren läuft folgendermaßen ab: Zuerst wird der Radius des Schattenkegels auf der bekannten Struktur der nichtrekonstruierten Oberfläche für verschiedene Abstände b bestimmt. Anschließend wird mit dem bekannten Schattenkegel die Struktur der rekonstruierten Fläche bestimmt.

Durch die experimentelle Bestimmung des Schattenkegels ist ICISS unabhängig von theoretischen Modellen. Die etwas willkürliche Definition von ψ_k beeinflusst kaum das Endergebnis. Man braucht auch keine theoretisch ermittelten Schattenkegel oder Streupotentiale für die Auswertung. Hinzu kommt, daß bei langen Atomketten ($b > 7 \text{ \AA}$), die Atome von Nachbarketten so nahe liegen, daß sie die Flugbahn durch Kleinwinkelstreuung ($\vartheta < 0,6^\circ$) beeinflussen. Dadurch wird der experimentelle Schattenkegel bei diesen Richtungen vergrößert.

Wichtig für diese Methode ist, daß der Schattenkegel so groß ist, daß ψ_k einige Grad beträgt, sonst läßt sich dieser Winkel nicht mehr genau bestimmen. Geht man zu sehr hohen Ionenenergien (MeV-Bereich), wie bei RBS, so wird der Schattenkegel so klein, daß sich ψ_k nicht mehr bestimmen läßt. Das hat zwei wichtige Folgen. Zum einen muß der Schattenkegel theoretisch berechnet werden. Zum anderen kann man nicht mehr den Abstand der Atome der ersten Lage direkt bestimmen. Da die Schattenkegel sehr klein sind, bilden sie Kanäle, die die Ionen tief in den Kristall führen /120/. Aus den Einfallswinkeln, bei denen dieses sogenannte Channeling auftritt, kann man unter anderem Rückschlüsse auf die Position der Atome der ersten Lage ziehen /121/. Während man also bei ICISS die Positionen der Atome der ersten Lage relativ zu einander bestimmen kann, mißt man mit RBS die Positionen der Atome der ersten Lage relativ zu denen aus tieferen Lagen.

4 Versuchsaufbau und begleitende Meßmethode

4.1 Aufbau der Vakuumkammer

Die Messungen wurden in einer kugelförmigen Edelstahl-Vakuumkammer mit einem Durchmesser von 87 cm durchgeführt, die in der Mitte durch einen Weehler-Flansch teilbar ist. An den Rezipienten ist eine Titan-Sublimationspumpe zusammen mit einer Kryowand angeflanscht. Darunter befindet sich eine Ionenzerstäuberpumpe (Saugleistung 1200 l/sec). Weiterhin ist noch eine Turbomolekularpumpe (Saugleistung 200 l/sec) zur Erzeugung des Grobvakuums ($\sim 10^{-5}$ Torr) nach dem Belüften der Apparatur angeschlossen. Nach achtstündigem Ausheizen ($\sim 250^\circ\text{C}$) beträgt der Basisdruck $\sim 5 \cdot 10^{-11}$ Torr. Die Druckmessung erfolgt mit einer Ionisationsmeßröhre vom Bayard-Alpert Typ.

Die Anordnung der Komponenten, die zur Ionenstreuung gebraucht werden, ist in Abb. 4.1 skizziert. Die Primärstrahlquelle befindet sich in einer, durch

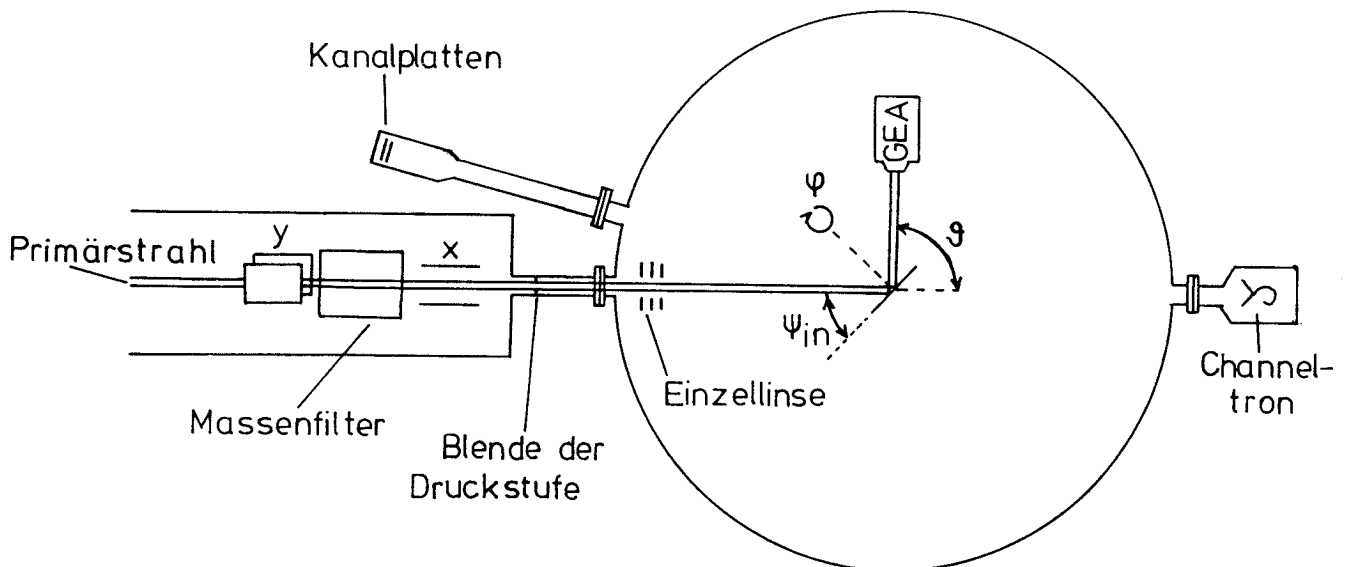


Abb. 4.1: Aufbau der Apparatur zur Ionenstreuung

eine Blende abgetrennten, UHV-Kammer, die mit einer Turbomolekularpumpe (Saugleistung 400 l/sec) differentiell abgepumpt wird. Bei Betrieb der Primärstrahlquelle herrscht im Rezipienten ein Druck von $\sim 2 \cdot 10^{-10}$ Torr.

In der zur Edelgasionenstreuung benutzten Primärstrahlquelle (Hersteller Atomika München) werden die Primärionen mittels Elektronenstoß aus dem gewählten Gas (in diesem Fall Neon) erzeugt. Anschließend werden die Ionen von einem Linsensystem, bestehend aus Extraktions- und Beschleunigungselektrode, beschleunigt und fokussiert. Die Ionenquelle liegt auf dem der gewünschten Primärenergie entsprechenden Hochspannungspotential.

Hinter dem Linsensystem befindet sich eine Rastereinheit. Sie besteht aus zwei Paaren paralleler Ablenkplatten, die zueinander senkrecht stehen. Ein Plattenpaar lenkt den Ionenstrahl in X-, das andere in Y-Richtung ab. Zwischen den Plattenpaaren sitzt ein Massenfilter (Wienfilter), um Verunreinigungen und Isotope im Ionenstrahl auszublenden. Auf das letzte Plattenpaar folgt die Druckstufe in Form einer Blende. Im Rezipienten fokussiert eine Einzellinse den Strahl auf die Probe.

Der hier benutzte kontinuierliche Neon-Ionenstrahl hat eine Intensität von 150 nA (10^{12} Ionen/sec) bei einem Strahldurchmesser von 2 mm und einer Energie von 3 keV. Die Ionen haben dann eine Geschwindigkeit von $2 \cdot 10^5$ m/sec. Bei einem solchen Strahl beträgt der mittlere Abstand zweier Ionen ungefähr 80 μ m. Die Divergenz des Ionenstrahls durch Raumladungseffekte kann somit vernachlässigt werden.

Die Probe ist im Zentrum der Experimentierkammer auf einem Manipulator befestigt. Mit einer Drehdurchführung läßt sich der Polarwinkel der Probe mit einer Auflösung von $0,1^\circ$ um 360° und mit einem Präzisionszahnstangengetriebe der Azimut mit einer Auflösung von $0,2^\circ$ um 100° drehen. Beide Winkel werden mit Schrittmotoren, die von einem Personal-Computer (HP 9836) gesteuert werden können, verstellt. Zusätzlich ist eine Verschiebung (± 3 cm) der Probe in der X-Y-Ebene (Meßebene) und senkrecht dazu in der Z-Richtung um 30 cm möglich.

Als Proben wurden nacheinander ein runder Palladium-, Nickel-, und Kupfer-Einkristall der Reinheit 5 N (Verunreinigung $< 0,001\%$) mit einem Durchmesser von 6 mm, 9 mm und 12 mm verwendet. Deren Oberflächen wurden mit Laue-Röntgenbeugung auf $0,15^\circ$ genau in der (110)-Ebene orientiert. Gleichzeitig wurde

aus dem Beugungsbild die $\langle 110 \rangle$ -Richtung bestimmt und markiert. Die (110)-Fläche eines FCC-Kristalls hat eine zweizählige Rotationsachse. Deshalb muß der Kristall für eine vollständige Meßreihe um 90° gegenüber der $\langle 110 \rangle$ -Richtung gedreht werden und vor dem Einbau orientiert werden.

Die Probe ist mit zwei Tantalfedern auf den Probenhalter geklemmt. Der Probenhalter aus Wolfram ist elektrisch isoliert gehalten und erlaubt damit, den Probenstrom zu messen. Zur Temperaturmessung wurde ein Ni/CrNi-Thermoelement auf den Probenhalter dicht an der Probe angepunktet. Hinter dem Probenhalter befindet sich ein Filament, mit dem durch Elektronenstoß die Probe bis auf ~ 1200 K geheizt werden kann. Die Kühlung der Probe auf Temperaturen von ~ 150 K erfolgt über eine Kupferlitze, die mit einer LN_2 -Schleife in thermischen Kontakt ist. Mit Hilfe von zwei Lasern kann zum einen der Nullpunkt des Polarwinkels auf $\pm 0,1^\circ$ und die die Position Drehachse auf $\pm 1\text{mm}$ bestimmt werden. Thermische Spannungen des Manipulators können somit korrigiert werden.

Um die Reinheit der Probe mit konventioneller Edelgas-ISS zu untersuchen, befindet sich in der Apparatur ein dispersiver Energieanalysator. Es ist hier ein konzentrischer Kugelanalysator, der von der Fa. Leybold-Heraeus für die Photoelektron-Spektroskopie (XPS/UPS) entwickelt wurde, bei der die gute Energieauflösung $\Delta E/E = 0,5\%$ notwendig ist. Der Analysator besteht aus zwei Halbkugeln mit unterschiedlichen Radien, die konzentrisch angeordnet sind und zwischen denen eine Spannung angelegt wird [122]. Die Ionen in dem durch die angelegte Spannung vorgegebenen Energieintervall ΔE durchfliegen eine halbkreisförmige Bahn zwischen den beiden Halbkugeln. Dabei werden sie in beiden Ebenen fokussiert. Diese Ionen erzeugen dann in einem Sekundärelektronenvervielfacher mit kontinuierlicher Dynode (Channeltron) einen Puls, der verstärkt und registriert wird. Der Energieanalysator ist auf einem Goniometer montiert, um die Streubedingungen verändern zu können.

Zur Charakterisierung des direkten Strahls mit der im nächsten Abschnitt beschriebenen Flugzeitmethode befindet sich gegenüber der Ionenquelle am Rezipienten ein Channeltron. Dazu wird die Probe aus dem Strahlengang gefahren. Außerdem läßt sich zur Strahlfokussierung ein Phosphor-Leuchtschirm und ein Faradaybecher an den Probenort schwenken.

Der Detektor für die rückgestreuten Ionen und Neutralteilchen wird von zwei hintereinanderliegenden Kanalplatten und einer Edelstahlplatte als Kollektor

gebildet. Ihr Durchmesser von 25 mm entspricht, von der Probe aus gesehen, einem Raumwinkel von $3 \cdot 10^{-5}$ steradian oder einer Streuwinkelakzeptanz $\Delta\theta = \pm 0,7^\circ$. Da die rückgestreuten Teilchen Energien über 600 eV haben, lösen sowohl die Ionen als auch die Neutralteilchen, die auf die Kanalplatten treffen, einen Puls aus. Um die Energieauflösung des Flugzeitspektrometers zu verbessern, wird die Flugstrecke der gestreuten Teilchen durch ein Flugrohr auf 1105 mm verlängert.

Die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche kann mittels Auger-Elektronenspektroskopie (AES) untersucht werden [123]. Als Spektrometer wurde ein kommerzieller Zylinderspiegelanalysator (CMA) mit integrierter Elektronenkanone verwendet (Fa. Varian). Aufgrund der Abbildungseigenschaften des Analysators mußte das Spektrometer mit einer Linearverstellung bis auf ~5mm vor die Probe gefahren werden; nach Beendigung der AES-Messungen wurde das Spektrometer um ~80mm zurückgefahren, um für die NICISS-Messungen den notwendigen Bewegungsfreiraum zu haben.

Im Rezipienten befindet sich auf einer 2. Meßebene, die 25 cm über der ersten liegt, ein kommerzielles System (Fa. Varian) zur niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED) mit integrierter Elektronenkanone. Hiermit kann man ein Beugungsbild der Oberflächenstruktur aufnehmen.

Zur Gasanalyse dient ein Quadrupolmassenspektrometer (Fa. Extranuclear Laboratories, Inc.). Mit einer zusätzlichen Ionenquelle läßt sich die Oberfläche durch Zerstäuben reinigen.

4.2 Funktionsweise der Flugzeitmethode

Das Flugzeitspektrometer mißt die Zeit t , die ein Teilchen der Masse m braucht, um die Strecke 1 Ablenkplatte - Probe - Detektor zurückzulegen. Mit der Gleichung $E = m/2 (1/t)^2$ kann man die Zeitskala in eine Energieskala für ein Teilchen mit gegebener Masse umrechnen.

Um die Flugzeit bestimmen zu können, wird der kontinuierliche Ionenstrahl, der von der Primärstrahlquelle erzeugt wird, in Ionenpulse einer Halbwertsbreite von 40 ns unterteilt. Hierzu wird an das Plattenpaar für die Y-Ablen-

kung eine Rechteckspannung gelegt (Abb. 4.2), die zwischen -25 V und $+25\text{ V}$ variiert. Dadurch läuft der Strahl auf der Blende hin und her und ist hinter der Blende gepulst. Durch das Ansteigen und Abfallen der Ablenkspannung entsteht jeweils ein Ionenpuls. Für die Ionen eines solchen Pulses ändert sich die Energie durch das Durchfliegen des Plattenpaares um 25 eV , weil die Ionen genau zwischen den Plattenpaaren ein- und austreten. Die Ionen des ersten Pulses (ansteigende Flanke) gewinnen dadurch 25 eV an kinetischer Energie, während die des zweiten (abfallende Flanke) im Mittel 25 eV durch die Strahlpulsung verlieren. Um einen Ionenstrahl mit gut bestimmter Energie zu bekommen, werden nur die Ionen gemessen, die beim Abfallen der Ablenkspannung durch die Blende fliegen. Die Ionen des Pulses, der beim Anstieg der Ablenkspannung entsteht, würden die Oberfläche zerstören, ohne zur Messung beizutragen. Deshalb werden sie mit einem Spannungspuls an den Ablenkplatten in X-Richtung ausgeblendet.

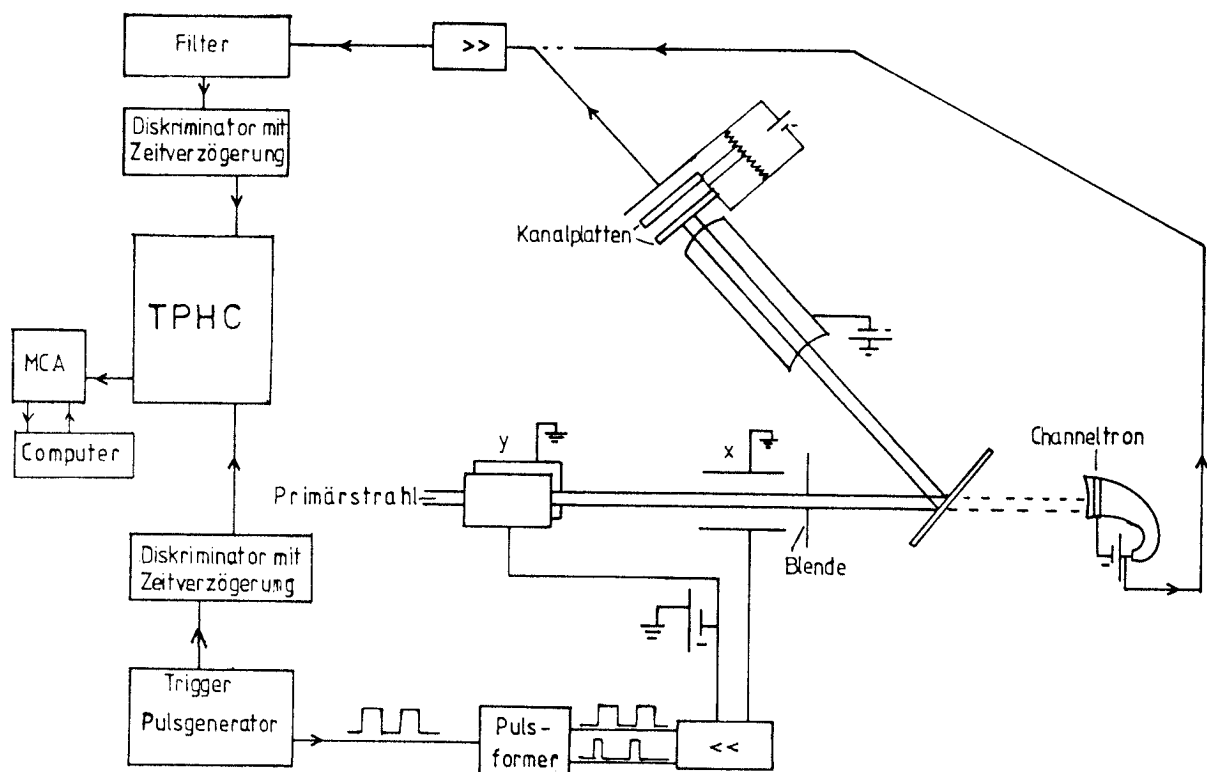


Abb. 4.2: Aufbau des Flugzeitspektrometers

Die Spannungsquelle für die Ablenkeinheit wird von einem kommerziellen Pulsgenerator (Fa. Hewlett-Packard) angesteuert. Die von ihm erzeugte Rechteckspannung dient als Startsignal für eine als Pulsformer arbeitende Monoflop-Schaltung, die zwei, gegeneinander verschiebbare, TTL-Normsignale an einen Pulsverstärker übergibt. Zwei getrennte Schaltstufen des Pulsverstärkers liefern dann zwei Spannungspulse mit einer Amplitude von 50 V. Diese Pulse werden an jeweils eine X- und eine Y-Ablenkplatte gelegt. Die beiden anderen Platten sind geerdet.

Die rückgestreuten Ionen und Neutralteilchen, die auf die Kanalplatten treffen, lösen einen Puls aus, der im Vorverstärker verstärkt wird. Ein regelbares Filter, das mit Integrier- und Differenziergliedern arbeitet, trennt zusammen mit einem Diskriminator diese Pulse vom Untergrund. Zusätzlich können die Pulse verzögert werden.

Die Flugzeit wird von einem Zeit-in-Pulshöhen-Wandler (TPHC) gemessen. Das Startsignal ist der Detektorpuls. Das Stoppsignal gibt der Triggerpuls vom Pulsgenerator. Es wird also die Zeit zwischen dem Auftreffen der Ionen auf den Detektor und dem nächsten Anstieg der Ablenkspannung gemessen. Mit dieser Wahl der Anschlüsse wird die Totzeit des Systems reduziert, weil das Detektorsignal eine viel niedrigere Rate als das Signal der Strahlpulsung hat /124, 125/. Damit die gemessene Flugzeitverteilung der tatsächlichen entspricht, muß die Intensität des Primärstrahls so klein sein, daß aus jedem Ionenpuls höchstens ein Teilchen den Detektor erreicht. Sonst würden die schnelleren Teilchen den TPHC vor den langsameren starten, wodurch diese nicht mehr nachgewiesen würden.

Der TPHC liefert der Flugzeit proportionale Spannungspulse zwischen 0 und 10 V. In einem Vielkanalanalysator (MCA) werden sie, entsprechend ihrer Spannung, aufsummiert. Diese Pulshöhenverteilung entspricht dem Flugzeitspektrum der rückgestreuten Ionen und Neutralteilchen. Der Vielkanalanalysator kann, wie die Schrittmotoren zur Winkelsteuerung, von einem PC gesteuert werden. Dadurch können Flugzeitspektren in Abhängigkeit vom Einfallswinkel automatisch aufgenommen, gespeichert und weiterverarbeitet werden.

Die Energieauflösung dieses Flugzeitspektrometers beträgt $\Delta E/E \sim 2\%$. Die Zeit für die Aufnahme aller Flugzeitspektren einer Meßreihe betrug im Mittel 1 Stunde. Die Intensität des gepulsten Ionenstrahls betrug $7,6 \cdot 10^{-11} \text{ A/mm}^2$. Das entspricht einer Dosis von $2,7 \cdot 10^{-7} \text{ C/mm}^2$ oder $3,7 \cdot 10^{-3}$ Ionen/Oberflä-

chenatom. Die meisten Ionen fliegen mit großen Abständen an dem Oberflächenatomen vorbei und werden bei sehr kleinem Energieübertrag in Vorwärtsrichtung gestreut (Abb. 3.1). Nur bei größeren Streuwinkeln ist der Energieübertrag so groß, daß das Oberflächenatom aus seinem Gitterplatz geschlagen wird und eine Stoßkaskade in der Oberflächenregion erzeugt /126/.

4.3 LEED

LEED wird zur Analyse der Oberflächenstruktur eingesetzt. Bei dieser Methode werden Elektronen einer bestimmten Energie und Richtung an einer Kristalloberfläche gebeugt /127/. Die Elektronen werden hauptsächlich an den Elektronenhüllen der Oberflächenatome gebeugt und erzeugen wegen ihrer quantenmechanischen Wellennatur Interferenzbilder, die stark von der relativen Lage der Oberflächenatome abhängen.

Die Wellenlänge eines Elektrons λ ist durch die de Broglie-Beziehung $\lambda = h/p$ gegeben, wobei h das Plank'sche Wirkungsquantum und p der Impuls des Elektrons ist. Für kleine Elektronenenergien läßt sich die Näherung

$$\lambda [\text{\AA}] \approx \sqrt{150/E [\text{eV}]}$$

verwenden, wobei E die kinetische Energie der Elektronen ist. Für Elektronenenergien um 100 eV ergeben sich Werte für λ , die in der Größenordnung des Abstandes zweier Oberflächenatome liegen. Bei diesen Energien ist der Streuquerschnitt sehr groß, so daß die meisten Elektronen an den Atomen der ersten Lage gestreut werden. Man erhält somit aus den Beugungsbildern der elastisch gestreuten Elektronen Informationen über die Periodizität der Oberflächenstruktur.

Bei den hier durchgeführten LEED-Experimenten wurde mit einem monoenergetischen Elektronenstrahl (Energieauflösung ungefähr 0,2 eV) mit einer Energie von ungefähr 100 eV auf die Oberfläche geschossen. Ungefähr 1 bis 5 Prozent der auftreffenden Elektronen werden elastisch gestreut. Dieser Bruchteil er-

zeugt auf einem halbkugelförmigen Leuchtschirm das Beugungsbild. Die inelastisch gestreuten Elektronen werden durch ein System von 3 halbkugelförmigen Gittern vor dem Leuchtschirm zurückgehalten.

Bei einem eindimensionalen Gitter ist der Gangunterschied Δ der an benachbarten Gitterpunkten reflektierten Strahlen

$$\Delta = a (\sin \vartheta_a - \sin \vartheta_e)$$

ϑ_e ist der Ausfallswinkel und ϑ_a der Einfallswinkel und a der Gitterabstand. Wir erhalten konstruktive Interferenz für $\Delta = n \lambda$. Bei einer zweidimensionalen rechtwinkligen Anordnung sind zwei Interferenzbedingungen für jede Richtung des Gitters zu erfüllen:

$$n \lambda = a_1 (\sin \vartheta_{a1} - \sin \vartheta_{e1})$$

$$m \lambda = a_2 (\sin \vartheta_{a2} - \sin \vartheta_{e2})$$

a_1 und a_2 sind Länge und Breite der Einheitszelle. Nach Konvention gilt $a_1 \leq a_2$. Da $\vartheta_e = 0^\circ$ vereinfachen sich die Bedingungen zu:

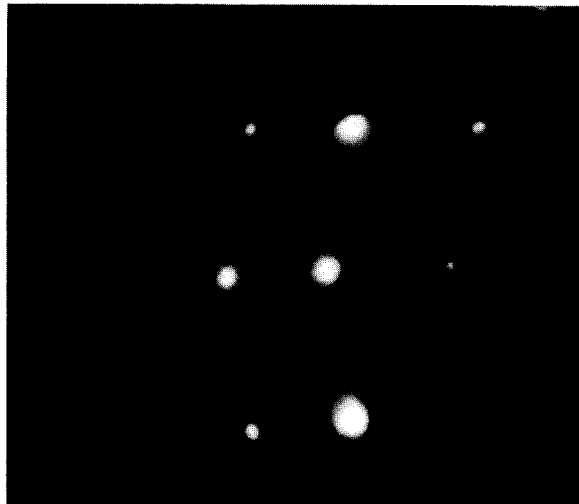
$$\sin \vartheta_{a1} = n \lambda / a_1$$

$$\sin \vartheta_{a2} = m \lambda / a_2$$

Da jede Raumrichtung eindeutig durch die zwei Winkel ϑ_{a1} und ϑ_{a2} definiert ist, erhält man ein Beugungsbild, das aus isolierten Punkten besteht

Man sieht, je größer die Einheitszelle ist, desto enger liegen die Beugungsmaxima zusammen. Bei den Ni(110)-, Pd(110)- und Cu(110)-Flächen wurde nach der Begasung mit Wasserstoff eine Halbierung des Abstandes zweier Beugungsmaxima in $\langle 001 \rangle$ -Richtung gemessen. Abb. 4.3 zeigt als Beispiel die Beugungsbilder der reinen und der mit Wasserstoff bedeckten Ni(110)-Fläche. Man sieht, die Anzahl der Beugungsmaxima entlang der Richtung mit dem kleineren Abstand der Maxima hat sich verdoppelt. Da sich somit die Länge der Einheitszelle a_2 verdoppelt hat, spricht man von einer (1x2)-Überstruktur.

a) Ni (110) - (1×1)



b) H/Ni(110) - (1×2)



Abb. 4.3: LEED-Bilder ($T = 170 \text{ K}$, $E = 161 \text{ eV}$)

a) der sauberen Ni(110)-(1×1)-Oberfläche

b) der H/Ni(110)-(1×2)-Oberfläche

Da der Wechselwirkungsquerschnitt für Elektronenbeugung an Wasserstoff wesentlich kleiner als der an Metallatomen ist, werden alle Beugungsmaxima durch die Metallatome hervorgerufen. Es liegt eine Verdoppelung des Abstandes a_2 zweier Einheitszellen der Oberflächenstruktur vor. Die in Abb 1.1b, c, d gezeigten Modelle erfüllen alle diese Forderung. Dabei ist es gleichgültig, ob die Einheitszelle ein (Abb 1.1b, d) oder zwei Atome (Abb 1.1c) enthält.

Wenn man die Intensität der Beugungsmaxima als Funktion der Elektronenenergie mißt, kann man theoretisch die Position der Atome in der Einheitszelle bestimmen. Diese I-V-Kurven haben wohldefinierte Maxima und Minima. Sie zeigen, daß die Elektronen eine endliche Eindringtiefe haben und Beugung in den ersten 3 - 5 Monolagen stattfindet. Je kleiner die Eindringtiefe, desto breiter sind die Peaks. Ein Maximum tritt immer dann auf, wenn die einfallende Wellenlänge die Braggbedingung für das dreidimensionale Gitter $n\lambda = 2d \sin\theta$ exakt erfüllt.

Diese I-V-Kurven der verschiedenen Beugungsmaxima werden theoretisch für ein vorgeschlagenes Strukturmodell berechnet und mit den gemessenen Kurven verglichen. Da die absoluten Intensitäten nicht in Übereinstimmung gebracht werden können /127/, werden nach Näherungen von Janazzi und Jona /128/ oder Pendry /129/ die relativen Intensitäten miteinander verglichen. Die Strukturmodelle und ihre Parameter werden bis zum Erreichen der besten Übereinstimmung der relativen experimentellen und gerechneten Kurven variiert.

4.4 AES

Die Augerelektronenspektroskopie wird zur chemischen Analyse der Probenoberfläche eingesetzt /130/. Die zu untersuchende Oberfläche wird mit Elektronen einer Energie von hier 2 keV bestrahlt. Durch Elektronenstoß werden Elektronen aus den inneren Schalen der Oberflächenatome herausgeschlagen. Es entstehen einfach ionisierte, angeregte Atome. Ein Elektron einer äußeren Schale kann unter Emission eines Photons in diese Leerstelle springen. Oder die Leerstelle in der Schale S wird durch ein Elektron der Schale S' aufgefüllt,

dessen Überschußenergie auf ein Valenzelektron der Schale S'' dieses Atoms übertragen wird. Die im Spektrometer gemessene Energie dieses Elektrons beträgt:

$$E_{kin} = E_S - E_{S'} - E_{S''} - e W_a$$

W_a ist die Austrittsarbeit des Spektrometers. Diesen strahlungslosen Rekombinationsprozeß bezeichnet man als Auger-Effekt. Für Rumpfniveaubindungsenergien kleiner als 2 keV sind strahlende Zerfälle wegen der Auswahlregel für Dipolstrahlung unwahrscheinlich ($\sim 1\%$) /131/.

Die Energie der Augerelektronen ergibt sich aus der Sequenz der Reorganisation der Hülle des Atoms und ist daher unabhängig von dem Mechanismus, mit dem die anfängliche Leerstelle erzeugt wurde. Eine Messung der Energie der Augerelektronen ermöglicht daher eine Identifizierung des emittierenden Atoms.

Die Energie der Augerelektronen wird mit einem Zylinderspiegelanalysator (CMA) bestimmt. Ein CMA besteht aus zwei konzentrischen Zylindern. Der äußere Zylinder liegt auf einem negativen Potential, während der innere geerdet ist. Elektronen in dem durch dieses Potential vorgegebenen Energieintervall, die unter einem Winkel $\gamma = 42^\circ$ (bei diesem Winkel hat man eine Richtungsfokussierung 2. Ordnung) von der Oberfläche emittiert werden, laufen durch das ringförmige Eintrittsgitter des inneren Zylinders in das Gegenfeld, das zwischen innerem und äußerem Zylinder angelegt ist. Sie werden hier aus ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt in Richtung auf das ringförmige Austrittsgitter, das sich wieder auf dem inneren Zylinder befindet, und treffen nahe der Zylinderachse auf einen Sekundärelektronenvervielfacher. Das Detektorsignal in Abhängigkeit der Gegenfeldspannung liefert die Energieverteilung der Elektronen.

Es ist jedoch schwierig die energetische Lage eines Auger-Peaks in einem Energiespektrum zu bestimmen, weil man einen sehr hohen Untergrund an inelastisch gestreuten Elektronen hat. Deshalb wird die differenzierte Elektronenenergieverteilung gemessen. Dazu wird der Gegenfeldspannung eine Wechselspannung mit einer Frequenz von 17 kHz und einer Amplitude von 1 V überlagert. Ein Lock-in-Verstärker mißt nur die Anteile des Detektorsignals, die mit der angelegten Frequenz erscheinen. Dieses Signal entspricht dem zweiten

Term einer Taylor-Entwicklung und somit der Ableitung der Energieverteilung. Die so gemessenen differenzierten Spektren werden zur Identifikation der Oberflächenatome mit bekannten differenzierten Spektren /133/ verglichen.

Die Informationstiefe von AES ist durch die mittlere freie Weglänge der Auger-Elektronen im Festkörper gegeben. Sie ist für den in Frage kommenden Energiebereich von 50 bis 1000 eV nahezu materialunabhängig und beträgt etwa 5 bis 15 Å /134/.

5 Experimente

5.1 Pd(110)

Nach dem Einbau des Pd(110) - Einkristalls wurde die Oberfläche durch Zerstäuben (Sputtern) mit Argon-Ionen einer Energie von 1 keV gereinigt und anschließend bei 1000 K ausgeheilt. Dieser Zyklus wurde mehrfach wiederholt. Mit konventioneller He-ISS bei einem Streuwinkel $\vartheta = 40^\circ$ wurde die Reinheit der Oberfläche kontrolliert.

Als nächstes wurde die Orientierung der dichtgepackten Atomketten bestimmt. Hierzu wurden Flugzeitspektren in Abhängigkeit vom Azimut ϕ aufgenommen. Der Einfallswinkel betrug $\psi_{in} = 12^\circ$. In Abb. 5.2 ist die Intensität der rückgestreuten Teilchen, die eine Energie von 944 ± 9 eV haben, gegen den Azimut

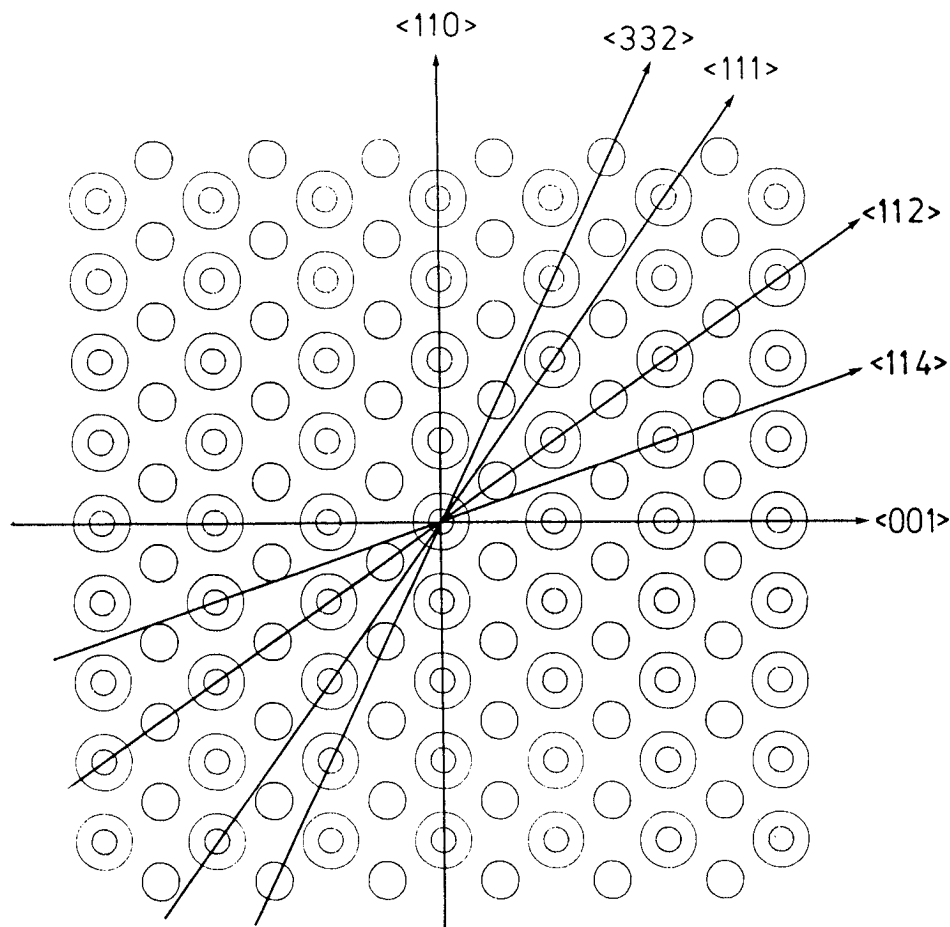


Abb. 5.1: Aufsicht auf die (110)-Oberfläche eines FCC-Kristalls mit den niedrig-indizierten Richtungen

(gemessen in Skalenteilen) aufgetragen. 944 eV ist die Energie der mit einem Einfachstoß elastisch gestreuten Teilchen. Man sieht, je kleiner der Atomabstand für eine Kette ist, desto kleiner ist die Intensität und desto breiter ist das Minimum. Hier liegt selbst bei Vergrößerung des Atomabstandes durch thermische Schwingungen noch fast jedes Oberflächenatom im Schattenkegel des Nachbarn und der Abstand zur Nachbarkette ist hier am größten.

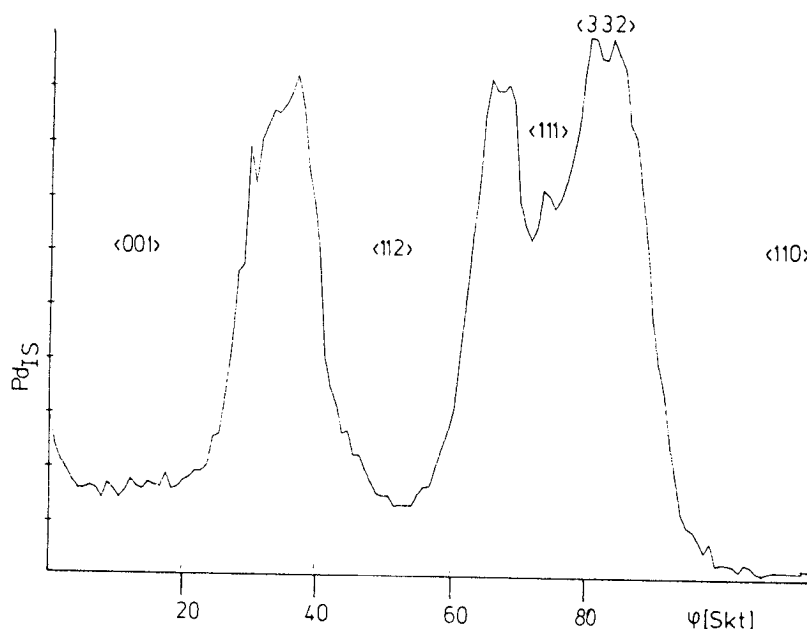


Abb. 5.2: Aufnahme der Intensität der elastisch gestreuten Neon-Teilchen in Abhängigkeit vom Azimut

Anschließend wurden Flugzeitspektren der rückgestreuten Teilchen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel für die verschiedenen Atomketten aufgenommen. Nach jeder Messung wurde die Probe bei 1000 K ausgeheilt. Die Probentemperatur betrug während der Messung 150 K. Nach Begasung der Oberfläche mit 0,7 L Wasserstoff wurde mit LEED eine scharfe (1x2)-Überstruktur beobachtet.

Die im Folgenden diskutierten Messungen widerlegen das Missing-Row-Modell und bestätigen das Pairing-Row-Modell mit einer lateralen Verschiebung der Atomketten in <001>-Richtung $LV = (0,3 - 0,5) \text{ \AA} /135/$.

Der Vergleich der Messungen der (1x1)- und (1x2)-Phase ergibt für die einzelnen Richtungen:

1. $\langle 001 \rangle$

a) (1x1)-Phase (Abb. 5.3)

Abb. 5.3a zeigt das NICISS-Bild der reinen nichtrekonstruierten Fläche entlang der $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Die Flugzeitspektren wurden für Einfallswinkel $\psi_{in} = 0^\circ$ bis 90° , Inkrement 1° , aufgenommen. Abb. 5.3b zeigt einen Schnitt durch dieses ICISS-Bild. Aufgetragen ist die Intensität der rückgestreuten Teilchen mit einer Flugzeit von $16,2 \pm 0,06$ mikrosec. Das sind die mit einem Einfachstoß elastisch rückgestreuten Teilchen, die eine Energie von 944 ± 9 eV haben. Diese Kurve zeigt einen großen Peak (1) bei $\psi_k \sim 18^\circ$. (Wie in Abschnitt 3.1 gezeigt, nimmt man für ψ_k den Einfallswinkel, bei dem die halbe Peakhöhe erreicht wird. Dieser Peak kann durch die Fokussierung der einfallenden Ionen a) von den Atomen der 1. Lage auf die Nachbaratome der 1. Lage in $\langle 001 \rangle$ -Richtung und b) von den Atomen der 2. Lage auf die Nachbaratome der 2. Lage in $\langle 001 \rangle$ -Richtung erklärt werden. Zusätzlich sieht man andeutungsweise einen Peak (2) bei $\psi_k \sim 27^\circ$. Er kann durch die Fokussierung der einfallenden Ionen von den Atomen der 1. Lage auf die der 2. Lage in $\langle \bar{1}12 \rangle$ - und $\langle 1\bar{1}2 \rangle$ -Richtung erklärt werden. Die einfallenden Ionen werden in diesem Fall nicht senkrecht zur Einfallsebene fokussiert, sondern parallel zu ihr. Der Peak (3) bei $\psi_k \sim 50^\circ$ kann durch die Fokussierung der Atome der 1. Lage auf die der 3. Lage in $\langle 001 \rangle$ erklärt werden. Jedoch werden die rückgestreuten Teilchen auf ihrem Weg zum Detektor von den Atomen der 1. Lage abgelenkt, so daß eine drastische Reduzierung der Intensität auftritt. Bei den Flugzeitspektren (Abb. 5.3a) sieht man zusätzlich einen kleinen Peak bei sehr kleinen Einfallswinkeln, dessen Flugzeit kleiner ist. Er ist offensichtlich eine Folge der Ionenstreuung an den Tantalfedern des Probenhalters.

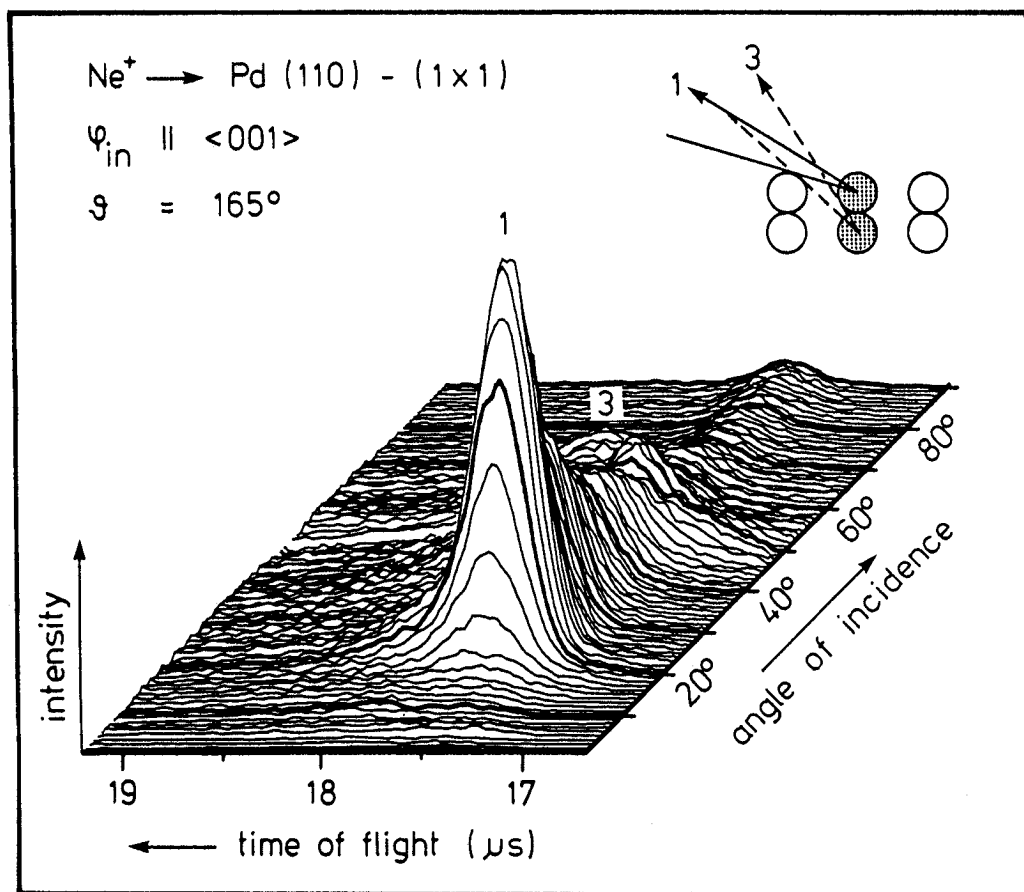
Abb. 5.3: NICISS-Messungen auf der nichtrekonstruierten Pd (110)-(1x1)-Fläche in Abhängigkeit vom Einfallswinkel $0^\circ < \psi_{in} < 90^\circ$; Inkrement 1° . Die Messungen wurden in $\langle 001 \rangle$ -Richtung aufgenommen.

a) Flugzeitspektren der rückgestreuten Neon-Teilchen

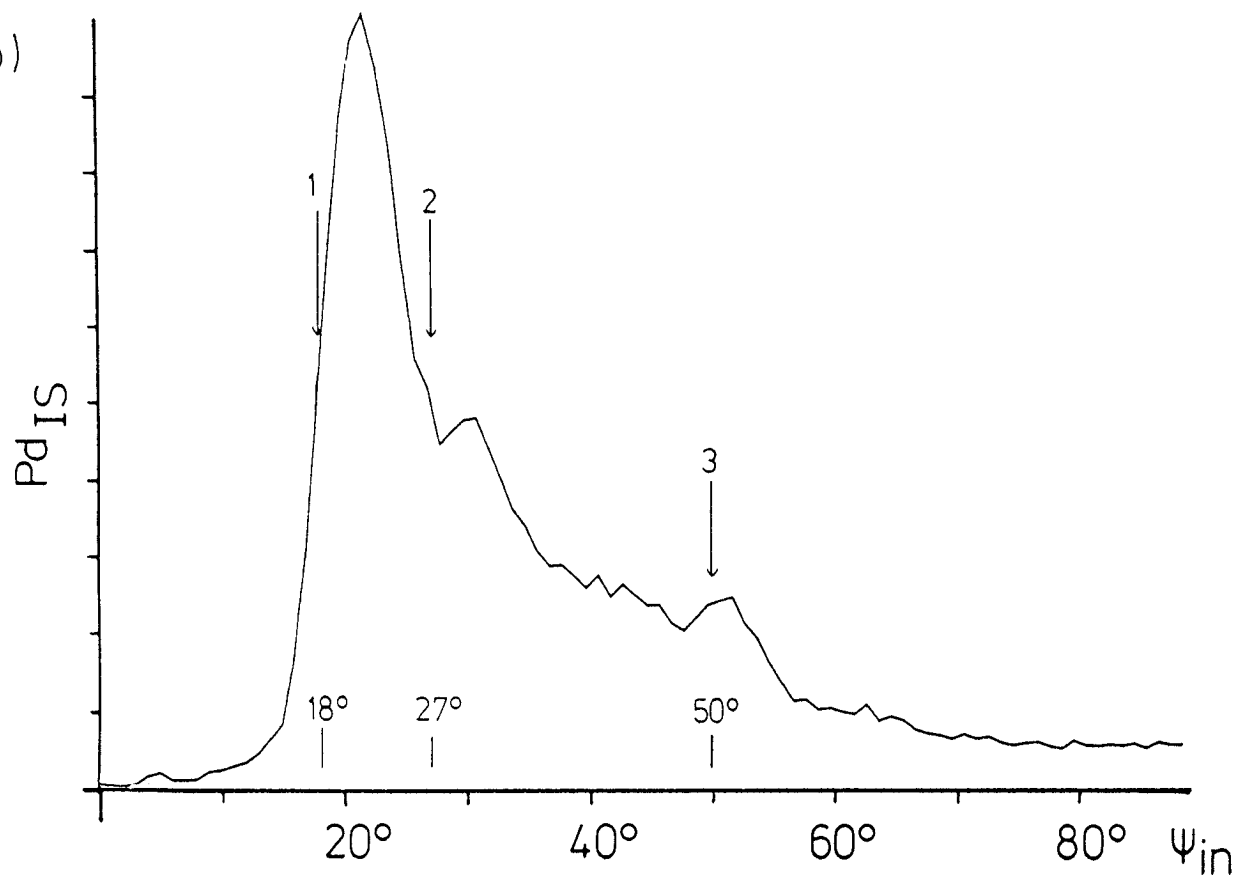
b) Intensitätsverteilung der elastisch rückgestreuten Teilchen

Nebenbild: Schema der Streugeometrie in $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Der Radius der Atome entspricht dem Radius des Schattenkegels.

a)



b)



b) (1x2)-Phase (Abb. 5.4)

Bei diesem NICISS-Bild sieht man eine deutliche Änderung gegenüber der nichtrekonstruierten Phase. Der Peak (1) ist in zwei Peaks gleicher Höhe mit den beiden kritischen Winkeln $\psi_k \sim 15^\circ$ und $\psi_k \sim 21,5^\circ$ aufgespalten. Das kann durch eine Änderung des Abstandes zwischen den Atomen in $\langle 001 \rangle$ von dem Originalabstand $b_0 = 3.9 \text{ \AA}$ für die rekonstruierte Fläche zu zwei sich abwechselnden Abständen von $b_1 = 4,2 \text{ \AA}$ und $b_2 = 3,5 \text{ \AA}$ erklärt werden. Das entspricht dem Pairing-Row-Modell: jeweils zwei dichtgepackte $\langle 110 \rangle$ -Reihen verschieben sich abwechselnd um $\pm 0,4 \text{ \AA}$.

Die Position von Peak (3) hat sich nicht verändert. Die Intensität dieses Peaks wird stark vermindert, weil die rückgestreuten Teilchen von den Atomen der ersten Lage abgelenkt werden. Da das Ausmaß der Abschattung nicht bekannt ist, lassen sich aus Peak (3) keine Informationen gewinnen.

Auf der anderen Seite stehen diese Messungen im Widerspruch zu der Vorhersage aus dem Missing-Row-Modell. Durch die Verdoppelung des Abstandes zwischen den dichtgepackten Palladium-Reihen, die dieses Modell beinhaltet, sollte sich der kritische Winkel des ersten Peaks zu $\psi_k \sim 11^\circ$ verschieben. Zusätzlich sollte ein neuer Peak bei $\psi_k \sim 30^\circ$ erscheinen. Weder die Verschiebung noch der neue Peak sind in den experimentellen Daten in Abb. 5.4 zu sehen.

2. $\langle 112 \rangle$

a) (1x1)-Phase (Abb. 5.5a)

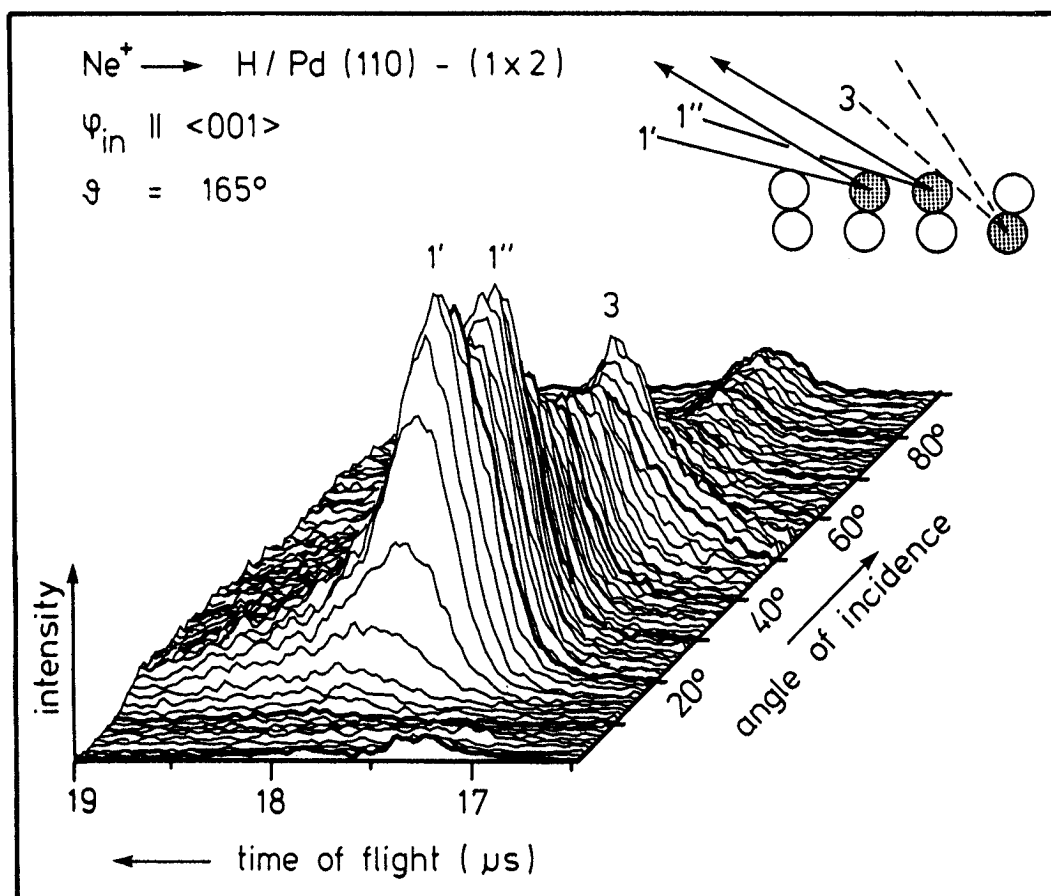
Die Kurve hat zwei Peaks, die durch die Streuung der Ionen an der 1. Lage, bzw. der Streuung an der 2. Lage erklärt werden können. Der Peak (2) ist um ungefähr 1° zu kleineren Winkeln verschoben. Dies ist kompatibel mit einer Relaxation der 1. Lage um $-(0,05 \pm 0,05) \text{ \AA} = 4\%$ erklärt werden.

b) (1x2)-Phase (Abb. 5.5b)

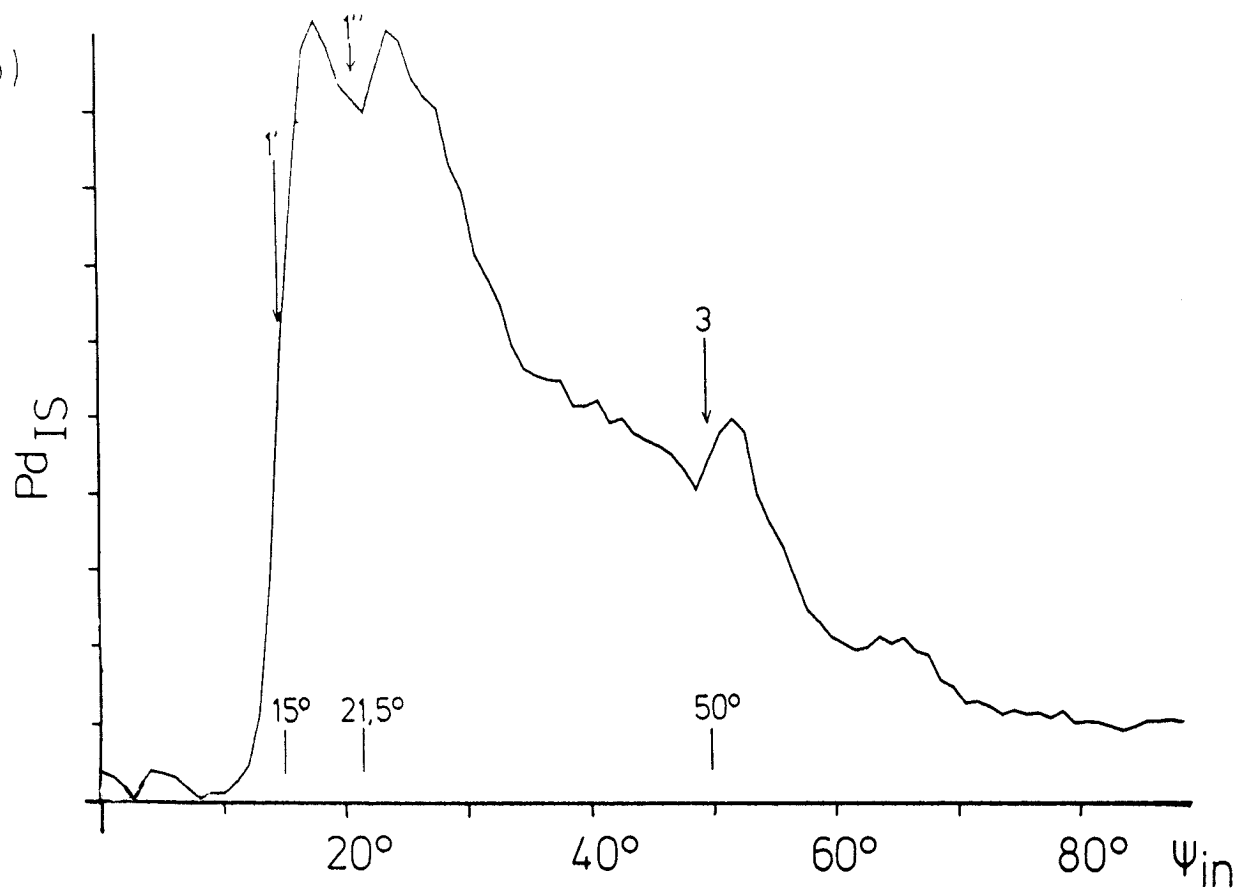
Frühere Messungen auf (110)-Flächen von FCC-Metallen, die die Missing-Row-Struktur aufwiesen, haben gezeigt, daß die Meßkurven in $\langle 112 \rangle$ -Richtung wahre Fingerabdrücke für diesen Rekonstruktionstyp sind [34, 38, 40]. Während die Meßkurven für die nichtrekonstruierte Fläche zwei Peaks aufweisen, sieht man bei den Meßkurven der nach dem Missing-Row-Modell rekonstruierten Flächen einen dritten großen Peak.

Abb. 5.4: NICISS-Messungen auf der rekonstruierten H/Pd (110)-(1x2)-Oberfläche. Alle anderen Bedingungen wie in Abb. 5.3.

a)



b)



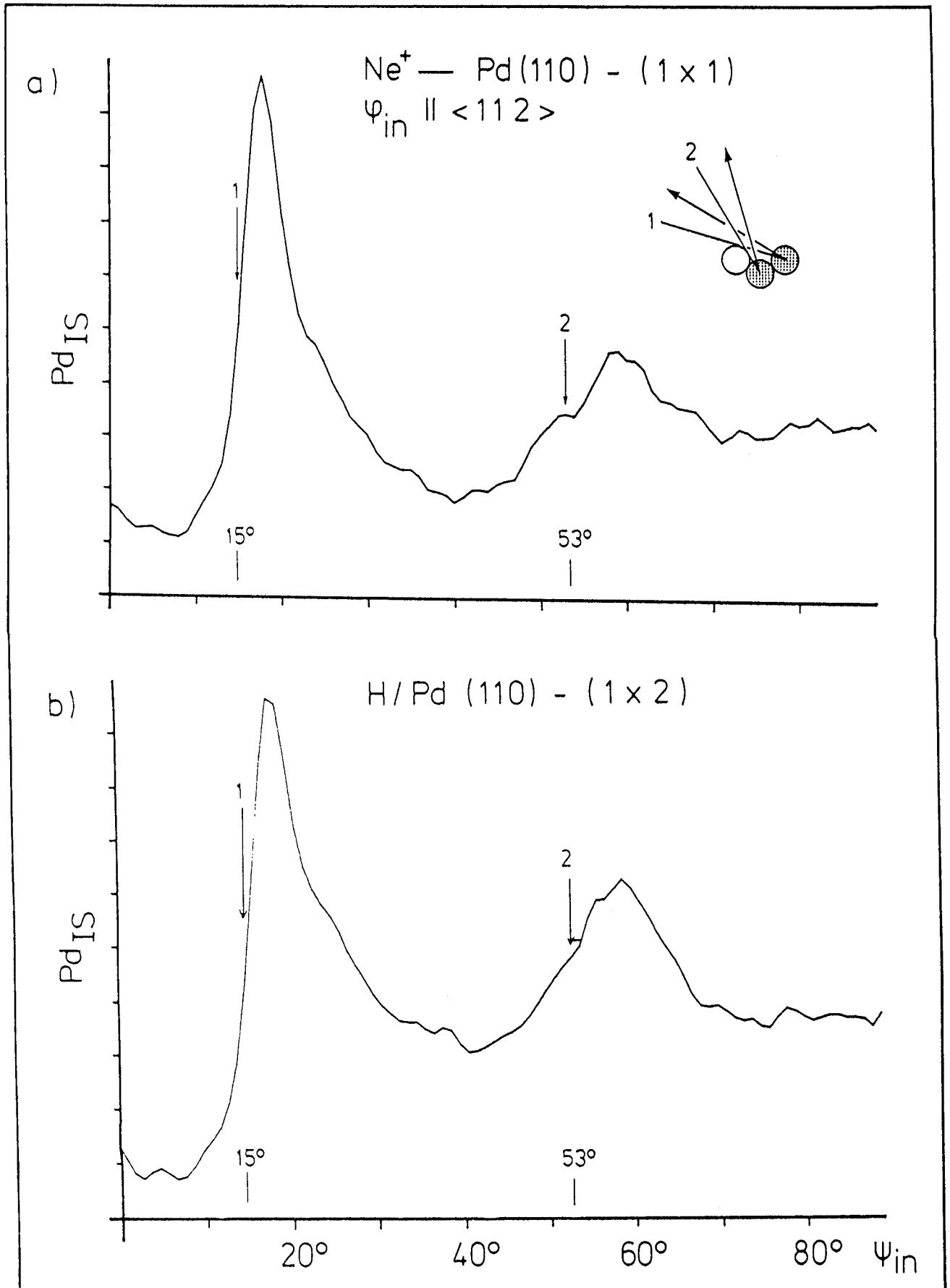


Abb. 5.5: Intensitätsverteilung der elastisch rückgestreuten Neon-Teilchen in $\langle 112 \rangle$ -Richtung.

a) $\text{Pd}(110) - (1 \times 1)$

b) $\text{H}/\text{Pd}(110) - (1 \times 2)$

Tabelle 5.1 Gemessene und gerechnete Winkel ψ_k für die an den Palladiumatomen rückgestreuten Neonteilchen für die nichtrekonstruierte und die rekonstruierte Fläche. ψ_k^{gem} sind die experimentell bestimmten Werte. Mit denen der (1x1)-Phase wurde, wie in Kapitel 3.2 gezeigt, der experimentell bestimmte Schattenkegel begerechnet. ψ_k^{m} , ψ_k^{PR} und ψ_k^{MR} sind die mit diesem Schattenkegel berechneten Werte. Dabei wurde eine Relaxation von $-0,05 \text{ \AA}$ und für die (1x2) Phase $LV = 0,4 \text{ \AA}$ angenommen

	(1x1)		(1x2)		
	ψ_k^{gem}	ψ_k^{m}	ψ_k^{gem}	ψ_k^{PR}	ψ_k^{MR}
<110>	24°	24,0°	24°	24,0°	24,0°
<001>	18°	17,8°	15°	15,3°	11,0°
			21,5°	21,6°	29,5°
<112>	15°	15,0°	15°	13,6°	10,5°
				15,6°	22,5°
	53°	53,0°	52°	53,0°	53,0°
<114>	11°	10,0°	11°	10,0°	10,0°
	46,5°	49,0°	47°	49,0°	49,0°
<332>	10,5°	9,3°	10,5°	9,3°	6,1°
	32°	32,0°	31°	32,0°	32,0°
	44°	47,0°	43,5°	47,0°	47,0°

Abb. 5.5b zeigt jedoch, die Rekonstruktion hat offensichtlich keinen Einfluß auf die Meßkurve in dieser Richtung. Damit ist das Missing-Row-Modell als Rekonstruktionsmodell ausgeschlossen. Das Pairing-Row-Modell führt jedoch nur zu kleineren Positionsänderungen der Oberflächenatome in $\langle 112 \rangle$ -Richtung. Dadurch werden die Ionen etwas außerhalb der Streuebene (kleiner als 7°) gestreut.

Alle gemessenen und gerechneten kritischen Winkel für die reine Fläche und die nach dem Pairing-Row- und Missing-Row-Modell rekonstruierte Fläche sind in Tabelle 5.1 eingetragen. Nur das Pairing-Row-Modell mit einer lateralen Verschiebung von $LV = (0,4 \pm 0,1) \text{ \AA}$ der dichtgepackten Reihen ergibt eine gute Übereinstimmung zwischen gerechneten und experimentellen Werten. Zur Berechnung wurde dabei der experimentell bestimmte Schattenkegel benutzt.

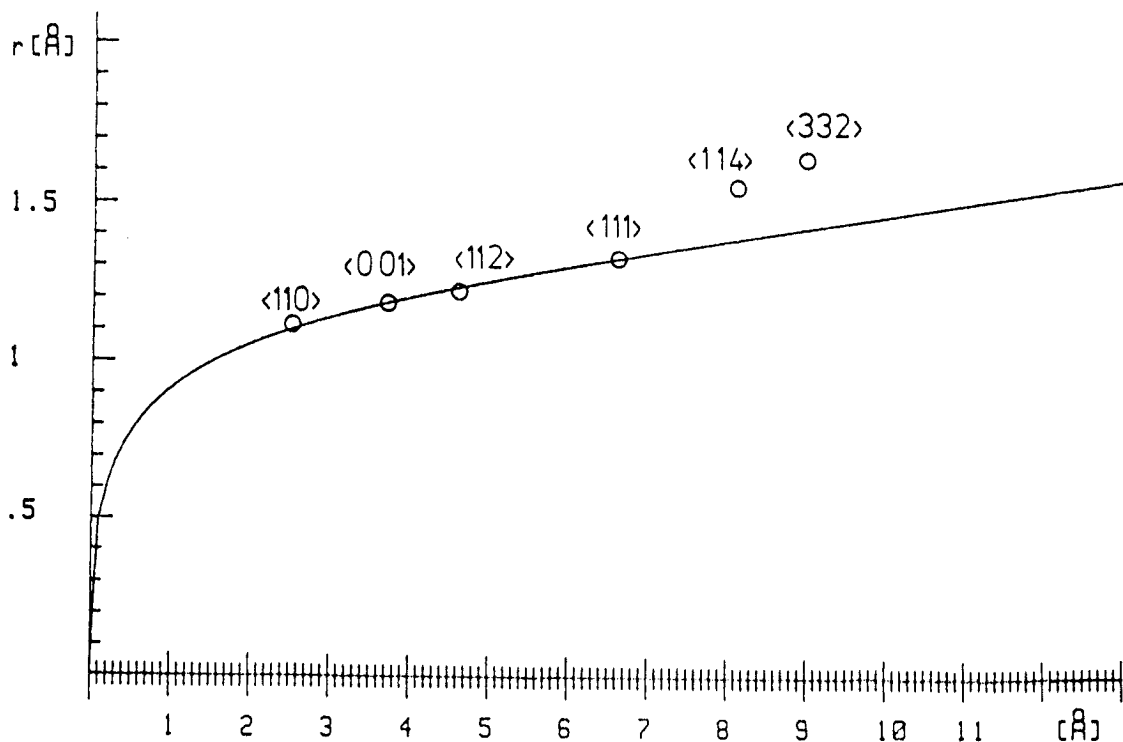


Abb. 5.6: Vergleich des nach Oen berechneten Schattenkegels ($C = 0,72$) mit den experimentell bestimmten Werten. Hierbei wurde nur die Fokussierung auf die Atome der 1. Lage entlang der verschiedenen Atomketten berücksichtigt.

Oen /136/ hat einen universellen Ausdruck zur Berechnung des Schattenkegels mit Hilfe des Moliere-Potentials angegeben. Abb. 5.6 zeigt diesen Schattenkegel im Vergleich mit den experimentellen Werten. Als Fit-Parameter für die Firsov-Abschirmlänge wurde $C = 0,72$ genommen. Man sieht, die Abweichung zwischen experimentellen und gerechneten Werten ist mit Ausnahme der $\langle 114 \rangle$ und $\langle 332 \rangle$ kleiner als 1%. Dabei lassen sich die größeren Werte des experimentellen Schattenkegels bei den langen Atomketten durch Kleinwinkelstreuung an Oberflächenatomen der Nachbarketten erklären.

Auch die Messungen mit LEED /23/ und TEAS /24/ sprechen dafür, daß die wasserstoffinduzierte Rekonstruktion auf Pd(110) eine Pairing-Row-Struktur hat. Es lassen sich aber keine Angaben über die Größe der lateralen Verschiebung machen.

5.2 Ni(110)

Die Reinigung der Nickel-Oberfläche erwies sich als ein recht langwieriger Prozeß. Dabei wurde durch mehrfaches Wiederholen des Zyklusses Zerstäuben mit Argon, Begasen mit Sauerstoff und Ausheilen langsam eine Verarmung der Oberfläche von Kohlenstoff bewirkt, bis schließlich mit AES kein Kohlenstoff mehr nachweisbar war. Für NICISS-Messungen wurde die Primärenergie des Ionenstrahls auf 3000 eV erhöht, damit trotz der kleinen Masse der Targetatome der überwiegende Teil der rückgestreuten Teilchen genügend Energie hat, um einen Puls auszulösen. Zusätzlich wurde die Breite der Flugzeitspektren von 2,5 μsec auf 25 μsec vergrößert. Mit LEED sah man ein scharfes (1x1)-Beugungsbild.

Zur Orientierung der Oberfläche wurde die Intensität der elastisch rückgestreuten Teilchen, die eine Energie von 730 ± 8 eV hatten, als Funktion des Azimuts bestimmt (Abb. 5.7, $\psi_{\text{in}} = 10^\circ$).

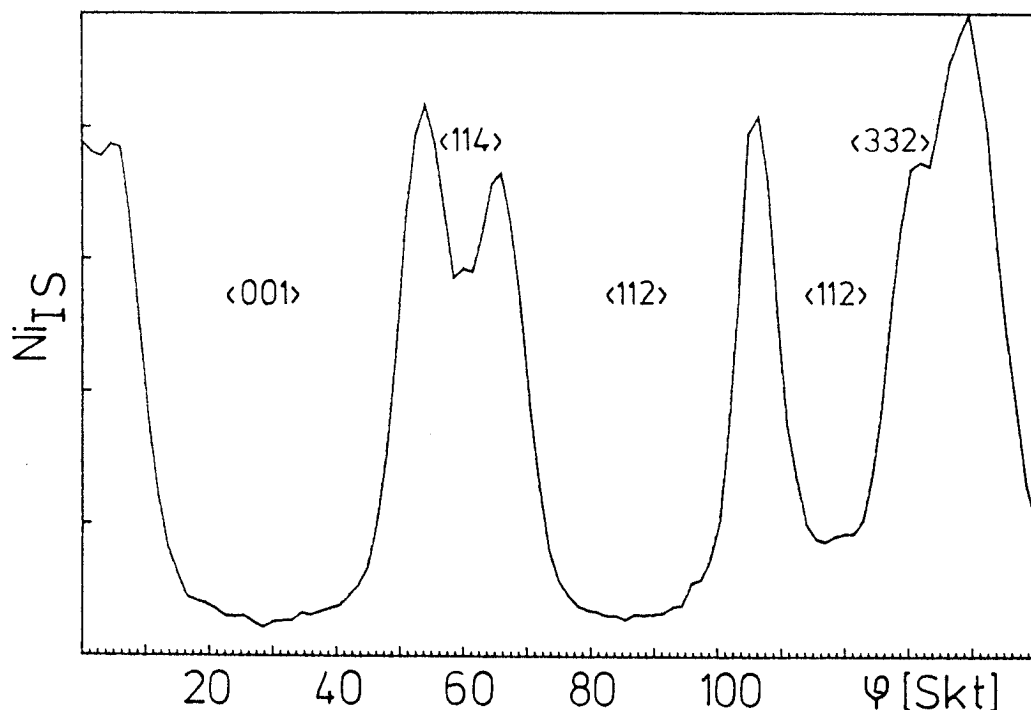


Abb. 5.7: Aufnahme der Intensität der elastisch gestreuten Neon-Teilchen in Abhängigkeit vom Azimut.

Anschließend wurden Flugzeitspektren der rückgestreuten Teilchen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel für die verschiedenen Richtungen aufgenommen. Nach jeder Messung wurde die Probe bei 900 K ausgeheilt. Die Probentemperatur während der Messungen betrug 150 K. Nach Begasung der Oberfläche mit 2 L Wasserstoff wurde mit LEED eine scharfe (1×2) -Überstruktur beobachtet.

Wie unten gezeigt wird, ergibt die Auswertung der Daten, daß die Oberfläche ist nach dem Pairing-Row-Modell mit einer lateralen Verschiebung der Atomketten $LV = (0,1 - 0,4) \text{ \AA}$ rekonstruiert ist. Der Abstand zwischen 1. und 2. Lage beträgt $d_{12} = (1,075 - 1,225) \text{ \AA}$. Zusätzlich gibt es eine vertikale Verschiebung der Atome der 2. Lage (buckling) um $BU = (0,1 - 0,15) \text{ \AA}$ (Abb. 5.8).

H/Ni(110)-(1×2)

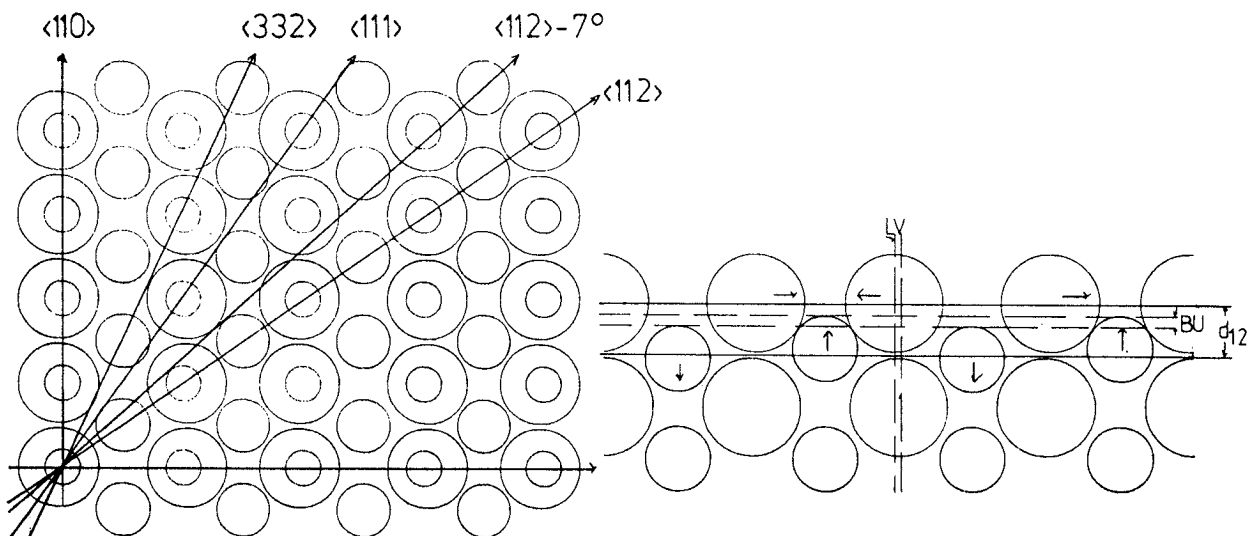
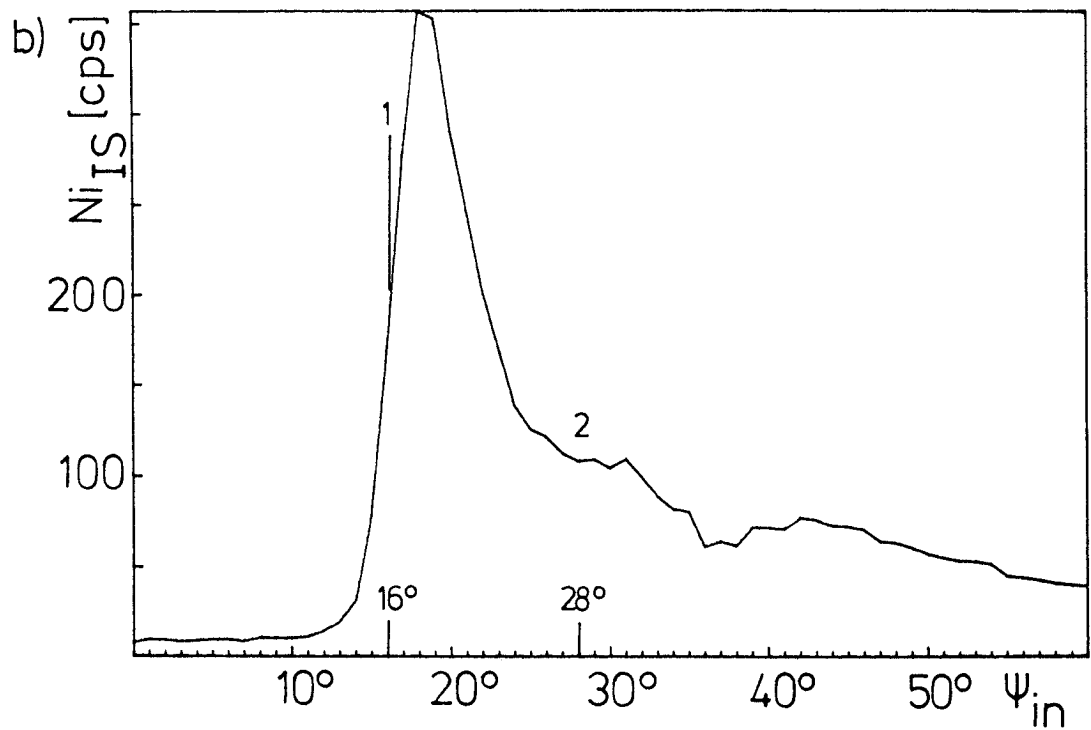
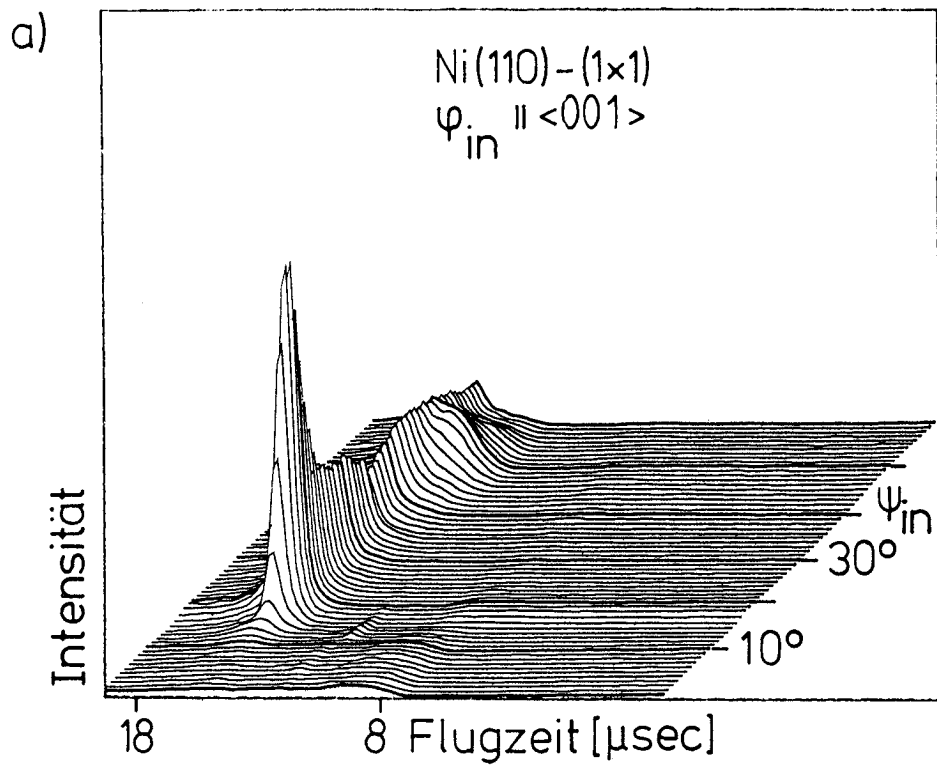


Abb. 5.8: Aufsicht und Seitenansicht der H/Ni(110)-(1×2)-Fläche

Abb. 5.9: NICISS-Messungen auf der nichtrekonstruierten Ni(110)-(1×1)-Fläche in Abhängigkeit vom Einfallswinkel $0^\circ \leq \psi_{in} \leq 60^\circ$, Inkrement 1° . Die Messungen wurden in $\langle 001 \rangle$ -Richtung aufgenommen.

- a) Flugzeitspektren der rückgestreuten Neon-Teilchen,
- b) Intensität der elastisch gestreuten Teilchen.



Der Vergleich der Messungen der (1x1)- und (1x2)-Phase ergibt für die einzelnen Richtungen:

1. $\langle 001 \rangle$

a) (1x1)-Phase (Abb. 5.9)

Abb. 5.9a zeigt das NICISS-Bild der reinen Fläche entlang der $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Die Flugzeitspektren wurden für Einfallswinkel $\psi_{in} = 0^\circ$ bis 60° , Inkrement 1° , aufgenommen. Abb. 5.9b zeigt die Intensität der rückgestreuten Teilchen, die eine Energie von 730 ± 8 eV haben. Die Kurven stimmen qualitativ mit denen der Palladiumoberfläche überein. Wegen der höheren Energie der Ionen und der kleineren Kernladungszahl des Targets ist der Schattenkegel und ψ_k von Peak (1) kleiner. Wegen der kleineren Energie der rückgestreuten Teilchen ist Peak (3) nicht mehr zu sehen.

b) (1x2)-Phase (Abb. 5.10)

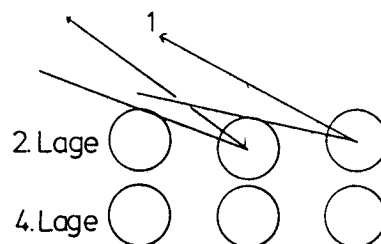
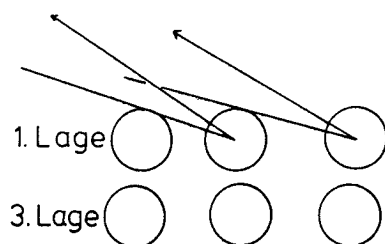
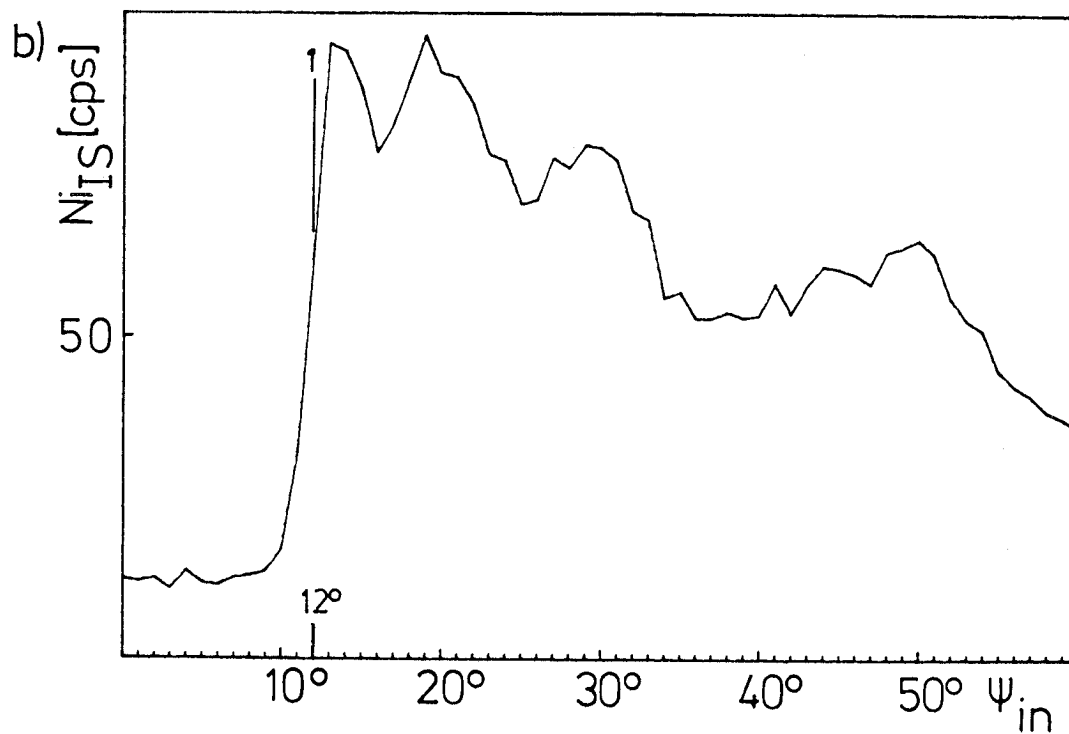
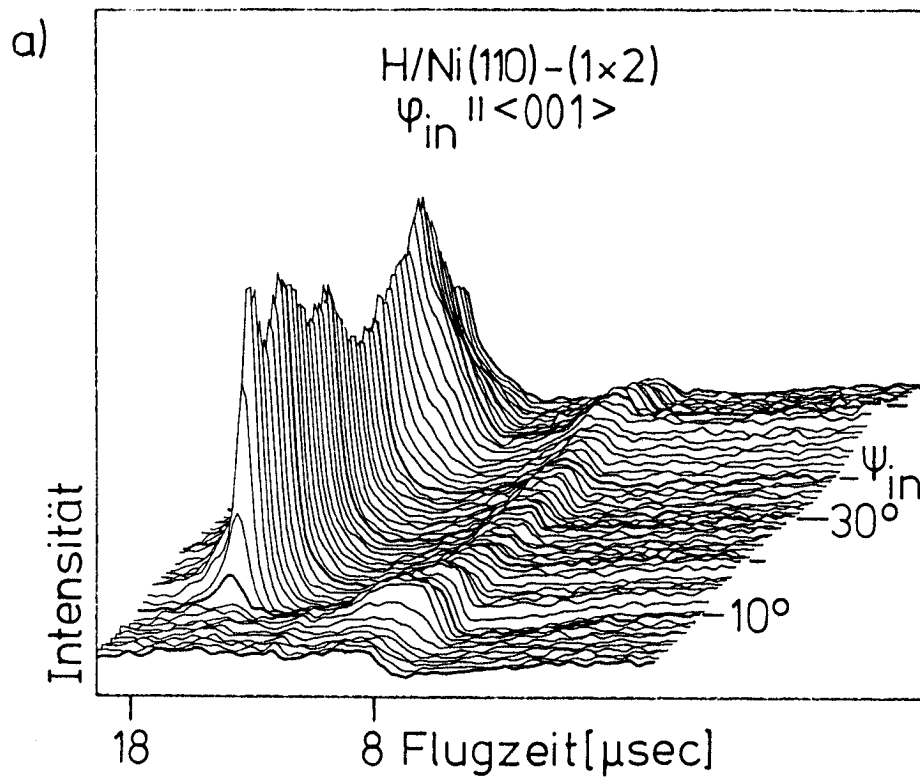
In den Flugzeitspektren der wasserstoffbedeckten Oberfläche (Abb. 5.10a) sieht man einen zusätzlichen Peak, der den rückgestreuten Wasserstoffatomen zugeschrieben wird. Die Wasserstoffatome werden von den Neon-Ionen aus ihrer Adsorbatposition geschlagen. Anschließend werden sie an einem Nickelatom zurückgestreut. Die Wasserstoffatome haben zwar eine kleinere Energie ($E \sim 540$ eV), aber sie sind wegen ihrer kleineren Masse wesentlich schneller ($\Delta t \sim 10$ μ sec) als die rückgestreuten Neonteilchen.

Das Auffallende an der Intensitätsverteilung der elastisch gestreuten Neonteilchen (Abb. 5.10b) ist der Intensitätsanstieg für $\psi \sim 12^\circ$. Wollte man diesen Anstieg durch eine Änderung des Atomabstandes in der 1. Lage erklä-

Abb. 5.10: NICISS-Messungen auf der rekonstruierten H/Ni(110)-(1x2)-Fläche.

Alle anderen Bedingungen wie Abb. 5.10:

Nebenbild: Schema der Streugeometrie in $\langle 001 \rangle$. Der Radius der Atome entspricht der Größe der Komponente des Schattenkegels senkrecht zur Einfallsebene. Diese Komponente ist gleich dem Radius des Schattenkegels, wenn die beiden Oberflächenatome, an denen die einfallenden Ionen fokussiert und rückgestreut werden, genau in der entsprechenden Richtung liegen. Andernfalls muß die Fokussierung parallel zur Oberfläche berücksichtigt werden.



ren, so käme man auf einen Abstand $b = 5.3 \text{ \AA}$. Das ist für das Missing-Row-Modell ($b_{MR} = 7 \text{ \AA}$) zu wenig und für das Pairing-Row-Modell zu viel. Hier hätte man dann die beiden Abstände $b_1 = 5.3 \text{ \AA}$ und $b_2 = 1.7 \text{ \AA}$. (Der Abstand der nächsten Nachbarn im Festkörper ist $b = 2.5 \text{ \AA}$). Der Intensitätsanstieg bei $\psi_k \sim 12^\circ$ läßt sich durch ein Buckling der Atome der 1. oder der 2. Lage erklären. Ein Buckling von $2 \text{ BU} = 0.25 \text{ \AA}$ entspricht einer Kippung der Einfallsebene um 4° . Man erwartet also 2 Peaks von der 2. Lage bei $\psi_k = 12^\circ$ und $\psi_k = 20^\circ$. Durch das Pairing der 1. (oder der 2.) Lage bekommt man für $LV = 0.1 \text{ \AA}$ einen Peak bei $\psi_k = 15.1^\circ$ und einen bei $\psi_k = 16.9^\circ$. Der eine Peak der (1x1)-Phase spaltet nun in vier Peaks auf, die aber nicht aufgelöst sind.

2. $\langle 112 \rangle$

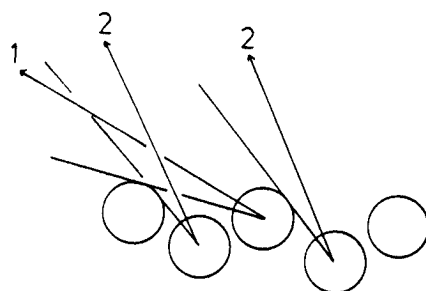
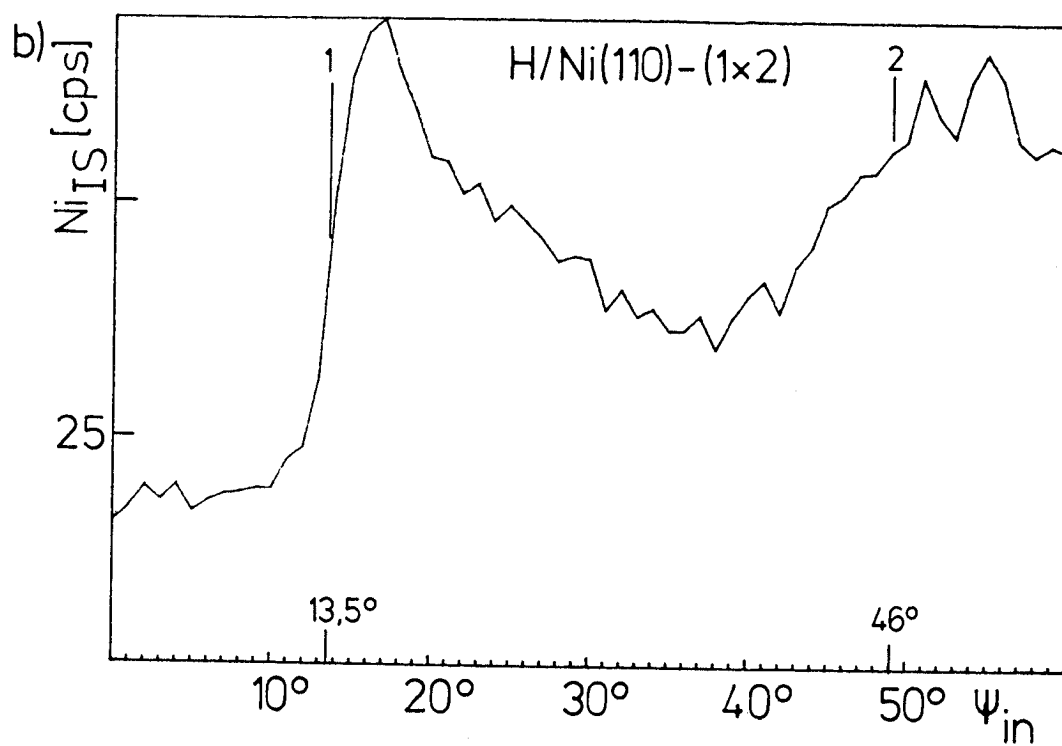
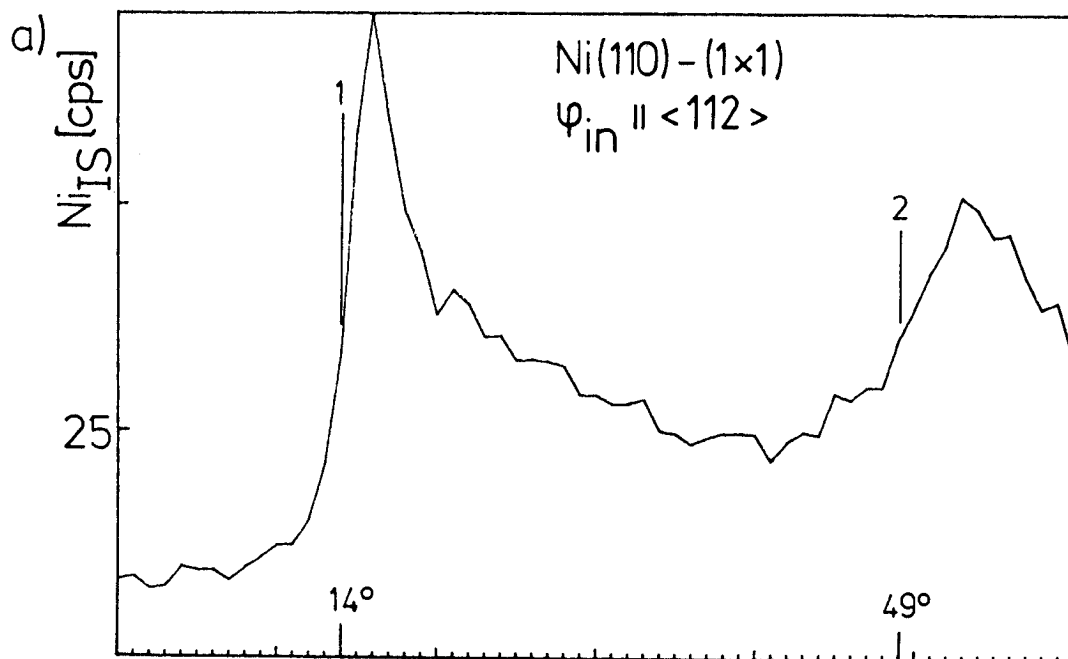
a) (1x1)-Phase (Abb. 5.11a)

Die Kurve hat 2 Peaks, die durch die Streuung der Ionen an der 1. Lage bzw. der Streuung an der 2. Lage erklärt werden können. Der Peak (2) ist um 2° zu kleineren Winkeln verschoben. Dies kann mit einer Relaxation der 1. Lage um $-(0.1 \pm 0.05) \text{ \AA}$ oder 0.8% erklärt werden.

b) (1x2)-Phase (Abb. 5.11b)

Die Form von Peak (1) hat sich nicht verändert. Da dieser durch Fokussierung und Streuung an den Atome der 1. Lage entsteht, findet das Buckling in der 2. Lage statt. Wir haben im vorigen Abschnitt gesehen, daß das Pairing der Atome der 1. Lage kaum Auswirkung auf die Kurven in $\langle 112 \rangle$ -Richtung hat. Der große Unterschied zur Kurve der (1x1)-Phase ist die Verbreiterung des Peaks (2), die durch das Buckling der 2. Lage erklärt werden kann. Aus $\psi_k \sim 46^\circ$ kann der minimale Abstand zwischen 1. und 2. Lage $d_{12}^{\min} = (1.026 \pm 0.075) \text{ \AA}$ berechnet werden. Durch das Pairing der 1. Lage liegen die Atome um $\phi \sim 1.5^\circ$ außerhalb der Streuebene. Dadurch verringert sich ψ_k um 0.5° .

Abb. 5.11: Intensitätsverteilung der elastisch rückgestreuten Teilchen in $\langle 112 \rangle$ -Richtung.



3. $\langle 112 \rangle - 7^\circ$

a) (1x1)-Phase (Abb. 5.12a)

Die Meßkurve hat die gleiche Form wie die für die $\langle 112 \rangle$ -Richtung, d.h. die einfallenden Ionen werden in die $\langle 112 \rangle$ -Richtung fokussiert. Die beiden Peaks sind zu kleineren Einfallswinkeln verschoben, weil die Fokussierung nun außerhalb der Streuebene stattfindet.

b) (1x2)-Phase (5.12b)

Bei dieser Meßkurve haben wir gegenüber der (1x1)-Phase einen zusätzlichen Peak. Durch das Pairing der Atome der 1. Lage wird die $\langle 112 \rangle - 7^\circ$ -Richtung eine Richtung mit den beiden Atomabständen $b_1 = 14,8 \text{ \AA}$ und $b_2 = 4,0 \text{ \AA}$. Diese beiden Abstände entsprechen Peak (1) bzw. Peak (2). Da diese beiden Peaks in der $\langle 112 \rangle - 7^\circ$ -Richtung auftreten, kann LV berechnet werden: $LV = (0,1 - 0,4) \text{ \AA}$.

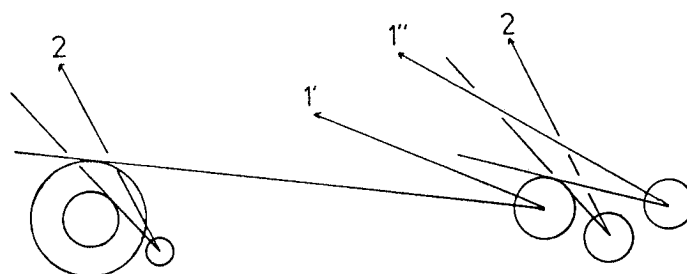
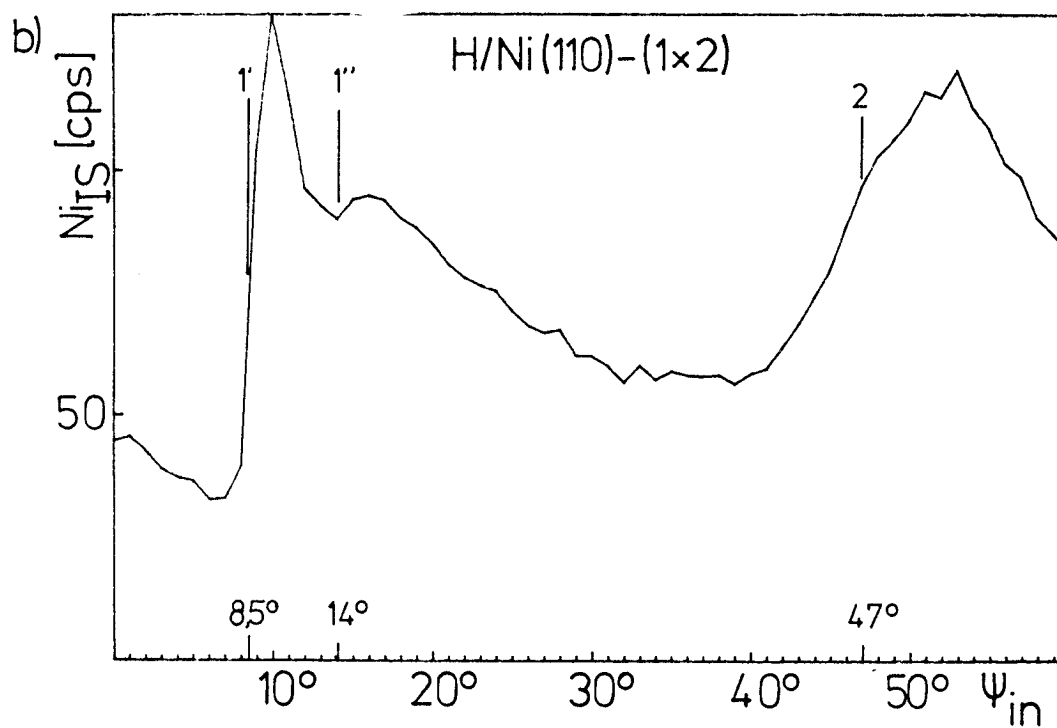
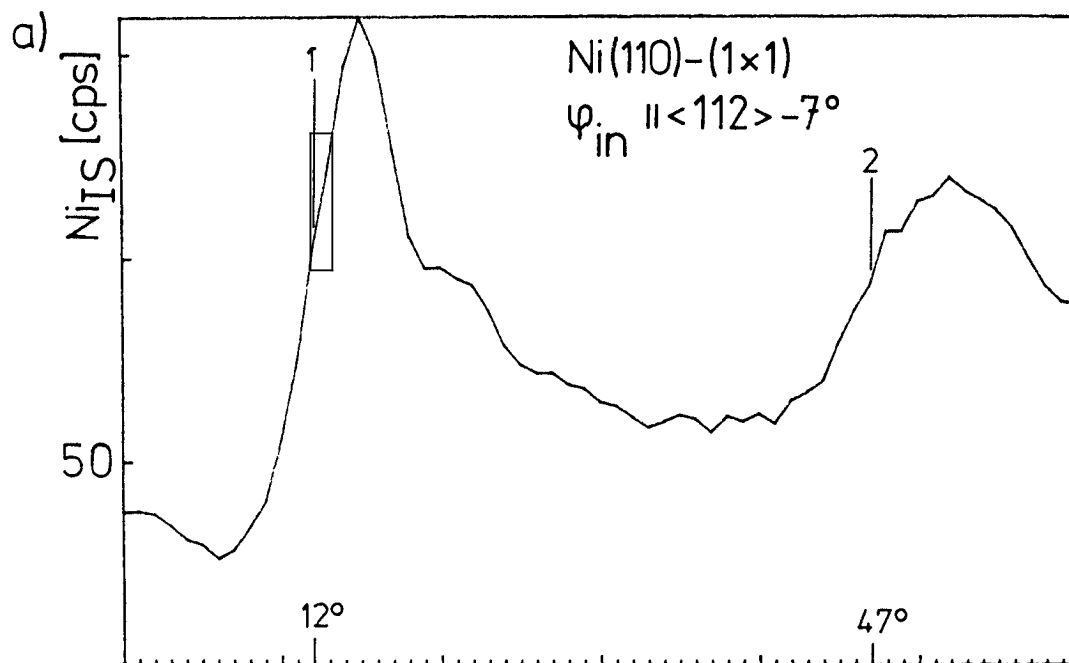
Für Peak (3) erwarten wir eine Verbreiterung wie bei der $\langle 112 \rangle$ -Richtung. Diese Verbreiterung wird jedoch größtenteils dadurch kompensiert, daß die Atome der 2. Lage um 6° außerhalb der Streuebene liegen, wenn sie unter den Kettenpaaren der 1. Lage liegen und 9° außerhalb liegen, wenn sie zwischen 2 Kettenpaaren der 1. Lage liegen. Das bedeutet, die Komponente des Schattenkegels senkrecht zur Einfallsrichtung und damit auch der Einfallswinkel ist größer für die Atome unter den Kettenpaaren als für die zwischen 2 Kettenpaaren. Ist nun der Abstand d_{12} unter den Kettenpaaren minimal, so erhält man die beiden Winkel $\psi_{k1} = 47,5^\circ$ und $\psi_{k2} = 49,5^\circ$. Ist der Abstand d_{12} unter den Kettenpaaren maximal, so erhält man $\psi_{k3} = 47^\circ$ und $\psi_{k4} = 53^\circ$.

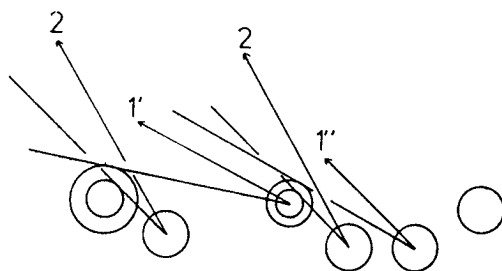
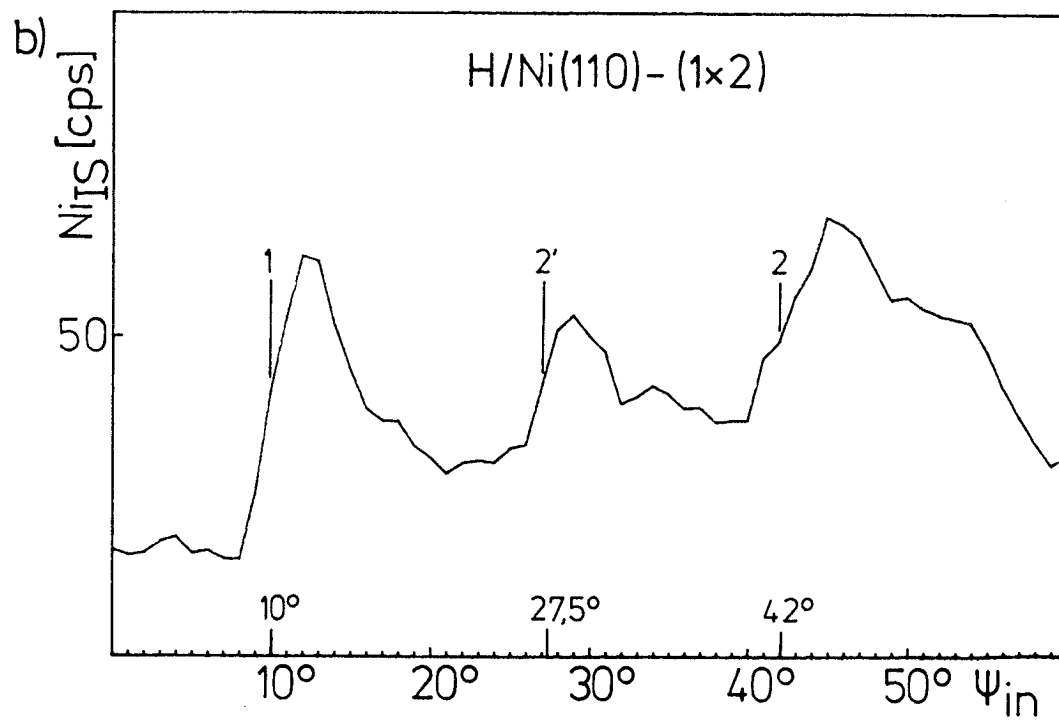
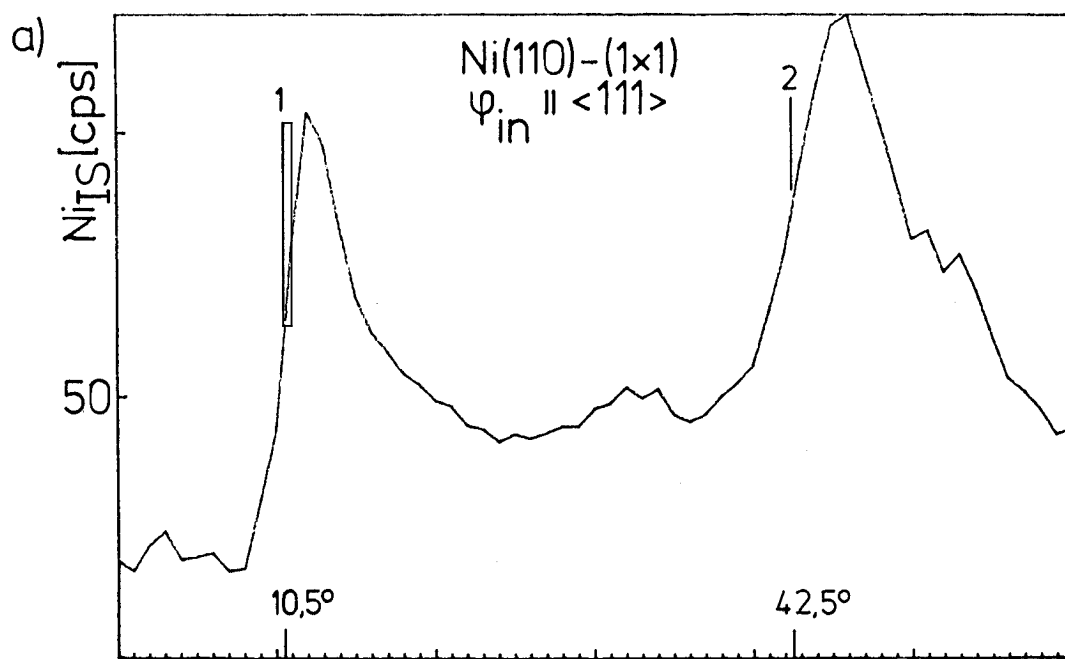
4. $\langle 111 \rangle$

a) (1x1)-Phase (Abb. 5.13a)

Peak (1) entsteht durch Fokussierung der einfallenden Ionen von den Atomen der 1. Lage auf die Nachbaratome der 1. Lage in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Für Peak (2) werden die Ionen auf die Nachbaratome der 2. Lage in $\langle 112 \rangle$ -Richtung fokussiert. Da die Ionen hier auch in $\langle 112 \rangle$ -Richtung fokussiert werden, ist die

Abb. 5.12: Intensitätsverteilung der elastisch rückgestreuten Teilchen in $\langle 112 \rangle - 7^\circ$ -Richtung.





Komponente des Schattenkegels senkrecht zur Streuebene entsprechend kleiner, wodurch die Verschiebung von Peak (2) um 7° gegenüber Peak (2) in Abb. 5.12a erklärt werden kann.

b. (1x2)-Phase (Abb. 5.13b)

Peak (2) kann mit der Fokussierung der einfallenden Ionen durch die Atome der 1. Lage auf die Atome der 2. Lage in $\langle 111 \rangle - 10^\circ$ -Richtung erklärt werden. Auch hier haben wir keine Verbreiterung von Peak (3) durch das Buckling.

Die Parameter unseres Modells wurden folgendermaßen bestimmt:

BU: Durch Messung entlang $\langle 001 \rangle$. Der Intensitätsanstieg für $\psi_k = 12^\circ$ bestimmt BU.

d_{12} : Durch Messung entlang $\langle 112 \rangle$. $\psi_k \sim 46^\circ$ des verbreiterten Peaks von der 2. Lage bestimmt den minimalen Abstand zwischen 1. und 2. Lage.

LV: Durch die Messung, daß die $\langle 112 \rangle - 7^\circ$ die Richtung ist, bei der 2 Atomabstände in der 1. Lage auftreten.

Lage des Bucklings: Durch Messung entlang $\langle 112 \rangle$. Da der Peak (1) sich nicht ändert, findet das Buckling in der 2. Lage statt.

Richtung des Bucklings: Messung entlang $\langle 112 \rangle - 7^\circ$ und $\langle 111 \rangle$. Weil der Peak von der 2. Lage trotz Buckling nicht verbreitert ist, ist der kleinere Abstand $d_{12}^{\min}$ unter den Kettenpaaren. Die Richtung des Bucklings wurde aus der Peakbreite für die verschiedenen Richtungen geschlossen. Die Messungen wurden alle mehrmals wiederholt.

Alle gemessenen und gerechneten kritischen Winkel für die reine und die rekonstruierte Fläche sind in Tabelle 5.2 eingetragen. Abb. 5.15 zeigt den

Tabelle 5.2: Gemessene und gerechnete Winkel ψ_k für die an Nickel-Atomen rückgestreuten Neon-Teilchen.

Für die (1x1)-Phase wurde die Relaxation von $-0,1 \text{ \AA}$ berücksichtigt. Für die (1x2)-Phase wurden die Werte $LV = 0,1 \text{ \AA}$, $d_{12} = 1,225 \text{ \AA}$, $BU = 0,125 \text{ \AA}$ genommen.

	(1x1)		(1x2)	
	ψ_k^{gem}	ψ_k^{th}	ψ_k^{gem}	ψ_k^{th}
<110>	20,5°	21°	20,5°	21°
<001>	16° (28°)	16° (28°)	12°, 20° 16° 26°	12°, 20° 15,6°, 16,9° 27°, 31°
<112>	14° 49°	14° 49°	13,5° 46°	13,5° 47,5°, 51°
<112> -7°	12° 47°	13° 48°	8,5° 14° 47°	7,5° 14° 47,5°, 49,5°
<111>	10,5° 42,5°	10,5° 43°	10° 27,5° 42°	10° 28,5° 41,5°, 42°

Vergleich zwischen experimentellen und gerechneten Schattenkegel mit $C = 0.65$. Auch hier sind wie bei Palladium die Werte des experimentellen Schattenkegels bei langen Atomketten wegen der Kleinwinkelstreuung an den Oberflächenatomen der Nachbarketten größer.

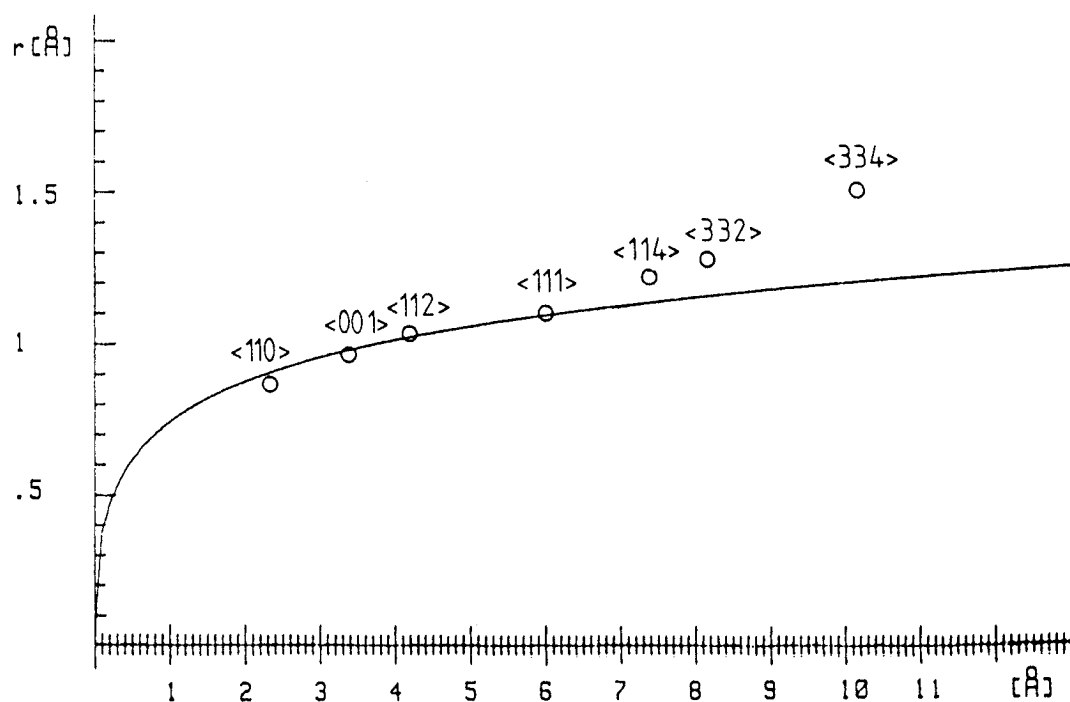


Abb. 5.14: Vergleich des nach Oen berechneten Schattenkegels ($C = 0,65$) mit den experimentell bestimmten Werten.

Für H/Ni(110)-(1x2) haben Kleinle et al. /16/ die I-V-Kurven ihrer LEED-Messungen mit den für verschiedene Oberflächenstrukturen gerechneten verglichen. Auch sie kommen zu dem Schluß, daß die Atome der ersten Lage nach dem Pairing-Row-Modell rekonstruieren und daß es in der zweiten Lage ein Buckling gibt. Jedoch ist bei ihnen die Größe des Bucklings doppelt so groß und vor allem die Richtung des Bucklings entgegengesetzt. Das Problem bei den bisherigen gerechneten I-V-Kurven ist, daß die absolute Intensität aus ungeklärten Gründen mit der absoluten Intensität der experimentellen Kurven nicht in Übereinstimmung gebracht werden kann. Es können also nur Intensitätsänderungen verglichen werden. Bei den Rechnungen von Kleinle et al. wurde außerdem der Intensitätsbeitrag vom Wasserstoff nicht berücksichtigt. Die LEED-Messungen von Christmann et al. /15/ auf der mit 1 Monolage Wasserstoff bedeckten Oberfläche zeigen, daß die Zusatzspots vom Wasserstoff ungefähr 10% der Intensität der (1x1)-Spots haben, die von den Nickel- und von den

Wasserstoffatomen herführen. Die rekonstruierte Fläche hat jedoch eine Wasserstoffbedeckung von 1,5 Monolagen. Deshalb muß zu der gerechneten I-V-Kurven die I-V-Kurve des Wasserstoffs, die ungefähr 17% dieser Intensität hat, hinzuaddiert werden muß. Deshalb wird als nächstes der Beitrag der Wasserstoffatome zu den I-V-Kurven bestimmt /137/, um die Struktur der wasserstoffinduzierten Rekonstruktion zu bestimmen und mit den Ergebnissen von NICISS zu vergleichen. Die Schwingungen der Wasserstoffatome auf den Nickelatomen wurde mit EELS untersucht /138/. Gitterdynamische Rechnungen dazu können vielleicht eine Aussage über die Richtung des Bucklings liefern.

Wenn man annimmt, daß der kleinste mögliche Abstand zwischen zwei Oberflächenatomen der Abstand der nächsten Nachbarn ist und die Oberflächenkorruption möglichst klein sein soll, dann kommt man zu dem Schluß, daß der Abstand d_{12} unter den Kettenpaaren maximal ist. Das spricht für das Rekonstruktionsmodell aus den LEED-Rechnungen.

5.3 Cu(110)

Die Kupfer-Oberfläche wurde durch wiederholte Sputter- Ausheilen-Zyklen präpariert. Anschließend sah man mit He-ISS keine Verunreinigungen mehr und mit LEED ein scharfes (1x1)-Beugungsbild.

Rieder und Stocker /31/ haben aus ihren Messungen mit LEED und TEAS geschlossen, daß die Cu(110)-Fläche bei Begasung mit atomarem Wasserstoff bei $T = 300 \text{ K}$ in der zweiten Lage rekonstruiert. Zur Bestimmung dieser Rekonstruktion haben auch wir die Oberfläche bei $T = 300 \text{ K}$ mit Wasserstoff begast. Dabei glühte in einem Abstand vom 3 cm vor der Probe ein Filament zur Dissoziation des Wasserstoffs. Nach der Begasung wurde die Probe auf $T = 150 \text{ K}$ abgekühlt, um für die Messungen die gleichen Bedingungen wie für die Messungen an Nickel und Palladium zu haben. Als Maß für die Begasung wurde der H_2 -Druck mal der Begasungszeit genommen. Da die Dissoziationsrate unbekannt ist, ist dieses Maß nur relativ und nur zum Vergleich der hier aufgeführten Messungen geeignet.

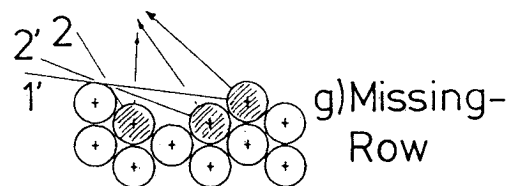
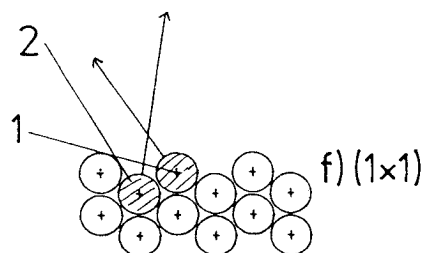
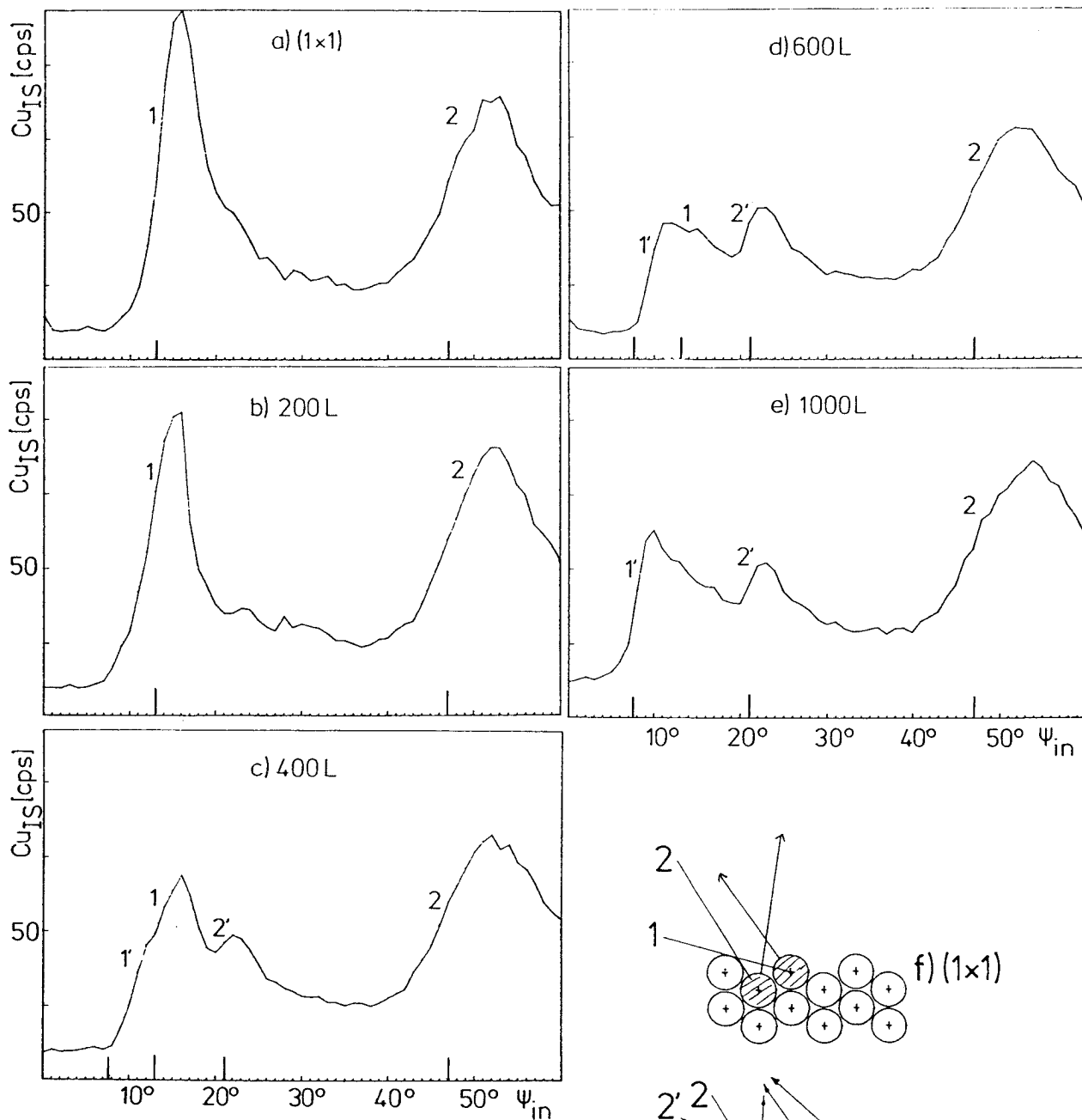
Wie in den beiden vorigen Abschnitten gezeigt, entsteht Peak (1) in den Winkelverteilungen der elastisch gestreuten Teilchen in $\langle 112 \rangle$ - (Abb. 5.5, 5.11) und $\langle 111 \rangle$ -Richtung (Abb. 5.12) ausschließlich durch Streuung der einfallenden Ionen an den Atomen der ersten Lage. Eine Rekonstruktion der zweiten Lage beeinflusst diesen Peak nicht.

Abb. 5.15 zeigt die gemessenen Winkelverteilungen für verschiedene Wasserstoffbegasungen in $\langle 112 \rangle$ - und Abb. 5.16 die in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Man sieht, daß mit zunehmender Wasserstoffbegasung Peak(1) kleiner wird und gleichzeitig ein neuer Peak(1') bei kleineren Einfallswinkeln wächst. Bei einer Wasserstoffbegasung von 1000 L ist schließlich Peak(1) ganz verschwunden. Es

Abb. 5.15: Intensitätsverteilung der elastisch rückgestreuten Teilchen in $\langle 112 \rangle$ -Richtung;

- a) auf der sauberen Fläche
- b) auf der mit 200L Wasserstoff begasten Fläche
- c) auf der mit 400L Wasserstoff begasten Fläche
- d) auf der mit 600L Wasserstoff begasten Fläche
- e) auf der mit 1000L Wasserstoff begasten Fläche
- f) Schema der Streugeometrie der sauberen Fläche
- g) Schema der Streugeometrie der nach dem Missing-Row-Modell rekonstruierten Fläche

$\text{Cu}(110); \psi_{\text{in}} \parallel \langle 112 \rangle$



- Abb. 5.16: Intensitätsverteilung der elastisch rückgestreuten Teilchen in $\langle 111 \rangle$ -Richtung;
- a) auf der sauberen Fläche
 - b) auf der mit 200L Wasserstoff begasten Fläche
 - c) auf der mit 400L Wasserstoff begasten Fläche
 - d) auf der mit 600L Wasserstoff begasten Fläche
 - e) auf der mit 1000L Wasserstoff begasten Fläche
 - f) Schema der Streugeometrie der sauberen Fläche
 - g) Schema der Streugeometrie der nach dem Missing-Row-Modell rekonstruierten Fläche

$\text{Cu}(110); \psi_{in} \parallel \langle 111 \rangle$

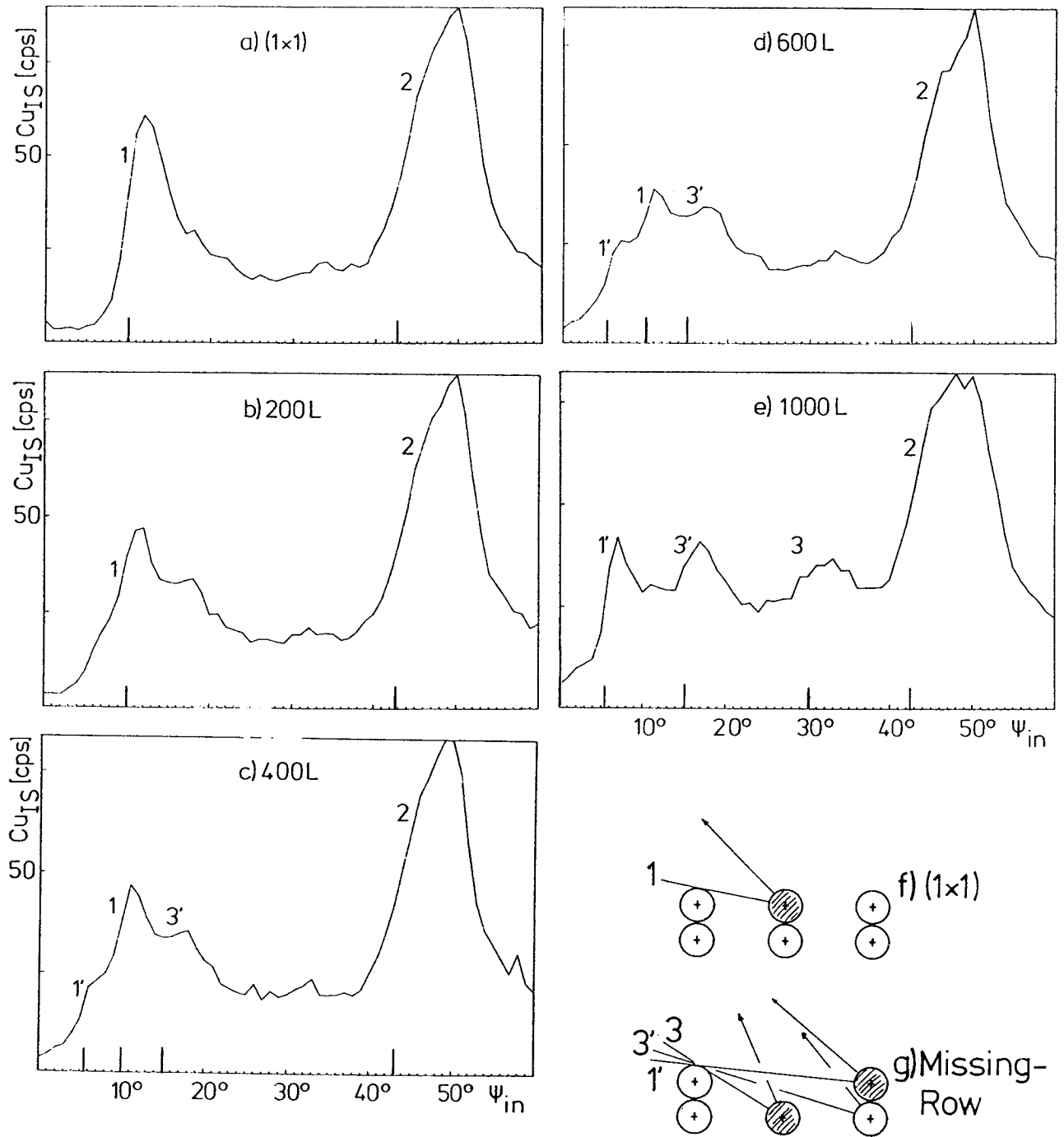


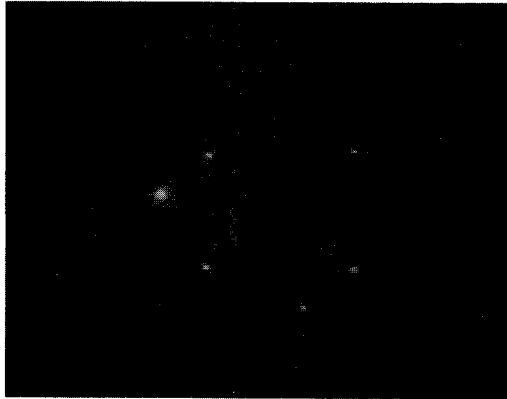
Tabelle 5.3: Gemessene und gerechnete Winkel ψ_k für die an den Kupferatomen rückgestreuten Neonteilchen für die nichtrekonstruierte und die rekonstruierte Fläche. Dabei wurde eine Relaxation von -0,15 Å und für die (1x2)-Phase das Missing-Row-Modell angenommen.

	(1x1)		(1x2)	
	ψ_k^{gem}	ψ_k^{th}	ψ_k^{gem}	ψ_k^{gem}
<110>	20°	20°	20°	20°
<001>	15,5°	15,5°	8,5°	8,5°
			15,5°	15,5°
			28°	28°
			49°	48°
<112>	13°	13°	7,5°	7,5°
	47°	47°	21°	21°
			47°	
<111>	10°	10°	5,5°	5,5°
	44°	43°	15°	16,5°
			30°	31°
			42,5°	43°

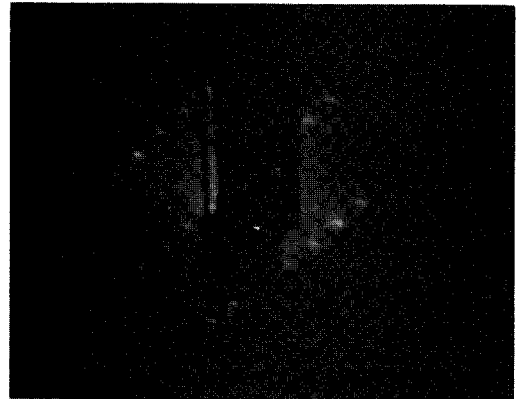
Abb. 5.17: LEED-Bilder (E=200 eV)

- a) der sauberen Fläche
- b) der mit 200L Wasserstoff begasten Fläche
- c) der mit 400L Wasserstoff begasten Fläche
- d) der mit 600L Wasserstoff begasten Fläche
- e) der mit 1000L Wasserstoff begasten Fläche

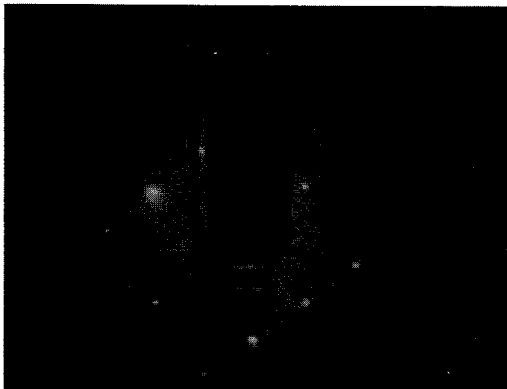
a) (1×1)



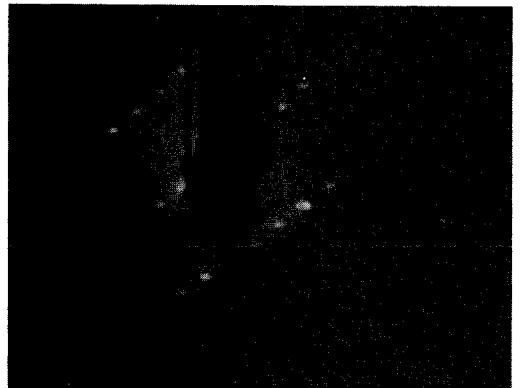
d) 600 L



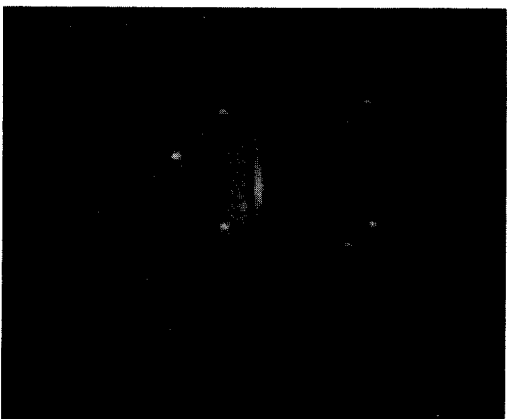
b) 200



e) 1000 L



c) 400 L



hat sich also eine Oberflächenstruktur gebildet, bei der der Abstand der Atome entlang dieser Richtungen größer geworden ist. Aus ψ_k läßt sich der neue Abstand bestimmen. Er entspricht genau dem des Missing-Row-Modells. Abb. 5.15g und 5.16g zeigen, daß auch die anderen Peaks, die in den Winkelverteilungen zusätzlich auftreten, vom Missing-Row-Modell gefordert werden. Zusätzlich wurde auch die Winkelverteilung entlang der $\langle 110 \rangle$ - und der $\langle 001 \rangle$ -Richtung gemessen. In Tabelle 5.3 sind alle gerechneten und die nach einer Wasserstoffbegasung von 1000 L gemessenen kritischen Winkel eingetragen. Dabei wurde eine Relaxation von $-0,15 \text{ \AA}$ angenommen. Man sieht, daß die gemessenen und die für das Missing-Row-Modell gerechneten kritischen Winkel alle gut übereinstimmen. Die Winkelverteilungen für 1000 L haben auch die gleiche Kurvenform wie die der reinen Pt(110)-Fläche /116, 140/. Damit haben wir gezeigt, daß die Cu(110)-Fläche bei einer Wasserstoffbegasung von 1000 L nach dem Missing-Row-Modell rekonstruiert.

Vor und nach jeder NICISS-Messung wurden LEED-Aufnahmen gemacht. Die Aufnahmen vor und jeweils nach der Messung waren dabei gleich. Abb. 5.17 zeigt die Aufnahmen, die vor den Messungen in $\langle 112 \rangle$ -Richtung gemacht wurden. Man sieht, daß auf allen Aufnahmen die geradzahligen Reflexe gleich hell und scharf bleiben. Dagegen werden die halbzahligen Reflexe mit zunehmender Wasserstoffbegasung immer heller, wobei sie auf allen Bildern scharf sind. Der gleiche Effekt wurde von Penka et al. /45/ auf Ni(110) und von Cattania et al. /23/ auf Pd(110) gemessen. Sie schlossen daraus, daß die Oberfläche in rekonstruierte und nichtrekonstruierte Domänen aufgeteilt ist. Die NICISS-Messungen bestätigen diese Auffassung auch für Cu(110). Die Winkelverteilungen bei 200 L, 400 L und 600 L lassen sich erklären als eine Überlagerung von Winkelverteilungen von rekonstruierten und nichtrekonstruierten Domänen.

Abb. 5.18 zeigt den gerechneten Schattenkegel mit $C = 0,61$ und die experimentellen Werte. Es wurden die Werte genommen, die durch die Streuung der einfallenden Ionen an den Atomen der ersten Lage der nichtrekonstruierten und der vollständig rekonstruierten Fläche bestimmt wurden. Da beim Missing-Row-Modell die Atomabstände feststehen, kann man die Werte der rekonstruierten Fläche mit zum Vergleich heranziehen. Im Gegensatz zu den Schattenkegeln im Abb. 5.6 und 5.14 stimmen hier die Werte des experimentellen und des gerechneten Schattenkegels auch für große Atomabstände überein. Die Ketten der

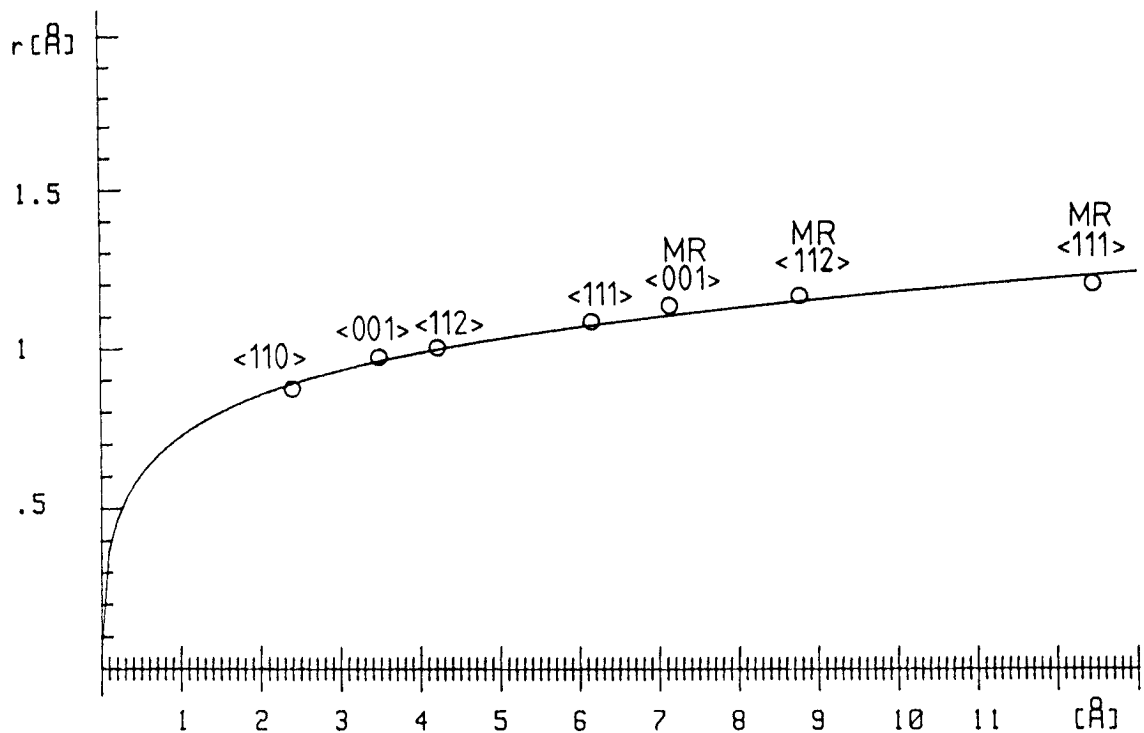


Abb. 5.18: Vergleich des nach Oen berechneten Schattenkegels ($C = 0,61$ mit den experimentellen Werten ($E_0 = 3000 \text{ eV}$)

<001>-, <112>- und <111>-Richtung liegen weit auseinander, ihre Atome haben aber beim Missing-Row-Modell einen großen Abstand voneinander. Dadurch werden hier die experimentellen Werte nicht durch Kleinwinkelstreuung verfälscht. Abb. 5.18 zeigt also, daß der universelle Ausdruck, den Oen /137/ für den Schattenkegel bestimmt hat, in einem weiten Bereich gültig ist. Gleichzeitig sieht man sehr deutlich, wie gut sich die wasserstoffinduzierte Rekonstruktion auf Cu (110) mit dem Missing-Row-Modell beschreiben läßt.

Die NICISS-Messungen stehen aber im krassen Widerspruch zu den Schlüssen, die Rieder und Stocker aus ihren Messungen bei kleineren Begasungen gezogen haben. Um diesen Widerspruch aufzuklären haben wir die Oberfläche bei $T = 300 \text{ K}$ mit 400 L Wasserstoff begast. Wir sahen wieder im LEED-Bild eine (1×2) -Struktur (Abb. 5.19a). Anschließend haben wir 6 Minuten gewartet, wobei die Oberflächentemperatur bei $T = 300 \text{ K}$ konstant blieb. Im LEED-Bild sahen wir dann eine scharfe (1×1) -Struktur (Abb. 5.19b). Abb. 5.20a zeigt die Flugzeitspektren der rückgestreuten Teilchen, die anschließend aufgenommen wurden. Zum Vergleich sind in Abb. 5.20b die NICISS-Kurven der sau-

a)



b)

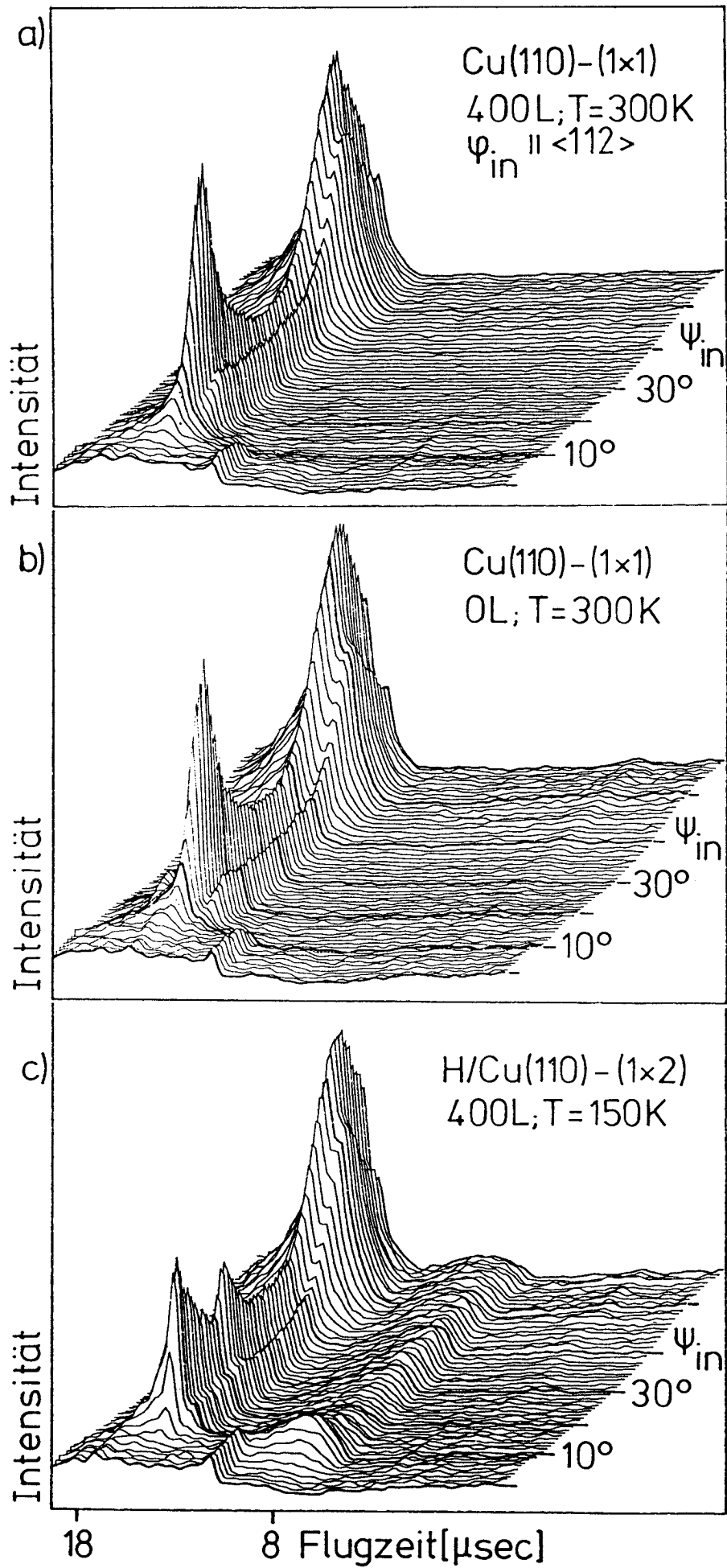


Abb. 5.19: LEED-Bilder

- a) der mit 400 L begasten Fläche
- b) nach 6 Minuten bei $T = 300\text{ K}$

Abb. 5.20: Flugzeitspektren

- a) der mit 400 L begasten Fläche bei $T = 300 \text{ K}$
- b) der sauberen Fläche bei $T = 300 \text{ K}$
- c) der mit 400 L begasten Fläche bei $T = 150 \text{ K}$



beren Fläche und in Abb. 5.20c die der bei Zimmertemperatur mit 400 L begasten Fläche, die anschließend auf 150 K abgekühlt wurde, dargestellt. In Abb. 5.20c sieht man bei Flugzeiten von 8 $\mu\text{sec.}$, wie in den entsprechenden Kurven der Nickelfläche, die rückgestreuten Wasserstoffatome. Diese Messungen zeigen, daß der Wasserstoff bei Zimmertemperatur nach 6 Minuten sich nicht mehr auf der Oberfläche befindet und die Oberfläche nicht mehr rekonstruiert ist. Bei einer Begasung von 1000 L findet dieser Phasenübergang nach ungefähr 15 Minuten statt. Bei Zimmertemperatur desorbiert somit der Wasserstoff und die Oberfläche bekommt wieder ihre ursprüngliche Struktur. Rieder und Stocker haben vermutlich ihre LEED-Messungen auf der rekonstruierten Fläche und ihre TEAS-Messungen auf der nichtrekonstruierten Fläche durchgeführt.

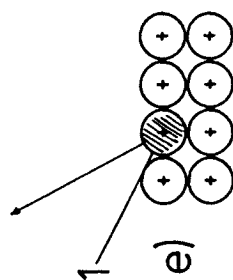
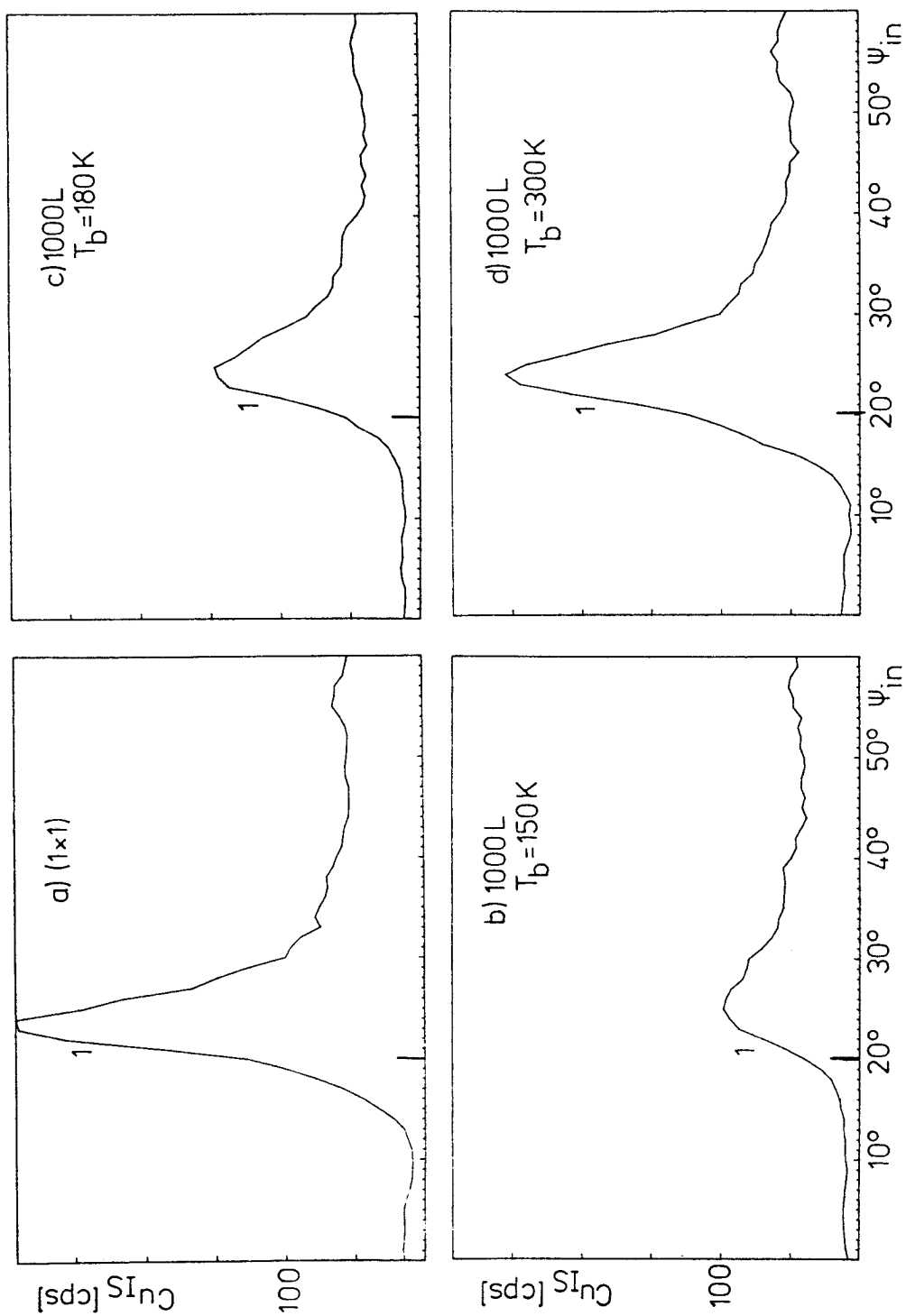
Rieder und Stocker /31/ haben außerdem die Oberfläche bei $T_b = 100 \text{ K}$ mit Wasserstoff begast und mit LEED die (1×1) -Struktur gesehen. Bei Erhitzen der Oberfläche auf 220 K sahen sie im LEED die (1×2) -Struktur. Sie schlossen daraus, daß für die Rekonstruktion eine thermische Aktivierung benötigt wird.

Abb. 5.21 zeigt die Winkelverteilungen der an der reinen und an der mit 1000 L Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen begasten Oberfläche gestreuten Ionen und Neutralteilchen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung. In allen Fällen wurde bei $T = 150 \text{ K}$ gemessen. Wie erwartet sind die Kurven von der nichtrekonstruierten, Abb. 5.21a und von der vollständig rekonstruierten Fläche, Abb. 5.21d, sehr ähnlich. Bei der (1×2) -Rekonstruktion bleibt der Atomabstand in $\langle 110 \rangle$ unverändert. Die Intensität von Peak(1) ist in $\langle 110 \rangle$ ungefähr doppelt so groß wie in $\langle 112 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$, weil hier erste und zweite Lage parallel zueinander liegen und zur Intensität von Peak(1) beitragen.

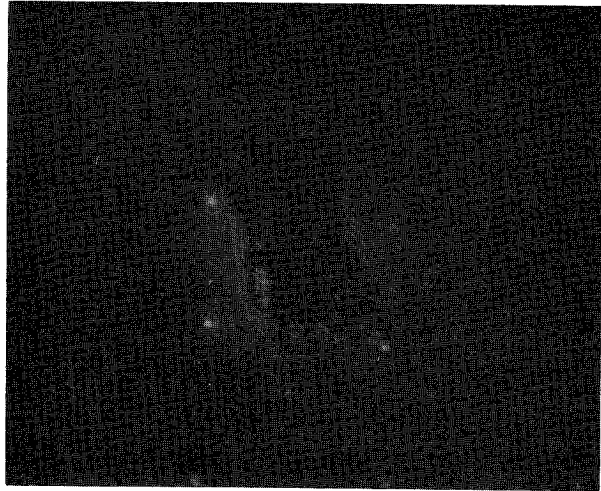
Abb. 5.21: Intensitätsverteilung der elastisch rückgestreuten Teilchen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung auf der sauberen und auf der bei verschiedenen Temperaturen T_b mit 1000L Wasserstoff begasten Oberfläche;

- a) auf der sauberen Fläche
- b) auf der bei $T_b = 150 \text{ K}$ begasten Fläche
- c) auf der bei $T_b = 180 \text{ K}$ begasten Fläche
- d) auf der bei $T_b = 300 \text{ K}$ begasten Fläche
- e) Schema der Streugeometrie der sauberen und der nach dem Missing-Row-Modell rekonstruierten Fläche

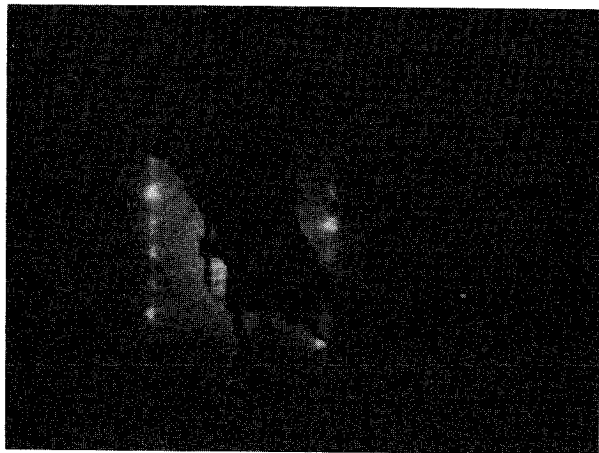
$\text{Cu}(110); \varphi_{\text{in}} \parallel <110>$



a) 1000 L
 $T_b = 150 \text{ K}$



b) 1000 L
 $T_b = 180 \text{ K}$



c) 1000 L
 $T_b = 300 \text{ K}$

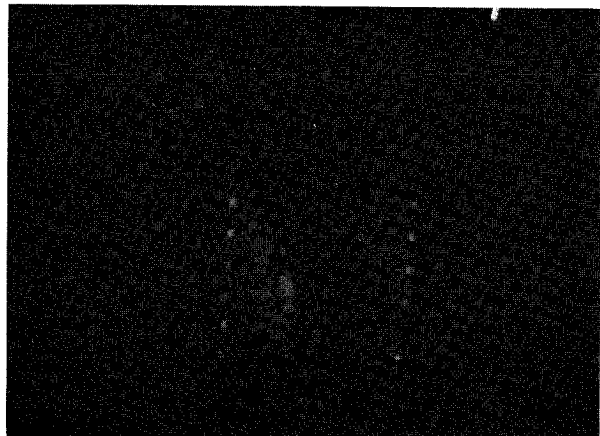


Abb. 5.22: LEED-Bilder ($E = 200 \text{ eV}$) der bei verschiedenen Temperaturen T_b mit 1000 L Wasserstoff begasten Oberfläche;
a) der bei $T_b = 150 \text{ K}$ begasten Fläche
b) der bei $T_b = 180 \text{ K}$ begasten Fläche
c) der bei $T_b = 300 \text{ K}$ begasten Fläche

Abb. 5.23: Intensitätsverteilung der elastisch rückgestreuten Teilchen in $\langle 001 \rangle$ -Richtung auf der sauberen und auf der bei verschiedenen Temperaturen T_b mit 1000L Wasserstoff begasten Oberfläche;

- a) auf der sauberen Fläche
- b) auf der bei $T_b = 150$ K begasten Fläche
- c) auf der bei $T_b = 170$ K begasten Fläche
- d) auf der bei $T_b = 300$ K begasten Fläche
- e) Schema der Streugeometrie der sauberen Fläche
- f) Schema der Streugeometrie der nach dem Missing-Row-Modell rekonstruierten Fläche

$\text{Cu}(110); \varphi_{in} \parallel <001>$

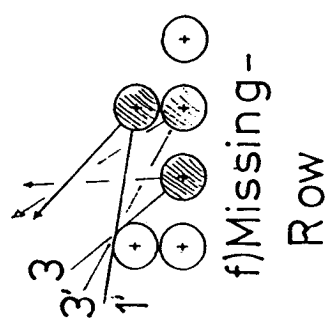
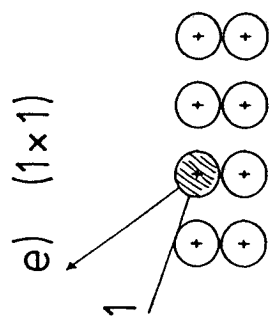
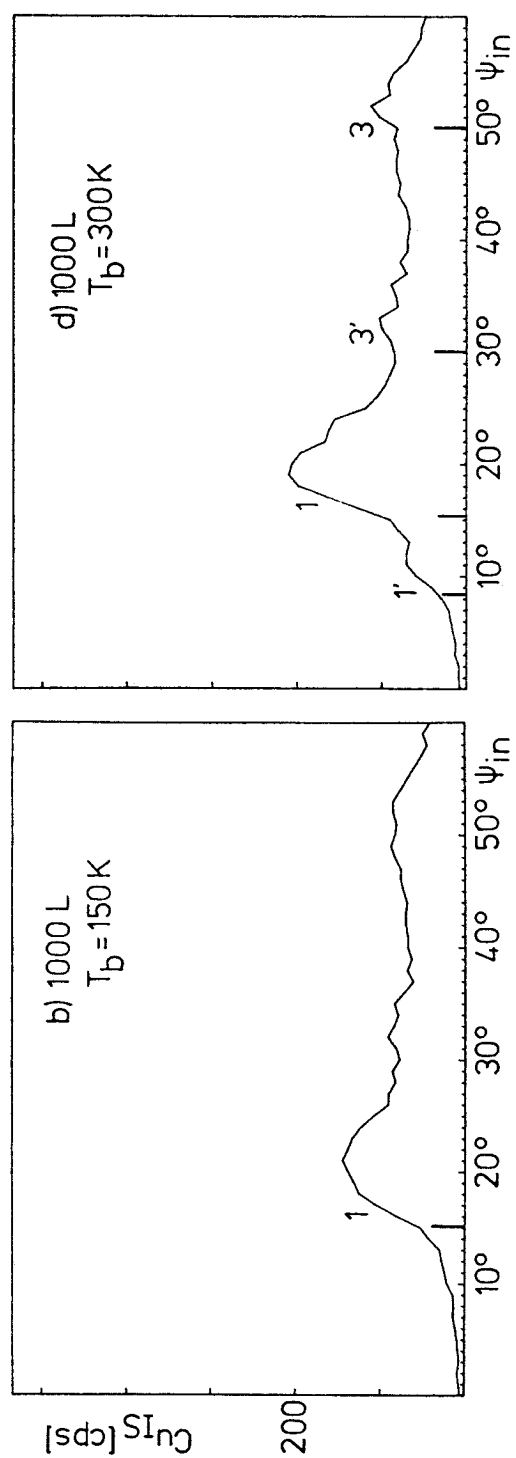
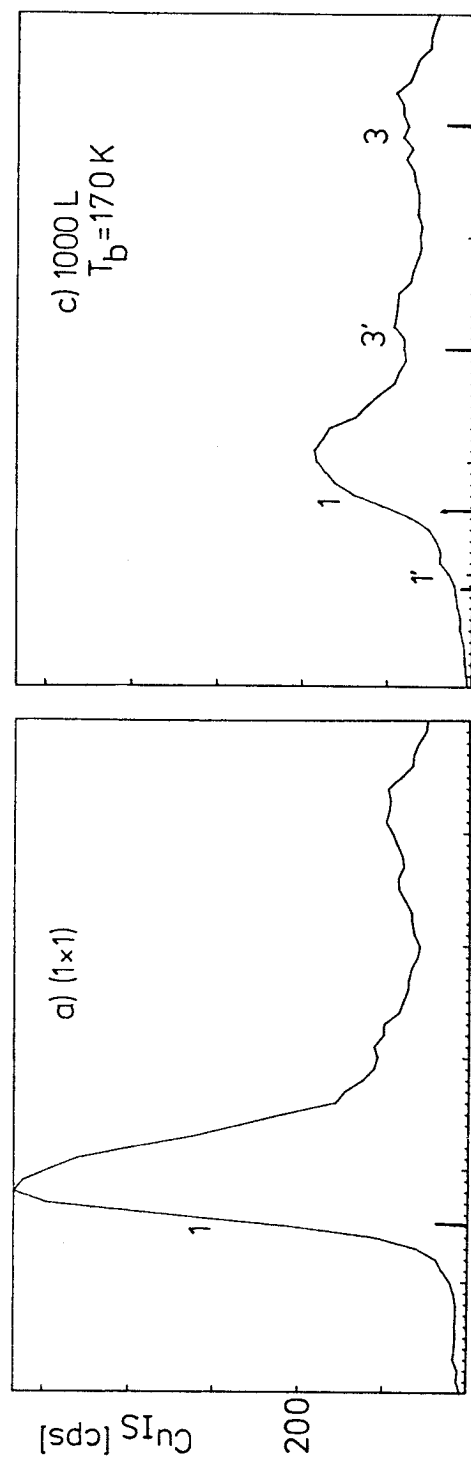


Abb. 5.22 zeigt die LEED-Bilder der wasserstoffbedeckten Fläche, die vor den NICISS-Messungen aufgenommen wurden. Auf den Abb. 5.22a und 5.22b sieht man deutlich, daß die Oberfläche bei der Wasserstoffbegasung bei $T_b = 150$ K und $T_b = 180$ K ungeordnet ist. Während man bei $T_b = 150$ K nur eine Spotverbreiterung sieht, zeigt das LEED-Bild bei $T_b = 180$ K Streifen in $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Das deutet darauf hin, daß die Oberfläche besonders in $\langle 001 \rangle$ -Richtung ungeordnet ist. Auch die verkleinerte Intensität von Peak(1) der entsprechenden Winkelverteilungen von Abb. 5.22 deutet auf Unordnung auf der Probe hin, die den Fokussierungseffekt stark reduziert.

Abb. 5.23 zeigt die Winkelverteilung der an der sauberen und an der mit 1000 L Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen begasten Oberfläche gestreuten Ionen und Neutralteilchen in $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Auch hier wurde immer bei $T = 150$ K gemessen. Auch hier liegen erste und zweite Lage parallel zueinander und tragen bei der nichtrekonstruierten Fläche, Abb. 5.23a, zur Intensität von Peak(1) bei. Die Atome der ersten Lage bilden genau über den Atomen der zweiten Lage schmale Kanäle. Dadurch werden die Atome seitlich fokussiert. Durch diesen zusätzlichen Fokussierungseffekt ist Peak(1) der $\langle 001 \rangle$ ungefähr doppelt so groß wie in $\langle 110 \rangle$. Die Winkelverteilung der vollständig rekonstruierten Fläche besteht aus der Winkelverteilung der rekonstruierten ersten Lage und der der nichtrekonstruierten zweiten Lage. Bei den Meßkurven der bei tiefen Temperaturen begasten Fläche sieht man bei kleinen Winkeln deutlich, daß die Oberfläche ungeordnet ist. Abb. 5.23b ist fast identisch mit der Kurve einer bei $T = 220$ K gesputterten Fläche (Abb 5.24).

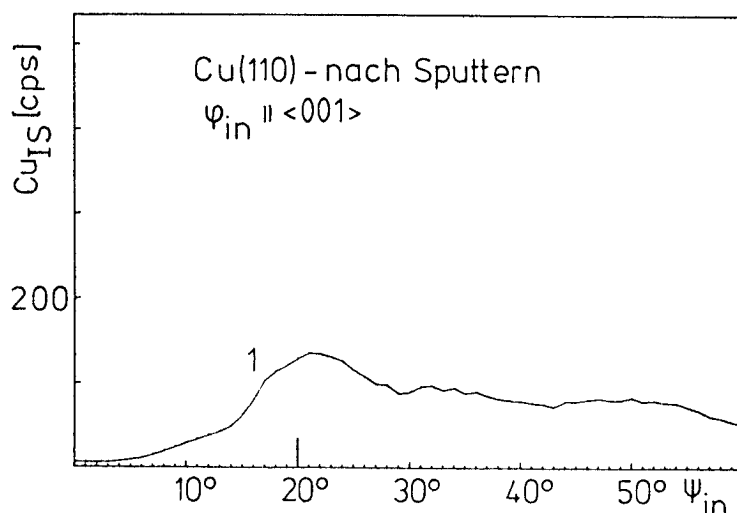


Abb. 5.24: Intensitätsverteilung der bei $T = 220$ K gesputterten Fläche

Wir haben auch Messungen mit Neon-Ionen einer Primärenergie von 1,6 keV und 5 keV durchgeführt. Abb. 5.25a zeigt die Winkelverteilung der nichtrekonstruierten und Abb. 5.25b der vollständig rekonstruierten Fläche. Die Winkelverteilung von der nichtrekonstruierten Fläche ist fast gleich mit der entsprechenden Winkelverteilung der Palladiumoberfläche, Abb. 5.3b, die mit Neon-Ionen einer Primärenergie von 2 keV durchgeführt wurde. Auch hier ist der Schattenkegel so groß, daß die einfallenden Ionen von den Atomen der ersten Lage auf die der zweiten Lage in $\langle 1\bar{1}2 \rangle$ - und $\langle 1\bar{1}\bar{2} \rangle$ -Richtung fokussiert werden. Dadurch kann Peak(2) erklärt werden.

Bei der Winkelverteilung, Abb. 5.25c mit 5 keV-Neon-Ionen sind Schattenkegel und "blocking-cone" so klein, daß die von der dritten Lage rückgestreuten Teilchen den Detektor erreichen und Peak(3) sichtbar wird. Abb. 5.25d zeigt die Winkelverteilung der vollständig rekonstruierten Fläche.

Abb. 5.26 zeigt die gemessenen und mit $C = 0,61$ gerechneten Schattenkegel für 1,6 keV und für 5 keV.

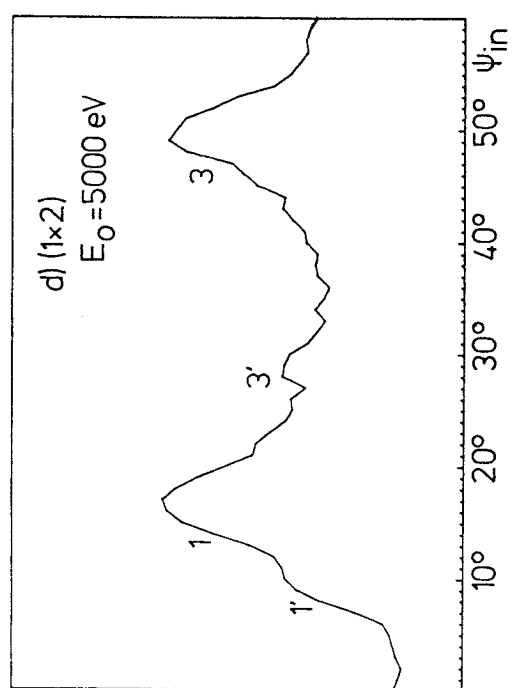
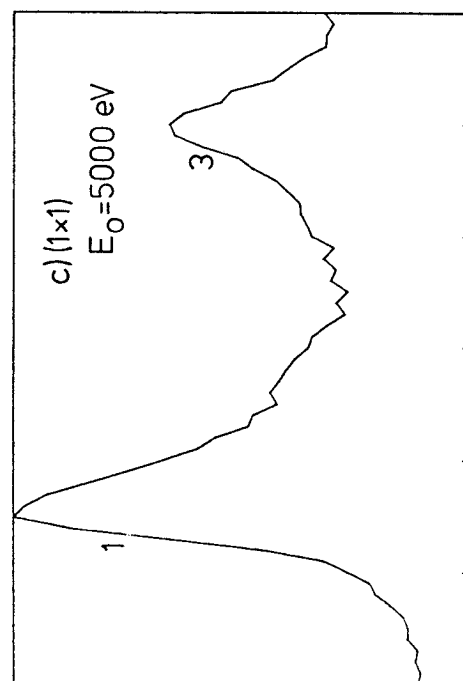
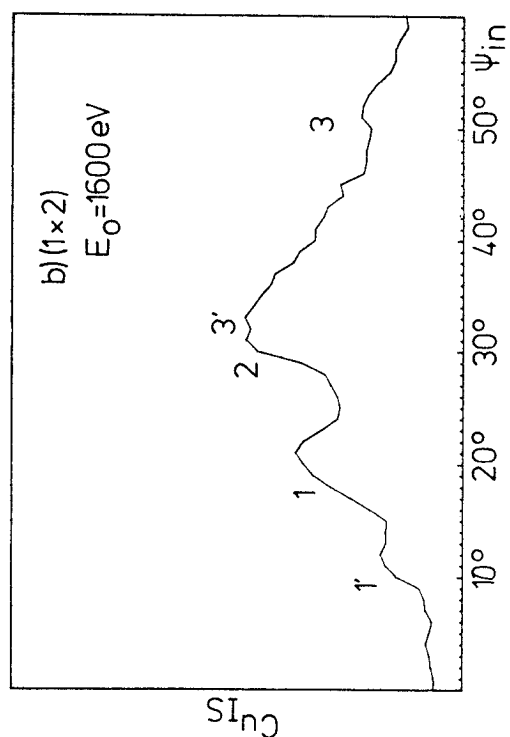
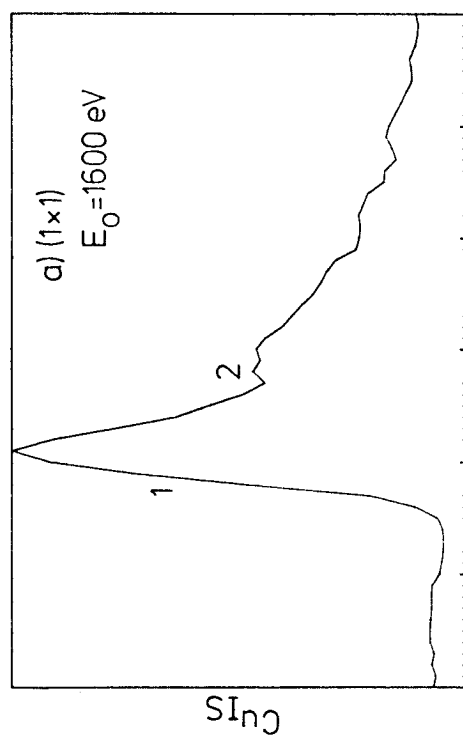
Zusammenfassend sind wir durch die Messungen auf Cu(110) zu folgenden Ergebnissen gekommen:

- 1) Bei Begasung der Oberfläche mit 1000 L Wasserstoff bei $T_b = 300$ K und anschließendem Abkühlen auf $T = 150$ K bildet sich eine (1x2)-Rekonstruktion nach dem Missing-Row-Modell.
- 2) Bei Begasungen zwischen 100 L und 1000 L hat man rekonstruierte und nichtrekonstruierte Domänen auf der Oberfläche.
- 3) Kühlt man die Oberfläche nach der Wasserstoffbegasung nicht ab, sondern beläßt die Oberflächentemperatur bei $T = 300$ K, desorbiert der Wasserstoff nach 15 Minuten und die Rekonstruktion wird vollständig aufgehoben.
- 4) Bei Begasung bei $T_b = 150$ K hat man Unordnung in $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Mit zunehmender Temperatur ordnet sich die Oberfläche zur Missing-Row-Struktur.
- 5) Der Schattenkegel von Neon-Ionen, die an Kupfer gestreut werden stimmt bei Primärenergien von 1,6 keV, 3 keV und 5 keV mit dem nach Oen mit $C = 0,61$ gerechneten Schattenkegel überein.

Abb. 5.25: Intensitätsverteilung der elastisch rückgestreuten Teilchen in Richtung auf der nichtrekonstruierten und der vollständig rekonstruierten Oberfläche;

- a) auf der nichtrekonstruierten Fläche ($E_0 = 1600 \text{ eV}$)
- b) auf der rekonstruierten Fläche ($E_0 = 1600 \text{ eV}$)
- c) auf der nichtrekonstruierten Fläche ($E_0 = 5000 \text{ eV}$)
- d) auf der rekonstruierten Fläche ($E_0 = 5000 \text{ eV}$)

$\text{Cu}(110); \varphi_{\text{in}} \parallel <001>$



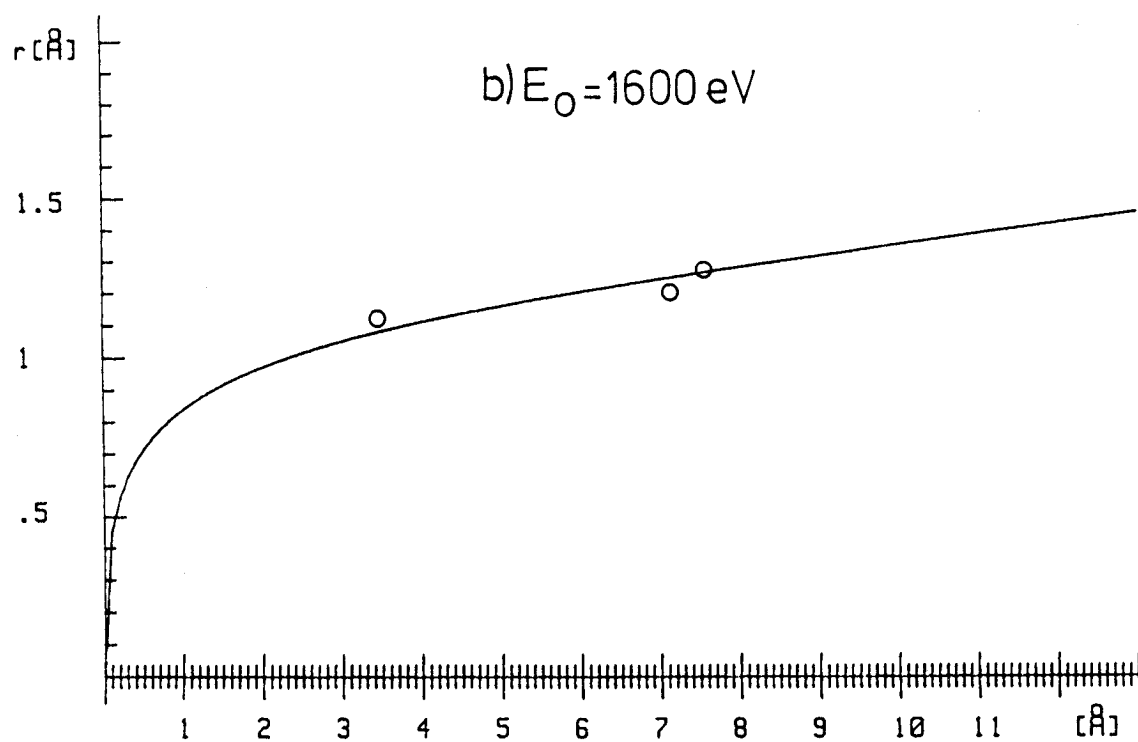
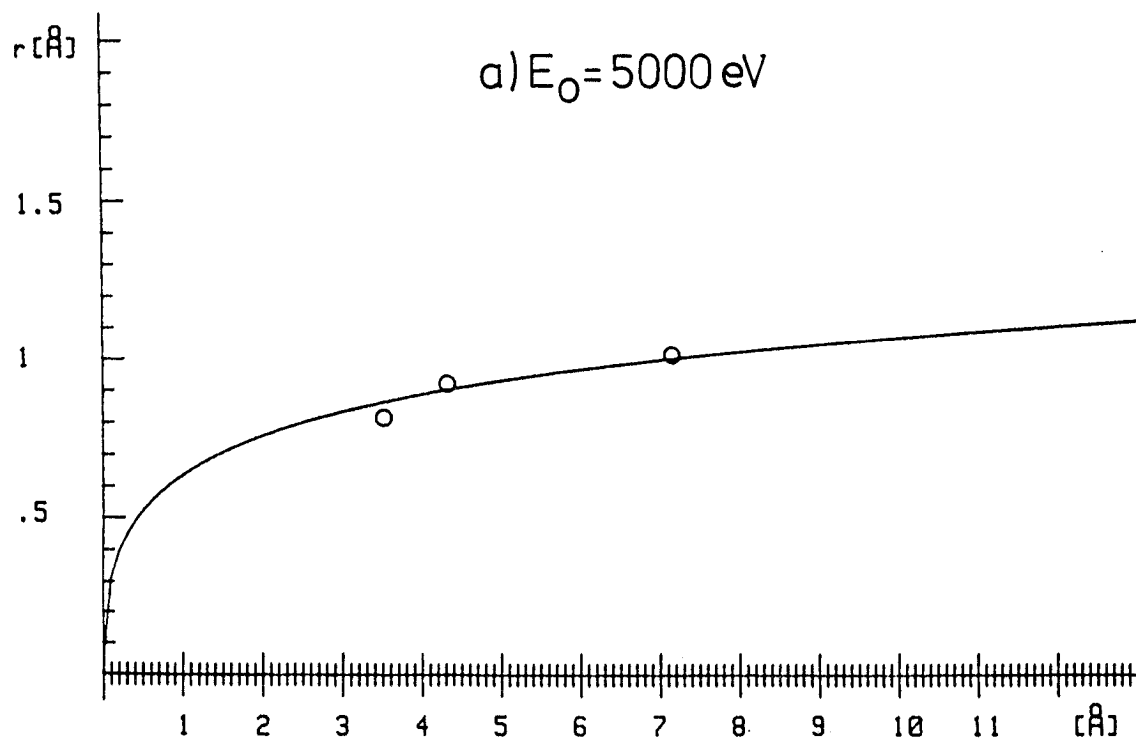


Abb. 5.26: Vergleich des nach Oen bestimmten Schattenkegels ($C = 0.61$) mit den experimentell bestimmten Werten;
a) für $E_0 = 5000 \text{ eV}$
b) für $E_0 = 1600 \text{ eV}$

6 Zusammenfassung

Die Struktur der wasserstoffinduzierten Rekonstruktionen der Pd(110)-, Ni(110)- und Cu(110)-Oberflächen konnte bestimmt werden. Mit NICISS konnten eindeutige Aussagen über die Position der Atomkerne gemacht werden, weil im realen Gitterraum gemessen wurde.

Für H/Pd(110)-(1x2) wurde das Missing-Row-Modell durch Messungen entlang $\langle 112 \rangle$ ausgeschlossen. Das Pairing-Row-Modell wurde durch Messungen entlang $\langle 001 \rangle$ bestätigt.

Für H/Ni(110)-(1x2) wurde durch die Messung in $\langle 001 \rangle$ ein Buckling der zweiten Lage festgestellt. Die Aufspaltung des ersten Peaks in $\langle 112 \rangle$ -7°-Richtung zeigt, daß die erste Lage nach dem Pairing-Row-Modell rekonstruiert ist. Die Richtung des Bucklings wurde durch Messungen entlang $\langle 112 \rangle$ -7° und $\langle 111 \rangle$ bestimmt. Weil der Peak der zweiten Lage trotz Buckling nicht verbreitert ist, sind die Atome unter den Kettenpaaren in Richtung Oberfläche verschoben.

Für H/Cu(110)-(1x2) lassen sich die Messungen in $\langle 001 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ jeweils nur mit dem Missing-Row-Modell in Einklang bringen.

Wenn man diese Ergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen anderer Gruppen vergleicht, ergibt sich folgendes Bild:

Für H/Cu(110)-(1x2) haben Rieder und Stocker /31/ die Probe bei Zimmertemperatur begast und bei 150K gemessen. Mit LEED sahen sie eine (1x2)-Struktur und mit TEAS sahen sie eine (1x1)-Struktur. Das steht im Widerspruch zu unseren Messungen. Da der Sauerstoff sehr leicht desorbiert ist nicht auszuschließen, daß die LEED-Messungen auf der (1x2)- und die TEAS-Messungen auf der (1x1)-Struktur durchgeführt wurden.

Für H/Ni(110)-(1x2) haben Kleinle et al. /16/ die I-V-Kurven ihrer LEED-Messungen mit den für verschiedene Oberflächenstrukturen gerechneten verglichen. Auch sie kommen zu dem Schluß, daß die Atome der ersten Lage nach dem Pairing-Row-Modell rekonstruieren und daß es in der zweiten Lage ein Buckling gibt. Jedoch ist bei ihnen die Größe des Bucklings doppelt so groß und vor allem die Richtung des Bucklings entgegengesetzt. Dieser Unterschied

könnte dadurch erklärt werden, daß der Intensitätsbeitrag des Wasserstoffs zu den I-V-Kurven, der ungefähr 17% beträgt, nicht berücksichtigt wurde. Deshalb soll als nächstes der Beitrag der Wasserstoffatome zu den I-V-Kurven bestimmt werden /137/, um die Struktur der wasserstoffinduzierten Rekonstruktion zu bestimmen und mit den Ergebnissen von NCISS zu vergleichen.

Für H/Pd(110)-(1x2) gibt es sonst keine quantitativen Aussagen. Die Abschätzungen aus LEED /23/ und TEAS /24/ sind mit unserem Modell kompatibel.

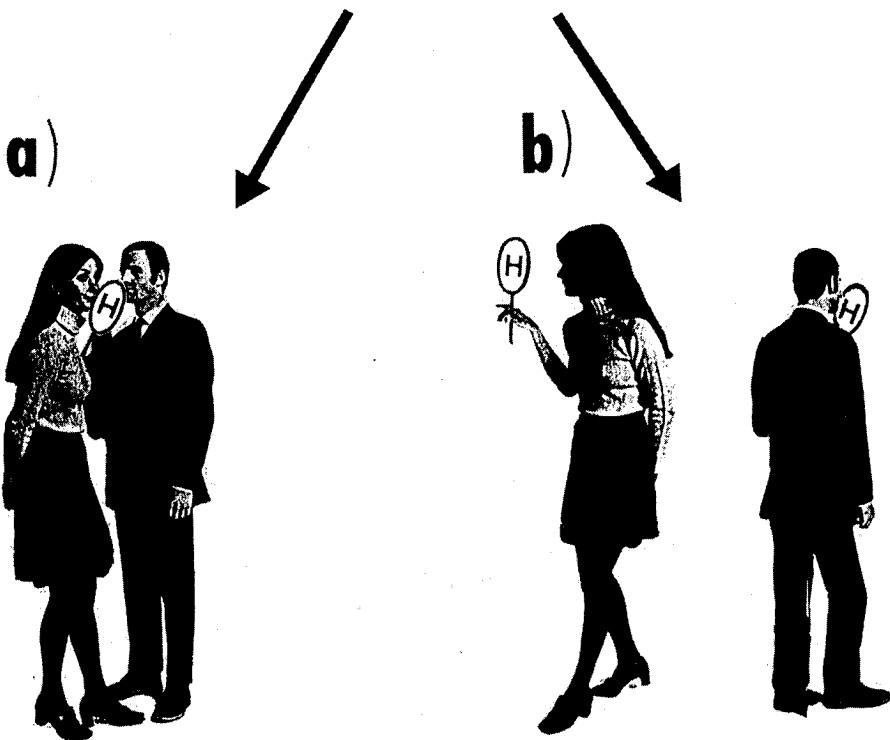
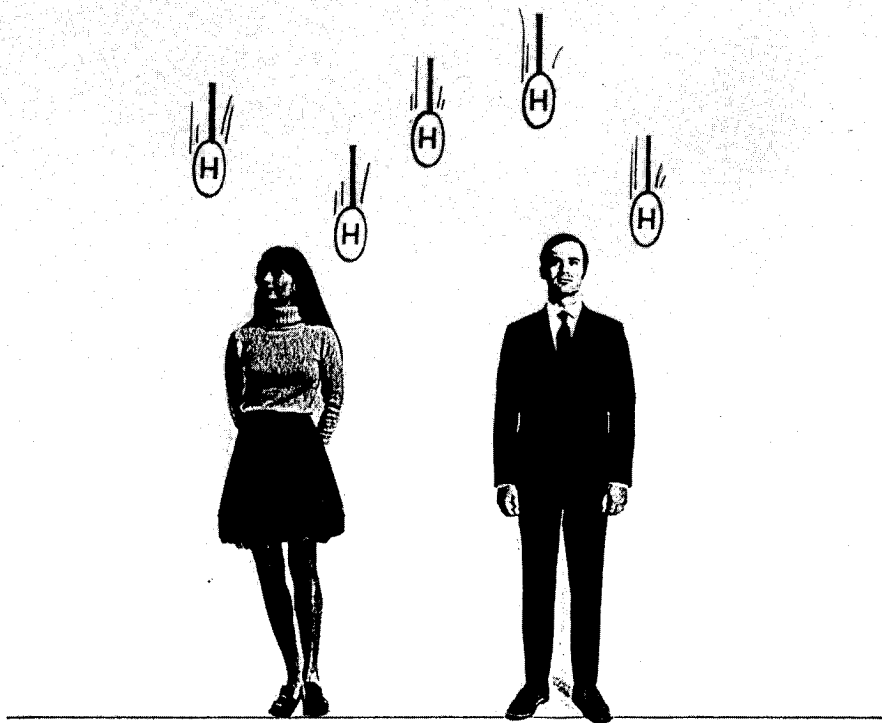
Es wurde gezeigt, daß bei Kupfer der Phasenübergang nichtrekonstruierte-rekonstruierte Fläche bei zunehmender Wasserstoffbegasung ein Phasenübergang erster Ordnung ist, der über Inselbildung abläuft. Für Palladium und Nickel war dies schon von LEED- /55, 23/ und EELS-Messungen /56/ her bekannt.

Theoretische Rechnungen von Broksch und Bennemann /90/ haben für H/Ni(110)-(1x2) gezeigt, daß die starke chemisorptive Kopplung zwischen Adsorbat und Substrat in Verbindung mit einer Umstrukturierung des Oberflächengitters zu einer energetischen Absenkung der Oberflächen-d-Bandzustände führt und auf diese Weise die Substratphase stabilisiert. Nach diesen Rechnungen ist eine displazive Umstrukturierung nach dem Pairing-Row-Modell gegenüber einer intrinsischen nach dem Missing-Row-Modell bevorzugt. Für H/Pd(110)-(1x2) gelten ähnliche Voraussetzungen.

Das System H/Cu(110)-(1x2) verhält sich jedoch anders. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich vollbesetztes d-Band des Kupferkristalls. Dadurch können die s-Elektronen eines Wasserstoffmoleküls auf der Oberfläche die Pauli-Abstoßung nicht durch einen Übergang in das d-Band des Kristallgitters überwinden. Dadurch kommt es zum einen nicht zur Adsorption von Wasserstoffmolekülen und zum anderen ist selbst bei atomarer Adsorption von Wasserstoff keine Absenkung oberflächennaher d-Zustände durch Bildung eines Hydrids möglich. Vielmehr bilden sich auf der Oberfläche sich abstoßende CuH-Moleküle /89/. Dadurch wird das Gleichgewicht zwischen attraktiven und repulsiven Kräften auf der Oberfläche gestört und die korrugierte Missing-Row-Struktur wird wie bei den reinen Ir(110)-, Pt(110)- und Au(110)-Flächen energetisch günstiger. Die (1x1)-Phase stellt bei diesen Systemen einen metastabilen Zustand dar, der energetisch höher liegt und durch eine Aktivierungsbarriere von der (1x2)-Phase getrennt ist, weil mit dem Phasenübergang ein nichtlokaler Materialtransport verbunden ist.

Abb. 6.1: Wird Wasserstoff auf einer (110)-Oberfläche adsorbiert, so gibt es zwei Möglichkeiten:

- a) Der Wasserstoff wird in das Oberflächensystem integriert und es kommt zur Paarbildung (Pairing-Row-Modell bei Palladium und Nickel).
- b) Der Wasserstoff geht eine Verbindung nur mit einem einzelnen Oberflächenatom ein und die Oberflächenatome stoßen sich daraufhin verstärkt ab (Missing-Row-Modell bei Kupfer).



7 Literaturverzeichnis

- 1 Charles N. Scatterfield, "Heterogenous Catalysis in Practice" Mc Graw-Hill, Boston, 1980
- 2 K. Schwetlick, H. Dunken, G. Pretschner, K. Scherzer, H.-J. Teller, "Chemische Kinetik", Verlag Chemie, Weinheim, 1973
- 3 Ernst-Günther Schlosser "Heterogene Katalyse", Verlag Chemie, Weinheim, 1972
- 4 Gabor A. Somorjai, "Chemistry in two Dimension: Surfaces", Cornell University Press, Ithaca and London, 1981
- 5 D. Garber, "Science and Certainty in Descartes" in M. Hooker, "Descartes", Baltimore, 1978
- 6 Gabor A. Somorjai, Adv.Catal., 26, 1, 1977
- 7 J. M. Thomas, W. J. Thomas, "Intoduction to the Principles of heterogeneous Catalysis", Academic Press, London, 1967
- 8 R. Wortsman, R. Gomer, R. Lundy, J.Chem.Phys., 27, 1099, 1957
- 9 H. E. Fansworth, R. E. Schlier, I. Tuul, J. Phys. Chem. Solids, 9, 57, 1959
- 10 L. H. Germer, E. J. Scheibner, C. D. Hartman, Phil. Mag. 5, 222, 1960
- 11 L. H. Germer, A. U. Mac Rae, J. Chem. Phys., 37, 1382, 1962
- 12 G. R. R. Jones, J. H. Onuferko, D. P. Woodruff, B. W. Holland, Sur. Sci., 147, 1, 1984
- 13 C. W. Tucker, Surf. Sci., 26, 511, 1971
- 14 J. E. Demuth, J. Colloid Interface Sci., 58, 187, 1977
- 15 K. Christmann, F. Chehab, V. Penka, G. Ertl, Surf. Sci., 152/153, 356, 1985
- 16 G. Kleinle, V. Penka, R. J. Behm, G. Ertl, W. Moritz, Phys. Rev. Lett., 58, 2, 1987
- 17 K. H. Rieder, T. Engel, Phys. Rev. Lett, 43, 373, 1979
- 18 M. Io, M. Onchi, M. Nishijima, Surf. Sci., 154, 417, 1985
- 19 E. Sailer, C. Varelas, Nucl. Instr. and Meth., B2, 326, 1984
- 20 T. E. Jackman, K. Griffiths, J. A. Davies, W. N. Unertl, K. H. Gurtler, D. A. Harrington, P. R. Norton, Surf. Sci. 179, 297, 1987
- 21 T. E. Jackman, K. Griffith, W. N. Unertl, J. A. Davies, K. H. Gurtler,

- D. A. Harrington, P. R. Norton, Surf. Sci, 179, 297, 1987
- 22 K. Christmann, V. Penka, R. I. Behm, F. Chehab, G. Ertl, Solid State Comm., 51, 487, 1984
- 23 M. G. Cattania, V. Penka, R. I. Behm, K. Christmann, G. Ertl, Surf. Sci, 126, 382, 1983
- 24 K. H. Rieder, T. Engel, Phys. Rev. Lett., 45, 824, 1980
- 25 K. H. Rieder, M. Baumberger, W. Stocker, Phys. Rev. Lett., 51, 1799, 1983
- 26 R. I. Behm, V. Penka, M. G. Cattania, K. Christmann, G. Ertl, J. Chem. Phys., 78, 7486, 1983
- 27 M. G. Cattania, K. Christmann, V. Penka, G. Ertl, Gazz. Chim. Ital., 113, 433, 1983,
- 28 M. Baumberger, W. Stocker, K. H. Rieder, Appl. Phys. A, 41, 151, 1986
- 29 J. Harris, S. Andersson, Phys. Rev. Lett., 55, 1583, 1985
- 30 F. Greuter, E. W. Plummer, Solid State Commun., 48, 37, 1983
- 31 K. H. Rieder, W. Stocker, Phys. Rev. Lett, 57, 2548, 1986
- 32 C. M. Chan, M. A. van Hove, W. H. Weinberg, E. D. Williams, Surf. Sci., 147, 1, 1984
- 33 D. L. Adams, H. B. Nielsen, M. A. van Hove, A. Ignatiev, Surf. Sci., 91, 440, 1980
- 34 H. Niehus, Surf. Sci., 145, 407, 1984
- 35 I. K. Robinson, Y. Kuk, L. C. Feldmann, Phys. Rev. B, 29, 4762, 1984
- 36 G. Binnig, H. Rohrer, Surf. Sci., 126, 263, 1983
- 37 I. A. van der Berg, L. K. Verheij, D. G. Amour, Surf. Sci., 91, 218, 1980
- 38 H. Niehus, G. Comsa, Surf. Sci., 151, L171, 1985
- 39 R. P. N. Bronckers, A. G. I. Wit, Surf. Sci., 112, 133, 1981
- 40 H. Niehus, G. Comsa, Surf. Sci., 140, 18, 1984
- 41 I. Moeller, H. Niehus, W. Heiland, Surf. Sci, 166, L111, 1986
- 42 W. Moritz, P. Wolf, Surf. Sci., 163, L655, 1985
- 43 H. Niehus, G. Comsa, Nucl. Instr. Methods B, 15, 122, 1986
- 44 H.-J. Broksch, K. H. Bennemann, Surf. Sci., 161, 321, 1985
- 45 P. Heimann, H. Neddermeyer, H. F. Roloff, Phys. Rev. Lett., 37, 775, 1976
T. S. Wittrig, P. D. Szoumi, W. H. Weinberg, J. Chem. Phys., 76, 716, 1982
- 46 M. Prutton, "Surface Physics", Oxford Physics Series 11, Oxford, 1975

- 47 H. P. Bonzel, K. Dückers, zur Veröffentlichung eingereicht
- 48 H. P. Bonzel, K. Dückers, Surf. Sci., 184, 425, 1987
- 49 T. Barsotti, J. M. Bermond, M. Drechsler, Surf. Sci., 146, 467, 1984
- 50 E. D. Hondros, N. McLean, Colloqu. Internat. du CNRS, 187, Editions du CNRS, Paris, 1970
- 51 W. L. Winterbottom, N. A. Gjostein, Acta Metall. 14, 1041, 1966
- 52 M. A. van Hove, R. I. Köstner, P. C. Stair, I. P. Biberan, L. C. Kesmodel, I. Bartos, G. A. Somorjai, Surf. Sci. 103, 189, 1981
- 53 R. Gomer, Solid State Physics, 30, 93, 1975
- 54 K. Dückers, H. P. Bonzel, Phys. Rev. B, 1988
- 55 V. Penka, K. Christmann, G. Ertl, Surf. Sci, 136, 307, 1984
- 56 S. Lehwald, B. Voigtländer, H. Ibach, Phys. Rev. B. 36, 1987
- 57 H. P. Bonzel, C. R. Helms, S. Kelemen, Phys. Rev. Lett., 35, 1237, 1975
- 58 S. Ferrer, H. P. Bonzel, Surf. Sci. 119, 234, 1982
- 59 S. Gasiorowicz, "Quantum Physics", John Wiley & Sons Inc., New York, 1974
- 60 N. F. Mott, H. Jones, "The Theory of the Properties of Metals and Alloys", University Press, Oxford, 1937
- 61 E. Hückel, Z.Phys., 70, 204, 1931
- 62 I. Friedel, "The Physics of Metals; 1. Electrons", ed. J. M. Ziman University Press, Cambridge, 1969
- 63 A. Messiah, "Quantenmechanik II", Walter de Gruyter, Berlin, 1979
- 64 J. M. Ziman, Solid State Physics, 26, 1, 1971
- 65 F. Bloch, Z. Phys., 52, 555, 1928
- 66 J. Friedel, Trans AIME, 230, 616, 1964
- 67 J. Friedel, Annn. Phys. t.I, 257, 1976
- 68 R. Haydock, M. J. Kelly, Surf. Sci, 38, 139, 1973
- 69 F. Cryot-Lackmann, J. Phys. Chem. Solids, 29, 1235, 1968
- 70 G. Allan, "Handbook of Surfaces and Interfaces", ed. L. Dobzycynski, V1, 1978
- 71 C. D. Gelatt, H. Ehrenreich, R. E. Watson, Phys. Rev. B, 15, 1613, 1977
- 72 D. G. Pettifor, "Atomistics of Fracture", eds. R. M. Latanasion, I. R. Pickens, Plenum, New York, 282, 1983
- 73 R. P. Gupta, Phys. Rev. B, 12, 6265, 1981
- 74 D. Ducastelle, Journal Phys., 31, 1055, 1970
- 75 D. Tomanek, K. H. Bennemann, Surf. Sci., 163, 503, 1985

- 76 D. L. Adams, L. E. Pertersen, L. S. Sorensen, J. Phys. C, 18, 1753, 1985
- 77 A. Isii, Doctoral Thesis, Waseda University, 1985
- 78 A. P. Mills, "Positron Solid-State Physics", eds. W. Brand, A. Duposquien, North-Holland, Amsterdam, 1984
- 79 R. E. Peierls, "Quantum Theory of Solids", Clarendon Press, Oxford, 1955
- 80 M. K. Debe, D. A. King, Surf. Sci. 81, 193, 1979
- 81 J. S. Ford, A. P. C. Reed, R. M. Lambert, Surf. Sci., 129, 79, 1983
- 82 J. E. Felter, R. A. Barker, P. J. Estrup, Phys. Rev. Lett. 38, 1138, 1977
- 83 M. Schluter, Physique des Surfaces 26 Cour de Perfectionnement
Association des Chercheurs en Physique, Saas Fee, du 11 au 17 mars 1984
- 84 T. E. Jackman, J. A. Davies, D. P. Jackson, W. W. Unertl, P. R. Norton, Surf. Sci. 120, 389, 1982
- 85 K. Heinz, E. Lang, K. Strauss, K. Müller, Appl. Surf. Sci., 11, 611, 1982
- 86 R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton, G. Ertl, J. Chem. Phys., 78, 7437, 1983 und ibid. 78, 7448, 1983
- 87 H. Ibach, H. Lüth, "Festkörperphysik", Springer Verlag, Berlin, 1981
- 88 I. K. Norskov, A. Houmøller, P. K. Johanson, B. I. Lundquist, Phys. Rev. Lett , 46, 257, 1981
- 89 J. Harris, S. Anderson, P. Nordlander, L. Holmberg, Vac. Sci. Tech. A, 5, 698, 1987
- 90 H.-J. Broksch, K.H. Bennemann, Surf. Sci., 179, L91, 1987
- 91 H.-J. Broksch, Dissertation FU Berlin, 1986
- 92 D.P. Smith, Surf. Sci., 25, 171, 1971
- 93 H. H. Brongersma, P. M. Mul, Surf. Sci, 35, 393, 1973
- 94 T. M. Buck, Y. S. Chen, G. H. Wheatly, W. F. van der Weg, Surf. Sci., 47, 244, 1975
- 95 S. B. Luitjens, A. I. Algra, A. L. Boers, Surf. Sci., 80, 566, 1979
- 96 W. Heiland, B. Schäffler, E. Taglauer, Surf. Sci., 35, 381, 1973
- 97 H. D. Hagstrum, Phys. Rev. 96, 336, 1954
- 98 J. A. van den Berg, D. G. Armour, Vacuum, 31, 259, 1981
- 99 R. Souda, M. Aono, C. Oshima, S. Otani, Y. Ishizawa, Surf. Sci., 150, L59, 1985
- 100 G. Moliere, Z. Naturforsch., 2a, 133, 1947
- 101 O. B. Firsov, JETP, 6, 534, 1958

- 102 B. Poelsema, L. K. Verheij, A. L. Boers, Surf. Sci., 64, 554, 1974
- 103 L. K. Verheij, I. A. van den Berg, D. G. Armour, Surf. Sci., 84, 408, 1979
- 104 E. Taglauer, W. Heiland, Appl. Phys., 9, 261, 1976
- 105 B. Poelsema, A. L. Boers, Rad Eff., 41, 229, 1979
- 106 M. Aono, Y. Hou, C. Oshima, Y. Ishizawa, Phys. Rev. Lett., 49, 567, 1982
- 107 M. Aono, Nucl. Instr. Meth. B, 2, 374, 1984
- 108 H. Niehus, Surf. Sci., 166, L107, 1986
- 109 H. Niehus, G. Comsa, Nucl. Instr. Meth. B, 15, 122, 1986
- 110 Th. Fauster, M. H. Metzner, Surf. Sci., 166, 29, 1986
- 111 R. Spitzl, Diplomarbeit, Universität Bonn, 1987
- 112 H. Niehus, G. Comsa, Surf. Sci., 152/153, 93, 1985
- 113 H. Niehus, G. Comsa, Surf. Sci., 140, 18, 1984
- 114 R. Souda, M. Aono, C. Oshima, S. Otani, Y. Ishizawa, Surf. Sci, 128, L236, 1983
- 115 H. Niehus, Surf. Sci., 145, 407, 1984
- 116 H. Niehus, G. Comsa, Nucl. Instr. Meth. B, 13, 213, 1986
- 117 B. Poelsema, A. L. Boers, Rad. Eff., 41, 229, 1979
- 118 J. A. Yarmoff, D. M. Cyr, J. H. Huang, S. Kim, R. S. Williams, Phys. Rev B, 33, 3856, 1986
- 119 H. Niehus, Nucl. Instr. Meth. 218, 230, 1983
- 120 D. V. Morgan, "Channeling", ed. E. Bogh, New York, Wiley, 1973
- 121 M. Aono, Nucl. Instr. Methods B, 2, 374, 1984
- 122 E. M. Purcell, Phys. Rev, 54, 819, 1938
- 123 V. Dose, Physik in unserer Zeit, 3, 76, 1976
- 124 J. C. Brenot, J. Pommier, D. Dhuiq, M. Barat, J. Phys. B, 8, 448, 1975
- 125 S. B. Luitjens, Dissertation, Reichsuniversität Groningen, 1980
- 126 J. F. van der Veen, Surf. Sci Rep., 5 (5/6), 199, 1985
- 127 G. Ertl, J. Küppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985
- 128 C. B. Duke, "Aspetti dinamici della fisica delle superfici", ed. F. O. Goodman, Editrice Compositori, Bologna, 99, 1974
- 129 E. Zanazzi, F. Jona, Surf. Sci, 62, 61, 1977
- 130 J. B. Pendry, J. Phys. C, 13, L5, 1980
- 131 J. A. Carlson, "Photoelectrons and Auger Spectroscopy", Plenum Press, New York, 1975

- 132 E. H. S. Burhop, "The Auger Effect and other Radiationless Transitions", Univ. Press, Cambridge, 1952
- 133 L. Davies, P. Palmberg, "Handbook of Auger Spectroscopy", Physical Electronics Industries
- 134 H. Ibach, "Electron Spectroscopy for Surface Analysis", Springer, Berlin, 1972
- 135 H. Niehus, C. Hiller, G. Comsa, Surf. Sci, 173, L599, 1986
- 136 O. S. Oen, Surf. Sci., 131, L407, 1983
- 137 W. Moritz, private Mitteilungen
- 138 S. Lehwald, private Mitteilungen
- 139 H. Niehus, private Mitteilungen

Danksagung

Herrn Prof. Dr. George Comsa danke ich ganz besonders dafür, daß er es mir ermöglichte, die Arbeit im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik durchzuführen. Zahlreiche Diskussionen mit ihm und seine guten Ratschläge haben wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Herrn Dr. Horst Niehus danke ich für die Bereitstellung seiner reichhaltigen Literatur über Ionenstreuung und Oberflächenphysik und die Betreuung während der Doktorandenzeit.

Herrn Christoph Elsaesser danke ich ganz herzlich für die ausgesprochen freundschaftliche Zusammenarbeit und besonders für seine tatkräftige Hilfe zu allen möglichen und unmöglichen Zeiten, zu denen Not am Mann war.

Herrn Dr. Bene Poelsema danke ich sehr für die geduldige Erklärung der Grundlagen der Ionenstreuung und vielen langen Diskussionen der Meßergebnisse

Herrn Dr. Steven Francis gilt mein herzlicher Dank für die vielen praktischen Ratschläge zur Fehlersuche.

Herrn Dr. W. Moritz danke ich sehr für die ausführlichen Diskussionen der Meßergebnisse.

Herrn Udo Linke danke ich ganz herzlich für die ausgezeichnete Präparation aller Kristalle, die für die Messungen benötigt wurden.

Den Herren beider Institutswerkstätten danke ich für die schnelle Hilfe bei anfallenden Reparaturen.

Den Diplomanden und Doktoranden des IGV, ganz besonders Herrn Klaus Dückers, danke ich für viele nützliche Hinweise und Diskussionen.

