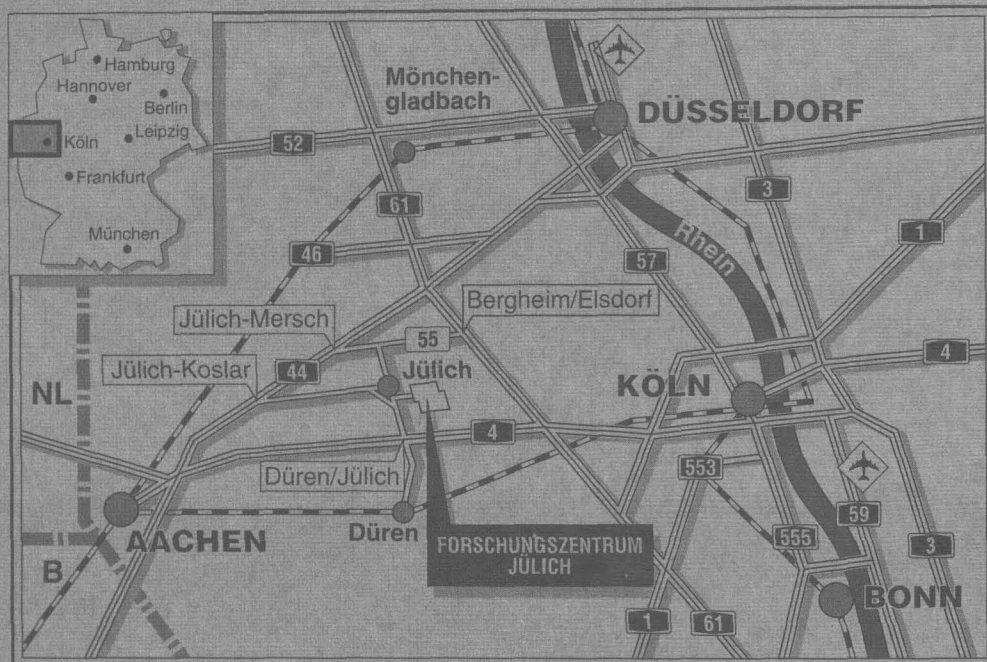


*Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik*

**Strukturuntersuchungen von adsorbat-
induzierten Rekonstruktionen der
Ni(110)- und Cu₃Au(110)-Oberfläche
mit niederenergetischer Ionenstreuung
und Rastertunnelmikroskopie**

Matthias Voetz



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3083

ISSN 0944-2952

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-3083

D5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

**Strukturuntersuchungen von adsorbat-
induzierten Rekonstruktionen der
Ni(110)- und Cu₃Au(110)-Oberfläche
mit niederenergetischer Ionenstreuung
und Rastertunnelmikroskopie**

Matthias Voetz

Abstract

The chemisorption of nitrogen and of oxygen induces reconstructions on the Ni(110) and Cu₃Au(110) surfaces. The resulting structures have been investigated by Low Energy Ion Scattering (LEIS), Direct Recoil Spectroscopy (DRS) and Scanning Tunnelling Microscopy (STM).

The Ni(110) surface reconstructs after implantation of nitrogen and annealing at 700 K. With Low Energy Electron Diffraction (LEED) a (2x3) pattern is observed. The investigations show that the reconstruction is a modified missing row structure. Every third row of nickel atoms running along the $[1\bar{1}0]$ direction is missing. In the so formed "double rows" in the first layer and in the ditches the nitrogen is placed 0.2 Å above the nickel atoms in every other four-fold-hollow-site. The nitrogen atoms bring about that the separation of the two nickel rows is 0.2 Å smaller than between corresponding rows in the [001]-direction on the unreconstructed surface.

The clean Cu₃Au(110) surface exhibits two different reconstructions at room temperature. (i) a (2x1) phase, which is obtained after rapidly cooling the sample from 800 K to 300K, and (ii) a (4x1) phase after slowly (two hours) cooling from 800K to room temperature; the latter is apparently an equilibrium phase.

After oxygen exposure and annealing of the quenched phase additional copper-oxygen-rows running along the [001]-direction are formed above the copper rows of the (2x1) reconstructed clean surface. These rows are shifted by 1.875 Å in the [001]-direction with respect to the first layer of the clean surface. The height difference between the copper and the oxygen atoms in the added rows is 0.3 Å.

The initial stage of the reconstruction of the (4x1) phase of the clean Cu₃Au(110) surface has been investigated. After exposure of 11 L of oxygen the STM images show about 15 Å long worm like structures running along the [001]-direction. These "worms" are identified as the areas of the copper double rows of the (4x1) phase, in which the oxygen is already adsorbed in the four-fold-hollow site. Increasing the oxygen exposure leads to an increase of the concentration of these "worms".

Finally nitrogen induces on both, the clean (2x1) and the clean (4x1) Cu₃Au(110) surface a c(2x4) reconstruction. This reconstruction is well described by a first layer of pure copper in

which copper double rows oriented in the $[1\bar{1}0]$ -direction appears. In the $[001]$ - direction the copper-copper distance in the double rows is 2.55 Å and between the double rows 4.95 Å. The nitrogen is adsorbed at every other four-fold-hollow site in the double rows. In contrast to the N-Ni(110)-(2x3) reconstruction the double rows are not separated by a missing row. Instead, the position of the nitrogen in neighbouring double rows is shifted by one substrate lattice site in the $[1\bar{1}0]$ -direction.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	3
2 Einführung.....	5
2.1 Die Untersuchungsmethoden	5
2.2 Die untersuchten Systeme	8
3 Experimentelle und methodische Grundlagen	11
3.1 Die Apparaturen	11
3.1.1 Ionenstreuung	11
3.1.2 Rastertunnelmikroskopie	16
3.2 Die theoretischen Grundlagen.....	21
3.2.1 Die Ionenstreuung	21
3.2.2 Die Rastertunnelmikroskopie.....	30
4 Ergebnisse und Diskussion.....	35
4.1 Die Ni(110)-Oberfläche.....	35
4.1.1 Die stickstoffinduzierte Rekonstruktion der Ni(110)-Oberfläche	35
4.2 Die Cu ₃ Au(110)-Oberfläche	46
4.2.1 Die saubere Oberfläche.....	47
4.2.2 Sauerstoff auf der sauberen (2x1)-Oberfläche	51
4.2.3 Sauerstoff auf der sauberen (4x1)-Oberfläche	59
4.2.4 Die stickstoffinduzierte Rekonstruktion der Cu ₃ Au(110)-Fläche	66
5 Zusammenfassung und Ausblick	77
6 Literaturverzeichnis	81

1 Einleitung

Die atomare Struktur von Festkörpern ist an der Oberfläche meist leicht verändert gegenüber der Struktur im Inneren des Festkörpers. Dieser Unterschied ist auf das Fehlen von einem Teil der nächsten Nachbarn zurückzuführen. Aber gerade an der Oberfläche finden viele, auch technischen Prozesse statt. Die atomare Struktur der Oberfläche zu bestimmen ist heute aber immer noch recht schwierig, vor allem wenn sich noch zusätzlich Adsorbate auf der Fläche befinden.

In dieser Arbeit sollen die Rekonstruktionen der Ni(110) und Cu₃Au(110) Fläche, die unter dem Einfluß von Sauerstoff bzw. Stickstoff entstehen, untersucht werden. Als Messmethoden kamen dabei die niederenergetische Ionenstreuung und die Rastertunnelmikroskopie zum Einsatz.

Von Interesse ist es zu erfahren, wie sich diese Kristalloberflächen unter dem Einfluß von Sauerstoff und Stickstoff verhalten, da dies Aufschlüsse über die Oxidation bzw. Nitridbildung dieser Metalle bringen könnte. Es ist bekannt, daß sehr viele der Metall fcc(110) Oberflächen unter Einfluß von Adsorbaten rekonstruieren. Wie die Rekonstruktionen der Ni(110) und der Cu₃Au(110) Oberfläche im atomaren Maßstab aussehen, soll mit niederenergetischer Ionenstreuung, Rastertunnelmikroskopie und LEED geklärt werden. Diese Kombination bietet sich an und hat sich bereits als sehr wirkungsvoll herausgestellt, da sie lokale und mittlere, sowie Realraum und Methoden die Ergebnisse im reziproken Raum liefern, vereint.

Im nächsten Kapitel erfolgt eine kurze Einführung in die verwendeten Messmethoden und die untersuchten Systeme. Das dritte Kapitel stellt die Messapparaturen vor und führt in die Theorie der Methoden ein. Die Ergebnisse der Messungen werden dann im vierten Kapitel vorgestellt und diskutiert. Als erstes wird hier das System Ni(110)-(2x3)-N besprochen. Im folgenden dann die zwei verschiedenen sauberen Cu₃Au(110) Oberflächen. Der Einfluß von Sauerstoff und Stickstoff auf diese sauberen Cu₃Au(110) Oberflächen wird ebenfalls in Kapitel vier besprochen. Abschließend wird im fünften Kapitel die Arbeit noch einmal zusammengefaßt und ein Ausblick gegeben.

2 Einführung

2.1 Die Untersuchungsmethoden

Um Metalloberflächen und deren durch Adsorbate hervorgerufenen Rekonstruktionen im atomaren Maßstab zu untersuchen, bedarf es besonderer Methoden. Es ist wünschenswert, daß nur die obersten Lagen, welche rekonstruiert sind, zu dem gemessenen Signal beitragen, damit eine möglichst einfache Interpretation gewährleistet ist.

Smith /1/ setzte 1967 erstmals niederenergetische Ionenstreuung in Vorwärtsrichtung ein, um die chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu untersuchen. Zur Strukturuntersuchung wurde die niederenergetische Ionenstreuung das erstemal von Heiland und Taglauer 1972 /2/ verwendet. Diese Low Energy Ion Scattering (LEIS) -einige KeV Ionenenergie- hat gegenüber den Ionenstreuungsmethoden Medium Energy Ion Scattering (MEIS) /3-6/ -10-100 KeV- und Rutherford Back Scattering (RBS) /7,8/ -einige MeV- den Vorteil der geringen Eindringtiefe von wenigen Atomlagen.

Aus der Variation der Anzahl der an den Atomen der obersten Lagen gestreuten Ionen in Abhängigkeit von dem Einfallswinkel, bzw. der Lage der Streuebene zu den kristallographischen Richtungen des Substrats (Azimut), kann man Rückschlüsse auf die Position der Oberflächenatome ziehen. Auf die Masse der Substratatome kann man aus der Energie der gestreuten Teilchen schließen.

Aus diesem Grundprinzip sind in den letzten 25 Jahren viele verschiedene Untersuchungsmethoden hervorgegangen, die sich durch die Art der Ionen, und die der nachgewiesenen gestreuten Teilchen sowie durch die Streugeometrie unterscheiden /9-18/. Ein ausführlicher Vergleich der verschiedenen Methoden ist /19/ zu entnehmen.

Als sehr gut geeignet zur Untersuchung von Rekonstruktionen hat sich die von Aono et al. entwickelte Methode Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy (ICISS) erwiesen /10,11/. Eine Verbesserung wurde mit der Weiterentwicklung der ICISS, der Neutral Impact Collision

Ion Scattering Spectroscopy (NICISS) erreicht /13-15/. Diese von Niehus entwickelte Methode weist die Edelgasionen nach, die nach einem ein- oder mehrfach Stoß mit dem Substrat neutralisiert werden und in exakt 180° zurück in Richtung der Ionenquelle gestreut werden. Wenn man nun in der Auswertung nur Teilchen berücksichtigt, die nach höchstens einer Kleinwinkelstreuung einen Zentralstoß mit einem Substratatom erlitten haben (Teilchen mit der höchsten Energie im Energiespektrum), so ergeben sich sehr einfach zu interpretierende Spektren, da in diesen keine Mehrfachstreuung enthalten ist. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist die relativ hohe Intensität des Rückstreusignals, die einmal durch den Nachweis von Neutralteilchen (im vgl. zu geladenen Teilchen) und zum anderen durch den auftretenden Doppelfokussierungseffekt der exakten 180° Streuung hervorgerufen wird /30/. Mit dieser Methode sind schon einige Rekonstruktionen entschlüsselt worden, wie zum Beispiel Pt(110)-(1x2) /20/, Au(110)-(1x2) /21/, Ir(110)-(1x3) /22/, Pd(110)-(1x2)-H /23/, Cu(110)-(1x2)-H /24/, Ni(110)-(1x2)-H /25/, Cu(110)-(2x3)-N /26/, As/Si(001)-(2x1) /27/. Auch die in dieser Arbeit besprochenen Systeme Ni(110)-(2x3)-N /28/, Cu₃Au(110)-c(2x4)-N und Cu₃Au(110)-(2x1)-O /29/ wurden in der Vergangenheit mit NICISS untersucht.

Einen Nachteil hat aber auch NICISS; die Anzahl der Ionen, die an den leichten Adsorbaten (z.B. O, N und H) in 180° gestreut werden, ist bedingt durch den kleinen Wirkungsquerschnitt so gering, daß dieses Signal durch das Signal von Mehrfachstreuereignissen an den schweren Substratatomten überdeckt wird /30/. Es stehen also keine Informationen zur Verfügung, die direkte Rückschlüsse auf die Adsorbatpositionen zulassen.

Als Abhilfe bietet sich hier die Methode der Direkt Recoil Spectroskopie (DRS) /9,17,18/ an, bei der als Projektile ebenfalls Edelgasionen im KeV-Bereich verwendet werden und auch die Flugzeitspektroskopie (Time of Flight (TOF) Spektroskopie) eingesetzt wird. Hierbei ist der Winkel ϑ , indem sich der Detektor befindet kleiner 90° , und untersucht wird die Anzahl der in den Winkel ϑ weggestoßenen Adsorbatatome, wiederum in Abhängigkeit vom Einfallswinkel und dem Azimut. Gleichzeitig können hierbei auch die in großer Anzahl nach vorne gestreuten Edelgasprojektile detektiert werden und aus den Veränderungen der

Intensität in Abhängigkeit des Azimuts Aussagen über die geometrische Anordnung des Substrats abgeleitet werden. Die weggeschossenen Adsorbatatome, im weiteren Recoilatome genannt, und die gestreuten Edelgasprojekteile haben verschiedene Energien und sind somit in den TOF-Spektren voneinander zu trennen. Dies ermöglicht es, während einer Messung die Intensitätsprofile beider Teilchenarten getrennt aufzunehmen.

Mit der NICISS und der DRS hat man somit Werkzeuge an der Hand, um Aussagen über die Struktur von rekonstruierten Metalloberflächen und die Position der etwaigen Adsorbatatomen zu machen, allerdings nur gemittelt über einen großen Bereich der Oberfläche /31/.

Interessant wäre es auch zu erfahren, wie sich die Rekonstruktion zum Beispiel lokal an Defekten oder Stufen verhält. Die Entstehung der Rekonstruktion ist mit einer lokal mittelnden Methode ebenfalls nur schwer zu beobachten. Dies ist gerade bei den Rekonstruktionen des Missing- bzw. Addedrow-Typs von Bedeutung, da es sich hierbei entweder um eine fehlende (missing) oder eine zusätzliche (added) Reihe handelt. Die sich letztendlich ergebende Fläche ist aber in beiden Fällen identisch. Es liegt daher nahe, die Raster Tunnel Mikroskopie (RTM/STM /32/) einzusetzen, die eine lokale Methode der Oberflächenphysik ist /33/. Aber auch bei der STM muß man bei der Interpretation der Bilder bedenken, daß gerade Adsorbate die elektronische Struktur der Oberfläche stark beeinflussen können /34/.

Es zeigt sich, daß die mittelnde Methode der Ionenstreuung, die auf die geometrische Position der Atomrümpfe sensitiv ist, und das lokal atomarauflösende STM, welches die elektronische Struktur abbildet, eine ideale und sehr wirkungsvolle Kombination /31/ ist, um sich ein Bild von der realen Oberflächenstruktur zu machen.

Sicherlich ist es sinnvoll, begleitend Low Energy Electron Diffraction (LEED) und Auger Electron Spectroscopy (AES) Messungen durchzuführen, um z.B. Aussagen über Bedeckungen oder Periodizität zu erhalten.

2.2 Die untersuchten Systeme

Wie schon bereits erwähnt, geht es im Rahmen dieser Arbeit um die Rekonstruktionen von Metallen. Aus diesem Bereich wurden die durch Adsorbate induzierten Rekonstruktionen zur Untersuchung ausgewählt.

Das erste System, was mit dem Ensemble aus LEIS und STM untersucht wurde, ist die durch Stickstoff induzierte Rekonstruktion der Ni(110) Oberfläche. Ni(110) ist gegen molekularen Stickstoff sehr inert und adsorbiert ihn auch bei Angebot von großen Dosen nicht in nachweisbarer Menge /28/. Daher greift man auch hier, wie schon beim Kupfer, zum Implantieren des Stickstoffs mittels Ionenbeschuß bei einer Energie von 300eV. Dies ist eine Möglichkeit, ausreichende Mengen Stickstoff auf der Fläche zu deponieren. Eine andere wäre das Anbieten von atomarem Stickstoff, was aber zu nicht zufriedenstellenden Ergebnissen geführt hat. Nach einem kurzen Ausheilen zeigt eine mit Stickstoffionen beschossene Ni(110) Fläche im LEED eine (2x3) Überstruktur mit scharfen Reflexen, die schon oft beobachtet wurde (erstmal von Price et al. 1976 /35/). Auf die ebenfalls schon beobachtete aufgespaltene (2x3) Struktur, die bei dieser Präparation entstehen kann und in /28, 43/ untersucht wurde, soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Es stellt sich die Frage, wie diese (2x3) Struktur im Realraum aussieht. Man kann wohl davon ausgehen, daß es dieselbe Struktur sein dürfte, wie sie bei der Cu(110) Fläche auftritt, da auch hier nach derselben Behandlung mit Stickstoff die gleiche Überstruktur im LEED zu beobachten ist /36/. Diese Annahme wird dadurch bestärkt, daß sich auch mit Sauerstoff /37,38/ und Wasserstoff /24,25/ dieselben Rekonstruktionen bei den (110) Kristalloberflächen von Kupfer und Nickel ausbilden. Um ein schlüssiges Modell für die durch den Stickstoff induzierte (2x3) Rekonstruktion aufzustellen, sind sowohl Cu(110) als auch Ni(110) mit verschiedenen Methoden untersucht worden. Diese wurden für Cu(110) von Spitzl et al. in /26/ und für Ni(110) von Voetz et al. in /28/ zusammengestellt. Von den Modellen, die sich aus den Untersuchungen ergaben, sind letztendlich nur zwei von Bedeutung.

Ein Strukturvorschlag geht aus NICISS und STM Messungen hervor /28/ und ist eine modifizierte Missingrow-Struktur, in der jede dritte Reihe in $[1\bar{1}0]$ Richtung fehlt. Als Adsorptionsplatz für den Stickstoff wird der lange Brückenplatz vorgeschlagen; dies erscheint allerdings nur auf Grund der STM-Bilder als der wahrscheinlichere Platz. Der andere Vorschlag ist eine Pseudo-(100)-Struktur /39/ , bei der auf jeweils drei Reihen in $[1\bar{1}0]$ Richtung eine weitere Reihe Ni Atome in die Oberfläche eingebaut wird. Das ergibt eine fast quadratische Einheitszelle, wie sie auch bei einer (100) Fläche vorliegen würde. Die oberste Lage ist allerdings stark gewellt, so daß immer zwei Reihen in $[1\bar{1}0]$ Richtung etwas höher und die nächsten zwei etwas tiefer liegen. Der Adsorptionsplatz für den Stickstoff ist hier der 4-fach Muldenplatz. Durch die Surface Extended X-Ray Absorption Fine-Structure (SEXFAS) /39/ Messungen scheint bestätigt und sicher, daß der Stickstoff tatsächlich in den Mulden adsorbiert ist. Welche dieser beiden Modelle richtig ist, soll anhand der DRS-Messungen bestimmt werden. In Kapitel 4.1.1 in dem die beiden Modelle noch einmal ausführlich besprochen werden, wird sich zeigen, daß der Unterschied beider Modelle gar nicht so groß ist.

In dieser Arbeit soll auch die Frage nach dem Verhalten der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Oberfläche bei Adsorption von Sauerstoff bzw. Stickstoff beantwortet werden. Es bedarf der Klärung, ob auch hier eine Segregation des Kupfers auftritt, wie das bei $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ beobachtet wurde /40/, oder ob die goldreiche Schicht in gleicher Weise, wie bei dem sauberen Kristall /41/, den Abschluß bildet. Dabei ist zu unterscheiden, von welcher Fläche ausgegangen wird, da es zwei verschieden stabile Oberflächen bei Raumtemperatur gibt, nämlich eine (2x1) und eine (4x1) Struktur /41/.

Auf der (2x1) Struktur sind bereits NICISS Messungen durchgeführt und Modellvorschläge erarbeitet worden /29,41/. Über die Positionen der Adsorbate konnten dort allerdings keine direkten Aussagen gemacht werden. Aus diesem Grund wurden diese Rekonstruktionen (mit O eine (2x1) und mit N eine c(2x4) Struktur) mittels DRS untersucht. Mit dem STM wurden diese beiden Rekonstruktionen ebenfalls abgebildet und für die durch Stickstoff induzierte

c(2x4) Struktur ein neues Modell aufgestellt. Von der (4x1) rekonstruierten sauberen Fläche ausgehend, wurde mit Hilfe des STM das Anfangsstadium der Sauerstoffüberstruktur beobachtet. Nach dem Ausheilen dieser Struktur zeigt sich im STM eine fast quadratische Einheitszelle. Diese Struktur ist aber erst in Ansätzen geklärt.

Bei der Stickstoffüberstruktur spielt es nach dem Ausheilen keine Rolle mehr, ob die Ausgangsfläche die (2x1) oder (4x1) Struktur war. Es stellt sich auch die Frage, ob eine reine Kupferschicht an die Oberfläche segregiert und wie die durch Stickstoff induzierte Rekonstruktion der Oberfläche im Realraum aussieht. Geprüft werden soll, ob es Ähnlichkeiten zur Rekonstruktion auf der reinen Kupferfläche gibt, oder kann sich Aufgrund der größeren Gitterkonstanten eine andere Rekonstruktion ausbilden.

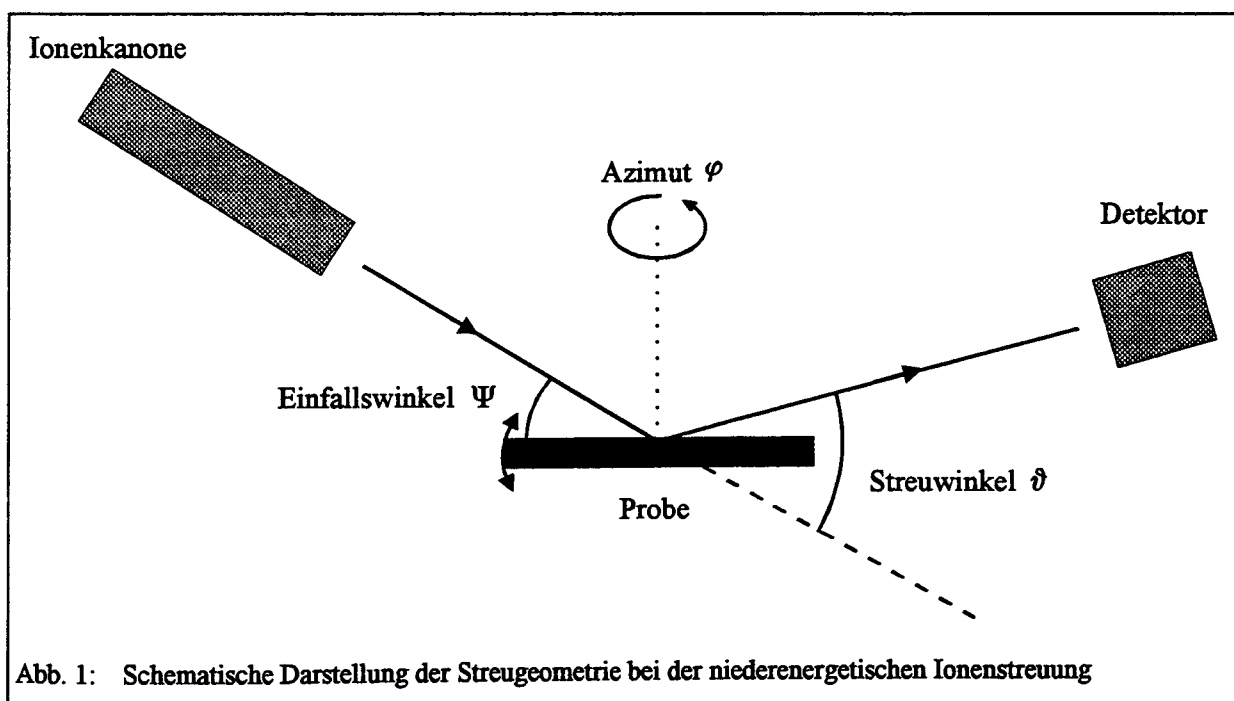
Alle diese Fragen konnten mit der Kombination aus LEIS und STM zweifelsfrei beantwortet werden. Über die Ergebnisse wird in Kapitel 4.2 berichtet.

3 Experimentelle und methodische Grundlagen

3.1 Die Apparaturen

3.1.1 Ionenstreuung

In der Ionenstreuung sind die Winkel eine der wichtigsten Größen, da Intensitäten in Abhängigkeit von ihnen gemessen werden. Aus diesem Grund werden diese Winkel noch einmal definiert und erklärt. Dies ist auch in graphischer Form in Abb. 1 geschehen.



ϑ ist der Winkel zwischen dem primären Ionenstrahl und der Verbindungslinie zwischen Detektor und Probe; somit gibt ϑ den Winkel an, in den die nachgewiesenen Teilchen gestreut werden. In der vorliegenden Arbeit wird in den Messungen ein Streuwinkel von $\vartheta = 30^\circ$ verwendet.

Der Winkel Ψ steht im folgenden für den Einfallswinkel. Hierbei ist zu beachten, daß in der Ionenstreuung nicht der Winkel zwischen Flächennormalen und einfallendem Strahl als Einfallswinkel bezeichnet wird, sondern zwischen Strahl und Probenoberfläche. Aus der Ab-

hängigkeit der Anzahl der gestreuten Teilchen von diesem Einfallswinkel kann man Aussagen über die Position der Kristallatome machen.

Wird der Azimut φ verändert und beobachtet man die Veränderung der Streuintensität, so erhält man Informationen über die Geometrie der Oberfläche. Der Azimut ist hierbei der Winkel zwischen der Streuebene (aufgespannt durch die Trajektorien des primären Ions und des gestreuten Teilchens) und den kristallographischen Richtungen des Kristalls. Der Nullpunkt ist dabei beliebig, aber während einer Messreihe fest. Die Position der Ionenkanone und des Detektors bleibt durch die Apparatur bedingt fest. Deshalb wird jeweils die Probe verdreht, um einen anderen Einfallswinkel bzw. Azimut zu erhalten.

Bei den hier besprochenen Arten der Ionenstreuung werden die Ionen in einer Ionenkanone erzeugt und dort mittels einer Beschleunigungsspannung auf die gewünschte Energie gebracht, die üblicherweise zwischen 2 und 4 KeV liegt. Durch Fokussierungslinsen und Ablenkeinheiten kann der Strahldurchmesser dann auf $d < 0,5 \text{ mm}^2$ fokussiert und genau positioniert werden. Mit den Ablenkeinheiten ist es auch möglich, den Strahl periodisch zu unterbrechen, was für die TOF Messungen notwendig ist. In [15,42] ist beschrieben, wie dieses Unterbrechen des Strahls bewerkstelligt wird.

Die Positionierung des Kristalls in dem Ionenstrahl erfolgt mittels eines xyz-Manipulators, wobei eine Vorjustierung mit einem Laserstrahl durchgeführt wird. Die Winkel φ und Ψ stellen zwei Schrittmotoren ein. Diese Schrittmotoren werden von einem PC angesteuert, und somit können die Messungen der φ - und Ψ -Scans weitgehend automatisiert werden.

Nachgewiesen werden die gestreuten Teilchen mit Hilfe von Mikrokanalplatten, von denen zwei hintereinander geschaltet sind, um das Signal am Kollektor zu erhöhen. An den Ober- und Unterseiten dieser Platten liegen abgestuft Spannungen von 0 V bis ca. 2000 V an, um die durch die Teilchen losgeschlagenen Elektronen zu beschleunigen und zu vervielfachen. Wenn man die erste Plattenoberseite auf Erdpotential legt, hat das den Vorteil, daß sowohl neutrale

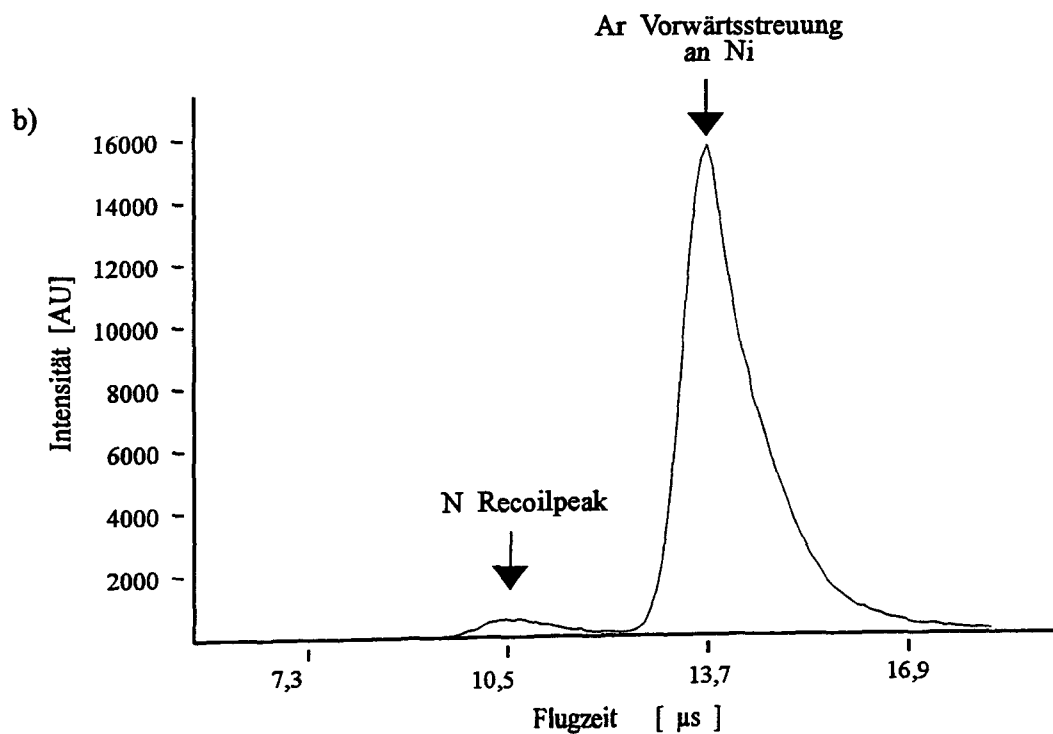
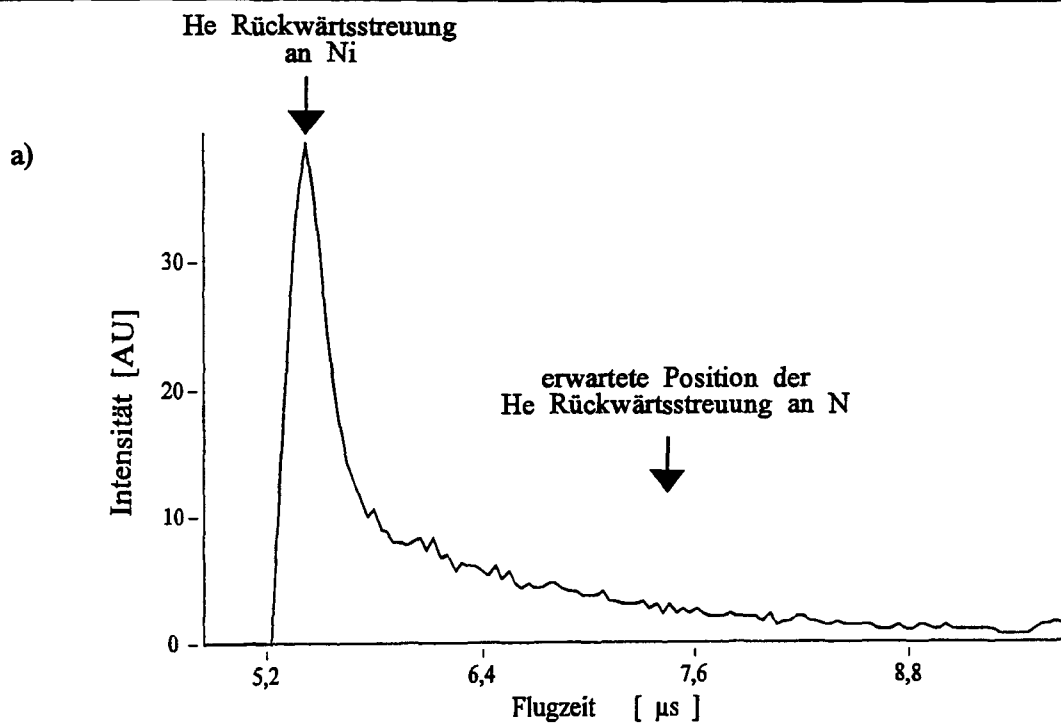
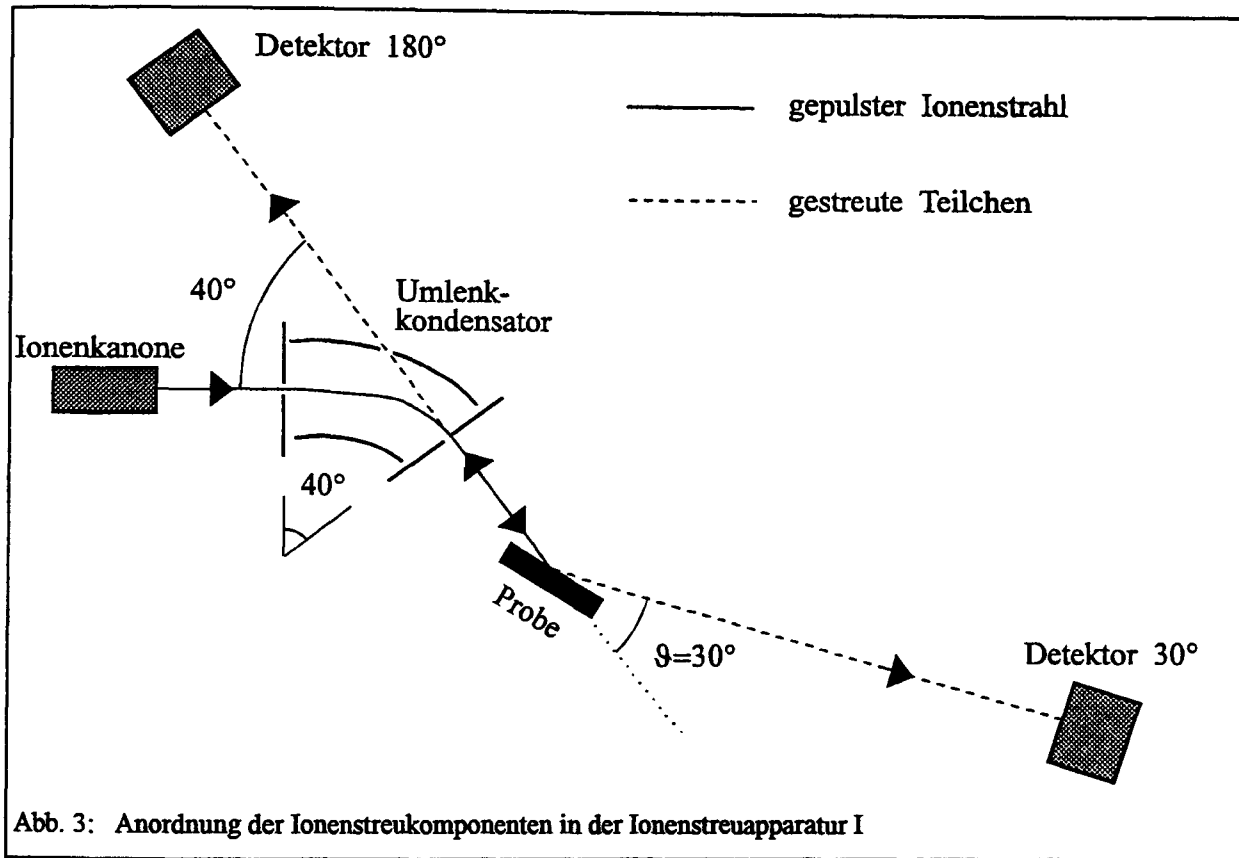


Abb. 2: Flugzeitspektren der an einer mit Stickstoff bedeckten Ni(110)-Fläche gestreuten a) 1,5 KeV He-Ionen $\vartheta=180^\circ$, $\Psi_m=71^\circ$ b) 2 KeV Ar-Ionen, $\vartheta=30^\circ$, $\Psi_m=15^\circ$

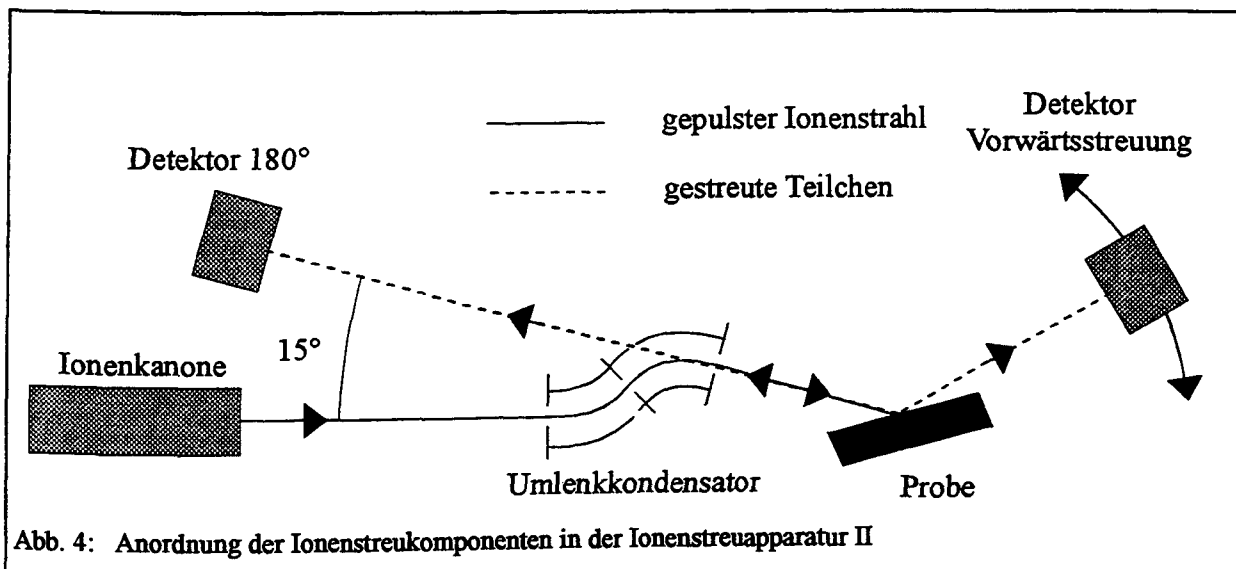
als auch positiv und negativ geladenen Teilchen nachgewiesen werden können. Die Energieauflösung der Teilchen entsteht dadurch, daß zwischen Kristall und Kanalplatten eine Wegstrecke von etwa einem Meter liegt, auf der die Teilchen der verschiedenen Geschwindigkeiten bzw. Energien örtlich separiert werden. Da der Ionenstrahl periodisch unterbrochen wird, kann somit aus der Flugzeit und Masse der Teilchen die Energie bestimmt werden. Der genaue Aufbau eines solchen TOF-Detektors ist in /43/ beschrieben. In Abb. 2 wird dargestellt, wie ein mit diesem Detektor aufgenommenes Flugzeitspektrum dann für die Vorwärts- ($\vartheta=30^\circ$) und die Rückwärtsstreuung ($\vartheta=180^\circ$) aussieht. Aufgetragen ist hier die Zählrate gegen die Flugzeit. Lange Flugzeiten bedeuten somit kleine Energien. Bei $\vartheta=180^\circ$ liegt der durch Streuung an Stickstoff hervorgerufene Peak bei kleineren Energien als der durch Streuung am Substrat verursachte und wird somit von der weitauslaufenden Flanke dieses Peaks, die durch Mehrfachstreuung hervorgerufen wird, überdeckt /43/. Bei der Vorwärtsstreuung hingegen ist die Energie der Recoilteilchen größer als die maximale Energie, die ein gestreutes Argon-Teilchen haben kann, und somit werden die Recoilereignisse nicht durch die Zählraten der Argon-Teilchen, die in Vorwärtsrichtung gestreut werden, überlagert.

Die Systeme $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ und $\text{Ni}(110)$ wurden in verschiedenen Apparaturen untersucht, die sich allerdings kaum unterscheiden. Beide sind mit einer Vorrichtung zum Heizen der Probe durch Elektronenstoß, einer Ionenkanone, einem LEED und einem AES-System bestückt.

Die Apparatur I, in der der Nickelkristall untersucht wurde, ist mit einer Ionenkanone mit Wienmassenfilter der Firma Specs (IQE 12/38) ausgestattet. Der Nachweis der in exakt 180° gestreuten Teilchen wird hier durch einen 40° Umlenkkondensator ermöglicht; das Flugzeitrohr für die Vorwärtsstreuung ist in $\vartheta=30^\circ$ angebracht. Dies ist schematisch in Abb. 3



gezeigt. Der Basisdruck von 1×10^{-10} mbar wird durch eine Turbomolekularpumpe und eine Kaltwand in Verbindung mit einer Titan-Sublimationspumpe erreicht. Um einen deutlichen Druckanstieg während der Messungen zu vermeiden, ist die Ionenkanone differentiell gepumpt. Die Probentemperatur wird mit zwei an der Probe befestigten Ni/CrNi Thermoelementen bestimmt. Ausführlich beschrieben ist diese Apparatur in /43,44/.



Der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Kristall ist in der mit zusätzlichen Komponenten ausgestatteten Apparatur II untersucht worden, in der sich noch ein Goniometer Energy Analyzer (GEA) von Leybold und eine Vorrichtung zum Einschleusen von Proben befinden. Der Ionenstrahl wird von einer Atomika Ionenkanone, ebenfalls mit Wienmassenfilter, erzeugt. Ein s-förmiger Umlenkkondensator ermöglicht die exakt 180° ISS, wie aus Abb. 4 zu ersehen ist. Es ist hier diese Form des Umlenkkondensators gewählt worden, da sie es auch ermöglicht, 165° ISS durchzuführen. Hierfür befinden sich Aussparungen in den Kondensatorplatten, so daß der Strahl ungehindert durch diese hindurchtreten kann, wenn keine Spannungen an den Kondensatorplatten anliegen. Bei dieser Ionenkanone besteht zusätzlich noch die Möglichkeit, statt der meist verwendeten Edelgase auch Alkalimetalle zu ionisieren. Die Mikrokanalplatten für die Vorwärtsstreuung sind auf dem Goniometer des elektrostatischen Analysators installiert. Den Vorteil, den Streuwinkel variieren zu können, erkaufte man sich allerdings mit der deutlich kürzeren Flugstrecke von nur 35cm und der damit einhergehenden geringeren Energieauflösung. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Infrarot-Pyrometer, das aber erst ab einer Temperatur von ca. 620 K anspricht. Temperaturen in dem Bereich von Raumtemperatur bis zu 620 K sind zwar anhand der Heizleistung reproduzierbar, können aber nicht in Kelvin angegeben werden. Der Basis-Druck von 1×10^{-10} mbar wird bei dieser Apparatur durch eine 1200 l/sec. Ionengetterpumpe und ebenfalls einer Kaltwand mit Titan-Sublimationspumpe gehalten. Auch diese Apparatur wurde bereits ausführlich in [26,29] beschrieben.

3.1.2 Rastertunnelmikroskopie

Die STM-Untersuchungen wurden wiederum in einer anderen Vakuumkammer durchgeführt. Das STM ist ein kommerzielles Mikroskop vom Besocke- oder auch "beetle"-Typ [45]. Es besteht im wesentlichen aus vier Piezoröhrchen, die in eine Grundplatte eingeklebt sind und zwar in der Anordnung, wie sie in Abb. 5 zu sehen ist. Die drei äußeren Piezos sind segmentiert, so daß man durch Anlegen von Spannungspulsen einen Probenhalter, der auf den drei Kugeln aufliegt, über die Tunnelspitze bewegen kann. Diese Spitze sitzt in einer Kanüle,

die in das vierte Piezo in der Mitte eingeklebt ist. Die Spitze besteht aus Wolfram ($\varnothing 0,25\text{mm}$) und wird durch elektrochemisches Ätzen hergestellt /46/.

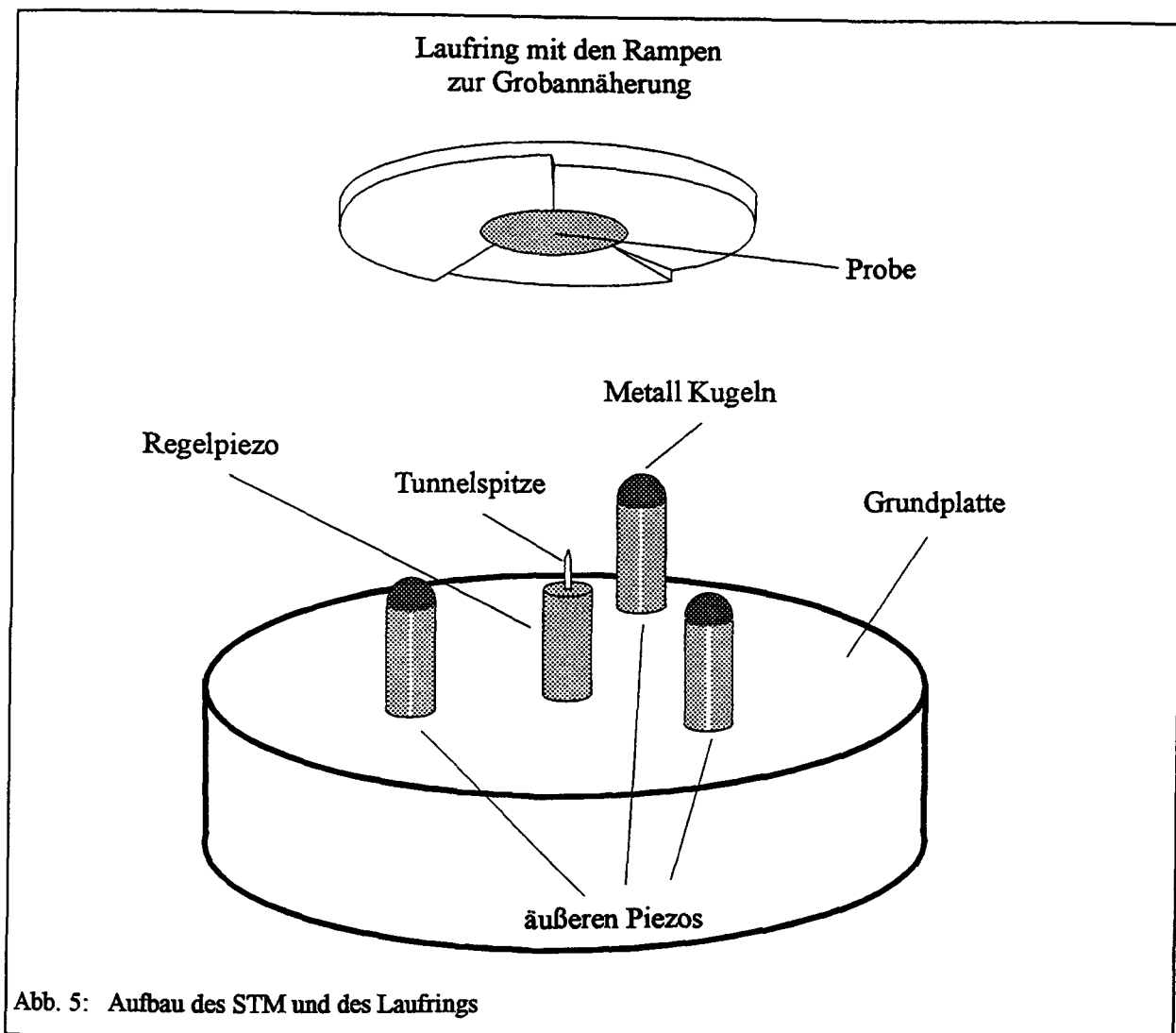


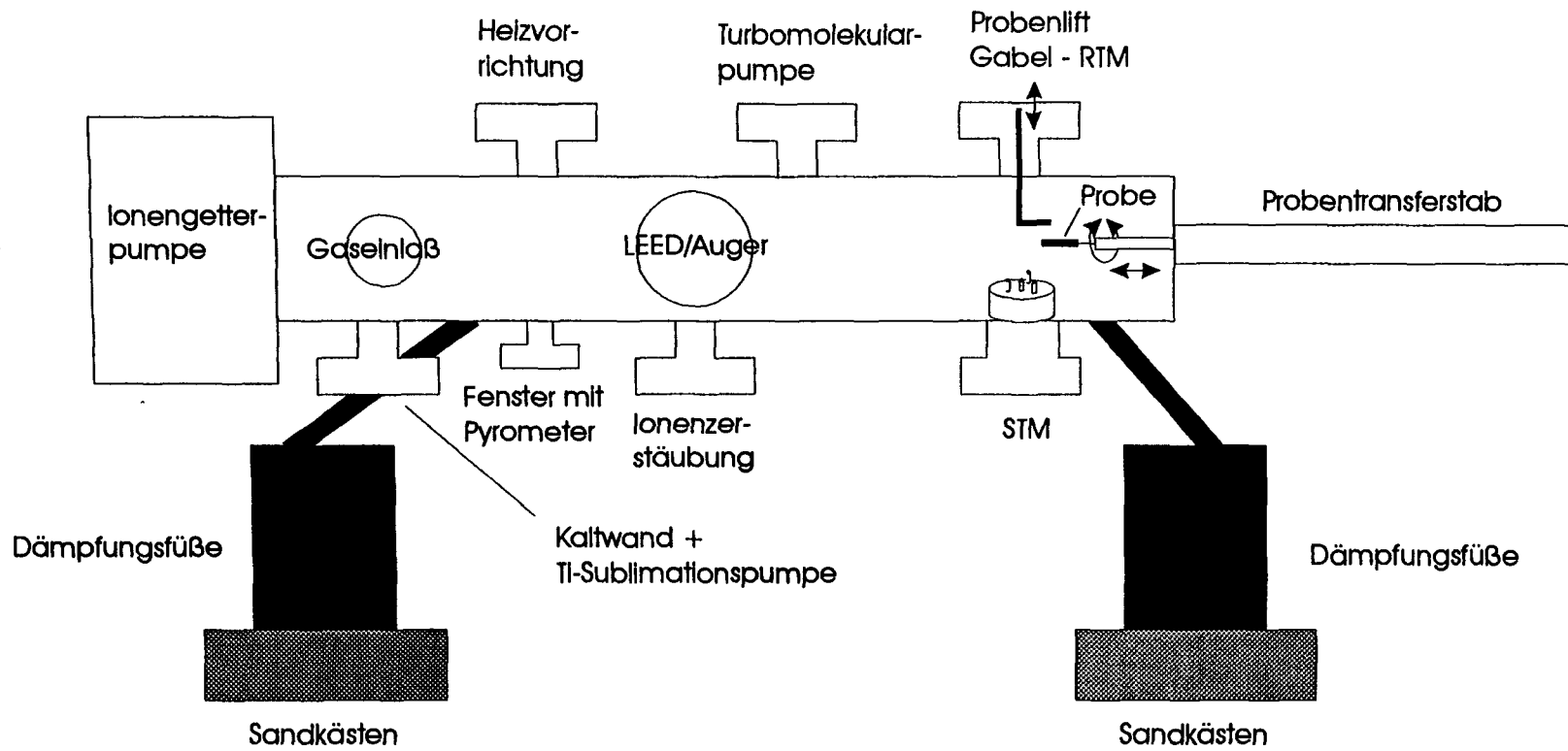
Abb. 5: Aufbau des STM und des Laufings

Durch Anlegen einer Spannung an dieses mittlere Piezo kann man nun den Abstand zwischen Probe und Spitze verändern und den Tunnelstrom somit konstant halten. Wird durch die Regelung ein konstanter Tunnelstrom erreicht, so befindet man sich im sogenannten "constant current mode". Um aber erst einmal einen Tunnelstrom zu erhalten, muß die Probe an die Tunnelspitze angenähert werden. Diese sogenannte Grobannäherung ist gar nicht so grob, wie das ihr Name vermuten läßt, da die Probe bis auf einige nm genau an die Spitze gebracht werden muß. Dies geschieht am einfachsten mit einem Laufring, auf dem drei Rampen ($\Delta h \approx 0,5\text{mm}$) kreisförmig angeordnet sind (siehe Abb. 5) /47/. Der Laufring, der gleichzeitig

Probenhalter ist, wird nun so auf die drei äußeren Piezos abgesetzt, daß die Kugeln oben auf den Rampen aufliegen. Bei richtigem Einsetzen der Spitze sollte diese jetzt noch keinen Tunnelkontakt zur Probe haben. Durch entsprechende Impulse an den Piezos kann der Laufring zu einer Drehbewegung veranlaßt werden, wodurch sich die Probe auf die Spitze zubewegt. Die benötigten Impulse sind in /48/ genauer erläutert. Sobald ein Tunnelstrom einer bestimmten, vorher eingestellten Größe gemessen wird, werden durch die Regelung weitere Impulse auf die Piezos unterbunden und der Abstand Probe - Spitze bleibt konstant, die Grobannäherung ist erfolgt. Nun kann mit den äußeren Piezos die Fläche abgerastert und die Spitze mit Hilfe des Mittelpiezos jeweils soweit zurückgezogen werden, daß der Tunnelstrom konstant bleibt. Aus den Spannungen, die jeweils hierfür an das Mittelpiezo angelegt werden müssen kann man jetzt ein Bild der Oberflächentopographie zusammensetzen, das STM-Bild. Hinsichtlich der Durchführung der Regelung und Rasterung wird auf die Arbeit von W.Raunau /49/ verwiesen.

Neben dem STM standen zur Probenpräparation eine Ionenkanone zwecks Reinigung mittels Ionenbeschuß und eine Vorrichtung zum Heizen der Probe mit Elektronenstoß zur Verfügung. Die Temperatur wurde auch hier durch ein Infrarot-Pyrometer bestimmt. Um die Probe zu charakterisieren, besitzt die Kammer eine Vier-Gitter-LEED-Optik, die auch für AES genutzt wurde. Somit kann man in dieser Kammer die Flächen genauso präparieren und charakterisieren, wie dies auch in den ISS-Apparaturen geschehen ist. Der Probenhalter nebst Probe kann mit einer Linearverschiebung zu den entsprechenden Komponenten bewegt und dann in die richtige Position gedreht werden (siehe Abb. 6). Der Probenhalter ist hierbei mit einer Klammer gegen das Herunterfallen gesichert. Diese Klammer öffnet sich am Ende der Kammer über dem STM /50/; somit kann der Probenhalter dort von dem Probenlift übernommen und auf das STM abgesetzt werden. Während des Ionenbeschusses und Heizens sorgt eine Turbomolekularpumpe dafür, daß der Druck nicht deutlich über den Basisdruck von

Abb. 6: Schematischer Aufbau der STM-Apparatur



3×10^{-10} mbar ansteigt. Die Pumpe kann mit einem Balgzuschiebertventil von der Kammer abgekoppelt und während der STM Messungen ausgeschaltet werden, um Vibrationen zu vermeiden. Die Kammer wird dann von einer Ionengetterpumpe (250 l/sec.) auf dem Basisdruck gehalten.

Bekanntermaßen ist bei der Rastertunnelmikroskopie die Schwingungsdämpfung ein sehr wichtiger Punkt. Es sollen ja atomare Abstände im Bereich von einigen Å aufgelöst werden. Diese Auflösung kann schon durch schwache Gebäudeschwingungen oder Schwingungen sonstiger Art empfindlich gestört werden. Aus diesem Grund ist zunächst die Basisplatte des STM auf Vitonstücken gelagert. Die gesamte Apparatur ist dann noch einmal auf mit Druckluft betriebenen Dämpfungsfüßen montiert. Um noch bessere Dämpfungseigenschaften zu erreichen, befinden sich diese Dämpfungsfüße in mit Sand gefüllten Holzkisten. Mit diesen Maßnahmen gelingt es, atomare Auflösung zu erreichen. Als Beispiel sei hier Abb. 7 angeführt, auf der die saubere $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Oberfläche in atomarer Auflösung zu sehen ist.

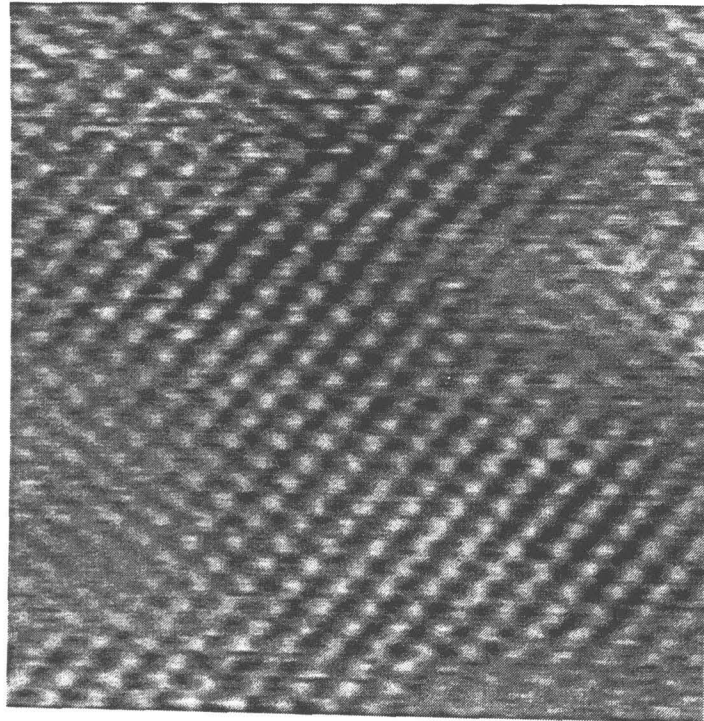


Abb. 7: STM Aufnahme der atomar aufgelösten sauberen $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Fläche. $68 \times 68 \text{ Å}^2$, $U_{\text{tip}} = -0,6 \text{ V}$
 $I_{\text{tunnel}} = 1 \text{ nA}$

3.2 Die theoretischen Grundlagen

3.2.1 Die Ionenstreuung

Bei der Ionenstreuung wird die Streuung geladener Teilchen an den Atomen der zu untersuchenden Kristalle betrachtet. Um aus den Ergebnissen Aussagen über die Struktur der Oberflächen machen zu können, ist es notwendig, das Wechselwirkungspotential zwischen den beteiligten Teilchen zu kennen. In der niederenergetischen Ionenstreuung ist dies im wesentlichen die Coulombwechselwirkung der Kerne des Substratoms und des Ions entsprechend der Gleichung 1.

$$V_{\text{Coul}}(r) = \frac{Z_a * Z_i * e_0^2}{4 * \pi * \epsilon_0} * \frac{1}{r} \quad \text{Gleichung 1}$$

(Z_a : Kernladungszahl Atom; Z_i : Kernladungszahl Ion; e_0 : Elementarladung;
 ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante; r : Abstand zwischen den beiden Kernen)

Bei Energien von einigen KeV nähern sich die Kerne allerdings noch nicht soweit an, daß man die Elektronenhülle vernachlässigen kann. Um dem Rechnung zu tragen, wird an das Coulombpotential noch eine Abschirmfunktion Φ multipliziert. Das Potential nimmt dann folgende in Gleichung 2 dargestellte Form an, wobei a als Abschirmlänge bezeichnet wird:

$$V(r) = V_{\text{Coul}}(r) * \Phi \left(\frac{r}{a} \right) \quad \text{Gleichung 2}$$

Die Abschirmfunktion, die für die niederenergetische Ionenstreuung am häufigsten verwandt wird, ist die von Molière /51/ entsprechend Gleichung 3 mit einer von Firsov /52/ entsprechend Gleichung 4 angegebenen Abschirmlänge.

$$\Phi_{\text{Molière}}(x) = 0,35 * e^{-(0,3*x)} + 5,5 * e^{-(1,2*x)} + 0,1 * e^{-(6,0*x)} \quad \text{Gleichung 3}$$

$$\text{mit } x = \frac{r}{a}$$

$$\text{mit } a_{\text{Fisov}} = \left(\frac{9 * \pi^2}{128} \right)^{\frac{1}{3}} * a_0 * \left(\frac{1}{\sqrt{Z_a} + \sqrt{Z_p}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{Gleichung 4}$$

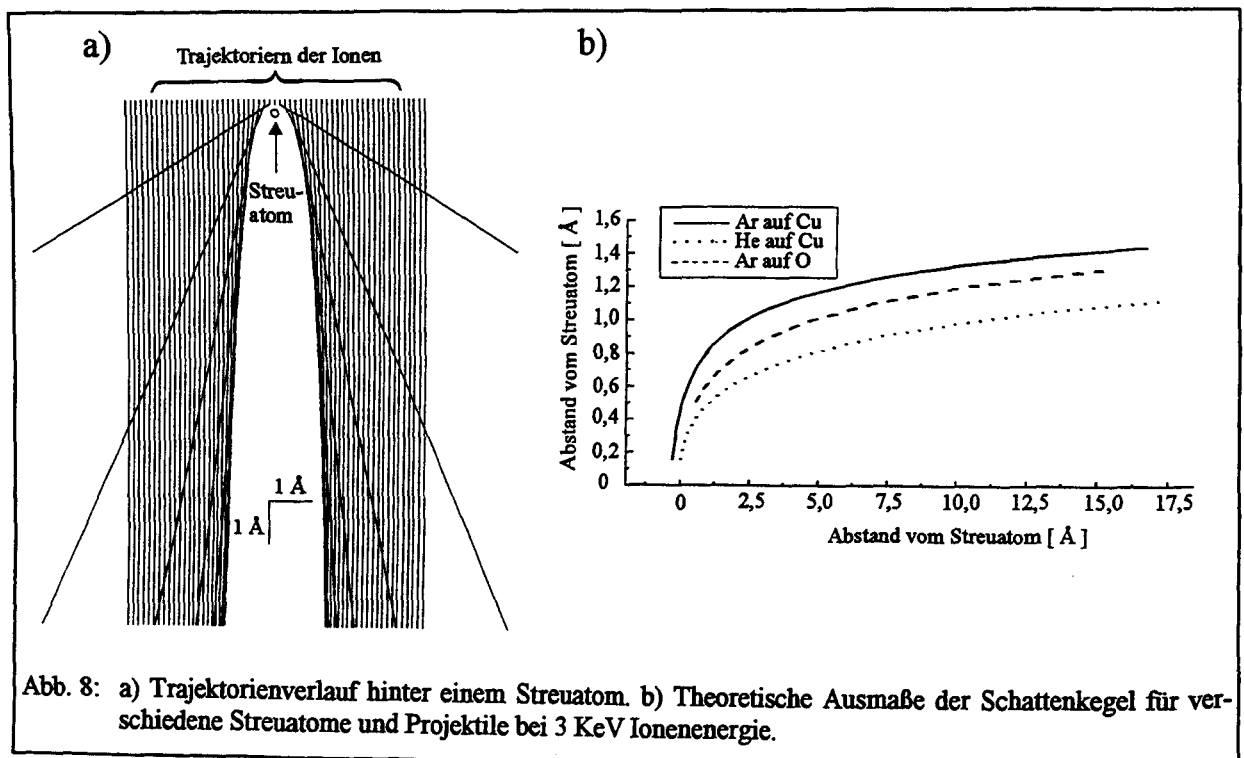
$$a_0 = 0,529 \text{ \AA} \text{ (Bohrscher Radius)}$$

Multipliziert man allerdings die Abschirmlänge noch mit einem Korrekturfaktor $C=0,5-0,8$, so ergibt sich eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment /53/.

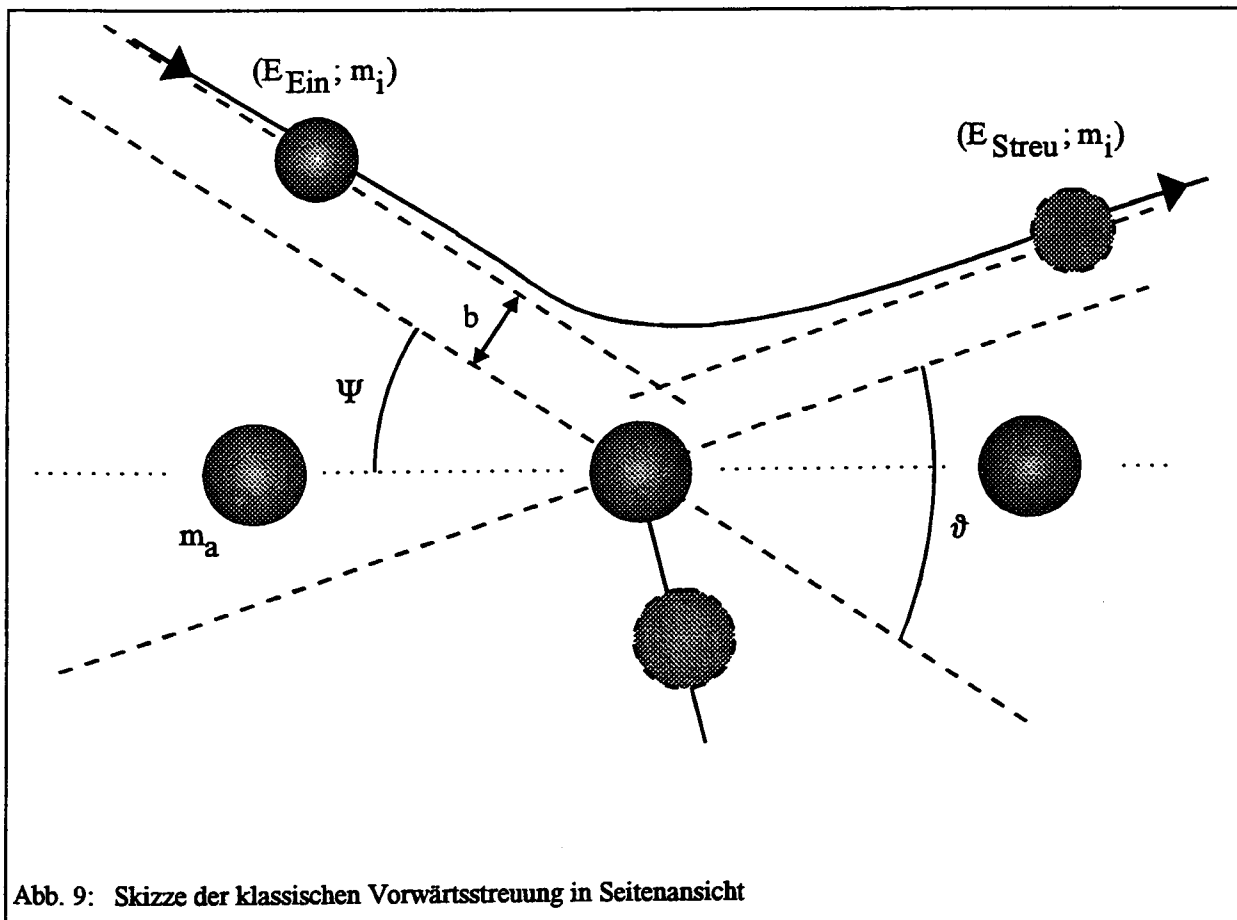
Kennt man aber erst einmal das Wechselwirkungspotential, so ist es nicht schwer, den Verlauf der Trajektorien parallel auf ein einzelnes Atom einfallender Ionen zu berechnen. Das klassische Streuintegral, welches den Streuwinkel θ im center-of-mass System (CM) angibt (Gleichung 5), läßt sich mit der "magischen Formel" von Biersack /54/ gut annähern.

$$\theta = \pi - 2 * \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{b}{r^2 \sqrt{1 - V(r)/E_{\text{CM}} - b^2/r^2}} dr \quad \text{mit } E_{\text{CM}} = E_{\text{Ein}} * \frac{A}{(1 + A)}$$

$$\tan \vartheta = \frac{A * \sin(\theta)}{1 + A * \cos(\theta)} \quad \text{mit } A = \frac{m_a}{m_i} \quad \text{Gleichung 5}$$



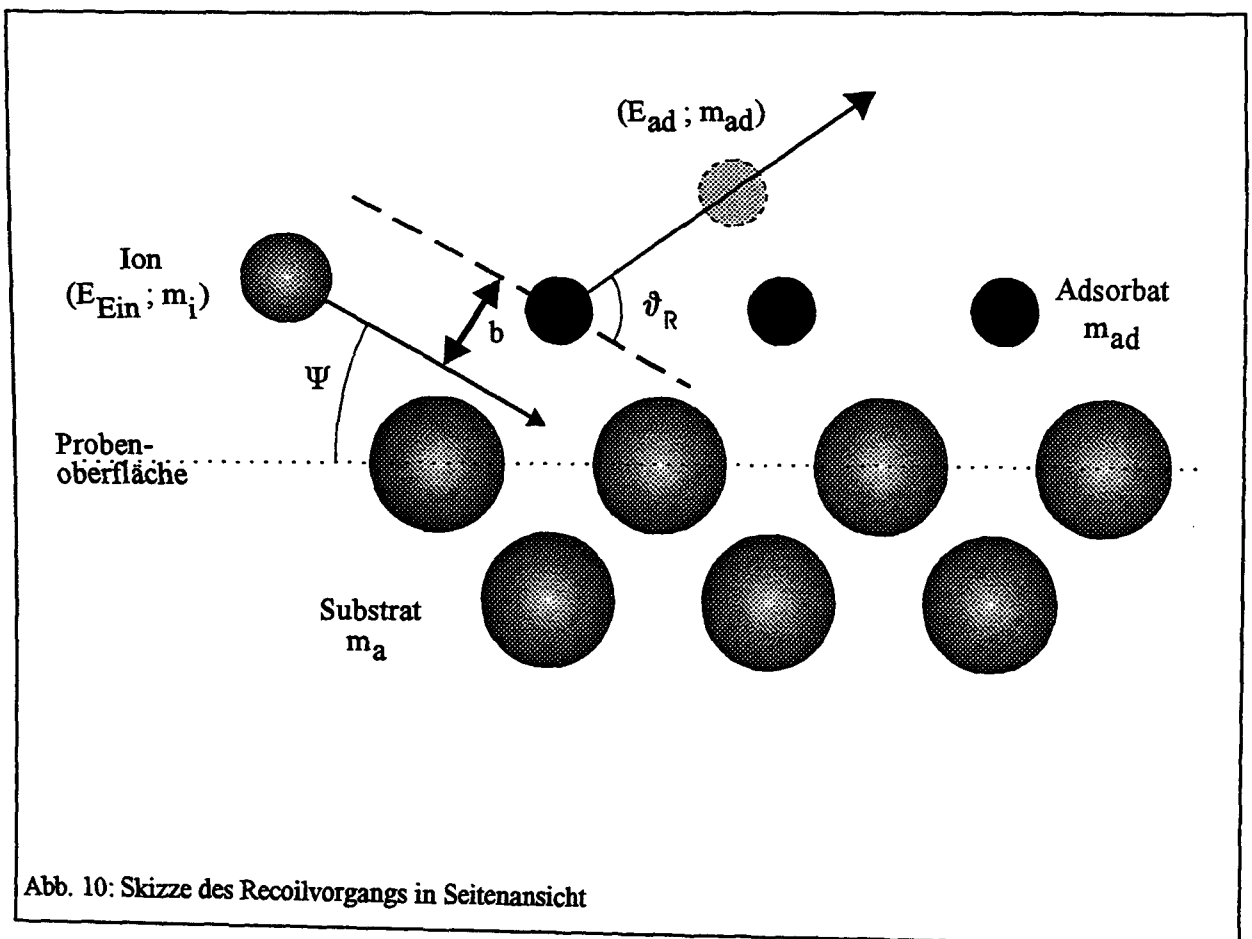
Der Verlauf der damit simulierten Trajektorien ist in Abb. 8 für verschiedene Situationen aufgezeichnet. Mit Hilfe dieser hinter den Atomen entstehenden Schattenkegeln lassen sich Schlüsse ziehen auf die atomare Anordnung der Atome, an denen gestreut wurde. Mit Messungen an schon bekannten Oberflächen (z.B. den sauberen Flächen) kann man hingegen diesen Schattenkegel und damit das Wechselwirkungspotential auch experimentell kalibrieren und die exakten Ausmaße des Schattenkegels bestimmen /37,55,56/. Man macht sich dabei die Tatsache zunutze, daß es hinter dem jeweiligen Streuatom sowohl einen Bereich, in den überhaupt keine Ionen eindringen können, als auch einen schmalen Bereich mit erhöhter Trajektoriendichte gibt. Der Schattenbereich führt unter bestimmten Bedingungen zu Minima in den Spektren, aus deren Lage dann Aussagen über die Oberfläche gemacht werden können. Der Bereich mit erhöhter Trajektoriendichte führt zu einem steilen Anstieg und einem Maximum der Streuintensität. Wie man dies in der Vorwärtsstreuung nutzen kann ist in /57-59, 43/ ausführlich dargelegt.



Trifft ein Ion unter einem bestimmten Stoßparameter b auf ein Atom der Oberfläche, so wird es an diesem in einen bestimmten Winkel ϑ (ϑ ist der Streuwinkel im Laborsystem) gestreut (siehe Abb. 9). Wie groß dieser Winkel ist, hängt jeweils ab von den Massen der beteiligten Stoßpartner, deren Energie und dem Stoßparameter b (Gleichung 5).

Die Energie, die das Teilchen nach dem Streuprozess noch besitzt, ist aus der Erhaltung von Energie und Impuls wie folgt zu berechnen :

$$E_{\text{Streu}} = E_{\text{Ein}} * \frac{1}{(1 + A)^2} * \left[\cos(\vartheta) \pm \sqrt{A^2 - \sin^2(\vartheta)} \right]^2 \quad \text{mit } A = \frac{m_a}{m_i} \quad \text{Gleichung 6}$$



Trifft das Ion nun auf Atome mit einer kleineren Masse als es selbst besitzt, so kann es passieren, daß dieses leichtere Atom (z.B. auf der Fläche adsorbierte O-,N- oder H-Atome) von der Fläche weg nach vorne gestoßen wird. Diesen Vorgang nennt man Recoil. In welchen

Winkel dieses Adsorbats dann fliegt, hängt wiederum von den beteiligten Massen und Energien und dem Stoßparameter b ab (siehe Gleichung 5; jetzt ist $A=m_{ad}/m_i$).

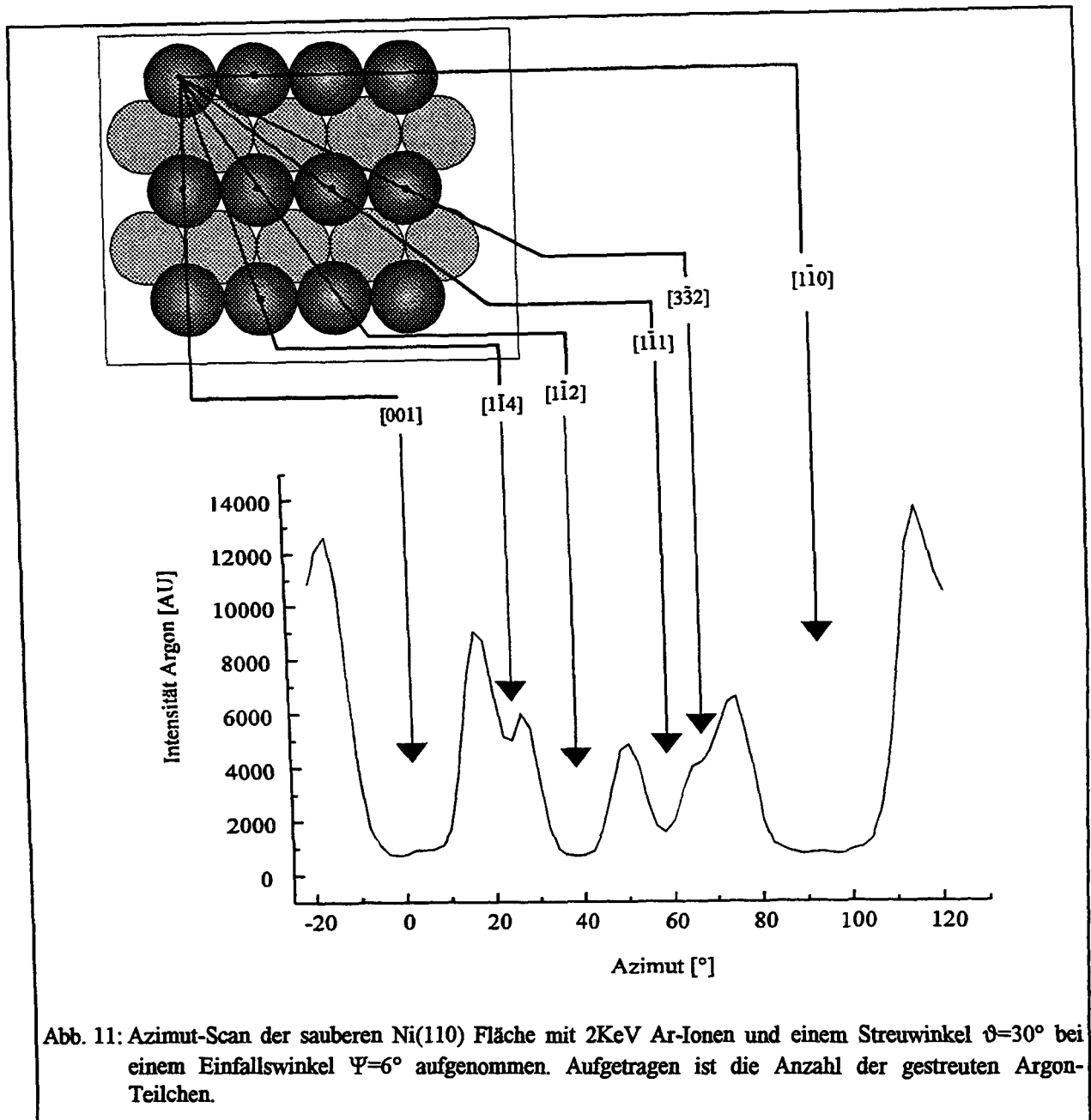
Dieser Recoilvorgang ist in Abb. 10 mit den entsprechenden Bezeichnungen dargestellt. Die Umrechnung des Streuwinkels θ im CM-System in das Laborsystem erfolgt über Gleichung 7 :

$$\tan(\vartheta_R) = \frac{\sin(\theta)}{1 - \cos(\theta)} \quad \text{Gleichung 7}$$

Auch die Energie des Recoil-Teilchens läßt sich in eine einfache Formel fassen (Gleichung 8):

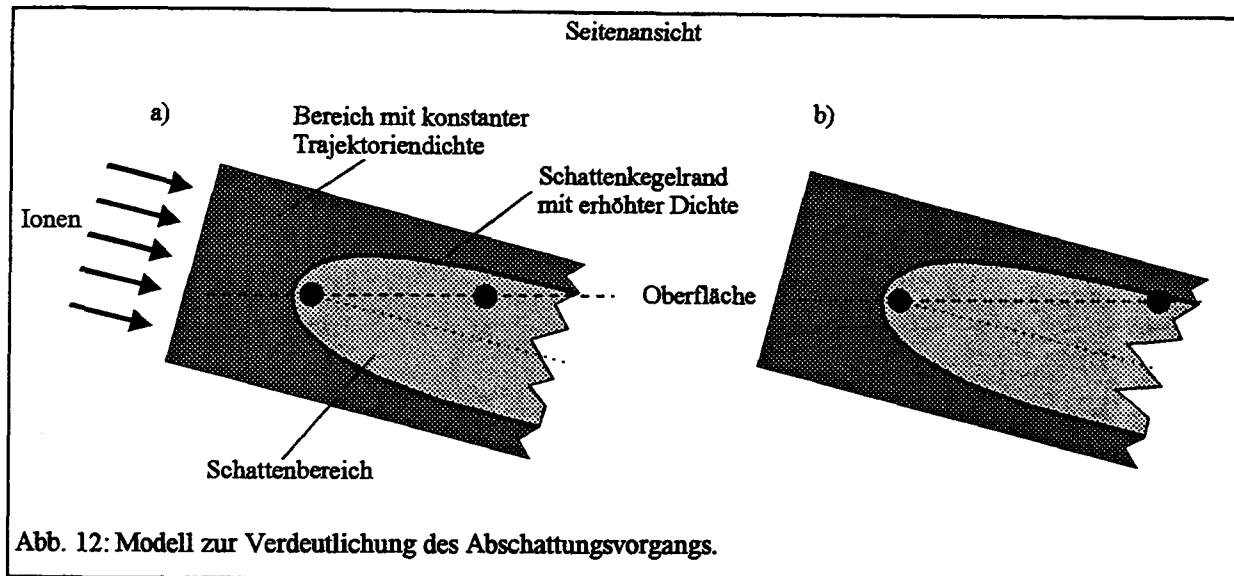
$$E_{ad} = E_{Ein} * \frac{4 * \cos^2(\vartheta_R)}{(1 + A)^2} \quad , \quad \text{mit } \vartheta_R \leq 90^\circ \text{ und } A = \frac{m_{ad}}{m_i} \quad \text{Gleichung 8}$$

Mit diesen Formeln lassen sich nun die TOF-Spektren der 30°-Streuung interpretieren. Wie aus dem Flugzeitspektrum in Abb. 2b) erkennbar ist, gibt es zwei verschiedene Peaks, die man deutlich sieht, wobei der Größere von den an den Substratatomten gestreuten Argon-Teilchen herrührt. Die Zählrate ist hier erheblich höher als bei der 180° Streuung, da der Wirkungsquerschnitt für die Vorwärtsstreuung sehr viel größer ist /30/. Aus der bekannten Länge des Flugzeitrohrs, der Masse des Substratatoms, der Masse des Ions und dessen Primärenergie läßt sich mit Gleichung 6 die Flugzeit, bei der der Argon-Peak auftritt, berechnen. Aus dem relativen Abstand der beiden Peaks läßt sich daraus dann auch die absolute Flugzeit der Teilchen bestimmen, die den kleinen Peak hervorrufen. Somit ist in Gleichung 8 nur noch die Masse des Adsorbats, die zur Berechnung von E_{ad} und A benötigt wird, unbekannt und kann somit bestimmt werden. Hiermit können auch kleinste Verunreinigungen der Oberfläche nachgewiesen und identifiziert werden und zwar in Mengen (0,01 ML) /59/, die unter der Nachweisgrenze der für diese Arbeit verwendeten AES Systeme liegt /43/. So ist zum Beispiel bei Abkühlen der Ni(110) Probe auf ca. 120 K schon nach 1 Stunden Meßzeit neben dem dort deponierten Stickstoff auch schon aus dem Restgas adsorbierter Wasserstoff nachzuweisen.

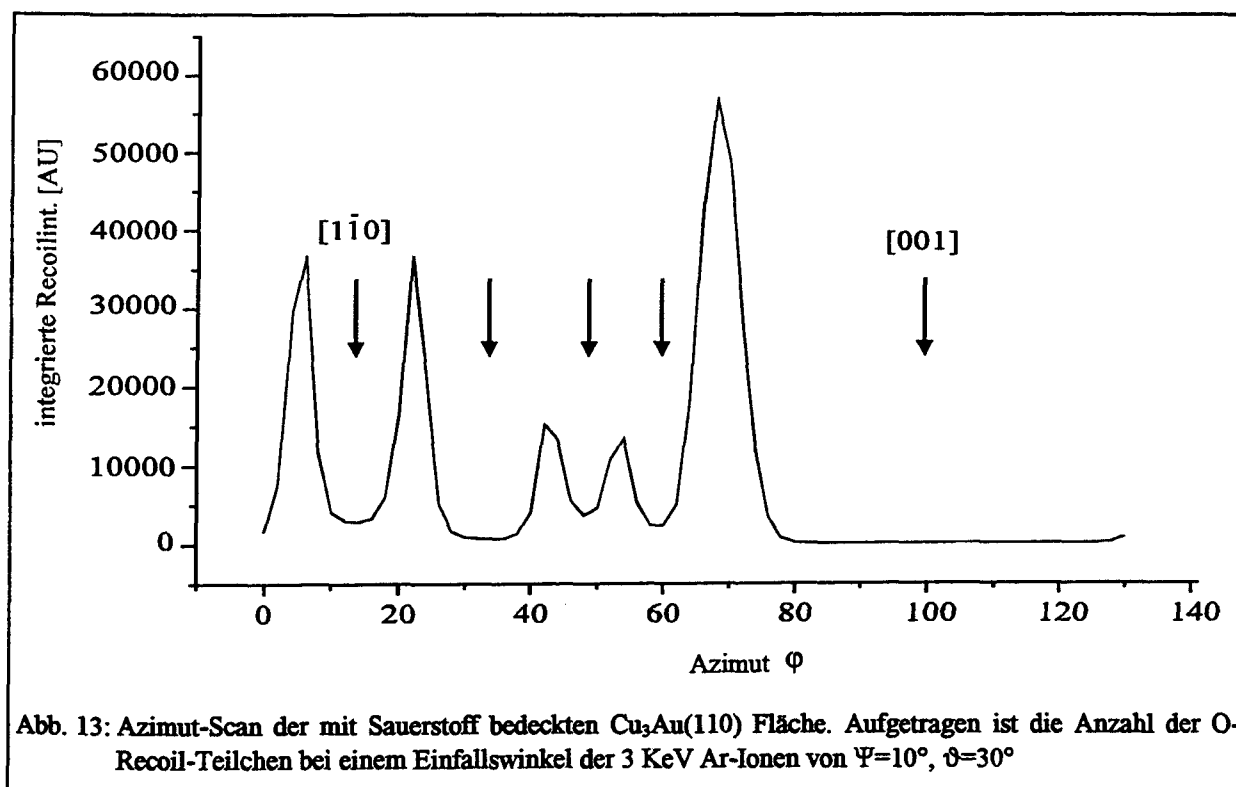


Im weiteren wurde die 30° Vorwärtsstreuung nicht zur Identifikation von Adsorbaten oder Verunreinigungen verwendet, sondern zur Strukturbestimmung. Hierzu wurden als erstes der große Ar-Vorwärtsstreupeak untersucht. Wählt man einen kleinen Einfallswinkel ($\Psi < 10^\circ$) und trägt man die Höhe dieses Peaks in Abhängigkeit des Azimuts auf, so erhält man einen Verlauf der Kurve, wie er in Abb. 11 zu sehen ist. Hierbei sind, wie oben bereits erwähnt, die Minima des Spektrums von Interesse. In bestimmten kristallographischen Richtungen, in denen der Abstand der nächsten Nachbarn nicht zu groß ist, liegen die Atome so zu dem Schattenkegel

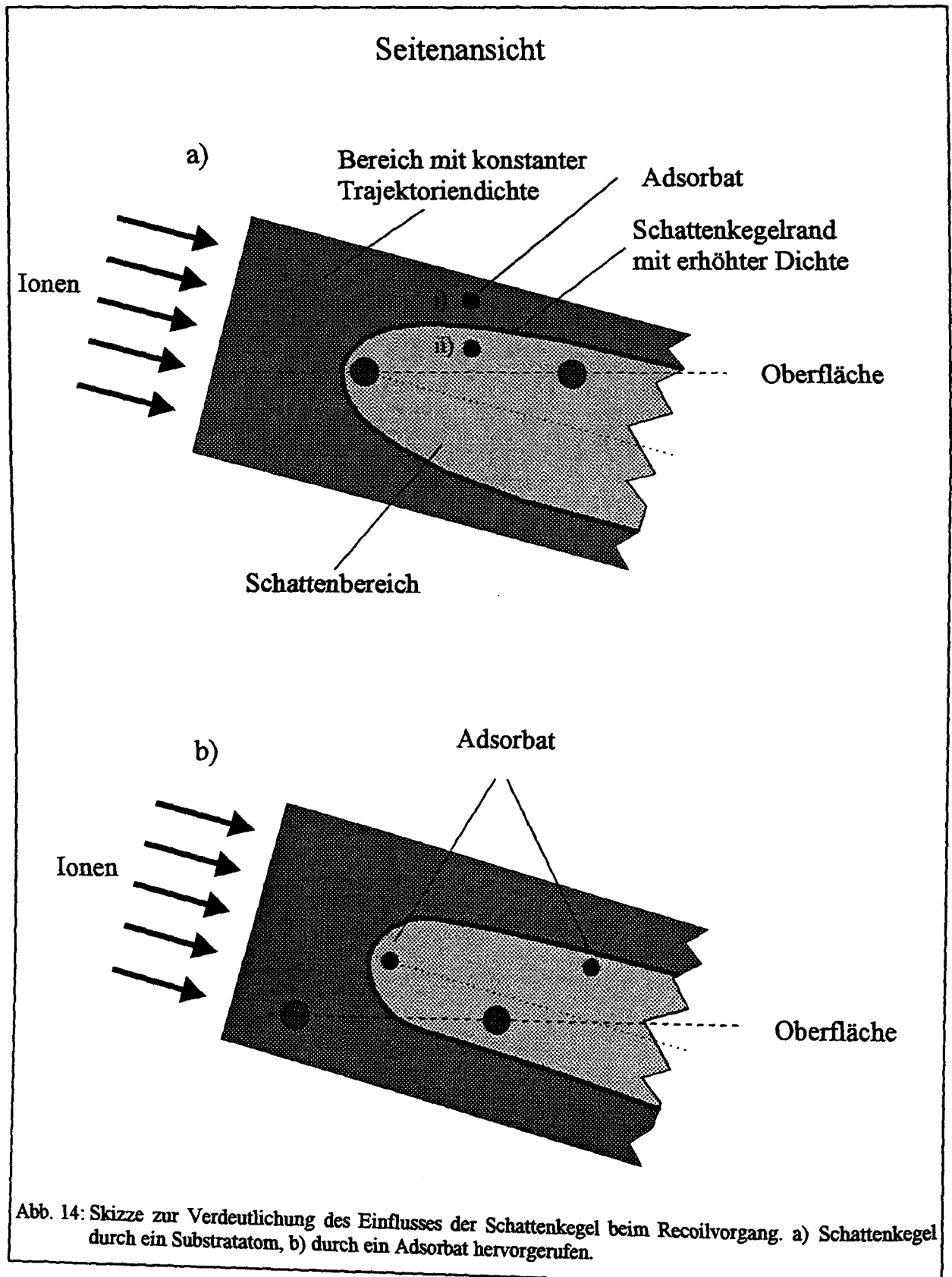
des Nachbarn, daß keine Ionen an ihnen gestreut werden können (Abb. 12a). Ist die Entfernung zwischen nächsten Nachbarn bei einem gegebenen Winkel φ groß genug, so ist wieder Streuung möglich (Abb. 12b).



Führt man nun den Winkel φ über einen großen Winkelbereich durch, so erscheinen überall dort Minima, wo die nächsten Nachbarn einen bestimmten Abstand zueinander unterschreiten. Diese Minima kann man kristallographischen Richtungen zuordnen und somit Aussagen über die geometrische Anordnung der Oberfläche machen (Abb. 11).



In derselben Weise kann man auch den Recoilpeak auswerten. Dabei wird über den ganzen Peak in den Flugzeitspektren aufintegriert und diese Intensität dann gegen den Azimut φ



aufgetragen; das Ergebnis ist in Abb. 13 zu sehen. Die Minima sind wieder einem Abschattungseffekt zuzuschreiben. Die Abschattung kann dabei sowohl von einem

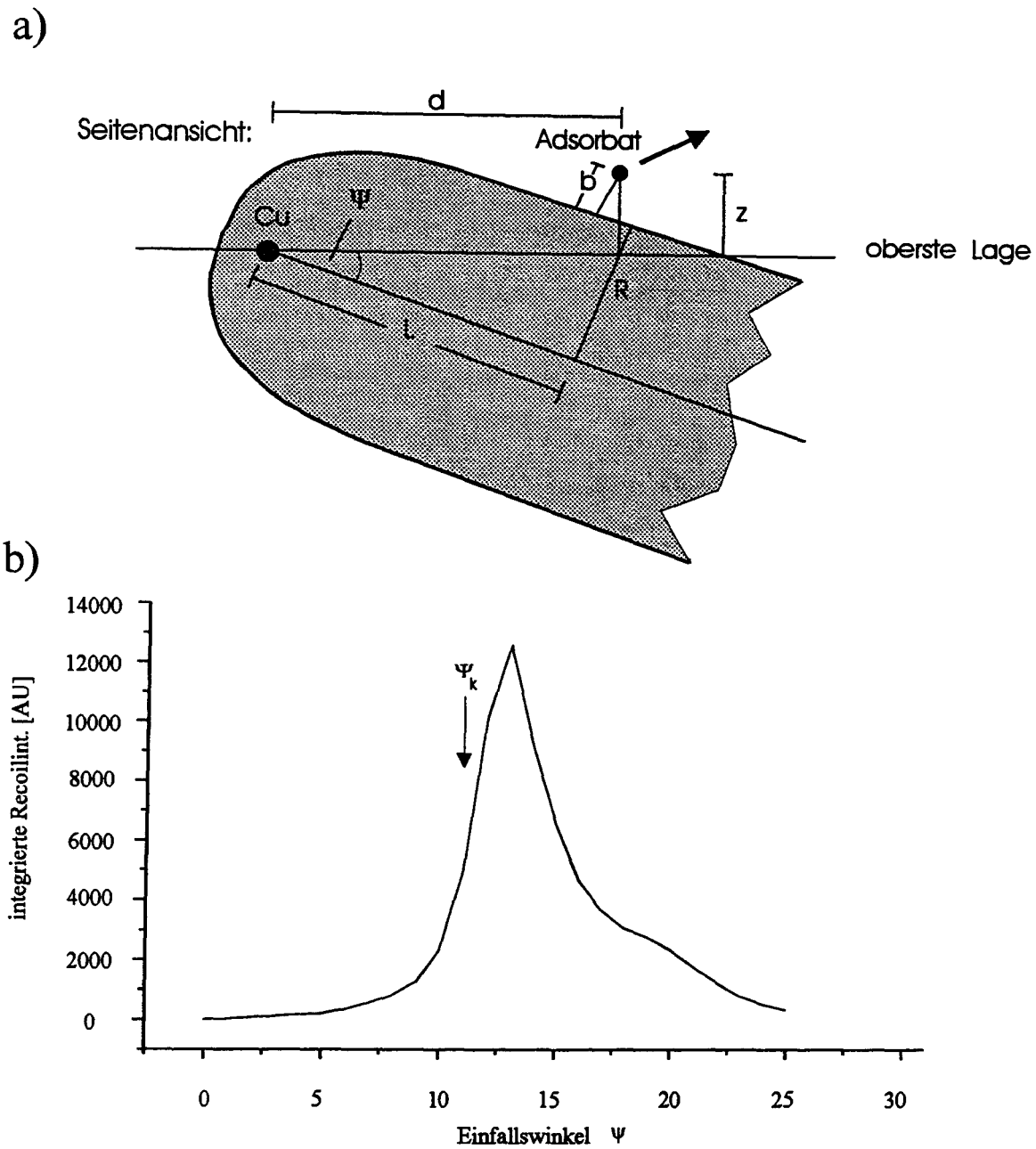


Abb. 15: a) Skizze des Recoilvorgangs, grau dargestellt ist der Schattenbereich. b) Einfallswinkel-Scan der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)\text{-O}$ Fläche, aufgenommen mit 3 KeV Ar-Ionen im $[2\bar{2}3]$ Richtung. Der Pfeil deutet den kritischen Winkel Ψ_k auf halber Höhe der Anstiegsflanke an.

Substratatom als auch von einem anderen Adsorbatatom herrühren. Diese Kurve wird noch einmal genauer in Kapitel 4.2.2 diskutiert.

Bei der Abschattung spielt, wie aus Abb. 14 zu ersehen ist, neben dem lateralen Abstand der beiden beteiligten Atome auch ihr vertikaler Abstand eine Rolle. So sind in Abb. 14a) die Adsorbate i) und ii) zwar auf dem selben Adsorptionsplatz, ihre Höhe ist aber verschieden. Die Folge ist, daß i) nicht abgeschattet wird im Gegensatz zu Adsorbat ii) /60/. Hieraus läßt sich dann auf die Höhe der Adsorbate über der Substratoberfläche schließen. Voraussetzung hierbei ist, daß bekannt ist, ob und von welchem Atom abgeschattet wird, da sich nur die relative Höhe in Bezug auf diese Atome ermitteln läßt.

Ähnlich wie bei der 180° Rückstreuung kann man sich auch bei der Recoilspektroskopie den Anstieg dieser integrierten Recoilintensität mit dem Erhöhen des Einfallswinkels Ψ zunutze machen. Hierbei kommt jetzt der Rand des Schattenkegels ins Spiel, in dem eine erhöhte Trajektoriendichte auftritt. Befindet sich dieser Rand genau in der Entfernung b zum Adsorbat, die nötig ist, um das Adsorbat in den Winkel ϑ_R zu stoßen (Abb. 15a), so ergibt sich bei diesem Einfallswinkel eine deutliche Erhöhung der Recoilintensität. Als Beispiel für einen solchen Kurvenverlauf wird auf Abb. 15b) verwiesen. Bei bekannten Ausmaßen des Schattenkegels läßt sich aus diesem kritischen Winkel die Höhe des Adsorbats über dem Atom, das den Schattenkegel verursacht, bestimmen /43/. Der Schattenkegel ist aber aus den Simulationen mit Hilfe der magischen Formel von Biersack /54/ und der Eichung an der sauberen Fläche bekannt.

3.2.2 Die Rastertunnelmikroskopie

Seit der Entwicklung des STM von Binnig und Rohrer 1981 /61/ ist diese Methode aus der Oberflächenphysik nicht mehr wegzudenken. Über die Theorie des STM liegen zahlreiche Arbeiten vor /62-70/. In diesem Zusammenhang wird auf eine zusammenfassende Darstellung in /71/ verwiesen. Von besonderer Bedeutung ist hierbei Gleichung 9.

$$I_{\text{Tunnel}} \propto e^{-2k d} \quad \text{mit } k = \sqrt{2mF} / \hbar$$

Gleichung 9

wobei F die Barrierenhöhe ist und
d der Abstand Spitze - Probe

Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms von dem Abstand Spitze-Probe führen schon kleine Änderungen dieses Abstandes zu einer großen Änderung des Tunnelstroms. Somit sind bei geeignetem apparativen Aufbau beim Abrastern auftretende Veränderungen des Abstandes Spitze-Probe von weniger als einem Å messbar. Doch ist hierbei zu bedenken, daß das was man in den STM-Bildern sieht, eine Faltung der Oberfläche des Kristalls und der Spitze ist. Man weiß allerdings nicht, wie die Spitze während einer Aufnahme aussieht. Gerade wenn man mit Adsorbaten bedeckte Flächen betrachtet, kann es sehr schnell vorkommen, daß ein Adsorbat von der Oberfläche zur Spitze wechselt (siehe Abb. 16). Im weiteren ist dieses Adsorbat die "Spitze", mit der die Fläche abgerastert wird.

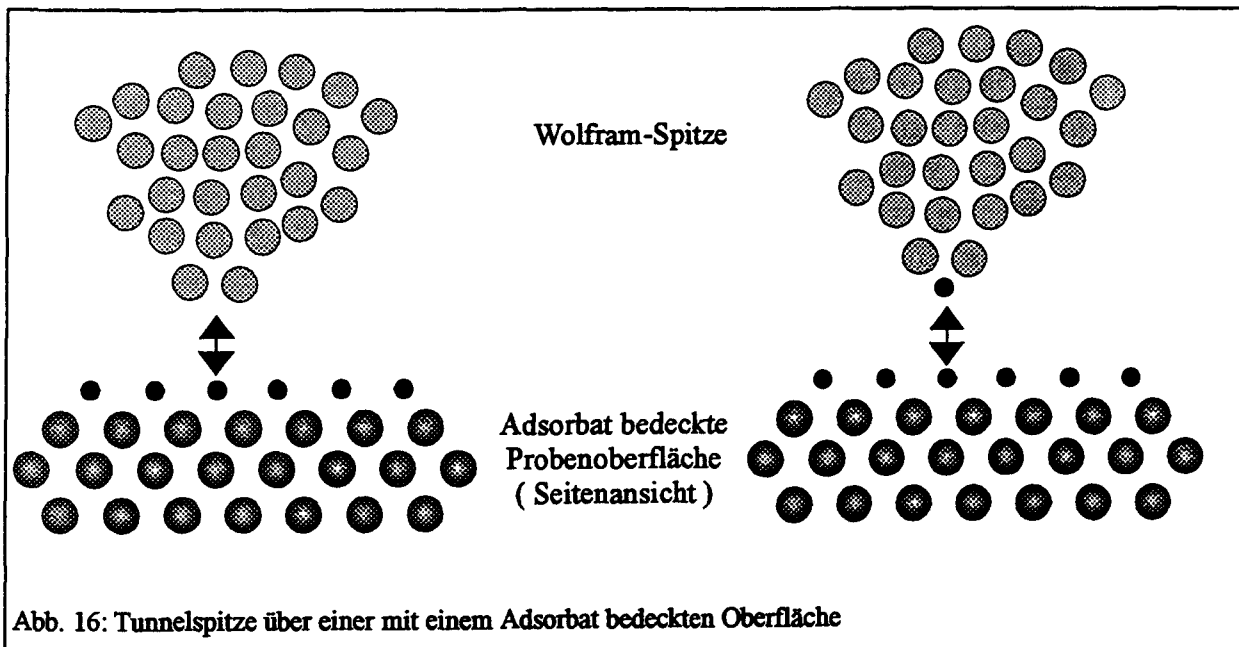


Abb. 16: Tunnelspitze über einer mit einem Adsorbat bedeckten Oberfläche

Wie unterschiedlich die Abbildungen nach einem sogenannten Tip-Switch sein können, ist in Abb. 17 zu sehen. Hier ist die $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Fläche nach kurzer Begasung mit Sauerstoff gezeigt. Die Kupfer-Sauerstoff-Bindungen werden einmal als helle Erhebungen und einmal als tiefe schwarze Löcher abgebildet. Im Laufe der Untersuchung hat sich ergeben, daß die

schwarzen "Würmer" nicht weiter aufzulösen sind, wohingegen dies bei der hellen Spezies sehr wohl möglich ist (Kapitel 4.2.3).

In Simulationen zu diesem Problem konnte eindeutig gezeigt werden [72-74], daß die Abbildung der Fläche nicht nur von der Geometrie der Spitze, sondern auch von der Atomart, aus der die Spitze besteht, abhängt. Dies wurde auch bereits experimentell von L.Ruan et al. [75] bestätigt. Es wurden dabei die Ni und Cu(110)-(2x1)-O Flächen untersucht und zwar in Koexistenz mit der sauberen (1x1) Fläche. Hier zeigt sich, daß mit der sauberen Wolfram Spitze die Metallatome hell und die Sauerstoffatome dunkel bzw. nicht abgebildet werden. Bei einem Sauerstoffatom an der Spitze sind die Sauerstoffatome auf der Fläche hingegen hell dargestellt.

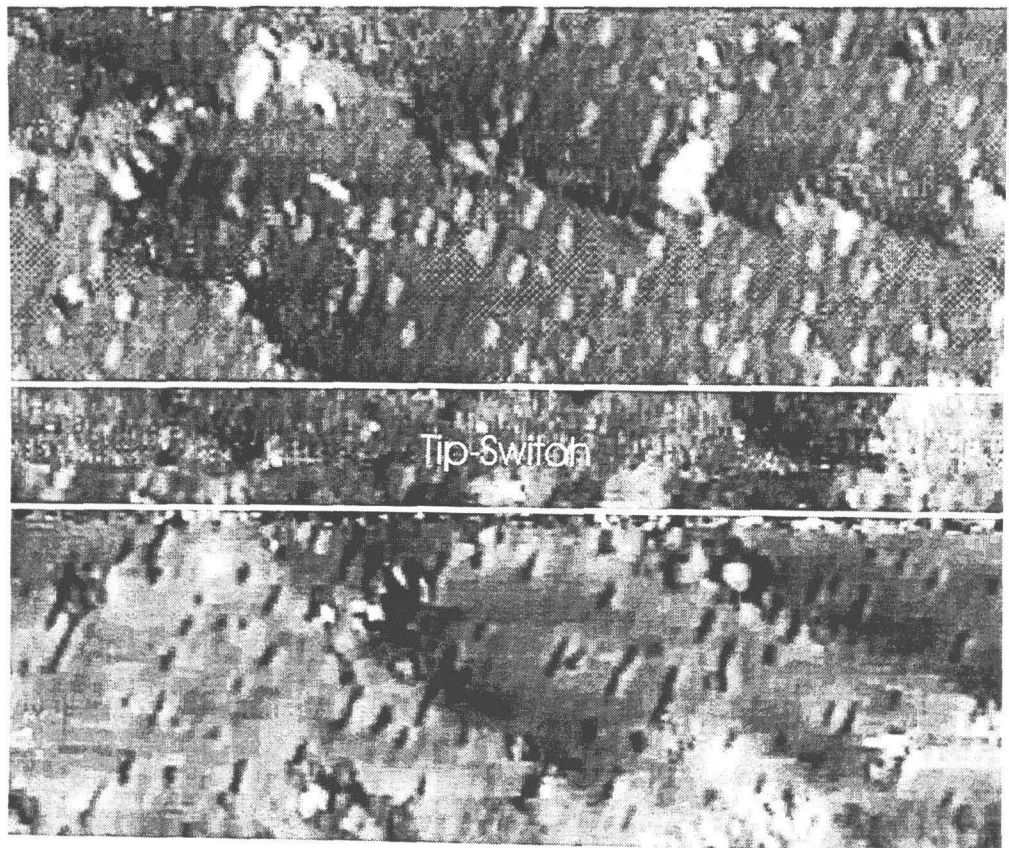


Abb. 17: STM Aufnahme eines typischen Tip-Switch auf einer mit 10L begasten $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Fläche; $479 \times 397 \text{ \AA}^2$, $U_{\text{tip}}=1\text{V}$, $I_{\text{tunnel}}=1\text{nA}$

Ein weiteres Problem ist, daß es auch von der Geometrie der Spitze abhängt, wie tief das STM zum Beispiel in Missing-Row Gräben "sehen" kann (Abb. 18). Es seien hier die STM-Bilder von F. Leibsle et al. /76/ der Cu(110)-2x3-N Fläche genannt, auf denen in den Gräben ebenfalls noch etwas zu erkennen ist, was bei früheren Arbeiten von Niehus et al. /36/ nicht der Fall war. Die obenliegenden Doppelreihen hingegen sind in beiden Arbeiten identisch abgebildet. Es läßt sich damit nicht klären, ob es sich dabei wirklich um fehlende Reihen oder nur um eine Korrugation der ersten Lage handelt (vgl. Kapitel 4.1.1), da die wirkliche Tiefe dieser Gräben nicht bestimmt werden kann.

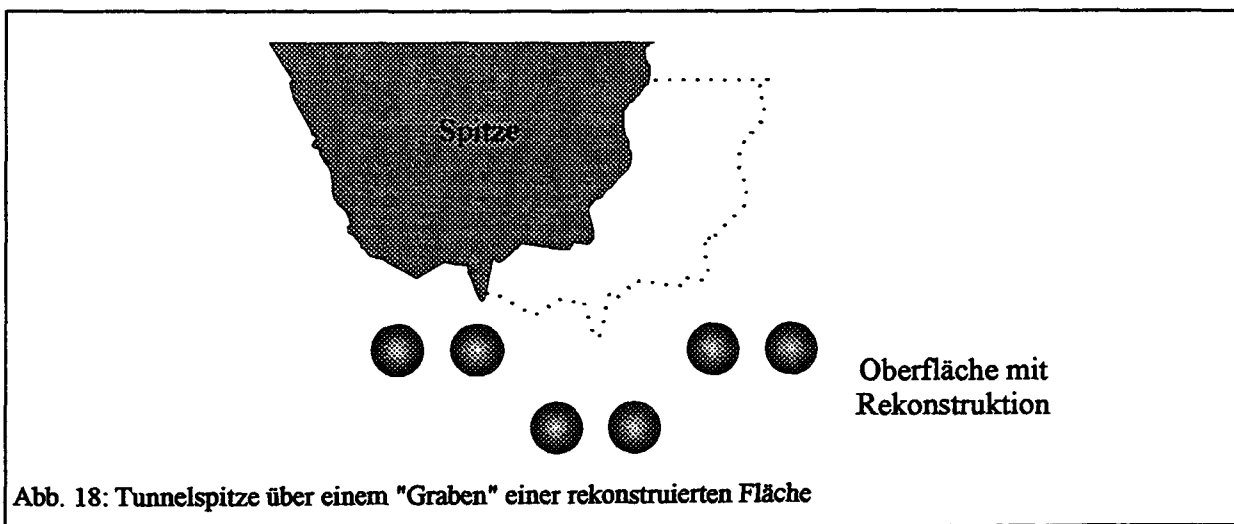


Abb. 18: Tunnelspitze über einem "Graben" einer rekonstruierten Fläche

Es zeigt sich also, daß gerade bei Rekonstruktionen, die durch Adsorbate hervorgerufen werden, die STM-Bilder sorgfältig interpretiert werden müssen. Hier bedarf es noch Informationen durch andere Methoden, um eine eindeutige Aussage machen zu können.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Die Ni(110)-Oberfläche

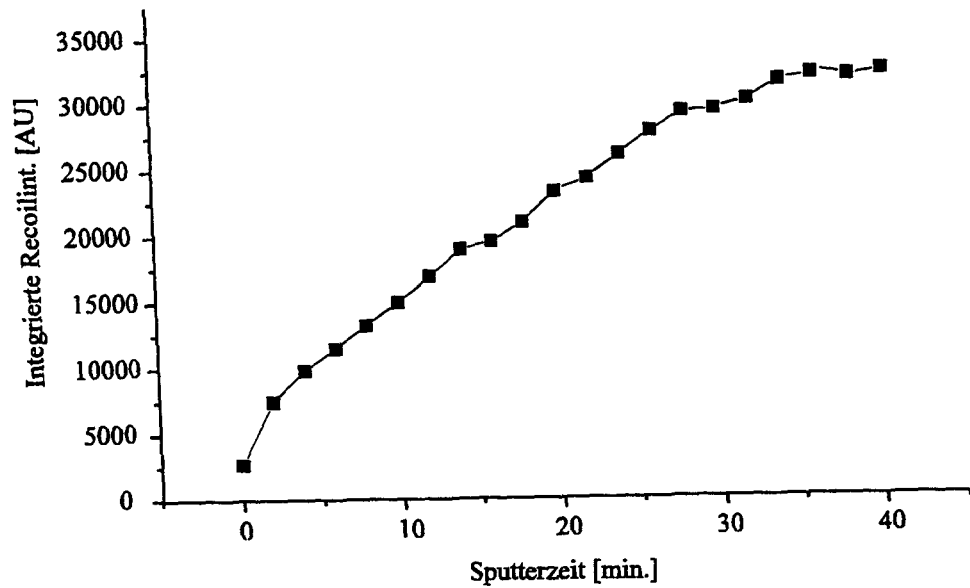
Die Ni(110)-Fläche wurde vor jeder Messung durch Beschuß mit 1KeV Ne-Ionen gereinigt und anschließend bei 1050 K ausgeheilt. Dieser Reinigungszyklus wurde solange wiederholt, bis in den Flugzeitspektren der Vorwärtsstreuung keine Verunreinigungen mehr zu sehen waren. Das LEED-Bild der sauberen Fläche ist dann eine (1x1) Struktur mit sehr scharfen Reflexen.

4.1.1 Die stickstoffinduzierte Rekonstruktion der Ni(110)-Oberfläche

Um die (2x3) Überstruktur zu erreichen, wurden nach dem Reinigen in den Kristall 30 Minuten lang Stickstoffionen mit 300eV bei einer Kristalltemperatur von 500 K implantiert. Der einfallende Ionenstrom betrug dabei in etwa $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ein anschließendes kurzes Hochheizen auf 700 K führte dann zu einer (2x3) Überstruktur, die im LEED scharfe Reflexe lieferte. Nach 30 Minuten ist eine Sättigung erreicht, wie aus Abb. 19a) hervorgeht. Dort ist die N-Recoilintensität aufgetragen, die alle 2 min. während des Implantierens gemessen wurde. Eine Ausheiltemperatur von 700 K schien sinnvoll, da bei dieser Temperatur der Stickstoff fast vollständig an die Oberfläche diffundiert, aber noch nicht von der Fläche desorbiert ist (vgl. Abb. 19b). Die Ausheiltemperatur wird dabei möglichst nahe an der Desorptionstemperatur gewählt, um zu gewährleisten, daß möglichst wenig Stickstoff noch in tieferen Lagen vergraben ist.

Auch das LEED-Bild (Abb. 20) spricht bei einer Ausheiltemperatur von 700 K für eine fast perfekte (2x3) Überstruktur auf der Nickeloberfläche. Die Bedeckung, die sich dann aus AES Messungen auf dieser Fläche ergibt, ist ca. 0,5 ML /28/. Die Auger-Spektroskopie ist

a)



b)

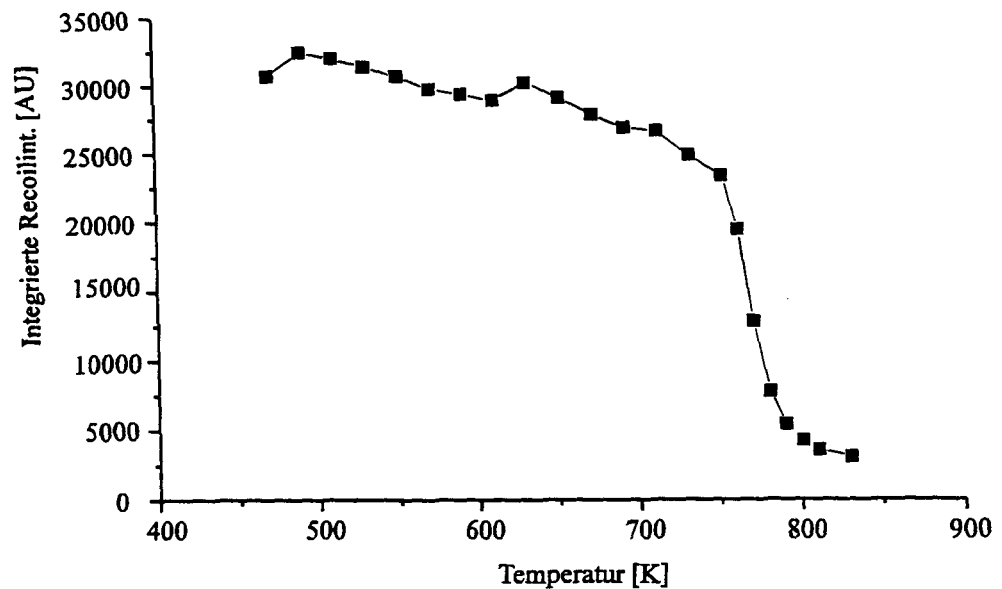


Abb. 19: a) N-Recoilintensität der Ni(110) Fläche nach verschieden langem Stickstoffionen Beschuß b) gemessene N-Recoilintensität nach 40 Minuten Ionenbeschuß und anschließendem Heizen auf die jeweiligen Temperaturen. ($\Psi=15^\circ$, $\Theta=30^\circ$, 2KeV Argon, $[1\bar{1}0]$ Richtung)

allerdings nicht nur für die erste Lage sensitiv. Deshalb ist der Wert von 0,5 ML nur als ein oberer Grenzwert für den Bedeckungsgrad der Oberfläche anzusehen.

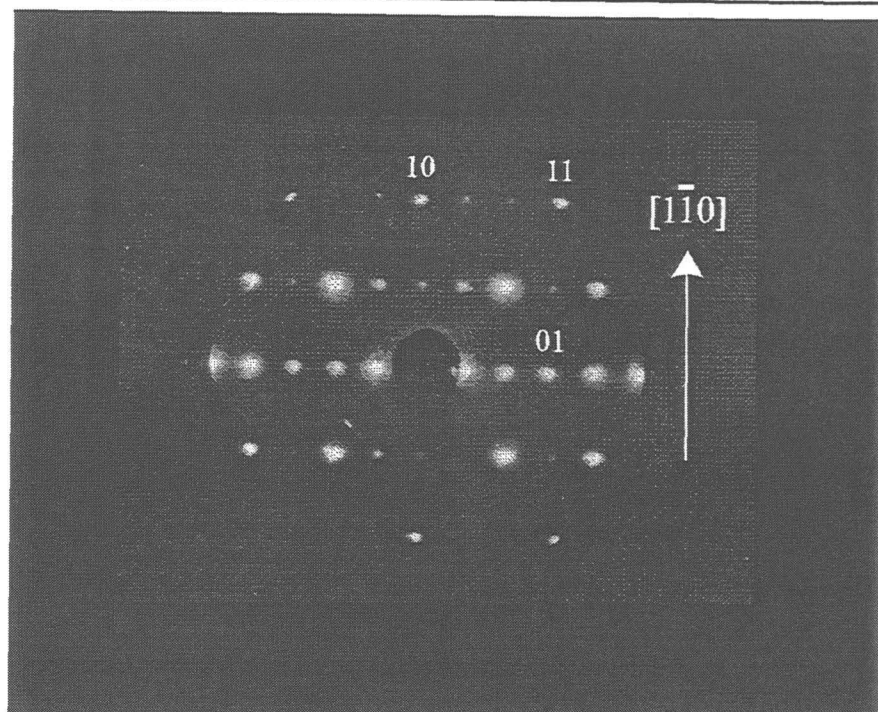
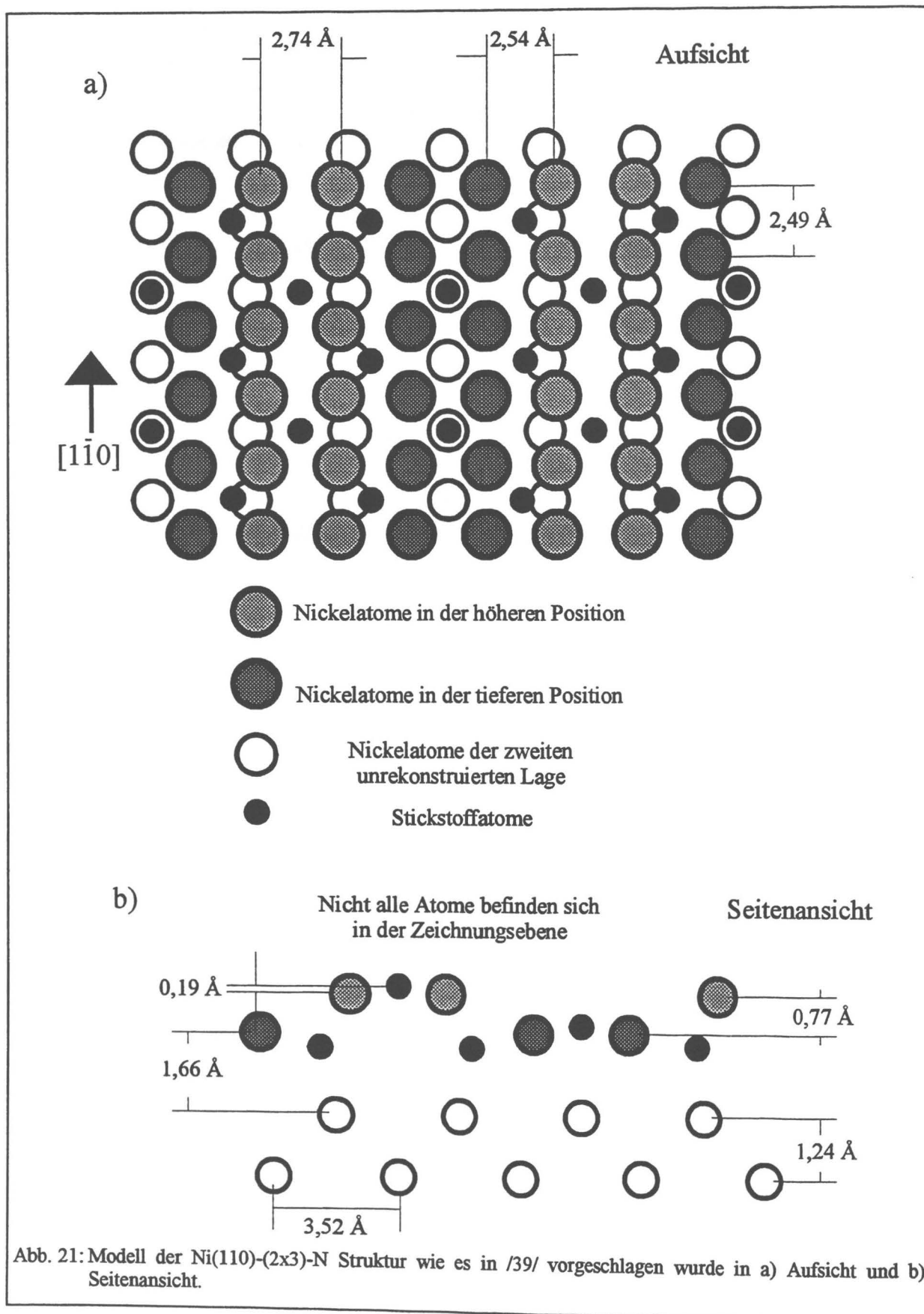
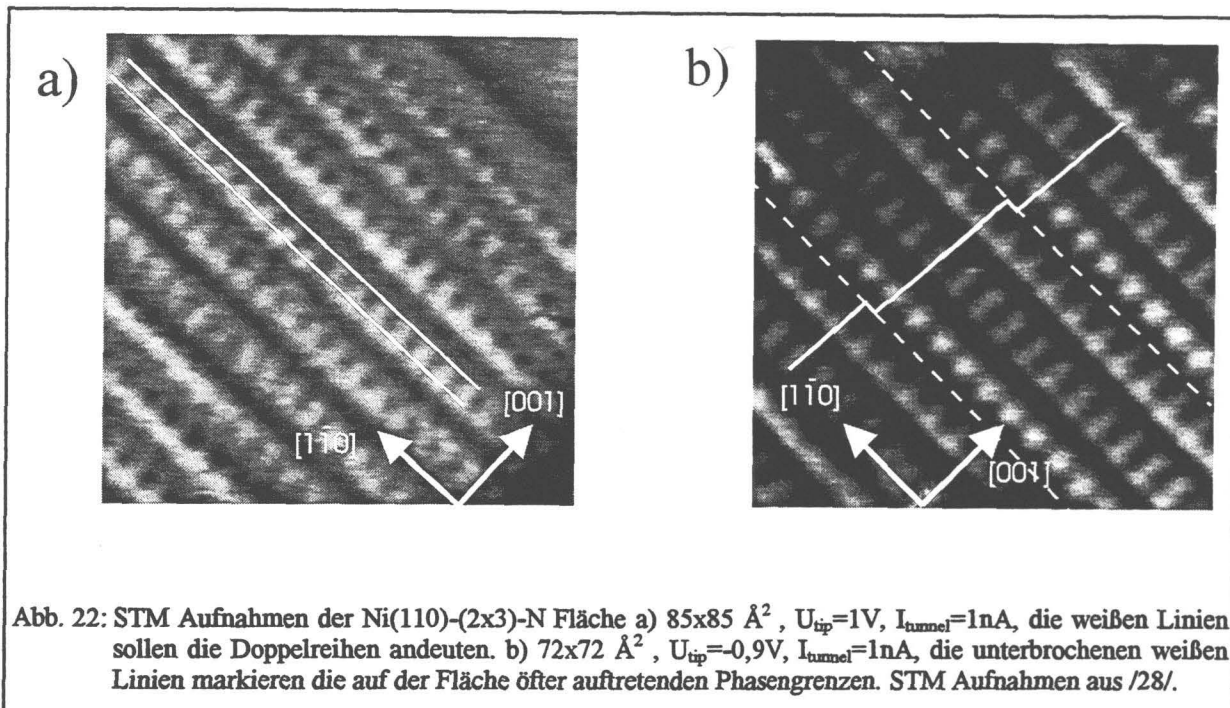


Abb. 20: LEED Aufnahme der Ni(110)-(2x3)-N Struktur bei $U=58,7$ V

Im wesentlichen stehen zwei Modelle für diese Überstruktur zur Diskussion. Bei dem Pseudo-(100)-Modell wird auf jeweils drei Reihen in $[1\bar{1}0]$ Richtung eine weitere Reihe in die Oberfläche eingebaut. Diese komprimierte Oberfläche ist allerdings stark gewellt, dabei liegen immer zwei Reihen in $[1\bar{1}0]$ Richtung auf derselben Höhe. Der Stickstoff ist nach Wilde et al. /39/ in diesen Doppelreihen in den Muldenplätzen $0,19 \text{ \AA}$ über den Nickeldoppelreihen adsorbiert. Die SEXAFS Messungen zeigen jedoch, daß es noch einen weiteren Adsorptionsplatz für den Stickstoff gibt, bei dem die zweite Lage mit eine Rolle spielt. Um dem Rechnung zu tragen, nehmen Wilde et al. /39/ an, daß sich auch noch jeweils zwischen einer oben und einer unten liegenden Reihe in $[1\bar{1}0]$ Richtung Stickstoff in den Muldenplätzen befindet. Hier allerdings $0,38 \text{ \AA}$ unterhalb der Ebene, die durch die beiden Nickel Reihen gebildet wird. Bezieht man die zweite Lage mit ein, so ist dies ein 5-fach koordinierter Platz. Eine Auf- und Seitenansicht des Modells, wie es von /39/ vorgeschlagen wurde, ist in Abb. 21 gezeigt.

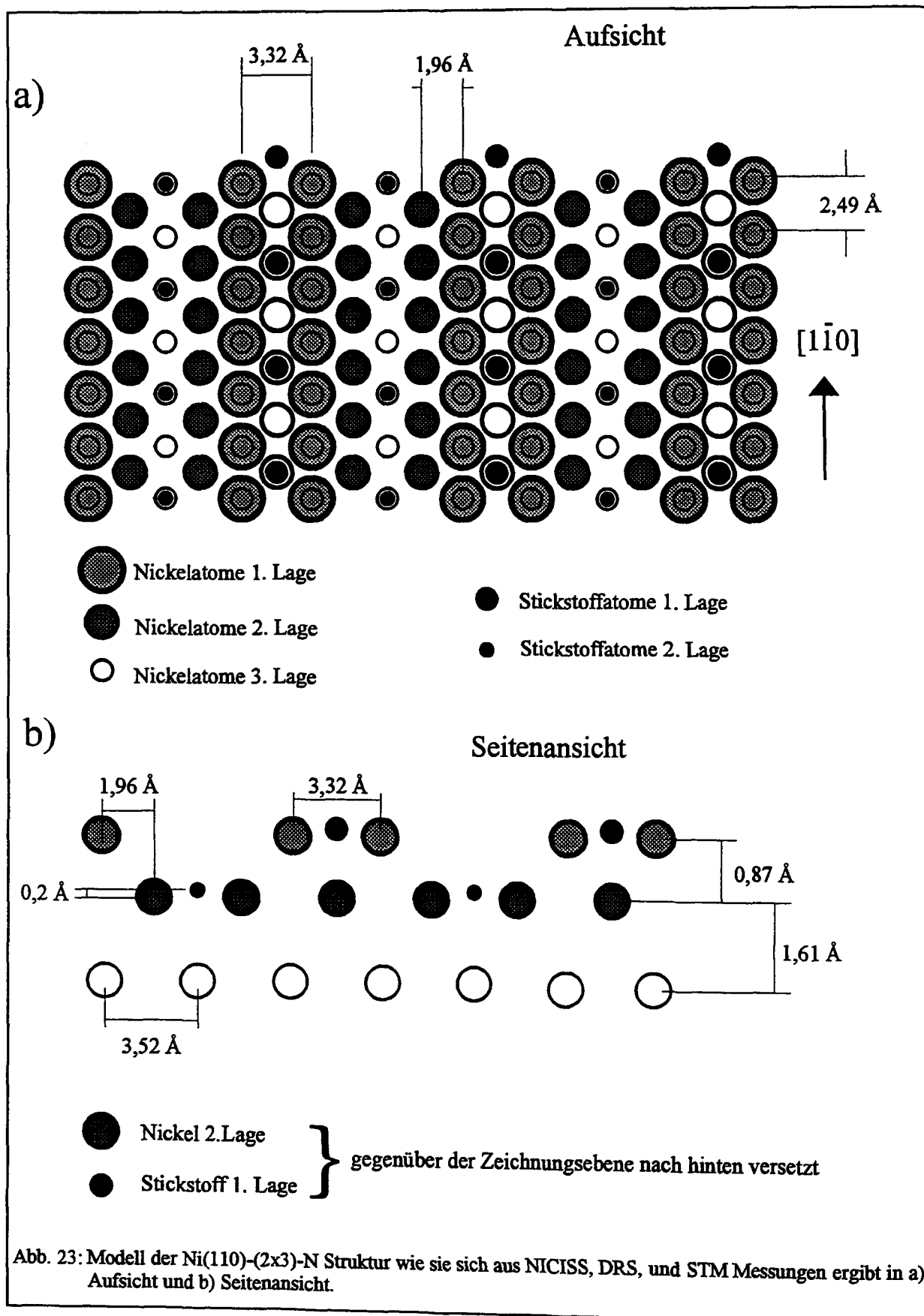


Ein ähnliches Modell wurde bereits von A.Baddorf et al. /77/ für die Cu(110)-(2x3)-N Rekonstruktion vorgeschlagen. Diese Veröffentlichung stützt sich dabei auf Röntgenreflexionsmessungen und schließt daraus eine erhöhte Dichte der Oberfläche. Der Stickstoff ist bei diesen Modellen in den 4-fach koordinierten Plätzen adsorbiert.



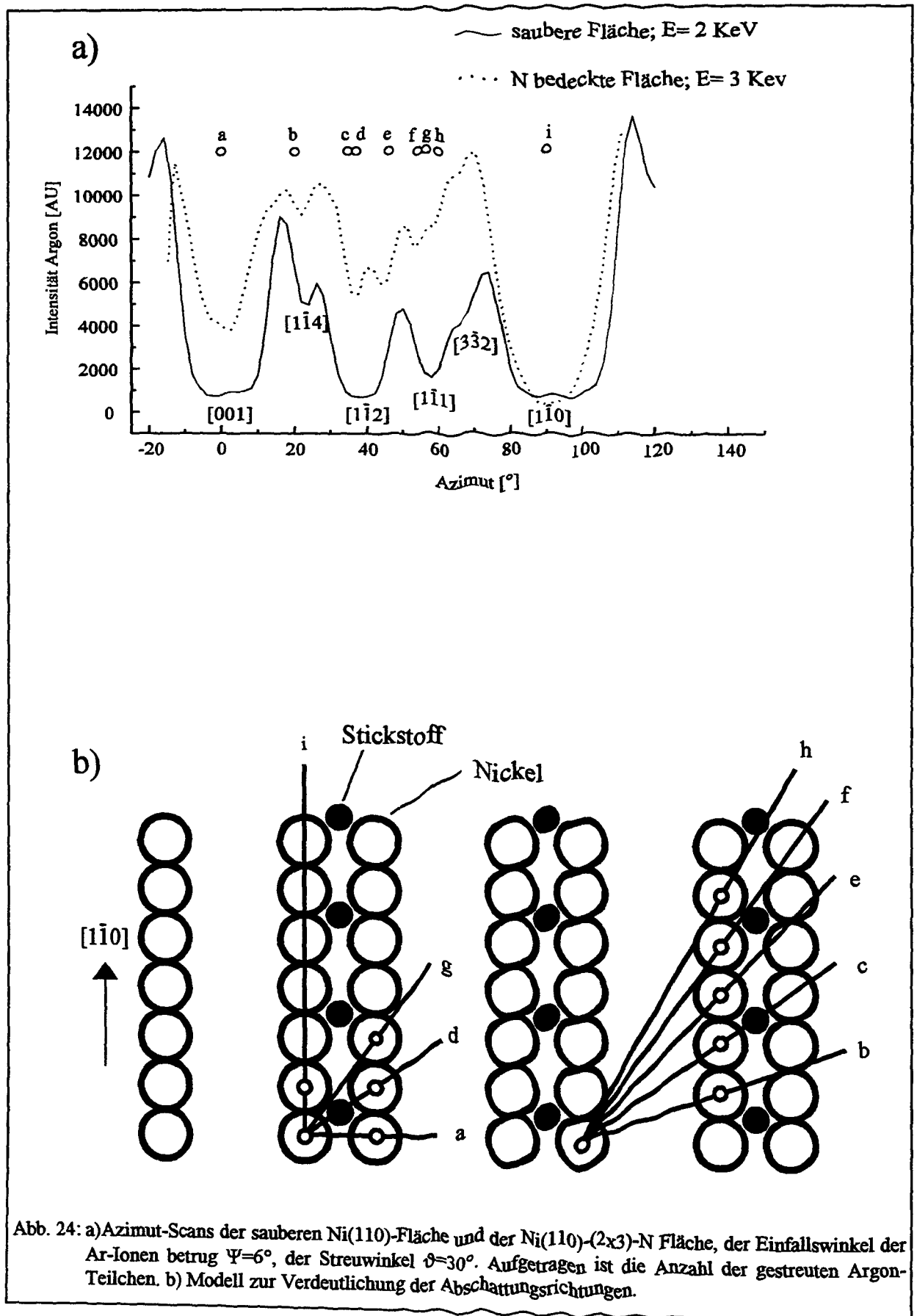
Dieses Modell ist durchaus mit den STM-Messungen in Abb. 22a) in Einklang zu bringen, wenn man annimmt, daß nur die oberliegenden Doppelreihen für die Tunnelspitze sichtbar sind. Die Phasengrenzen, welche in den STM-Bildern zu sehen sind (Abb. 22b), lassen sich hingegen mit dem Pseudo-(100)-Modell nur schwerlich erklären. An diesen Phasengrenzen stoßen zwei höher liegende Doppelreihen direkt aneinander, wobei die Stickstoffpositionen in den jeweiligen Doppelreihen um eine Atomposition gegeneinander verschoben sind. Übertragen auf das Modell von Wilde et al. /39/, müßten sich vier Reihen in $[1\bar{1}0]$ Richtung in der angehobenen Position befinden, und es würde ein "Hohlraum" unter der Phasengrenze entstehen, was eher unwahrscheinlich ist.

Das zweite Modell ist ein modifiziertes Missing-Row-Modell, bei dem jede dritte Reihe in $[1\bar{1}0]$ Richtung fehlt /28/. Das Modell stützt sich auf NICISS Messungen und STM-



Aufnahmen. Mit diesem Modell sind auch die Phasengrenzen, welche im STM und LEED zu beobachten sind, durchaus zu erklären, da keine gewellte Fläche vorliegt und somit der oben erwähnte Hohlraum unter den Phasengrenzen nicht entsteht /28/. Wird das Modell aus /28/ dahingehend modifiziert, daß der Stickstoff in den Muldenplätzen adsorbiert und die entstehenden Doppelreihen, bedingt durch den Stickstoff in den 4-fach Positionen, etwas zusammengezogen sind, sowie die erste und zweite Lage kontrahiert, die zweite und dritte expandiert ist, so ergibt sich ein Modell, wie es in Abb. 23 zu sehen ist. Geht man von einer Veränderung des Lagenabstandes von etwa 30% gegenüber dem Abstand im Festkörper aus, wie dies auch schon bei der sauberen Ni(110) Fläche der Fall ist /43/, so unterscheidet sich dieses Modell nicht mehr so stark von dem ersten Modell in Abb. 21. Auch hier sind vier Reihen in $[1\bar{1}0]$ Richtung in der Aufsicht zu sehen, ebenso existieren zwei verschiedene Abstände in der $[001]$ Richtung. Der einzige prinzipielle Unterschied zwischen den Modellen ist, daß beim Missing-Row die tiefer liegenden Doppelreihen gegen die höher liegenden um eine halbe Atomposition in $[1\bar{1}0]$ Richtung verschoben sind. Auch der Einfluß der zweiten Lage auf einen der Adsorptionsplätze, der sich aus den SEXAFS Messungen ergibt, ist mit dem Missing-Row-Modell verträglich, da durch die Kontraktion des ersten Lagenabstandes der Stickstoff in den Muldenplätzen der ersten Lage nur ca. 0,9 Å über dem nächsten Nickelatom adsorbiert ist. In der zweiten Lage beträgt dieser Abstand schon über 1,6 Å.

Wie die Ionenstreumessungen in Vorwärtsrichtung dieses Modell bestätigen, wird in diesem Abschnitt dargelegt. Aus der Lage der Minima in den Azimut-Scans kann man am einfachsten erkennen, um wieviel sich die Abstände in $[001]$ Richtung gegenüber der nicht rekonstruierten Fläche verändern. Aus dem Modell ist relativ leicht zu ersehen, welche Atome bei kleinen Einfallswinkeln von welchen Atomen abgeschattet werden. Somit können die Winkel der möglichen Minima mit Gleichung 10 bestimmt werden. Wo diese Minima jetzt wirklich im



Azimet-Scan liegen, hängt von den Abständen der einzelnen Atome untereinander ab.

$$\varphi = \arctan\left(\frac{a}{b}\right) \quad \text{mit}$$

φ : Winkel bei dem das Minimum auftritt

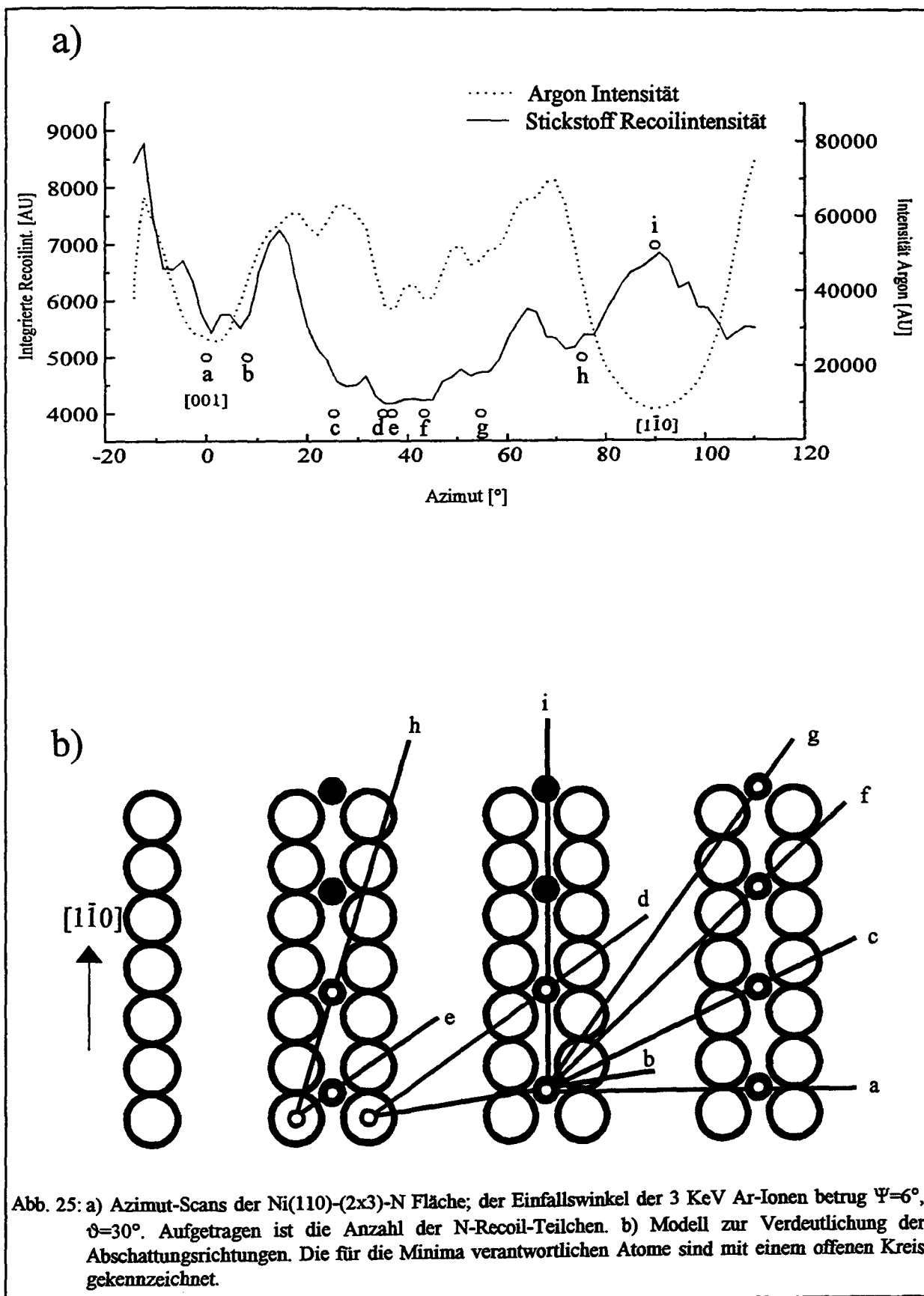
a : Abstand der beteiligten Atome in $[1\bar{1}0]$ Richtung Gleichung 10

b : Abstand der beteiligten Atome in $[001]$ Richtung

Variiert man den Abstand b aus Gleichung 10 nun solange, bis man eine bestmögliche Übereinstimmung mit den Messungen erreicht (kleinster quadratischer Fehler), so kann man die Abstände der Reihen in $[1\bar{1}0]$ Richtung bis auf 0,1 Å genau bestimmen. Dies gilt sowohl für die Azimet-Scans, bei denen die Intensität der gestreuten Ionen in $\vartheta=30^\circ$ gemessen wird, als auch für die Azimet-Scans der Recoilintensität. Als Beispiel sind in Abb. 24a) ein Azimet-Spektrum der gestreuten Argon-Teilchen der sauberen Fläche und eines der mit Stickstoff bedeckten Fläche gezeigt. Für die gestreuten Argon-Teilchen sind die möglichen Richtungen, in denen eine Abschattung und somit ein Minimum bei der rekonstruierten Fläche auftreten kann, in Abbildung 24b) eingezeichnet. Die Richtungen auf der sauberen Fläche, in denen eine Abschattung auftritt, sind aus Abbildung 11 ersichtlich. Bei Einfallswinkeln kleiner als $\Psi=10^\circ$ spielen nur die Atome der ersten Lage eine Rolle. Die beste Übereinstimmung mit der Messung besteht unter der Voraussetzung, daß sich die Reihen, zwischen denen der Stickstoff adsorbiert ist, jeweils um 0,1 Å aufeinander zubewegen, und sich somit ein Abstand von 3,32 Å zwischen den Reihen der ersten Lage ergibt (s.Abb.23). Den gleichen Abstand haben dann auch die Doppelreihen in den Gräben. Der Abstand zwischen den Doppelreihen der ersten und der zweiten Lage, projiziert auf die Ebene der Oberfläche, beträgt somit 1,96 Å. Als Bindungslänge Ni-N ergibt sich bei diesem Modell ein Wert um die 2 Å, wobei der genaue Wert abhängig ist von der Höhe der Stickstoffatome über den Nickelatomen. Die Lage aller möglichen Minima, die aus diesem Modell resultieren sind in Abbildung 24a) als offene Kreise eingetragen, um die Übereinstimmung zu verdeutlichen. Mit dem Modell aus Abb.21 ist eine so gute Übereinstimmung bei weitem nicht zu erreichen.

Betrachtet man nun einen Azimut-Scan, in dem die Anzahl der Recoil-Teilchen aufgetragen ist, so sollte auch dort mit diesem Modell eine gute Übereinstimmung zu erreichen sein. Ein solcher Azimut-Scan ist in Abbildung 25a) zusammen mit dem Azimut-Scan der gestreuten Argon-Teilchen aus der gleichen Messung aufgetragen. Das Spektrum ist wegen der geringeren Zählrate bei den Recoil-Teilchen nicht ganz so ausgeprägt. Es sind aber trotzdem deutlich Minima zu erkennen. Die Atome, die für diese Minima verantwortlich sind, sind in Abbildung 25b) zu sehen. Die Minima b,d,e und h werden dabei durch eine Ni-N, die übrigen durch eine N-N Abschattung hervorgerufen. Auch hier wird die kleinste quadratische Abweichung zwischen Messung und Rechnung mit einem Abstand innerhalb der Doppelreihen von $3,32 \text{ \AA}$ erreicht. Die Winkel der Minima, wie sie sich aus dem Modell ergeben, sind in Abbildung 25a) ebenfalls als offene Kreise eingetragen. Diese Übereinstimmung spricht somit auch für den 4-fach koordinierten Adsorptionsplatz des Stickstoffs. Wider Erwarten bildet sich in $[1\bar{1}0]$ Richtung ein Maximum und kein Minimum, da sich eigentlich auch hier die Stickstoffatome gegenseitig abschatten sollten. In $[1\bar{1}0]$ Richtung wirken die Nickel-Doppelreihen allerdings wie ein Kanal, und die einfallenden Ionen werden in die Mitte der Nickel-Doppelreihen kanalisiert. In der Mitte befinden sich ebenfalls die Stickstoffatome, so daß es dann auch bei kleinen Einfallswinkeln zu einem verstärkten Recoileffekt kommen kann. Auch das Minimum in $[001]$ Richtung ist mit dem Muldenplatz im Einklang, obwohl der Abstand der Stickstoffatome mit $10,56 \text{ \AA}$ doch schon sehr groß ist. Ein Heraustreten aus dem Schattenkegel des Nachbar-Stickstoffatoms bei einem Einfallswinkel von $\Psi=6^\circ$ setzt nämlich erst bei einem nächsten Nachbarabstand von $11,6 \text{ \AA}$ ein.

Die Höhe des Stickstoffs über den Nickelatomen der Doppelreihen kann man nun anhand der Einfallswinkel-Scans bestimmen. Die Ausmaße des Schattenkegels, den ein Ni-Atom verursacht, sind bekannt; ebenso kennt man den Stoßparameter b , der nötig ist, um den Stickstoff in $\vartheta=30^\circ$ wegzustoßen. Der Korrekturfaktor C des Wechselwirkungspotentials ist hierbei mit Hilfe der Eichung an der sauberen Fläche auf $C=0,6$ festgelegt worden. Den Einfallswinkel bei dem der Schattenkegelrand genau den Abstand b hat, ermittelt man aus den



Ψ -Scans. Dabei setzt man den kritischen Einfallswinkel Ψ_k auf die halbe Höhe der Anstiegsflanke, wie dies in Abbildung 15b) bereits gezeigt wurde. Aus diesen Angaben läßt sich jetzt die Höhe des Stickstoffatoms über dem Nickelatom bestimmen, wenn man die 4-fach koordinierte Position als Adsorptionsplatz voraussetzt. Die gemessenen Winkel und die daraus resultierenden Höhen des Stickstoffs z sind in der untenstehenden Tabelle 1 zusammengefaßt. Es ergibt sich als Mittelwert für die Höhe ein Wert von $z=0,2\pm0,1$ Å. Der relativ große Fehler ergibt sich daraus, daß erst einmal bei der Bestimmung des kritischen Winkels ein Fehler auftritt und auch noch einmal bei der Bestimmung von $R(L)$ (s. Abb. 15) aus den simulierten Schattenkegeln.

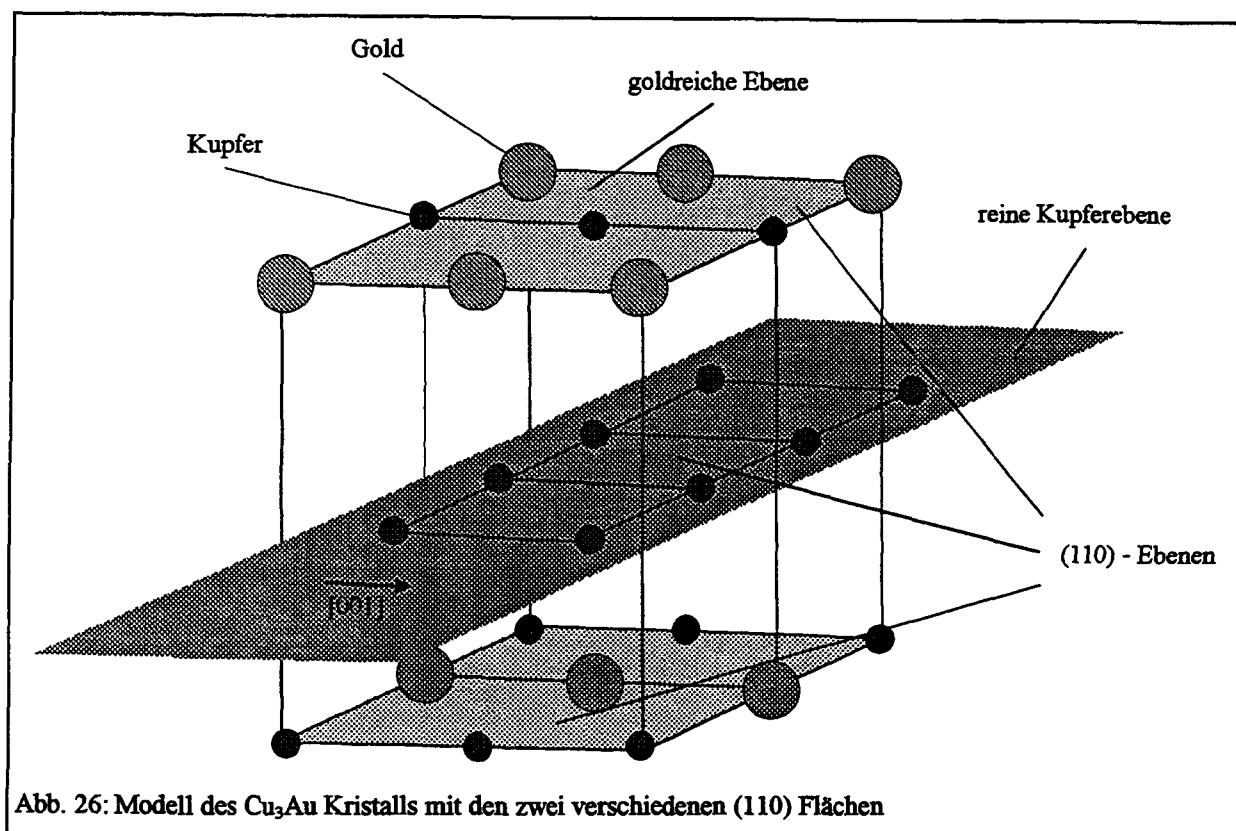
Tabelle 1

Minimum b bei ca. 7°	Minimum d bei ca. 34°	Minimum h bei ca 75°
$z=0,2 \pm 0,1$ Å	$z=0,25 \pm 0,1$ Å	$z=0,15 \pm 0,1$ Å

4.2 Die $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ -Oberfläche

Als nächstes sollen die Ergebnisse der Untersuchung an einer binären Legierung beschrieben werden. Dafür wurde die $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Fläche gewählt. Der Cu_3Au -Kristall hat in der geordneten Phase bei Raumtemperatur eine $L1_2$ -Struktur, die man als eine Art fcc Struktur mit einer Kantenlänge von 3,75 Å, bei der die Goldatome die Eckplätze und die Kupferatome die flächenzentrierten Plätze einnehmen, beschreiben kann. Es gibt somit für die (110) Fläche zwei verschiedene Möglichkeiten des Abschlusses. Einmal kann der Kristall mit einer Fläche abschließen, in der sich sowohl Kupfer- als auch Goldatome befinden; dies ist der sogenannte goldreiche Abschluß. Die andere Möglichkeit ist ein Abschluß mit einer reinen

Kupfer Oberfläche (siehe Abb. 26). Auf den Ordnungs-Unordnungsübergang, der bei der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ -Fläche bei 660 K auftritt, sei hier nicht eingegangen, da dieser Phasenübergang schon Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war /78-82/. Gegenstand dieses Kapitels sind die unterschiedlichen Strukturen der sauberen Oberfläche sowie deren Verhalten bei Adsorption von Sauerstoff bzw. Stickstoff.



4.2.1 Die saubere Oberfläche

Der Kristall wurde durch 1KeV Ar-Ionen Beschuß gereinigt und anschließend bei 800 K ausgeheilt. Dieser Reinigungszyklus wurde wiederholt bis mit AES und DRS keine Verunreinigungen mehr nachweisbar waren. Anschließend wurde die Probe über 10 Stunden auf 500 K gehalten, um ein Ordnen der Oberfläche zu ermöglichen. Kühlt man anschließend den Kristall schnell auf Raumtemperatur ab, so sieht man im LEED eine (2x1) Struktur mit scharfen Reflexen. Untersuchungen mit NICISS haben eindeutig gezeigt, daß diese Struktur mit der goldreichen Fläche abschließt /29,41/, wie dies auch der Fall ist bei der $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$

Fläche /40/. Berechnungen haben ebenfalls gezeigt, daß Gold und nicht Kupfer an die Oberfläche segregiert /83/. Mit dem STM ist diese Fläche zwar atomar aufgelöst worden (Abb. 7), allerdings ist es nicht gelungen, die Gold- und Kupferatome zu unterscheiden, wie das bei der (100) Fläche möglich war /40/. Dies mag daran liegen, daß der Kontrast bei der (100) Fläche nicht nur von den unterschiedlichen Atomarten herrührt, sondern auch von der Relaxation der ersten Lage. Nach /84/ ist die Stärke der Relaxation von Kupfer und Gold unterschiedlich groß und führt somit zu einem Höhenunterschied zwischen Kupfer- und Goldatomen der ersten Lage. Für die (110) Fläche ist diese berechnete Korrugation mit $0,07 \text{ \AA}$ nur etwa halb so groß wie die, die für die (100) Fläche bestimmt wurde. In Abb. 27 ist ein Kugelmodell der durch schnelles Abkühlen entstandenen Oberfläche gezeigt.

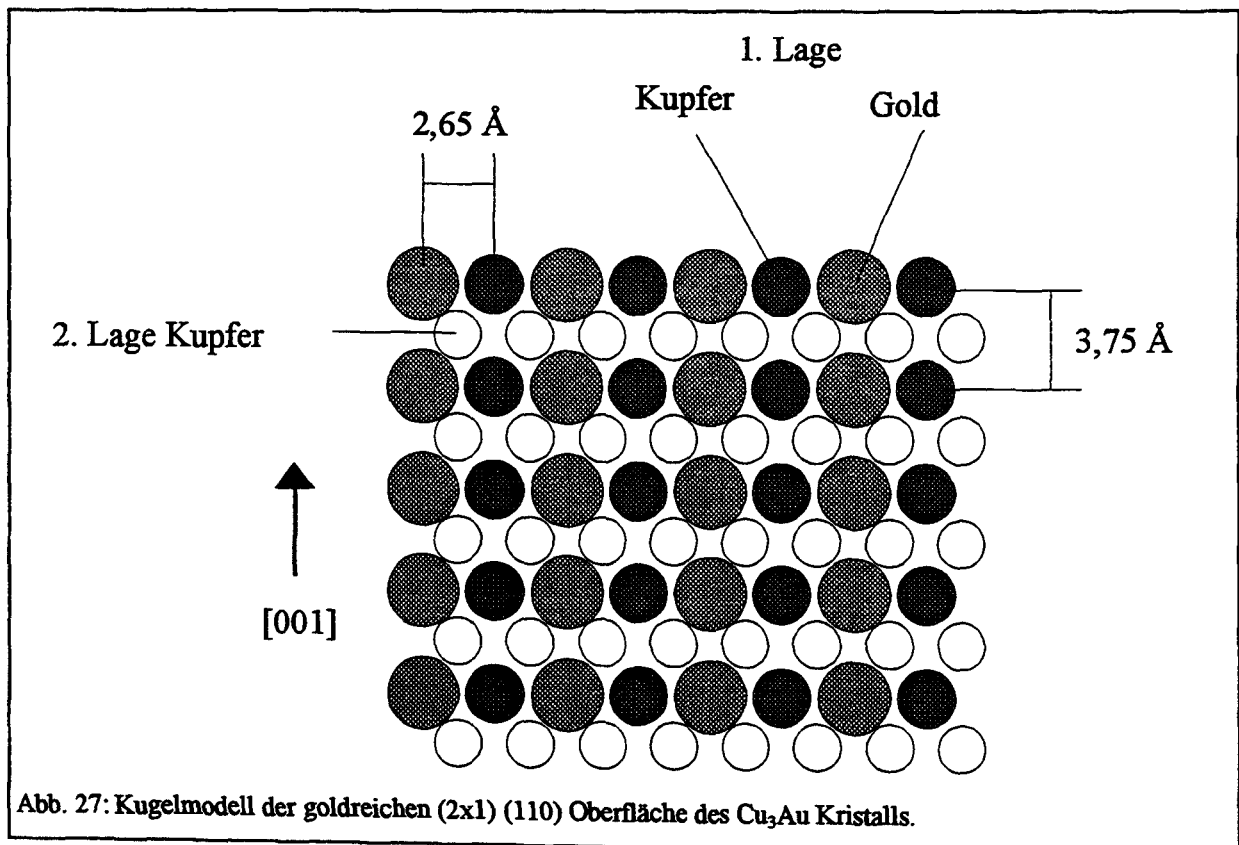


Abb. 27: Kugelmodell der goldreichen (2x1) (110) Oberfläche des Cu_3Au Kristalls.

Kühlt man den Kristall nach dem Ausheilen nicht schnell auf Raumtemperatur ab, so erscheinen im LEED zusätzliche Reflexe an den (4x1) Positionen. Dehnt man die Phase der Abkühlung auf ca. zwei Stunden aus, so erscheint danach im LEED eine (4x1) Überstruktur mit scharfen Spots (Abb. 28) /85/. Y.Huang et al. /82/ haben diese (4x1) Überstruktur

ebenfalls beobachtet und eine Übergangstemperatur ($(2 \times 1) \Rightarrow (4 \times 1)$) von ca. 425 K bestimmt. Dies zeigt, daß die (2×1) Überstruktur bei Raumtemperatur nicht die Gleichgewichtsstruktur sein kann, sondern nur eine metastabile Struktur ist, die durch das schnelle Abkühlen und der damit verbundenen eingeschränkten Diffusion der Atome zu erklären ist.

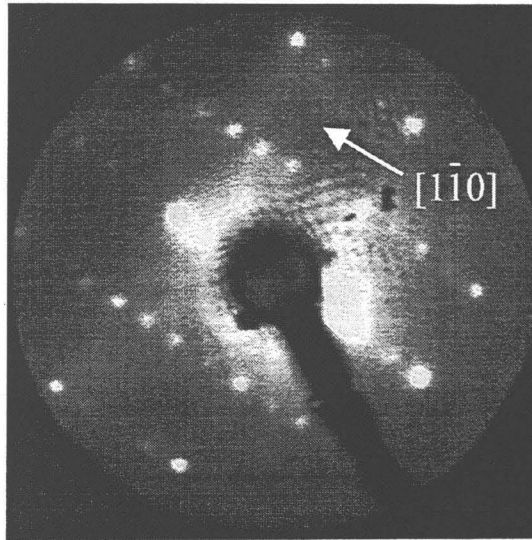


Abb. 28: LEED Aufnahme der sauberen $\text{Cu}_3\text{Au}(110)-(4 \times 1)$ -Fläche, $U=131\text{V}$

Die (4×1) Struktur ist schon mit verschiedenen Methoden untersucht worden, und es sind unterschiedliche Modellvorschläge daraus hervorgegangen /80-82/. In /41,85/ werden einige dieser Modelle diskutiert und ein neues Modell, wie es in Abb. 29 zu sehen ist, vorgestellt. Durch AES-, ISS-, und STM-Messungen wird dieses Modell bestätigt. Eine Gold- und eine Kupferreihe in $[001]$ Richtung tauschen hierbei jeweils ihre Positionen, so daß immer Kupfer- bzw. Gold-Doppelreihen in $[001]$ Richtung entstehen; somit ergibt sich die Vierer-Periodizität in $[1\bar{1}0]$ Richtung. Die STM Aufnahmen in Abb. 30 zeigen genau diese Doppelreihen, wobei der gemessene Höhenunterschied von $0,3 \text{ \AA}$ zwischen den Gold- und Kupfer-Doppelreihen nicht unbedingt ein rein topographischer Unterschied ist. Es scheint eher wahrscheinlich, daß hier auch ein spektroskopischer Effekt mitspielt, da diese Korrugation sich mit der angelegten Tunnelspannung verändert /41/. Das weiße Rechteck deutet eine Einheitszelle dieser Struktur an.

Mit der Ionenstreuung ist es nicht möglich, die beiden Oberflächen zu unterscheiden. Es lässt sich zwar sagen, an welcher Atomart ein Ion gestreut wurde, aber durch welche Atomart der

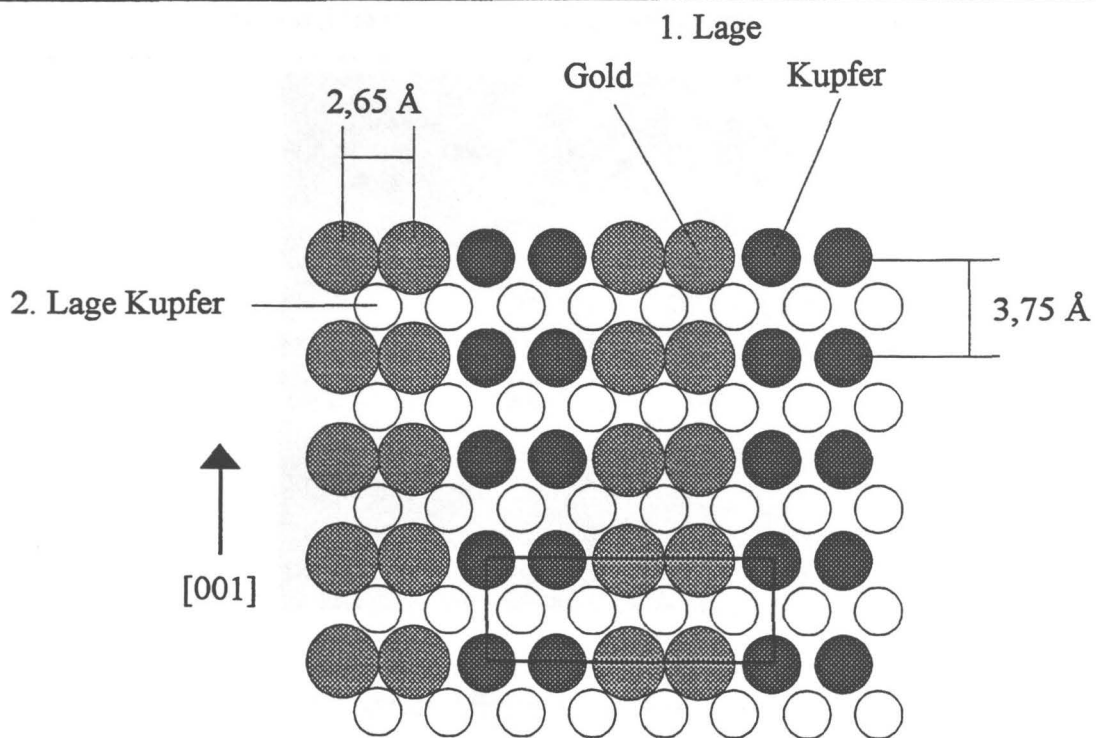


Abb. 29: Kugelmodell der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)-(4 \times 1)$ -Fläche

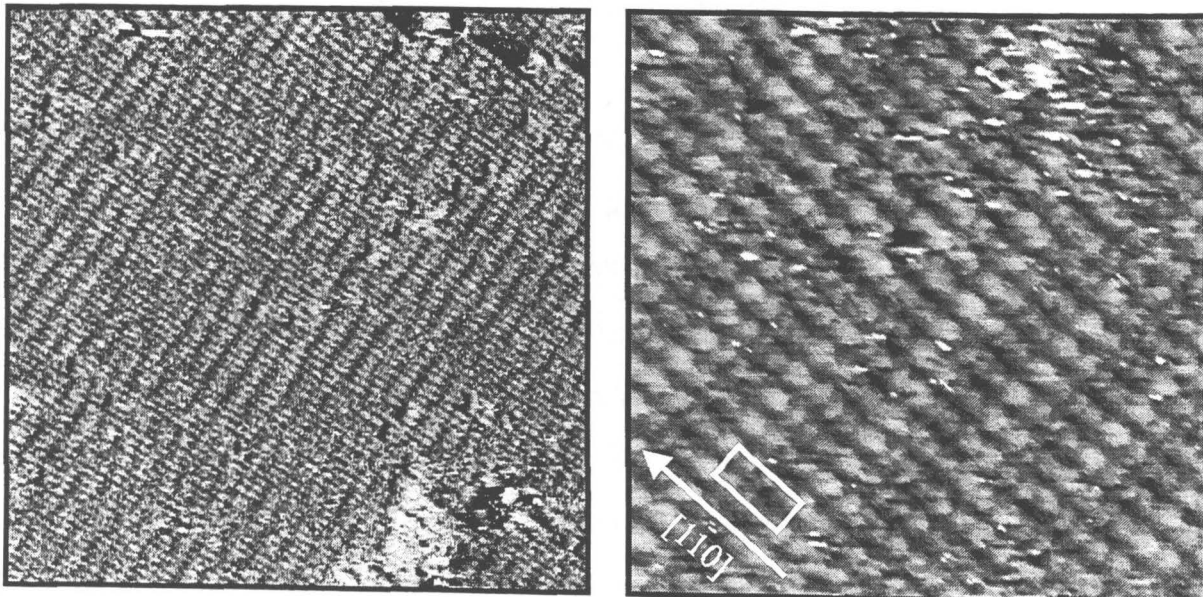
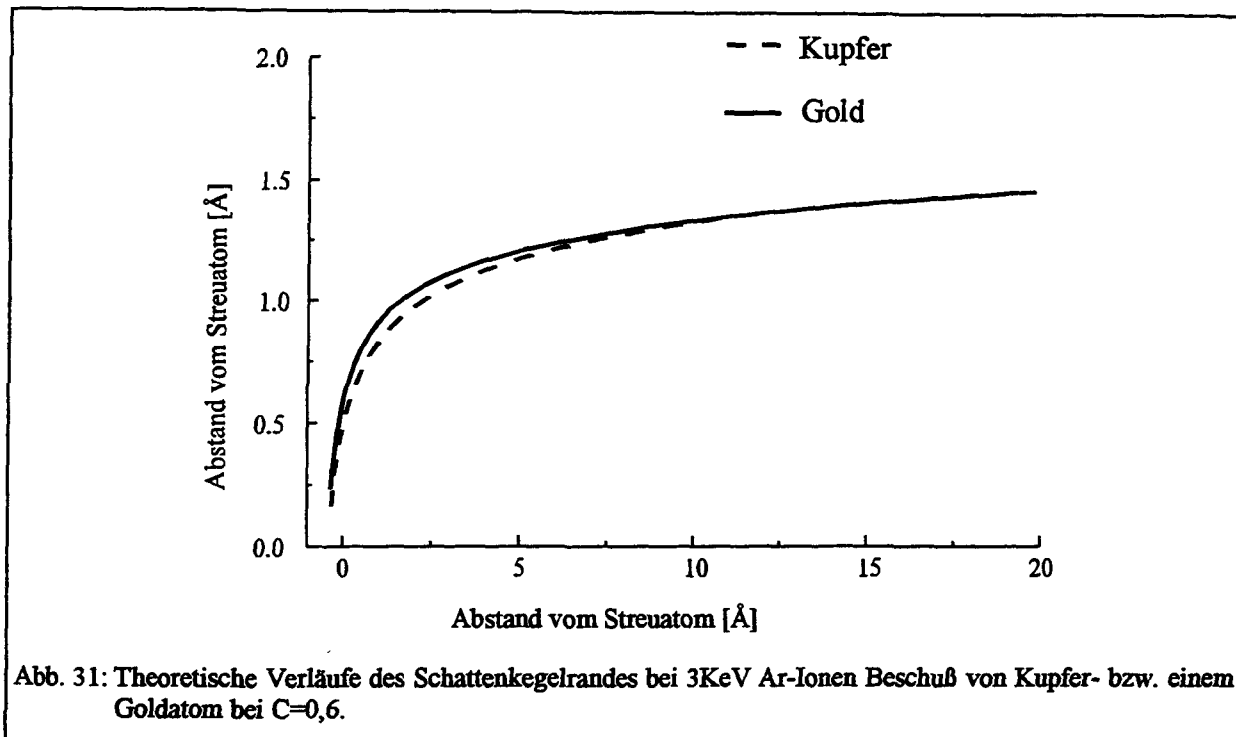


Abb. 30: STM Bild der (4×1) -Fläche a) $240 \times 240 \text{ Å}^2$ b) kleinerer Bereich mit atomarer Auflösung $65 \times 65 \text{ Å}^2$, $U_{\text{tip}} = 3 \text{ mV}$, $I_{\text{tunnel}} = 4 \text{ nA}$; aus /85/

Schattenkegel verursacht wird, kann man bei Kupfer und Gold nicht unterscheiden, da die Dimensionen der Schattenkegel fast identisch sind (s. Abb. 31), selbst wenn die Atomabstände bekannt sind. Das einzige was man feststellen könnte, wäre eine Veränderung des Verhältnisses von Kupfer zu Gold in der Oberfläche. Eine solche Veränderung tritt aber bei dem Übergang von der (2x1)- zur (4x1)-Struktur mit den beschriebenen Modellen nicht auf und ist auch in den NICISS-Messungen nicht beobachtet worden.

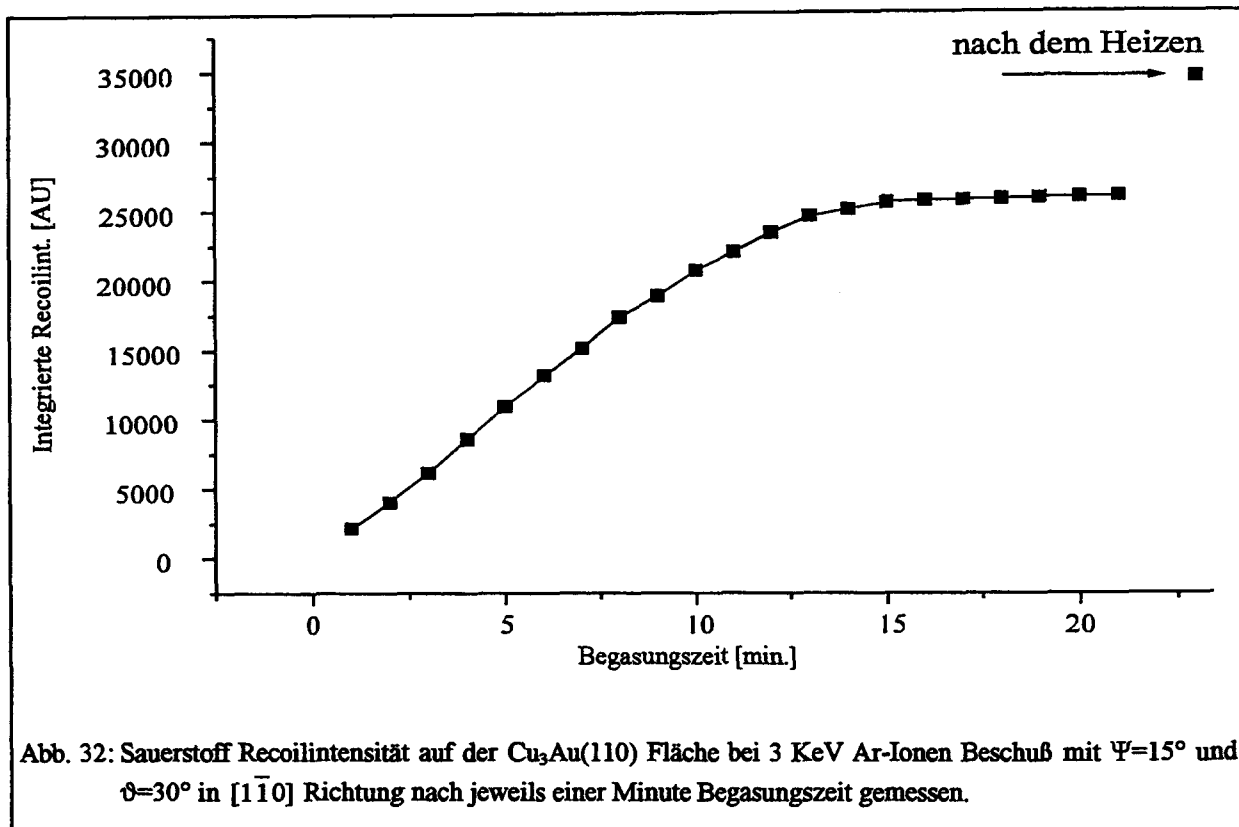


Die Tatsache, daß man zwei bei Raumtemperatur stabile Strukturen der sauberen $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Fläche erzeugen kann, legt die Frage nahe, wie sich die unterschiedlichen Flächen bei Adsorption von Sauerstoff oder Stickstoff verhalten. Im folgenden wird erst einmal die durch Sauerstoff induzierte Überstruktur auf der (2x1) Oberfläche näher untersucht.

4.2.2 Sauerstoff auf der sauberen (2x1)-Oberfläche

Der Sauerstoff adsorbiert auf der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Fläche schon, wenn man die Oberfläche einer O_2 Atmosphäre bei 300 K aussetzt. Nach 15 Minuten bei einem Partialdruck von 5×10^{-8} mbar ist eine Sättigungsbedeckung erreicht, wie es AES- und Recoilmessungen zeigen. Die

Recoilintensität, die während der Begasung jede Minute gemessen wurde, ist in Abb. 32 gegen die Zeit aufgetragen.



Die Sättigungsbegasung entspricht ca. 30 Langmuir. Im LEED ist nach der Adsorption nur noch eine streifige (2×1) -Struktur mit einem hohen Untergrund zu sehen. Dies ist auf Defekte und nicht vollständig geordnete Bereiche zurückzuführen. Nach einem kurzen Hochheizen auf 800 K ist allerdings im LEED eine (2×1) -Überstruktur mit scharfen Reflexen zu erkennen. Die Recoilintensität, in $[1\bar{1}0]$ Richtung gemessen, macht nach dem Heizen einen Sprung nach oben (Abb. 32), was mit der Ausbildung der Rekonstruktion zusammenhängt, in der die $[1\bar{1}0]$ Richtung eine Vorzugsrichtung ist. Diese Überstruktur, die durch den Sauerstoff auf der schnell abgekühlten Oberfläche des $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ - Kristalls entsteht, ist bereits mit NICISS untersucht /29,41/ und ein Modell für die Rekonstruktion aufgestellt worden. Hierbei bilden sich über den Kupferreihen der sauberen Fläche in $[001]$ Richtung zusätzliche Kupfer-Sauerstoffketten aus, wie sie bereits von der $\text{Cu}(110)$ - (2×1) -O Struktur bekannt sind /37,86/. Die hierfür notwendigen Kupferatome segregieren vermutlich aus der zweiten Lage an die

Oberfläche und werden dort durch die Sauerstoffatome miteinander verbunden und bilden Ketten aus.

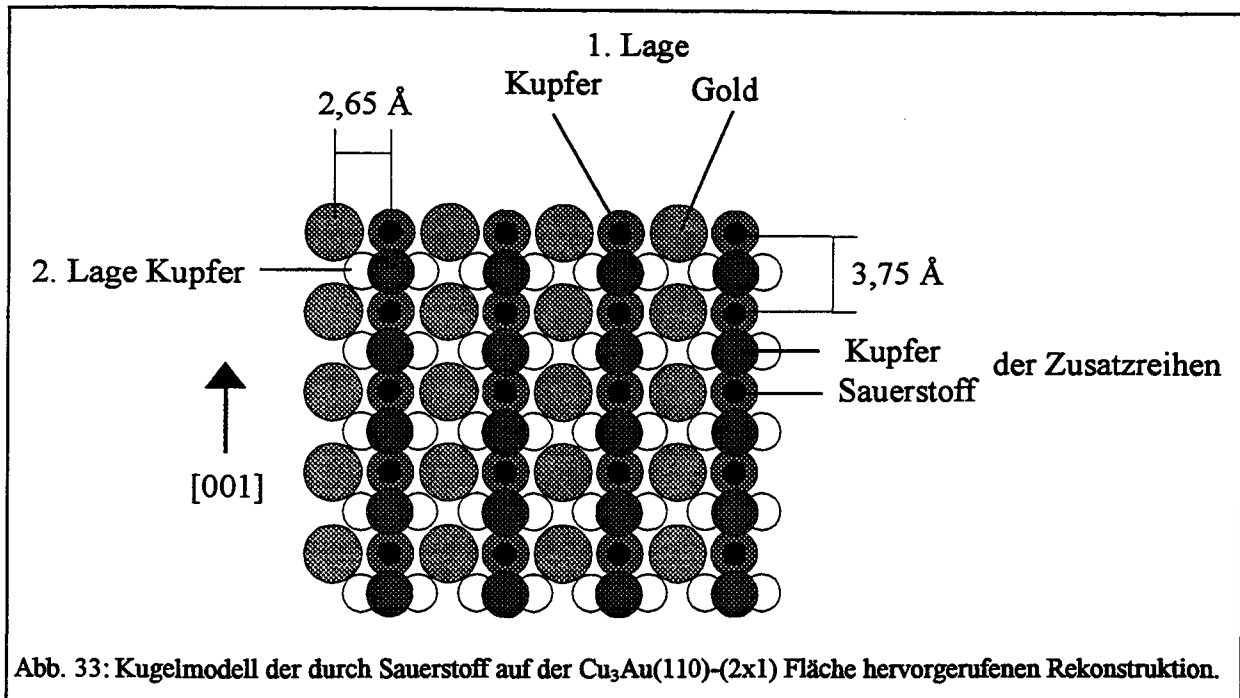
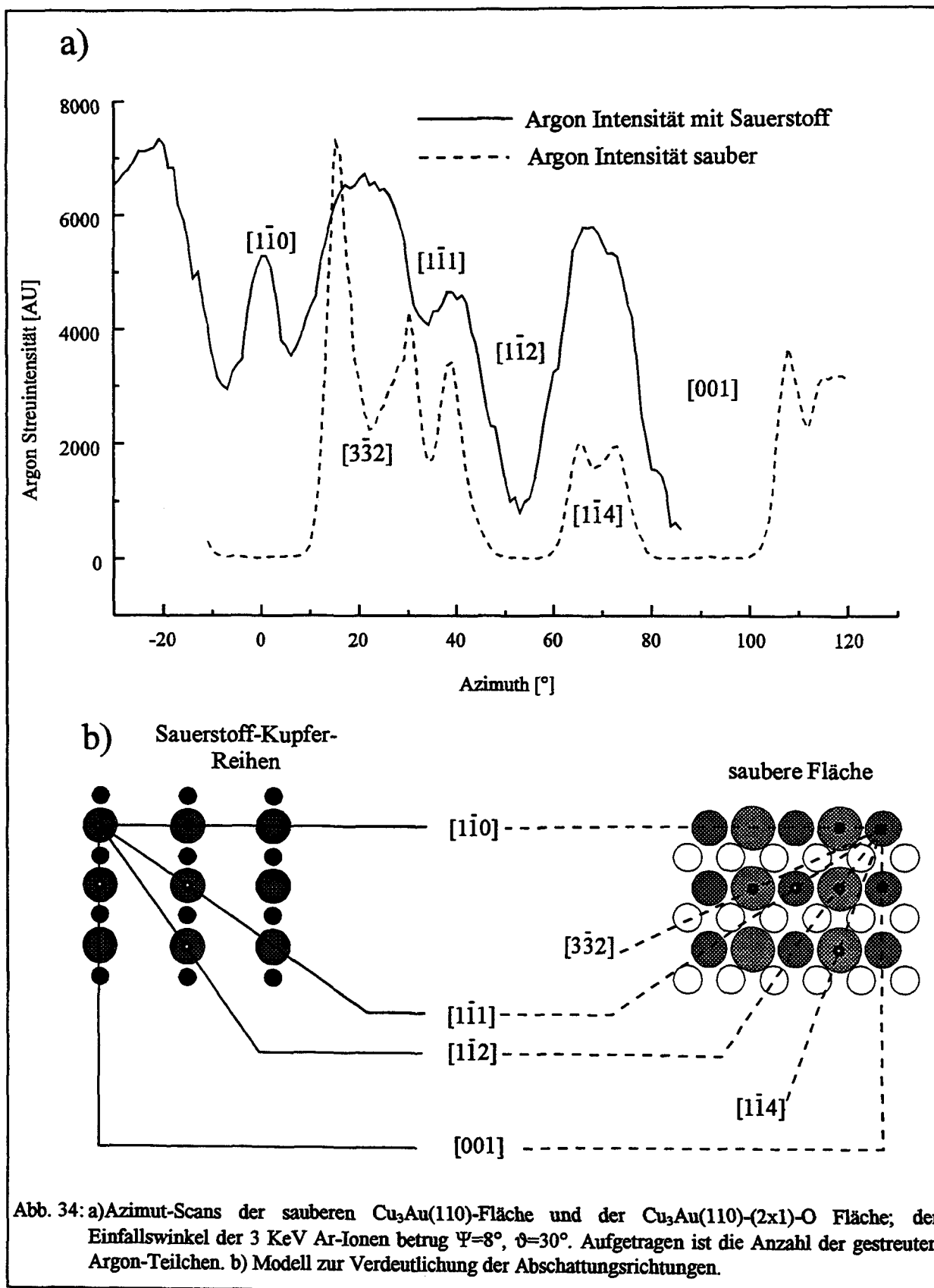


Abb. 33: Kugelmodell der durch Sauerstoff auf der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)-(2 \times 1)$ Fläche hervorgerufenen Rekonstruktion.

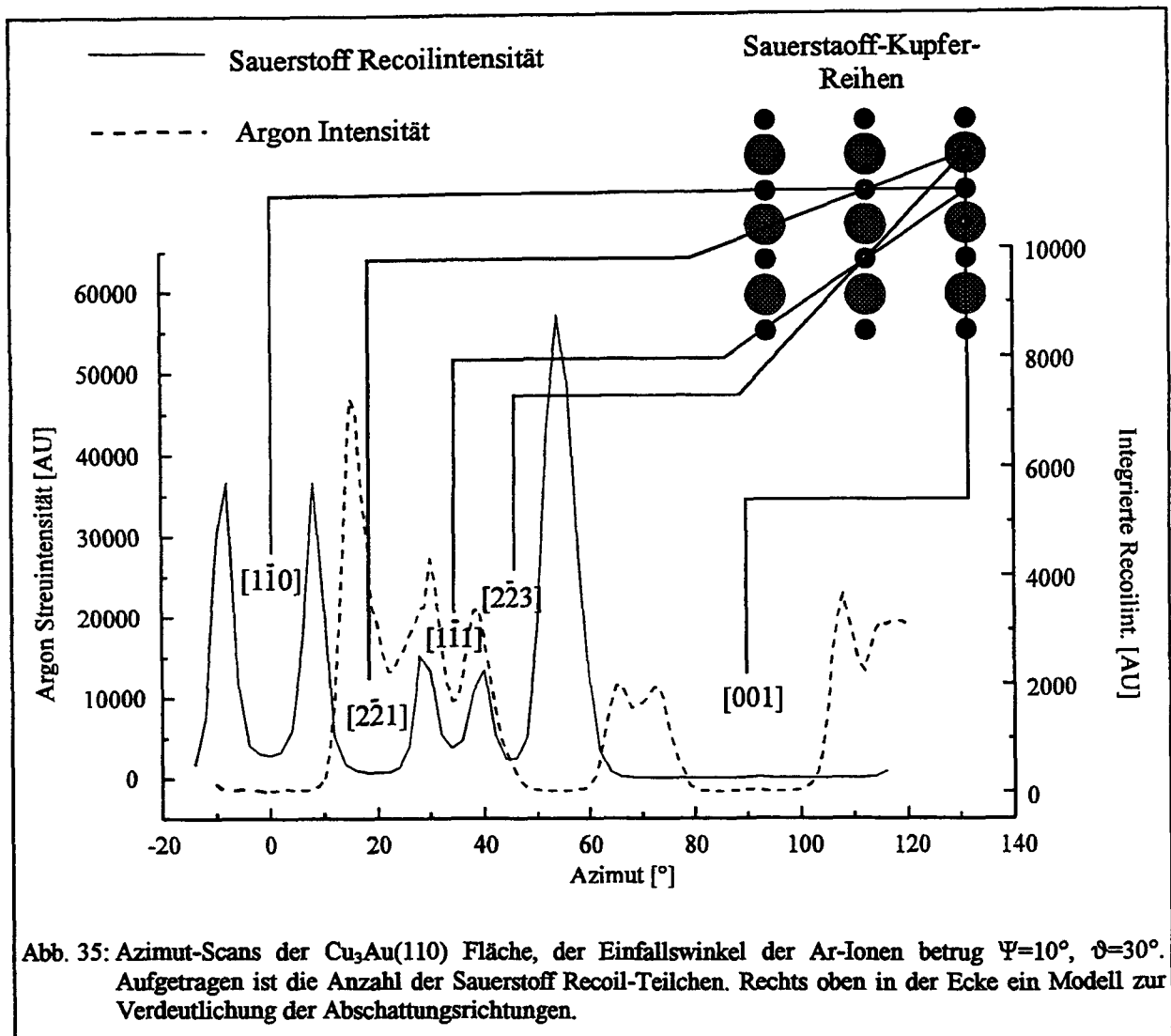
Aus dem Modell in Abb. 33 ist ersichtlich, daß diese Ketten allerdings gegenüber der Unterlage in $[001]$ Richtung versetzt sind, so daß die Kupferatome immer über einer Lücke sitzen und die Sauerstoffatome direkt über den Kupferatomen der Unterlage adsorbiert sind. Aus den NICISS Messungen können aber, wie schon erwähnt, keine direkten Aussagen über die Position des Adsorbats gemacht werden. Aus diesem Grund ist die mit Sauerstoff bedeckte Fläche noch mit der 30° Vorwärtsstreuung untersucht worden. Auch hier wurden Ar-Ionen verwendet und zwar mit einer Energie von 3 KeV. Der Detektor befand sich bei den vorgestellten Messungen in $\vartheta=30^\circ$. Es wurden wiederum sowohl die gestreuten Argon-Teilchen als auch die Recoil-Teilchen gezählt und zur Auswertung herangezogen.

Die Änderung der Zählrate der Argon-Teilchen in Abhängigkeit des Azimuts ist in Abb. 34 zusammengefaßt. Dort ist zunächst die Messung auf der sauberen (2×1) Fläche gezeigt. Die Richtungen, in denen es zu den Minima kommt, sind in dem Modell in Abb. 34b) eingezeichnet. Die besonders gekennzeichneten Atome sind einmal mögliche Streupartner des



Argon-Teilchens und außerdem diejenigen Atome, welche die Abschattung dieser möglichen Streupartner verursachen. Diese Abschattung führt zu den Minima in den Azimut-Scan. Die zweite Kurve zeigt wiederum die Anzahl der Argon-Teilchen, diesmal allerdings an der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)-(2\times 1)\text{-O}$ Fläche gestreut. Es fällt sofort auf, daß sich jetzt in der $[1\bar{1}0]$ Richtung in der Mitte des Minimums bei genau 0° ein Maximum aufgebaut hat. Dies ist aber mit dem Modell in Abb. 33 leicht zu erklären. Durch den jetzt doppelten Abstand zwischen den Atomen in $[1\bar{1}0]$ Richtung ist es bei einem Einfallswinkel von $\Psi=8^\circ$ möglich, daß in der exakten $[1\bar{1}0]$ Richtung bereits der Schattenkegelrand auf das Nachbaratom trifft und somit dort eine erhöhte Streuintensität hervorruft. Messungen haben gezeigt, daß bei kleineren Einfallswinkeln dieses Maximum wieder verschwindet. Weiter fällt auf, daß die Minima in $[3\bar{3}2]$ - und $[1\bar{1}4]$ -Richtung nicht mehr auftreten. Aber auch dies ist mit dem Modell einfach zu erklären, da jetzt diese Richtungen in der zusätzlichen Lage mit Sauerstoff-Kupferreihen keine "guten" Richtungen mehr sind. Gut heißt hier, daß in diesen Richtungen die Atome in der ersten Lage nicht mehr exakt hintereinander liegen bzw. ein sehr großer Abstand zwischen zwei benachbarten Atomen besteht. Somit treten die Atome in diesen Richtungen aus dem Schatten ihres Nachbarn heraus. Bei kleinen Einfallswinkeln ist jedoch nur diese oberste Lage relevant. Die jeweils beteiligten Atome für die restlichen Minima sind wiederum in dem Modell der Abb. 34 eingezeichnet. Das gezeigte Spektrum steht also in vollem Einklang mit dem Modell.

Wie die Anzahl der Recoil-Teilchen mit dem Azimut variiert, ist in Abb. 35 aufgetragen; zum Vergleich ist hier noch einmal die Kurve der Argon-Teilchen der sauberen Fläche miteingezeichnet. Auch hier sind wieder einige Minima zu erkennen. Vor allem das sehr breite Minimum in der $[001]$ Richtung ist auffällig. Dies ist jedoch mit dem kleinen Abstand von $1,88 \text{ \AA}$ zwischen einem Sauerstoffatom und einem Kupferatom in den Reihen zu erklären. Durch den kleinen Abstand ist der Schattenkegel des Kupferatoms für das Abschatten des Sauerstoffatoms auch dann noch verantwortlich, wenn man die $[001]$ Richtung schon um mehrere Grad verlassen hat. Dieser Zusammenhang zwischen der Breite des Minimums und dem Abstand der beteiligten Atome ist in /42,87/ ausführlich beschrieben.



Wie die anderen Minima zustandekommen, ist in dem Modell in Abb. 35 verdeutlicht. Die Minima in $[1\bar{1}0]$ - und $[1\bar{1}1]$ -Richtung werden durch eine O-O Abschattung, die Minima in $[2\bar{2}1]$ -, $[2\bar{2}3]$ - und $[001]$ -Richtung hingegen durch eine Cu-O Abschattung verursacht. Die gute Übereinstimmung zwischen den mit Gleichung 10 bestimmten und den gemessenen Winkeln der Minima ist aus der nachstehenden Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Richtung	$[1\bar{1}0]$	$[2\bar{2}1]$	$[1\bar{1}1]$	$[2\bar{2}3]$	$[001]$
Rechnung	0°	$19,5^\circ$	$35,3^\circ$	$46,7^\circ$	90°
Messung	0°	$19\pm 2^\circ$	$34\pm 2^\circ$	$45\pm 2^\circ$	90°

Um auch noch eine Aussage über die Höhe des Adsorptionsplatzes des Sauerstoffs über den Kupferatomen zu erhalten, wird die Recoilintensität in Abhängigkeit vom Einfallswinkel Ψ betrachtet. Hierbei sind die Richtungen von Interesse, in denen der Schattenkegel, der das Abschatten bzw. vermehrte Wegschießen des Sauerstoffs verursacht, von einem Kupferatom herrührt. In diesen Richtungen wird wieder der kritische Einfallswinkel Ψ_k , wie dies auch bei der Ni(110)-N Fläche gemacht wurde, bestimmt. Mit den durch Simulationen bekannten Ausmaßen des Schattenkegels kann man jetzt die Höhe des Sauerstoffs über den Kupferreihen bestimmen. Auch hier wurde der Korrekturfaktor mit Hilfe der sauberen Fläche auf $C=0,6$ für die Gold- und Kupferatome festgelegt. Es ergibt sich daraus eine Höhe z über dem Kupferatom von $0,3\pm 0,1$ Å. Die einzelnen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengestellt. In der $[001]$ Richtung wurden die Einfallswinkel-Scans nicht mit zur Bestimmung der Höhe herangezogen, da bedingt durch den kleinen Abstand von Kupfer zu Sauerstoff erst bei relativ großen Einfallswinkeln der Sauerstoff aus dem Schattenkegel austritt. Deshalb ist hier die zweite Lage nicht mehr zu vernachlässigen und daher eine einfache Auswertung nicht mehr möglich.

Tabelle 3

Richtung	$[2\bar{2}1]$	$[2\bar{2}3]$
Ψ_k	$12,5\pm 0,5^\circ$	$10,0\pm 0,5^\circ$
Höhe z	$0,29\pm 0,1$ Å	$0,33\pm 0,1$ Å

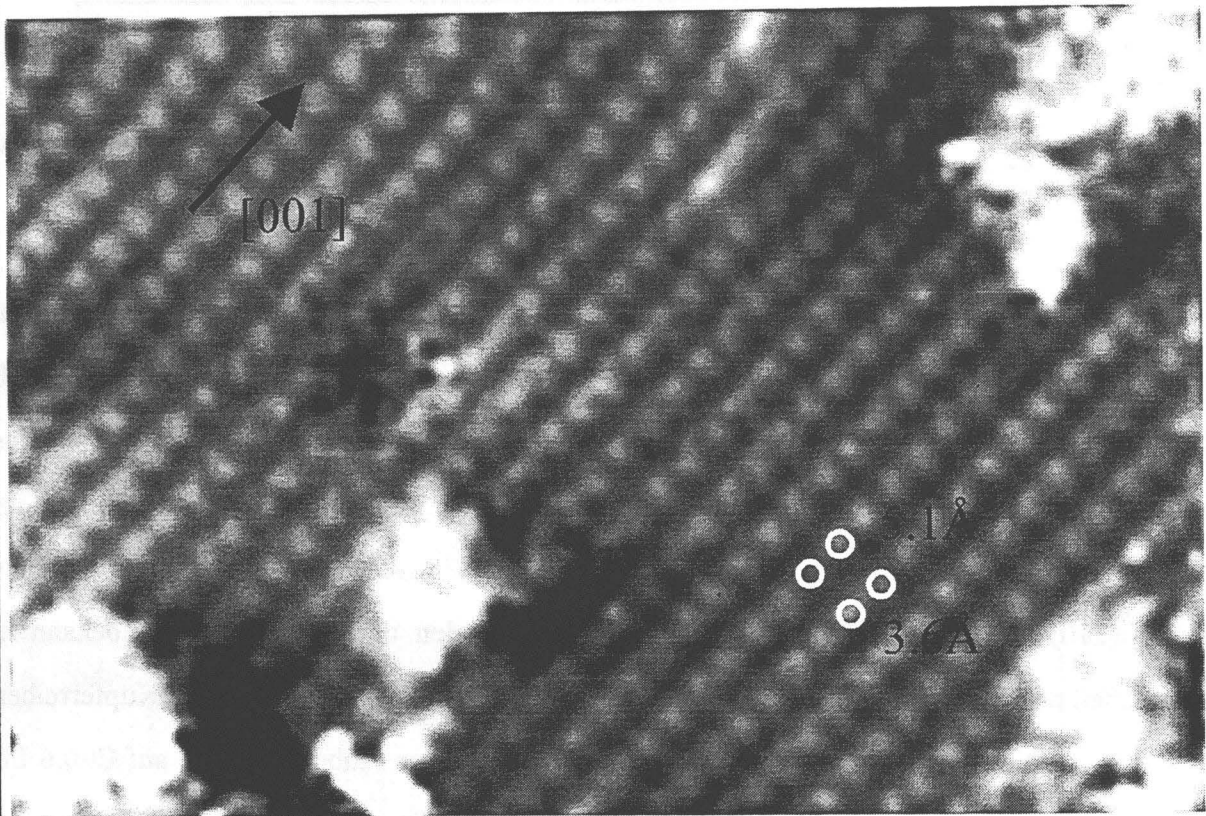


Abb. 36: STM Aufnahme der Sauerstoffrekonstruktion auf der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Fläche in atomarer Auflösung.
 $106 \times 72 \text{ \AA}^2$, $U_{\text{tip}} = 0,3 \text{ V}$, $I_{\text{tunnel}} = 0,9 \text{ nA}$

Die $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ -(2x1)-O Struktur wurde auch mit dem STM untersucht. In den STM Bildern (Abb. 36) sind die Sauerstoff-Kupfer-Reihen deutlich zu sehen, und das Modell in Abb. 33 ist damit vollends bestätigt. In Abb. 37 sieht man allerdings deutlich Bereiche, in denen sich die zusätzlichen Kupferreihen noch nicht ausgebildet haben. Es ist auch nicht durch äußerst sorgfältiges Präparieren gelungen, die ganze Oberfläche mit diesen Reihen zu bedecken. Es ist nicht geklärt, welche Struktur sich auf diesen nicht aufgelösten Bereichen in Abb. 37 befindet. Vermutlich rührt dies von nicht geordnet adsorbiertem Sauerstoff auf der sauberen (2x1) Fläche her. Eine großflächige, geordnete Sauerstoff-Lage ist nur auf der (4x1) Struktur, der Gleichgewichtsstruktur bei Raumtemperatur, herzustellen.

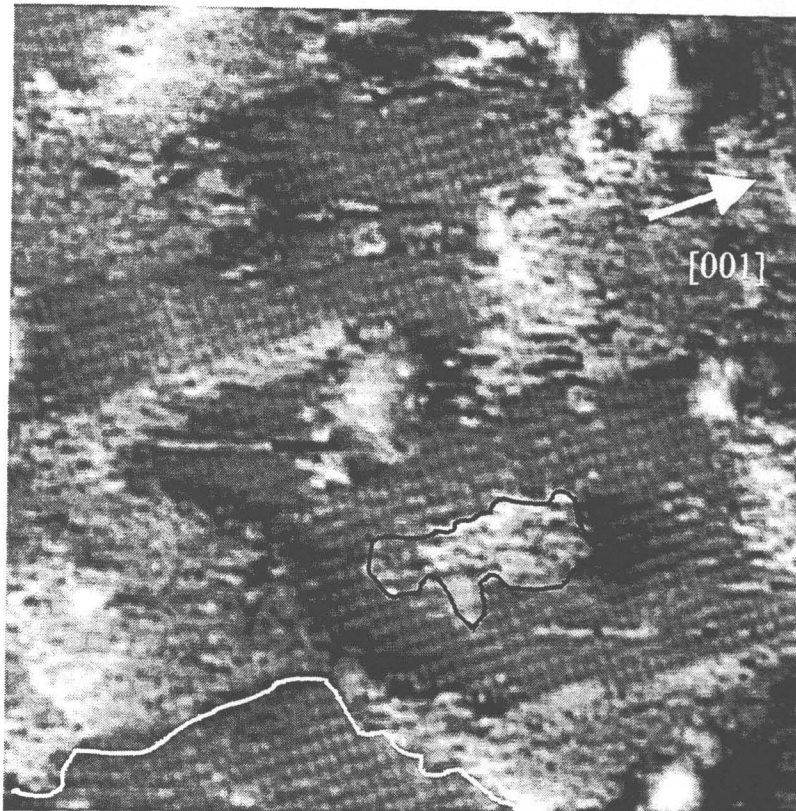
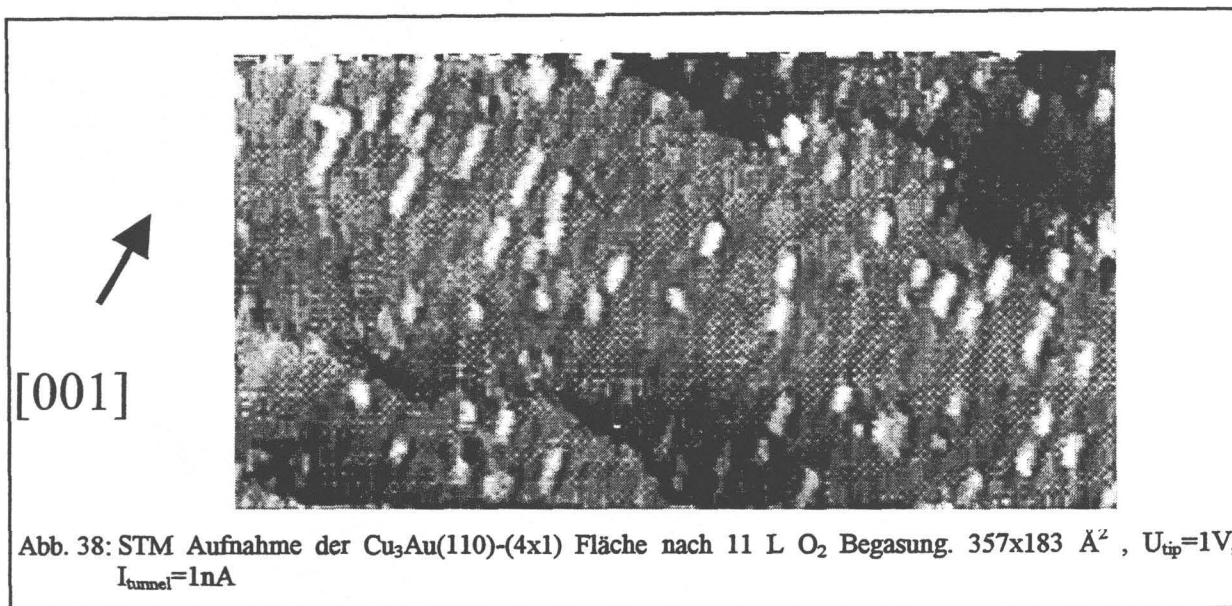


Abb. 37: STM Bild der mit Sauerstoff bedeckten $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Fläche. Weiß umrandet ein Gebiet mit (2×1) Rekstruktion. Schwarz umrandet ein nicht atomar aufgelöster Bereich auf der Fläche. $242 \times 242 \text{ \AA}^2$, $U_{\text{tip}} = 80 \text{ mV}$, $I_{\text{tunnel}} = 1 \text{ nA}$

4.2.3 Sauerstoff auf der sauberen (4×1) -Oberfläche

Im folgenden soll die Frage nach der Auswirkung des Sauerstoffs auf die (4×1) Struktur der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Fläche beantwortet werden. Auch hier ist es möglich, den Sauerstoff durch einfaches Anbieten von O_2 auf der Fläche zu adsorbieren. Es bietet sich daher an, mit dem STM die Entstehung der Überstruktur, von kleinen Dosen O_2 angefangen, zu beobachten. Die Fläche wurde vor jeder Messung durch Ionenbeschuss mit Ar-Ionen und anschließendes Ausheilen bei 800 K , gefolgt von langsamem Abkühlen, präpariert. So entstand eine (4×1) Struktur im LEED. Die STM Aufnahmen zeigen dann eine gleichmäßige Rekstruktion mit nur wenigen Defekten. Nun wurde der Fläche O_2 angeboten bei einem Druck von $5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$. Nach 5 Minuten (ca. 11 Langmuir) wurde die Begasung das erstmal unterbrochen und die Fläche wiederum mit dem STM untersucht, ohne sie vorher auszuheilen. In Abb. 38 wird ein

solches Bild mit einer Größe von $357 \text{ \AA} \times 183 \text{ \AA}$ gezeigt. Man sieht hier auf den bekannten Streifen der (4×1) Struktur, die in $[001]$ Richtung verlaufen, zusätzlich helle "Würmer" von im Mittel ungefähr $15 \text{ \AA}$ Länge, die sich auf den heller abgezeichneten Reihen der (4×1) Struktur befinden. Diese "Würmer" werden durch den Sauerstoff hervorgerufen.



Es fällt auf, daß die "Würmer" sich sehr selten berühren und statistisch über die Fläche verteilt sind. Ein erster Denkansatz wäre wieder das Entstehen von zusätzlichen Reihen oder Doppelreihen aus Kupfer und Sauerstoff auf der normalen (4×1) Unterlage. Der Sauerstoff könnte hierbei entweder in jedem langen Brückenplatz, dem kurzen Brückenplatz oder jedem 4-fach Muldenplatz sitzen, da der Abstand der einzelnen hellen Flecken in den "Würmern" ca. $3,8 \text{ \AA}$ beträgt. Von der $\text{Cu}(110)$ Fläche weiß man allerdings, daß dort die sich bildenden Sauerstoff-Kupfer-Ketten im Anfangsstadium der Rekonstruktion sehr mobil sind /34/. Es ist anzunehmen, daß dies auch für die Ketten auf der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Fläche gelten sollte. Um dies zu überprüfen, ist derselbe Ausschnitt über einen Zeitraum von 30 Minuten alle 2 Minuten abgerastert worden. Das Ergebnis war, daß die hellen "Würmer" sich bei Raumtemperatur überhaupt nicht bewegen. Es scheint daher wahrscheinlich, daß die hellen "Würmer" keine zusätzlichen Kupferreihen über der Fläche darstellen, sondern der Sauerstoff in den Kupfer-Doppelreihen der (4×1) Struktur adsorbiert. Die hellen Erhebungen, die man in den STM Bildern sieht, sind vermutlich die Sauerstoffatome. Die dargestellte Höhe in den Bildern ist

dabei nicht ein rein topographischer, sondern auch ein spektroskopischer Effekt. Dafür spricht, daß sich die scheinbare Höhe mit der angelegten Tunnelspannung verändert.

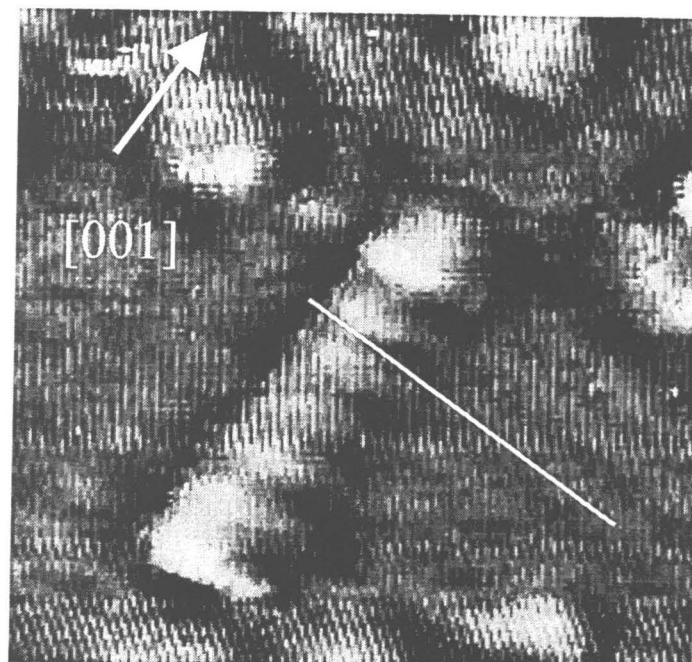
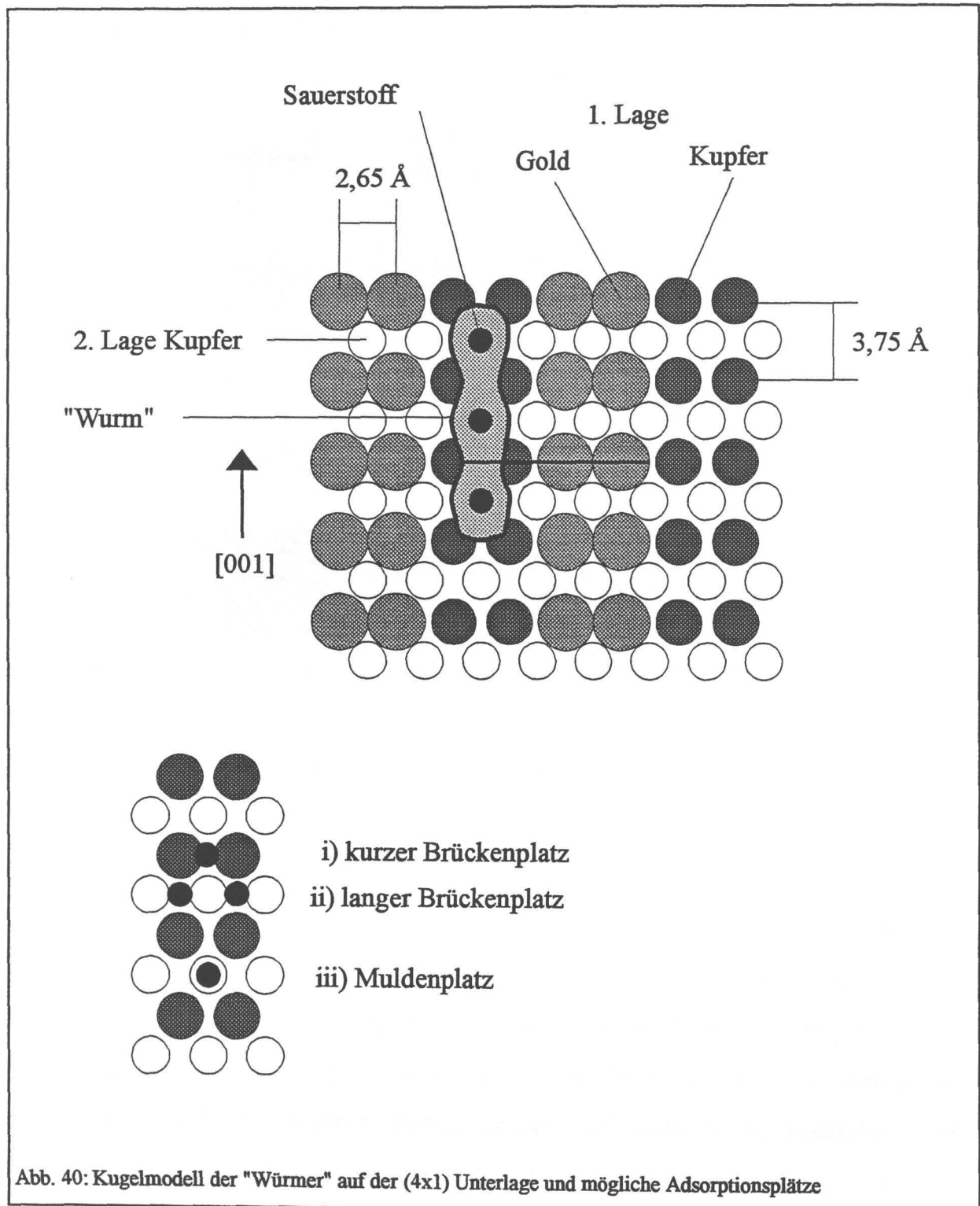


Abb. 39: STM Aufnahme eines einzelnen "Sauerstoffwurmes" auf der aufgelösten (4x1) Unterlage. $39 \times 42 \text{ \AA}^2$, $U_{\text{tip}} = 60 \text{ mV}$, $I_{\text{tunnel}} = 1,64 \text{ nA}$

Aus Abb. 39 wird ersichtlich, in welcher Position sich der Sauerstoff nun in diesen Doppelreihen befindet. Dort sind sowohl die "Würmer" als auch die (4x1) Struktur ohne Sauerstoff atomar aufgelöst. Sieht man genau hin und verfolgt die weiße Linie, so erkennt man, daß beide Strukturen gegeneinander versetzt sind. Der kurze Brückenplatz zwischen den Doppelreihen kann somit als Adsorptionsplatz ausgeschlossen werden (siehe Abb. 40 Adsorptionsplatz i). Die Möglichkeit, daß der Sauerstoff sich in beiden Einzelreihen der Doppelreihe in allen langen Brückenplätzen befindet (Adsorptionsplatz ii), scheint hier eher unwahrscheinlich, da sich die hellen Segmente zentriert zwischen zwei dunkel abgebildeten Gold-Doppelreihen befinden. Der O-O-Abstand wäre mit $2,65 \text{ \AA}$ zudem doch sehr klein. Am wahrscheinlichsten adsorbiert daher der Sauerstoff im Muldenplatz (Adsorptionsplatz iii). Ein kurzer "Wurm" auf der (4x1) Fläche dürfte also mit dem Modell in Abb. 40 erklärt werden können.



Bietet man nun der Oberfläche weiter O_2 an, so ist dies zunächst mit einer Verlängerung der einzelnen "Würmer" und auch einer Erhöhung ihrer Anzahl verbunden. Dann ist auch erkennbar, daß die "Würmer" den Streifen der (4x1) Struktur nachfolgen (vgl. Abb. 41a-c).

Abb. 41a) ist nach einer Begasung von insgesamt 12 Minuten (27 Langmuir) und Abb. 41b) nach einer O₂-Begasung von 20 Minuten (45 Langmuir) entstanden. Die unterschiedliche Darstellung der "Würmer" in Abb. 41a) und b) ist auf den Effekt verschiedener Tunnelspitzen zurückzuführen. Dieser Effekt wurde bereits in Kapitel 3.2.2 besprochen. Bei einer Dosis von 45 Langmuir (Abb. 41 b) zeigt sich bereits in Ansätzen, daß es Stellen auf der Fläche gibt,

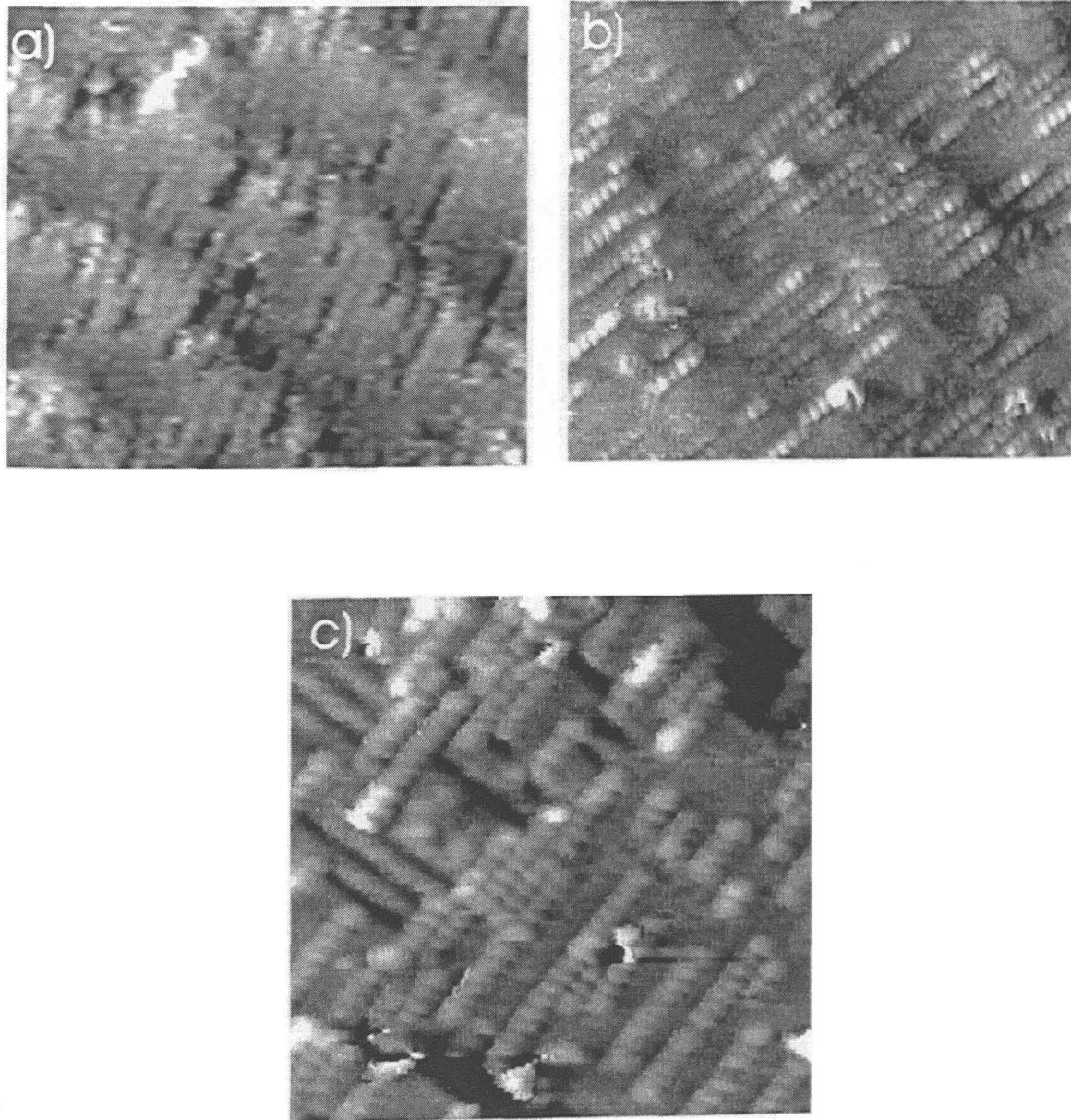
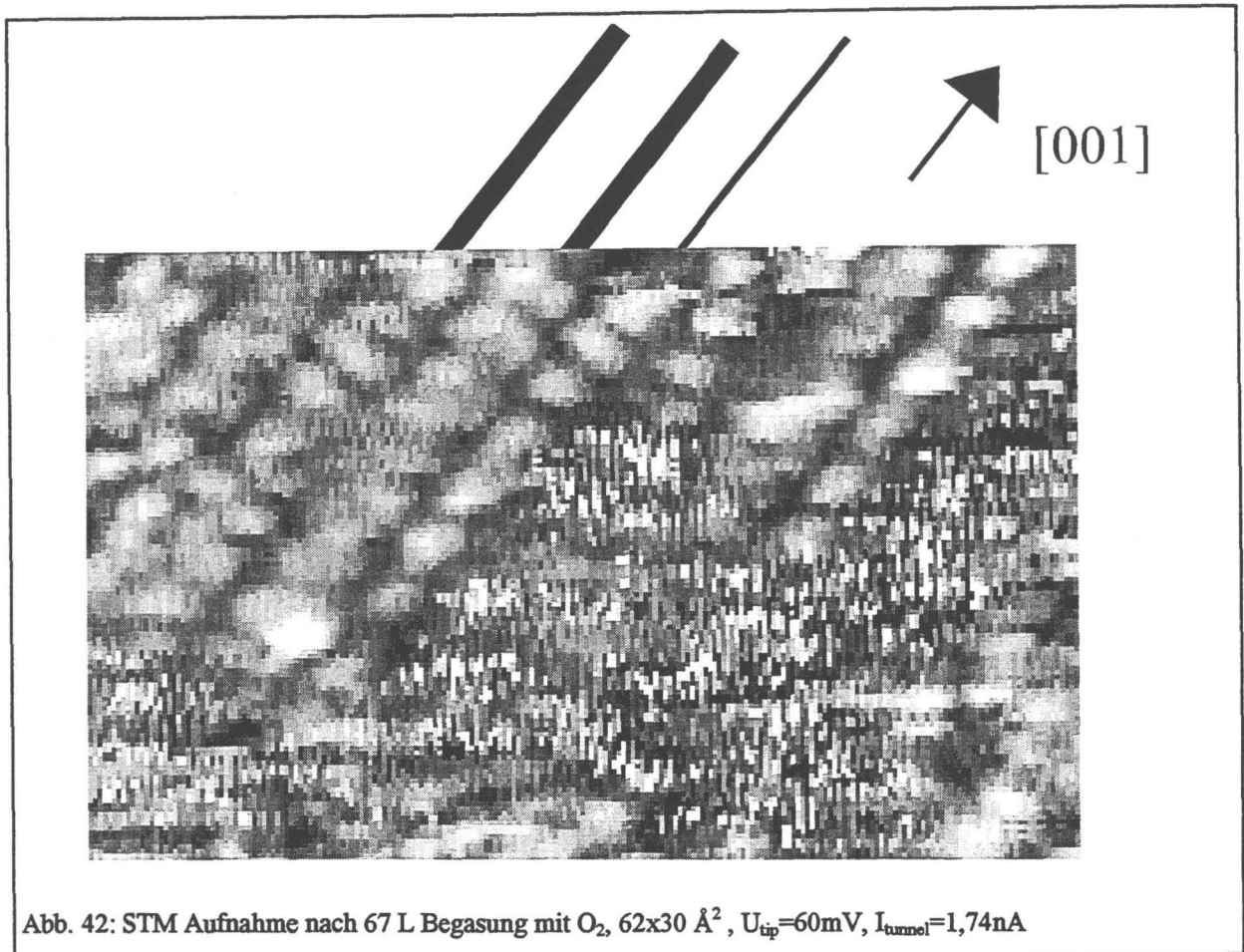
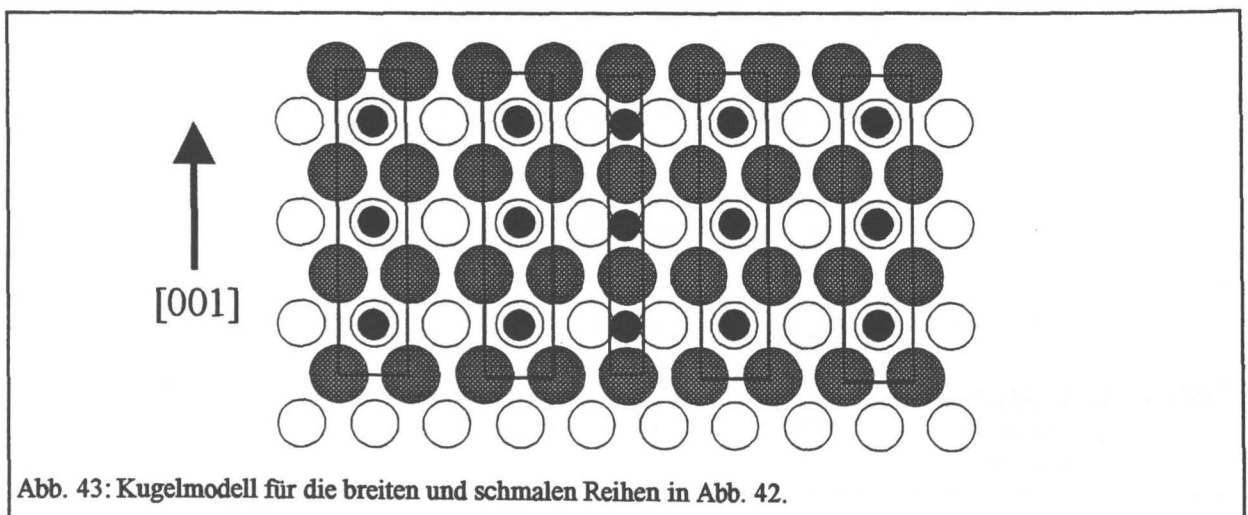


Abb. 41: STM Aufnahme der Cu₃Au(110) Fläche nach a) 27 L Begasung mit O₂, 190x170 Å², U_{tip}=0,2V, I_{tunnel}=1nA, b) 45 L, 142x159 Å², U_{tip}=40mV, I_{tunnel}=1,7nA, c) 56 L, 121x121 Å², U_{tip}=60mV, I_{tunnel}=1,64nA

auf denen sich zwei oder drei "Würmer" direkt nebeneinander befinden. Das würde in Erweiterung des Modells aus Abb. 40 bedeuten, daß sich hier vier oder sechs Kupferreihen



direkt nebeneinander befinden. Dies spricht dafür, daß bereits Kupfer aus der nächsten Lage an die Oberfläche segregiert ist, da mehrere Gold-Doppelreihen direkt nebeneinander nicht zu beobachten sind.



Nach einer Begasung von 56 Langmuir setzt sich diese Tendenz fort, und ein Großteil der Fläche ist mit den Kupfer-Doppelreihen, in denen der Sauerstoff adsorbiert ist ("Würmer"), bedeckt. Zusätzlich tauchen bei 67 Langmuir teilweise auch zwischen den Doppelreihen schmale Reihen auf, die man wohl als einzelne Kupferreihen interpretieren kann (s Abb. 42). In diesen Einzelreihen sitzt der Sauerstoff nun in den langen Brückenplätzen. Solche Einzelreihen tauchen an den Antiphasen-Grenzen auf, wo zwei Domänen mit den Kupfer-Doppelreihen sich soweit ausgedehnt haben, daß sie aneinander stoßen, und zwischen ihnen nur noch Platz für eine einzelne Reihe ist. Die Erklärung für die verschieden breiten Streifen in [001] Richtung ist noch einmal durch ein Kugelmodell in Abb. 43 verdeutlicht. Daraus folgt, daß man nach einer Begasung mit 67 Langmuir nun eine fast geschlossene Kupferschicht in der ersten Lage hat. Derselbe Effekt des Wechsels der Oberfläche von der goldreichen zur reinen Kupferfläche unter Sauerstoffeinfluß ist auch bei der $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ Fläche beobachtet worden /40/.

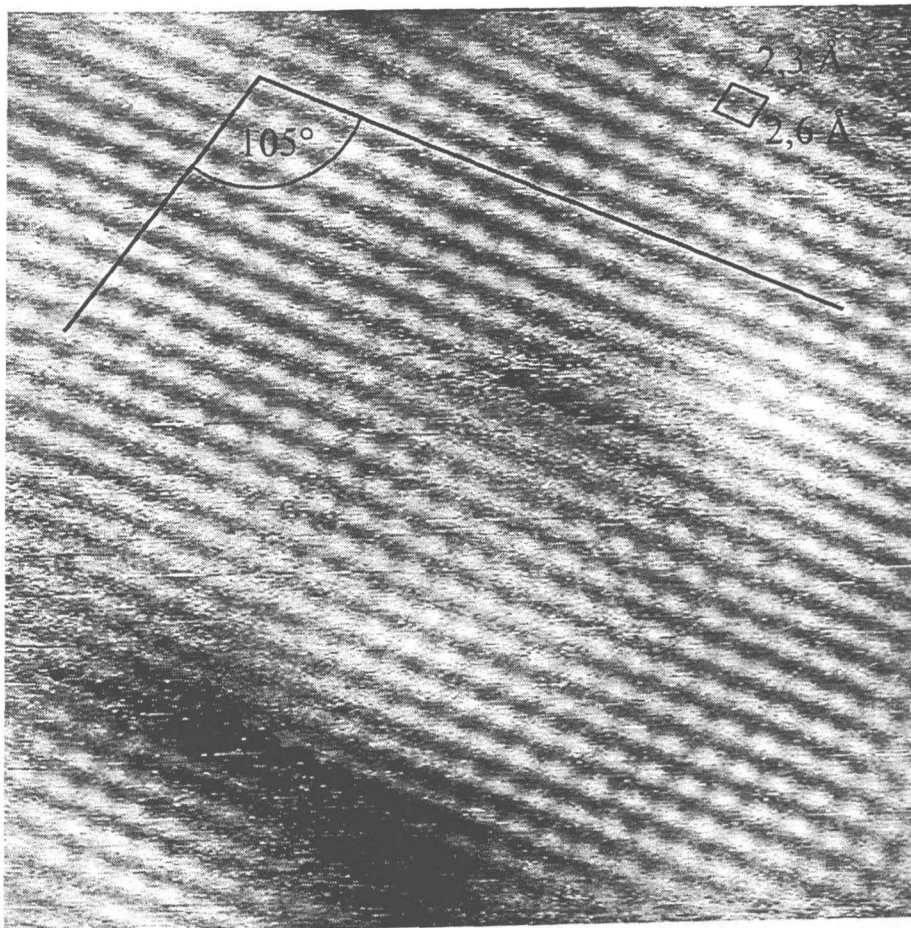


Abb. 44: STM Aufnahme der mit Sauerstoff bedeckten und anschließend getemperten $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Fläche, $60 \times 60 \text{ \AA}^2$, $U_{\text{tip}} = 30 \text{ mV}$, $I_{\text{tunnel}} = 2,53 \text{ nA}$

Heizt man die so präparierte Fläche einmal kurz hoch, so entsteht eine weitgehend geordnete Oberfläche. Eine STM Aufnahme dieser Oberfläche mit atomarer Auflösung ist in Abb. 44 zu sehen. Hierbei fällt zweierlei auf: Die dort sichtbare Einheitszelle hat fast gleiche Kantenlängen ($2,3 \text{ \AA} \times 2,6 \text{ \AA}$) und ist außerdem nicht rechteckig, sondern um ca. 15° verzerrt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß sich nach dem Heizen nicht eine Oberfläche ausbildet, wie man sie bei einer (110) Fläche erwartet, sondern eine (100)-Kupfer Oberfläche sich auf der (110) Unterlage formiert, welche dann allerdings noch einmal um die 15° verzerrt ist.

Aus den STM Daten läßt sich nicht ohne weiteres ableiten, wie diese beiden Flächen nun aufeinander einrasten. In diesem Zusammenhang stellt sich wiederum die Frage, ob auf dem Bild in Abb. 44 Kupferatome, Sauerstoffatome oder, wie es bei der $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ Fläche vermutet wird, Cu-O Bindungen sichtbar werden. Um für diese Fläche ein Modell aufzustellen, bedarf es noch umfassender Untersuchungen, sowohl mit LEED als auch mit der Ionenstreuung. Es könnten dann auch Aussagen über die zweite Lage gemacht und das Zusammenwirken der ersten und zweiten Lage geklärt werden.

4.2.4 Die stickstoffinduzierte Rekonstruktion der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ -Fläche

Nach der Untersuchung der durch den Sauerstoff induzierten Rekonstruktion bietet sich als nächstes die Untersuchung einer eventuell durch Stickstoff hervorgerufenen Rekonstruktion an. Ebenso, wie bei $\text{Ni}(110)$ /28/, $\text{Cu}(110)$ /26/ und $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ /40/ adsorbiert auf der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Fläche bei Raumtemperatur Stickstoff in sehr geringen Mengen, falls er nur als N_2 angeboten wird. Aus diesem Grund muß auch hier der Stickstoff erst in die Fläche implantiert und anschließend durch Heizen wieder an die Oberfläche gebracht werden.

Der Stickstoff wurde mittels einer Ionenkanone mit einer Energie von 300eV implantiert. Der Ionenstrom betrug dabei in etwa $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, und die Probe befand sich auf Raumtemperatur. Nach etwa 9 Minuten trat eine Sättigung ein, wie AES- /29/ und die Recoilmessungen in Abb. 45 zeigen.

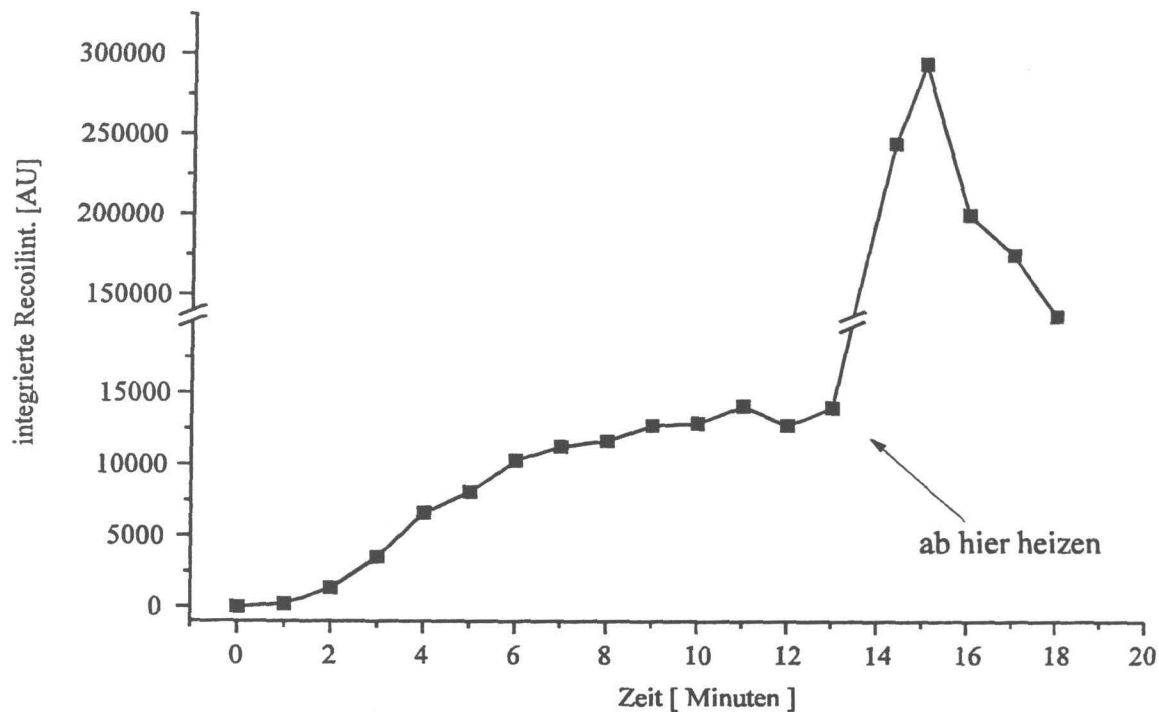


Abb. 45: Stickstoff Recoilintensität der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Fläche nach 0-13 Minuten N-Ionenbeschuß bzw. Heizen, $\Psi=19^\circ$, $\vartheta=30^\circ$, 3KeV Ar-Ionen, $[1\bar{1}0]$ Richtung

Diese durch den Ionenbeschuß sehr raue Fläche, wie in dem STM Bild in Abb. 46 erkennbar, wird nun bei unter 620 K kurz ausgeheilt. Die genaue Temperatur kann nicht bestimmt werden, da die Ansprechtemperatur des Pyrometers erst bei 620 K liegt. Durch den Ionenbeschuß wird die erste Lage sehr rau und unregelmäßig (Abb. 46), daher ist es unerheblich, ob man bei der Stickstoff-Überstruktur von der sauberen (2x1)- oder (4x1)-Struktur ausgeht. Beide Strukturen sind nach dem Ionenbeschuß identisch und bilden die gleiche Struktur nach dem Ausheilen. Aus Abb. 45 ist zu ersehen, daß schon während der Diffusion des Stickstoffs an die Oberfläche die ersten Stickstoffatome desorbieren, da die

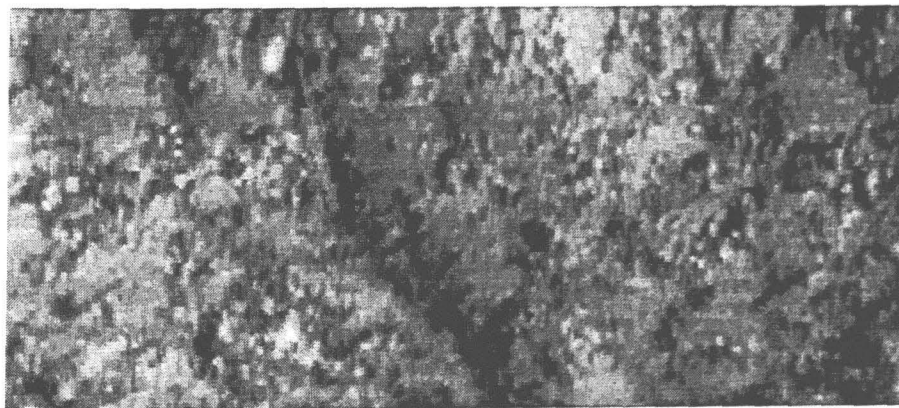


Abb. 46: STM Aufnahme der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Fläche nach N-Ionenbeschuß. $574 \times 258 \text{ \AA}^2$, $U_{\text{tip}}=0,7\text{V}$, $I_{\text{tunnel}}=1\text{nA}$

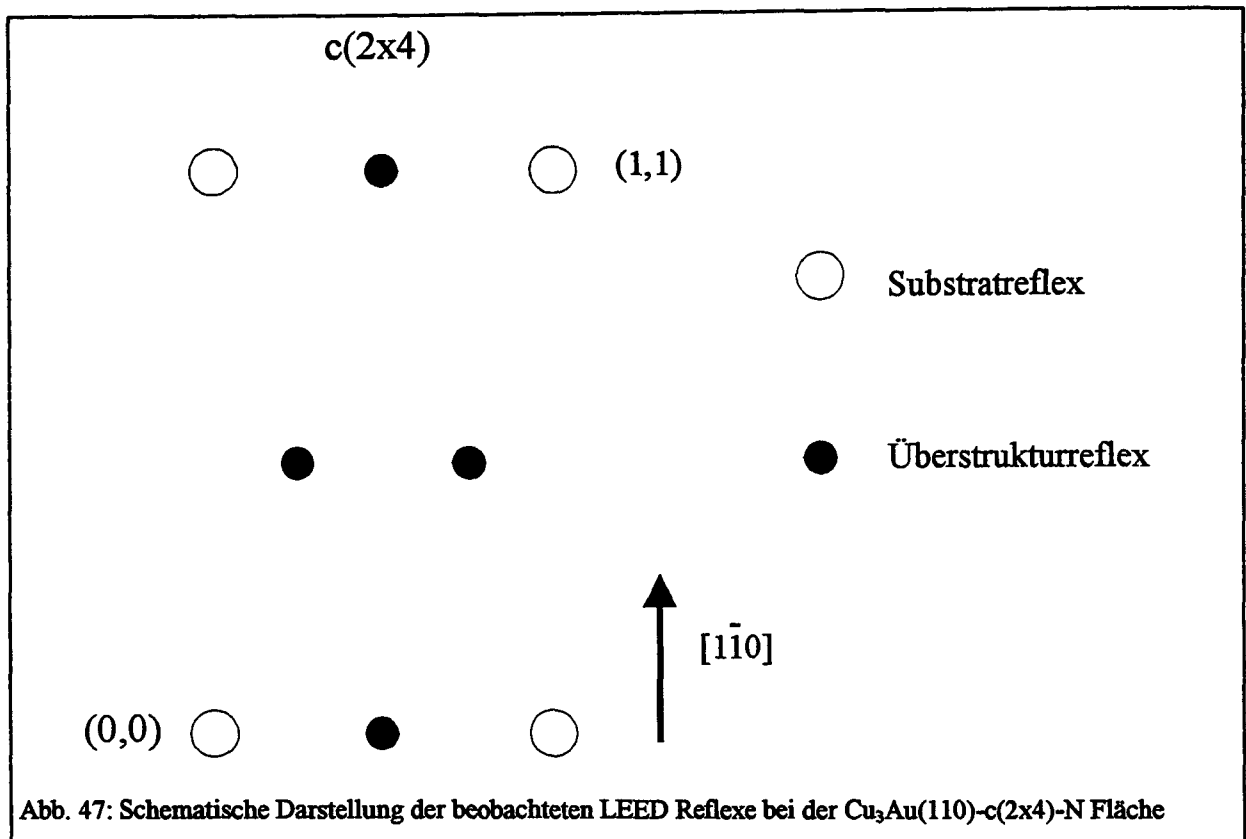


Abb. 47: Schematische Darstellung der beobachteten LEED Reflexe bei der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)\text{-c}(2\times 4)\text{-N}$ Fläche

Recoilintensität schon kurz nach dem Einsetzen des Heizens wieder absinkt. Es muß also genau die richtige Temperatur gewählt werden, um eine vollständige geordnete Oberfläche zu erlangen. Dies bestätigen auch die LEED Aufnahmen der so präparierten Fläche, in denen meist nur sehr schwache oder streifige Überstrukturreflexe zu erkennen sind. Damit läßt sich erklären, warum in /29/ diese Überstruktur als eine $c(2\times 3)$ Struktur gedeutet wurde. Bei genauerer Betrachtung der LEED-Aufnahmen und Vergleich mit LEED-Aufnahmen, die in der STM-Kammer gemacht wurden, zeigt sich jedoch, daß eine $c(2\times 4)$ Überstruktur vorliegt. Die Reflexintensitäten sind allerdings stark von der Energie abhängig und teilweise sehr niedrig. Deshalb wird hier auf die Abbildung der LEED-Aufnahme verzichtet. Stattdessen sind die Positionen der einzelnen Reflexe in Abb. 47 schematisch zusammengefaßt.

Das Modell aus /29/ ist somit nicht korrekt und bedarf einer Überarbeitung. Es muß also ein Modell erstellt werden, daß eine $c(2\times 4)$ Überstruktur besitzt und mit den NICISS Messungen in Einklang zu bringen ist. Ebenso sollen die im weiteren beschriebenen DRS- und STM-Messungen mit diesem Modell zu erklären sein.

Aus der starken Abnahme des Goldsignals in den NICISS-Spektren läßt sich schließen, daß auch hier in der ersten Lage unter Einfluß des Stickstoffs eine reine Kupferoberfläche entsteht, wie dies bei der $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ Fläche /40/ der Fall ist. Des weiteren scheint es denkbar, daß auf dieser Kupferlage eine ähnliche Überstruktur entsteht, wie sie sich bei der $\text{Cu}(110)$ -

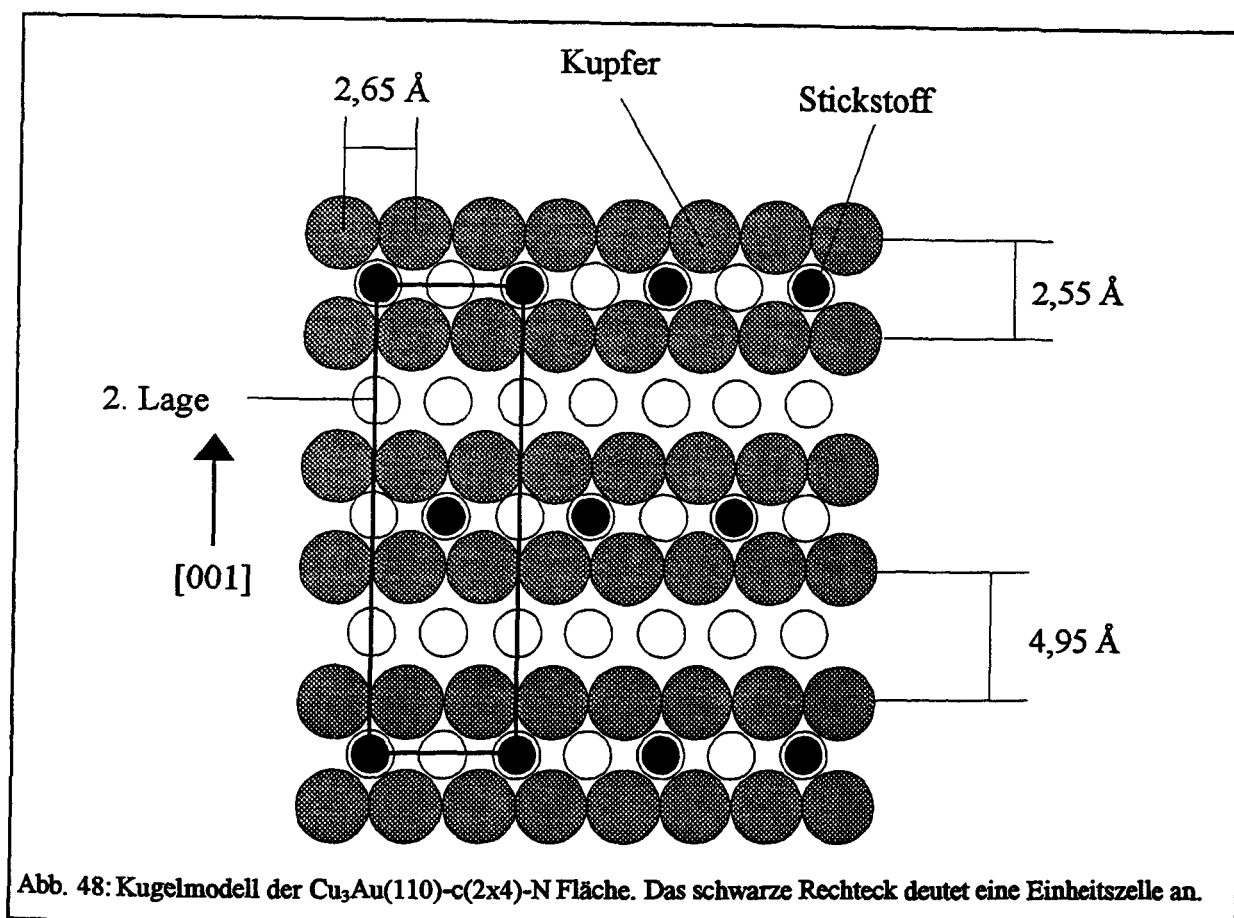


Abb. 48: Kugelmodell der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)\text{-c}(2\times 4)\text{-N}$ Fläche. Das schwarze Rechteck deutet eine Einheitszelle an.

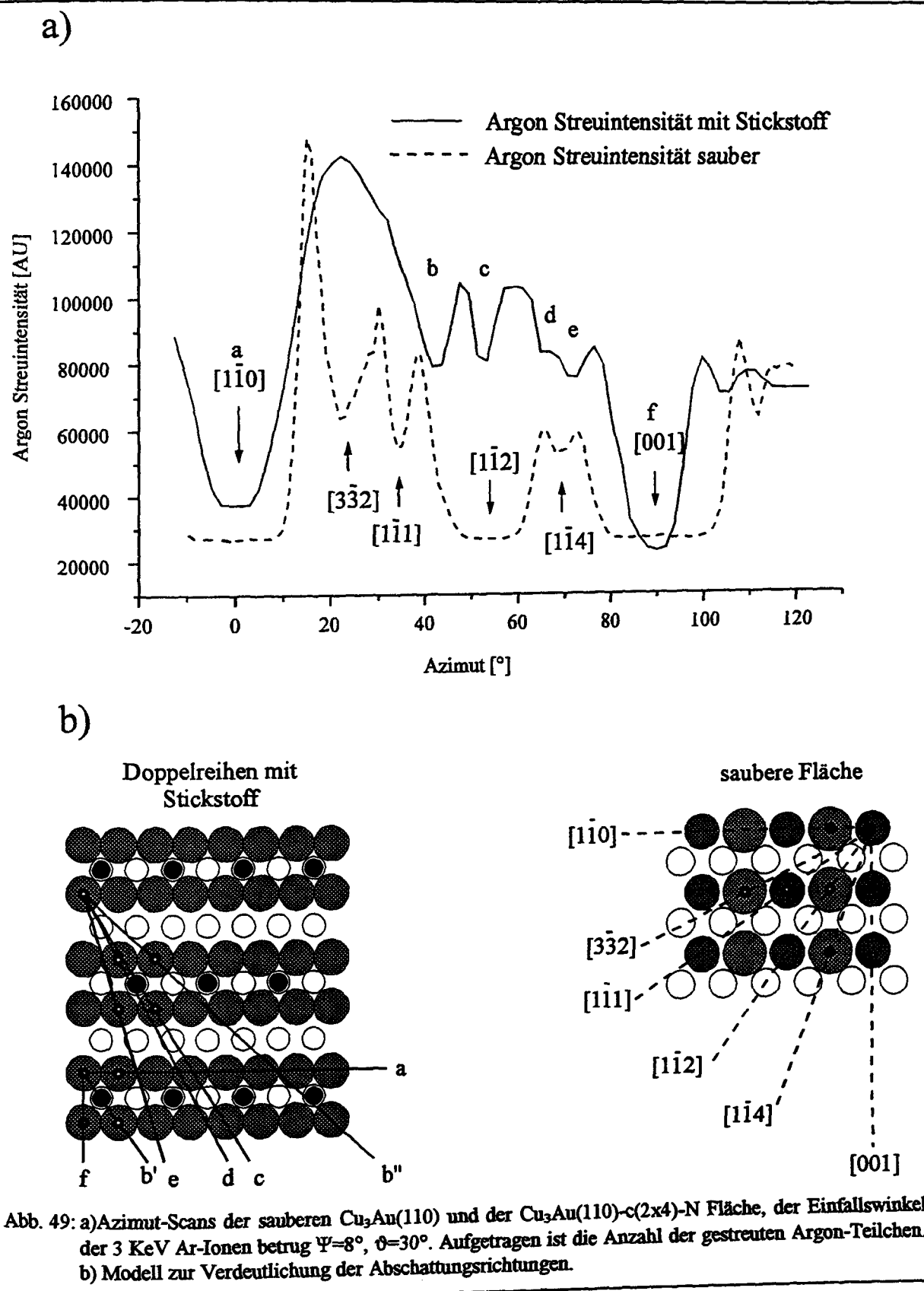
und $\text{Ni}(110)$ -Fläche bildet. Entsprechend den Ergebnissen aus Kapitel 4.1.1, wären das wieder Doppelreihen in $[1\bar{1}0]$ Richtung mit den Stickstoffatomen in den Muldenplätzen. Um aber eine $\text{c}(2\times 4)$ Struktur zu erhalten, setzt man die Doppelreihen im Modell der Abb. 48 direkt nebeneinander. Dies scheint sinnvoll, da der Atomabstand im $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Kristall mit 3,75 Å größer als die 3,61 Å des $\text{Cu}(110)$ Kristalls ist, und deshalb genug Platz ist, die Reihen direkt nebeneinander anzuordnen, so wie dies an den Phasengrenzen auch bei der $\text{Cu}(110)$ - und $\text{Ni}(110)$ -Fläche bereits der Fall ist. Es existiert aber wohl dennoch eine Wechselwirkung zwischen den Doppelreihen, da sich eine zentrierte (2×4) Struktur ausbildet. Diese

Wechselwirkung sorgt dafür, daß die Stickstoffpositionen in benachbarten Doppelreihen um 2,65 Å gegeneinander versetzt sind. Das sich aus diesen Überlegungen ergebende Modell ist in Abb. 48 gezeigt, wobei die genauen Atomabstände aus der Auswertung der Ionenstreudaten resultieren.

Mit den NICISS Messungen in /29/ ist dieses Modell durchaus in Einklang zu bringen. Der zusätzliche Peak bei kleineren Einfallswinkeln in der [001] Richtung in den NICISS Spektren ist auch mit dem Zusammenziehen der Doppelreihen und den damit entstehenden zwei verschieden großen Abständen in [001] Richtung zu erklären. Die Position dieser Oberflächenpeaks in den NICISS Spektren gibt Auskunft über den Abstand der Atome in der ersten Lage, in der jeweiligen Richtung in der gemessen wurde. Eine genaue Beschreibung der Auswertung von NICISS-Spektren ist /19,30/ zu entnehmen. Im folgenden Abschnitt sollen die Daten der Ionenstreuung in Vorwärtsrichtung genauer untersucht werden.

Als erstes wird wieder die Anzahl der in $\vartheta=30^\circ$ gestreuten Argon-Teilchen in Abhängigkeit des Azimuts betrachtet. In Abb. 49 sind die beiden Kurven der sauberen und der mit Stickstoff bedeckten Fläche zum Vergleich in einen Graphen eingetragen. Man erkennt wiederum eine Menge Minima in den Kurven, die durch den Abschattungseffekt zustande kommen. Unterhalb des Graphen wird an den Modellen deutlich, welche Atome für diese Abschattungen jeweils verantwortlich sind. Wie zu erwarten, sind die Minima c und e genau an den Stellen im Azimut-Scan der mit Stickstoff bedeckten Fläche, an der die Minima $[1\bar{1}2]$ bzw. $[1\bar{1}4]$ des Scans der sauberen Fläche sind. Dies ist einleuchtend, da hier die Abstände der an der Abschattung beteiligten Atome denen im sauberen Kristall entsprechen ($2 \cdot 3,75$ Å in [001] Richtung).

Geht man bei dem Modell in Abb. 48 wieder genau wie bei der Ni(110) Fläche davon aus, daß durch den Stickstoff sich der Abstand innerhalb der Doppelreihen in [001] Richtung deutlich verringert und dadurch der Abstand zwischen den Doppelreihen vergrößert wird, so



ergeben sich bei einer Verschiebung um $0,6 \text{ \AA}$ die in Tabelle 4 zusammengefaßten mit Gleichung 10 bestimmten theoretischen Werte für die Minima. In der Tabelle sind die gemessenen Werte ebenfalls eingetragen. Mit der Verschiebung um $0,6 \text{ \AA}$ erreicht man die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten. Mit diesen Werten ergibt sich eine Bindungslänge Cu-N von $1,84 \text{ \AA}$, was sehr nahe bei dem Wert der Cu-N Bindungslänge des Cu_3N Festkörpers von $1,9 \text{ \AA}$ liegt.

Tabelle 4

Minimum	b''	b'	c	d	e
Messung	$42,4 \pm 2^\circ$	$42,4 \pm 2^\circ$	$53,2 \pm 2^\circ$	$64,8 \pm 3^\circ$	$71,6 \pm 2^\circ$
Rechnung	$43,1^\circ$	$43,9^\circ$	$54,8^\circ$	$61,8^\circ$	$70,6^\circ$

Auch die Anzahl der Recoil-Teilchen in Abhängigkeit der Winkel ist bei der mit Stickstoff bedeckten $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Oberfläche wieder gemessen worden. Das Ergebnis ist diesmal in etwas anderer Form in Abb. 50 dargestellt. In diesem Graphen entsprechen die verschiedenen Grauwerte den Zählraten, wobei die Farbe weiß der Zählrate 0 entspricht. Es sind die Abhängigkeit der Zählrate von dem Einfallswinkel und dem Azimut in einem Graphen aufgetragen.

Abb. 50 läßt ein sehr strukturloses Spektrum erkennen. Auffallend ist das sehr breite und tiefe Minimum zwischen $\varphi=20^\circ$ und 70° , in dem überhaupt keine Recoilereignisse gezählt werden. Dies läßt darauf schließen, daß der Stickstoff nicht deutlich über der Kupferlage adsorbiert ist, wie das beim Sauerstoff (siehe Kapitel 4.2.2) der Fall ist, sondern entweder in der Kupferebene oder sogar etwas unterhalb derselben sitzt. Dadurch wird das Stickstoffatom von den vier umgebenden Kupferatomen, unabhängig von dem Einfallswinkel Ψ , abgeschirmt. Nur in $[1\bar{1}0]$ - und $[001]$ -Richtung haben die Ionen die Möglichkeit, den Stickstoff von der Fläche wegzustoßen, da in diesen Richtungen zwischen den Stickstoffatomen keine Kupferatome liegen. Das Maximum in $[001]$ Richtung ist somit ein Beweis für die Mulde als Adsorptionsplatz des Stickstoffs. Die sehr hohe Intensität in der Umgebung der $[1\bar{1}0]$

Richtung ist dagegen auf einen Kanalisierungseffekt zurückzuführen. Die Trajektorien werden hierbei von den Kanalwänden, die durch die Reihen in $[1\bar{1}0]$ Richtung gebildet werden, auch

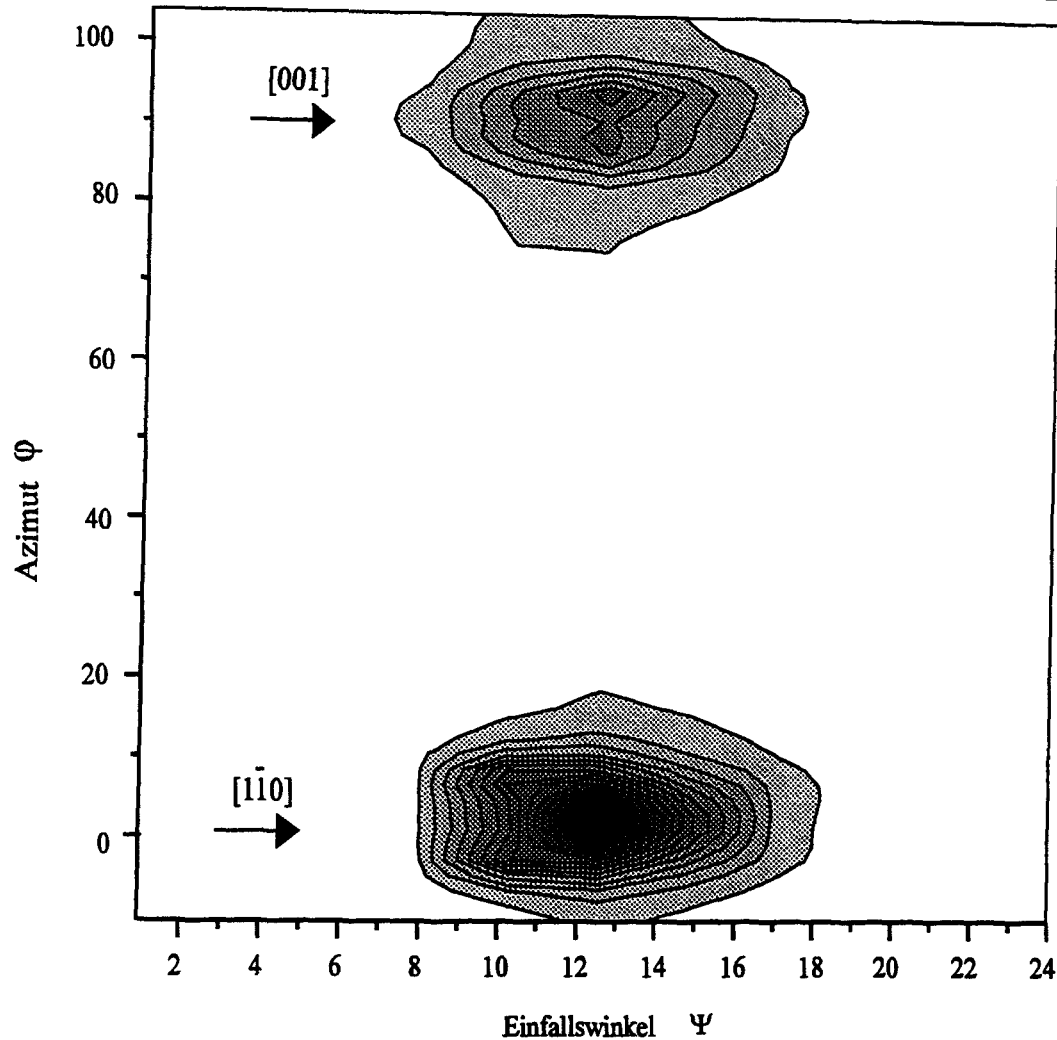


Abb. 50: Azimut-Einfallswinkel-Scan von der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)\text{-c}(2\times 4)\text{-N}$ Fläche, aufgetragen ist die Stickstoff Recoilintensität; $\vartheta=30^\circ$, 3KeV Ar-Ionen,

bei einer geringen Abweichung von der exakten $[1\bar{1}0]$ Richtung wieder in den Kanal abgelenkt und können so den dort befindlichen Stickstoff wegstoßen. Bei kleinen Einfallswinkeln tritt in der exakten $[1\bar{1}0]$ Richtung aber doch noch ein Stickstoff-Stickstoff Abschattungseffekt auf, der dann zu dem in Abb. 50 zu sehenden Absinken der Intensität in der $[1\bar{1}0]$ Richtung führt. In $[001]$ Richtung scheint es auch einen leichten Kanalisierungseffekt zu geben, der aber, bedingt durch den größeren Atomabstand in dieser Richtung, nicht so stark ausgeprägt ist.

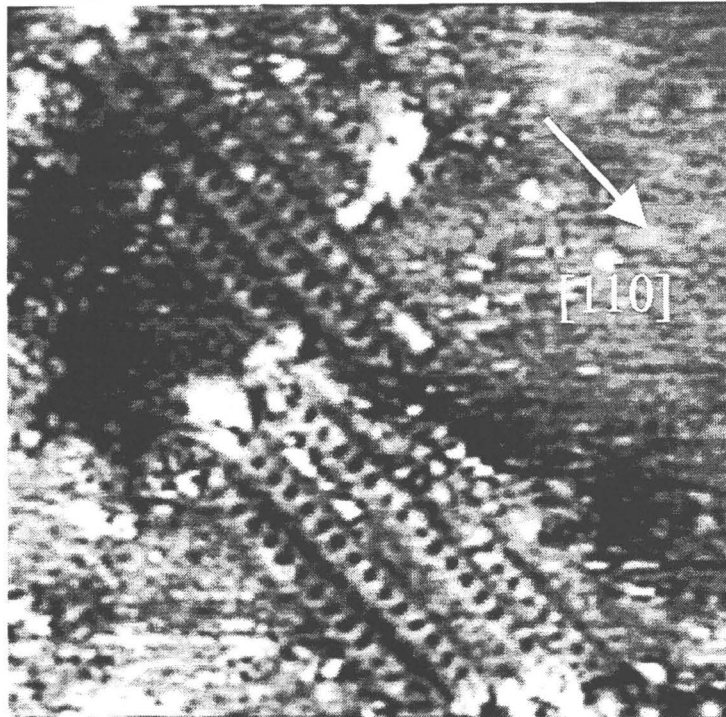


Abb. 51: STM Aufnahme einzelner Kupfer-Stickstoff-Doppelreihen auf der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Fläche, $157 \times 152 \text{ \AA}^2$, $U_{\text{tip}} = -0,16 \text{ V}$, $I_{\text{tunnel}} = 7 \text{ nA}$

Um die Höhe der Stickstoffatome in Bezug auf die Kupferlage zu bestimmen, hätte es einer Richtung bedurft, in der die Stickstoffatome bei einem bestimmten Einfallswinkel aus dem Schattenkegel eines Kupferatoms heraus treten. Anhand dieses Winkels könnte man die Höhe bestimmen, wie dies in Kapitel 4.1.1 und 4.2.2 geschehen ist. In Abb. 50 ist allerdings zu sehen, daß eine solche Richtung nicht existiert. Die Ergebnisse der Recoilmessungen befinden sich allerdings im Einklang mit dem Modell in Abb. 48. Somit läßt sich sagen, wie oben bereits erwähnt, daß der Stickstoff sich entweder in der Kupferebene oder eventuell sogar unterhalb dieser befindet. Für die genaue Bestimmung der Höhe muß man auf andere Untersuchungsmethoden, wie zum Beispiel SEXAFS, zurückgreifen.

Anschließend folgen nun noch die Ergebnisse, die die Untersuchung dieses Systems mit dem STM ergeben haben. Erste Aufnahmen der mit Stickstoff bedeckten Fläche zeigten erstaunliche Ähnlichkeit mit den Aufnahmen, die auf der Stickstoff bedeckten $\text{Cu}(110)$ - /31/ und $\text{Ni}(110)$ -Fläche /28/ gemacht worden sind. So erkennt man in Abb. 51 wieder dieselben Ketten mit den dunklen Löchern in der Mitte. Diese Bilder bestätigen die Annahme, daß sich

auf der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Fläche eine ähnliche Struktur ausbildet, wie dies auf der reinen $\text{Cu}(110)$ Fläche der Fall ist. Es ist allerdings, wie schon erwähnt, sehr schwierig, die richtige Ausheiltemperatur zu finden; deshalb sieht man in Abb. 51 zwar deutlich die Ketten, aber nur auf einem kleinen Bereich, der von ungeordneten Bereichen umgeben ist. Es ist allerdings auch gelungen, die Überstruktur fast flächendeckend zu erzeugen, wie Abb. 52 zeigt.

Schaut man sich diese Ketten nun genauer an, so sind auch Strukturen auf den einzelnen Ketten zu erkennen. Eine solche Aufnahme ist in Abb. 53 zu sehen. Hier sieht man ganz deutlich, daß zwei benachbarte Ketten um einen Atomabstand in der $[1\bar{1}0]$ Richtung gegeneinander versetzt sind, genau wie das im Modell angenommen wurde. Hier sind die

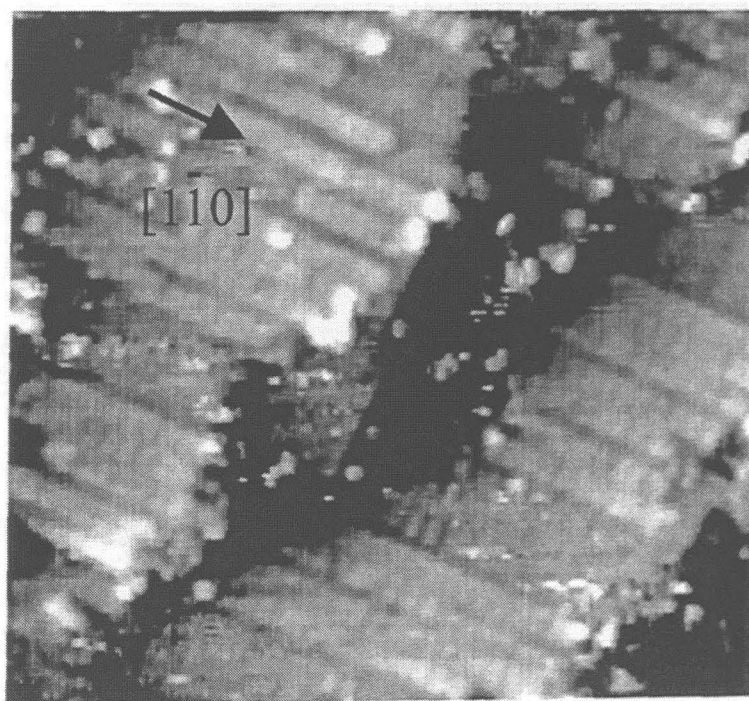


Abb. 52: STM Aufnahme der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)\text{-c}(2\times 4)\text{-N}$ Fläche, $190\times 173 \text{ \AA}^2$, $U_{\text{tip}}=1\text{V}$, $I_{\text{tunnel}}=1\text{nA}$

Kupferatome hell abgebildet und der Stickstoff als schwarzer Punkt zwischen vier Kupferatomen zu erkennen. Auch die Abstände die man in den STM Aufnahmen ausmisst, stimmen sehr gut mit den im Modell postulierten überein. Zusammenfassend kann wohl gesagt

werden, daß das Modell in Abb. 48 durch die Messungen mit Ionenstreuung und STM voll und ganz bestätigt wurde.

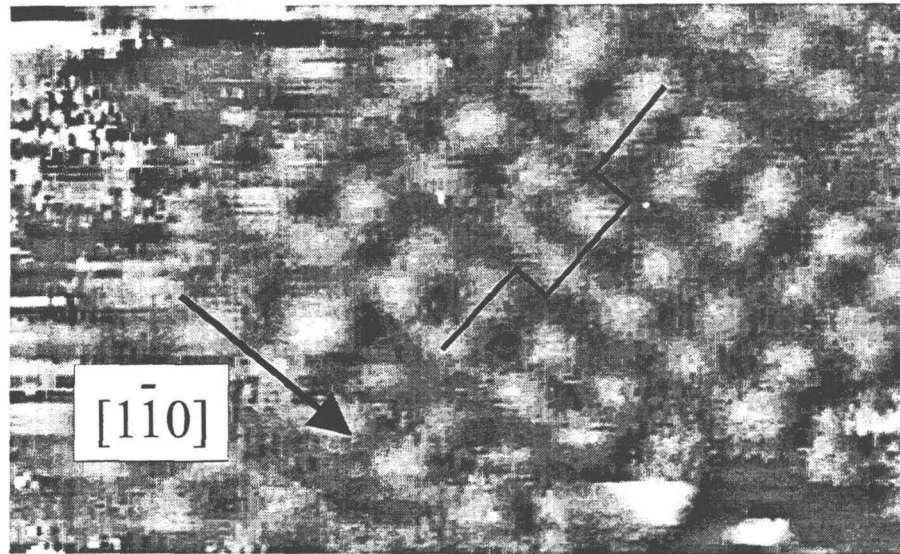


Abb. 53: STM Aufnahme der aufgelösten Stickstoff-Kupfer Doppelreihen auf der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Fläche, $54 \times 33 \text{ \AA}^2$
 $U_{\text{tip}} = 1 \text{ V}$, $I_{\text{tunnel}} = 1 \text{ nA}$

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Überstrukturen und Rekonstruktionen auf (110) Metalloberflächen untersucht, die durch Adsorbate hervorgerufen werden. Als Methoden kamen hierbei die niederenergetische Ionenstreuung und die Rastertunnelmikroskopie zum Einsatz.

Als Adsorbate wurde Sauerstoff und Stickstoff verwendet, wobei der Sauerstoff durch Anbieten von O_2 in ausreichender Menge auf die Fläche aufgebracht werden konnte. Der Stickstoff hingegen mußte mit 300 eV mittels Ionenbeschuß in die Fläche implantiert werden. Die Veränderungen der Oberfläche, die diese Adsorbate verursachen, wurden an Ni(110) und $Cu_3Au(110)$ untersucht.

Bei der Ni(110) Oberfläche bildet sich durch den Stickstoff eine (2x3) Rekonstruktion aus. Für diese Rekonstruktion wurden als Modelle, eine Missing-Row-Struktur und eine Pseudo-(100)-Struktur diskutiert. Die beiden Modelle unterscheiden sich allerdings kaum, da sich in beiden Doppelreihen in $[1\bar{1}0]$ Richtung ausbilden, die in verschiedenen Höhen liegen. In diesen Doppelreihen sind die Stickstoffatome in den Muldenplätzen adsorbiert. Lediglich das Zustandekommen dieser Doppelreihen unterscheidet die beiden Modelle. Die Meßergebnisse sprechen zwar für das Missing-Row-Modell, aber das Pseudo-(100)-Modell ist nicht vollkommen auszuschließen. Die Frage welches Modell nun eher der Realität entspricht, könnte beantwortet werden, wenn man die Entstehung der Rekonstruktion in der Anfangsphase mit dem STM beobachten könnte. Dies ist aber nicht möglich, da bei Raumtemperatur der Stickstoff molekular nicht auf der Fläche adsorbiert und man den Umweg über das Implantieren und Heizen gewählt hat. Ein Ausweg bietet hier ein komplizierter Umbau der Apparatur, so daß man die Probe auf $T_{\text{Probe}} < 30 \text{ K}$ abkühlen könnte. Bei dieser Temperatur adsorbiert der Stickstoff molekular auf der Ni(110) Oberfläche /88/. Diesen molekularen Stickstoff kann man nun durch Elektronenbeschuß zum Beispiel vor einem LEED-System dissoziieren. Wie Goerge et al. /88/ für Cu(110) gezeigt haben, entsteht so ebenfalls die (2x3) Überstruktur. Eventuell ist es auch allein durch das Abrastern der Fläche mit dem STM möglich, den Stickstoff zu

dissoziieren und die (2x3) Struktur auszubilden. Die Entstehung der Rekonstruktion auf der sauberen (1x1) Unterlage könnte somit bei geringer Begasung mit N₂ beobachtet werden. Vermutlich würde man dann sehen, ob zusätzliche Atomreihen eingebaut werden oder ob welche fehlen.

Bei der Cu₃Au(110)-Fläche wurde der Sauerstoff einmal auf einer durch schnelles Abkühlen der Probe hergestellten (2x1)-Struktur adsorbiert und gezeigt, daß sich dabei zusätzliche Kupfer-Sauerstoff-Reihen in [001] Richtung auf der sauberen Fläche ausbilden, wobei der Sauerstoff noch einmal ca. 0,3 Å über den zusätzlichen Kupferreihen sitzt. Durch langsames Abkühlen nach dem Ausheilen der sauberen Cu₃Au(110) Probe entsteht hingegen eine (4x1) Überstruktur mit jeweils Doppelreihen aus Kupfer und Gold in [001] Richtung. Das Verhalten dieser Fläche nach dem Aufbringen verschiedener Mengen Sauerstoff wurde mit dem STM untersucht. Der Sauerstoff adsorbiert dabei in den 4-fach-Muldenplätzen der Kupferdoppelreihen, wobei jeweils mehrere dieser Muldenplätze hintereinander besetzt sind und diese in den STM Aufnahmen als kurze "Würmer" erscheinen. Es wurde weiter festgestellt, daß sich auf der (4x1) Struktur nach Sättigungsbelegung mit Sauerstoff und anschließendem kurzen Anlassen der Fläche eine Überstruktur mit einer fast quadratischen Einheitszelle ausbildet, wie sie von der (100) Fläche bekannt ist. Bei der Cu₃Au(110) Fläche ist diese Struktur allerdings um ca. 15° verzerrt.

Nach dem Implantieren von Stickstoff in die Cu₃Au(110) Fläche und anschließendem Ausheilen bildet sich bei der (2x1)- und (4x1)-Struktur als Ausgangsfläche eine c(2x4) Überstruktur aus. Diese besteht aus einer reinen Kupferschicht, in der sich wieder Doppelreihen ausbilden, in denen der Stickstoff in jedem zweiten Muldenplatz adsorbiert ist. Hierbei befindet sich das Stickstoffatom höchstens auf der Höhe der es umgebenden Kupferatome. Die Position der Stickstoffatome in zwei benachbarten Doppelreihen ist dabei um jeweils einen Atomabstand gegeneinander verschoben.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß man mit der niederenergetischen Ionenstreuung und dem STM Methoden zur Verfügung hat, die sich in Kombination miteinander hervorragend

eignen, um adsorbatinduzierte Rekonstruktionen auf Metallen zu untersuchen und deren Struktur qualitativ und auch quantitativ zu klären.

6 Literaturverzeichnis

- 1) D.P.Smith, Journal of Applied Physics Vol.38 No.1 (1967) 340
- 2) W.Heiland, E.Taglauer, J.Vac.Sci. Technol. 9 (1972) 620
- 3) W.C.Turkenburg, R.G.Smeenk, F.W.Saris, Surf.Sci. 74 (1978) 636
- 4) J.F.van der Veen, R.G.Smeenk, R.M.Tromp, F.W.Saris, Surf.Sci. 79 (1978) 219
- 5) I.Golecki, C.Jaccard, Surf.Sci. 90 (1979) 357
- 6) L.C.Feldman, J.W.Mayer, "Fundamentals of Surface and thin Films Analysis",
North Holland (1986)
- 7) P.R.Norton, J.A.Davies, D.P.Jackson, N.Matsunami, Surf.Sci. 85 (1979) 269
- 8) L.C.Feldman, P.J.Silverman, I.Stensgaard, Surf.Sci. 87 (1979) 269
- 9) T.M.Buck, Y.S.Chen, G.H.Wheatley, W.F.Van der Weg, Surf.Sci. 47 (1975) 244
- 10) M.Aono, C.Oshima, S.Otani, Y.Ishizawa, Jap.Jour.Appl.Phys. 22 (1981) 829
- 11) M.Aono, Y.Hou, R.Souda, C.Oshima, S.Otani, Y.Ishizawa, K.Matsuda, R.Shimizu,
Jap.Jour.Appl.Phys. 21 (1982) L670
- 12) H.Niehus, Nucl.Instr.Meth. 218 (1983) 230
- 13) H.Niehus, Surf.Sci. 166 (1986) L107
- 14) H.Niehus, G.Comsa, Nucl.Instrum.Methods B13 (1986) 213
- 15) H.Niehus, G.Comsa, Nucl.Instrum.Methods B15 (1986) 122
- 16) M.Aono, M.Katayama, E.Nomura, T.Chassé, D.Choi, M.Kato,
Nucl.Inst.Meth. B37/38 (1989) 264
- 17) W.Eckstein, Nucl.Instrum.Meth. B27 (1987) 78

-
- 18) O.Grizzi, M.Shi, H.Bu, J.W.Rabalais, Rev.Sci.Instrum. 61 (2) (1990) 740
 - 19) H.Niehus, W.Heiland, E.Taglauer, Surf.Sci.Reports 17 Nos.4/5 (1993) 213
 - 20) F.Masson, J.W.Rabalais, Chem.Phys.Lett. 179 (1991) 63
 - 21) J.Möller, K.J.Snowdon, W.Heiland, H.Niehus, Surf.Sci 178 (1986) 475
 - 22) W.Hetterich, H.Niehus, W.Heiland, Surf.Sci.Lett. 246 (1992) L177
 - 23) H.Niehus, C.Hiller, G.Comsa, Surf.Sci. 173 (1986) L599
 - 24) R.Spitzl, H.Niehus, B.Poelsema, G.Comsa, Surf.Sci. 239 (1990) 243
 - 25) C.Roux, H.Bu, J.W.Rabalais, Surf.Sci. 259 (1991) 253
 - 26) R.Spitzl, H.Niehus, G.Comsa, Surf.Sci.Lett. 250 (1991) L355
 - 27) H.Niehus, K.Mann, B.N.Eldridge, M.L.Yu, J.Vac.Sci.Technol.A6 (1988) 625
 - 28) M.Voetz, H.Niehus, J.O'Connor, G.Comsa, Surf.Sci. 292 (1993) 211
 - 29) K.Morgenstern, Diplomarbeit Universität Bonn 1993
 - 30) H.Niehus, Partical Surface Analysis Vol. 2: Ion and Neutral Spectroscopy, (1992) 507
 - 31) H.Niehus, Appl.Phys.A 53 (1991) 388
 - 32) Im folgenden wird immer die Abkürzung STM für Scanning Tunneling Microscopy benutzt, statt der deutschen Abkürzung RTM, da auch im deutschen Sprachgebrauch STM üblich ist
 - 33) G.Binnig, H.Rohrer, C.Gerber, E.Weibel, Phys.Rev.Lett. 49 (1982) 57
 - 34) L.Ruan, F.Bessenbacher, I.Stensgaard, Phys.Rev.Lett. Vol.70 No.26 (1993) 4079
 - 35) G.L.Price, B.A.Sexton, B.G.Baker, Sur.sci. 60 (1976) 506
 - 36) H.Niehus, R.Spitzl, K.Besocke, G.Comsa, Phys.Rev.B Vol.43 (15) (1991) 12619

-
- 37) H.Niehus, G.Comsa, Surf.Sci. 140 (1984) 18
- 38) H.Niehus, G.Comsa, Surf.Sci. 151 (1985) L171
- 39) L.Wilde, N.Pangher, J.Haase, Surf.Sci. 314 (1994) L1093
- 40) H.Niehus, C.Achete, Surf.Sci. 289 (1993) 19
- 41) H.Niehus, T.Baumann, M.Voetz, K.Morgenstern, Surface Reviews and Letters, in Druck
- 42) R.Spitzl Dissertation Universität Bonn 1991 Jül-2517
- 43) M.Voetz Diplomarbeit Universität Bonn 1991
- 44) R.Spitzl, H.Niehus, G.Comsa Rev.Sci.Instrum. 61 (1990) 760
- 45) K.H.Besocke Surf.Sci.181 (1987) 145
- 46) T.Michely, K.Besocke, M.Teske, J.Microsc. 152 (1988) 77
- 47) J.Frohn, J.Wolf, K.Besocke, M.Teske, Rev.Sci.Instrum. 60 (1989) 1200
- 48) T.Michely Dissertation Universität Bonn 1991 Jül-2569
- 49) W.Raunau Dissertation Universität Bonn 1993 Jül 2717
- 50) T.Schilling Diplomarbeit Universität Bonn 1992
- 51) G.Molière, Z.F.Naturf., A2 (1947) 133
- 52) O.B.Firsov, JETP, 7 (1958) 308
- 53) H.Niehus, R.Spitzl, Surf. and Interf. Analysis 17 (1991) 287
- 54) J.Biersack, L.Haggemark, Nucl.Instrum.Methods 174 (1980) 257
- 55) M.Aono, Nucl.Instrum.Methods B2 (1984) 374
- 56) T.Fauster, Vacuum 38 (1988) 129

-
- 57) O.Grizzi, M.Shi, H.Bu, J.Rabalais, Phys.Rev.B 40 (1989) 10127
- 58) M.Shi, O.Grizzi, H.Bu, J.Rabalais, Phys.Rev.B 40 (1989) 10163
- 59) H.Bu, O.Grizzi, M.Shi, J.Rabalais, Phys.Rev.B 40 (1989) 10147
- 60) Im folgenden wird nicht immer erwähnt, daß für eine Abschattungs- oder Fokussierungseffekt im Prinzip die Trajektorien im Abstand b vom Adsorbat verlaufen muß. Auch in den Abbildung 12 und 14 ist dieser Stoßparameter der Übersichtlichkeit wegen nicht mit eingezeichnet.
- 61) G.Binnig, H.Rohrer, C.Gerber, E.Weibel, Appl.Phys. Lett. 40 (1981) 178
- 62) J.Tersoff, D.Hamann, Phys.Rev.Lett. 50 (1983) 19998
- 63) J.Tersoff, D.Hamann, Phys.Rev.B 31 (1985) 805
- 64) J.Tersoff, Phys.Rev.Lett. 57 (1986) 440
- 65) J.Tersoff, Phys.Rev.B 39 (1989) 1052
- 66) J.Tersoff, Phys.Rev.B 41 (1990) 1235
- 67) C.J.Chen, J.Vac.Sci.Technol.A 6(1988) 319
- 68) C.J.Chen, Phys.Rev.Lett. 65 (1990) 448
- 69) C.J.Chen, Phys.Rev.B 42 (1990) 8841
- 70) C.J.Chen, J.Vac.Sci.Technol. A 9 (1991) 44
- 71) G.Cox Dissertation Universität Aachen 1990 Jül-2382
- 72) R.M.Tromp, E.J.van Loenen, J.E.Demuth, N.D.Lang, Phys.Rev.B 37 (15) (1988) 9042
- 73) J.F.Womelsdorf, M.Sawamura, W.C.Ermler, Surf.Sci.Letters 241 (1991) L11
- 74) N.D.Lang, Phys.Rev.Letters 58 (1) (1987) 45

-
- 75) L.Ruan, F.Besenbacher, I.Stengaard, E.Laegsgaard, Phys.Rev.Letters 70 (26) (1993) 4079
- 76) F.Leibslle, R.Davis, A.Robinson, Phys.Rev.B 47 (1993) 10052
- 77) A.Baddorf, D.Zehner, G.Helgesen, D.Gibbs, A.Sandy, S.Mochrie, Phys.Rev.B 15 (1993) 9013
- 78) S.Krummacher, N.Sen, W.Gudat, R.Johnson, F.Grey, J.Ghijsen, Z.Phys.B-Condensed Matter 75 (1989) 235
- 79) E.G.McRae, R.A.Malic, Phys.Rev.Letters 65 (1990) 737
- 80) E.G.McRae, T.Buck, R.A.Malic, W.E.Wallace, Surf.Sci.Lett. 238 (1990) L481
- 81) E.G.McRae, R.A.Malic, Phys.Rev.B 42 (1990) 1509
- 82) Y.Huang, J.Cowley, Surf.Sci. 285 (1993) 42
- 83) S.Mukherjee, J.Morán-López, Surf.Sci. 189/190 (1987) 1135
- 84) W.Wallace, G.Ackland, Surf.Sci.Lett. 275 (1992) L685
- 85) T.Baumann, Diplomarbeit Humboldt Universität zu Berlin, in Vorbereitung
- 86) J.D.Culman, J.Wintterlin, R.J.Behm, G.Ertl, Phys.Rev.Lett. 64 (1990) 1761
- 87) H.Niehus, Nuclear Instrum. and Meth. in Physics Research B33 (1988) 876
- 88) J.Goerge, P.Zeppenfeld, M.Büchel, R.David, G.Comsa, Surf. Sci. Proceedings of the 14 th European Conference of Surface Science 1994, in Druck

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof.Dr.George Comsa, der mir das Thema überlassen hat und unter dessen Leitung ich diese Arbeit am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik durchführen konnte.

Im besonderer Weise möchte ich Dank sagen Herrn Prof.Dr.Horst Niehus, der durch seine Betreuung und hilfreiche Anregungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Auch die 600 Km Entfernung im letzten Jahr konnten der guten Zusammenarbeit keinen Abruch tun.

Auch der Berliner Arbeitsgruppe von Herrn Prof.Niehus spreche ich meinen Dank aus für die freundliche Aufnahme während meiner Meßwochen an der Humboldt Universität. Dank auch Thomas Baumann für die hervorragende "Vor- und Nacharbeit" an der $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ Fläche und die Diskussionen.

Mit Tips und tatkräftige haben mich die "Michelys" und im besonderen Michael Bott unterstützt bei der Aufarbeitung der Tunnelbilder.

Den Doktoranden und Diplomanden bin ich zu Dank verpflichtet, da Sie im Institut und außerhalb für eine hervorragende Atmosphäre gesorgt haben. Bei Karina Morgenstern möchte ich mich dafür bedanken, daß Sie mich als Büopartner ertragen und die Dauerbelegung des Computers toleriert hat.

Christoph Elsaesser hat mir technischen Ratschläge erteilt und interessante Gespräche mit mir geführt.

Den Mitarbeitern der beiden Institutswerkstätten danke ich für die Anfertigung von Bauteilen und Geräten und ihre schnelle Hilfe bei Reparaturen.

Dem Cusanuswerk bin ich zu Dank verpflichtet, da ohne das Promotionsstipendium es mir nicht möglich gewesen wäre diese Dissertation zu erstellen.

Abschließend meinen Eltern ein herzlicher Dank, für die Unterstützung während meines Studiums, sowie der ganzen Familie, daß sie die Höhen und Tiefen während meiner Promotion mit erlebt und ertragen haben.