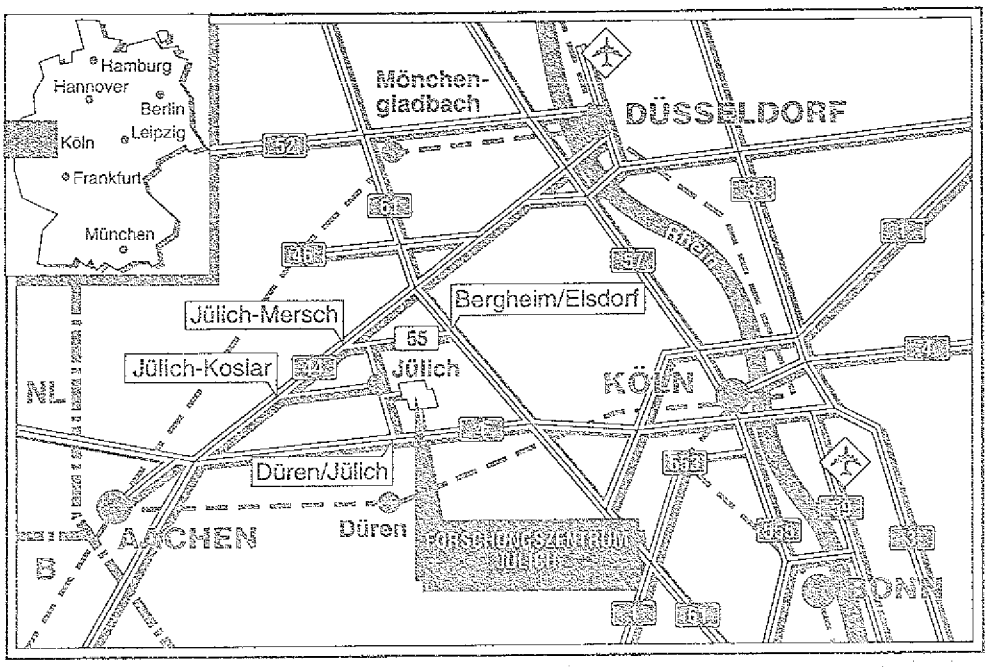
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik

Bestimmung der Struktur von einkristallinen Oberflächen mittels 180° Ionenrückstreuung mit Neutralteilchennachweis

Ralf Christof Spitzl



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2517
ISSN 0366-0885
Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-2517
D 5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Bestimmung der Struktur von einkristallinen Oberflächen mittels 180° Ionenrückstreuung mit Neutralteilchennachweis

Ralf Christof Spitzl

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG

Die atomare Struktur der Festkörperoberflächen von Einkristallen unterscheidet sich in der Regel von der theoretischen Schnittfläche durch den idealen Kristall. Die fehlenden Bindungskräfte zu den nächsten Nachbarn auf der einen Seite der Oberfläche verändern die Atompositionen der obersten Lagen. Man unterscheidet hierbei zwischen der Relaxation und der Rekonstruktion. Die Relaxation ist eine Änderung des Lagenabstandes der obersten Atomlagen (i.a. um einige Prozent) gegenüber den Gitterabständen im Festkörper. Die laterale Symmetrie der Oberfläche bleibt unverändert. Im Gegensatz dazu ist die Rekonstruktion eine Änderung der lateralen Symmetrie der Oberfläche. Im allgemeinen kommt es dabei zu einer Vergrößerung der Einheitszelle. Die Rekonstruktion wird durch eine Verringerung die freie Energie der Oberfläche verursacht, wodurch eine Stabilisierung der Oberflächenstruktur erreicht wird. Ein eindrucksvolles Beispiel einer rekonstruierten Oberfläche ist die (7x7) Struktur von Si(111)/1//2/. Abb.1 zeigt eine Aufnahme mit einem Rastertunnelmikroskop, welche die Si(111)-(7x7) Struktur darstellt. Durch diese Rekonstruktion der Oberfläche werden die freien Bindungen der Oberfläche maximal

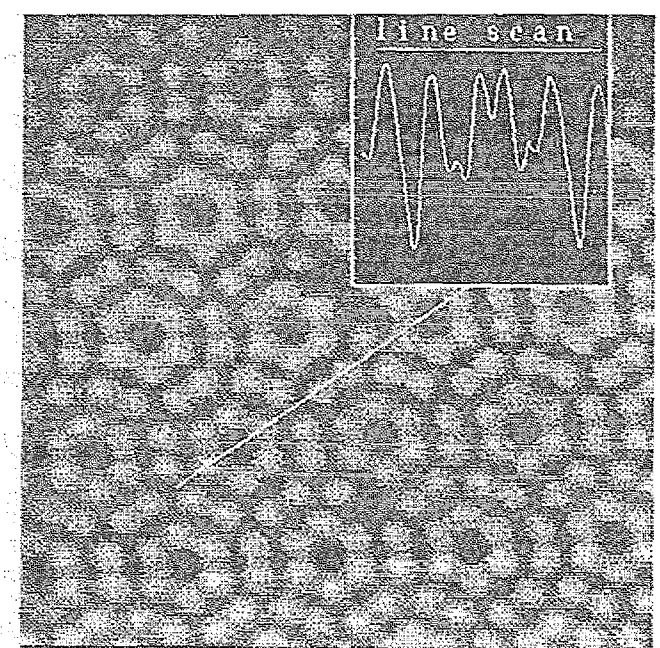


Abb.1 RTM Bild der unbesetzten Zustände von Si(111)-(7x7), aufgenommen im Konstantstrom Modus (I = 1 nA) mit einem -1.87 V Bias der Spitze. Die dargestellte Fläche ist 90 x 90 $Å^2$ groß. (aus Ref./3/)

abgesättigt[4]. Die fcc(110) Oberflächen sind sehr offene Flächen und deswegen weniger stabil. Einige dieser Oberflächen zeigen daher eine Rekonstruktion, z.B. Pt(110), Au(110) und Ir(110)[5,6,7,8,9,10,11]. So weisen die unbedeckten Au(110)[12] und Pt(110)[13] Oberflächen eine (1x2) Rekonstruktion vom 'missing row' Typ auf, bei dem jede zweite dichtgepackte <110> Reihe der ersten Lage fehlt. In manchen Fällen, wie zum Beispiel durch die Adsorption von CO auf die saubere Pt(110)-(1x2) Oberfläche wird die Rekonstruktion wieder aufgehoben und es bildet sich eine (1x1) Struktur[14,15,16] aus. Ein häufig zu beobachtender Prozeß ist jedoch, daß durch Adsorption erst eine Rekonstruktion der Oberfläche induziert wird. Beispiele für adsorbatinduzierte Rekonstruktionen sind die durch Sauerstoff induzierten (2x1) Rekonstruktionen der Cu(110)[17,18] und Ni(110)[19,20] Oberflächen, die nach dem 'missing (added) row' Modell, bei dem jede zweite <001> Reihe der ersten Lage fehlt, rekonstruiert sind. Es gibt jedoch noch andere Rekonstruktionstypen, z.B. 'pairing row' oder 'buckled row'.

Zur Untersuchung der atomaren Struktur sind eine Reihe von Analysemethoden entwickelt worden. Sie lassen sich in zwei Gruppen aufteilen: Die eine Sorte von Methoden erlaubt eine Untersuchung des reziproken Gitterraums. Hierzu gehören die Beugungsmethoden wie die 'Low Energy Electron Diffraction'[21] und 'Thermal Energy Atom Scattering'[22]. Die andere Gruppe dient zur Untersuchung der Struktur im Ortsraum. Methoden wie 'Ion Scattering Spectroscopy'[23,24], 'Scanning Tunneling Microscopy'[25] und 'Atomic Force Microscopy'[26,27] zählen zu dieser Sorte. Für die Elementanalyse von Oberflächen benutzt man unter anderem die 'Auger Elektron Spectroscopy'[28] oder 'Secondary Ion Mass Spectroscopy'. Wieder andere Methoden wie 'X-ray'-[29] bzw. 'Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy'[30] und ('High Resolution') 'Electron Energy Loss Spectroscopy'[31] benutzt man insbesondere zur Untersuchung der elektronischen Struktur und Schwingungen von komplexen Systemen. Die einzelnen Analysearten eignen sich im allgemeinen nicht ausschließlich für ein Untersuchungsgebiet. Es lassen sich z.B. mit der 'Scanning Tunneling Microscopy' auch elektronische Eigenschaften von Oberflächen oder mit der 'Ion Scattering

Spectroscopy' die Elementzusammensetzung untersuchen. Jede dieser Methoden besitzt jedoch bestimmte Möglichkeiten und Vorteile anderen gegenüber.

Zur Untersuchung der Struktur der oberen Atomlagen von Oberflächen werden häufig Ionenstreuungsmethoden angewandt. Diese Methoden lassen sich je nach Energie der Ionen in drei Bereiche einteilen. Bei der Low Energy Ion Scattering (LEIS) benutzt man Ionenenergien von 500 eV bis zu einigen 1000 eV. Für die Medium Energy Ion Scattering (MEIS)[32][33][34] liegen sie im Bereich von einigen 10 keV bis 100 keV, während man bei der Rutherford Back Scattering (RBS)[35][36][37] sogar Energien von einigen MeV benutzt. Aufgrund der verschiedenen Energien reicht ihre Oberflächenempfindlichkeit von der obersten Atomlage bis zu einigen 100 Atomlagen. Die in dieser Arbeit benutzte Methode zur Strukturuntersuchung von Oberflächen ist die 180° Rückstreuung niederenergetischer Ionen mit Neutralteilchennachweis; abgekürzt: 180°NICISS (180° Neutral Impact Collision Ionen Scattering Spectroscopy). Sie gehört zu den 'niederenergetischen' Methoden der Ionenstreuung; d.h. die verwendeten Projektilenergien liegen im Bereich von 0.5 - 5 keV.

Erstmals wurde von Smith[38][39] die Streuung niederenergetischer Edelgasionen in Vorwärtsrichtung ($\vartheta \leq 90°$) (ISS; Ion Scattering Spectroscopy) benutzt, um die chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu untersuchen. Der Streuwinkel ϑ ist definiert als der Winkel zwischen Einfallsrichtung der Ionen und Detektorrichtung. Wegen der hohen Neutralisationsrate der benutzten Edelgasionen und der Ionendetektion ist diese Methode nur für die äußerste Atomlage empfindlich. Quantitative Aussagen über die Zusammensetzung der Oberfläche werden durch die trajektorienabhängige Neutralisationswahrscheinlichkeit der Projektile erheblich erschwert. Aufgrund des hohen Ionisierungspotential der Edelgasionen hängt ihre Neutralisation entscheident von ihrer Aufenthaltsdauer und Eindringtiefe im Oberflächenbereich ab[40][41]. Mitte der siebziger Jahre wurde von Buck et al.[42] erstmals die Flugzeitspektroskopie (TOF; Time Of Flight) benutzt, um die gestreuten Neutralteilchen nachzuweisen. Es konnte unter anderem gezeigt werden, daß die Oberflächensensitivität der Methode durch den Nachweis der gestreuten Neutralteilchen we-

gen des hohen Streuquerschnittes im niederen Energiebereich auf die ersten 2 - 4 Atomlagen beschränkt bleibt. Die Untersuchung der Oberflächenstruktur wurde durch Vielfachstreuung entlang ausgewählter Atomketten durchgeführt[43]. Hierbei wurden Polarwinkelverteilungen gemessen, bei denen die Ionen unter einem Streuwinkel ϑ zwischen 30° und 120° nachgewiesen wurden. Auf diese Weise wurde unter anderem die O/Cu(110)-(1x2) 'missing row' Struktur von Bronckers et al.[44] untersucht. Solche Untersuchungen werden jedoch sowohl durch die trajektorienabhängige Neutralisationswahrscheinlichkeit der Projektile (bei Nachweis von Ionen), als auch durch die nicht genaue Kenntnis des Wechselwirkungspotentials erheblich erschwert.

Zu Beginn der achziger Jahre ist eine neue Variante der niederenergetischen Ionenstreuung vorgeschlagen und entwickelt worden, die eine einfachere Strukturbestimmung erlaubt[45][46], die 'Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy' (ICISS). Hierbei wird ein Streuwinkel ϑ von etwa 180° gewählt. Der Rückstreuprozeß reduziert sich dadurch im wesentlichen auf einen Zentralstoß mit Stoßparameter $\approx$ 0 Å, der von ein bis zwei Kleinwinkelstreuungen begleitet wird. Die relative Lage der Oberflächenatome wird mit Hilfe eines Schattenkegels bestimmt, den man an einer bekannten Oberflächenstruktur eichen kann, die aus derselben Atomspezies besteht. Hierdurch wird man unabhängig von theoretisch abgeleiteten Wechselwirkungspotentialen. Wegen der hohen Neutralisationsrate der aus tieferen Lagen zurückgestreuten Edelgasionen sind jedoch bei dieser Varriante nur Aussagen über die oberste Atomlagen möglich, die jedoch ebenfalls durch die trajektorienabhängige Neutralisationswahrscheinlichkeit der Projektile erschwert werden.

Der Einfluß des (trajektorienabhängigen) Neutralisationsprozesses auf die gemessenen Winkelverteilungen der rückgestreuten Teilchen wird durch die von Niehus et al.[47][48] entwickelten Verbesserungen der ICISS Methode eliminiert. Bei der zuerst entwickelten Methode wurden anstelle der Edelgasionen Alkaliionen eingesetzt (AlICISS). Da das Ionisierungspotential der Alkaliionen ungefähr gleich der Austrittsarbeit der Elektronen aus der Oberfläche ist, verringert sich ihre Neutralisationswahrscheinlichkeit erheblich. Ein

Nachteil dieser Methode ist jedoch, daß die bei der Messung implantierten Alkaliionen im Gegensatz zu den Edelgasionen nicht ohne weiteres desorbieren, wenn der Kristall geheizt wird. Bei der zweiten Variante wurden deshalb wieder Edelgasionen eingesetzt, wobei man die Energie der Neutralteilchen (neutralisierten Ionen), wie bereits bei der ISS, mit Hilfe der Flugzeitspektroskopie bestimmt. Die Vorteile dieser Methode bestehen zum einen darin, daß hierbei die rückgestreuten Neutralteilchen, welche die überwiegende Mehrheit der rückgestreuten Teilchen darstellen, nachgewiesen werden und zum anderen durch die Flugzeitspektroskopie alle Energien in einem Durchlauf bestimmt werden. Beides bewirkt, daß bei einer Messung ein erheblich kleiner Teilchenflux benötigt wird, wodurch die Zerstörung der Oberfläche durch die Ionen reduziert wird. Da bei dieser Variante die Neutralteilchen nachgewiesen werden, heißt diese Methode NICISS (Neutral ICISS).

Die neueste Entwicklung der ICISS Methoden ist die 180°NICISS[/49//50/]. Hierbei werden die unter exakt 180° rückgestreuten Neutralteilchen detektiert. Da der Weg eines einfallenden Teilchens gleich dem beim Austritt ist, tritt hierbei Doppelfokussierung und kein Abblocken der rückgestreuten Teilchen ein. Zur gleichen Zeit wie die 180°NICISS wurde die CAICISS (CoAxial ICISS) Methode[/51/] entwickelt. Sie unterscheidet sich jedoch nur in ihrer experimentellen Anordnung von der 180°NICISS.

Ein wesentlicher Vorteil der Ionenrückstreuung im allgemeinen und der Rückstreuung unsbesondere ist, daß aus der Energie des rückgestreuten Teilchens die Masse des zentralgestossenen Atoms direkt ermittelt werden kann. Man bestimmt also relative Lage und die Masse des einen.

In der vorliegenden Arbeit werden Strukturuntersuchungen mit der 180°NICISS vorgestellt. Sie dienen unter anderem zur Klärung von in der Literatur kontrovers diskutierten Strukturen von Einkristalloberflächen. Besondere Aufmerksamkeit wurde hierbei den fcc(110) Oberflächen von Metallen gewidmet. Strukturuntersuchungen wurden an der sauberen NiAl(111) sowie den rekonstruierten H/Cu(110)-(1x2), N/Cu(110)-(2x3), N/Rh(110)-(2x1), N/Rh(110)-(3x1) und der H/Pt(110)-(1x2), -(1x4) Oberflächen durchge-

führt. Die Ergebnisse der Untersuchungen der NiAl(111) und der N/Cu(110)-(2x3) Oberflächen werden durch die von Niehus durchgeführten RTM Untersuchungen begleitet. An der H/Cu(110)-(1x2) Rekonstruktion wurde die Kinetik der Aufhebung der (1x2) Rekonstruktion untersucht und mit dem Desorptionsmechanismus des Wasserstoffs korreliert. Eine neue Simulationsmethode, die eine quantitative Auswertung der gemessenen 180°NICISS Kurven erlaubt, wurde entwickelt und hier vorgestellt.

2. Beschreibung des apparativen Aufbaus

Der UHV (Ultra-Hoch-Vakuum) Repizient, in dem alle Messungen außer denen mit dem Rastertunnelmikroskop durchgeführt worden sind, besteht aus einem zweiteiligen Edelstahlzylinder (Durchmesser 30 cm, Höhe 100 cm) mit abgerundeten Enden. Die Zylinderhälften sind über einen Flansch miteinander verbunden. Im unteren Teil des Zylinders befinden sich eine Titan-Sublimationspumpe mit einer Kryowand sowie eine angeflanschte Turbomolekularpumpe (Saugleistung 360 l/s). In dem oberen Teil des Rezipienten befinden sich die Analysegeräte. Im einzelnen handelt es sich um die 180° Ionenrückstreuanordnung (mit differentiell gepumpter Ionenkanone, Zylinderkondensator und Flugzeitrohr), eine 3-Gitter LEED (Low Energy Electron Diffraction) -Optik, ein 3 keV Auger-Elektronenspektrometer mit einem CMA (Cylinder Mirror Analyser) sowie ein Quadrupol-Massenspektrometer. Durch die Turbomolekularpumpe und das Ausheizen des Rezipienten erreicht man einen Basisdruck von 2×10^{-10} mbar. Unter Verwendung der Kryowand und der Titansublimationspumpe gelangt man zu einem Enddruck unter 5×10^{-11} mbar. Der Druck im Rezipienten wird mit einer Ionisationsmeßröhre vom Bayard-Alpert Typ gemessen.

Am oberen Ende des Rezipienten ist der Probenmanipulator zentrisch angeflanscht. Der Manipulator ermöglicht es, die Probenposition in x-, y- und z-Richtung sowie in azimuthaler und polarer Drehrichtung zu verändern. Des weiteren ist es mit Hilfe von drei Mikrometerschrauben möglich, die Probe in azimuthaler Drehrichtung zu verkippen. Die zu untersuchende Probe kann mit einer im Probenhalter integrierten Elektronenstoßheizung bis auf $T_s \leq 1600$ K erhitzt sowie mit einer flüssig Stickstoff Kühlung bis zu 120 K abgekühlt werden. Die Probentemperatur wird mit einem NiCr/Ni Thermoelement, das direkt an der Probe befestigt ist, gemessen. Zur Probenreinigung und Präparation verfügt der Rezipient über eine Kanone zur Zerstäubung der Oberfläche durch Ionenbeschuß sowie ein Gaseinlaßsystem, mit dem bis zu vier verschiedene Gase gleichzeitig eingelassen werden können.

Die 180° Ionenrückstreuanordnung ist schematisch in Abb.1 dargestellt. Die Ionenkanone wird mit einer Turbomolekularpumpe (50 l/s Saugleistung) differentiell gepumpt. Der Gasdruck in der Ionisationskammer der Ionenkanone wird mit einem steuerbaren Ventil automatisch auf einem voreingestellten Wert gehalten. Die Primärionen (He^+ oder Ne^+) werden in der Ionisationskammer der Ionenkanone mittels Elektronenstoß erzeugt und mit der Extraktions- und Beschleunigungselektrode sowie zwei Fokuslinsen beschleunigt und fokussiert. Innerhalb der Ionenkanone wird die Position des Ionenstrahls durch zwei Steuerplattenpaare korrigiert. Die Position außerhalb der Ionenkanone wird durch zwei Ablenkplattenpaare bestimmt. Bevor die Ionen jedoch die Probe erreichen können, müssen sie durch einen Zylinderkondensator um einen konstanten Winkel (40°) abgelenkt werden. Dies entspricht genau dem Winkel zwischen Ionenkanone und Detektor, sodaß die zurückgestreuten Teilchen unter einem Streuwinkel von genau 180° nachgewiesen werden können. Zusätzlich gewährleistet der Zylinderkondensator, daß keine Neutralteilchen aus der Ionenkanone die Probe erreichen. Bei der Streuung an der Probe (Metall) werden über 90% der Edelgasionen neutralisiert[52//53]. Die 180° zurückgestreuten Neutralteilchen (neutralisierte Ionen) können durch eine entsprechende Öffnung in der äußeren Zylinderkondensatorplatte den Kondensator passieren, ohne von dessen elektrostatischen Feld abgelenkt zu werden. Nach Durchfliegen des Flugzeitrohres gelangen die Neutralteilchen zum Detektor (Streuwinkelakzeptanz $\Delta\vartheta = \pm 0.7°$). Dieser besteht aus zwei hintereinander angebrachten Kanalplatten und dem Kollektor. Bei dem Auftreffen der Neutralteilchen auf die erste Kanalplatte werden Elektronen ausgelöst, die mit Hilfe der an den Kanalplatten angelegten Hochspannung vervielfacht werden. Der auf diese Weise entstandene Elektronenstrom erzeugt an dem Kollektor ein entsprechendes Signal, welches weiter verarbeitet wird. Die Signalverarbeitung sowie die Funktionsweise der Flugzeitmethode sind in Kapitel 3.1 beschrieben.

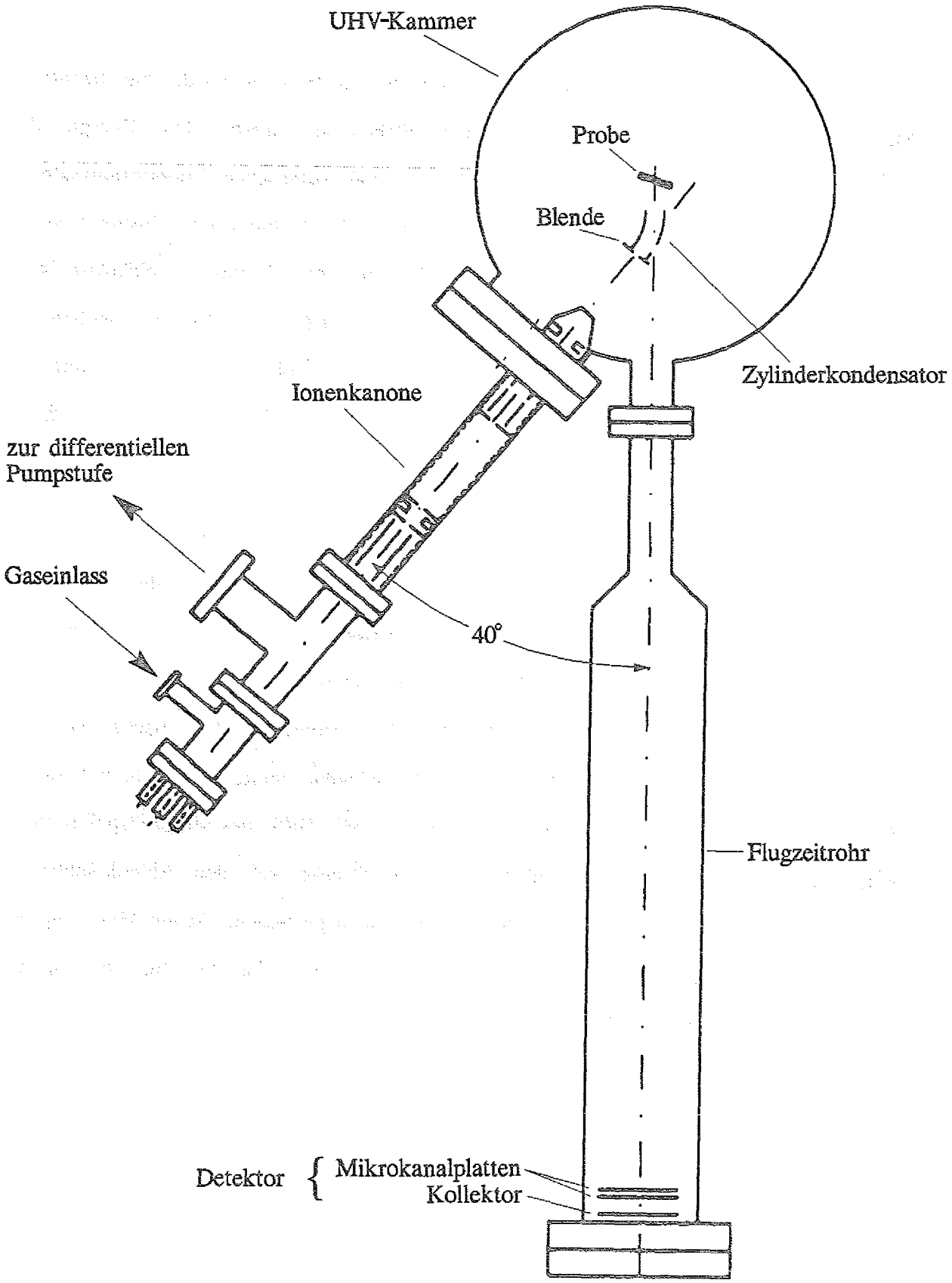


Abb.2 Aufbau der Komponenten zur 180° Ionenrückstreuung mit Neutralteilchennachweis

3. FLUGZEITSPEKTROSKOPIE (TOF)

Wie bereits in der Einleitung (Kap.1) erläutert wurde ist es bei der hier benutzten Methode notwendig die Energie der Neutralteilchen zu messen. Die Energie der rückgestreuten neutralen Teilchen kann nicht mit elektrostatischen Energieanalysatoren (ESA) bestimmt werden. Um sie zu bestimmen, wird die Methode der Flugzeitmessung (TOF; Time Of Flight) benutzt (s.Abb.3 und 4). Während elektrostatische Energieanalysatoren bei einer Messung nur für Teilchen mit (z.B. 127°Analysator) bzw. ab (Gegenfeldanalysator) einer bestimmten Energie empfindlich sind, ist man mit der Flugzeitspektroskopie in der Lage, ein ganzes Energieband in einem Durchlauf auszumessen.

In Abb.4 ist der für die Flugzeitmessung notwendige Teil der Apparatur schematich dargestellt. Die Primärionen werden durch den Zylinderkondensator derart abgelenkt, als ob sie aus Richtung des Detektors auf die Probe treffen würden. Auf diesem Teil ihrer Flugstrecke besitzen die Ionen die Primärenergie. Durch die Streuung an der Probe verlieren die Ionen einen für die Masse der Oberflächenatome charakteristischen Teil ihrer Energie und werden (bei metallischen Proben) überwiegend neutralisiert, wodurch sie den Zylinderkondensator ungehindert passieren können. Mit Hilfe des Flugzeitspektrometers wird die Flugzeit t_f, die die Teilchen für die Strecke von den Ablenkplatten der Ionenkanone über die Probe bis zum Detektor benötigen gemessen. Da die Masse m_I und die Primärenergie E_i der Ionen bekannt sind, ergibt sich bei bekannter Flugstrecke l_d und Flugzeit t_{ap} (Flugzeit Ablenkplatten - Probe) die Energie E_f der an der Probe zurückgestreuten Teilchen zu :

$$E_f = \frac{m_I}{2} * \left[\frac{l_d}{t_f - t_{ap}}\right]^2 \qquad (1)$$

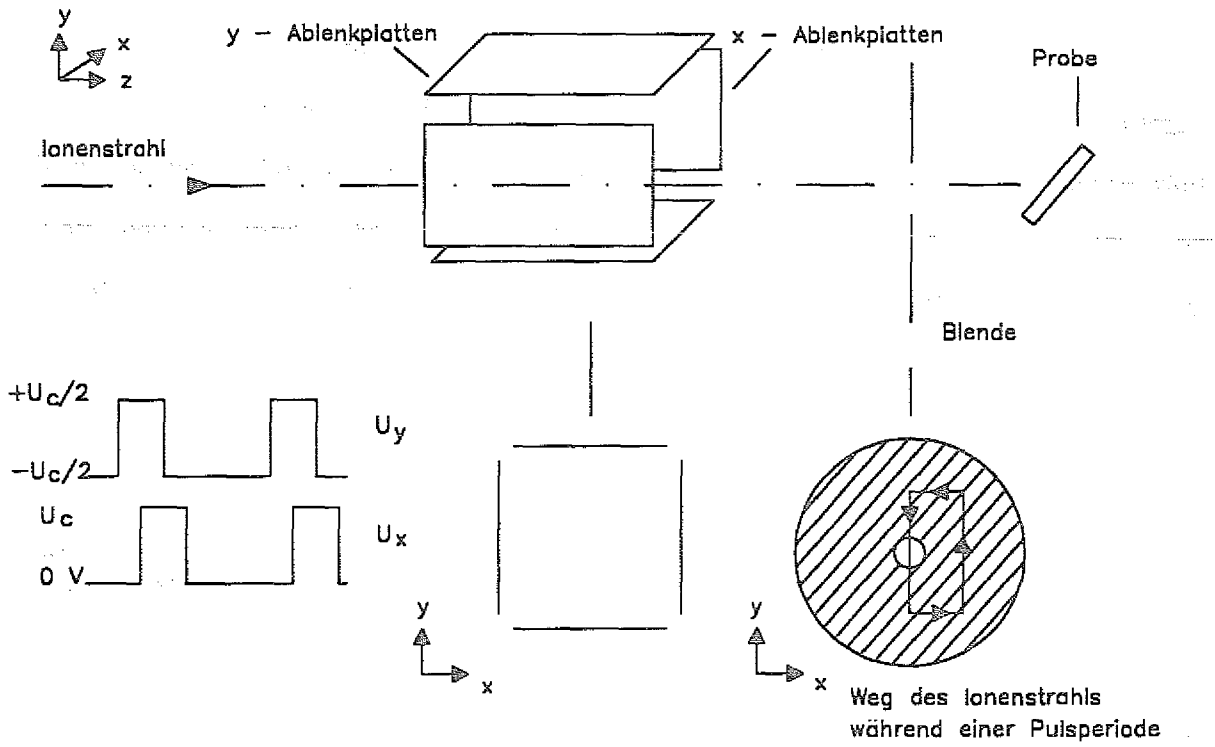


Abb.3 Prinzip der Ionenpulserzeugung

Um die Flugzeit t_f bestimmen zu können, wird der von der Ionenkanone erzeugte kontinuierliche Ionenstrahl in Pulse mit einer Halbwertsbreite von 50 ns unterteilt. Die Ionenstrahlpulse werden mit Hilfe der Ablenkplatten der Ionenkanone erzeugt, indem man den kontinuierlichen Ionenstrahl über eine Lochblende fährt. Hierfür wird eine zusätzliche Rechteckspannung der Amplitude U_c auf die voreingestellte Spannung der Ablenkplatten, die zur Strahlführung notwendig ist, aufmoduliert (s.Abb.3). Durch die Pulsspannung in x - Richtung ist man in der Lage, die Pulse nur durch die Anstiegs- oder Abstiegsflanke der y - Rechteckspannung zu erzeugen. Da aus elektronischen Gründen die Abstiegsflanke zeitlich länger ist als die Anstiegsflanke wird die Abstiegsflanke mit Hilfe von U_x ausgeblendet (siehe Abb.3), um den Ionenpuls möglichst kurz zu halten. Zur Erzeugung der benötigten Rechteckspannungen mit einer Anstiegsflanke von etwa 20 ns Dauer werden schnelle Transistorschalter benutzt, mit deren Hilfe man Netzteile mit einer Frequenz von $\approx$ 30 kHz für eine Dauer von 1 μs durchschalten kann. Die Amplitude der Rechteckspannungen ist nur von den voreingestellten Spannungen der Netzteile abhängig und beträgt normalerweise

≈ 40 - 80 V. Die Transistorschalter werden von einem kommerziellen Pulsgenerator angesteuert. Die von dem Pulsgenerator erzeugte Rechteckspannung wird durch eine als Pulsformer arbeitende Monoflop-Schaltung in zwei gegeneinander verschiebbare und in der Pulsdauer variable TTL - Signale umgewandelt. Mit diesen beiden Pulsen werden nun die Transistorschalter für x - und y - Richtung getriggert. Die Spannungspulse der Transistorschalter werden an jeweils eine der x - und y - Ablenkplatten angelegt, während die jeweils gegenüberliegende Platte auf dem von der Ionenkanonenelektronik voreingestellten Wert bleibt.

Der so erzeugte Ionenpuls wird durch den Zylinderkondensator derart abgelenkt, daß er aus Richtung des Detektors auf die Probe trifft. Die von der Probe unter 180° zurückgestreuten Neutralteilchen, die in dem Detektor auf die Kanalplatten treffen, lösen einen elektronischen Puls aus, der im Vorverstärker verstärkt wird (s.Abb.4). Ein mit einem Integrier- und Differenzierglied arbeitender Filter sowie ein Einkanalanalysator, der im wesentlichen als Diskriminator und Pulsverzögerer arbeitet, trennen die Pulse vom Untergrund. Das Startsignal des Pulsgenerators wird ebenfalls mit einem Einkanalanalysator in ein für den Zeit-in-Pulshöhen-Wandler (TPHC; Time to Puls Height Converter) nutzbares Signal verwandelt. Die zeitliche Differenz der beiden Signale wird im TPHC in einen Spannungspuls von 0 - 10 V umgewandelt. Als Startsignal für den Wandler kann man sowohl den Triggerpuls des Pulsgenerators als auch den Detektorpuls wählen. Letzteres hat den Vorteil, daß man die Totzeit des Systems reduziert, da die Zählrate des Detektors viel niedriger ist als die Rate der Rechteckpulse des Pulsgenerators[54//55]. Die Intensität des Primärstrahls sollte so gering gewählt werden, daß im statistischen Mittel pro Ionenpuls weniger als ein Teilchen zum Detektor gelangt[56]. Anderenfalls werden bevorzugt die schnellen Teilchen nachgewiesen, da diese zuerst den TPHC starten bzw. stoppen würden, was die gemessene gegenüber der tatsächlichen Flugzeitverteilung verfälscht. Die 0 - 10 V Spannungspulse aus dem TPHC, die mit der Flugzeit korreliert sind, werden in dem Vielkanalanalysator (MCA; Multi Channel Analyser) entsprechend ihrer Höhe aufsummiert. Diese Pulshöhenverteilung entspricht dem Flugzeitspektrum der rückgestreuten

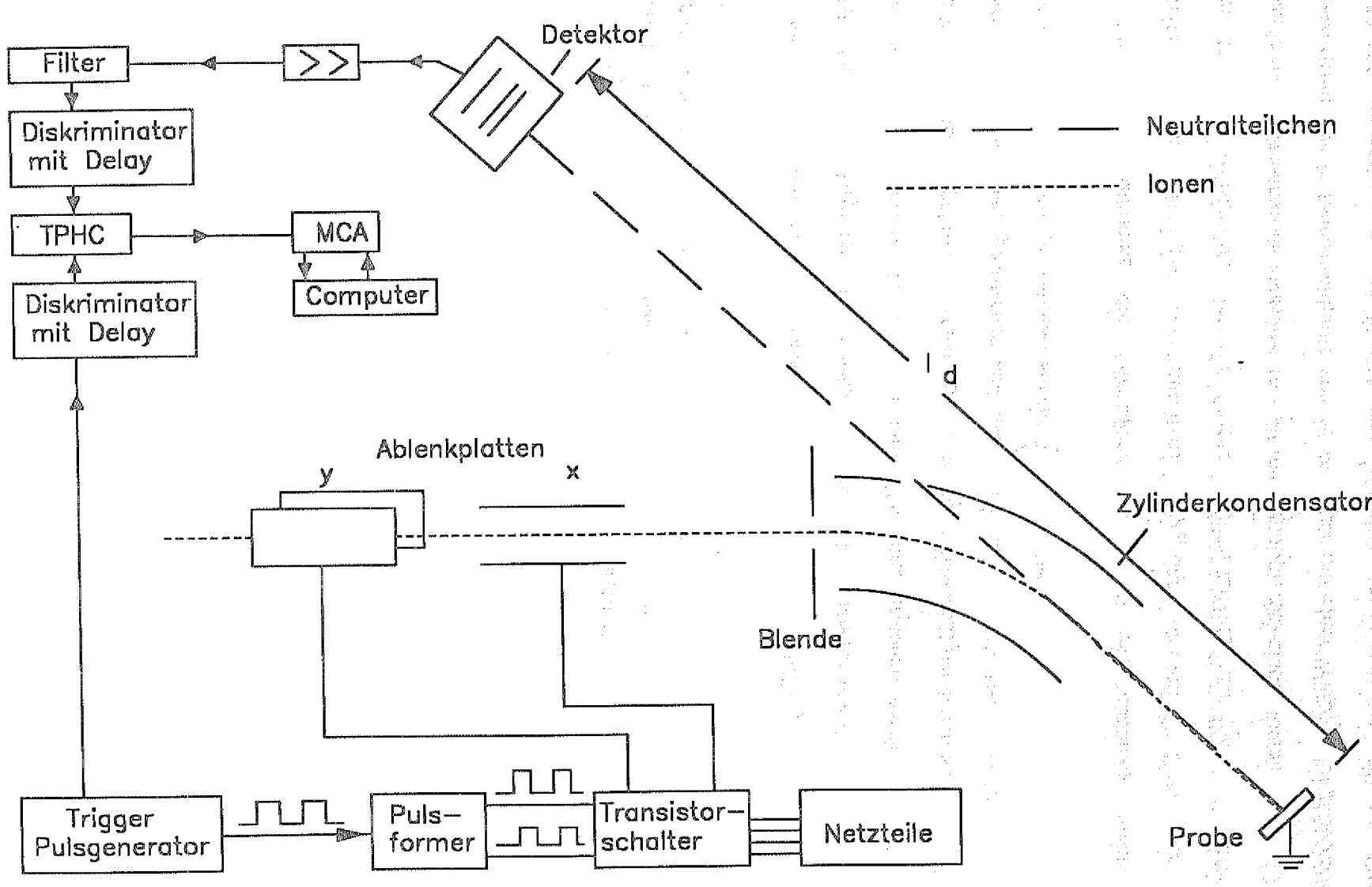


Abb. 4 Schematische Darstellung des zur Strahlpulsung notwendigen Teils der Apparatur

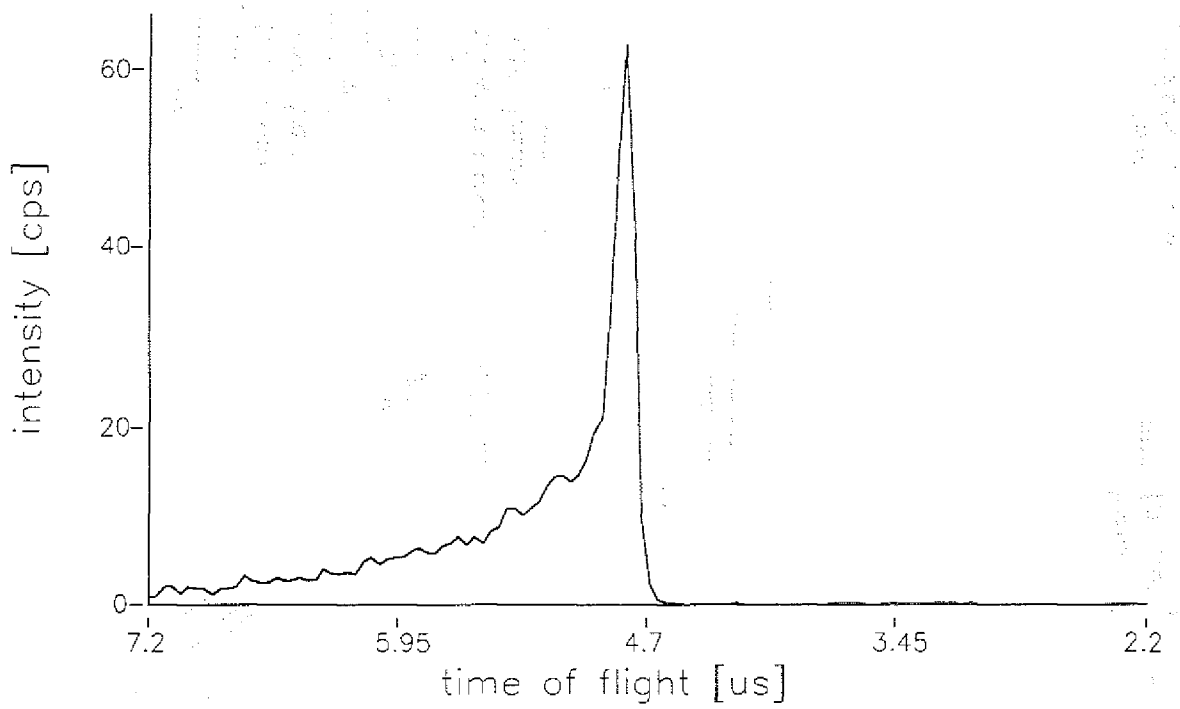


Abb.5 Flugzeitspektrum für He^+ Ionen, 180° zurückgestreut an einer Cu(110)-Oberfläche. Die Primärenergie der He^+ betrug 1500 eV. Der Einfallswinkel ψ_{in} beträgt 73° und die Streuebene ist parallel zur [001] Richtung der Oberfläche gewählt worden. Die Energie der 'einfach elastisch' zurückgestreuten Projektile beträgt 1163 eV, was einer Flugzeit von $\approx$ 4.8 μs entspricht.

Neutralteilchen. Ein solches Flugzeitspektrum ist in Abb.5 für Helium gestreut an einer Cu(110) Oberfläche, dargestellt. Der Vielkanalanalysator kann ebenso wie die Schrittmotoren zur Probenpositionierung über einen Personal Computer gesteuert werden. Auf diese Weise können Flugzeitspektren in Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Ionen auf die Probe automatisch aufgenommen, gespeichert und ausgewertet werden. Die Energieauflösung des hier verwendeten Flugzeitspektrometers beträgt $\frac{\Delta E}{E} \approx 3\%$ /49/.

Für die Bestimmung der Oberflächenstruktur ist es notwendig mehrere Flugzeitspektren in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ψ_{in} der Ionen auf die Oberfläche zu messen. Um einen vollständigen Satz von Flugzeitspektren aufzunehmen (ca. 90 Spektren) wurden je nach Rückstreurate zwischen 15 - 30 min benötigt. Bei einem Ionenstrahl mit 20 nA Ionenstrom, der in Ionenstrahlpulse von 50 ns Dauer mit einer Wiederholungsfrequenz von 50 kHz unterteilt wird, ergibt sich eine effektiver Ionenstrom von 50 pA. Dies entspricht bei einem Strahldurchmesser von $\leq$ 1 mm einer Teilchenstromdichte von 3.1 x

$10^{10} \frac{\text{Ionen}}{\text{sec cm}^2}$. Bei einer Sputterrate von 0.2 und einer Meßdauer von 1800 sec erhält man eine Zerstörung der Oberfläche durch den Ionenbeschuß von $\approx$ 1%, die daher vernachlässigt werden kann.

4. DIE 180°IONENRÜCKSTREUUNG MIT NEUTRALTEILCHENNACHWEIS

4.1 EINLEITUNG

Wie in Kap.1 erwähnt wurde ist die Streuung niederenergetischer (unterer keV-Bereich) Edelgasionen (ISS; Ion Scattering Spectroscopy)[38//39] in ihrer ursprünglichen Form eine Methode zur Untersuchung der atomaren Zusammensetzung der Oberfläche. Hierbei nutzt man aus, daß die Ionen, die an der Oberfläche gestreut werden, einen für den Streuprozeß und damit einen für die Oberfläche charakteristischen Teil ihrer Energie verlieren. Gegenüber anderen Oberflächenanalysemethoden zeichnet sich die Edelgas-ISS dadurch aus, daß sie nur für die erste Atomlage empfindlich ist[57]. Dies liegt zum einen an der hohen Neutralisationswahrscheinlichkeit der Edelgasionen[58] und zum anderen an dem großen Streuquerschnitt in diesem Energiebereich[42]. Mit Hilfe des klassischen Einfachstoßmodells (siehe Abb.6) läßt sich die Masse der Oberflächenatome aus der Lage der Streupeaks und die Energie des gestreuten Teilchens durch Anwendung von Energie- und Impulssatz berechnen[59//60]. Da die Schwingungsdauer des Gitters der Oberflächenatome mit 10^{-13} sec[38//61] groß gegenüber der Stoßdauer von 10^{-15} sec ist, kann man die Bindungen des Oberflächenatoms vernachlässigen, d.h. das Oberflächenatom als freies Teilchen betrachten. Weiterhin betrachtet man den Streuprozeß in 1.Näherung als rein elastisch, da die Wechselwirkung mit Elektronen zu inelastischen Verlusten von einigen eV führen können[62]. Für die Energie des Ions nach dem Einzelstoß erhält man:

$$E_f = E_0 * \frac{m_I^2}{(m_I+m_A)^2} * \left[\cos(\vartheta) + \sqrt{\frac{m_A^2}{m_I^2} - \sin^2(\vartheta)} \right]^2 \qquad (2)$$

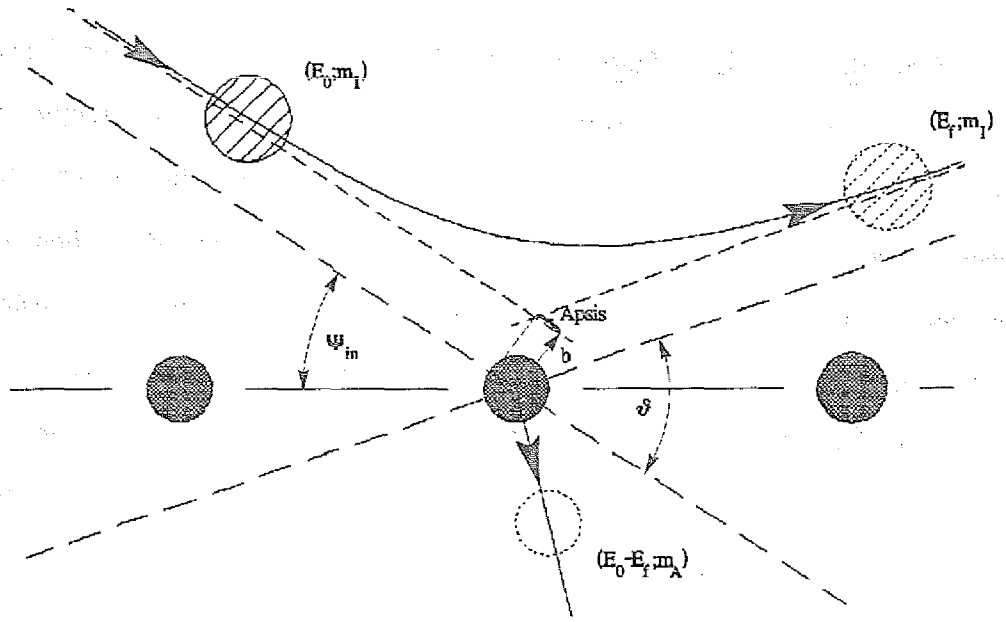


Abb.6 Schematische Darstellung des Einzelstoßmodells

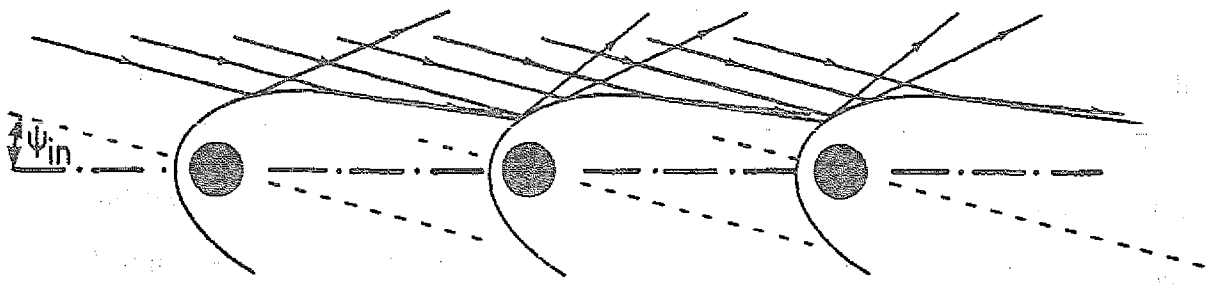
Wie man dieser Formel entnehmen kann, ergibt sich die Masse m_A der Oberflächenatome aus der gemessenen Energie der gestreuten Ionen E_f bei gegebener primär Energie E_0, Ionenmasse m_I und Streuwinkel ϑ. Quantitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche werden jedoch durch die von der Teilchentrajektorie abhängigen Neutralisationswahrscheinlichkeit erheblich erschwert. Die Neutralisation der Ionen hängt von der Aufenthaltsdauer der Ionen im oberflächennahen Bereich, von der elektronischen Struktur der Oberfläche (Austrittsarbeit der Elektronen) sowie von dem Ionisierungspotentialen der Ionen ab.

Mit der ISS-Methode ist es auch möglich die Struktur der Oberfläche mit Hilfe von Vielfachstreuungen entlang ausgewählter Atomketten[43] zu untersuchen. Den Fall der Mehrfachstreuung kann man als Aufeinanderfolge von Einfachstößen betrachten, wobei die Summe der Einzelstreuwinkel den Gesamtstreuwinkel ergibt. Um den Streuvorgang zu bestimmen, sind jedoch aufwendige Computersimulationen notwendig. Hierbei sind

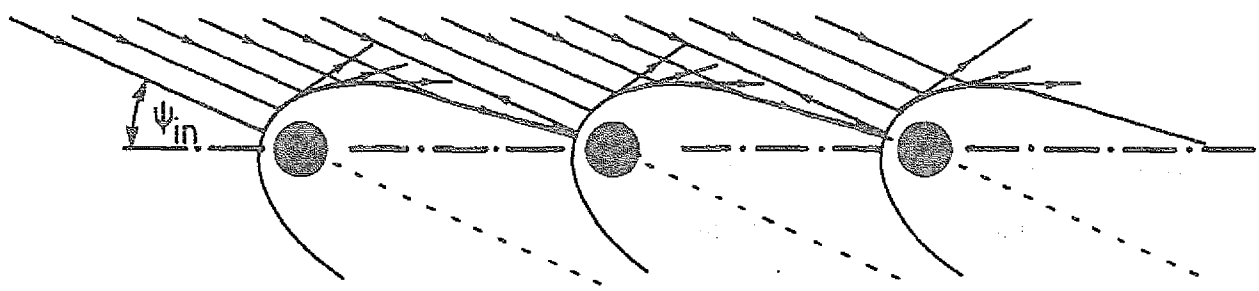
Neutralisationseffekte noch schwerwiegender und es kommt erschwerend hinzu, daß bei der Berechnung der Atompotentiale ein konstanter Faktor offen bleibt[63] (s.Kap.5).

Anfang der achtziger Jahre ist von Aono et al.[45] eine neue Variante der Ionenstreuspektroskopie (ICISS, Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy) entwickelt worden, die eine einfachere Strukturbestimmung erlaubt[45][46] und die als echte Ionenrückstreuspektroskopie bezeichnet werden kann. Im Gegensatz zu der oben erwähnten niederenergetischen Ionenstreuspektroskopie, bei der in der Regel nur in Vorwärtsrichtung ($\vartheta < 90°$) gestreute Ionen gemessen werden, wählt man hier einen Streuwinkel nahe an $\vartheta = 180°$ (ursprünglich aus technischen Gründen: $140° < \vartheta < 170°$). Die Strukturbestimmung beruht auf der Bestimmung der relativen Lage von Atompaaren (Entfernung und Richtung ihrer Verbindungslinie). Diese Methode hat den Vorteil, daß sich die Streuprozesse im wesentlichen auf einen "Zentralstoß" (Stoßparameter $b \approx 0$ Å) beschränken, der von ein bis zwei Kleinwinkelstreuungen ($\vartheta < 10°$) begleitet wird. Man nutzt hierbei aus, daß es durch den parallelen Ionenstrahl an den Atomen der Oberfläche zum Schattenkegeleffekt (s.Abb.7 sowie Kap.4.2, Abb.8) kommt: Im inneren des Schattenkegels sind keine Teilchentrajektorien möglich; sie werden an den Rand des Schattenkegels gedrückt, wodurch es dort zu einer starken Überhöhung der Trajektoriendichte kommt. Schießt man mit kleinem Einfallswinkel ψ_{in} auf die Oberfläche (s.Abb.7a) so befinden sich alle Atome innerhalb der Schattenkegel ihrer Vorgänger und es finden keine "Zentralstöße" und damit keine Rückstreuung in den Detektor statt. Erst wenn man den Einfallswinkel ψ_{in} soweit erhöht, daß der Schattenkegelrand mit seiner hohen Trajektoriendichte des Zentrum der Nachbaratome trifft, erhält man ein stark überhöhtes Rückstreusignal (s.Abb7b). Der Einfallswinkel ψ_{in}, bei dem diese Überhöhung einsetzt nennt man auch kritischer Winkel . Bei bekannter Form des Schattenkegels ist man mit Hilfe des kritischen Winkels ψ_c in der Lage die relative Lage der Atome, sowie deren Verbindungslinie zu bestimmen (siehe hierzu Kap.4.4). Erhöht man den Einfallswinkel ψ_{in} weiter, so wandert der Schattenkegelrand vom Zentrum des Nachbaratoms weg und die Rückstreuintensität sinkt wieder ab (s.Abb.7c).

a)



b)



c)

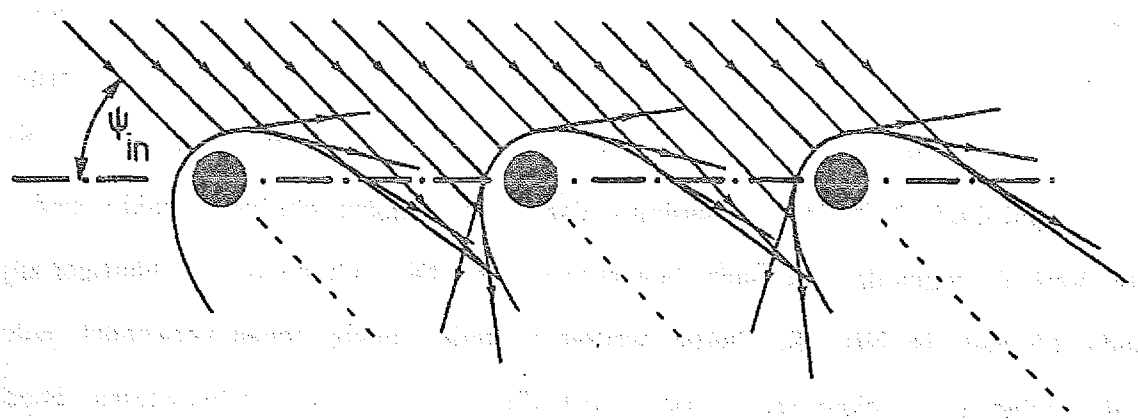


Abb.7 (a) Jedes Atom ist im Schattenkegel seines Nachbaratoms, es findet keine Rückstreuung statt. (b) Der Rand des Schattenkegels trifft das Nachbaratom zentral. Aufgrund der Fokussierung am Rand des Kegels bekommt man in diesem Fall eine stark erhöhte Rückstreurate. (c) Jedes Atom wird nur mit der im Ionenstrahl vorhanden Teilchendichte getroffen. Das Rückstreusignal ist nicht überhöht.

Da man zur Bestimmung der relativen Atompositionen den im allgemeinen potentialabhängigen Stoßparameter b bei gegebenem Streuwinkel kennen muß, ist man bei dieser Methode potentialunabhängig, da bei dem Zentralstoß (180° Rückstreuung) b ≈ 0 Å wird. Die Unsicherheit des Potentials beschränkt sich hierbei auf die Kleinwinkelstreuung, d.h. auf die Form des Schatten- und Blockingkegels (s.Kap.4.2). Diese Kegel lassen sich jedoch an bekannten Strukturen eichen (vgl.Kap.4.4). Durch die Fokussierungseffekte am Rand der Schatten- und Blockingkegel sind die ICISS-Spektren stark strukturiert und ermöglichen so eine sehr einfache qualitative Analyse der Oberflächenstruktur. Die vorgeschlagene Methode der Streuung und des Nachweises von Edelgasionen hat jedoch den Nachteil, daß man auch hier eine sehr hohe Neutralisationsrate der Ionen in der Nähe der Oberfläche hat, wodurch die Ionenrückstreuwahrscheinlichkeit aus tieferen Lagen sehr gering ist, d.h. man erhält in der Regel nur zuverlässige Ergebnisse für die erste, maximal zweite Atomlage. Ebenso hat man hier wieder eine trajektorienabhängige Neutralisationswahrscheinlichkeit, die die beobachteten Strukturen erheblich verzerren.

Die oben angeführten Nachteile der ICISS Methode werden von den von Niehus et al.[48][64][65] vorgeschlagenen Varianten AlICISS (Alkali ICISS) und NICISS (Neutral ICISS) umgangen. Bei der AlICISS Methode benutzt man Alkaliionen anstelle der Edelgasionen. Diese haben den Vorteil, daß ihre Neutralisationswahrscheinlichkeit aufgrund des geringen Ionisierungspotentials sehr niedrig ist und man damit ein hohes Nutzsignal von Ionen erhält. Der Nachteil dieser Methode ist allerdings, daß die Alkaliionen chemisch reaktiv sind und selbst Veränderungen der Oberfläche bewirken können. Die andere und auch häufiger angewandte Methode ist NICISS. Hierbei werden weiterhin Edelgasionen verwendet, jedoch werden neben den rückgestreuten Ionen auch die Neutralteilchen nachgewiesen. Hierbei wird die in Kapitel 3.1 beschriebene Flugzeitmethode (TOF) benutzt. Zur Unterscheidung zwischen Ionen und Neutralteilchen wird ein Beschleunigungsrohr eingesetzt, das in das Flugzeitrohr eingebaut ist. Hiermit kann man die rückgestreuten Ionen beschleunigen, sodaß deren Signal zeitlich vor dem der Neutralteilchen liegt[53] und getrennt analysiert werden kann.

Eine weitere Verbesserung der Strukturbestimmung mit niederenergetischer Ionenrückstreuung mit Neutralteilchennachweis wird dadurch erreicht, daß man die rückgestreuten Teilchen unter einem Winkel von exakt $\vartheta = 180°$ nachweist[49][50]. Entsprechend nennen wir diese Methode 180°NICISS. Der Vorteil dieser Methode liegt zum einen in einem quasi Doppelfokussierungseffekt, der bewirkt, daß die Rückstreuwahrscheinlichkeit im Gegensatz zu NICISS Experimenten mit einem Streuwinkel kleiner als $\vartheta = 180°$ etwa doppelt so groß ist, zum anderen werden die Teilchentrajektorien beim Weg aus dem Kristall heraus nicht zusätzlich blockiert, wodurch eine maximale Informationsausbeute erreicht wird[50].

Im folgenden wird die Entstehung des Schatten- und Blockingeffekts, die beide eine Fokussierung von Projektiltrajektorien am Rand der entsprechenden Kegel widerspiegeln, beschrieben sowie deren Zusammenspiel bei der 180°NICISS. Desweiteren wird auf das Atom - Projektil - Wechselwirkungspotential eingegangen und die Strukturbestimmung mit Hilfe der gemessenen 180°NICISS Spektren beschrieben.

4.2 SCHATTEN- UND BLOCKINGKEGEL

Betrachtet man einen Strahl von parallel verlaufenden Projektiltrajektorien niederenergetischer Ionen (z.B. einen 2 keV Ne^+ Ionenstrahl aus einer Ionenkanone), die mit verschieden Stoßparametern ein ruhendes Atom (z.B. Pt) treffen, so wird der Streuwinkel ϑ der Ionen mit steigendem Stoßparameter b kleiner (s.Abb.8). Weiterhin ist zu beobachten, daß es einen kegelförmigen Bereich (Schattenkegel) gibt, in dem keine Trajektorien möglich sind. Dieser Bereich wird von dem Atom vollständig abgeschattet. Die Projektiltrajektorien werden von dem Atom an den Rand des Schattenkegels gedrängt, wodurch es hier zu einer Fokussierung der Trajektorien kommt. Betrachtet man Teilchenbahnen, die weiter entfernt vom Kegelrand verlaufen, so bleiben diese im wesentlichen unbeeinflußt vom ruhenden Atom. Aufgrund der Kugelsymmetrie des Potentials ist

der Schattenkegel rotationssymmetrisch. Trägt man den Verlauf der Trajektoriendichte beim Abstand d_0 vom Atom gegen den Abstand r zur Kegelachse auf, erhält man den unter dem Schattenkegel (Abb.8) dargestellten Verlauf: im Inneren des Kegels keine Teilchentrajektorien, am Rand eine starke Fokussierung und weiter vom Rand entfernt den Übergang zur Primärstrahldichte. Die Form und Größe des Schattenkegels hängen sowohl von der Primärenergie der Projektile als auch von dem Wechselwirkungspotential (s.Kap. 4.3) zwischen Atom und Projektil ab.

Atome, die mit kleinem Stoßparameter b von einem Projektil getroffen werden, streuen die Projektile derart zurück, als ob sie von einer Punktquelle herrühren würden. Wird nun ein (zweites) Atom von einer solchen Punktquelle angestrahlt, so entsteht ein Kegel, der ebenso wie der Schattenkegel Fokussierungseigenschaften besitzt: der Blockingkegel. Aufgrund der Kugelsymmetrie des Potentials ist auch der Blockingkegel rotationssymmetrisch. Ein solcher Blockingkegel ist in Abb.9 dargestellt. Er besitzt ähnliche Eigenschaften wie der Schattenkegel: im Inneren des Abschirmkegels sind keine Teilchentrajektorien möglich. Sie werden auch hier durch das 'angestrahlte' Atom an den Rand des Kegels gedrängt, wodurch es dort zu einer Verdichtung kommt. Weiter vom Kegelrand entfernt verschwindet der Fokussierungseffekt wieder. Dieser Zusammenhang ist in Abb.9 unter dem Blockingkegel dargestellt. Die Größe und Form des Blockingkegels hängt von der Energie des Projektils und dem Atom - Projektil - Wechselwirkungspotential sowie offensichtlich von dem Abstand von Punktquelle und Atom[49].

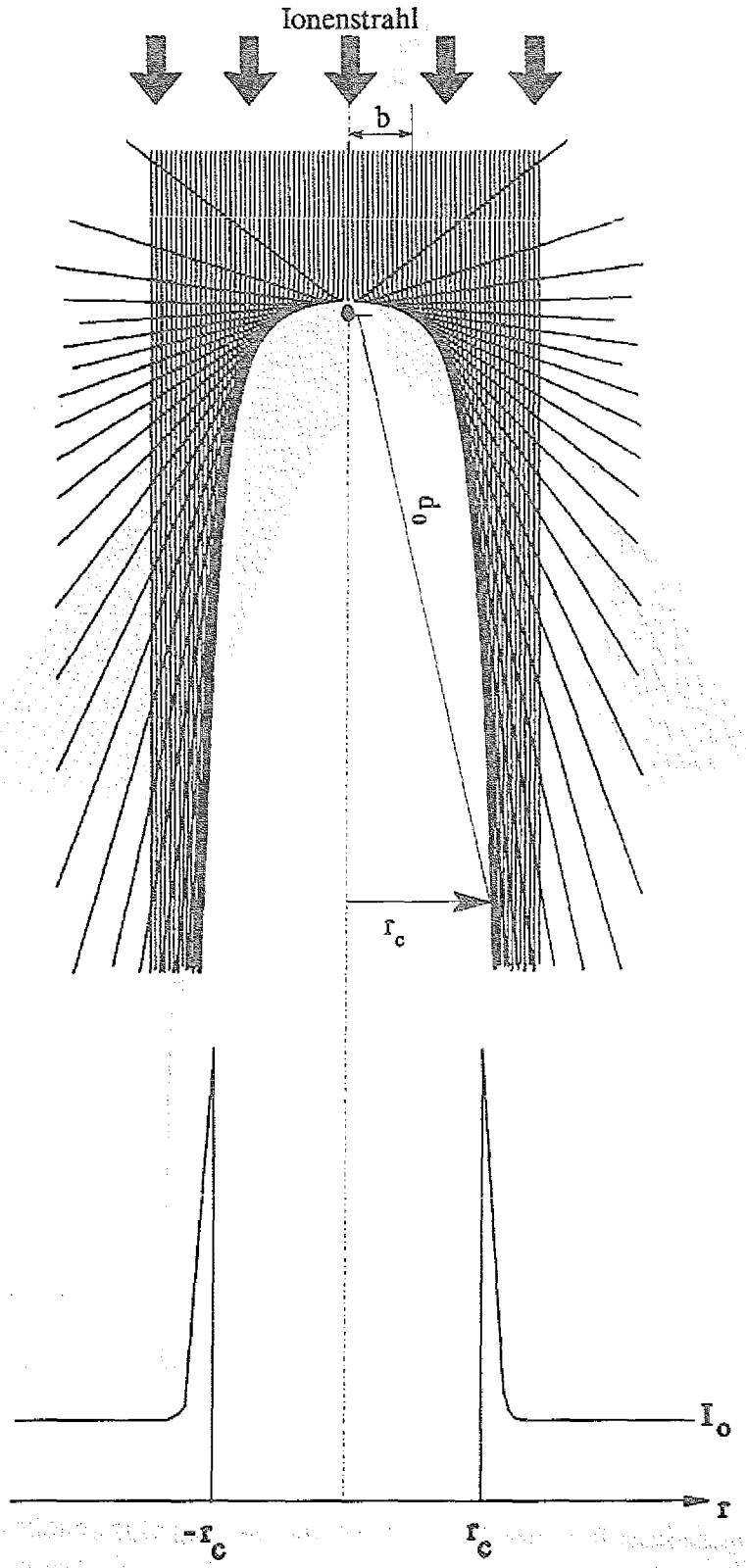


Abb.8 Schematische Darstellung eines Schattenkegels (berechnet für 2 keV Ne^+-->Pt). Der Kegel ist rotationssymmetrisch. Im unteren Teil der Abbildung ist die Projektildichte in Abhängigkeit des Abstandes von der Symmetrieachse dargestellt.

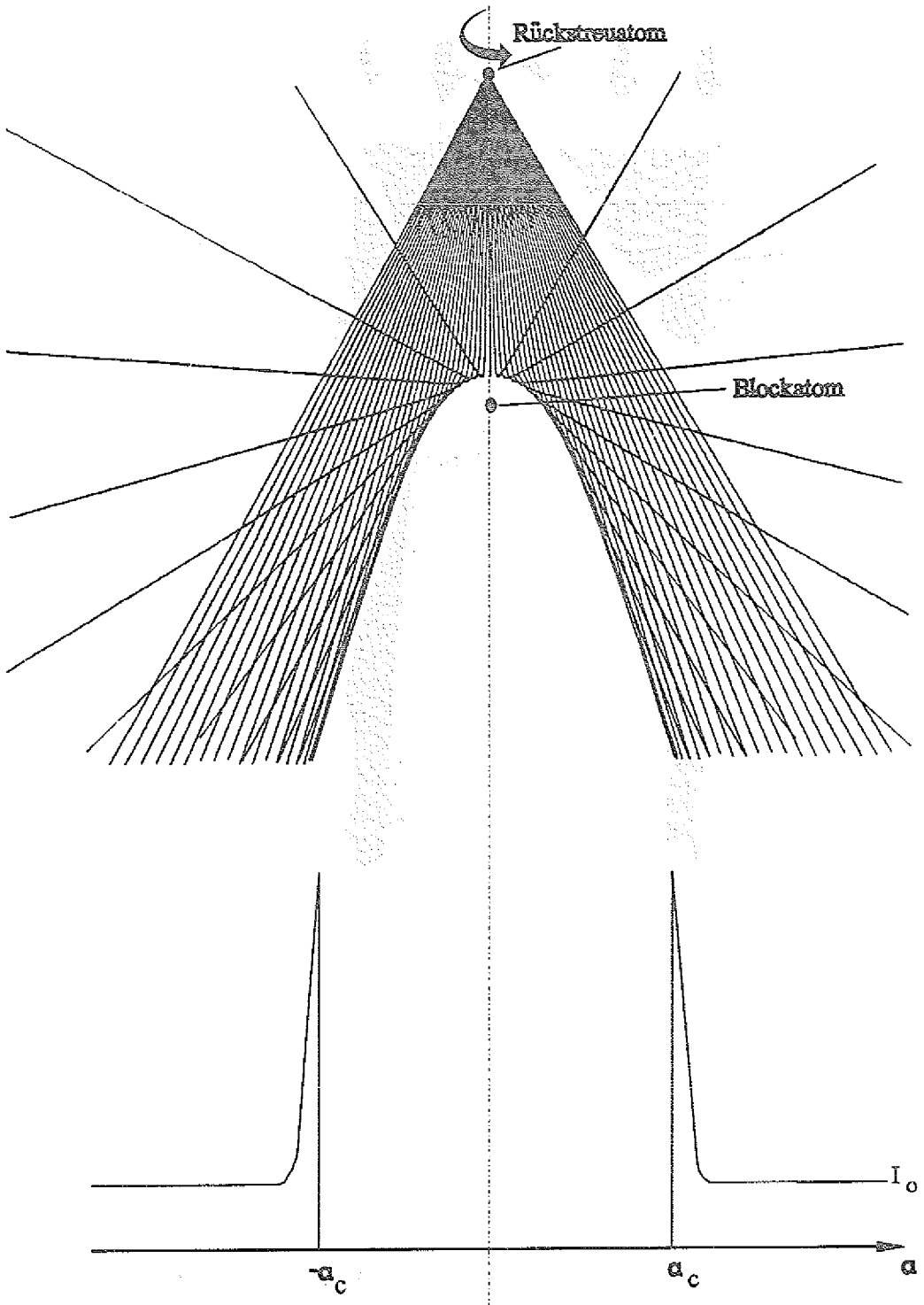


Abb.9 Schematische Darstellung eines Blockingkegels (berechnet für 1325 eV Ne^+-->Pt). Der Kegel ist rotationssymmetrisch. Im unteren Teil der Abbildung ist die Projektildichte in Abhängigkeit des Ausschußwinkels α von der Symmetrieachse dargestellt. Der Abstand zwischen den beiden Pt Atomen beträgt 6.4 Å.

4.3 ATOM - PROJEKTIL WECHSELWIRKUNGSPOTENTIAL

Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt hängen die Form der Schatten- und Blockingkegel vom Wechselwirkungspotential zwischen Atom und Projektil ab. Die richtige Wahl des Wechselwirkungspotentials spielt daher eine entscheidende Rolle bei den Simulationsrechnungen (s.Kap 5). Bei der Annäherung von Atom und Projektil wirkt die abstoßende Coulombkraft, die durch die beiden positiv geladenen Kerne von Atom und Projektil gegeben ist. Da die Radien der Kerne in der Größenordnung von einigen Fermi (10^{-15} m) liegen, geht man davon aus, daß es sich hier um eine kugelsymmetrische Kraft handelt, d.h. keine transversalen Kräfte auftreten. Bei der Ionenstreuung mit Projektilenergien von einigen MeV nähern sich die Kerne so weit, daß die Abschirmung der Kernladungen durch die Elektronenhüllen vernachlässigt werden kann und zur Beschreibung des WW-Potentials das bekannte Coulombpotential ausreicht:

$$V_{Coul}(r) = \frac{Z_a * Z_p * e_o^2}{4 \pi \varepsilon_o} * \frac{1}{r} \qquad (3)$$

(Z_a: Kernladungszahl Atom; Z_p Kernladungszahl Projektil; e_o: Elementarladung; ε_o: Dielektrizitätskonstante; r: Abstand zwischen den beiden Kernen)

ausreicht. Bei der niederenergetischen Ionenstreuung ($E_o \approx$ (1-5) keV) hingegen nähern sich die Kerne nur auf einige 0.1 Å, sodaß aufgrund der teilweisen Abschirmung des Kernpotentials durch die Elektronenhüllen das Potential schneller als r^{-1} abfällt. Der Abschirmung der Kernladungen durch die Elektronen wird dadurch Rechnung getragen, daß man das Coulombpotential mit einer Abschimfunktion $\Phi(\frac{r}{a})$ multipliziert, wobei a als Abschirmlänge bezeichnet wird. Hieraus ergibt sich für das Wechselwirkungspotential :

$$V(r) = V_{Coul} * \Phi(\frac{r}{a}) \qquad (4)$$

Für die Abschirmfunktion und die Abschirmlänge gibt es eine Reihe von verschiedenen Ansätzen[66//67//68//69//70//71]. Der für die niederenergetische Ionenrückstreuung am häufigsten verwendete Ausdruck ist jedoch die von Molière[70] angegebene Abschirmfunktion, basierend auf dem Thomas-Fermi Atommodell, mit der von Firsov[68] angegebenen Abschirmlänge:

$$\Phi_{Molière}(x) = 0.35 * e^{-(0.3 * x)} + 5.5 * e^{-(1.2 * x)} + 0.1 * e^{-(6.0 * x)} \qquad (5)$$

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

und

$$a_{Firsov} = \left[\frac{9 * \pi^2}{128}\right]^{\frac{1}{3}} * a_o * \left[\frac{1}{(\sqrt{Z_a} + \sqrt{Z_p})}\right]^{\frac{2}{3}} \qquad (6)$$

mit $a_o = 0.529$ Å (Bohrscher Radius)

Der Vergleich zwischen Rechnung und Experiment zeigt jedoch, daß man die Abschirmlänge mit einem konstanten Korrekturfaktor (C = 0.6 - 0.8) multiplizieren muß, um Übereinstimmung zu erzielen. Der Korrekturfaktor hängt im wesentlichen von der Kernladungszahl von Atom und Projektil ab, jedoch gibt es bisher keinen funktionalen Zusammenhang zwischen den einzelnen Größen. Wie bereits gesagt kann der Korrekturfaktor auf einer bekannten Struktur geeicht werden, sodaß das Wechselwirkungspotential für die Untersuchung einer modifizierten Fläche (z.B. Rekonstruierten Fläche) bekannt ist.

4.4 Oberflächenstrukturbestimmung mit Hilfe der 180° NICISS

Bei der niederenergetischen Ionenrückstreuspektroskopie mißt man die Anzahl der 'quasi einfach' (d.h. ein Zentralstoß und 1 - 2 Kleinwinkelstreuungen), um einen Streuwinkel ϑ, in der senkrecht zur Oberfläche befindlichen Streuebene gestreuten Teilchen in Abhängigkeit des Ioneneinfallswinkels ψ_{in} bei gegebenem Azimuthwinkel ϕ. (Zur Definition der Winkel siehe Abb.10). Statt eines Azimuthwinkels ϕ wird im allgemeinen die kristallographische Richtung auf der Oberfläche angegeben, die parallel zu der Streuebene liegt. Die kristallographischen Richtungen auf der Oberfläche werden in situ durch eine Messunge bei kleinem, konstantem Einfallswinkel ψ_{in} bestimmt, wobei der Azimuthwinkel verändert wird. Eine solche Kurve ist für die Cu(110) Oberfläche in Abb.11 dargestellt. Wie aufgrund von Abb.7 bereits erläutert findet entlang den Atomketten auf einer idealen Oberfläche bei kleinen Einfallswinkeln im Prinzip keine Rückstreuung statt. Je dichter die Atome in den einzelnen Ketten sitzen, desto größer ist der azimuthale Winkelbereich um den man die Probe drehen, muß um das Nachbar-Atom aus dem Schattenkegel heraus zubekommen. Aufgrund von Unordnung (z.B. Stufen) auf der Oberfläche ist jedoch auch Rückstreuung in den dichtgepackten Kettenrichtungen möglich, sodaß die Rückstreuintensität dort nicht Null wird. Da die $[1\bar{1}0]$-Richtung die dichtgepacktesten Atomketten besitzt, ist sie am einfachsten zu bestimmen (geringste Rückstreuintensität und breitester Abschattungsbereich). Die genaue Positionsbestimmung der azimuthalen Richtungen auf der Oberfläche wird mit Hilfe der Anstiegsflanken recht und links neben den einzelnen Abschattungsbereichen durchgeführt. Wir wählen hierfür die halbe Anstiegshöhe der beiden Flanken, wobei die Kettenrichtung genau in der Mitte liegt. Die gemessen Winkel zwischen den einzelnen Azimuthrichtungen kann mit den berechneten Winkeln verglichen werden. So sollte z.B. zwischen der [001] und der $[1\bar{1}0]$-Richtung ein Winkel von 90° auftreten. Der Fehler bei der Bestimmung der einzelnen Richtungen liegt bei $\approx 1°$.

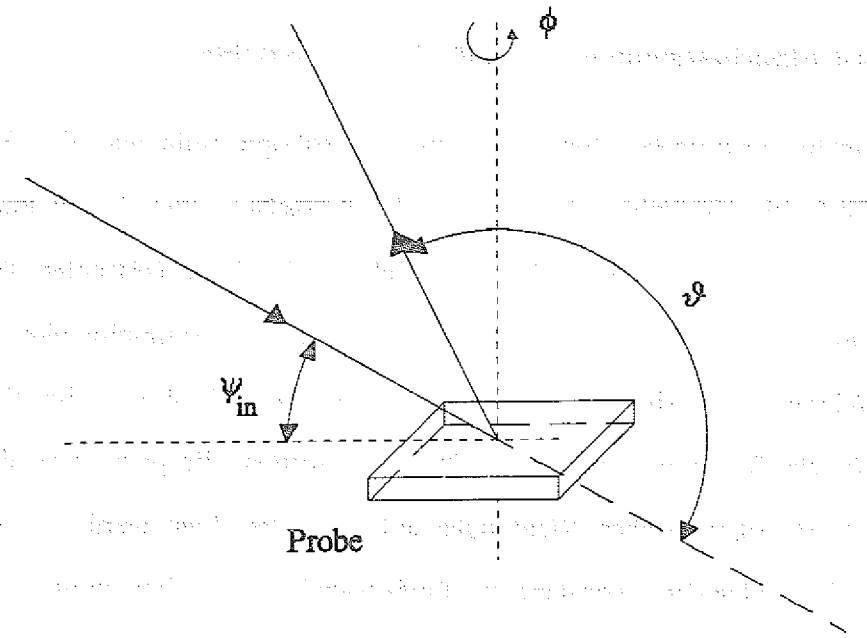


Abb.10 Skizze der Streugeometrie

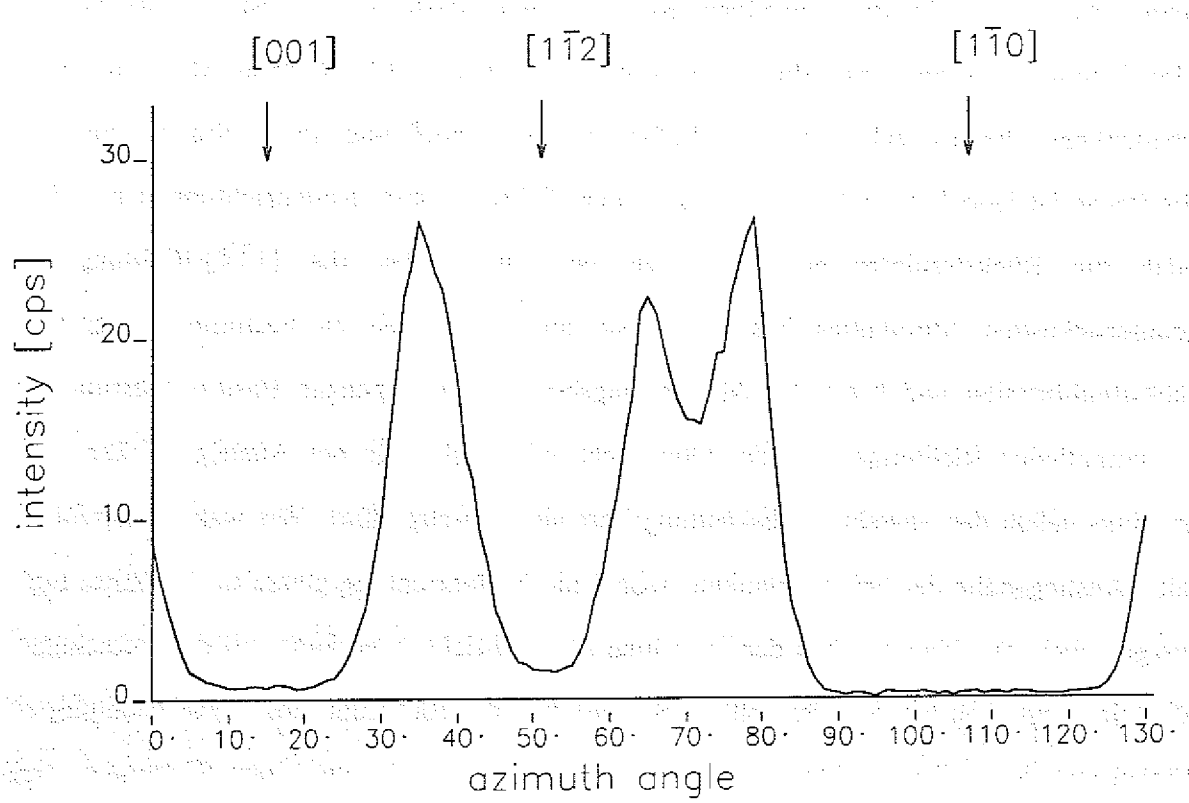


Abb.11 180°NICISS Kurve zur Bestimmung der Oberflächenrichtungen. He^+(E_0 = 1500 eV) --> Cu(110); ψ_{in} = 10°; Messdauer je Azimuthwinkel (Flugzeitspektrum) betrug 15 sec.

Nachdem man die einzelnen Azimuthrichtungen bestimmt hat, werden zur Bestimmung der Oberflächenstruktur Messungen in den verschiedenen Richtungen durchgeführt, wobei hierbei die Azimuthrichtung konstant gehalten und der Einfallswinkel ψ_{in} varriert wird. Abb.12 zeigt einen vollständigen Satz von Flugzeitspektren, gemessen mit He^+ Ionen (E_0 = 1.5 keV). Die Streuebene liegt parallel zum [001] Azimuth der Cu(110) Oberfläche und der Streuwinkel beträgt ϑ = 180°. Die Flugzeitspektren sind von 0° bis 90° in Schritten von $\Delta\psi_{in}$ = 1° aufgenommen worden. Die Flugzeit für die "quasi einfach" rückgestreuten He Atome, die nach dem Zentralstoß mit einem Cu Atom (Gl.2 mit ϑ = 180°) eine Energie von E_f = 1163 eV besitzen beträgt $t_f \approx 4.8$ μs (siehe Gl.1). Die Teilchen, die aufgrund von Mehrfachstreung und inelastischen Energieverlusten einen größeren Teil ihrer Energie verloren haben, finden wir - aufgrund ihrer geringern Geschwindigkeit - bei größeren Flugzeiten (siehe Abb.12). Befinden sich zwei verschieden Atomspezies auf der Oberfläche, so sind die Rückstreusignal aufgrund des unterschiedlichen Energieverlustes bei dem Zentralstoß (siehe Gl.2) zeitlich voneinander getrennt (siehe hierzu auch Kap.6.1 Abb.22).

Das Signal der an Cu Atomen 'quasi einfach' gestreuten Teilchen in Abhängigkeit des Einfallswinkels ψ_{in} erhält man indem man die der Flugzeit (hier $t_f \approx 4.8$ μs) entsprechenden Kanäle in den Flugzeitspektren auswählt. Bildlich gesprochen, schneidet man die in Abb.11 dargestellten Flugzeitspektren bei einer Flugzeit von 4.8 μs durch. Die hierbei erhaltene 180°NICISS Kurve zeigt die Intensität der 'quasi einfach' gestreuten Teilchen in Abhängigkeit des Einfallswinkels ψ_{in} und ist in Abb.13 dargestellt. Mit Hilfe dieser Intensitätsverteilungen ist man nun in der Lage, die Position der Atome der obersten Lagen im 'Real' Raum zu bestimmen. Man erkennt deutlich, daß die Intensität der rückgestreuten Teilchen für Einfallswinkel $\psi_{in} < 10°$ Null ist. Wie bereits in Kap.4.1 erläutert liegt der Grund hierfür darin, daß bei diesen Einfallswinkeln jedes Atom innerhalb des Schattenkegels seines Vorgängers liegt (siehe Abb.7a). Somit können keine Atome zentral getroffen werden, d.h. es finden keine Stoßprozesse mit Stoßparameter b $\cong$ 0 Å statt. Eine Rückstreuung in den Detektor ist demnach nicht möglich. Lediglich an Oberflächendefekten

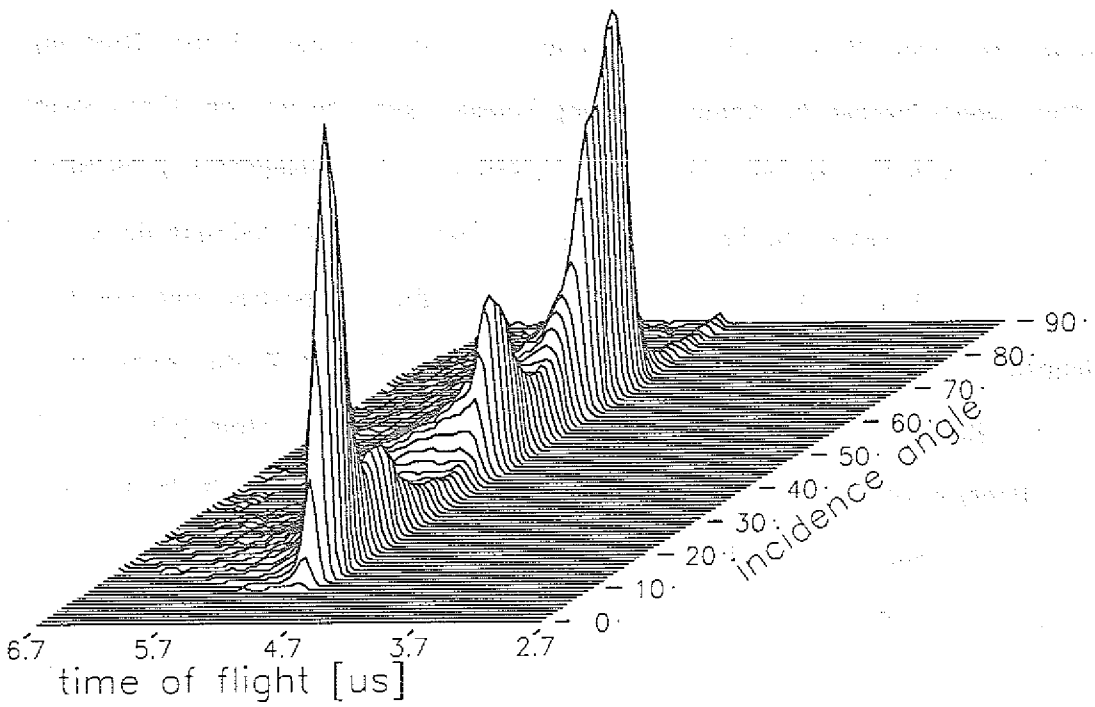


Abb.12 Vollständiger Satz von Flugzeitspektren (1.5 keV He --> Cu(110)-(1x1); die Streuebene ist parallel zum [001] Azimuth der Oberfläche)

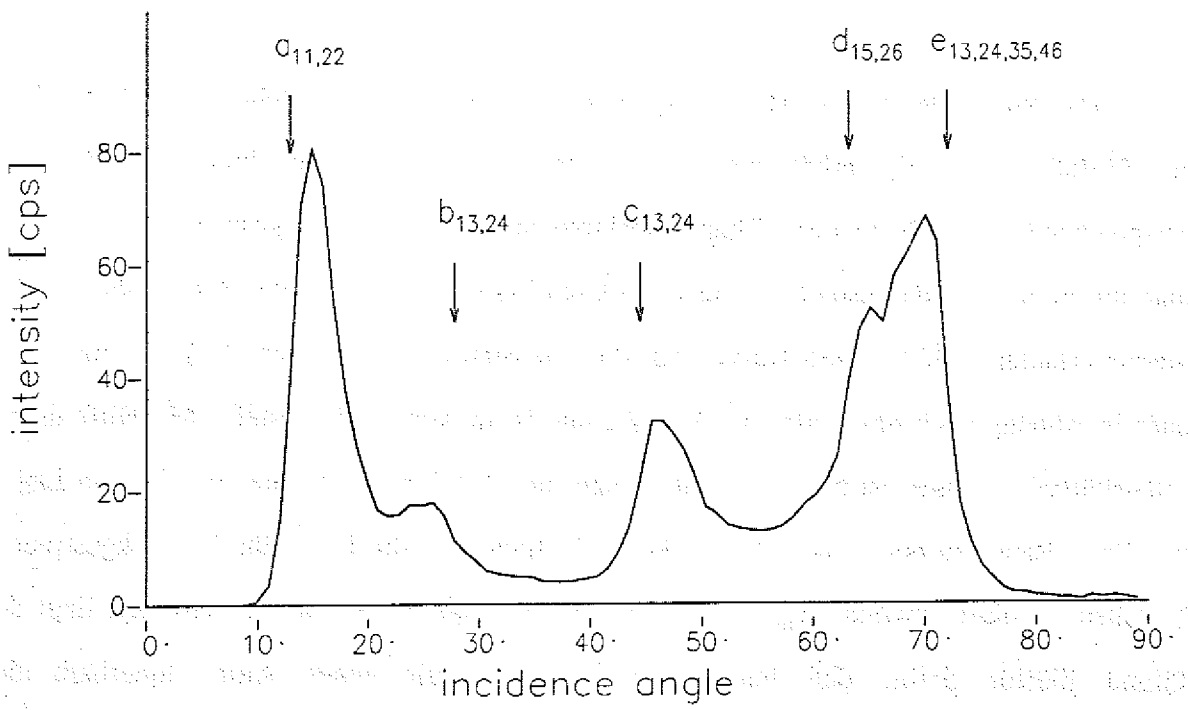


Abb.13 Schnitt der in Abb.12 dargestellten Flugzeitspektren entlang der für die 'quasi einfach' gestreuten He Atome charakteristischen Flugzeit von ≈ 4.8 μs. Zur Position und Notation der Peaks siehe Kap.5 und 6.

oder Stufen, deren Atome nicht mehr innerhalb des Schattenkegels liegen, können Rückstreuungen stattfinden. Die Intensität der rückgestreuten Teilchen bei kleinen Einfallswinkeln ist daher ein Maß für den Ordnungsgrad[72]. Erhöht man den Einfallswinkel ψ_{in} so weit, daß der Schattenkegelrand (s.Kap.4.2) das benachbarte Atom zentral (b = 0 Å) trifft (siehe Abb.7b), so führt dies zu einem steilen Intensitätsanstieg der rückgestreuten Teilchen (s.Abb.13 ψ_c=13°, sowie Abb.8). Die Einfallswinkel, bei denen dieser Fokussierungseffekt auftritt, werden auch 'kritische Einfallswinkel' (ψ_c) genannt. Aufgrund der thermischen Schwingungen der Atome variiert der Abstand der Atome um den Gleichgewichtsabstand[63][73], wodurch der theoretisch - abgesehen von der instrumentellen Verbreiterung (Detektorwinkel und Strahldivergenz) - unendlich steile Intensitätsanstieg (s.Abb.8 unter Teil) der rückgestreuten Teilchen verbreitert wird. Wir definieren daher den Einfallswinkel, bei dem die halbe Peakhöhe erreicht wird, als kritischen Winkel ψ_c. Erhöht man den Einfallswinkel ψ_{in} weiter (s.Abb.7c), so nimmt die Intensität der rückgestreuten Teilchen wieder ab, da der Fokussierungseffekt nur am Rand des Schattenkegels auftritt (Abb.8). Die Überhöhung der Intensität rückgestreuter Teilchen tritt wieder auf, sobald man mit dem Schattenkegelrand das Zentrum des nächsten Atoms (i.a. aus tieferen Lagen) trifft. Einen Peak, zu dem nur Atome der äußeren Lagen beitragen, wird im folgenden als 'Oberflächenpeak' bezeichnet.

Der kritische Winkel ψ_c ist mit dem Abstand d der Atome durch folgende Beziehung verknüpft:

$$\sin \psi_c = \frac{r_c}{d} \qquad (7)$$

Dieser Zusammenhang ist graphisch in Abb.14 abgebildet und stellt eine einfache Prozedur zur graphischen Bestimmung der Verhältnisse dar. Die Größe r_c gibt den Radius des Schattenkegel in Höhe des zentralgetroffenen Atoms an (s.Abb.14) und ist gleich dem Radius des gestrichelten Kreises um das Atom, welches den Schattenkegel ausbildet. Durch Messen der kritischen Winkel ψ_c an einer bekannten Struktur kann man bei bekannten

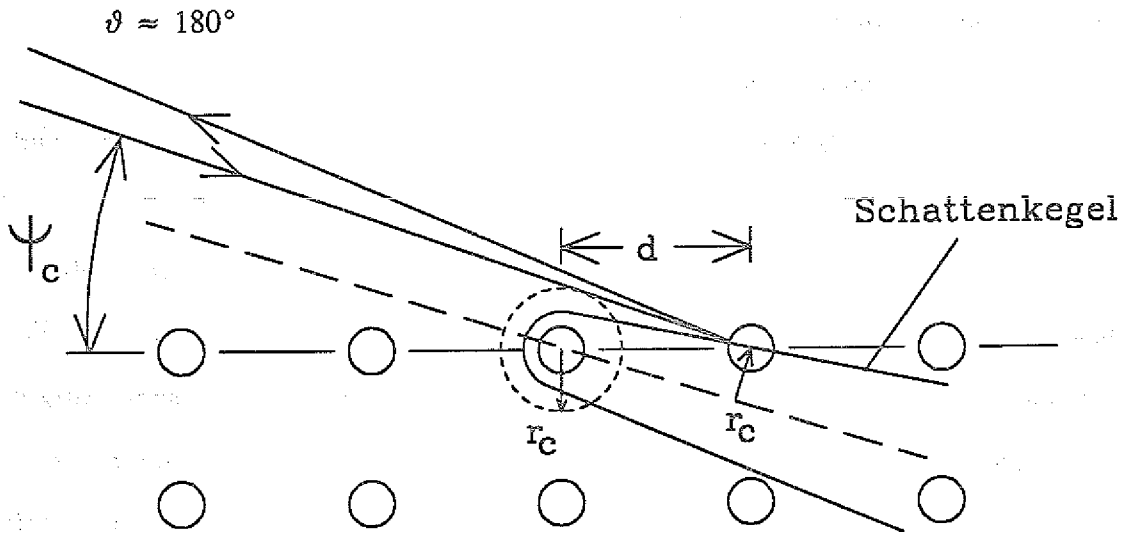


Abb.14 Schematische Darstellung der für die geometrische Auswertung benötigten Größen: ψ_c=kritischer Winkel; r_c=kritischer Radius; d=Abstand der Atome

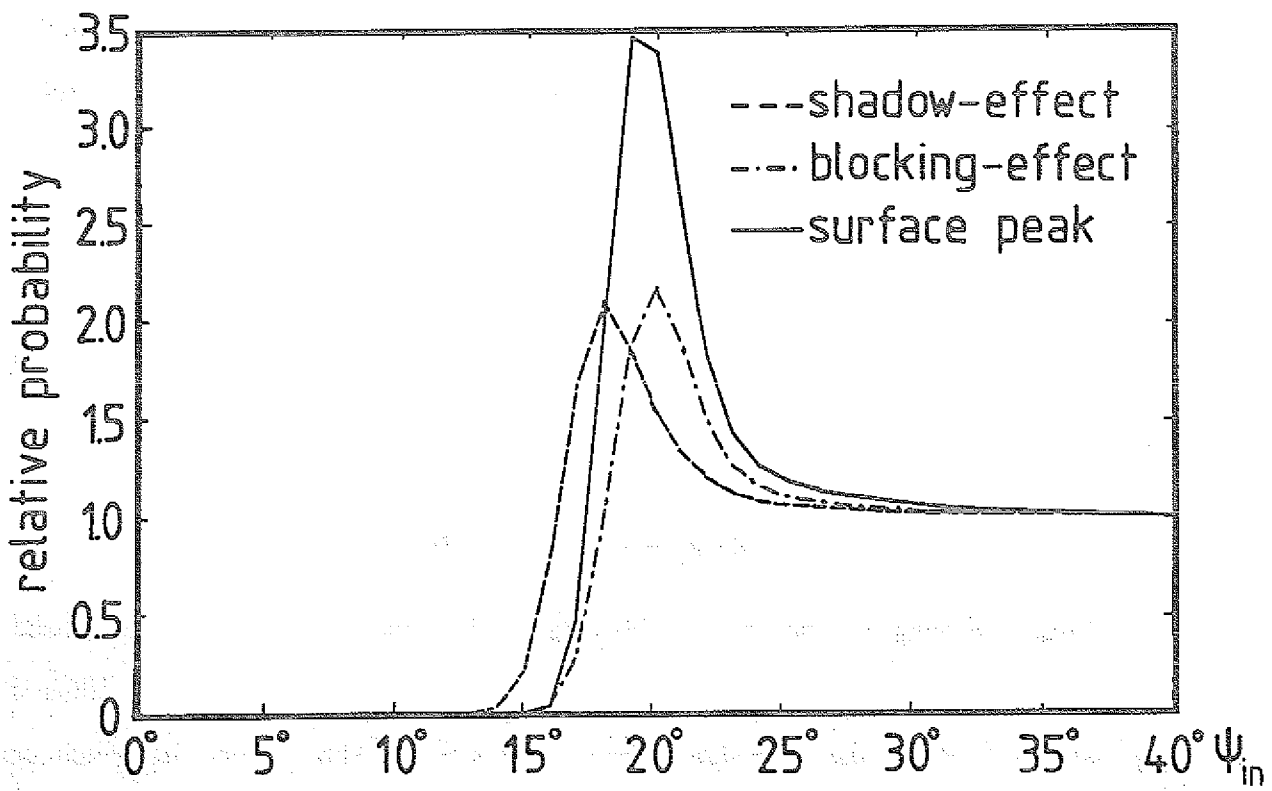


Abb.15 Zusammenwirken des Schatten- und Blocking-Effekt's im Falle des Oberflächenpeaks bei der 180°NICISS

Atomabständen d den Schattenkegel eichen[56]. Mit Hilfe des geeichten Schattenkegels ist man nun in der Lage, die Atomabstände d einer unbekannten Oberflächenstruktur auszumessen. Aufgrund der experimentellen Eichung des Schattenkegels ist die Bestimmung der Struktur unabhängig von theoretischen Modellen[56].

Anmerkung: Als Anstiegsflanke der einzelnen Peaks definieren wir die Flanke, die dadurch entsteht, daß ein Atom aus dem Schatten- bzw. Blockingkegel heraus tritt. Dies bedeutet, daß die Flanke, die bei kleineren Einfallswinkeln ψ_{in} als das Peakmaximum liegt, nicht zwangsweise die Anstiegsflanke ist. Betrachten wir Abb.16a, welche das Entstehen des Oberflächenpeaks a_{11} (Abb.13) erklärt. Erhöhen wir den Einfallswinkel ψ_{in} von Null an, so gehen wir aus dem Blockingkegel, der durch das linke Nachbaratom verursacht wird, heraus. In diesem Fall liegt die Anstiegsflanke bei kleineren Einfallswinkeln ψ_{in} als das Peakmaximum (s.Abb.13). Erhöhen wir nun den ψ_{in} weiter, so wandern wir auf der rechten Seite von Abb.16a bei $\psi_{in} \approx 170°$ in den Blockingkegel, der durch das Nachbaratom auf der rechten Seite verursacht wird, herein. In diesem Fall liegt die Anstiegsflanke bei höhern Einfallswinkeln ψ_{in} als das Peakmaximum.

Die oben erwähnte einfache Auswertungsmethode hat den Nachteil, daß man mit ihr nur Peaks erklären kann, die nicht durch den Blockingeffekt entstanden sind, und bei denen keine anderen (dritte) Atome am Rückstreuprozess beteiligt sind. Bei der 180°NICISS kommt es jedoch nach der Fokussierung durch den Schattenkegel auf dem Hinweg (in die Oberfläche) immer zu einer zweiten Fokussierung durch den Blockingkegel bei dem Rückweg (nach dem Zentralstoß; aus der Oberfläche heraus) wodurch diese graphisch Auswertungsmethode nicht mehr ohne weiteres angewandt werden kann. Aufgrund des Energieverlustes, den das Projektil bei dem Zentralstoß erfährt, wird die Position der Anstiegsflanke der Peaks - aus der man die Srukturinformationen erhält - im wesentlichen durch den Fokussierungseffekt des Blockingkegels bestimmt[50]. Die Anstiegsflanke des

(Oberflächen) Peaks ist daher bei 180°NICISS um $\approx$ 1° - 2° größer als bei NICISS Messungen mit kleineren Streuwinkeln (bei sonst gleichen Versuchsbedingungen). Das Zusammenwirken der Schatten- und Blocking- Effekte bei der 180°NICISS für den Oberflächenpeak ist in Abb.15 dargestellt. Bei Rückstreuung mit Winkeln kleiner als 180° führt nur der Schatteneffekt eine Intensitätsüberhöhung; d.h. der Oberflächenpeak entspricht der gestrichelten Linie in Abb.15. Die Kurve für den Blocking-Effekt ist in einem solchen Fall um den Winkel zwischen Detektorrichtung und einfallendem Ionenstrahl zu kleineren Einfallswinkeln ψ_{in} hin verschoben, wodurch keine weitere Intensitätsüberhöhung zustande kommt. Aufgrund des Energieverlustes der Projektile bei dem Zentralstoß, was zu einer Vergrößerung des Blockingkegels führt, ist die Kurve, die den Einfluß des Blocking-Effekt's bei der 180°NICISS darstellt (Strich-Punkt Linie in Abb.15) um 2° zu höheren Einfallswinkeln ψ_{in} hin verschoben. Die Kurve für den Oberflächenpeak ergibt sich durch Multiplikation der beiden Kurven.

Bei Rückstreuung aus tieferen Lagen oder von adsorbatbedeckten Oberflächen wird die Position der Anstiegsflanken der Peaks durch weitere Atome beeinflußt. Für die Auswertung der Spektren ist es daher sinnvoll, die Atompositionen mit Hilfe eines Computerprogramms zu bestimmen. Hierfür genügen in der Regel Simulationsrechnungen, bei denen man nur Streuprozesse in der Streuebene berücksichtigt (2 dimensional). Die Simulationsprogramme sind in Kapitel 5 beschrieben. Die zu berechnenden Projektiltrajektorien werden hierbei in zwei Teiltrajektorien unterteilt. Die erste Teiltrajektorie entspricht der Bahn vor dem Zentralstoß, die zweite der Bahn nach dem Zentralstoß. Zur Beschleunigung der Berechnungen wird als Startpunkt der Teiltrajektorien jedes Mal das Atom gewählt und die Trajektorien aus dem Kristall heraus berechnet (Zeitumkehr). Der einzige Unterschied für die beiden Teiltrajektorien liegt hierbei in der Anfangs-Energie des Projektils. Die erste Teiltrajektorie wird mit einer Anfangsenergie gerechnet, die der Primärenergie des Ionenstrahls entspricht, während die Anfangsenergie der zweite Teiltrajektorie um den Energieverlust vermindert ist, der durch den Zentralstoß verursacht wird. Man berechnet nun eine ganze Schar von Teilchentrajektorien, wobei man die Start-

Richtung der Teilchen in 0.1° (oder auch kleinern) Schritten erhöht. Hierbei erhält man einen "Fächer" (engl. FAN), der dem Simulationsprogramm seinen Namen gegeben hat. Solche Fächer sind für verschiedene Atome des Kristalls in Abb.16 dargestellt. Die Berechnungen sind für das Cu(110)-(1x1) System für die Streuebene parallel zur [001] Azimuth der Oberfläche durchgeführt worden (s.Abb13). Das Programm bestimmt nun die Austrittswinkel, bei denen eine Trajektorienfokussierung auftritt. Diese Winkel entsprechen bei richtiger Wahl von Kristallgeometrie und Wechselwirkungspotential den gemessenen kritischen Winkeln ψ_C. In Tabelle 1 sind die gemessenen und die mit dem FAN (2D) Programm berechneten Winkel aufgeführt. Wie man der Tabelle entnehmen kann, erhält man eine gute Übereinstimmung der gemessenen und gerechneten kritischen Winkel ψ_C bei einem Korrekturfaktor von C = 0.6.

Mit Hilfe der Spektren von sauberen Oberflächen mit bekannter Oberflächenstruktur kann man das Wechselwirkungspotential eichen, d.h. man bestimmt den Korrekturfaktor C für die Firsov'sche Abschirmlänge im Molière Potential. Für eine Eichung variiert man den Korrekturfaktor C, bis die berechneten kritischen Winkel mit den gemessenen übereinstimmen. Mit dem so bestimmten Wechselwirkungspotential kann man nun die Oberflächenstruktur einer unbekannten Fläche bestimmen. Dazu werden die Atompositionen des Kristalls für das Simulationsprogramm solange verändert, bis alle gemessenen kritischen Winkel erklärt werden können.

Peak	kritische Winkel ψ_c gemessen (s.Abb....)	Berechnete kritische Winkel mit Hilfe des 'FAN' Simulationsprogramms (2D Berechnung) für verschiedene Korrekturfaktoren für die Abschirmlänge des Wechselwirkungspotentials.		
		C=0.5	C=0.6	C=0.7
$a_{11,22}$	13°	12°	13°	14°
$b_{13,24}$	28°	26°	27°	27°
$c_{13,24}$	45°	44°	46°	47°
$d_{15,26}$	63°	62°	63°	64°
$e_{13,24,35,46}$	73°	74°	73°	71°

Tabelle 1 Gemessene und berechnete kritische Winkel ψ_c (siehe hierzu auch Abb.16)

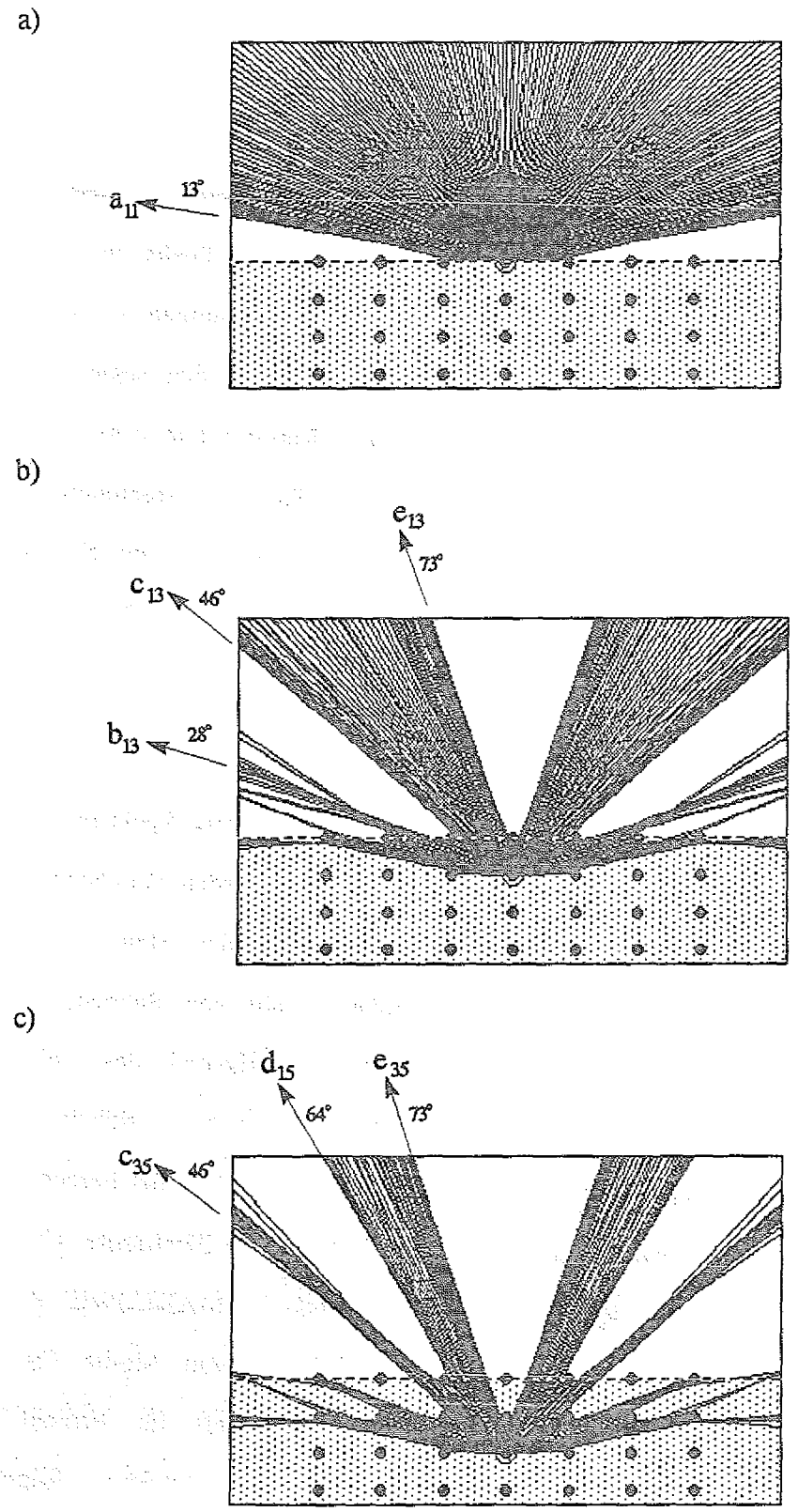


Abb.16 Bestimmung der kritschen Winkel mit Hilfe des 'FAN' (2D) Programms. Die Berechnung ist für den [001] Azimut der Cu(110)-(1x1) Oberfläche durchgeführt worden. Die entsprechende 180°NICISS Kurve ist in Abb.13 dargestellt. a) 1.Lage; b) 3.Lage c) 5.Lage

5. SIMULATIONSRECHNUNGEN ZUR 180° IONENRÜCKSTREUUNG

5.1 EINLEITUNG

Wie im vorherigen Kapitel bereits erwähnt, ist die Computersimulation niederenergetischer Ionenrückstreuung nützlich zur Erklärung der einzelnen Peaks in den gemessenen 180°NICISS Kurven. Mit Hilfe von einfachen Simulationsrechnungen, die sich nur auf Streuung in der entsprechenden Streuebene beschränken, lassen sich sogar die Positionen von Adsorbaten auf der Oberfläche bestimmen (siehe Kap.6.3 und 6.4). Zur quantitativen Berechnung der gemessenen Kurven sind jedoch Simulationsrechnungen erforderlich, bei denen auch Streuprozesse berücksichtigt werden, die außerhalb der Streuebene verlaufen. Das Ziel solcher quantitativen Berechnungen ist es, kleine Positionsveränderungen von Oberflächenatomen wie zum Beispiel Oberflächenrelaxationen zu bestimmen.

Eine Simulationsmethode, die sich besonders bei der Ion Scattering Spektroscopy (ISS; $\vartheta < 90°$) bewährt hat, ist die Monte Carlo Simulation. Hierbei werden Teilchenbahnen berechnet, die an zufällig gewählten Orten auf die Oberflächen treffen. Man benötigt hierbei jedoch aus Gründen der Statistik eine relative hohe Anzahl von Bahnen. Bei Ionenstreuung in Vorwärtsrichtung sind solche Berechnungen aufgrund des hohen Streuquerschnittes für Vorwärtsstreuung effizient durchzuführen. Der Streuquerschnitt für die Ionenrückstreuung ist hingegen erheblich geringer, sodaß hier die meisten der berechneten Bahnen für die Zählstatistik verloren gehen. Als Vertreter für 3D-Monte Carlo Simulationsprogramme sei hier das von Robinson et al.[/74/] entwickelte 'MARLOWE' Programm erwähnt. Eine Variante zur Reduzierung des Aufwandes von Monte Carlo Berechnungen besteht darin, Gebiete der Oberfläche als Eintrittsort für Projektile auszuschließen, bei denen unter keinen Umständen Rückstreuung in den Detektor erfolgen kann[/75//76/].

Ein weiteres Simulationsprogramm, die ursprünglich für Mittel-Energie-Ionenstreuexperimente entwickelt worden ist, ist das 'VEGAS' Programm[77//78]. Bei diesem Programm wird der Streuprozess in zwei Teile unterteilt. Im ersten wird die 'Treffer'-Wahrscheinlichkeit der einfallenden Ionen (hitting propability) für die einzelnen Atome berechnet. Im zweiten Teilschritt wird ein mögliches Blockieren (blocking) von Trajektorien auf dem Weg zum Detektor ('Rückweg') berechnet. Für eine Simulationsrechnung (mit einem Satz von Parametern (Kristall-, Projektiltyp, usw.) benötigt das Programm allerdings ca. 15 Stunden CPU-Zeit auf einem 'VAX' Computer[79].

Wie das 'MARLOWE' Programm, berechnet auch das 'Vegas' Programm Projektiltrajektorien in einem Kristall. Ein Ansatz ganz anderer Art ist von Daley und Williams et al. vorgeschlagen worden[80//81]. Hierbei werden ähnlich wie bei dem 'VEGAS' Programm 'Hitting-' und 'Blocking' Wahrscheinlichkeiten für den Hin- bzw. Rückweg der Projektile berechnet. Dies geschieht jedoch nicht über die Berechnung von Projektiltrajektorien, sondern analytisch, d.h. durch numerisches Lösen von Integralen. Die hierfür entwickelten Formeln basieren auf der Grundlage, daß man die Streuprozesse, die zu einem speziellen Peak führen, auf 2, maximal 3 Atome beschränken kann. Wie man jedoch anhand des 'FAN' Programms sieht, ist diese Annahme für quantitative Analysen nicht richtig.

Im folgenden Unterkapitel wird ein neues Konzept für ein Simulationsprogramm beschrieben, daß speziell zur Simulation von niederenergetischen Ionenrückstreuexperimenten (ICISS,i.e. 180°NICISS) entwickelt worden ist. Bevor im Detail auf das 'FAN' Programm eingegangen wird, werden zunächst die Gedanken, die dem 'FAN' Programm zugrunde liegen, erläutert.

5.2 DAS 'FAN' SIMULATIONSPROGRAMM

Das 'FAN' Simulationsprogramm berechnet, wie das 'MARLOWE'- und 'Vegas' Programm auch, Projektiltrajektorien in einem Kristallgitter. Aus dem im vorherigen Kapitel erwähnten Grund (zu geringer Streuquerschnitt für Rückstreuung) sind Monte Carlo Simulationen nicht geeignet für 180°NICISS Simulationsrechnungen. Um die Effizienz der bisher entwickelten Simulationsrechnungen zu verbessern, wurde ein neues Simulationsverfahren angewandt. Die 180°NICISS Kurven zeigen die Intensität der 180° rückgestreuten Projektile, die im wesentlichen einen Zentralstoß erfahren haben, in Abhängigkeit des Ioneneinfallswinkels ψ_{in}. Es ist daher sinnvoll, die zu berechnenden Projektilbahnen in zwei Teilstücke aufzuteilen. Das erste Teilstück beschreibt den Weg in den Kristall hinein bis zu dem Zentralstoß, das zweite Teilstück den Rückweg aus dem Kristall, nach dem Zentralstoß. Bei der 'FAN' Simulation werden beide Teiltrajektorien aus dem Kristall heraus gerechnet, wobei der Unterschied der beiden Bahnenstücke in der Energie der Projektile liegt. Auf dem Hinweg beträgt die Projektilenergie ungefähr die Primärenergie E_0 der Ionen. Während des Zentralstoßes verliert das Projektil den für die 180° Streuung charakteristischen Teil seiner Energie und verläßt ohne weiteren größeren Energieverlust auf dem zweiten Teilstück seiner Bahn den Kristall. Zur Berechnung der Intensität der rückgestreuten Projektile ist es nun wichtig zu wissen, wieviele der einfallenden Primärionen ein spezielles Atom innerhalb einer Einheitszelle zentral treffen. Genauer ausgedrückt ist man daran interessiert, wie groß der Anteil der Fläche einer Einheitszelle ist, bei deren Einschuß man das Atom (z.b. der ersten Lage) zentral trifft. Das Zentraltreffen heißt mathematisch gesehen genau einen Punkt zu treffen, der jedoch keine Ausdehnung besitzt. Daher definieren wir "180°" so, daß Rückstreuung in den Detektor erfolgt. Sei I_0 die Zahl von Ionen, die auf eine Einheitszelle trifft, so gilt für den Bruchteil der Projektile, die ein spezielles Atom (i) trifft:

$$I_i(\psi_{in}) = I_0(\psi_{in}) * \frac{\text{Einfallsfläche, bei der man das Atom i trifft}}{\text{Fläche der Einheitszelle}} \qquad (8)$$

Beide Intensitäten hängen von dem Einfallswinkel ψ_{in} ab. Der Zusammenhang zwischen der Primärintensität des Ionenstrahls I_0^{prim}, die im allgemeinen unabhängig vom Einfallswinkel ψ_{in} ist, und der Intensität von Ionen, die auf eine Einheitszelle trifft, ist gegeben durch:

$$I_0(\psi_{in}) = I_0^{prim} * \sin(\psi_{in}) \qquad (9)$$

Man muß hierbei jedoch noch berücksichtigen, daß die Anzahl der Einheitszellen, die von dem Primärstrahl getroffen werden, ebenfalls abhängig vom Einfallswinkel ψ_{in} ist und mit $\frac{1}{\sin(\psi_{in})}$ zunimmt.

Da schon kleine Abweichnungen (< 0.05 Å) vom Stoßparameter b = 0 Å, wie sie z.B. durch die thermische Schwingung der Atome verursacht werden, genügen um den Rückstreuwinkel erheblich zu verringern, kann man davon ausgehen, daß das Atom praktisch wie eine Punktquelle für Projektile wirkt. Im zweiten Teilschritt muß man nun berechnen, mit welcher Wahrscheinlichkeit $\sigma_i(\psi_{in})$ die rückgestreuten Projektile zum Detektor gelangen. Für die berechnete Intensitätsverteilung I_{calc} der rückgestreuten Teilchen gilt dann:

$$I_{calc}(\psi_{in}) \propto \sum_{i=0}^{N} I_i(\psi_{in}) * \sigma_i(\psi_{in}) \qquad (10)$$

Hierbei ist N die Anzahl von nicht identischen Atomen innerhalb einer Einheitszelle. Unter nicht identischen Atomen ist hier gemeint, verschiedene Konfiguration von Nachbarn (z.B. aus unterschiedlichen Lagen). Das Problem liegt nun darin, die beiden Größen $I_i(\psi_{in})$ und $\sigma_i(\psi_{in})$ zu berechnen. In beiden Fällen ist es notwendig, Projektiltrajektorien in einem Kristall zu berechnen. Im folgenden wird der Algorithmus, der im 'FAN' Programm angewandt wird, beschrieben.

Die Geschwindigkeit, mit der das Simulationsprogramm eine NICISS Kurve berechnen kann, hängt entscheidend von seiner Geschwindigkeit ab, Teilchenbahnen innerhalb eines Kristallgitters zu berechnen. Dies gilt ebenfalls für Simulationsprogramme vom 'MARLOWE' und 'VEGAS' Typ. Die Vorgehensweise bei der Berechnung von Teilchentrajektorien ist in dem Flußdiagramm in Abb.17 dargestellt. Als Eingabeparameter

der Unterroutine zur Berechnung einer Trajektorie benötigt man die Start-Position, -Richtung und -Energie des Projektils (Anmerkung: bei den 'FAN' Simulationsrechnungen ist die Startposition immer die Position eines Kristallatoms). In einer weiteren Unterroutine wird nun das Atom bestimmt, an dem das Projektil als nächstes gestreut wird. Im Falle des 'FAN' Programms wird der Kristall zu Beginn der Rechnungen derart aufgeteilt, daß zu jedem Atom zwei Unterkristalle bestimmt werden. Der erste Unterkristall enthält alle Atome, die innerhalb eines Radius r mit $0<r\leq R_1$ liegen, der zweite die Atome innerhalb der Kugelschale, für die gilt $R_1<r\leq R_2$. Zuerst wird nun der innere Unterkristall nach einem möglichen Stoßpartner durchsucht. Falls kein Stoßpartner gefunden wird, wird der zweite Unterkristall geprüft. Erst wenn auch dies erfolglos bleibt, wird der Rest der Kristallatome nach einem Stoßpartner durchsucht. Die Einteilung in Unterkristalle hat den Vorteil, daß man nicht jedesmal den gesamten Kristall nach einem möglichen Stoßpartner durchsuchen muß. Befindet sich schon in der ersten Unterschale ein Streupartner, braucht man nicht noch den zweiten Unterkristall oder gar den ganzen Rest des Kristalls zu durchsuchen, da das Projektil bereits an dem Atom gestreut wird, das sich in der ersten Schale befindet. Auf diese Art und Weise reduziert man die Suche nach Streupartnern bis zu 95% (je nach Größe von Kristall und Unterschalenradien), wodurch die Berechnungszeit erheblich verkürzt wird. Wird kein Atom gefunden, so ist ein Abbruchkriterium erfüllt und die Trajektorie beendet. Wird ein Atom gefunden, so wird der Stoßparameter b für den Streuprozeß bestimmt. Mit Hilfe des Stoßparameters und der Projektilenergie lassen sich nun Streuwinkel und Apsis bestimmen. Die Apsis gibt den Abstand des Schnittpunktes von der Einfalls- und Ausfallsasymptote vom Schnittpunkt der Einfallsasymptote mit dem Stoßparametervektor an (siehe Abb.6; Kap.4.1). Das 'FAN' Programm benutzt zur Bestimmung von Streuwinkel und Apsis zuvor berechnete Tabellen, die den Streuwinkel und die Apsis in Abhängigkeit von Projektilenergie und Stoßparameter enthalten. Die genauen Werte werden mit Hilfe einer Vierpunkteinterpolation bestimmt. Die Streuwinkel- und Apsis- Tabellen werden für jede Sorte von Atomen berechnet. Dies geschieht, wie die Unterteilung in Unterkristalle auch, vor Beginn der eigentlichen Berechnungen. Die

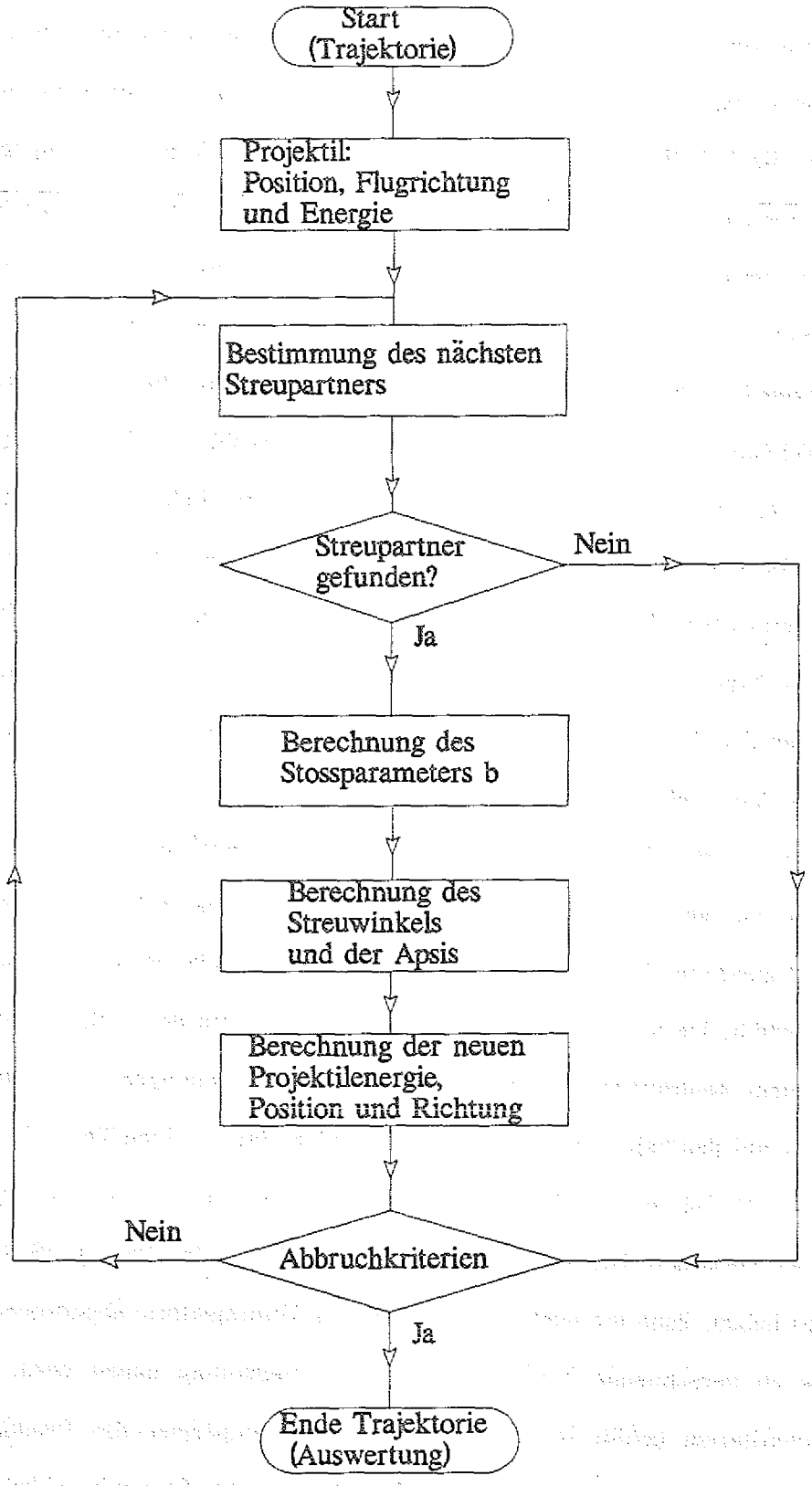


Abb.17 Flußdiagamm für die Trajektorien-Berechnungsroutine des 'FAN' Programms

Genauigkeit für die Bestimmung von Streuwinkel und Apsis mit Hilfe von Interpolationstabellen ist besser als 0.1% und erheblich schneller als eine exaktere Berechnung. Die Werte für die Tabellen werden mit Hilfe der von Biersack et al.[82] angegebenen 'magic formula' berechnet. Nachdem man den Streuwinkel und die Apsis für den Streuprozeß bestimmt hat, wird nun die neue Position, Richtung und Energie des Projektils bestimmt. Die neue Projektilenergie wird mit Hilfe der in Kap.4.1 angegebenen Formel mit Hilfe des Streuwinkels berechnet. Der nächste Punkt im Algorithmus, die Abbruchkritierien, ist von großer Wichtigkeit, da man bei einer geschickten Wahl die Berechnungszeit wiederum erheblich reduzieren kann. Ein Abbruchkriterium ist das Fehlen eines weiteren Streupartners, wie bereits oben angegeben. Da bei dem 'FAN' Programm nur Trajektorien aus dem Kristall heraus berechnet werden, kann die Trajektorienberechnung abgebrochen werden, sobald das Projektil anstatt aus dem Kristall heraus in den Kristall hinein fliegt, d.h sich das Vorzeichen der Geschwindigkeitskomponente in z-Richtung ändert. Eine nochmalige Änderung des Vorzeichens der z-Geschwindigkeitskomponente würde noch soviel Energie benötigen, daß der Energieverlust für das Projektil zu groß würde. Der Energieverlust des Projektils ist auch das dritte Abbruchkriterium. Wie schon erwähnt, werden die Projektiltrajektorien bei der 'FAN' Simulation in die Abschnitte vor und nach dem Zentralstoß unterteilt. Da in den NICISS Kurven die Intensitäten der Teilchen enthalten sind, die außer einem Zentralstoß nur noch einige Kleinwinkelstreuungen erlitten haben, dürfen die Projektile auf den beiden Teiltrajektorien nur noch einen kleinen Teil (25 - 100 eV, je nach Höhe der Primärenergie der Ionen) ihrer Energie, der mit der Energieakzeptanz des Detektors verknüpft ist, verlieren. Sobald die Projektile einen größeren Energieverlust erfahren haben, kann die weitere Simulation der Teiltrajektorie abgebrochen werden, da sie für die zu berechnende NICISS Kurve keine Bedeutung haben wird. Falls keines der Abbruchkriterien erfüllt ist, wird der nächste Streupartner des Projektils mit der neu berechneten Position, Flugrichtung und Energie gesucht. Dies wird solange wiederholt, bis ein Abbruchkriterium erfüllt ist. Für die weitere Auswertung sind nur die Projektilbahnen

von Interesse, die den Kristall an seiner Oberfläche verlassen und bei denen die Projektile weniger als den vorher festgesetzten, maximalen Energieverlust erfahren haben.

Für die Berechnung von $I_i(\psi_{in})$, also der Einfallsfläche, bei der das i-te Kristallatom zentral getroffen wird, wird die Startenergie des Projektils gleich der Primärenergie der Ionen gesetzt, und die Startposition entspricht den Koordinaten des i-ten Kristallatoms. In dem Programm wird nun die Startrichtung, d.h. ψ_{start} und ϕ_{start}, so variiert, daß die gesamte Treffläche für das i-te Atom berechnet wird. (Anmerkung: Dies ist einer der aufwendigsten und schwierigsten Programmteile.) Von den Teilchenbahnen, die zur Intensität der NICISS Kurve beitragen, werden der Austrittsort der Projektile und ihre Austrittswinkel (ψ_{out} und ϕ_{out}) abgespeichert. Im Falle der Eintrittsflächenberechnung ist $\psi_{in} = \psi_{out}$. In einem weiteren Programm werden die hier berechneten Daten derart ausgewertet, daß zu jedem Einfallswinkel ψ_{in} die Eintrittsfläche bestimmt wird, bei der das i-te Atom getroffen wird. Damit ist $I_i(\psi_{in})$ bestimmt. (Anmerkung: Zur Intensität der einfallenden Projektile tragen nur die azimuthalen Austrittsrichtungen bei, die innerhalb des Konus liegen, für den gilt $\phi_{out} = 0° \pm$ Strahldivergenz des Ionenstrahls ($\approx$ 0.5° - 1°, je nach Fokussierung des Strahls), bei gegebenen ψ_{out}.)

In Abb.18 sind die Flächen dargestellt, bei deren Einschuß man das Atom der ersten (a) bzw. zweiten (b) Lage zentral trifft. Bei diesen Bildern handelt es sich um eine Aufsicht auf die Oberfläche. Die Kreise stellen die Kristallatome dar. Die Radien der Kreise nehmen mit zunehmender Lagentiefe ab. Aufgrund der Schwarz/Weiß-Darstellung sind die dazu nötigen Einfallswinkel in diesen Bildern nicht dargestellt. Beide Atome tragen zur Intensität des Oberflächenpeaks bei. Man erkennt jedoch, daß die Einschußfläche, bei der das zweite Lageatom getroffen wird, erheblich größer ist als die für das erste Lageatom. Dies bedeutet, daß das zweite Lageatom stärker zur Intensität des Oberflächenpeaks beiträgt als das erste Lageatom. Diese Tatsache ist auch unter dem Begriff 'semi channeling' bekannt und bereits in den siebziger Jahren untersucht worden[/83//84/]. Der Einfluß des 'semi channeling' hängt von der gewählten Projektilsorte und Energie sowie der Streuebene ab. An dem hier

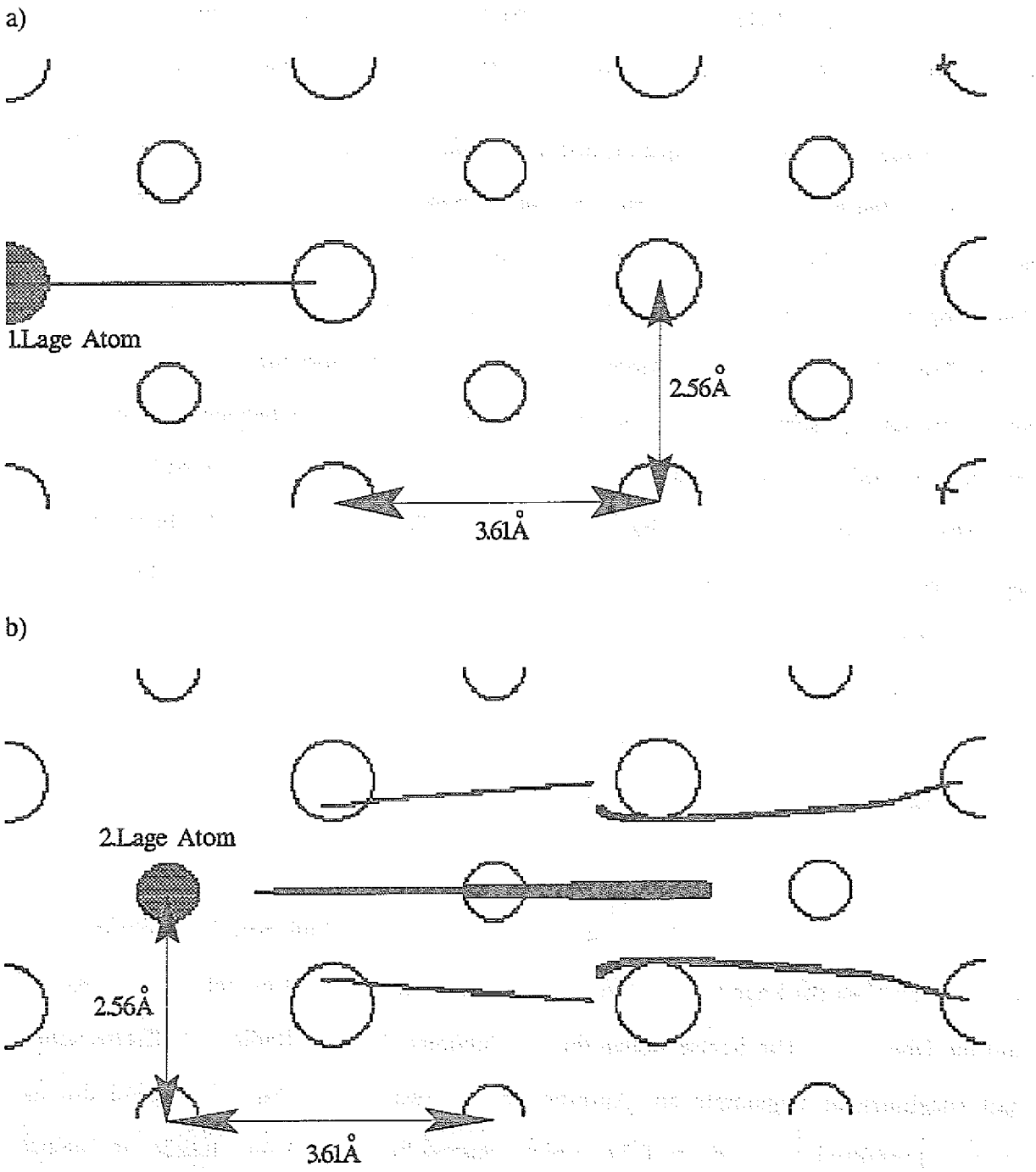


Abb. 18 Die schwarzen Flächen stellen die Gebiete auf der Oberfläche dar, bei denen man durch den Einschuß von Ionen das Kristallatom (grau unterlegt) treffen kann. Aufgrund der Schwarz/Weiß Darstellung ist der zum Treffen des Atoms notwendige Einfallswinkel nicht dargestellt. Man erkennt deutlich, daß die Fläche, bei der ein Atom der zweite Lage getroffen wird, erheblich größer ist. Im hier dargestellten Fall einer Cu(110)-(1x1) Oberfläche (Streuebene parallel zum [001] Azimuth der Oberfläche; Primärionen 1.5 keV He^+) ist die Fläche bei der ein Atom der zweiten Lage getroffen wird etwa 20 mal größer als die Fläche bei der man ein Atom der ersten Lage trifft. Hierbei muß man jedoch noch die Wahrscheinlichkeit berücksichtigen, daß die Teilchen wieder in den Detektor gelangen. Hinzu

kommt, daß der Effekt des 'semi channeling' durch die Vibration der Oberflächenatome stark veringert wird, sodaß effektiv die zweite Lage in dem hier vorligenden Fall etwa drei mal so stark zum Oberflächenpeak beiträgt als die erste Lage. (Vergleiche hierzu auch die Peakintensitäten der Oberflächenpeak des [001] Azimuths (Abb.28a) (semi channeling) mit dem des $[1\bar{1}2]$ Azimuths (Abb.27a) (kein semi channeling). Der semi channeling Effekt bei dem $[1\bar{1}0]$ Azimuth ist bei den in Kap.6.2.2 gewählten Versuchsbedingungen in etwa halb so groß wie für den [001] Azimuth).

gezeigten Beispiel wird ersichtlich, daß die von Daley und Williams vorgeschlagene analytische Methode, bei der der Beitrag der ersten und zweiten Lageatome gleich groß ist, für eine quantitative Analyse im allgemeinen nicht ausreichen kann. Man bedenke hierbei noch, daß die Komplexität der Streuvorgänge für Zentralstöße an Atomen von tieferen Lagen noch komplizierter ist und zwei- bzw. drei Teilchenmodelle eine zu starke Vereinfachungen darstellen, um quantitative Aussagen machen zu können.

Als nächstes muß nun der zweite Teil der Trajektorien berechnet werden. Bei diesem Teil berechnet man die Wahrscheinlichkeit mit der die rückgestreuten Teilchen in den Detektor gelangen. Während die erste Teiltrajektorie im wesentlichen durch den Schatteneffekt bestimmt wird, ist es auf dem Rückweg der Teilchen der Blockingeffekt (siehe Kap.4.2). Wie bereits erwähnt, wirkt ein Atom, das Projektile zurückstreut, praktisch wie eine Punktquelle. Die Energie der Teilchen nach dem Rückstreuprozeß ergibt sich aus der Primärenergie der Ionen abzüglich des Energieverlustes für die 180° Rückstreuung. Um nun die Wahrscheinlichkeit zu berechnen mit der die Teilchen in den Detektor gelangen, variiert man die Startausschußrichtung, jedoch diesmal in äquidistanten Schritten, sodaß man das Atom als isotrope Punktquelle behandelt. Für das Programm heißt dies, daß die Winkel ψ_{start} von 0° bis 90° und ϕ_{start} von 0° bis 180° in Schritten von 0.1° - 0.01° (je nach gewünschter Genauigkeit) verändert werden. Hätte man nur ein Atom, so würden die Teilchentrajektorien in allen Richtungen gleich häufig auftreten, und die Wahrscheinlichkeit in den Detektor zu gelangen, wäre unter jeder Richtung gleich groß. Aufgrund der Streuung an anderen Atomen verändert sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die einzelnen Ausschußrichtungen. Diese Veränderung gilt es zu berechnen. Dies geschieht dadurch, daß man die Trajektorien, die mit der entsprechenden Energie aus dem Kristall heraus kommen,

entsprechend den Ausschußrichtungen aufsummiert. Die Verteilung entspricht der Größe $\sigma_i(\psi_{in})$ und wird für alle unterschiedlichen Atome einer Einheitszelle berechnet. (Anmerkung: Zur Wahrscheinlichkeit, in den Detektor zu gelangen, tragen nur die azimuthalen Austrittsrichtungen bei, für die gilt $\phi_{out} = 0° \pm$ Öffnungswinkel des Detektors (hier $\pm$ 0.7°).)

Das gesamte gerechnete Spektrum $I_{calc}(\psi_{in})$ kann nun durch Multiplikation der beiden Größen $I_i(\psi_{in})$ und $\sigma_i(\psi_{in})$ und anschließender Summation über alle verschiedene Atome einer Einheitszelle bestimmt werden. Die thermischen Schwingungen der Atome führen zu einer Verbreiterung der gemessenen Peaks. In den Rechnungen wird dieser Verbreiterungseffekt durch Faltung der für jedes Atom berechneten Anteile ($I_i(\psi_{in})$ und $\sigma_i(\psi_{in})$) mit einer Gaußverteilung, deren Varianz temperaturabhängig gewählt wird, berücksichtigt. Je nach Experiment müssen für die Simulationsrechnungen verschiedene Größen angepaßt werden, wie z.B. maximal zulässiger Energieverlust für die Kleinwinkelstreuung, Größe der Radien für die Unterkristalle, Korrekturfaktor C der verwendeten Wechselwirkungspotentiale, Schrittgröße für die Variation der Ausschußwinkel. Apparative Größen, wie z.B. der Öffnungswinkel des Detektors und Ionenstrahldivergenz, werden natürlich ebenfalls bei den Simulationsrechnungen berücksichtigt. Die Berechnung von NICISS Kurven, deren Rückstreuwinkel kleiner als $\vartheta = 180°$ ist, werden in gleicher Weise durchgeführt, nur daß hier $\sigma_i(\psi_{in})$ durch $\sigma_i(\psi_{in}+\delta\vartheta)$ ersetzt wird. Der Winkel $\delta\vartheta$ entspricht hierbei der Differenz des Rückstreuwinkels zu 180°. (Beispiel: $\vartheta = 165°$ --> $\delta\vartheta = 180° - 165° = 15°$)

5.3 Ergebnisse der Simulationsrechnungen

Als Beispiel für die Anwendung des Simulationsprogramms werden hier die Ergebnisse für die Berechnung der 180°NICISS Kurve der sauberen Cu(110)-(1x1) Oberfläche mit der Streuebene parallel zum [001] Azimuth der Oberfläche diskutiert. Die 180°NICISS Kurve, gemessen mit He^+ Ionen mit einer Primärenergie von 1500 eV, ist bereits in

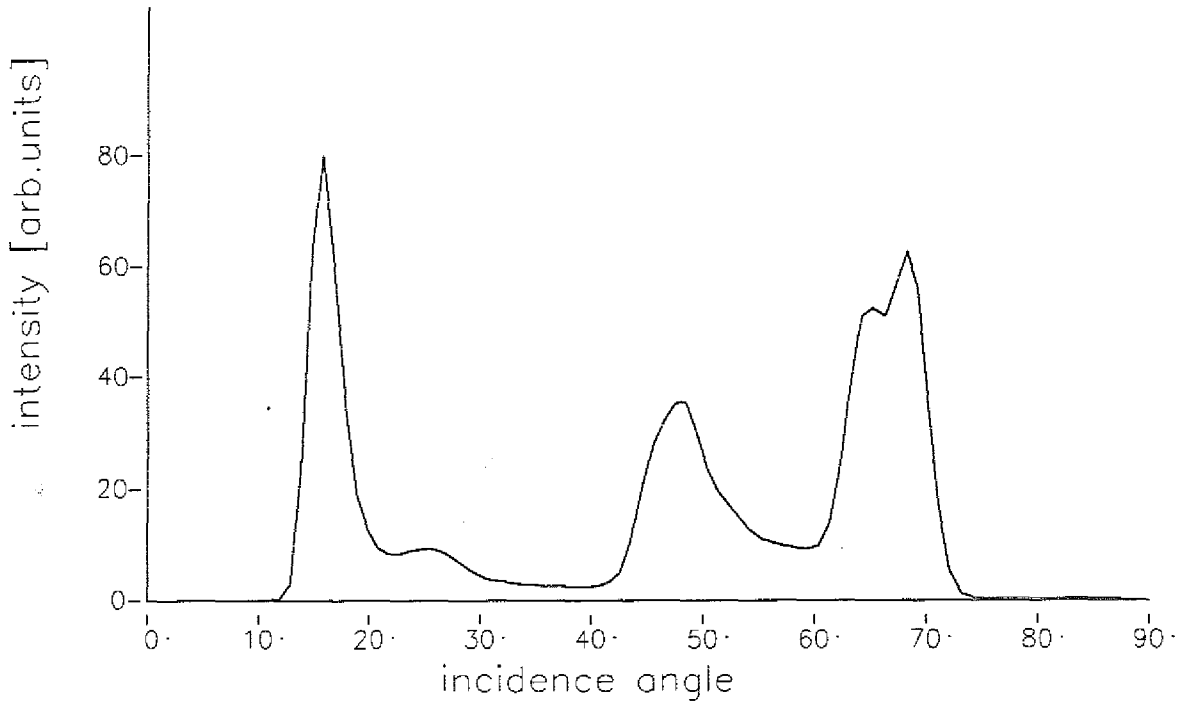


Abb.19 Berechnete NICISS Kurve für den relaxierten Cu(110)-(1x1) Kristall. Primär Ionen: 1.5 keV He^+. Die Steuebene ist parallel zur [001] Richtung der Oberfläche (3D FAN-Simulation).

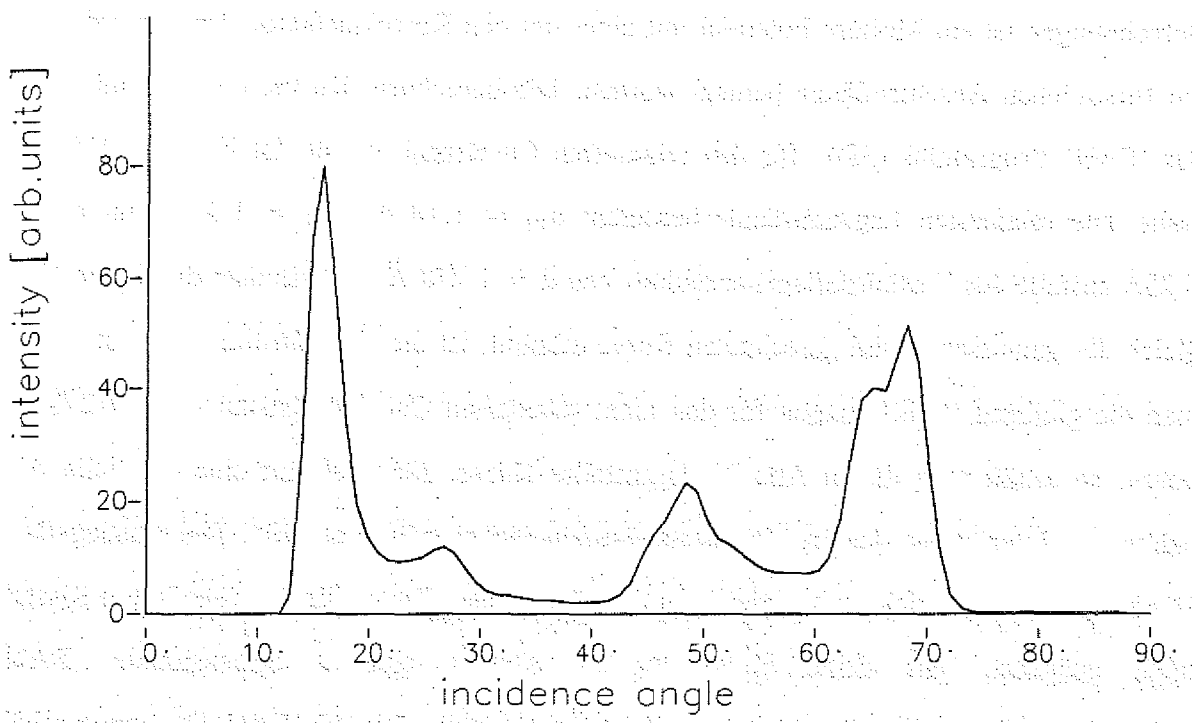


Abb.20 Wie Abb.19, jedoch ohne relaxierte Oberfläche.

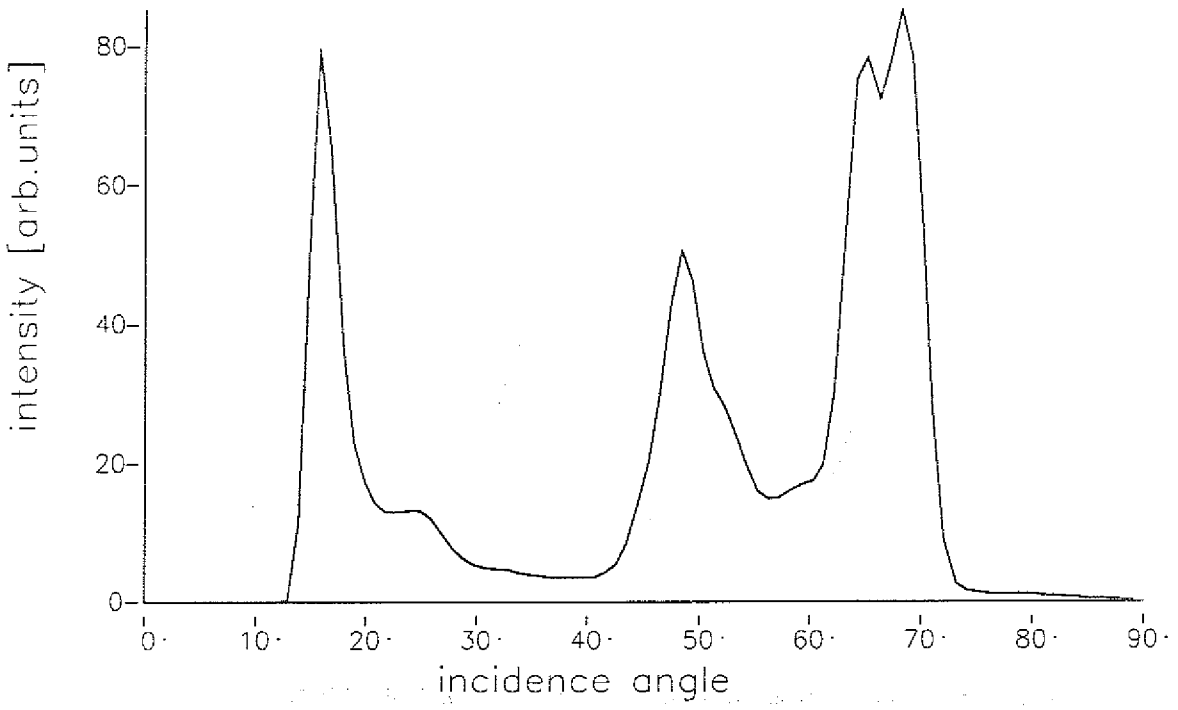


Abb.21 Wie Abb.19, jedoch wurden hier nur Trajektorien in der Streuebene berechnet. (2D FAN Simulation)

Abb.13 in Kap.4.4 dargestellt worden. Für alle in diesem Kapitel durchgeführten Berechnungen ist ein Molière Potential mit einer um den Korrekturfaktor von 0.6 reduzierten Firsov'chen Abschirmlänge benutzt worden. Die berechnete Kurve, die man mit Hilfe des 'FAN' Programms (3D) für den relaxierten Cu Kristall erhält, ist in Abb.19 dargestellt. Die relaxierten Lagenabstände betragen: d_{12} = 1.18 Å, d_{23} = 1.3 Å und d_{34} = 1.25Å anstelle des Festkörperlagenabstandes von d = 1.278 Å[85]. Wie man durch den Vergleich der gemessenen und gerechneten Kurve erkennt, ist die Übereinstimmung gut. Führt man die gleichen Berechnungen für den nicht relaxierten Cu(110) Kristall (d = 1.278 Å) durch, so erhält man die in Abb.20 dargestellte Kurve. Man erkennt eine deutliche Abnahme der Intensitäten der drei Peaks für Einfallswinkel größer als 40°. Die Anstiegsflanken hingegen haben sich im Vergleich zu der berechneten Kurve für den relaxierten Kristall nicht geändert. Als dritte Kurve ist in Abb.21 eine 2 dimensionale 'FAN' Simulationsrechnung für den relaxierten Kristall dargestellt. Die 2D 'FAN' Rechnung erhält man, indem man die Startrichtung der Projektile im 'FAN' Programm nur in ψ-Richtung

verändert und nicht wie bei den 3D Berechnungen ebenfalls in azimuthaler Richtung ϕ, sodaß nur Streuprozesse in der Streuebene berücksichtigt werden. Die Kurve aus den 2D 'FAN' Rechnungen zeigt qualitativ einen sehr ähnlichen Verlauf wie die der 3D Rechnungen, jedoch werden die Intensitäten der Peaks aus tieferen Lagen überbetont. Es bleibt noch zu bemerken, daß die gemessene Kurve im allgemeinen weniger steile Anstiegsflanken der Peaks aufweist als die gerechneten Kurven. Dies kann an experimentellen Gegebenheiten wie zum Beispiel Oberflächendefekten liegen, oder zum anderen an einer unzureichenden Berücksichtigung der thermischen Schwingungen der Gitteratome in den Simulationsrechnungen. Verbesserungen an dem 'FAN' Simulationsprogramm könnten dahingehend gemacht werden, daß man zum Beispiel lagenabhängige Vibrationsamplituden der Atome sowie korrelierte Schwingungen bei der Simulation berücksichtigt. Trotz allem lassen sich bereits jetzt mit Hilfe der Berechnungen von NICISS Kurven eine Bestimmung von Atompositionen durchführen, die besser als 0.1 Å sind. Ein weiterer sehr interessanter Aspekt dürfte die Untersuchung des Einflußes der Position von Adsorbaten auf die relativen Peakintensitäten der NICISS Kurven sein.

6. Experimente

6.1 BESTIMMUNG DER OBERSTEN ATOMLAGE EINES NiAl(111) MISCHKRISTALLS

Nickel-Aluminium-Legierungen finden wegen ihren Hochtemperatureigenschaften und ihrer sehr guten elektrischen Stromleitfähigkeit vielseitige technische Anwendung (z.B. Turbinenbau). Die Kristallgitterstruktur von NiAl ist vom bcc-Typ. Die (111) Schnittfläche ist eine sehr offene Oberfläche, und Nickel und Aluminium wechseln sich bei jeder Lage ab (Lagenabstand $\approx$ 1.7 Å). Die Festkörperoberfläche besteht also entweder aus Ni oder Al. Bei Untersuchung der NiAl(111) Oberfläche kommen die Vorteile der Flugzeitmessungen (TOF) voll zur Geltung. Man ist mit der TOF Methode in der Lage, bei einer Messung beide Signale (Ni und Al) auf einmal zu messen (s.hierzu auch Kap.3). Zur Untersuchung der Oberfläche wurden 2 keV He^+ Ionen verwendet. Ein vollständiger Satz von Flugzeitspektren ist in Abb.22 zu sehen. Die Streuebene ist parallel zur [110] Richtung der Oberfläche. Man erkennt deutlich die beiden Intensitätsverteilungen für verschiedene Flugzeiten bei t_f = 4.97 μs für Ni und t_f = 5.61 μs für Al. Bei früheren NICISS Messungen[86] erhielt man einen Oberflächenpeak sowohl für Nickel als auch für Aluminium. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Rückstreuquerschnitte wurde die Konzentration von Ni und Al in der 1.Lage zu jeweils 50% bestimmt. Das hieraus abgeleitete Oberflächenmodell besteht aus Gebieten (Domänen) mit Ni und Gebieten mit Al in der ersten Lage, die durch monoatomare Stufen voneinander getrennt sein müßten. Dieses Modell wurde ebenfalls aufgrund einer ausführlichen LEED Untersuchung der NiAl(111) Oberfläche[87] hergeleitet. Die untersuchten Oberflächen wurden durch Ionenzerstäubung mit Argon und anschließendem Heizen auf $\approx$ 1300 K gereinigt. Wie später festgestellt wurde, bleiben bei dieser Präparationsmethode jedoch Spuren von Sauerstoff auf der Oberfläche zurück.

Um die Stufenhöhenverteilung direkt sichtbar zu machen, wurde die NiAl Oberfläche von Niehus et al.[3] mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie untersucht. Ein

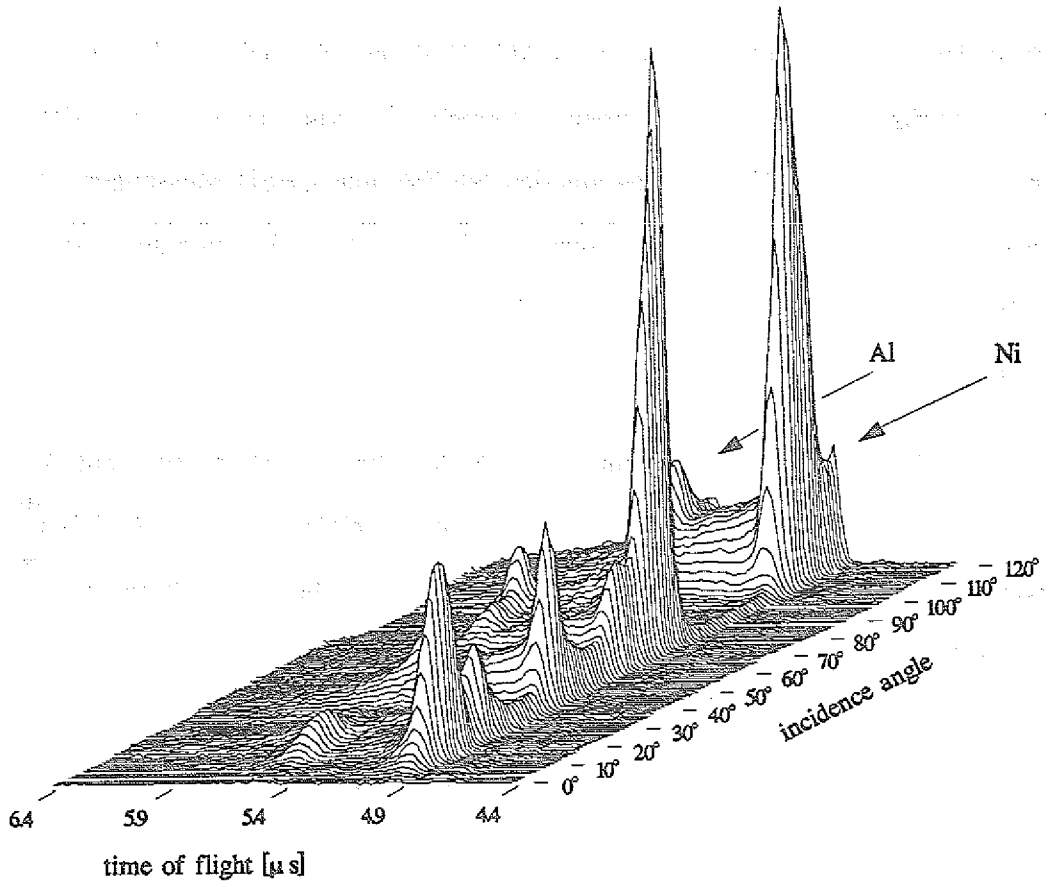


Abb.22 Vollständiger Satz von 180°NICISS Flugzeitspektren gemessen mit 2 keV He^+. Die Streuebene ist parallel zur [110] Richtung der Oberfläche. Die Flugzeiten für Rückstreuung an Ni und Al liegen jeweils bei 4.97 μs bzw. 5.61 μs.

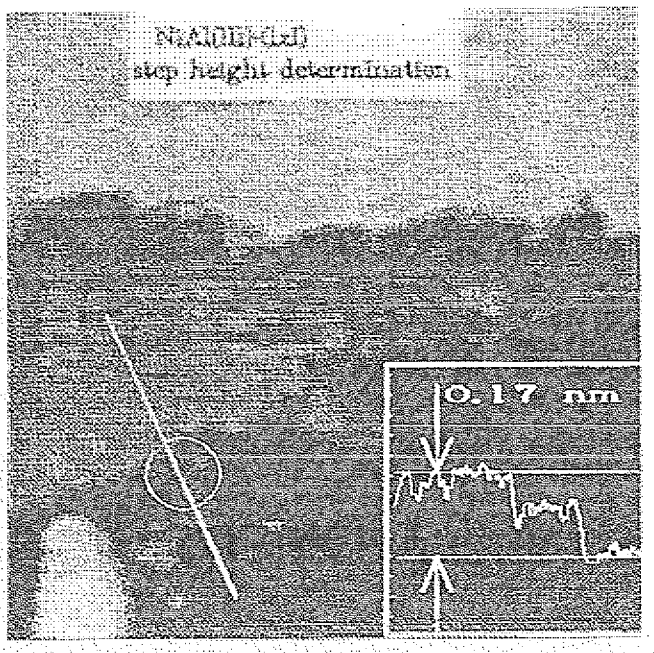


Abb.23 RTM-Bild der NiAl(111) Oberfläche. Die dargestellte Fläche beträgt 200 x 200 $Å^2$. Die gemessene Höhe der Doppelstufen beträgt 1.7 Å. (Aus Ref.[3])

Rastertunnelbild der NiAl(111) Oberfläche ist in Abb.23 dargestellt. Die mittlere gemessene Stufenhöhe beträgt 1.7 Å, d.h. es liegen Doppelstufen vor. Dies ist im klaren Wiederspruch zu den bisherigen Ergebnissen aus den NICISS und LEED Messungen. Auf den Terrassen sind zudem kleine dreieckige Inseln mit einer mittleren Kanntenlänge von ≈ 25 Å zu beobachten. Die Höhe der Inseln beträgt 0.8 Å, was einer monoatomaren Stufenhöhe entspricht.

Wird die Fläche bei der Reinigung nur bis 1300 K geheizt wird, so sind mit AES noch leichte Verunreinigungen von Sauerstoff festzustellen. Die 180°NICISS Untersuchungen der auf < 1300 K geheizten Fläche ergaben in Übereinstimmung mit den früheren NICISS Messungen[/86/], daß in der obersten Atomlage sowohl Ni als auch Al zu beobachten ist. Heizt man die NiAl(111) Fläche auf 1400 K so ist mit AES kein Sauerstoffrest mehr festzustellen. Die Ergebnisse der Untersuchung an einer sauerstoffreien Oberfläche mit Hilfe der 180°NICISS sind in Abb.24 dargestellt. Da bei diesen Untersuchungen die Frage geklärt werden sollte, wie die oberste Atomlage der NiAl(111) Oberfläche beschaffen ist, gilt das Hauptinteresse den Oberflächenpeaks, d.h. es sind nur die Intensitäten von Interesse, die man für $\psi_{in} < 25°$ erhält. Während man für die Ni Linie (Abb.24a) einen deutlichen Oberflächenpeak feststellen kann, fehlt dieser für die Al Linie (Abb.24b). Dies bedeutet, daß die auf über 1300 K erhitzte und daher sauerstoffreie Oberfläche in der ersten Atomlage nur Ni Atome besitzt, wodurch auch die in den RTM Bildern gefundene mittlere Stufenhöhe von 1.7 Å erklärt wird. Die in den RTM Bildern gefundenen Dreiecke sind vermutlich Al-Inseln, die aufgrund von Sauerstoffresten an die Oberfläche segregieren[/3//88//89/].

Wie am Beispiel der Untersuchungen der NiAl(111) Oberfläche deutlich wird, sind RTM und 180°NICISS keine konkurierenden Methoden, sondern sie ergänzen sich. Aufgrund der 180°NICISS Untersuchungen konnte der Wiederspruch zwischen den RTM Messungen auf der einen und den NICISS[/86/] und LEED[/87/] Messungen auf der anderen Seite geklärt werden. Bei den oben angeführten Experimenten werden ebenfalls die Vorteile

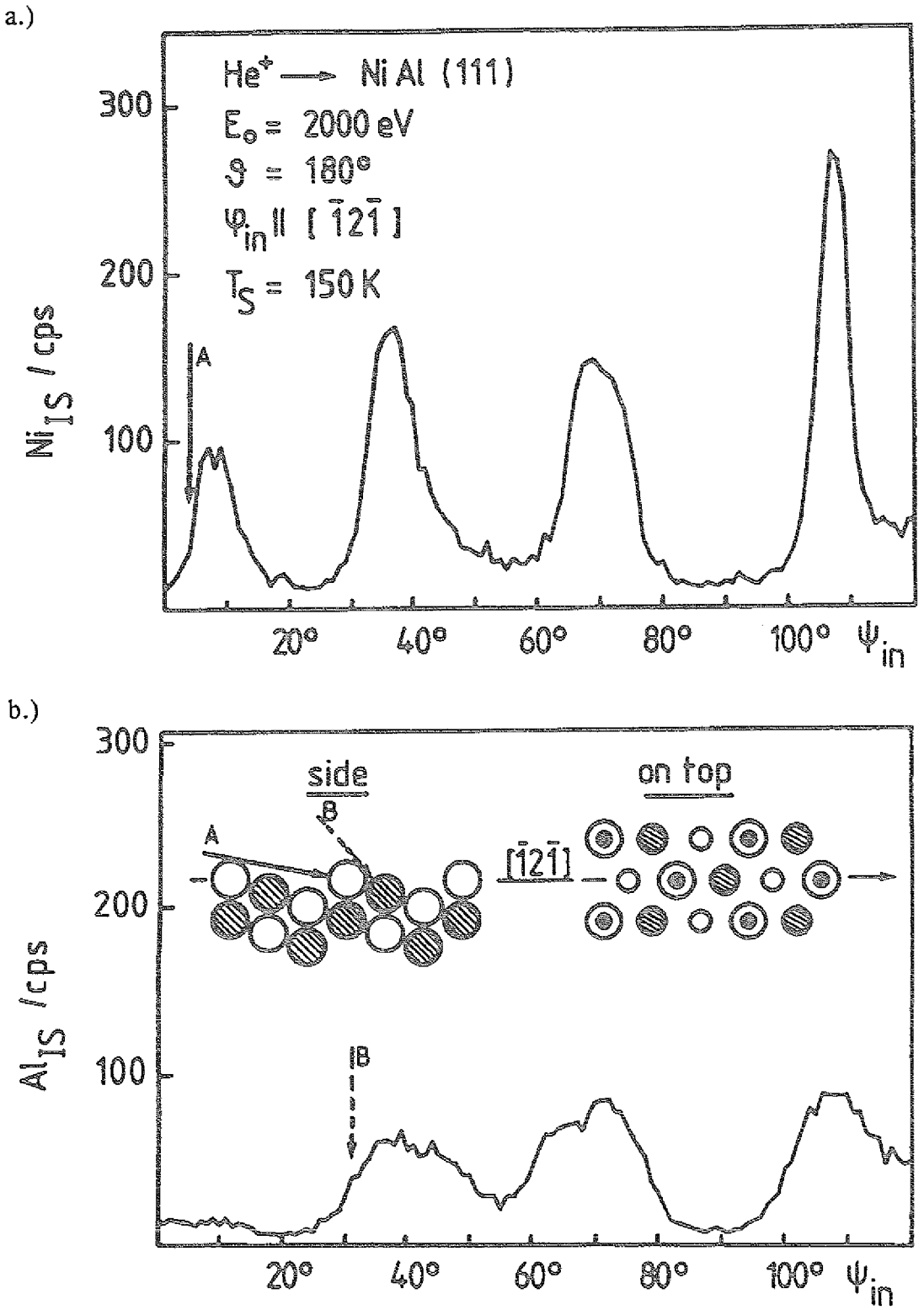


Abb.24 NICISS Kurven für He zurückgestreut an a.) Ni Atomen und b.) Al Atomen. Das Bild in Fig. b.) zeigt eine schematische Seiten- und Aufsicht auf die Streugeometrie. Die offenen Kreise stellen die Ni Atome dar, die schraffierten bzw. schwarz ausgefüllten die Al Atome. Während für die Ni Linie Rückstreuung aus der ersten Lage zu sehen ist (Peak A), erkennt man für Al erst einen Rückstreupeak für Rückstreuung aus der zweiten Lage (Peak B).

der Flugzeitmessungen deutlich. Im Falle von Mischkristallen (hier NiAl(111)) ist man in der Lage, bei einer Messung sowohl das Rückstreusignal von Ni als auch von Al aufzunehmen.

6.2 Wasserstoffinduzierte (1x2) Rekonstruktion der Cu(110) Oberfläche: Struktur und Kinetik der Aufhebung der Rekonstruktion

6.2.1 Einleitung

Die wasserstoffinduzierte Rekonstruktion der Cu(110) Oberfläche ist von Rieder und Stocker[/90/] mit niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) und mit Beugung thermischer He- und Ne-Atomen (TEAS; Thermal Energy Atom Scattering) untersucht worden. Bei ihren Untersuchungen fanden sie je nach Grad der Wasserstoffbedeckung zwei verschiedene (1x2) Strukturen. Die $(1x2)^*$-Struktur bei niedriger Wasserstoffbedeckung war nur mit LEED zu beobachten, während die Struktur mit der größeren Wasserstoffbedeckung sowohl mit TEAS als auch mit LEED ein (1x2) Beugungsbild zeigte. Aufgrund der unterschiedlichen Informationstiefen beider Methoden (≅ 10 Å für LEED und nur die oberste Atomlage für TEAS) kamen sie zu dem logischen aber nicht weniger überraschenden Ergebnis, daß es sich bei der $(1x2)^*$-Struktur um eine Rekonstruktion der zweiten Lage der Cu(110) Oberfläche handelt, die die erste Atomlage unbeinflußt läßt. Erst durch weitere Erhöhung der Wasserstoffbedeckung wurde die (1x2) Struktur auch für TEAS sichtbar.

In diesem Kapitel wird die Untersuchung der wasserstoffinduzierten (1x2) Phasen der Cu(110) Oberfläche mit LEED und 180°NICISS beschrieben. Wie bereits erwähnt, ist 180°NICISS eine Methode, mit der man die Positionen der Atome in den obersten Lagen im Ortsraum bestimmen kann. Über den gesamten Begasungsbereich wurde mit der 180°NICISS festgestellt, daß die H-induzierte (1x2) Struktur vom 'missing row' Typ ist, bei der jede zweite dichtgepackte <110> Reihe der ersten Lage fehlt. Die 'missing row' Struktur wird bereits bei H-Begasungen von nur 5% der Sättigungsbegasung sichtbar. Die Positionen der Atome in tieferen Lagen bleiben mit einer Meßgenauigkeit von ± 0.1 Å unbeeinflußt. Die (1x2) Rekonstruktion ist bei Zimmertemperatur instabil. Neben den Strukturuntersuchungen wurde ebenfalls die Kinetik der Aufhebung der (1x2) Rekonstruktion der Cu(110) Oberfläche im Temperaturbereich von 290 - 315 K untersucht.

Vor jeder Untersuchung wurde die Cu(110) Oberfläche durch dreißigminütiges Ionenzerstäuben mit Ne^+ (2 keV, 2.5 $\frac{\mu A}{cm^2}$) und anschließendem Ausheilen bei 700 - 800 K gereinigt, bis mit AES keine Verunreinigungen mehr festgestellt werden konnten. Danach war mit LEED ein (1x1) Beugungsbild mit scharfen Spots und niedriger Untergrundintensität zu beobachten. Ein solches Beugungsbild ist charakteristisch für die saubere Cu(110) Oberfläche. Da molekularer Wasserstoff auf der Cu(110) Oberfläche nicht haftet wurde die Begasung der Oberfläche mit atomarem Wasserstoff, der mit Hilfe eines Wolfram-Heizdrahtes, der in etwa 15 cm Entfernung vor der Probe glühte, durchgeführt. An dem Heizdraht wurde der molekulare Wasserstoff, der in die UHV-Kammer eingelassen wurde, dissoziert. Aufgrund der größeren Haftwahrscheinlichkeit von Wasserstoff bei tieferen Temperaturen wurde die Probentemperatur während der Begasungszeit auf 130 K gehalten/90/. Nachdem die Oberfläche auf ≅ 260 K erhitzt wurde, konnte man auf dem LEED-Schirm eine gut ausgebildete (1x2) Struktur, ebenfalls mit scharfen Spots, beobachten. Während den 180°NICISS Messungen zur Strukturuntersuchung wurde die Temperatur der Oberfläche auf 150 K gehalten, um die thermischen Schwingungen der Oberflächenatome, die in erheblichem Maße die Steilheit der Intensitätsanstiege in den NICISS Kurven reduzieren, zu minimieren.

Die 180°NICISS Kurven zur Strukturbestimmung der H induzierten (1x2) Rekonstruktion der Cu(110) Oberfläche sind an der voll ausgebildeten (1x2) Struktur, die bei einer Begasung von $6000 * 10^{-6}$ mbar sec erreicht wurde, durchgeführt worden. Um die Oberflächenkristallographie der ersten Lagen zu bestimmen, sind 180°NICISS Messungen in drei verschiedenen Streuebenen durchgeführt worden. Die Ebenen sind parallel zu den $[1\bar{1}0]$-, $[1\bar{1}2]$- und [001]-Richtungen der Oberfläche. Sowohl für die Messungen an der sauberen, wie auch an der rekonstruierten Oberfläche sind He^+ Ionen mit einer Primärenergie von 1.5 keV benutzt worden. Der Einfallswinkel wurde im Bereich von $\psi_{in} = 0° - 90°$ in 1° Schritten erhöht. Für einen vollständigen Satz von Flugzeitspektren (siehe Abb.11; Kap.4.4) benötigte man 25 Minuten. Die Messung wurde bei einem He^+ Ionenstrom < 50

$\frac{pA}{mm^2}$ durchgeführt, sodaß die Zerstörung der Oberfläche durch den Ionenbeschuß unter 0.01 ML lag (siehe Kap.3.1).

6.2.2 Struktur der H induzierten (1x2) Rekonstruktion der Cu(110) Oberfläche

Wie bereits in der Einleitung (Kap.6.2.1) erwähnt und im folgenden gezeigt wird, ist die Struktur der H induzierten Cu(110) Oberfläche vom 'missing row' Typ, wobei jede zweite dichtgepackte <110> Reihe der 1.Lage fehlt. Mit Hilfe dieses Modells können alle Peaks der von der rekonstruierten Oberfläche erhaltenen 180°NICISS Kurven erklärt werden. In Abb.25 sind die schematischen Aufsichten der sauberen (1x1) (a) und (1x2) rekonstruierten (b) (110) Oberfläche zu sehen. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ihr Einfluß auf die 180°NICISS Kurven ist wegen ihres geringen Streuquerschnittes unwesentlich. In den Abbildungen 26, 27 und 28 sind jeweils parallel die 180°NICISS Kurven der nicht rekonstruierten (a) und der rekonstruierten (b) Cu(110) Oberfläche, gemessen in den $[1\bar{1}0]$-, $[1\bar{1}2]$- und [001]-Azimuthen, dargestellt. Über den 180°NICISS Kurven ist eine schematische Seitenansicht der oberen Lagen der entsprechenden Azimuthe dargestellt. Wie bereits in Kap.4.4 erwähnt, genügt für eine qualitative Auswertung eine Berücksichtigung der Streuprozesse in den einzelnen Streuebenen. Die für die steilen Intensitätsanstiege verantwortliche Doppelfokussierung (Fokussierung durch das erste Atom auf das zweite und, nach dem Zentralstoß mit diesem, Fokussierung durch das erste Atom in den Detektor) und die damit verbunden Trajektorien sind schematisch durch die Doppelpfeile in den Bildern dargestellt. Die Doppelpfeile sind mit einem Buchstaben und Indizes gekennzeichnet. Die Indizes kennzeichnen die an dem Streuprozeß beteiligten Lagen. Die entsprechenden Pfeile in den 180°NICISS Kurven zeigen auf die mit Hilfe des 'FAN' (2D) Programms berechneten kritischen Winkel für die Intensitätsanstiege (i.a. halbe Höhe der Intensitätsanstiege). Die Bezeichnungen im Fall der rekonstruierten Oberfläche wurden zusätzlich mit einem 'r' versehen.

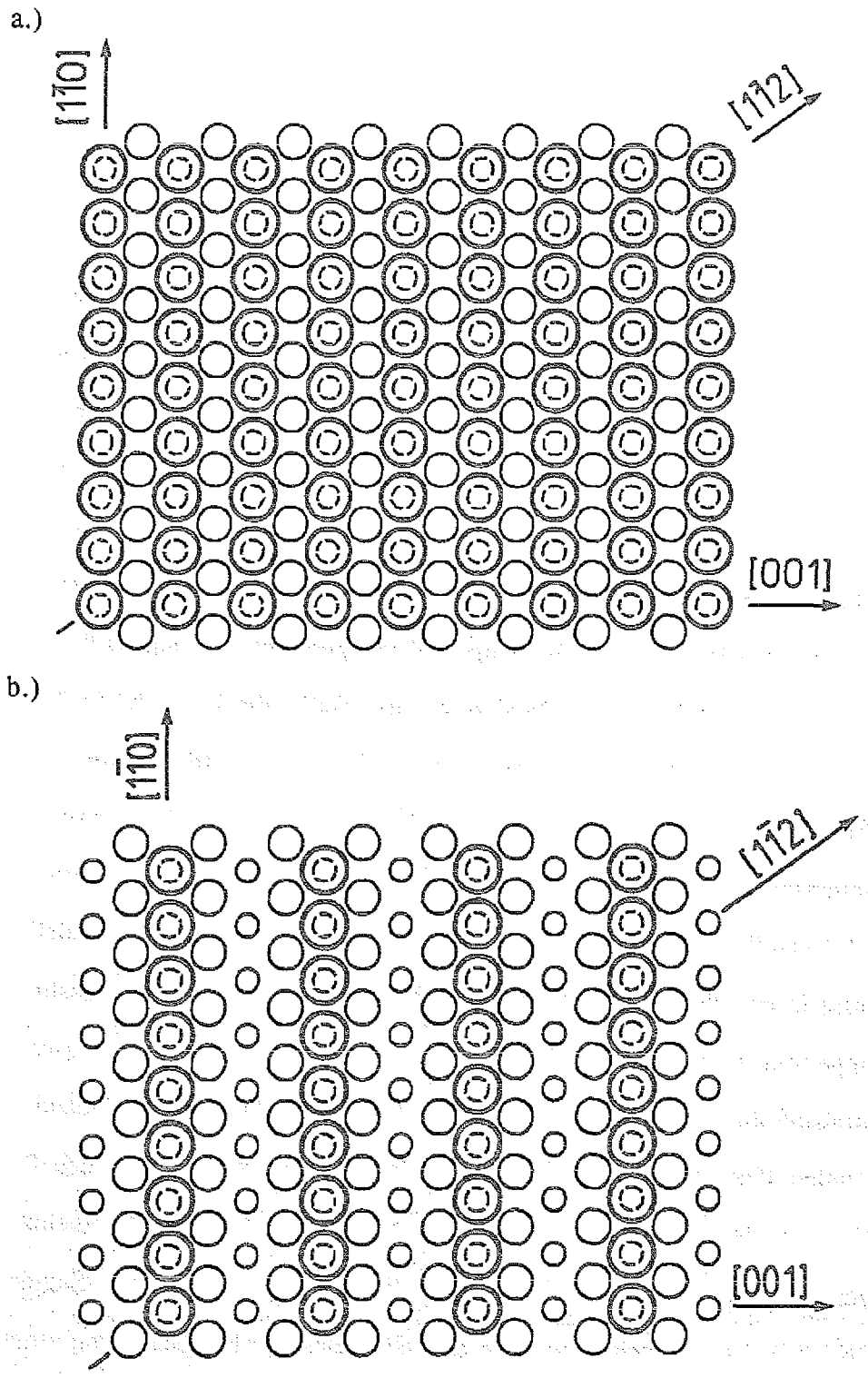
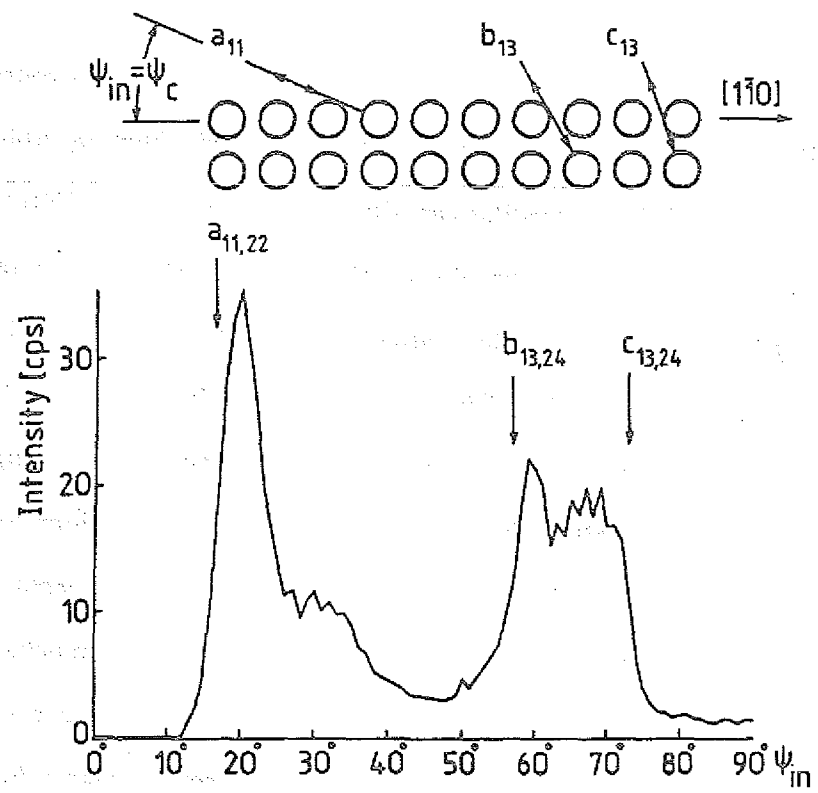


Abb.25 Aufsicht auf das Strukturmodell der nicht rekonstruierten (110) Oberfläche (a) und der nach dem 'missing row' Modell rekonstruierten (110) Oberfläche (b), bei der jede zweite dicht gepackte <110> Reihe der ersten Lage fehlt. Die Atome der ersten drei Lagen sind als Kreise dargestellt; Ihre Größe nimmt mit zunehmender Tiefe ab. Die Atome der dritten Lage, die durch Atome der ersten Lage verdeckt werden, sind als gestrichelte Kreise eingezeichnet.

6.2.2.1 Die $[1\bar{1}0]$ Streuebene

Betrachtet man die Streuebenen der nicht rekonstruierten und der rekonstruierten Oberfläche, die parallel zum $[1\bar{1}0]$-Azimuth verlaufen (siehe Aufsichten in Abb.25), so erwartet man in diesem Azimuth keine qualitativen Unterschiede in den 180°NICISS Kurven der beiden Flächen. Betrachten wir zuerst die in Abb.25a dargestellte nicht rekonstruierte Oberfläche. Hier gibt es zwei verschiedene Streuebenen, die parallel zum $[1\bar{1}0]$-Azimuth der Oberfläche verlaufen und zu 180° Rückstreuprozessen führen: die eine beinhaltet die dichtgepackten Reihen der 1.Lage und die andere die der 2.Lage (in den 'Trögen' zwischen den Reihen der ersten Lage). Abgesehen von der Relaxation der einzelnen Lagen sind die beiden Streuebenen jedoch identisch. Daher ist aus Gründen der Übersichtlichkeit in dem in Abb.26a dargestellten Schnitt entlang der Streuebenen nur die Streuebene dargestellt, die die Atome der ersten und dritten Lage enthält. Die andere Streuebene würde, mit Ausnahme der kleinen Unterschiede im Lagenabstand, gleich aussehen. Man müßte nur jeweils die Indizes 1 und 3 durch 2 und 4 ersetzen. Daher treten die drei 180° Rückstreuereignisse, die mit den Buchstaben a,b und c bezeichnet sind, in beiden Streuebenen auf und führen zu der entsprechenden 180°NICISS Kurve. Der kleine Unterschied in den Lagenabständen beinflußt nur die Peaks b und c und ist möglicherweise dafür verantwortlich, daß die Anstiegsflanken der Peaks b und c im Vergleich zum Anstieg des Oberflächenpeaks a, der nur durch Streuung an den äußeren Atomlagen entsteht, weniger steil sind. Betrachten wir nun die Aufsicht der rekonstruierten Fläche in Abb.25b, so stellen wir fest, daß hier zusätzlich noch ein dritter Typ von Streuebenen vorliegt. Er enthält als oberste Atomreihe die dichtgepackten Reihen der nun unbedeckten dritten Lage in den tiefen 'Trögen'. Diese ist jedoch ebenfalls identisch mit den beiden anderen Ebenen (die Indizierung jedoch 3 und 5). Daher erwarten wir, daß die 180°NICISS Kurven, gemessen entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung der sauberen und der 'missing row' rekonstuierten Oberfläche, sich im wesentlichen <u>nicht</u> unterscheiden. Dies ist genau das, was zu sehen ist, wenn man die beiden 180°NICISS Kurven, in Abb.26a und 26b vergleicht.

a)



b)

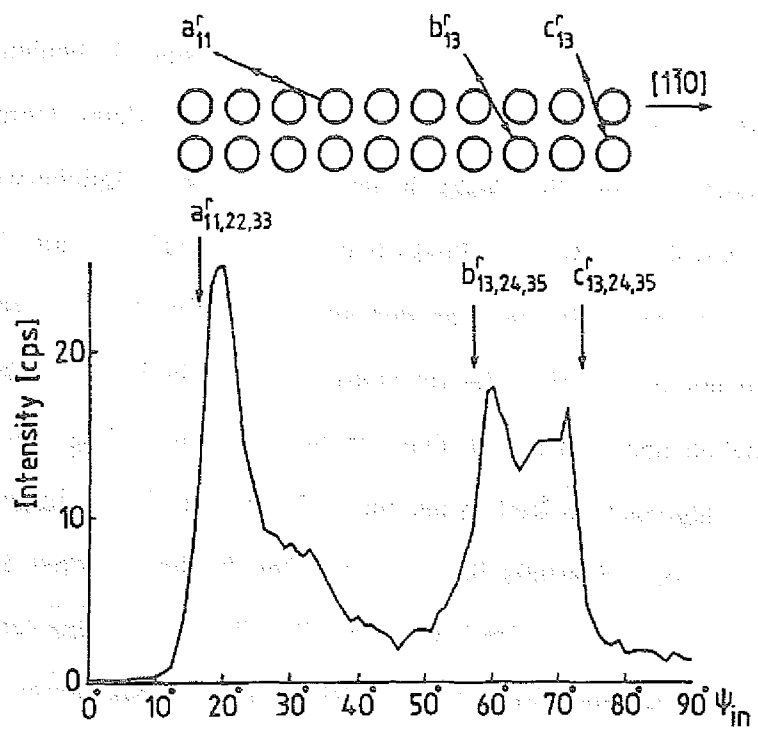


Abb.26 Intensität der an Cu 180° gestreuten He Atome als Funktion des Einfallswinkels ψ_{in}. Die Streuebene ist parallel zum [1$\bar{1}$0]-Azimuth der Oberfläche. Die Oberflächentemperatur betrug 150 K und die Meßzeit pro Einfallswinkel ψ_{in} 15 sec. a.) saubere Cu(110)-(1x1) Fläche; b.) H/Cu(110)-(1x2).

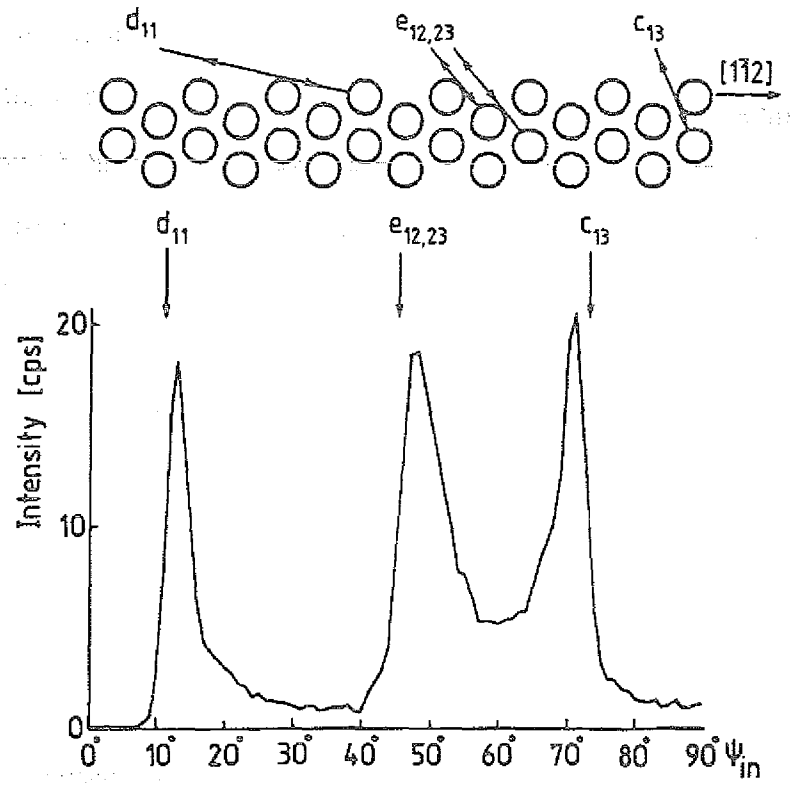
Man erkennt bei genauerer Betrachtung der beiden Kurven marginale Unterschiede, die jedoch eine plausible Erklärung haben: (1) Der 'a' Peak in Abb.26b ist um etwa 1° verbreitert. Wahrscheinlich wird dies durch Störungen der Wasserstoff-Adatome, die vermutlich in der Nähe der Trajektorie a_{33} in den Trögen positioniert sind [91], verursacht. Die Intensität der von der rekonstruierten Fläche zurückgestreuten Teilchen ist aufgrund von Unordnung der Oberfläche etwas geringer. Die Unordnung, die in der Regel bei rekonstruierten Oberflächen auftritt, ist ebenfalls in dem von Null verschiedenen Untergrund bei kleinen Einfallswinkeln ψ_{in} erkennbar, der in Abb.26b, aber nicht in Abb.26a zu sehen ist. Das ansonsten gleiche Aussehen der Kurven (relative Höhen der Peaks) spiegelt die Ähnlichkeit der Atomanordnungen in dieser Ebene wieder.

6.2.2.2 Die $[1\bar{1}2]$ Streuebene

Betrachtet man die in Abb.25 dargestellten Oberflächenmodelle der nicht rekonstruierten und rekonstruierten (110) Flächen, so erkennt man sofort, daß im Gegensatz zum $[1\bar{1}0]$ Azimuth für die Streuebene parallel zum $[1\bar{1}2]$ Azimuth erhebliche Unterschiede in den 180°NICISS Kurven zu erwarten sind. In den in Abb.27 über den Kurven dargestellten Schnitte entlang der Streuebene wird deutlich, daß die Streuebene im Fall der rekonstruierten Fläche, wegen des Fehlens jeder zweiten $<110>$ Reihe der ersten Lage, offener ist. Die Folge ist, daß mehr Atome aus tieferen Lagen für den He^+ Strahl sichtbar werden. Während bei der nicht rekonstruierten Fläche nur drei verschiedene '180° Rückstreuatompaare' mit Zentralstößen an tieferen Lagen ($n > 1$) auftreten, sind es bei der rekonstruierten Fläche sieben solche Atompaare, die zu der 180°NICISS Kurve beitragen. Sie führen zu vier verschiedenen Anstiegsflanken (c^r, e^r, g^r, und h^r in Abb.27b), anstatt nur zwei Anstiegsflanken in der nicht rekonstruierten Anordnung (c und e in Abb.27a).

Die auffälligste Folge des Fehlens jedes zweiten 1.Lageatoms in dem $[1\bar{1}2]$ Azimuth ist jedoch, daß sich der Abstand der 1.Lage Atome in den $<112>$ Reihen im Falle der

a)



b)

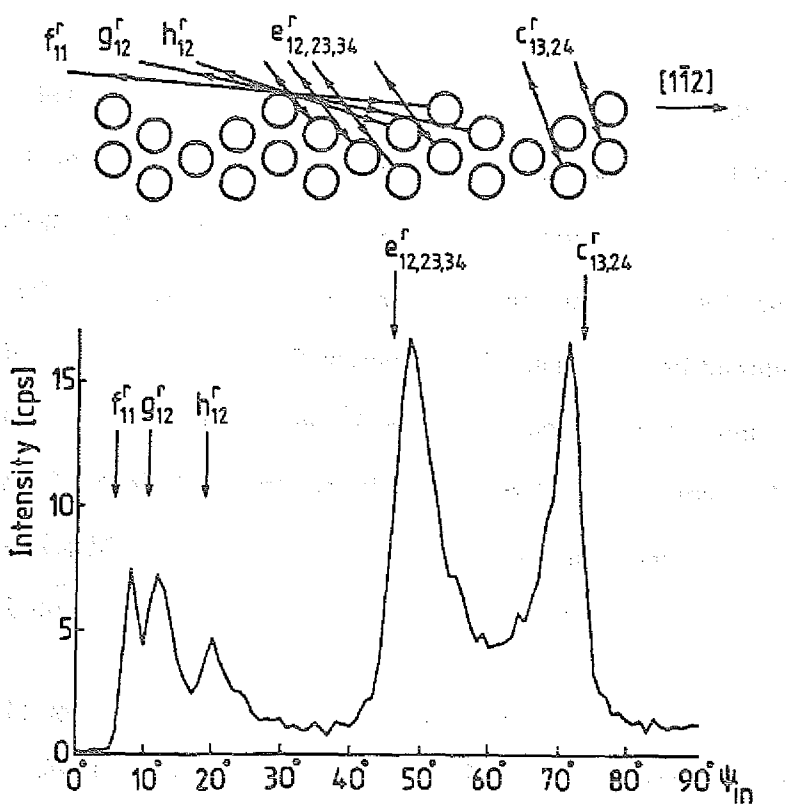


Abb.27 Wie Abb.26, jedoch ist hier die Streuebene parallel zum [1$\bar{1}$2] Azimuth.

'missing row' Rekonstruktion verdoppelt. Hieraus resultiert eine Verschiebung der Anstiegsflanke des Oberflächenpeaks zu kleineren Einfallswinkeln ψ_{in} hin, die in Abb.27 beobachtet werden kann: Die Anstiegsflanke d_{11} in Abb.27a ist bei $\psi_c=12°$, während sie bei der rekonstruierten Fläche f^r_{11} in Abb.27b bei $\psi_c=7°$ liegt. Hieraus folgt zweifellos, daß die 1.Atomlage rekonstruiert ist.

Die gute Übereinstimmung der erwarteten und beobachteten Kurvenverläufe in Abb.27 ist eine starke Bestätigung der 'missing row' Rekonstruktion. Keines der anderen Strukturmodelle wie 'pairing row', 'saw tooth' oder 'buckled row' kann die Kurven in Abb.27 erklären. Ein weiterer sehr wichtiger Punkt ist, daß die Position der Anstiegsflanken c und e in der 180°NICISS Kurve, die durch Rückstreuung aus der zweiten und dritten Lage herrühren, unbeeinflußt von der Rekonstruktion der Fläche bleiben (Anstiegsflanken c^r und e^r in Abb.27b). Dies zeigt deutlich, daß keine Rekonstruktion von tieferen Lagen auftritt. Zusammen mit der deutlichen Verschiebung des Oberflächenpeaks zeigt dies eindeutig, daß die mit LEED beobachtete (1x2) Struktur ein Ergebnis von Veränderungen der ersten Atomlage ist und nicht von Veränderungen tiefere Lagen mit unveränderter ersten Lage herrühren kann, wie von Rieder et al.[90] behauptet wurde.

Die relative Höhe der Peaks kann, durch einfaches Abzählen der Ereignisse, von denen sie verursacht werden, erklärt werden: Die Peaks c und e behalten ungefähr ihre relative Höhe, da ihre Anzahl von Ereignissen durch die Rekonstruktion unbeeiflußt bleiben. Im Gegensatz dazu ist der Oberflächenpeak f^r_{11} deutlich kleiner als der Oberflächenpeak d_{11}, da wegen der 'missing row' Rekonstruktion die Anzahl der Ereignisse, die zu diesem Peak führen, halbiert werden. Die beiden neuauftretenden Peaks g^r_{12} und h^r_{12} rühren von der gleichen Anzahl von Ereignissen her wie der Oberflächenpeak f^r_{11}. Die relative gesehene geringere Höhe des Peaks h^r_{12} ist möglicherweise durch die Anwesenheit von H Adatomen in den 'Trögen' verursacht.

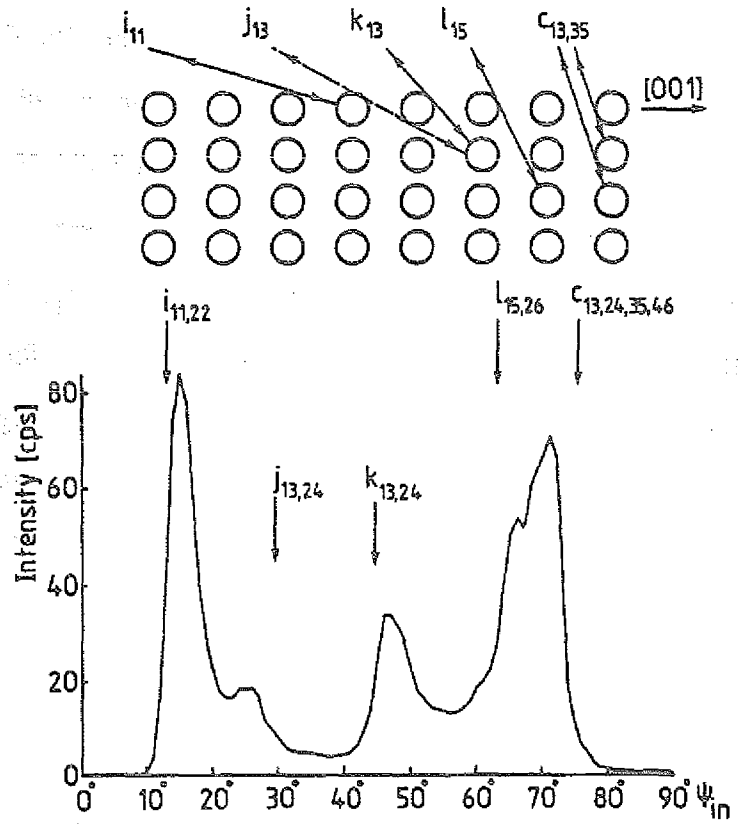
6.2.2.3 Die [001] Streuebene

Betrachtet man wieder die Aufsicht auf die nicht rekonstruierte Oberfläche in Abb.25a, so stellt man fest, daß man ähnlich wie im $[1\bar{1}0]$ Azimuth zwei verschiedene Streuebenen, die parallel zum [001] Azimuth sind, vorliegen hat: Die eine schneidet die Atome der ersten Lage und die andere die Atome der zweiten Lage. Die Anordnung der Cu Atome ist in beiden Ebenen identisch, jedoch ist nur eine von ihnen (jene, welche die 1,3,5,7... Lage enthält) über der 180°NICISS Kurve in Abb.28a dargestellt. Die andere Ebene, die nicht dargestellt ist, enthält Atome der 2, 4, 6, 8, ... Lagen. Im Gegensatz zum $[1\bar{1}0]$ Azimuth führt die 'missing row' Rekonstruktion zu zwei verschiedenen Anordnungen von Cu Atomen in den Streuebenen parallel zum [001] Azimuth: Die Anordnung der Atome bleibt in der Streuebene mit den Atomen der 2,4,6,8.. Lage unverändert und ist daher gleich der über der 180°NICISS Kurve in Abb.28a, während sich die andere Streuebene verändert. Letztere Streuebene, bei der jedes zweite Cu Atom der ersten Lage fehlt, ist über der 180°NICISS Kurve in Abb.28b dargestellt. Die 180°NICISS Kurve der rekonstruierten Fläche ist daher eine Überlagerung der aus den beiden verschiedenen Streuebenen resultierenden Rückstreukurven, wobei die eine identisch mit jener von der nicht rekonstruierten Fläche ist.

Von den Streuebenen der nicht rekonstruierten Fläche (siehe Abb.28a) werden im wesentlichen vier Anstiegsflanken (c,i,k,l) erwartet, die man auch deutlich in der 180°NICISS Kurve in Abb.28a sieht. Man erkennt eine weitere Anstiegsflanke ($j_{13,24}$), die man kaum aus dem einfachen Bild der Streuebene erwarten würde (gestrichelt). Das Erscheinen dieser Flanke ist möglicherweise auf Vielfachstreuung oder/und thermische Schwingungen der Cu Atome zurückzuführen, die zwischenzeitlich den Weg für die He Projektile (gestrichelte Trajektorie) öffnen.

Die 180°NICISS Kurve der rekonstruierten Fläche in Abb.28b enthält alle Anstiegsflanken, die man auch in der Kurve von Abb.28a sieht sowie zwei neue Flanken m und n, die aus Streuprozessen in der Hälfte der Streuebenen, die durch die Rekonstruktion

a)



b)

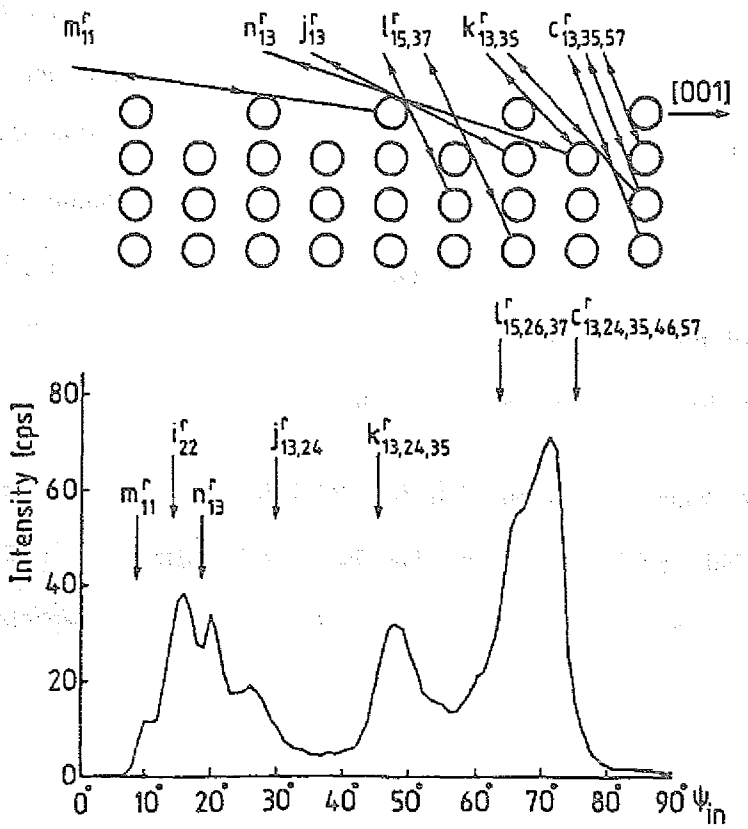


Abb.28 Wie Abb.26, jedoch ist hier die Streuebene parallel zum [001] Azimuth.

verändert wurden und über der Kurve von Abb.28b dargestellt ist, resultieren. Es ist erwähnenswert, daß die 180°NICISS Kurve in Abb.28b zwei verschiedene Oberflächenanstiegsflanken i^r, die der der nicht rekonstruierten Fläche entspricht, und m^r, die von der rekonstruierten Streuebene herrührt, enthält: i^r_{22} ist daher identisch mit $i_{11,22}$ in Abb.28a (die Intensität ist halbiert, da die rekonstruierte Fläche nur die halbe Anzahl von diesen Rückstreuanordnungen besitzt); die zweite Oberflächenanstiegsflanke m^r_{11} hat ihren Ursprung in der von der Rekonstruktion betroffenen Streuebene, die in Abb.28b zu sehen ist. Die entsprechende Intensität ist noch geringer als die von i^r_{22}, da hier aufgrund des Fehlens jedes zweiten 1.Lageatoms, die Anzahl der hierfür nötigen Rückstreuereignisse nochmals halbiert ist. Die beiden Oberflächenpeaks m^r_{11} und i^r_{22}, die man bei der rekonstruierten Fläche erhält, resultieren daher aus den beiden verschiedenen Gitterabständen in der ersten und zweiten Lage in [001] Richtung, der 7.2 Å für die erste Lage und 3.6 Å für die zweite Lage beträgt.

Etwas überraschend ist die Tatsache, daß der Peak $j^r_{13,24}$, der zu den relativ seltenen, aber im Falle der rekonstruierten Fläche dennoch erlaubten, Ereignissen gehört, nicht deutlich mehr Intensität aufweist als der Peak $j_{13,24}$, welcher für die statische nicht rekonstruierte Fläche 'verboten' ist. Dies mag ebenfalls wieder auf eine Störung der Trajektorie durch die H Adatome zurückzuführen zu sein. Spekulativ könnte man aus den auftretenden Störungen der verschiedenen Streuereignissen (a^r_{33} in Abb.26b, h^r_{12} in Abb.27b und j^r_{13} in Abb.28b) durch die H Atome schließen, daß diese in den 'Trögen' $\cong$ 1.3 Å über den unbedeckten Atomen der dritte Lage positioniert sind.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die 180°NICISS Kurven, die man in den drei Hauptazimuthen erhält, eindeutig zeigen, daß die H induzierte (1x2) Rekonstruktion der Cu(110) Oberfläche vom 'missing row' Typ ist. Jede zweite dichtgepackte <110> Reihe der ersten Lage fehlt, während man keine meßbare Rekonstruktion der tieferen Lagen findet.

6.2.3 Die H induzierte (1x2) Rekonstruktion der Cu(110) Oberfläche bei kleineren Begasungen

Wie bereits in Kap.6.2.1 erwähnt wurde, haben Rieder und Stocker[90] neben der (1x2) Rekonstruktion bei hohen H Bedeckungen, die wie im vorherigem Kapitel gezeigt werden konnte, vom 'missing row' Typ ist, ein zweite (1x2)* Rekonstruktion gefunden. Letztere zeigte im LEED Beugungsbild ein deutliche (1x2) Struktur, während man mit TEAS mit He und Ne nur ein (1x1) Beugungsbild sah. Hieraus schlossen sie, daß eine Rekonstruktion nur in tieferen Lagen auftritt und insbesondere, daß die erste Atomlage, für die TEAS empfindlich ist, bei niedriger H Bedeckung unbeeinflußt bleibt.

Um die Struktur der ersten Atomlage als Funktion der Wasserstoffbedeckung zu untersuchen, wurde das Verhalten des Oberflächenpeaks f^r_{11} bei $\psi_{in} = \psi_c = 7°$ in der 180°NICISS Kurve (Abb.27b), deren Streuebene parallel zum $[1\bar{1}2]$ Azimuth liegt, untersucht. Wie bereits im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, wird dieser Peak ausschließlich durch Streuung an den beiden Cu Atomen der ersten Lage verursacht, deren räumlicher Abstand genau dem doppelten Abstand entspricht, der im nicht rekonstruierten Fall vorliegt (siehe Abb.25b). Da im Fall der nicht rekonstruierten Fläche die Rückstreuintensität im $[1\bar{1}2]$ Azimuth für $\psi_{in} \leq 10°$ (siehe Abb.27a) Null ist, kann man annehmen, daß die Intensität des Oberflächenpeaks f^r_{11} proportional zu der Fläche ist, bei der jede zweite dichtgepackte <110> Reihe der ersten Lage fehlt. In Abb.29 ist die auf eins normierte Intensität des Oberflächenpeaks f^r_{11} in Abhängigkeit von der Begasungszeit mit Wasserstoff dargestellt. Jeder der dargestellten Meßpunkte wurde durch entsprechend langes Begasen der Oberfläche bei 130 K mit H Atomen mit anschließendem Heizen auf ≅ 260 K erhalten. Für die abschließende 180°NICISS Messungen wurde die Probe wieder auf 130 K abgekühlt.

Die in Abb.29 dargestellte Kurve zeigt eindeutig, daß die Rekonstruktion der ersten Lage kontinuierlich mit der Begasungszeit ansteigt und die Rekonstruktion bei ≅ 6000 * 10^{-6} mbar sec ihre Sättigung erreicht. Trotz intensiver Untersuchung des

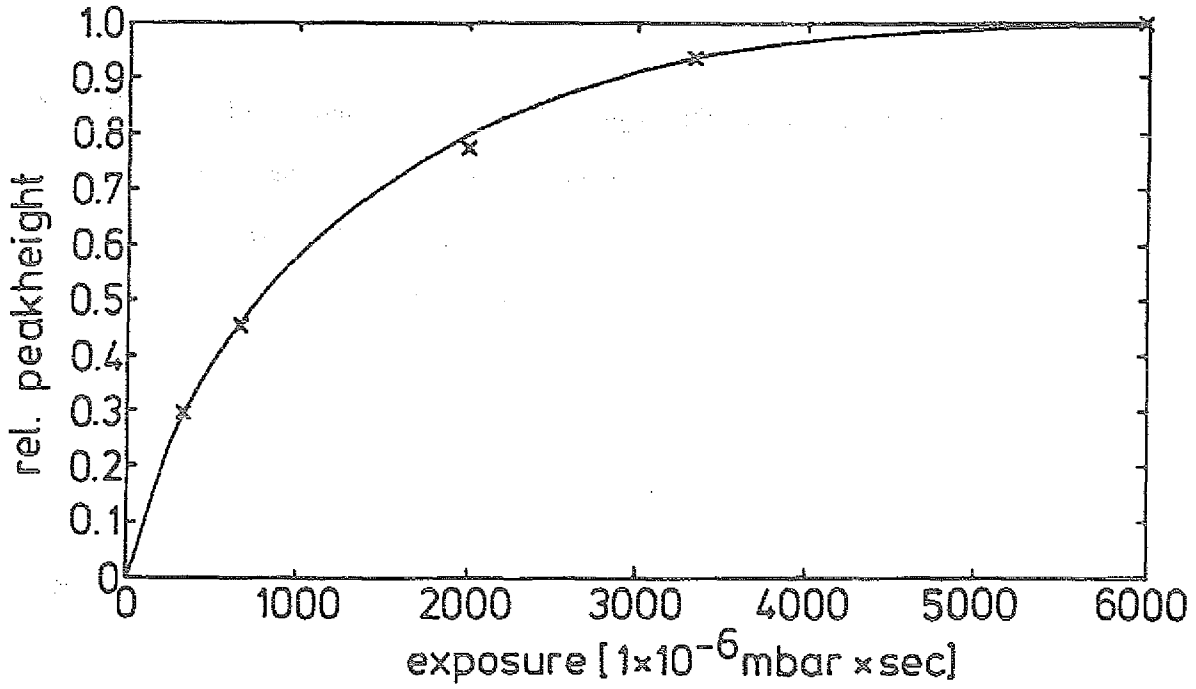


Abb.29 Intensität des 'Rekonstruktions' Peaks der ersten Cu Lage (Oberflächenpeak f^r_{11}, ψ_c = 7°; Abb.27b) als Funktion der Wasserstoffbegasung.

Begasungsbereichs, bei dem die (1x2)* Rekonstruktion auftreten sollte, wurde kein Hinweis für eine andere als die im letzten Kapitel gemessenen 'missing row' Rekonstruktion der ersten Lage gefunden. Abb.29 zeigt, daß mit Einsetzen der H Begasung ohne erkennbarem Schwellwert die Rekonstruktion der ersten Lage der Oberfläche beginnt.

Ein direkter Vergleich der absoluten Werte für die Höhe der H Begasung zwischen dem hier beschriebenen Experiment und dem aus Ref./90/ ist nicht möglich, da die Wasserstoffbedeckung von der Begasung mit atomarem Wasserstoff abhängt. Der Zusammenhang zwischen der Begasung mit atomarem Wasserstoff und dem Angebot von molekularem Wasserstoff hängt entscheidend von der relativen Positionierung des Heizdrahts zur Probenoberfläche sowie der Form, der Fläche und der Temperatur des Heizdrahtes ab. All dies kann zwischen den verschiedenen experimentellen Aufbauten nicht quantitativ verglichen werden. Der einzige sinvolle Weg ist es, die jeweiligen H_2 Begasungszeiten mit den entsprechenden H_2 Sättigungsbegasungen zu vergleichen. Die

kleinste, in Abb.29 dargestellte Begasung, bei der eine deutliche Rekonstruktion der ersten Lage zu sehen ist (fast 30%) ist bei 300 * 10^{-6} mbar sec, d.h. circa 5% der Sättigungsbegasung. Im Gegensatz hierzu zeigen die in Ref./90/ beschrieben TEAS Experimente keinen Hinweis auf strukturelle Veränderungen der ersten Lage bis zu einer Begasung, die größer als 10% der Sättigungsbegasung ist (sowohl für Begasungen bei einer Probentemperatur von 100 K, als auch bei Zimmertemperatur). Diese Diskrepanz wird noch durch die Tatsache verstärkt, daß das (1x2) LEED Bild, das man bei der niedrigsten, in Abb.29 (300 * 10^{-6} mbar sec) angegebenen Begasung erhielt - bei der die Intensität des Peaks f^{r}_{11} eine deutliche Rekonstruktion der ersten Lage anzeigt - erheblich schwächere halbzahlige LEED Spots lieferte, als das LEED Bild in Abb.2a von Ref./90/ - wo die TEAS Messungen keine Rekonstruktion der ersten Lage anzeigten. Eine Ursache für die Diskrepanz der beiden Messungen ist bis jetzt noch nicht geklärt. Zum besseren Verständnis der Vorgänge auf der Oberfläche und zur Klärung der vorliegenden Diskrepanz haben wir zusätzlich zu den Strukturuntersuchungen die Kinetik der Aufhebung der (1x2) Rekonstruktion untersucht. Im folgenden Kapitel wird daher die Untersuchung der Vorgänge, die zur Aufhebung der Rekonstruktion führen, beschrieben.

6.2.4 Die Kinetik der Aufhebung der H induzierten (1x2) Rekonstruktion der Cu(110) Oberfläche

Die in Kapitel 6.2.2 beschriebene H induzierte (1x2) Rekonstruktion der Cu(110) Oberfläche ist nur bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur stabil. Schon bei Raumtemperatur ist die Aufhebung der Rekonstruktion zu beobachten. Um die Dynamik dieses Prozesses zu untersuchen, wurde wieder die Intensität der Anstiegsflanke des Peaks f^{r}_{11} bei $\psi_{in} = \psi_c = 7°$ (Abb.27b) als Maß für die Größe der rekonstruierten Fläche genommen, dies mal jedoch als Funktion der Zeit bei konstanter Temperatur. Bei den einzelnen Experimenten wurde wie folgt vorgegangen: Die saubere, nicht rekonstruierte

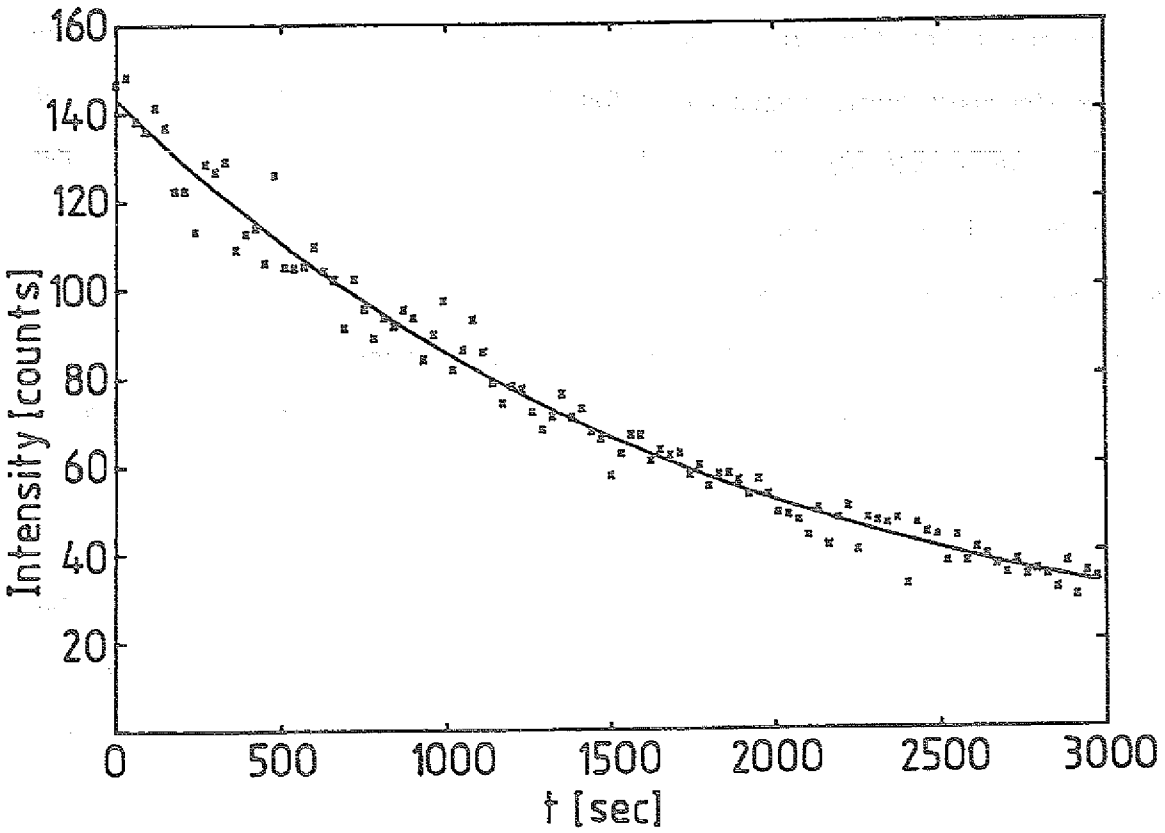


Abb.30 Anzahl der Zählereignisse des f_{11}^{r} 'Rekonstruktions' Peaks während eines Messintervalls von 30 sec als Funktion der Zeit. Die Oberflächentemperatur wurde auf 298 K gehalten. Die durchgezogene Linie stellt eine Ausgleichskurve für einen Prozeß erste Ordnung dar.

Cu(110) Oberfläche wurde bei einer Probentemperatur von 130 K mit atomarem Wasserstoff begast. Danach wurde die Probe vor das 180°NICISS Spektrometer gedreht und so justiert, daß der Einfallswinkel $\psi_{in}=7°$ betrug und die Streuebene parallel zum $[1\bar{1}2]$ Azimuth der Oberfläche lag. In dieser Position wurde nun die Probe innerhalb weniger Minuten auf die gewünschte Temperatur im Bereich von 290 - 315 K gebracht und dort für die Dauer der Messung der Rückstreuintensität auf konstanter Temperatur gehalten. In Abb.30 ist eine typische erhaltene Kurve - hier für eine Oberflächentemperatur von 298 K - dargestellt, welche die Rückstreuintensität als Funktion der Zeit zeigt. Solche Kurven wurden für dreizehn verschiedene Oberflächentemperaturen aufgenommen. Wie man der Kurve in Abb.30 entnehmen kann, nimmt die rekonstruierte Fläche mit der Zeit ab. Es wurde versucht die gemessenen Daten an einen erste- bzw. zweite Ordnungsprozeß

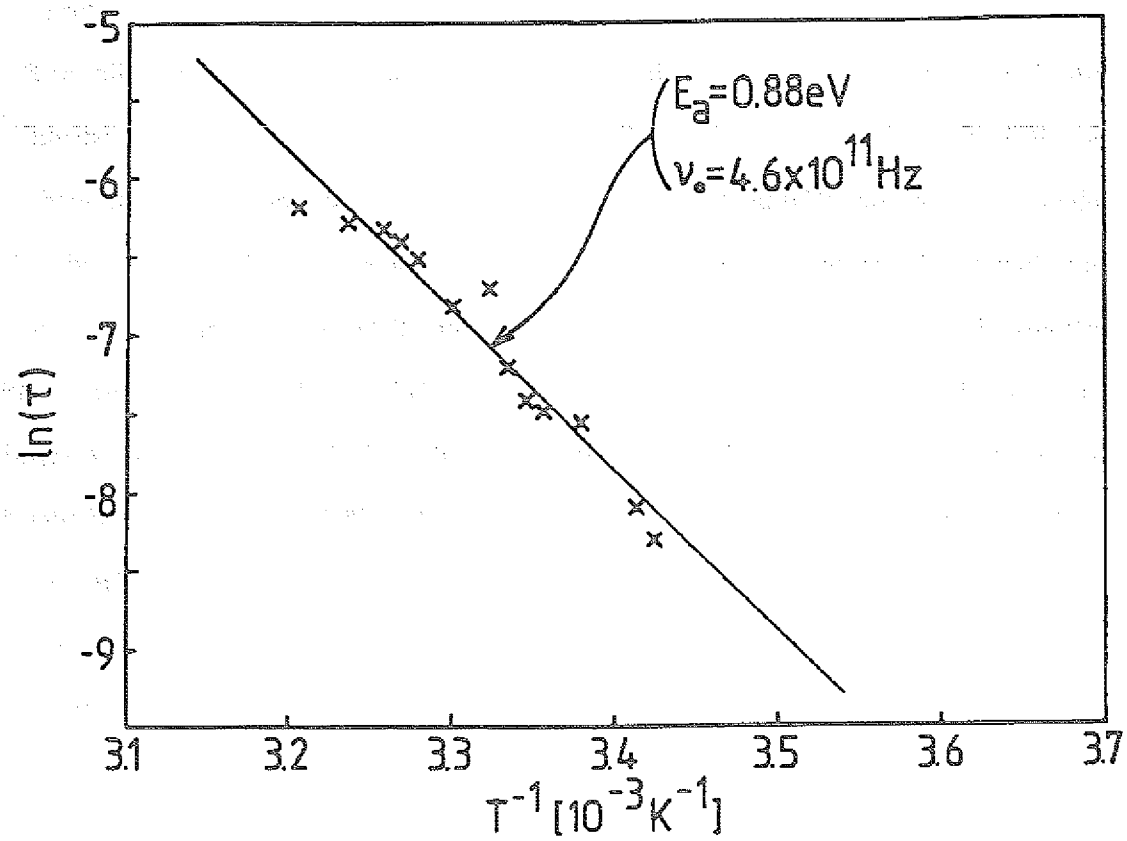


Abb.31 Arrhenius-Kurve der Lebensdauern der rekonstruierten Oberfläche, die aus den Kurven, wie in Abb.30 dargestellt, für verschiedene Temperaturen im Bereich von 290 - 315 K bestimmt worden ist.

anzupassen, d.h. unter der Annahme, daß die Aufhebungsrate entweder proportional zur rekonstruierten Fläche oder zum Quadrat der Fläche ist. Hierfür wurde der 'Simplex'-Algorithmus/92/ mit drei Fitparametern (Lebensdauer, Untergrund und ein Proportionalitätsfaktor) benutzt. Die gemessenen Kurven konnten nicht durch einen zweiten Ordnungsprozeß angepaßt werden, da eine Minimierung der Varianz unweigerlich zu einem negativen Wert für den Untergrund führte. Im Gegensatz hierzu paßten die Ausgleichskurven für einen ersten Ordnungsprozeß, wie in Abb.30 zu sehen ist (durchgezogene Kurve). Mit den hieraus erhaltenen mittleren Lebensdauern bei verschiedenen Oberflächentemperaturen wurde eine Arrhenius Kurve, die in Abb.31 dargestellt ist, erstellt. Durch eine lineare Regression erhält man eine Aktivierungsenergie von E_a = (0.88 ± 0.07) eV und einen Frequenzfaktor von $\nu_0 = 5 * 10^{11\pm1}$ Hz.

Die TDS (Thermal Desoption Spektroscopie) Messungen von Anger et al.[93] und Rieder und Stocker[90] sowie eigene Desorptionsmessungen zeigen, daß die Desorption des Wasserstoffs von der Cu(110) Oberfläche im gleichen Temperaturbereich wie die Aufhebung der Rekonstruktion auftritt. Es stellt sich nun die Frage, ob die Rekonstruktion aufgehoben wird, weil der Wasserstoff desorbiert, oder der Wasserstoff desorbiert, weil die Cu Atome beweglich werden, dabei die Bindungen zum Wasserstoff lösen und wieder die nicht rekonstruierte Fläche bilden. Die sehr detailierten TDS Messungen von Anger et al.[93], die an allen drei niedrig indizierten Cu Oberflächen ((001), (111) und (110)) durchgeführt worden sind, legen die Vermutung nahe, daß die letztere Alternative richtig ist. Die H_2-TDS Spektren von den (111) und (001) Cu Oberflächen entsprechen eindeutig einer Kinetik zweiter Ordnung, wie man es normalerweise für assoziative Desorption von zweiatomigen Molekülen erwartet. Im Gegensatz hierzu zeigt das H_2-TDS Spektrum von der Cu(110) Oberfläche überraschenderweise ein Desorptionsverhalten erster Ordnung. Dies bedeutet, daß die Rekombination zweier H Adatome und ihre nachfolgende assoziative Desorption nicht der ratenbestimmende Prozeß für die H_2 Desorption ist.

Gleicht man das von Anger et al.[93] gemessenen H_2-TDS Spektrum der Cu(110) Oberfläche mit einer Kinetik erster Ordnung an, so erhält man für die Aktivierungsenergie der Desorption $E_d = (0.75 \pm 0.12)$ eV und für den präexponentiellen Faktor $\nu = 1 * 10^{11 \pm 1}$ Hz. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den oben angegebenen Werten für die Aufhebung der Rekonstruktion. Eine perfekte Übereinstimmung erhält man mit den weniger ausführlichen TDS-Daten von Rieder und Stocker[90] und den eigenen Spektren. Die bessere Übereinstimmung wird dadurch erreicht, daß das Maximum der H_2 Desorptionsrate vom Cu(110) (bei gleichen Heizraten) ungefähr dreißig Kelvin höher liegt, als von Anger et al.[93] gemessen wurde.

Wenn die H_2 Desorptionskinetik nicht primär durch das Zusammentreffen von Wasserstoffatomen bestimmt wird, wird der ganze Prozeß möglicherweise durch das Wandern von Cu Atomen bestimmt. Dies scheint durch den aus Selbstdiffusionsexperimenten

bestimmten Wert für die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Cu Atomen bestätigt zu werden: Für die Diffusion von Cu Atomen entlang den <110> Reihen der sauberen Cu(110) ist von Freyer und Bonzel[94] eine Aktivierungsenergie von E_a = 1.1 eV gemessen worden. Dies ist ein ähnlicher Wert wie der, den wir hier für die Aktivierungsenergie für die Aufhebung der Rekonstruktion bestimmt haben. (Anmerkung: Adsorbate haben in der Regel die Eigenschaft, die Aktivierungsenergie für Diffusion zu senken.) Dies alles legt die Vermutung nahe, daß der ratenbestimmende Schritt, sowohl für die H_2 Desorption als auch für die Aufhebung der Rekonstruktion, die Mobilität der Cu Atome ist.

Die oben beschriebenen Untersuchungen der Kinetik der Aufhebung der Rekonstruktion lieferen möglicherweise eine Erklärung für die Diskrepanz der Untersuchungen von Rieder und Stocker[90] und den hier vorgestellten. Da von Rieder und Stocker[90] die LEED- und TEAS- Messungen in der Regel bei Zimmertemperatur durchgeführt wurden, ist es möglich, daß bei den LEED Messungen noch eine (1x2) Struktur zu beobacheten war, jedoch aufgrund der Aufhebung der Rekonstruktion bei Raumtemperatur in den nachfolgenden TEAS Messung nur noch die saubere (1x1) Struktur vor lag (s.Kap.6.2.4). Ein Zusammenhang mit dem ursprünglichen Zustand der Oberfläche ist ebenfalls denkbar.

6.3 Bestimmung der Struktur der N induzierten (2x3) Rekonstruktion der Cu(110) Oberfläche

6.3.1 Einleitung

Heskett et al.[95] berichteten kürzlich von LEED, TDS und HREELS Untersuchungen an der Cu(110) Fläche, in die mit Hilfe eines Ionenstrahls mit einer Energie von 250 eV Stickstoff implantiert wurde. Durch Heizen der mit Stickstoff beladenen Fläche auf 600 - 720 K wurde mit LEED eine sehr scharfe und stabile (2x3) LEED Struktur beobachtet. Aufgrund von HREELS Messungen ermittelten sie die Stickstoffposition in den langen Brückenplätzen, in denen der Stickstoff ähnlich wie im Kupfernitrid Cu_3N gebunden ist. Ihre Ergebnisse interpretierten sie als eine stickstoffinduzierte Rekonstruktion der Cu(110) Oberfläche. Trotz diesen wichtigen Informationen konnte mit den dort benutzten Methoden kein Strukturmodell der stickstoffinduzierten (2x3) Rekonstruktion der Cu(110) Oberfläche angegeben werden.

Im folgenden Kapitel wird die Strukturuntersuchung der N induzierten (2x3) Rekonstruktion der Cu(110) Oberfläche mit Hilfe der 180°NICISS Methode beschrieben. Die 180°NICISS Kurven zeigen eindeutig, daß die N/Cu(110)-(2x3) Oberfläche in der Tat rekonstruiert ist. Das aus diesen Messungen hergeleitete Rekonstruktionsmodell ist vom 'missing row' Typ, bei dem im Gegensatz zu den bisher gefundenen 'missing row' Strukturen nicht jede zweite, sondern jede dritte dichtgepackte <110> Reihe der ersten Lage fehlt.

6.3.2 BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE

Der in diesen Experimenten benutzte Kupferkristall ist identisch mit dem, der für die Untersuchnung der H induzierten (1x2) Rekonstruktion der Cu(110) Oberfläche benutzt wurden. Nach der Reinigungsprozedur (siehe Kap.6.2.1) wurde mit LEED ein, für die saubere Oberfläche charakteristisches, (1x1) Beugungsbild beobachtet. Es ist bekannt, daß bei Zimmertemperatur weder Dissoziation noch Adsorbtion von molekularem Stickstoff auf der Cu(110) Oberfläche auftritt[95][96]. Der Stickstoff wurde daher, wie in Ref.[95] beschrieben, durch einen 250 eV Stickstoffionenstrahl mit einem Ionenstrom von $\approx$ 1 μA in die Oberfläche implantiert. Die integrierte Gesamtladung der Ionen auf die Fläche betrug $\approx$ 1500 μC. Nachdem die Fläche auf $\approx$ 650 K erhitzt worden war, wurde mit LEED eine (2x3) Struktur mit scharfen Spots beobachtet. Diese Oberflächenmodifikation ist sehr stabil. Selbst nach dreistündigem Aufenthalt an Luft bei Atmosphärendruck konnte mit LEED noch ein (2x3) Bild beobachtet werden. Eine Auger Peakhöhenanalyse, wie sie in Ref.[97] beschrieben ist, ergab eine Stickstoffbedeckung von $\theta_N = (0.2 \pm 0.05)$ ML. Verdoppelt man die Ionendosis, so findet man in den 180°NICISS Kurven keinen Unterschied zu der mit 1500 μC hergestellten (2x3) Struktur. Hieraus folgt, daß die (2x3) Struktur bereits bei einer Stickstoffbedeckung von $\theta_N = (0.2 \pm 0.05)$ ML vollständig ausgebildet ist. (Anmerkung: Die 180°NICISS ist unempfindlich für Stickstoff in tieferen Lagen.)

Die Primärenergie der in den 180°NICISS Messungen benutzten He^+ Ionen betrug, wie in den Untersuchungen der H induzierten (1x2) Rekonstruktion der Cu(110) Oberfläche, E_0 = 1500 eV, sodaß ein direkter Vergleich der 180°NICISS Kurven der beiden rekonstruierten Flächen möglich ist. Die Temperatur der Probe wurde während den NICISS Messungen auf 150 K gehalten, um die thermische Schwingung der Cu Atome zu vermindern.

6.3.3 Bestimmung der Struktur der N induzierten (2x3) Rekonstruktion der Cu(110) Oberfläche

Das Strukturmodell, daß mit Hilfe der 180°NICISS Messungen für die rekonstruierte N/Cu(110)-(2x3) Oberfläche bestimmt wurde, ist in Abb.30 schematisch in Aufsicht dargestellt. Die in der Abb.33, 34 und 35 dargestellten 180°NICISS Kurven sind von Messungen in den Streuebenen welche die Azimuthe $[1\bar{1}0]$, $[1\bar{1}2]$ und [001] der Oberfläche enthalten. Die Notation der einzelnen Peaks sowie der vereinfachten Trajekorien in den über den 180°NICISS Kurven schematisch dargestellten Schnitten entlang der einzelnen Streuebenen entsprechen denen in Kap.6.2. Im folgenden werden nacheinander die

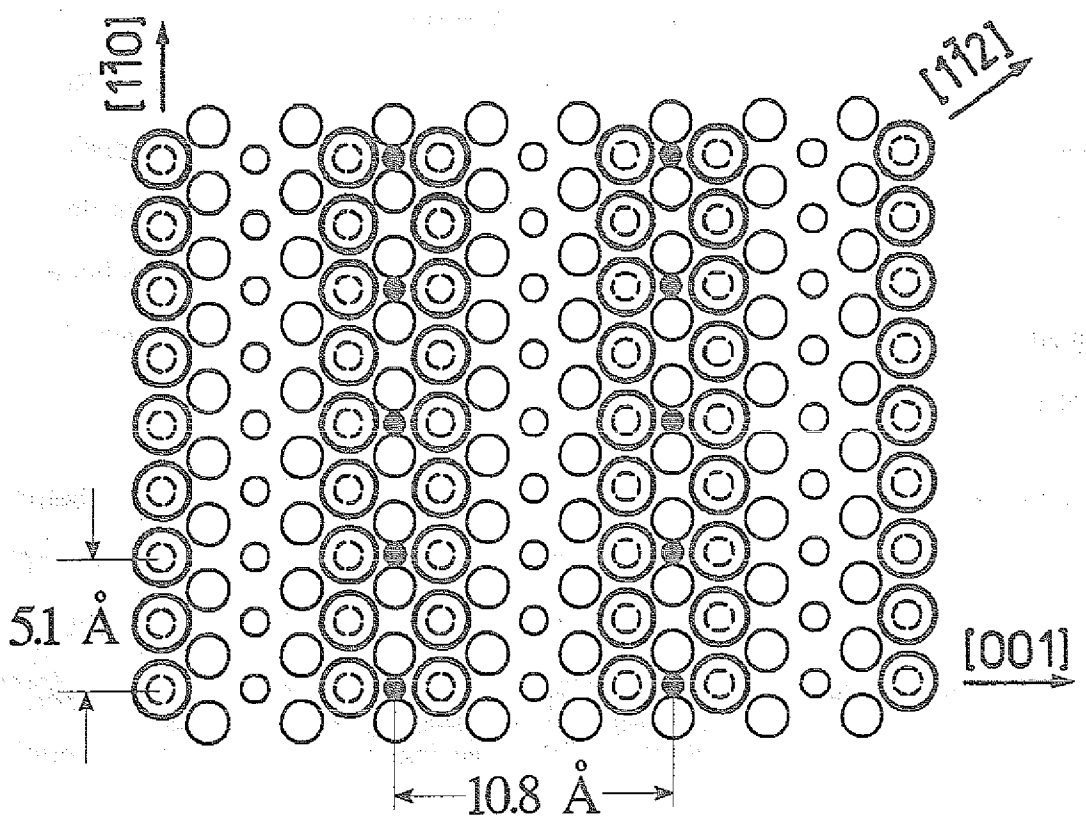


Abb.32 Schematische Darstellung der Aufsicht auf die N/Cu(110)-(2x3) Oberfläche. Die offenen Kreise stellen die Positon der Cu Atome dar. Je tiefer die Lage ist, desto kleiner wird der Radius der Kreise. Die vollen Kreise stellen ein mögliche Position des Stickstoffs dar.

180°NICISS Kurven, die in den drei Azimuthen gemessen worden sind, diskutiert, um zu zeigen, wie das in Abb.32 dargestellte Strukturmodell der rekonstruierten N/Cu(110)-(2x3) Oberfläche bestimmt wurde.

6.3.3.1 Die [1$\bar{1}$0] Streuebene

Die in dem [1$\bar{1}$0] Azimuth bestimmte 180°NICISS Kurve der nicht rekonstruierten Cu(110)-(1x1) Fläche ist bereits in Kap.6.2.2.1 in Abb.26a abgebildet und diskutiert worden. Sie zeigt im wesentlichen drei Anstiegsflanken. Die Erste 'a' ist die Oberflächenflanke mit kritischem Winkel bei $\psi_c = 17°$. Sie wird durch den Abstand der Atome von 2.56 Å in den dichtgepackten Reihen der äußeren Atomlagen verursacht. Die Anstiegsflanke des Oberflächenpeaks erlaubt eine erste schnelle und einfache Bestimmung von möglichen Veränderungen des Atomabstandes in den äußeren Atomreihen des entsprechenden Azimuthes. Die anderen beiden Anstiegsflanken, 'b' und 'c', entsprechen Fokussierungen der äußeren Atome auf die der nächst tieferen Lage in der Streuebene.

Die 180°NICISS Kurve, die an der rekonstruierten N/Cu(110)-(2x3) Oberfläche gemessen wurde, ist in Abb.33 dargestellt. Man erkennt keine neuen Peaks: es sind wieder drei Anstiegsflanken mit den gleichen kritischen Winkeln ψ_c zu sehen. Hieraus läßt sich sofort schließen, daß keine signifikante Änderung der Positionen der Cu Atome in den Streuebenen des [1$\bar{1}$0] Azimuths auftritt. Insbesondere kann man eine 'missing row' Rekonstruktion, bei der jede zweite <001> Reihe der ersten Lage fehlt (wie sie schon für die O/Cu(110)-(2x1) Rekonstruktion[18] gefunden wurde), ausschließen. Eine solche Rekonstruktion würde zu einer Verschiebung der Anstiegsflanke des Oberflächenpeaks auf $\psi_c = 10°$ führen, die jedoch in Abb.33 nicht zu beobachten ist.

Um die Verdoppelung der Periodizität in [1$\bar{1}$0] Richtung, wie sie in den LEED Bildern von der rekonstruierten N/Cu(110)-(2x3) Fläche zu beobachten ist, ohne eine

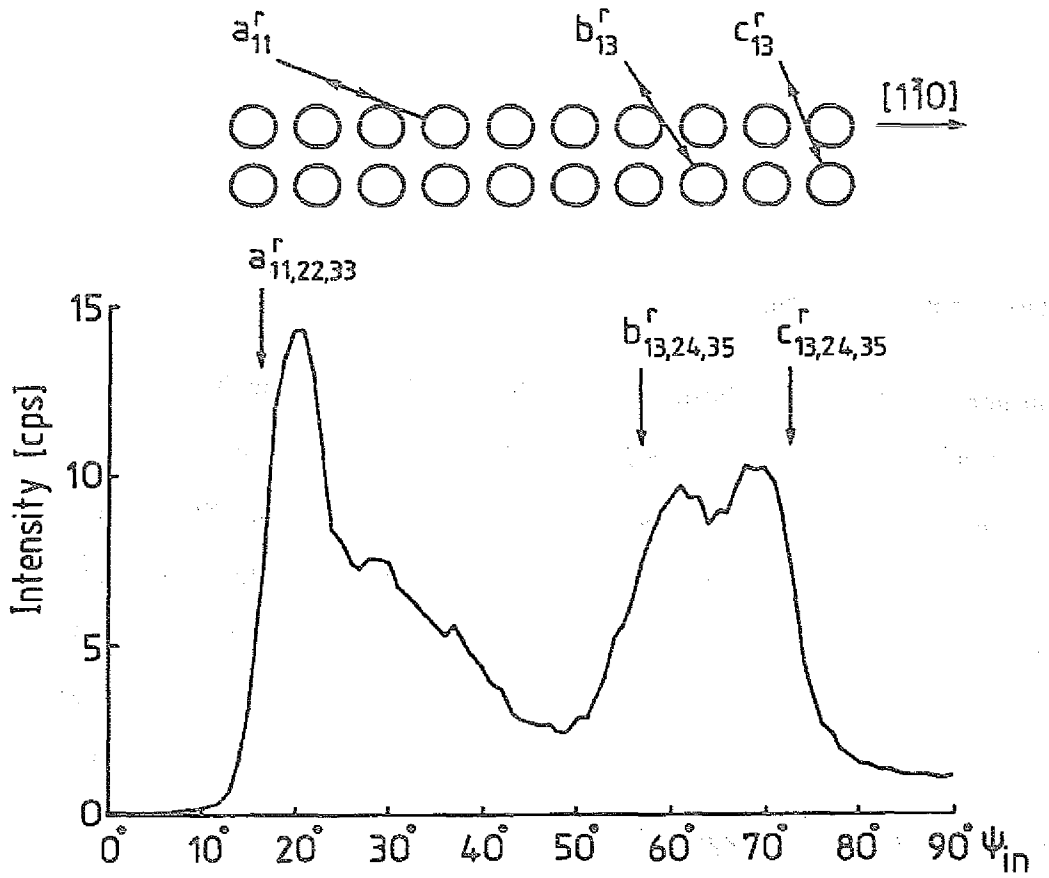


Abb.33 Intensität der an Cu 180° gestreuten He Atome als Funktion des Einfallswinkels ψ_{in}. Die Streuebene ist parallel zum [1$\bar{1}$0]-Azimuth der rekonstruierten N/Cu(110)-(2x3) Oberfläche. Die Oberflächentemperatur betrug 150 K und die Meßzeit pro Einfallswinkel ψ_{in} 15 sec.

Rekonstruktion der Cu Substratatome in diesem Azimuth zu erklären, wurde die in Abb.32 dargestellte Anordnung von Stickstoffatomen gewählt. Die in Abb.32 gewählte Anordnung der Stickstoffatome beruht auf den folgenden experimentellen Tatsachen:

1.) die Position in den 'langen' Brückenplätzen wie aus den HREELS/95/ - und XPS/98/ - Daten hergeleitet;

2.) die Stickstoffbedeckung, bei der die maximal rekonstruierte N/Cu(110)-(2x3) Oberfläche erhalten wird, und deren Bedeckung mit Hilfe der Augerspektroskopie zu θ_N=(0.2±0.05) ML bestimmt wurde;

3.) die Verdoppelung der Periodizität, die mit LEED zu sehen ist und

4.) einer kleinen Verschiebung einer Anstiegsflanke, die in der 180°NICISS Kurve des [001] Azimuths zu beobachten ist (siehe Abb.35 - weiter unten).
Es läßt sich jedoch nicht ausschließen, daß die Verdoppelung der Periodizität in der $[1\bar{1}0]$ Richtung außerdem auf eine alternierende, kleine Verschiebung (< 0.2 Å) jedes zweiten Cu Atoms in den dichtgepackten Reihen der ersten Lage verursacht wird, die nicht in den 180°NICISS Kurven gemessen werden kann.

Die rekonstruierte Oberfläche scheint weniger gut geordnet zu sein, als die saubere, nicht rekonstruierte Fläche. Dies wird durch die Tatsache deutlich, daß die Zahl der Rückstreuereignisse für Einfallswinkel ψ_{in} kleiner als der Beginn der Anstiegsflanke des Oberflächenpeaks, für die nicht rekonstruierte Fläche (siehe Abb.26a) so gut wie Null ist, während dies für die rekonstruierte Fläche (siehe Abb.33) nicht der Fall ist.

6.3.3.2 Die $[1\bar{1}2]$ Streuebene

Die 180°NICISS Kurven der nicht rekonstruierten Cu(110)-(1x1) Fläche und der rekonstruierten N/Cu(110)-(2x3) Oberfläche, die im $[1\bar{1}2]$ Azimuth gemessen wurden, sind in Abb.27a (Kap.6.2.2.2) sowie in Abb.34 dargestellt. Die beiden Kurven sind offensichtlich verschieden: Während die Kurve von der nicht rekonstruierten Fläche nur drei Anstiegsflanken aufweist, sind in der Kurve von der N/Cu(110)-(2x3) Oberfläche zwei zusätzliche Flanken zu beobachten. Dies demonstriert eindeutig, daß die Cu Oberfläche selbst rekonstruiert ist. Die Art der Rekonstruktion erhält man aus der genaueren Analyse der kritischen Winkel ψ_c der Anstiegsflanken, insbesondere die der zusätzlichen Peaks. Die Auswertung wird sehr vereinfacht, wenn man die NICISS Kurve mit der Kurve vergleicht, die für die H/Cu(110)-(1x2) Oberfläche (Abb.27b Kap.6.2.2.2) unter den gleichen experimentellen Bedingungen gemessen wurde. Die Rekonstruktion dieser Fläche ist vom 'missing row' Typ, bei dem jede zweite dichtgepackte <110> Reihe der ersten Lage fehlt. Für beide Kurven (Abb.34 und 27b) ist die Anstiegsflanke des Oberflächenpeaks

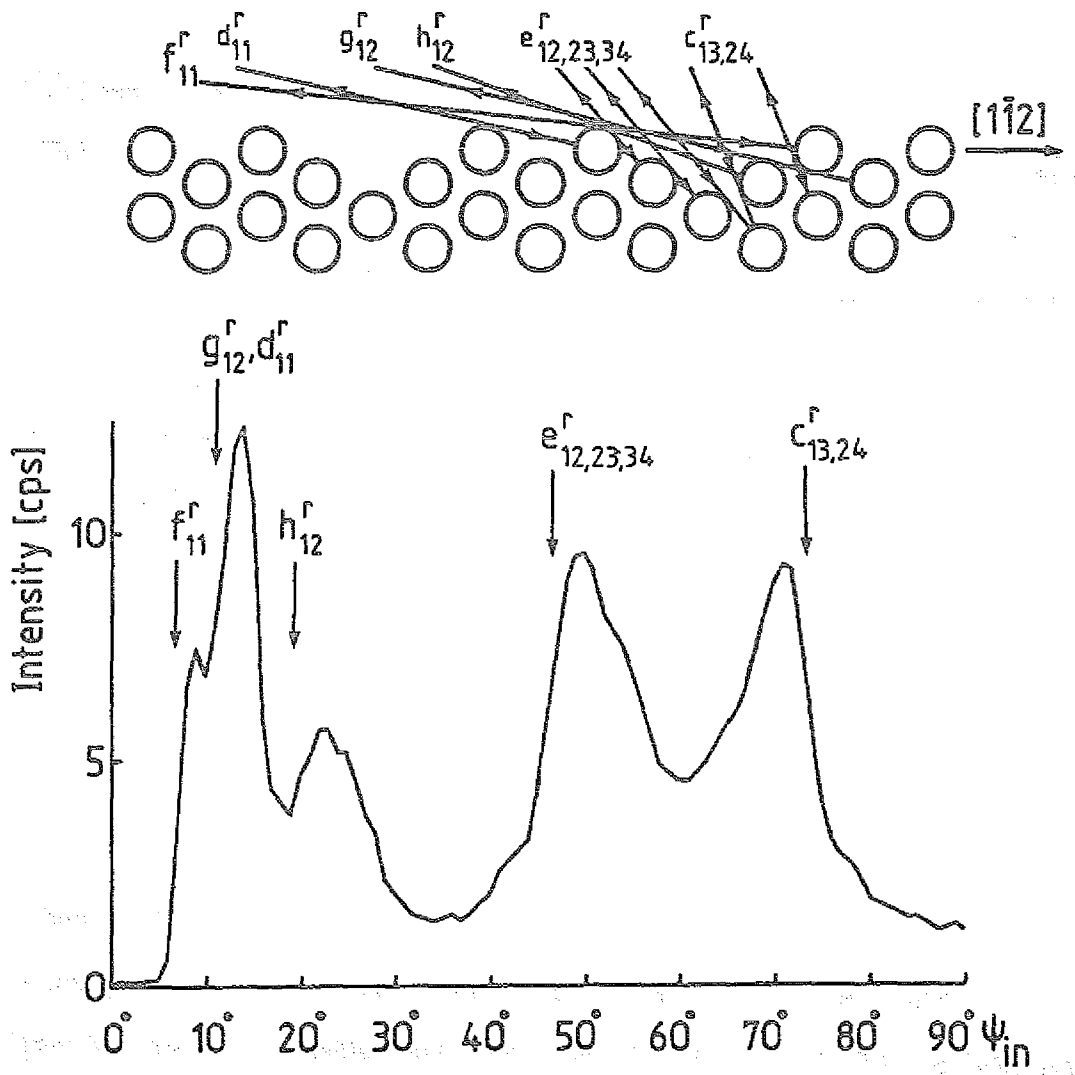


Abb.34 Wie Abb.33, jedoch ist hier die Streuebene parallel zum [1$\bar{1}$2] Azimuth.

zu deutlich niedrigeren Einfallswinkeln hin verschoben, als im nicht rekonstruierten Fall in Abb.27a (ψ_c (f^r_{11}) $\approx 7°$ im Gegensatz zu ψ_c (d_{11}) $\approx 12°$). Von diesem kritischen Winkel kann man sofort darauf schließen, daß sich der Abstand zwischen zwei Atomen der ersten Lage in [1$\bar{1}$2] Richtung im Falle der beiden rekonstruierten Flächen, im Vergleich zur nicht rekonstruierten Fläche, verdoppelt hat (8.85 Å anstatt 4.42 Å). Dies bedeutet, daß <110> Cu Reihen fehlen. Man erkennt in den beiden Kurven der rekonstruierten Flächen jedoch einen deutlichen Unterschied: während die ersten beiden Peaks im Falle der wasserstoffinduzierten Rekonstruktion in Abb.27b (Anstiegsflanken f^r_{11} und g^r_{12}) in etwa

dieselbe Höhe aufweisen, ist der zweite Peak in Abb.34 ungefähr doppelt so hoch wie der Erste. Dies läßt vermuten, daß in der ersten Cu Lage der N/Cu(110)-(2x3) Fläche die "ursprünglichen" Abstände von 4.42 Å ebenfalls noch vorhanden sind und zur Intensität des zweiten Peaks beitragen (Anmerkung: ψ_c (g^r_{12}) $\approx$ ψ_c (d_{11}) $\approx 12°$). Aufgrund dieser Tatsache und in Anbetracht der in den LEED Bildern zu beobachtenden dreifachen Periodizität in [001] Richtung, erhält man das in Abb.32 dargestellte modifizierte 'missing row' Modell, bei dem jede dritte dichtgepackte <110> Reihe von Cu Atomen der ersten Lage fehlt.

Desweiteren kann man feststellen, daß die Peakintensitäten von $e^r_{12,23,34}$ und $c^r_{13,24}$, die von Rückstreuung aus tieferen Lagen herrühren, relativ gesehen niedriger bei der rekonstruierten Oberfläche (Abb.34) sind, als bei der sauberen (Abb.27a). Dies ist wahrscheinlich auf das Abschatten der tieferliegenden Cu Atome durch Stickstoffatome zurückzuführen.

6.3.3.3 DIE [001] STREUEBENE

Wie man anhand des Strukturmodells (Abb.32), das auf der Grundlage der 180°NICISS Kurven aus den anderen beiden Azimuthen erstellt worden ist, erwartet, ist die 180°NICISS Kurve, die man von der N/Cu(110)-(2x3) Oberfläche im [001] Azimuth mißt (Abb.35), deutlich verschieden von der Kurve der nicht rekonstruierten Fläche (Abb.28a). Die Unterschiede sind bei den kleinen Einfallswinkeln ψ_{in} zu beobachten, die, wie bereits weiter oben erwähnt wurde, am stärksten durch Veränderungen in der obersten Atomlage beeinflußt werden. Man sieht anhand der schematischen Darstellung der Streuebene und der Trajektorien über der 180°NICISS Kurve in Abb.35, daß alle Anstiegsflanken, die man aufgrund des vorgeschlagenen Strukturmodells erwartet, auch beobachtet werden.

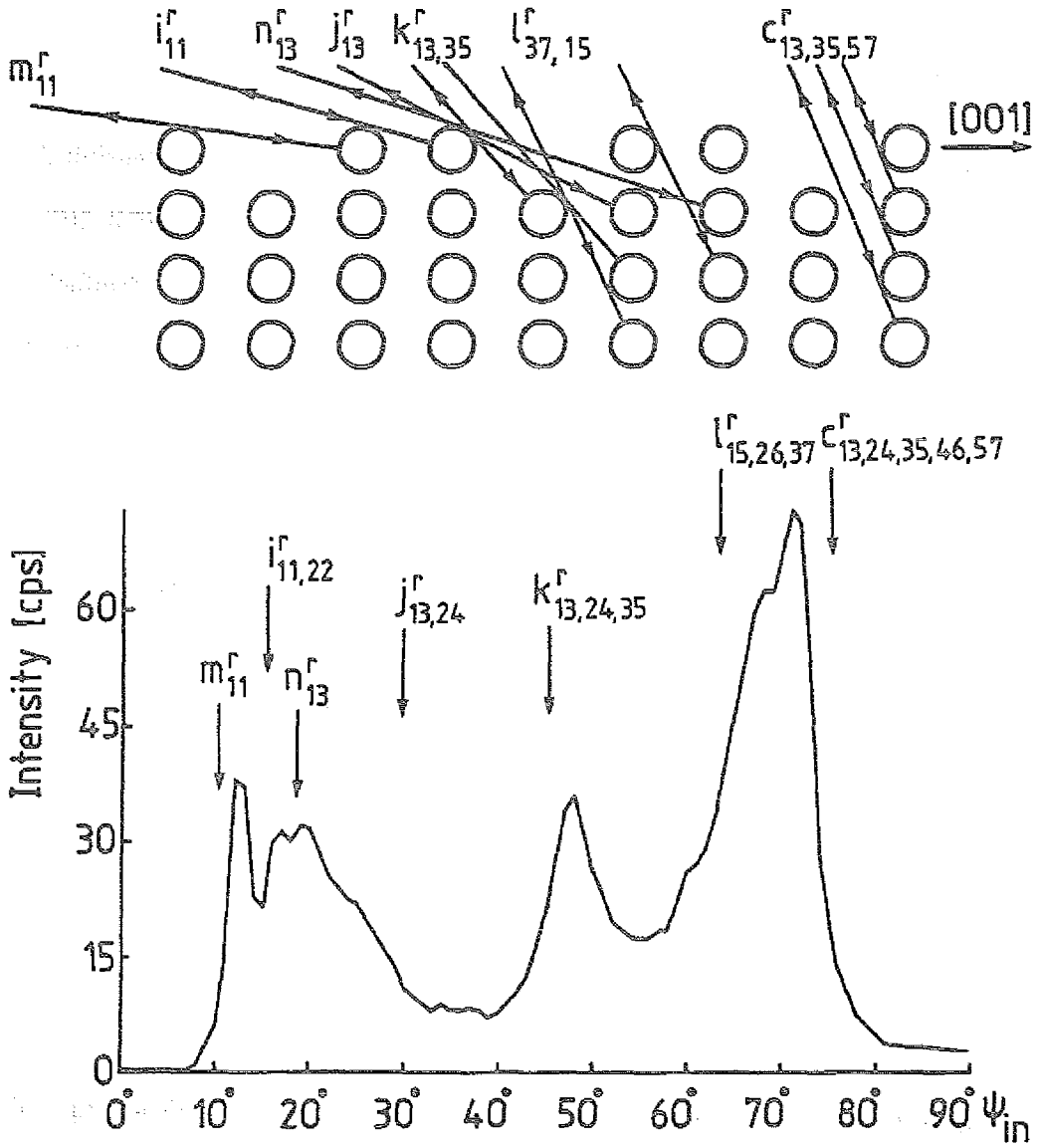


Abb.35 Wie Abb.33, jedoch ist hier die Streuebene parallel zum [001] Azimuth.

Es ist wichtig zu bemerken, daß die beiden Anstiegsflanken der Oberflächenpeaks, m^r_{11} und $i^r_{11,22}$ in Abb.35, 1°-2° zu größeren Einfallswinkeln hin verschoben sind, als man es von den Berechnungen (FAN (2D)) auf der Basis des Modells in Abb.32, jedoch ohne Stickstoffatome, erwarten würde. Die Positionen der entsprechenden Pfeile über der 180°NICISS Kurve, die den gemessenen Anstiegsflanken entsprechen, sind jedoch unter der Berücksichtigung der Stickstoffatome berechnet worden, die, wie in Abb.32 dargestellt, angeordnet wurden. Dies unterstützt zusätzlich die schon weiter oben vorgeschlagene Anordnung der Stickstoffatome.

6.3.4 Vergleich der Ergebnisse aus den Untersuchungen mit 180°NICISS mit den Ergebnissen anderer Methoden

Ein deutlicher Beleg für die Gültigkeit des oben gewonnenen Strukturmodells sind die von Niehus et al.[99] durchgeführten Untersuchungen der stickstoffinduzierten (2x3) Rekonstruktion der Cu(110) Fläche. Das hier benutzte Rastertunnelmikroskop ist vom (in Kap.3.4 erwähnten) 'beetle' Typ. Die Leistungsfähigkeit diese Mikroskops wird an dem mit atomarer Auflösung aufgenommenen Tunnelbild der sauberen Cu(110)-(1x1) Fläche in Abb.36 deutlich. Das Bild zeigt eine 32 Å x 32 Å große Fläche , wobei ihre maximale Korrugation senkrecht zur Oberfläche nicht größer als 0.3 Å ist. Man erkennt deutlich, daß sogar die Atome in den dichtgepackten <110> Reihen gut aufgelöst sind. Die Präparation der N/Cu(110)-(2x3) Oberfläche wurde auf dieselbe Weise wie in Kap.6.3.2 beschrieben durchgeführt. In der Abb.37 sind RTM-Bilder der N/Cu(110)-(2x3) Fläche abgebildet: a) zeigt ein 370 Å x 370 Å großes Gebiet, während in b) ein hochaufgelöstes 52 Å x 52 Å großes Gebiet dargestellt ist. Man erkennt deutlich die mit der (2x3) Struktur bedeckten

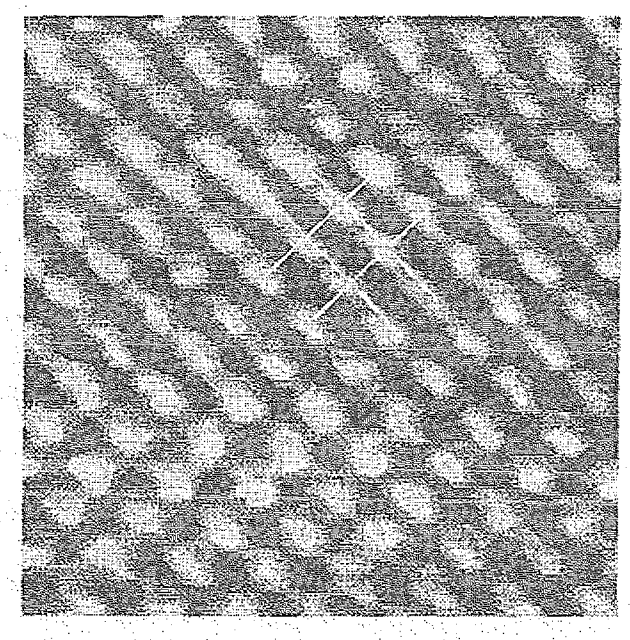


Abb.36 Hochaufgelöstes RTM Bild der sauberen Cu(110)-(1x1) Oberfläche. Die 32 Å x 32 Å große Fläche ist im 'Konstant Strom Modus' aufgenommen worden. U_{tip} = 900 mV, i = 1 nA. (aus Ref.[99])

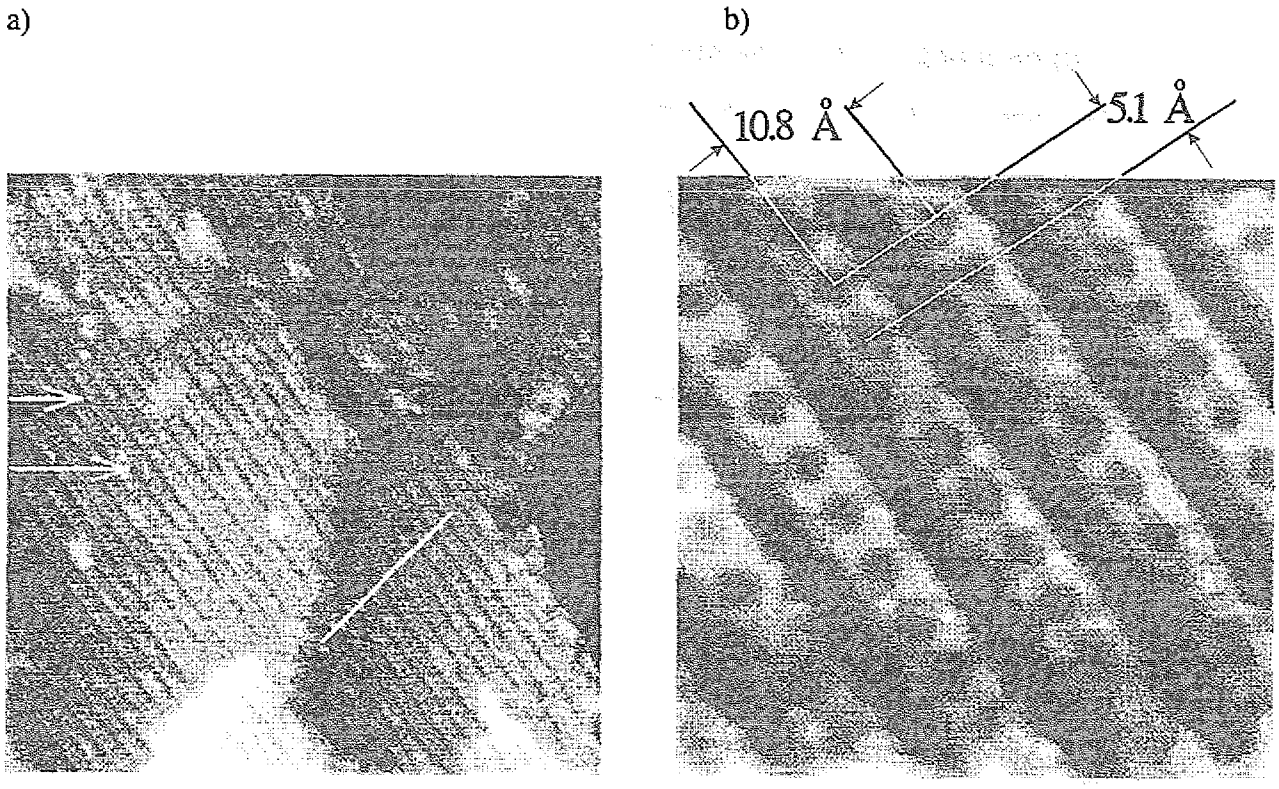


Abb.37 RTM-Bilder der N/Cu(110)-(2x3) Struktur. U_{tip} = -120 mV, i= 1 nA. a) zeigt ein 370 x 370 $Å^2$, b) ein 52 x 52 $Å^2$ großes Gebiet. (aus Ref.[99])

Flächen. Eine detailierte Auswertung der Bilder zeigt eine eindeutige Übereinstimmung mit dem aus den 180°NICISS Daten gewonnenen Strukturmodell. In Abb.37b erkennt man deutlich, daß jede dritte dichtgepackte <110> Reihe der ersten Lage fehlt. Der Abstand zweier Doppelreihen beträgt 10.8 Å (Abb.37b) was der dreifachen Periodizität in <001> Richtung entspricht (s.Abb.32). Desweiteren erkennt man zwischen den verbleibenden zwei <110> Reihen abwechselnd helle und dunkle Stellen, wobei die Cu Atome der Reihen in Höhe der dunklen Stellen nicht mehr aufgelöst werden. Aus den gemessenen Abständen der dunklen Stellen zwischen den beiden Reihen (5.1 Å in Abb.37b; vgl.Abb.32) kann man schließen, daß jedes zweite Cu Atom einer Doppelreihe eine veränderte elektronische Struktur besitzt. Diese Veränderungen werden vermutlich durch den Stickstoff verursacht, der in jedem zweiten 'langen Brückenplatz' der beiden Reihen sitzt. Je nach Einfluß der Cu-N Bindungen auf die 'Sichtbarkeit' der Cu Atome, ist der Stickstoff an den dunklen (absenken der Sichtbarkeit) oder den hellen Stellen (erhöhen der Sichtbarkeit) zwischen den

Reihen positioniert. Aus der Tatsache, daß die 'Sichtbarkeit' jedes zweiten Cu Atoms verändert ist, kann jedoch geschlossen werden, daß die Stickstoffatome in jeder zweiten 'langen Brückenpositionen' sitzt. Die in Ref.[99] bestimmte Struktur der N/Cu(110)-(2x3) Oberfläche ist daher in Übereinstimmung mit dem Strukturmodell, daß mit Hilfe der 180°NICISS Messungen bestimmt wurde.

Ein weiterer wichtiger Punkt der RTM Untersuchungen ist, daß bei Stickstoffimplantation mit höheren Ionenenergien (z.B. 500 eV N^+) und nachfolgendem Heizen zwar im LEED noch ein gutes (2x3) Bild zu beobachten war, jedoch die Oberfläche sehr rauh wurde. Die rauhe Oberfläche zeigte viele kleine Inseln (100 Å - 200 Å x 40 Å - 100 Å), die durch Stufen voneinander getrennt waren. (Anmerkung: Die oben gezeigten Bilder der (2x3) Struktur sind an Flächen durchgeführt worden, bei den der Stickstoff mit 200 eV implantiert worden ist.)

Eine weitere Untersuchung der N/Cu(110)-(2x3) Struktur ist von Ashwin und Woodruff[100] mit niederenergetischer Ionenstreuung LEIS (Low Energy Ion Scattering) durchgeführt worden. Die dort durchgeführten Experimente sind ähnlich der oben dargestellten 180°NICISS Untersuchung. Als Projektile sind 3 keV Li^+ sowie 2 keV He^+ Ionen benutzt worden. Nachgewiesen wurden hierbei jeweils die rückgestreuten Ionen. In den in Kap.3 und 4 benutzten Bezeichnungen ist ersteres ein AlICISS - und letzteres ein ICISS Experiment. Der hier benutzte Streuwinkel betrug $\vartheta = 150°$. Dies bedeutet, daß es in der Regel keine Doppelfokussierung - wie sie bei der 180°Rückstreuung immer auftritt - gibt. Die Folge ist, daß die Anstiegsflanken der Peaks (Flankenbreite $\approx 5°$), im Gegensatz zu denen bei der 180°NICISS (Flankenbreite $\approx 2°$), stark verbreitert und die Intensitäten der Peaks drastisch reduziert sind. Obwohl die von Ashwin und Woodruff[100] benutzten Methoden der in dieser Arbeit verwendeten sehr ähnlich ist, ist das Ergebnis gegensetzlich. Das dort vorgeschlagene Modell besteht aus einer fast quadratischen Masche von Cu Atomen der ersten Lage und beruht in erster Linie auf einer vermeintlichen Verschiebung des Oberflächenpeaks des [001] Azimuths zu höheren Einfallswinkeln hin. Die Ursache der

Diskrepanz der Ergebnisse ist vielschichtig. Eine Grund ist sicherlich die unterschiedliche Präparation der N/Cu(110)-(2x3) Fläche. Ashwin und Woodruff[100] haben die Stickstoffatome mit einer Energie von 2000 eV in die Cu(110) Fläche implantiert, im Gegensatz zu 250 eV in dieser Arbeit. Aus den RTM Messungen[99] ist bekannt, daß bereits bei einem Beschuß mit 500 eV N^+ die Oberfläche sehr rauh wird, d.h. sehr viele Stufen aufweist. Weiterhin liegt die Temperatur, die zum Ausheilen der Fläche und zur Bildung der (2x3) Struktur benutzt worden ist, bei 550 K und damit 100 K unter der, die in anderen Experimenten benutzt wurde. Man kann daher davon ausgehen, daß die von Ashwin und Woodruff[100] untersuchte Fläche ein sehr hohe Stufendichte hatte. Dies wird auch durch die hohe Rückstreuintensität der Li^+ Ionen bei einem Einfallswinkel von ungefähr 60° deutlich. Bei diesem Einfallswinkel liegt, wie aus den Spektren ersichtlich ist, kein Fokussierungseffekt mehr vor. Die 150°AlICISS Kurven der mit Stickstoff bedeckten Fläche weisen hier eine etwa doppelt so hohe Rückstreuintensität auf, wie die der sauberen oder mit Sauerstoff bedeckten Fläche. Erstaunlicherweise ist die Intensität für Einfallswinkel, die kleiner als die Anstiegsflanken der Oberflächenpeaks sind, sehr gering (insbesondere in der <001>Richtung). Gerade bei Flächen mit hoher Stufendichte erwartet man hier eine höhere Rückstreuintensität. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Probe, insbesondere für kleine Einfallswinkel (< 8° - 9°), in den von Ashwin und Woodruff[100] vorgestellten Versuchen möglicherweise nicht richtig justiert war.

Aus den Rückstreukurven von Ashwin und Woodruff[100] geht deutlich hervor, daß in <110> Richtung keine Veränderung der Oberflächenstruktur vorliegt. In dem <112> Azimuth erkennt man eine Verschiebung des Oberflächenpeaks zu kleineren Einfallswinkeln hin. Beides ist in Übereinstimmung mit der in dieser Arbeit bestimmten modifizierten 'missing row' Struktur der N/Cu(110)-(2x3) Oberfläche. Ebenfalls die von Ashwin und Woodruff[100] festgestellte Reduktion der Intensität des Oberflächenpeaks für den Atomabstand der ersten Lageatome von 3.6 Å in <001> Richtung (Abb.35 Peak $i^r_{11,22}$) ist in Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Modell. Lediglich der zweite, mit der 180°NICISS noch deutlich aufgelöste Oberflächenpeak (doppelter Abstand (7.2Å) der Cu

Atome der ersten Lage; Abb.35 Peak m^r_{11}) des <001> Azimuths wird in den 150°AlICISS Messungen nicht mehr aufgelöst. Die Ursachen hierfür liegen möglicherweise zum einen daran, daß die Intensität des zweiten Oberflächenpeaks, die in der 180°NICISS Kurve (Abb.35) schon recht gering ist (trotz Doppelfokussierung), im Untergrundsignal der ungünstig präparierten N/Cu(110)-(2x3) Fläche nicht mehr aufgelöst wird oder zum anderen an einer zu schlechten Justierung der Probe für kleine Einfallswinkel. Der Vergleich der 180°NICISS Kurven mit denen der 150°AlICISS Experimente zeigt deutlich die Vorteile der 180° Rückstreuung gegenüber der Rückstreuung mit kleineren Streuwinkeln.

Baddorf und Zehner/98/ haben die Chemisorption von Stickstoff auf Cu(110) unter anderem mit XPS untersucht. Sie schlossen auf der Grundlage ihrer XPS Messungen, daß die Stickstoffbedeckung für die voll ausgebildete (2x3) Rekonstruktion der Cu(110) Oberfläche 0.66 Ml beträgt. Hierzu bleibt anzumerken, daß eine absolute Bestimmung der Stickstoffbedeckung recht schwierig ist. Im vorliegenden Fall kommt erschwerend hinzu, daß der Stickstoff in die Cu Fläche implantiert werden muß und die Überstruktur erst durch nachfolgendes Ausheilen bei ≈ 650 K gebildet wird, wobei der überschüssige Stickstoff desorbiert. So konn es durch aus passieren, daß man die Temperatur zum Ausheilen etwas zu gering oder die Ausheildauer zu kurz wählt, sodaß sich zwar eine gut ausgebildete (2x3) Überstruktur bildet, jedoch noch überschüssiger Stickstoff innerhalb der oberen Atomlagen gelöst bleibt. In einem solchen Fall würde die Sickstoffbedeckung, die man mit Methoden die über einige Atomlagen tief mittel (wie XPS und AES) einen viel höheren Wert erhalten, als man für die vollständige (2x3) Rekonstruktion tatsächlich benötigt. (Anmerkung: die mittlere Informationstiefe in den von Baddorf und Zehner/98/ durchgeführten XPS Untersuchungen liegt bei ungefähr 20 Å/101/.)

Auf der Grundlage der hier vorgestellten 180°NICISS Messungen können wir jedoch nicht vollständig ausschließen, daß sich Stickstoffatome <u>zusätzlich</u> in jeder 'langen Brückenposition' in den fehlenden <110> Reihen befindet, was zu einer totalen Stickstoff-bedeckung von θ_N = 0.5 Ml führen würde. Hierbei würde die (2x3) Struktur erhalten

bleiben, jedoch würde eine solche hohe Stickstoffbedeckung nicht mehr mit dem Wert aus unseren AES Messungen (0.2 Ml) übereinstimmen, dafür aber in etwa mit den XPS Messungen (0.66 Ml) von Baddorf und Zehner[98].

Obwohl die Experimente von Ashwin und Woodruff[100] sowie von Baddorf und Zehner[98] scheinbar widersprüchlich zu den Ergebnissen der 180°NICISS Messungen sind, wird deutlich, daß sich die Ergebnisse dieser Experimente zumindest teilweise mit Hilfe des modifizierten 'missing row' Modells verstehen lassen. Das in Abb.32 dargestellte Oberflächenmodell der N/Cu(110)-(2x3) Fläche wird insbesondere durch die RTM Untersuchungen von Niehus et al.[99] bestätigt.

6.4 N INDUZIERTE REKONSTRUKTIONEN AUF DER RH(110) OBERFLÄCHE: EINE UNTERSUCHUNG MIT LEED UND 180°NICISS

6.4.1 EINLEITUNG

Rhodium ist ein Katalysator und spielt bei den chemischen Prozessen der Industrie eine bedeutende Rolle. So wird Rhodium zum Beispiel als Komponente der Drei-Wege-Katalysatoren in den Abgassystemen von Automobilen benutzt. Die Aufgabe des Rhodiums ist es hierbei, die Stickoxide (NO_x) zu molekularem Stickstoff zu reduzieren. Weitere Anwendungen findet der Rhodium-Katalysator in der metallorganischen Chemie sowie bei der Herstellung von Methan und Kohlenwasserstoffen mit höherem Molekulargewicht aus Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H_2).

Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit der Rh(110) Oberfläche ist schon in verschiedenen Abhandlungen diskutiert worden[/102//103//104//105//106//107//108/]. Von den hierbei gefunden Überstrukturen weist jedoch keine eine Rekonstruktion der Rhodium Oberfläche auf, bei der die Rh Atome mehr als 0.04 Å aus der ursprünglichen Position verschoben sind, im Gegensatz zu anderen (110) Oberflächen wie Cu (siehe Kap.6.2) oder Pd[/109/]. Bei der Begasung der Rh(110) Fläche mit Sauerstoff sind bis jetzt ebenfalls keine Hinweise auf eine Rekonstruktion der Rh Oberfläche gefunden worden, obwohl das O/Rh(110) System in Abhängigkeit der Sauerstoffbedeckung verschiedene Überstrukturen zeigt[/110/]. Von anderen (110) Flächen (z.B. Cu, Ni) ist bekannt, daß bei Begasung mit Sauerstoff Rekonstruktionen auftreten. Wie bereits in Kap.6.3 beschrieben worden ist, treten Rekonstruktionen von (110) Flächen ebenfalls in Verbindung mit Stickstoff auf. Da bis jetzt noch keine Untersuchung von möglichen Rekonstruktionen der N/Rh(110) Oberfläche bekannt geworden ist, stellt sich die Frage, ob Stickstoff möglicherweise eine Rekonstruktion der Rh(110) Oberfläche hervorruft. Die Wechselwirkung der Rh(110) Fläche mit Stickstoff ist daher Thema dieses Kapitels.

Es zeigt sich, daß der Stickstoff in Abhängigkeit von der Stickstoffbedeckung, zwei verschiedene, mit LEED beobachtbare Überstrukturen bilden. Es ist bei kleiner N-Bedeckung eine N/Rh(110)-(3x1) und bei höherer Bedeckung eine N/Rh(110)-(2x1) Struktur. Die Untersuchung der Struktur dieser beiden Phasen mit der 180°NICISS zeigt, daß in beiden Fällen eine Rekonstruktion der Rh(110) Oberfläche vorliegt. Die Rekonstruktionen sind vom 'missing row'/'added row' Typ, bei der zwei von drei <001> Reihen ((3x1)-Rekonstruktion) bzw. jede zweite <001> Reihe ((2x1)-Rekonstruktion) der ersten Lage der Rh Oberfläche fehlen. Die Position des Stickstoffs kann den 'langen Brückenplätzen' in den verbleibenden <001> Reihen der ersten Lage zugeordnet werden. Aufgrund der Ähnlichkeit zur O/Cu(110)-(2x1) Rekonstruktion[18] liegt die Vermutung nahe, daß der Mechanismus, der zu der 'missing row ' Rekonstruktionen führt, vom 'added row' Typ ist.

6.4.2 Präparation der Rh(110) Oberfläche und LEED Untersuchung der N induzierten Rekonstruktionen

Der Rh(110) Kristall ist vor jedem Experiment durch Zerstäubung mit Ne^+ Ionen (2 keV, 2.5 $\frac{\mu A}{cm^2}$) und anschließendem Heizen auf ≈ 630 K gereinigt worden, bis mit AES keine Verunreinigungen der Oberfläche mehr festgestellt werden konnten. Nach der Reinigungsprozedur zeigte die Oberfläche mit LEED eine für die saubere Oberfläche typische (1x1) Struktur mit scharfen Spots (Abb.38). Adsorption von molekularem Stickstoff auf der Rh(110) Oberfläche wurde trotz einem Angebot von $\approx 10^5$ L in dem Temperaturbereich von 150 K - 520 K nicht beobachtet. Dieses Verhalten ist ebenso von der Cu(110) Oberfläche bekannt (siehe Kap.6.3). Daher wurde der Stickstoff ähnlich wie für die N/Cu(110)-(2x3) Struktur mit Hilfe eines Stickstoffionenstrahls in die Rh Oberfläche implantiert. Die Energie des Ionenstrahls betrug 200 eV und der Strom ≈ 1 μA. Nach Heizen der N-begasten Rh(110) Oberfläche auf ≈ 490 K wurde, je nach Dauer der

a) b)

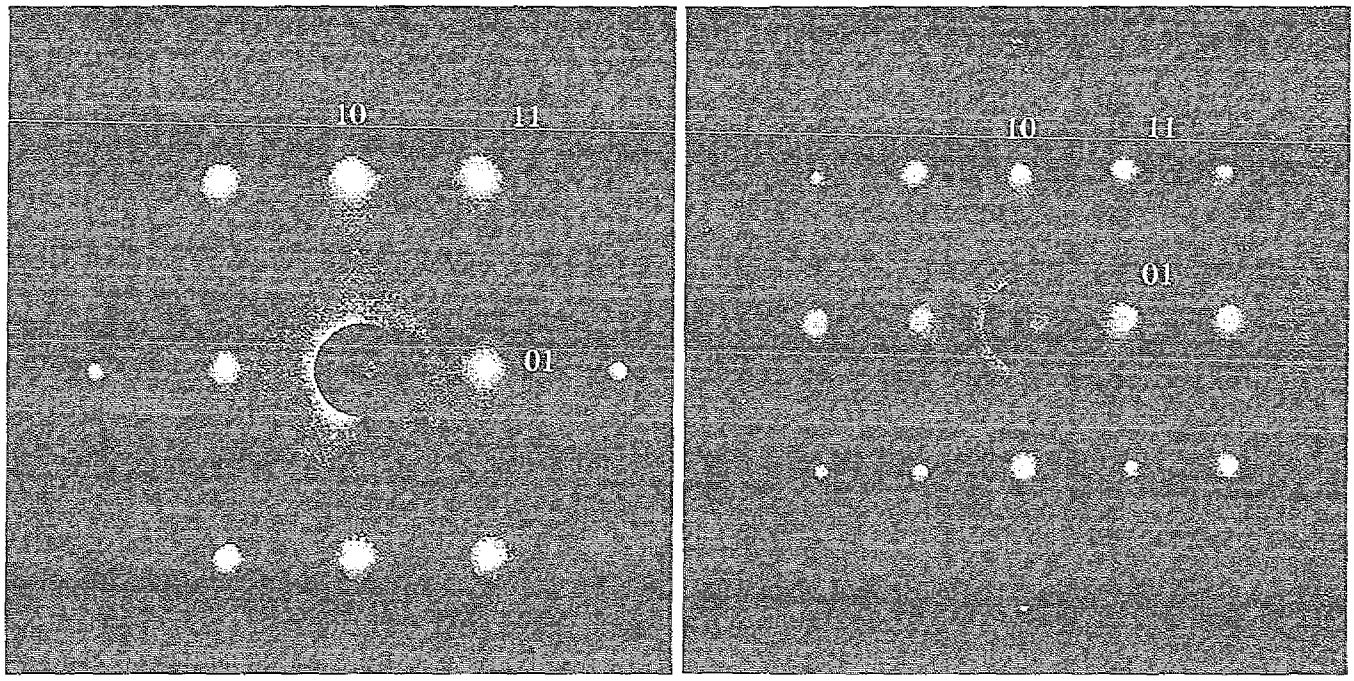


Abb.38 LEED Bilder der sauberen Rh(110)-(1x1) Struktur für verschiedene Elektronenenergien. a) E_e = 81.6 eV b) E_e = 134 eV

a) b)

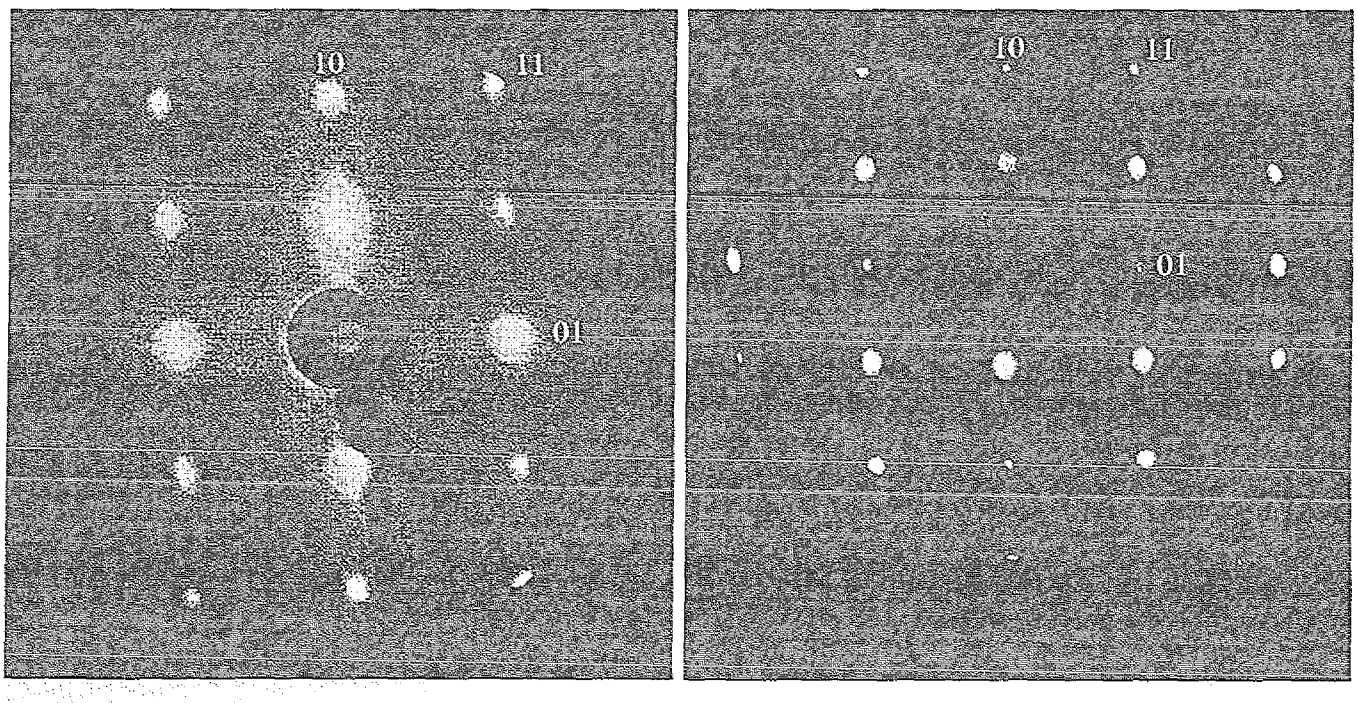


Abb.39 LEED Bilder der stickstoffinduzierten N/Rh(110)-(2x1) Struktur für verschiedene Elektronenenergien. a) E_e = 57.8 eV b) E_e = 81 eV

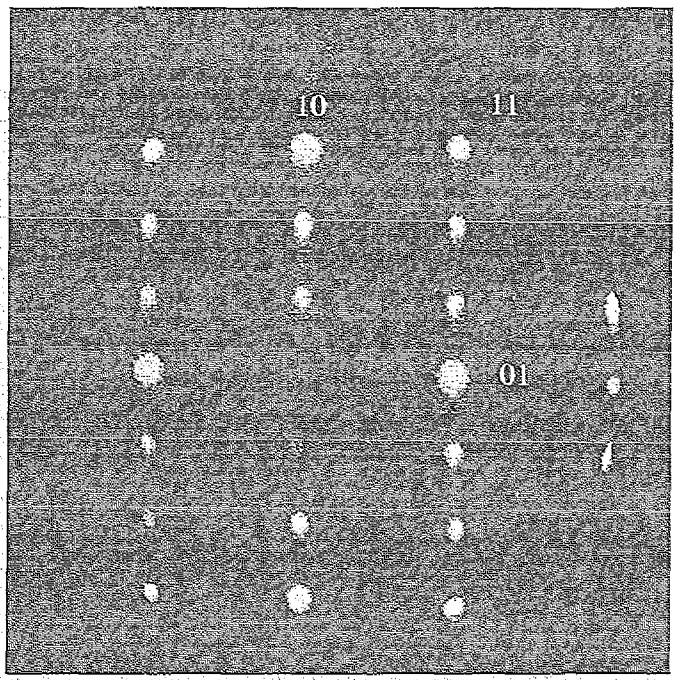


Abb.40 LEED Bild der rekonstruierten N/Rh(110)-(3x1) Struktur für eine Elektronenenergie von E_e = 71 eV.

Begasung, eine (2x1) (Abb.39) oder eine (3x1) (Abb.40) Überstruktur mit LEED beobachtet.

Der einfachste Weg, um gute Überstrukturen zu erhalten, besteht darin, die Oberfläche während der Begasung mit Stickstoff auf einer Temperatur von $\approx$ 490 K zu halten. Eine Auger-Peakhöhen-Analyse, wie sie in Ref.[97] beschrieben ist, ergibt für die Stickstoffbedeckung der N/Rh(110)-(3x1) Struktur einen Wert von $\theta_N = (0.3 \pm 0.05)$ ML und für die N/Rh(110)-(2x1) Struktur ein Wert von $\theta_N = (0.45 \pm 0.05)$ ML. Erhitzt man die (2x1) Struktur auf $\approx$ 520 K, so kann man, aufgrund der Desorption von Stickstoff, im LEED den Übergang der (2x1) zur (3x1) Struktur beobachten. Heizt man zu lange oder zu hoch, so bildet sich wieder die (1x1) Struktur der sauberen Oberfläche.

6.4.3 Strukturuntersuchung der N induzierten Rekonstruktionen der Rh(110) Oberfläche mit 180°NICISS

Für die 180°NICISS Messungen wurde die Probe aus den bereits in den vorherigen Kapiteln (Kap.6.1-6.3) erläuterten Gründen auf 130 K abgekühlt. In den Experimenten wurden Ne^+ Ionen mit einer Primärenergie von 2 keV benutzt. Die Energie der durch einen Zentralstoß mit einem Rh Atom zurückgestreuten Ne Atome beträgt 911eV. In Abb.41 sind schematisch die Aufsichten der (a) nicht rekonstruierten Rh(110)-(1x1), (b) rekonstruierten N/Rh(110)-(2x1) und (c) rekonstruierten N/Rh(110)-(3x1) Oberfläche, wie sie aus der hier beschriebenen Strukturuntersuchung bestimmt worden sind, dargestellt. Die 180°NICISS Kurven, die in den drei Streuebenen, die die Azimuthe [001], $[1\bar{1}2]$ und $[1\bar{1}0]$ enthalten, gemessen wurden, sind in den Abbildungen 42, 43 und 44 dargestellt. Jede dieser Abbildungen zeigt die drei Kurven der verschiedenen Strukturen: (a) nicht rekonstruierte Rh(110)-(1x1), (b) rekonstruierte N/Rh(110)-(2x1) und (c) rekonstruierte N/Rh(110)-(3x1) Oberfläche. Die über den 180°NICISS Kurven dargestellten Schnitte der einzelnen Streuebenen sowie die Notation der einzelnen Trajektorien und Peaks sind bereits in Kap.6.2 beschrieben worden. Im folgenden werden die einzelnen 180°NICISS Kurven der drei Azimuthe diskutiert, um zu zeigen, wie die in Abb.41 dargestellten Strukturmodelle erhalten worden sind.

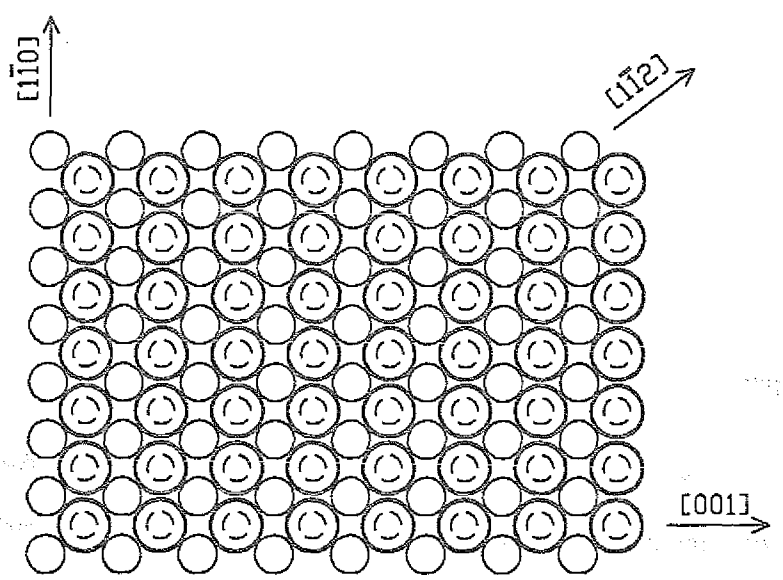
6.4.3.1 Die [001] Streuebene

Die LEED Bilder der beiden rekonstruierten Oberflächen ((2x1) Abb.39 und (3x1) Abb.40) zeigen, daß im [001] Azimuth keine Veränderung der Periodizität auftritt. Dies kann auch in den 180°NICISS Kurven der nicht rekonstruierten (Abb.42a) und rekonstruierten (Abb.42b,c) Oberflächen durch Vergleich der drei Kurvenverläufe beobachtet werden. Jede dieser Kurven weist drei Anstiegsflanken (a, b, c) auf. Der erste Peak 'a' ist das Ergebnis von Rückstreuung von Ne an den äußeren Rh Atomlagen. Im Fall der nicht

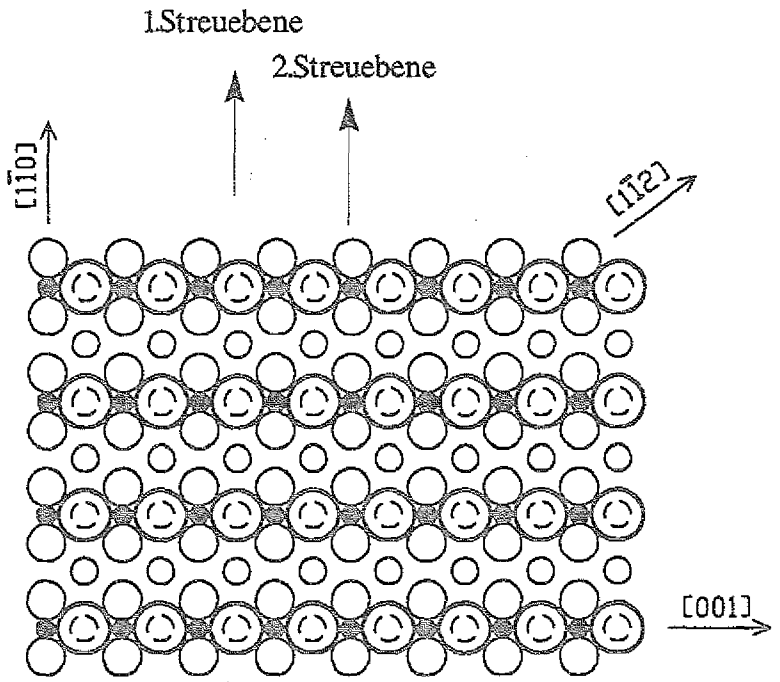
rekonstruierten Oberfläche trägt Rückstreuung an den ersten beiden Atomlagen zum Oberflächenpeak bei, während bei den rekonstruierten Flächen ebenfalls Atome der dritten Lage (in den fehlenden Reihen, anstatt der ersten Lage) beteiligt sind (siehe hierzu ebenfalls Kap.6.2 und 6.3). Der kritische Winkel von ψ_c=20° kommt durch den Atomabstand von 3.8 Å in den <001> Reihen der entsprechenden Lagen zustande. Der Einfluß des Stickstoffs (in den 'langen Brückenplätzen') auf den Oberflächenpeak 'a' (in Abb.42b,c) wird weiter unten diskutiert.

Die beiden anderen Peaks, 'b' und 'c', werden durch Fokussierung der äußeren Atomlagen auf die - in der entsprechenden Streuebene tieferliegende - Atomlage verursacht (d_{13} = 2.69 Å (nicht relaxiert)). Wie bereits in den beiden Kap.6.2 und 6.3 erwähnt wurde, muß man bei den rekonstruierten Oberflächen berücksichtigen, daß hierbei eine dritte Streuebene (die, in der die <001> Reihen fehlen) eine Rolle spielt. In dieser Streuebene treten Rückstreuprozesse der dritten und fünften Lage auf, dem durch die Indizies in Abb.42b,c Rechnung getragen wird.

a)



b)



c)

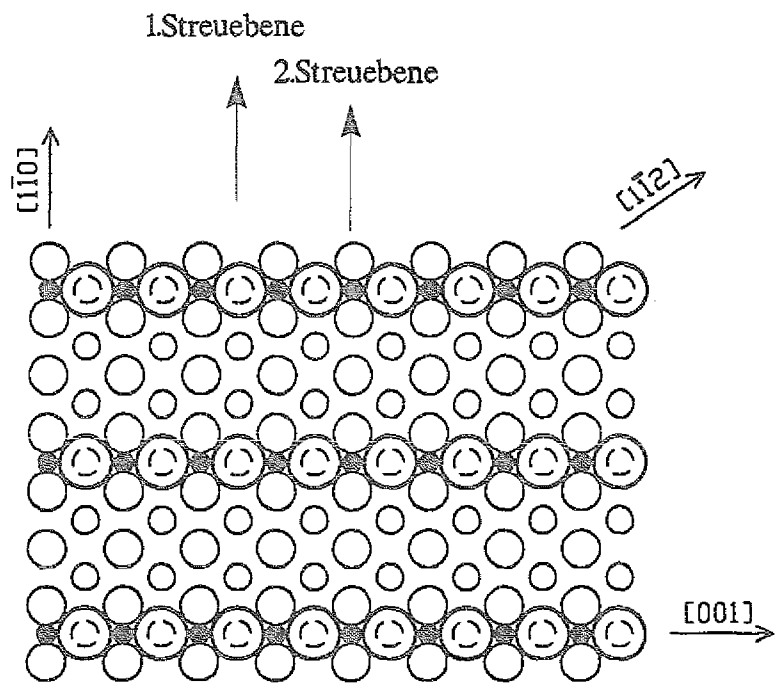
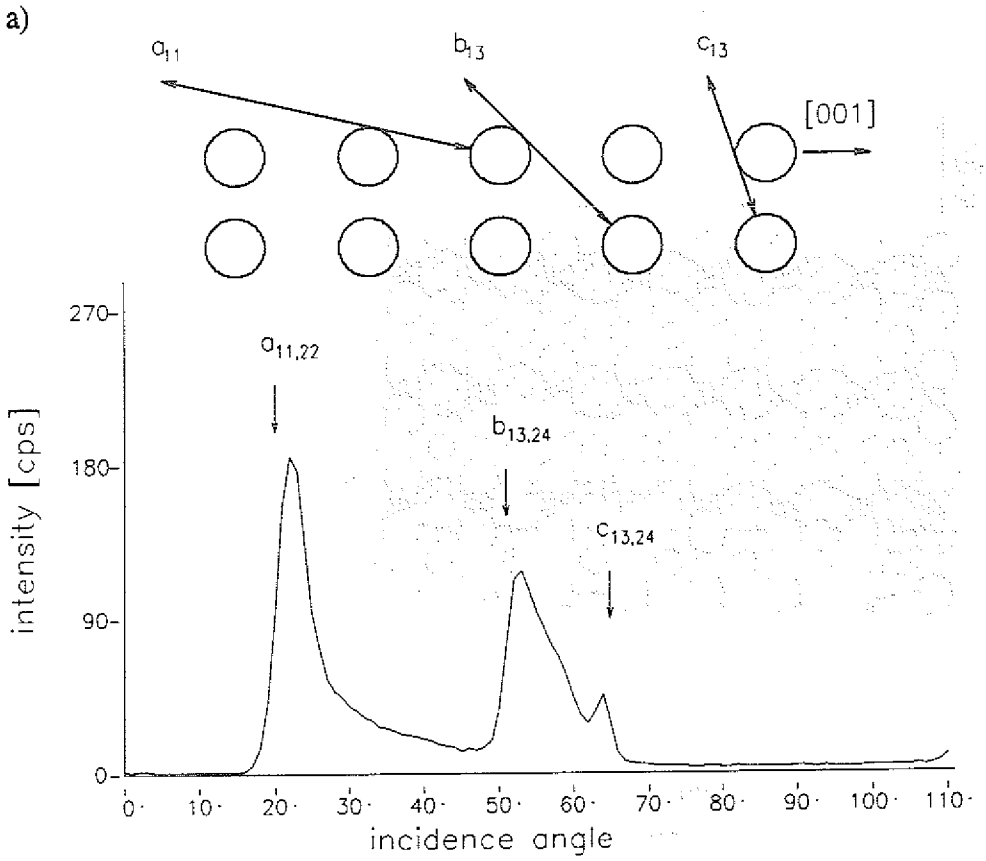
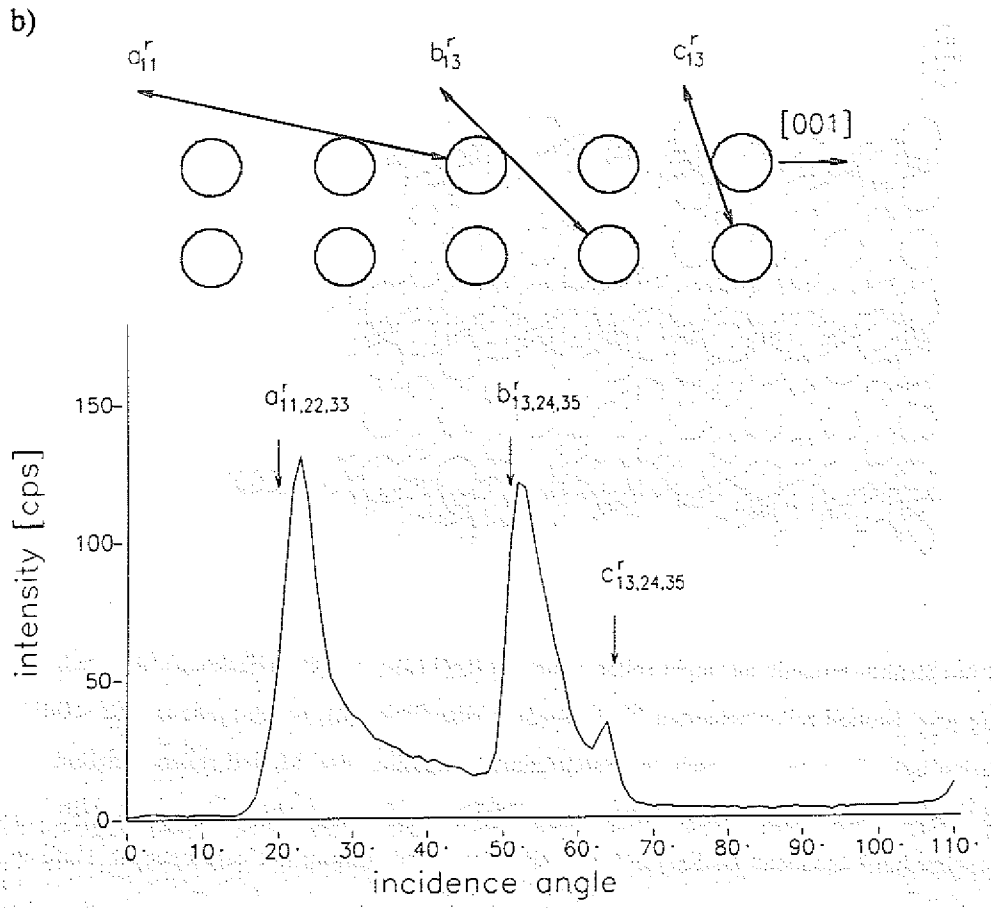


Abb.41 Aufsicht auf die Strukturmodelle der nicht rekonstruierten Rh(110)-(1x1) Oberfläche (a), der nach dem 'missing row' Modell rekonstruierten Rh(110)-(2x1) Oberfläche (b), bei der jede zweite <001> Reihe der ersten Lage fehlt und der nach dem modifizierten 'missing row' Modell rekonstruierten Rh(110)-(3x1) Oberfläche (c), bei der zwei von drei <001> Reihen der ersten Lage fehlen. Die Atome der ersten drei Lagen sind als Kreise dargestellt; Ihre Größe nimmt mit zunehmender Tiefe ab.

a)


a_{11}
b_{13}
c_{13}
[001]
$a_{11,22}$
$b_{13,24}$
$c_{13,24}$
intensity [cps]
270
180
90
0
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110
incidence angle

b)


a^r_{11}
b^r_{13}
c^r_{13}
[001]
$a^r_{11,22,33}$
$b^r_{13,24,35}$
$c^r_{13,24,35}$
intensity [cps]
150
100
50
0
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110
incidence angle

c)

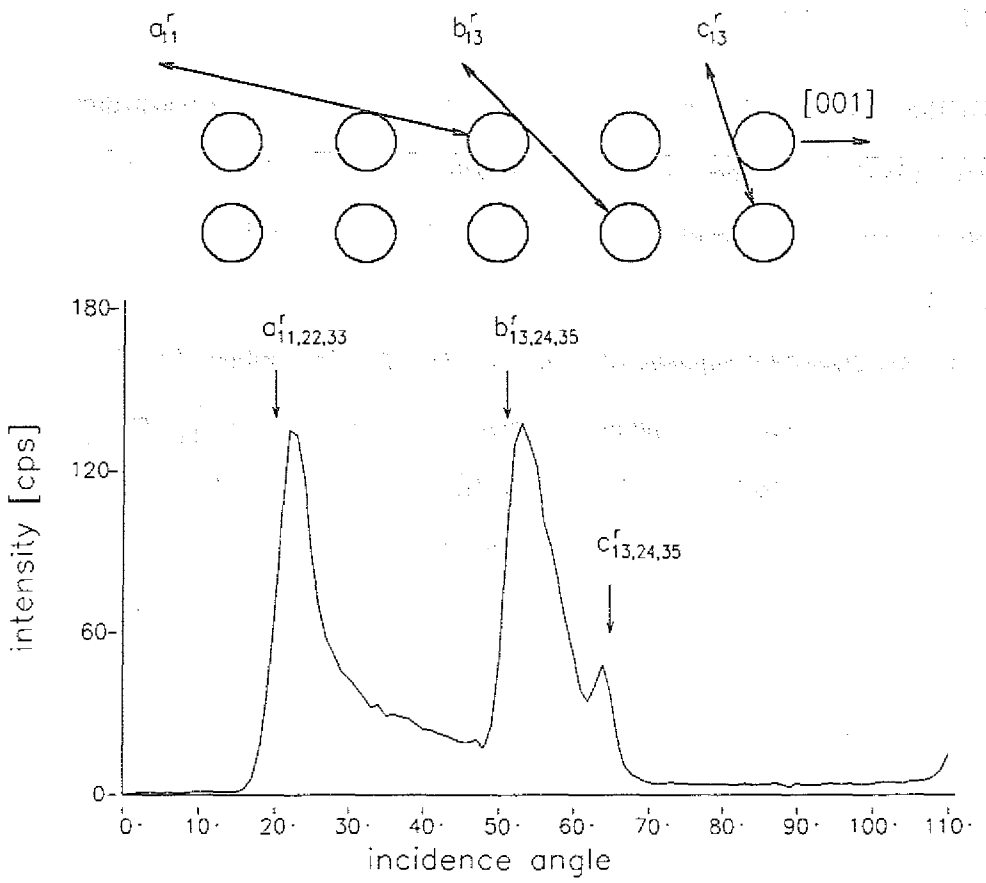


Abb.42 Intensität der aufgrund eines Zentralstoßes 180° rückgestreuten Ne Atome als Funktion des Einfallswinkels ψ_{in}. Die Streuebene enthält den [001] Azimuth. Über den Kurven ist schematisch die Streuebene sowie die Trajektorien, welche die einzelnen Peaks hervorrufen, dargestellt. Die Probentemperatur betrug 130 K und die Meßdauer je Einfallswinkel 15 sec. (a) saubere Rh(110)-(1x1); (b) N/Rh(110)-(2x1); (c) N/Rh(110)-(3x1)

6.4.3.2 Die $[1\bar{1}2]$ Streuebene

Die 180°NICISS Kurven der nicht rekonstruierten sowie der rekonstruierten N/Rh(110)-(2x1) und -(3x1) Oberfläche, die in Bezug auf den $[1\bar{1}2]$ Azimuth gemessen wurden, sind in Abb.43 dargestellt. Vergleicht man die drei Kurven, so erkennt man sofort drei wichtige Merkmale:

1.) Die Anstiegsflanke des Oberflächenpeaks (d_{11} bei $\psi_c=16°$ für die saubere Rh Oberfläche in Abb.43a) ist zu kleineren Einfallswinkeln hin verschoben; es sind dies f^r_{11} bei $\psi_c=9°$ für die (2x1) rekonstruierte Oberfläche in Abb.43b und h^r_{11} zu einem noch kleineren Wert von $\psi_c=6°$ für die (3x1) rekonstruierte Oberfläche in Abb.43c.

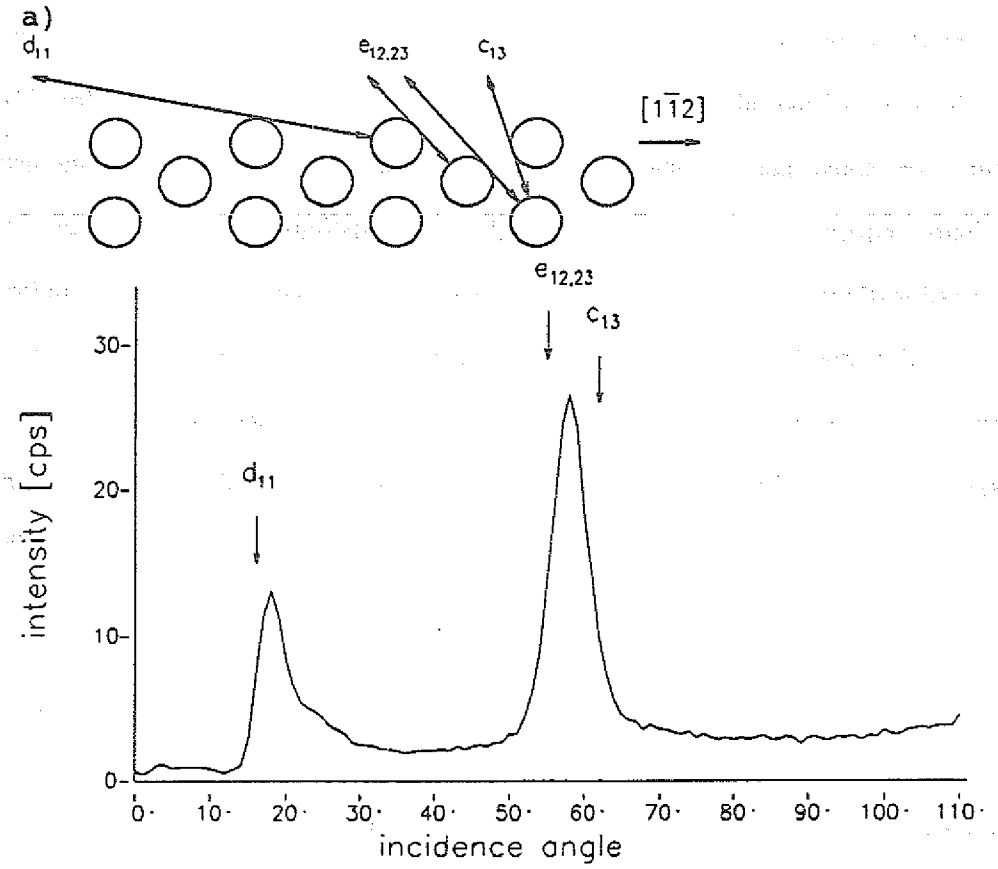
2.) In den 180°NICISS Kurven von den beiden rekonstruierten Oberflächen sind neue Anstiegsflanken aufgetreten: g^r_{12} bei $\psi_c=22°$ in Abb.43b sowie d^r_{22} bei $\psi_c=16°$ und g^r_{12} bei $\psi_c=22°$ in Abb.43c.

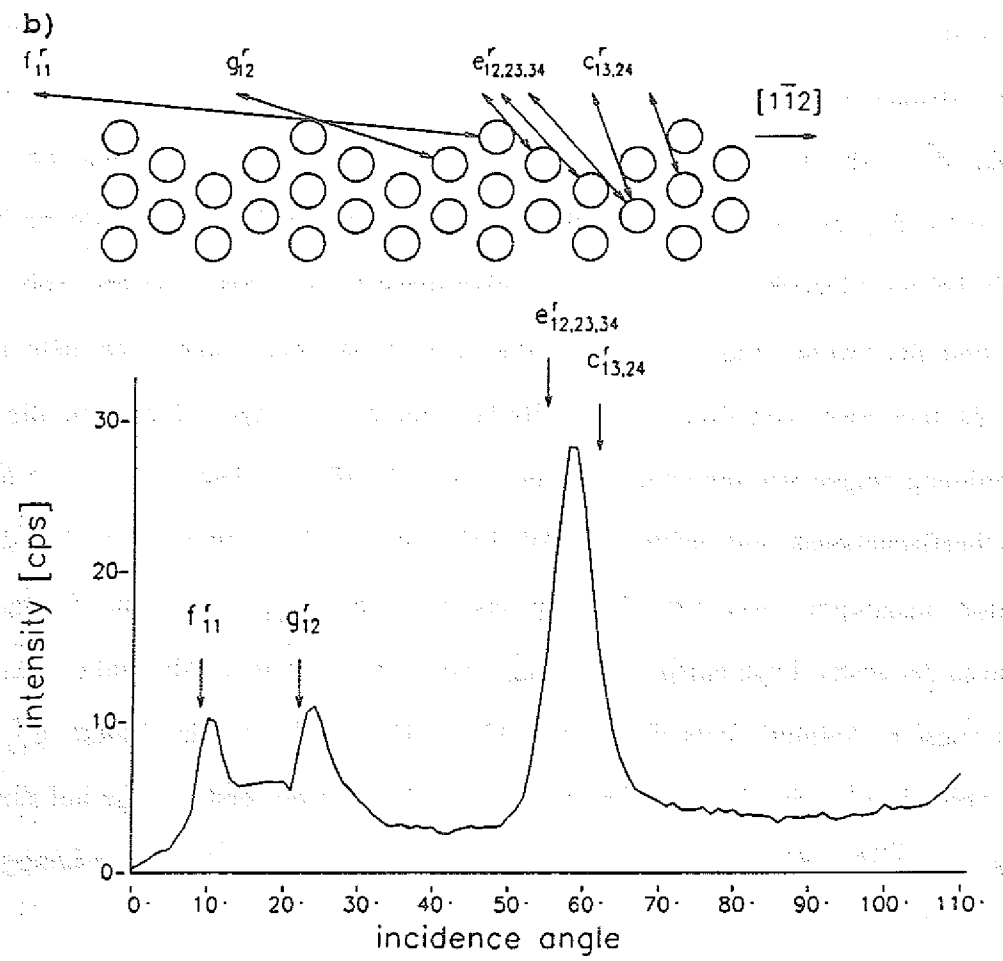
3.) Die Position der Anstiegsflanken der Peaks e und f verändern sich durch die Rekonstruktion der Oberfläche nicht.

Betrachten wir zuerst die Änderungen, die in der Kurve der (2x1) rekonstruierten Oberfläche auftreten. Für den Fall, daß sich der Atomabstand in der ersten Atomlage verdoppelt, erwartet man eine Verschiebung der Anstiegsflanke um 7° zu kleineren Einfallswinkeln hin. Genau die kann man in der 180°NICISS Kurve in Abb.43b beobachten. Die Anstiegsflanke des Oberflächenpeaks d_{11} bei $\psi_c=16°$ für die saubere Rh Oberfläche verschiebt sich aufgrund der (2x1) Rekonstruktion zu f^r_{11} bei $\psi_c=9°$. Dies bedeutet, daß sich der Abstand der Atome der ersten Lage von 4.66 Å (saubere Oberfläche) zu 9.32 Å ((2x1) rekonstruierte Fläche) vergrößert hat. Es existieren drei Rekonstruktionsmodelle bei denen eine Verdoppelung des Abstandes in der ersten Lage auftritt: das 'missing row' Modell, das 'buckled row' Modell und das 'saw tooth' Modell. Im Falle des 'saw tooth' Modells würde man noch eine weitere Anstiegsflanke bei kleinen Einfallswinkeln ψ_{in} in der 180°NICISS Kurve in Abb.43b erwarten[111]. Da dies jedoch nicht der Fall ist, scheidet dieses Modell aus. Von den beiden verbleibenden Rekonstruktionsmodellen ist es das 'missing

row' Modell, das der gemessenen Kurve entspricht. Bei einem 'buckled row' Modell müßten die Atome der ersten Lage abwechselnd um mindestens 0.3 Å senkrecht zur Oberfläche verschoben sein, da sonst kein doppelter Atomabstand der ersten Lageatome gemessen würde. Dies hätte jedoch zur Folge, daß entweder die Anstiegsflanke c^r_{13} zu größeren oder/und die Anstiegsflanke e^r_{12} zu kleineren Einfallswinkeln hin verschoben sein müßte, je nach relativer Position der 'gebuckelten' Atome der ersten Lage. Ebenso erwartet man die Anstiegsflanke g^r_{12} bei $\psi_c=22°$ in Abb.43b nicht für das 'buckled row' Modell. Die Existenz dieses neuen Peaks kann nur mit Hilfe des 'missing row' Modells erklärt werden. Für den Fall, daß die im 'missing row' Modell fehlenden Atome der ersten Lage an ihren Plätzen sitzen würden, würden sie den Peak g^r_{12} abblocken, wie es im Falle der sauberen (1x1) Oberfläche beobachtet werden kann.

Im Fall der (3x1) rekonstruierten Fläche ist der Oberflächenpeak sogar zu einem noch kleineren Einfallswinkel hin verschoben (Anstiegsflanke h^r_{11} bei $\psi_c=6°$ in Abb.43c). Dies bedeutet, daß der Abstand der Atome der ersten Lage nunmehr 14 Å beträgt; dies ist der dreifache Abstand der sauberen (1x1) Struktur. Der kritische Winkel ψ_c der zweiten Anstiegsflanke d^r_{22} (Abb.43c) liegt bei $\psi_c=16°$ und ist damit der Gleiche wie der des Oberflächenpeaks d_{11} der sauberen Oberfläche. Diese Anstiegsflanke mit identischem kritischen Winkel wird jedoch im Fall der (3x1) rekonstruierten Oberfläche (siehe Abb.41c) durch die Atome der zweiten Lage verursacht, die keine Atome der ersten Lage mehr über sich haben, da hier zwei von drei <001> Reihen der ersten Lage fehlen und die die gleiche Anordnung zeigen wie die erste Lage der (1x1) Oberfläche. Dies führt beide Male zu einem Oberflächenpeak mit kritischem Winkel von $\psi_c=16°$, sodaß bei der (3x1) Rekonstruktion insgesamt zwei Oberflächenpeaks auftreten (h^r_{11}, der dem dreifachen Atomabstand in der ersten Lage entspricht und d^r_{22}, der dem 'normalen' Abstand der Atome (2.Lage) in diesem Azimuth entspricht (Abb.43c)). Die dritte Anstiegsflanke g^r_{12} bei $\psi_c=22°$ in Abb.43c wird durch Fokussierung von den Atomen der ersten Lage auf die der zweiten Lage und aufgrund des Fehlens einer <001> Reihe der ersten Lage ermöglicht


a)
d_{11}
$e_{12,23}$
c_{13}
[1$\bar{1}$2]
$e_{12,23}$
c_{13}
d_{11}
intensity [cps]
30
20
10
0
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110
incidence angle


b)
f^r_{11}
g^r_{12}
$e^r_{12,23,34}$
$c^r_{13,24}$
[1$\bar{1}$2]
$e^r_{12,23,34}$
$c^r_{13,24}$
f^r_{11}
g^r_{12}
intensity [cps]
30
20
10
0
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110
incidence angle

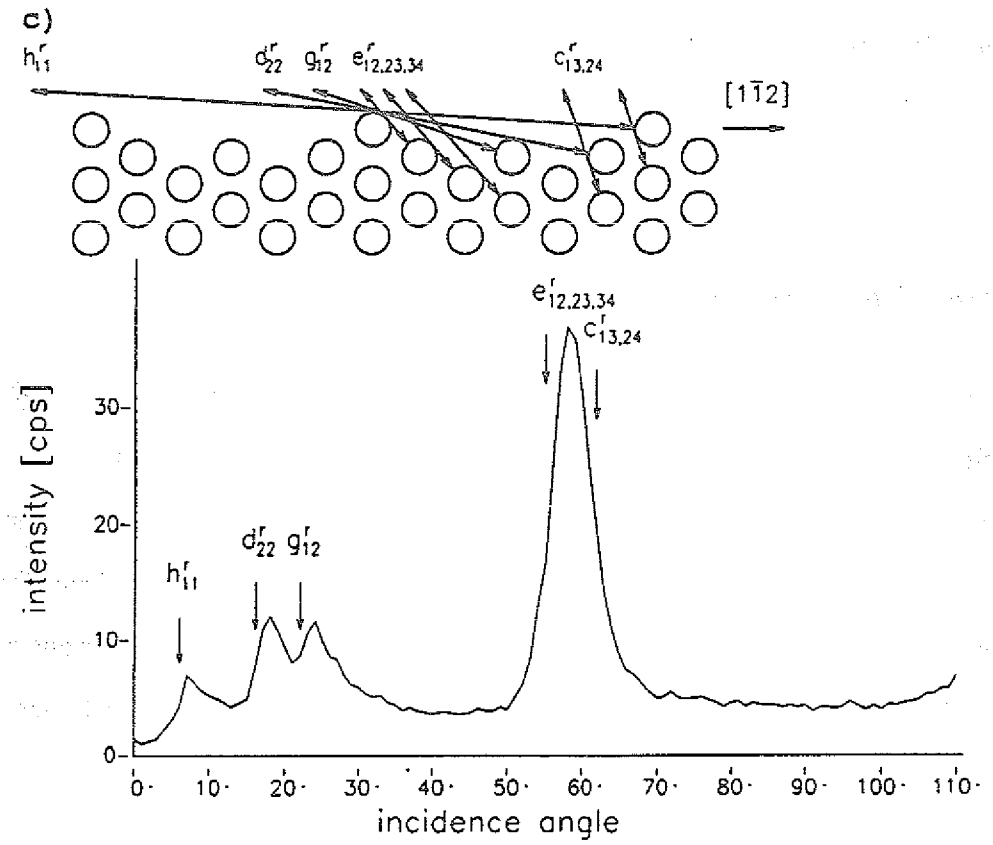


Abb.43 Intensität der aufgrund eines Zentralstoßes 180° rückgestreuten Ne Atome als Funktion des Einfallswinkels ψ_{in}. Die Streuebene enthält den [1$\bar{1}$2] Azimuth. Über den Kurven sind schematisch die Streuebene sowie die Trajektorien, welche die einzelnen Peaks hervorrufen, dargestellt. Die Probentemperatur betrug 130 K und die Meßdauer je Einfallswinkel 15 sec. (a) saubere Rh(110)-(1x1); (b) N/Rh(110)-(2x1); (c) N/Rh(110)-(3x1)

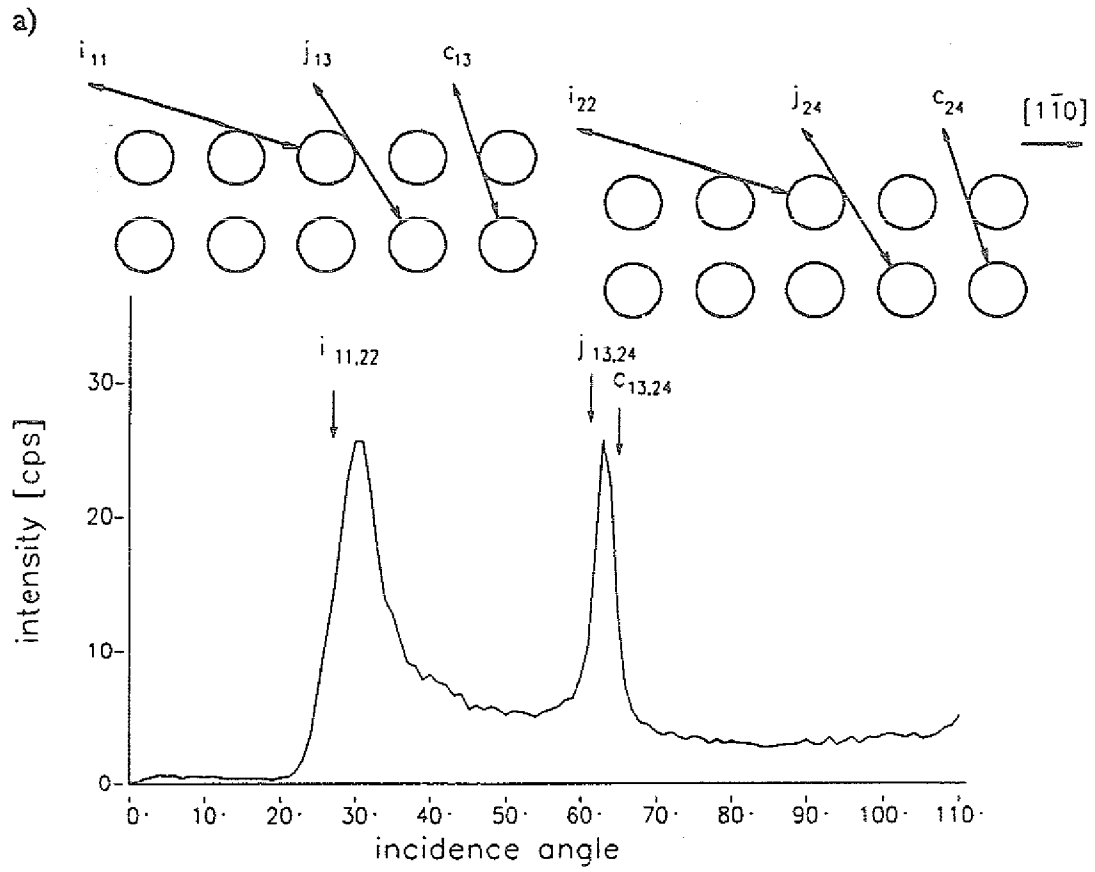
und ist identisch dem Peak g^r_{12} bei ψ_c=22° in Abb.43b. Die N/Rh(110)-(3x1) Struktur ist daher in Teilen ähnlich zu beiden, der sauberen (1x1) und der rekonstruierten (2x1) Oberfläche.

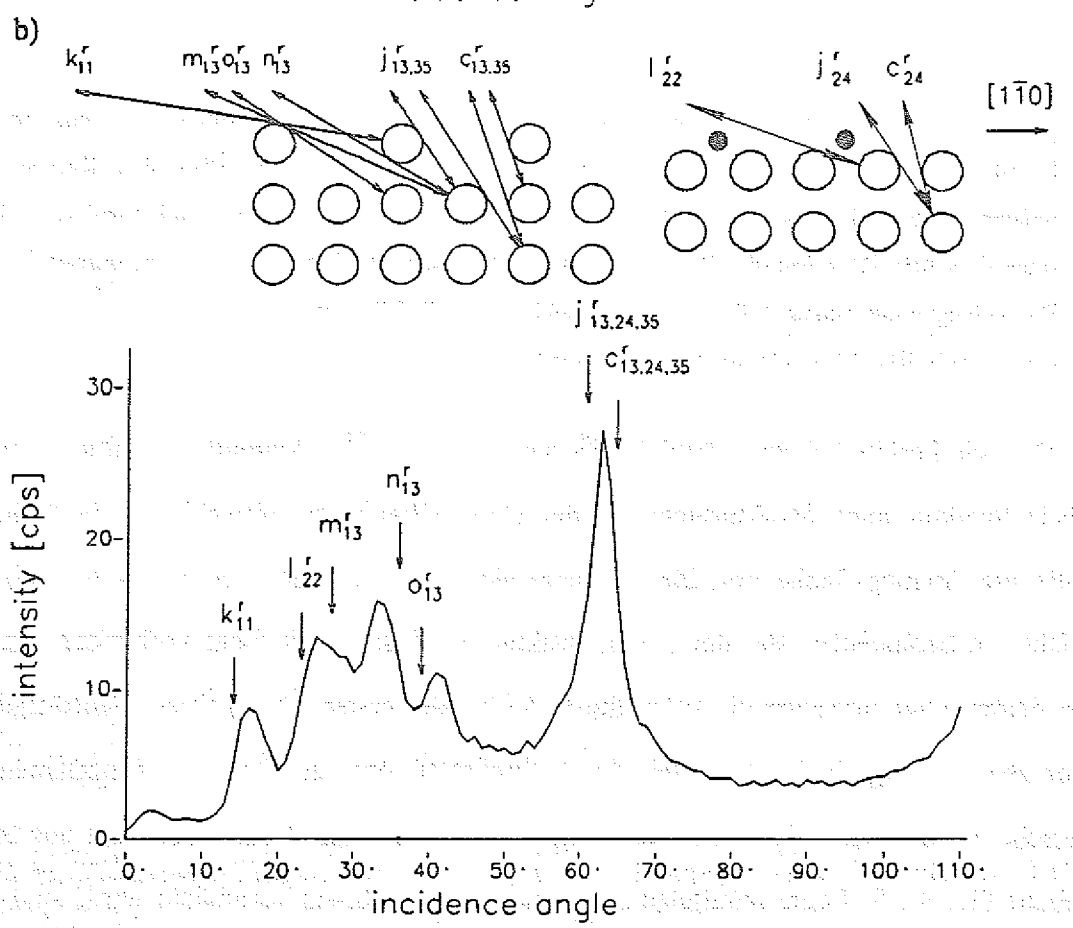
Wie anhand der 180°NICISS Kurven des weiter oben diskutierten [001] Azimuths gezeigt wurde und von den LEED Bildern unterstützt wird, gibt es keine Veränderungen von Rh Atomen im [001] Azimuth. Daher bleibt nur der Schluß, daß im Fall der N/Rh(110)-(2x1) Oberfläche jede zweite Reihe und bei der N/Rh(110)-(3x1) Oberfläche je zwei von drei <001> Reihen der ersten Lage fehlen (siehe Abb.41b, c). Die 180°NICISS Kurve der (3x1) Struktur zeigt daher Ähnlichkeiten zu den beiden anderen 180°NICISS Kurven, sowohl zu der nicht rekonstruierten (1x1) als auch zu der rekonstruierten (2x1)

Struktur. Diese Beobachtungen werden durch die 180°NICISS Kurven bestätigt, die in den Streuebenen, die den $[1\bar{1}0]$ Azimuth enthalten, gemessen wurden.

6.4.3.3 Die $[1\bar{1}0]$ Streuebene

Wie man aus den Strukturmodellen (Abb.41), die in Übereinstimmung mit den bisher gezeigten 180°NICISS Messungen und den beobachteten LEED Bildern erstellt worden sind, erwartet, sieht man in den 180°NICISS Kurven des $[1\bar{1}0]$ Azimuths deutliche Unterschiede zwischen denen der nicht rekonstruierten und rekonstruierten Oberflächen. Man erkennt, ebenso wie in den Kurven des $[1\bar{1}2]$ Azimuths, daß Veränderungen der äußeren Atomlage im wesentlichen den Bereich niedriger Einfallswinkel beeinflussen. Wie man den schematisch eingezeichneten Trajektorien in den über den Kurven dargestellten Streuebenen entnehmen kann (Abb.44), sind in den Kurven alle Merkmale, die man aufgrund der Strukturmodelle (Abb.41) erwartet, zu beobachten. Der wichtigste Unterschied in den 180°NICISS Kurven der rekonstruierten Flächen ist die Verschiebung der Oberflächenpeaks. Während die Anstiegsflanke des Oberflächenpeaks der nicht rekonstruierten Oberfläche bei $\psi_c=27°$ ($i_{11,22}$ in Abb.44a) liegt, ist die Anstiegsflanke des Oberflächenpeaks j^r_{11} (Abb.44b) zu $\psi_c=14°$ und die des Oberflächenpeaks n^r_{11} (Abb.44c) sogar zu $\psi_c=10°$ hin verschoben. Die Erklärung für die Verschiebungen der Oberflächenanstiegsflanke der ersten Lage liegt in dem bereits weiter oben beschriebenen Fehlen von <001> Reihen der ersten Lage. Bei der N/Rh(110)-(2x1) Oberfläche fehlt jede zweite <001> Reihe der ersten Lage, sodaß sich der Abstand der Atome der ersten Lage im $[1\bar{1}0]$ Azimuth verdoppelt (siehe Abb.41b), wodurch der Anstiegsflanke (Abb.44b) zu $\psi_c=14°$ hin verschoben wird. Da bei der N/Rh(110)-(3x1) Oberfläche (siehe Abb.41c) zwei von drei <001> Reihen der ersten Lage fehlen, verdreifacht sich der Abstand der Atome der ersten Lage sogar, wodurch die Anstiegsfanke des Oberflächenpeaks (Abb.44c) zu noch kleineren Einfallswinkeln ($\psi_c=10°$) hin verschoben wird.


a)
i 11
j 13
c 13
i 22
j 24
c 24
[1$\bar{1}$0]
i 11,22
j 13,24
c 13,24
intensity [cps]
incidence angle


b)
k r 11
m r 13 o r 13 n r 13
j r 13,35
c r 13,35
l r 22
j r 24
c r 24
[1$\bar{1}$0]
j r 13,24,35
c r 13,24,35
n r 13
m r 13
l r 22
o r 13
k r 11
intensity [cps]
incidence angle

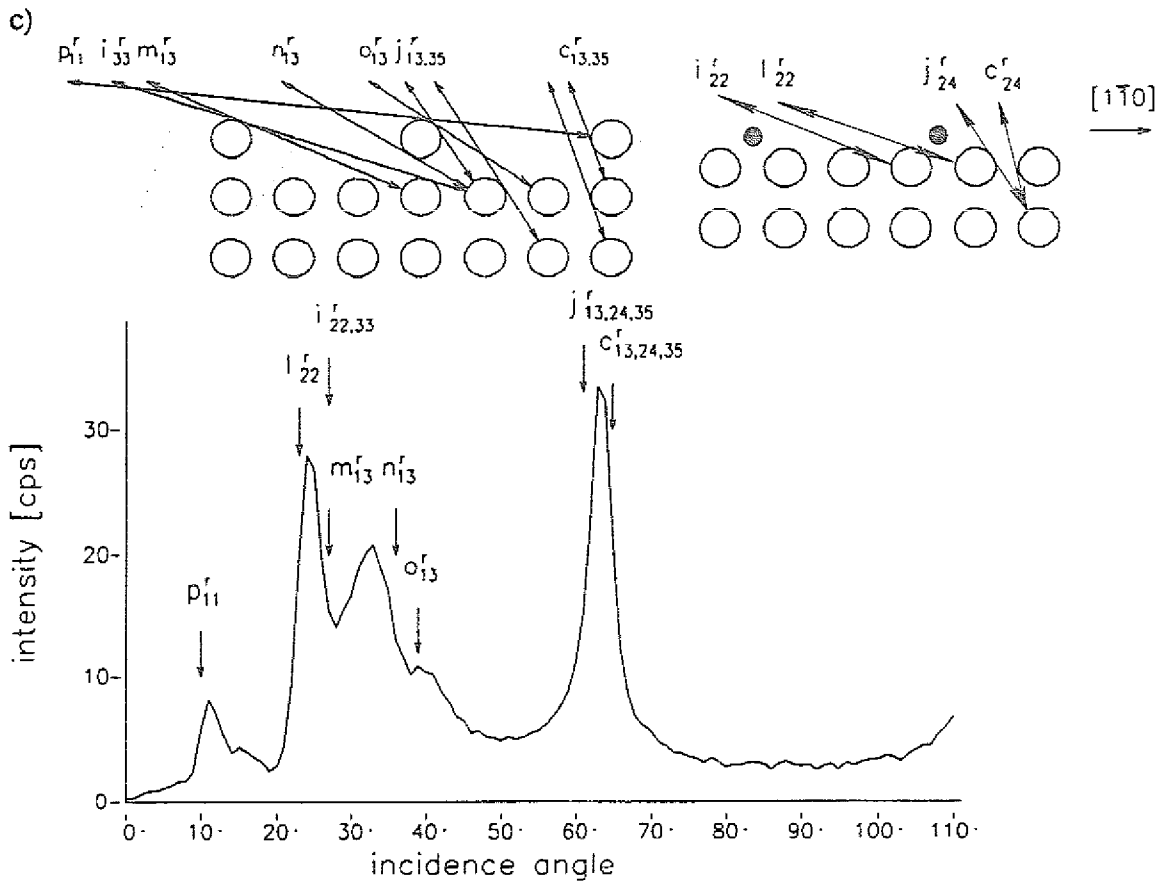


Abb.44 Intensität der aufgrund eines Zentralstoßes 180° rückgestreuten Ne Atome als Funktion des Einfallswinkels ψ_{in}. Die Streuebenen enthalten den [1$\bar{1}$0] Azimuth. Über den Kurven sind schematisch beide in diesem Azimuth enthaltenen Streuebenen (1., 3., 5. Lage (links) und 2., 4. Lage (rechts), s.Abb.41) sowie die Trajektorien, welche die einzelnen Peaks hervorrufen, dargestellt. Die Probentemperatur betrug 130 K und die Meßdauer je Einfallswinkel 15 sec. (a) saubere Rh(110)-(1x1); (b) N/Rh(110)-(2x1); (c) N/Rh(110)-(3x1)

Da, wie bereits bei den 180°NICISS Kurven des [1$\bar{1}$2] Azimuths diskutiert wurde, die (3x1) Struktur auch Strukturelemente der (1x1) Oberfläche aufweißt, ist in Abb.44c ebenfalls die Anstiegsflanke des Oberflächenpeaks $i^r_{22,33}$, die der von $i_{11,22}$ in Abb.44a entspricht, zu beobachten. Bei der (2x1) Struktur ist dieser Peak nicht vorhanden, da der aus der dritten Lage herrührende Anteil durch Atome der ersten Lage geblockt wird und der von der zweiten Lage bedingte Anteil durch Stickstoffatome zu kleineren Einfallswinkeln hin verschoben wird und zu dem neuen Peak l^r_{22} führt. Da der Peak l^r_{22} von der zur ersten Streuebene (1., 3., 5. Lage) parallelen 2. Streuebene (s.Abb.41) verursacht wird, sind über

den 180°NICISS Kurven von Abb.44 beide Streuebenen nebeneinander dargestellt. Die schwarz ausgefüllten Kreise stellen die Position des Stickstoffs (in der 2. Streuebene, in Höhe der 1.Rh Atomlage) dar. Dieser neue Peak tritt ebenfalls bei der (3x1) Struktur auf, da diese, wie bereits erwähnt, ebenfalls Strukturelemente der (2x1) Oberfläche aufweist. Wären bei der (3x1) un (2x1) Struktur keine Stickstoffatome auf der Oberfläche, so wäre Peak $l^r_{22} = i_{11,22}$ bei ψ_c=27° und hätte auch denselben Buchstaben als Bezeichnung (i anstelle von l). Auf die Entstehung des Peaks l^r_{22}, der in den beiden Kurven der rekonstruierten Oberfläche auftritt und der eine Bestimmung der Position der Stickstoffatome erlaubt, wird im folgenden Abschnitt ausführlicher eingegangen.

6.4.3.4 Bestimmung der Position der Stickstoffatome

Eine direkte Bestimmung der Position der Stickstoffatome mit der 180°NICISS Methode ist nicht möglich, da 180° Rückstreuung von Neonatomen an Stickstoffatomen aus Gründen der Impulserhaltung nicht auftreten kann. Selbst wenn man anstelle von Ne, Projektile mit niedrigerer Masse benutzen würde (z.B. He), wäre der Nachweis der Stickstoffatome wegen des erheblich geringeren Rückstreuquerschnittes (im Gegensatz zu den Rh Atomen etwa eine Größenordnung) so gut wie unmöglich. Ein weiterer Hinderungsgrund für einen direkten Nachweis der Stickstoffatome durch He ist die niedrigere Energie der vom Stickstoff zurückgestreuten Projektile. Das schwache Stickstoffsignal würde im niederenergetischen Teil des Rhodiumsignals untergehen. Da aufgrund des geringen Streuquerschnittes der Stickstoffatome ebenfalls der Fokussierungseffekt durch Stickstoffatome erheblich schwächer als für Rhodiumatome ist, sind Peaks durch Streuprozesse, die durch eine Fokussierung von Stickstoffatomen, mit Rückstreuung an Rhodiumatomen, resultieren, ebenfalls nicht zu beobachten. Hinzu kommt, daß man bei einem solchen Rückstreuprozeß, wegen des für die Stickstoffatome hohen Energieübertrags bei der ersten Fokussierung, keinen Doppelfokussierungseffekt mehr vorliegen hat. Eine Möglichkeit für Stickstoffatome die 180°NICISS Kurven zu beeinflussen besteht darin, die Fokussierungs-

richtung eines Rhodiumatompaars zu beeinflussen und so eine Verschiebung der Anstiegsflanke zu bewirken. Um wie weit die Anstiegsflanke verschoben wird, hängt von dem Abstand des Stickstoffs von der Fokussierungslinie ab. Ein solcher Fall läßt sich in den 180°NICISS Kurven des $[1\bar{1}0]$ Azimuths (Abb.44) beobachten. Die Anstiegsflanke des Oberflächenpeaks i_{22} (Abb.44a) bei $\psi_c=27°$ ist in den Kurven der rekonstruierten Flächen aufgrund des Einflusses der Stickstoffatome zu $\psi_c=23°$ hin verschoben (Peak I^r_{22} in Abb.44b,c). In Abb.45 ist eine 'FAN' (2D) Simulation abgebildet, welche die Atomanordnung der Streuebene, die die zweite Atomlage enthält, darstellt. Die linke Seite des Bildes zeigt die Streuebene für die N/Rh(110)-(2x1) Oberfläche, während die rechte Seite die Streuebene für die nicht rekonstruierte Rh(110)-(1x1) Oberfläche beinhaltet. Der Unterschied der beiden Seiten besteht in den Stickstoffatomen auf Höhe der 1.Lage, die im Fall der rekonstruierten N/Rh(110)-(2x1) (und auch N/Rh(110)-(3x1)) Oberfläche in den 'langen Brückenplätzen' der verbleibenden <001> Reihen der ersten Lage sitzen. Die Stickstoffatome bewirken, daß die Anstiegsflanke des Peaks, der durch die beiden Rh Atome der zweiten Lage entsteht, um 4° zu kleineren Einfallswinkeln hin verschoben wird (i_{22} in Abb.44a bei $\psi_c=27°$ ---> I^r_{22} in Abb.44b u. 44c bei $\psi_c=23°$). Die Intensität des Peaks I^r_{22} ist im Falle der (3x1) Struktur größer als bei der (2x1) Struktur. Die Ursache hierfür liegt vermutlich an dem zweiten in Abb.45 dargestellten Stickstoffatom. Das benachtbarte Stickstoffatom hat möglicherweise, da es noch relativ nahe bei den herauslaufenden Trajektorien sitzt, eine leicht defokussierende Wirkung. Da dieses benachtbarte Stickstoffatom im Fall der (3x1) Struktur um eine Einheitszellenlänge weiter nach 'links' verschoben ist (s.Abb.41), würde es hierbei die Trajektorien nicht mehr beeinflussen.

Im [001] Azimuth ist der Einfluß der Stickstoffatome auf jede vierte (N/Rh(110)-(2x1) Oberfläche) bzw. jede sechste (N/Rh(110)-(3x1) Oberfläche) Streuebene beschränkt und daher in den 180°NICISS Kurven (Abb.42b,c) kaum zu beobachten. Der Stickstoff bewirkt, daß die Beiträge der ersten Lage zur Intensität des Oberflächenpeaks 'a' im wesentlichen defokussiert werden und damit nicht mehr zum Oberflächenpeak beitragen. Dies wird

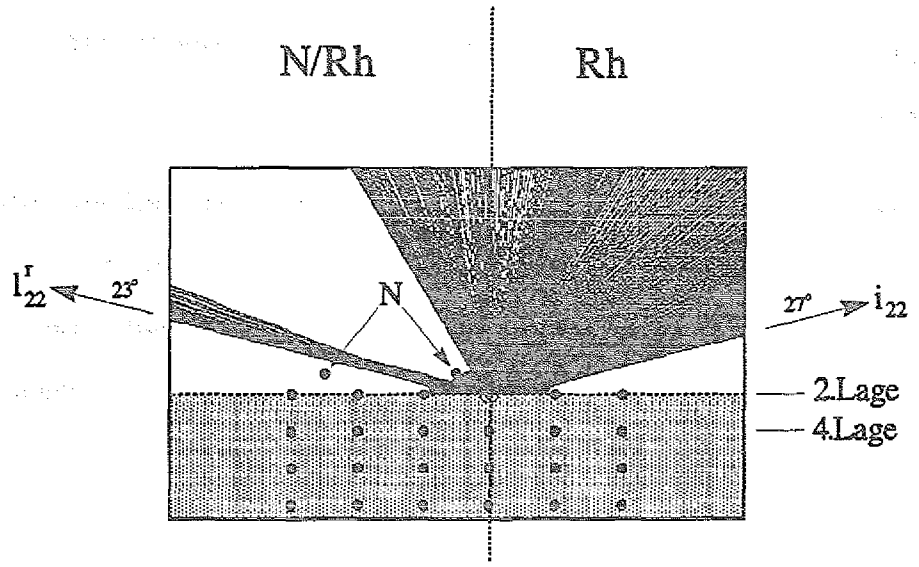


Abb.45 Das Bild zeigt eine 'FAN' (2D) Simulation der Streuung der 2.Lage Atome im $[1\bar{1}0]$ Azimuth. Die rechte Seite zeigt die Streuebene der Rh(110)-(1x1) Struktur, während in der linken Seite die Ebene der N/Rh(110)-(2x1) Struktur zu sehen ist. Durch den Einfluß des Stickstoffs wird der Oberflächenpeak der zweiten Lage zu kleineren Einfallswinkeln hin verschoben.

auch bei dem Vergleich der Rückstreuintensitäten (s.Abb.42) der Oberflächenpeaks 'a' mit den Peaks der tieferen Lagen 'b' und 'c' deutlich. Während die Intensitäten der letzteren beiden Peaks im wesentlichen unbeeinflußt bleiben, sinkt die Intensität des Oberflächenpeaks bei den rekonstruierten Oberflächen etwas ab.

Der Fehler in der Positionsbestimmung des Stickstoffs wird hauptsächlich durch die Unkenntnis des Korrekturfaktors C der Abschirmlänge im Potential der Stickstoffatome verursacht. Die in diesem Kapitel angegebene 'lange Brückenposition' des Stickstoffs in Höhe der ersten Lage mag daher um $\pm$ 0.2 Å abweichen.

6.5 Bestimmung der Pt Atompositionen der ersten Lage bei der Pt(110) Oberfläche nach Adsorption von Wasserstoff

Übergangsmetalle spielen eine zentrale Rolle bei einer Vielzahl von technisch wichtigen katalytischen Reaktionen. So werden sie z.B. bei der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen/112/ und der Fischer-Tropsch Synthese/113/ als Katalysator verwendet sowie als Elektrodenmaterial/114/ in der elektrolytischen Chemie. Die Untersuchung der Wechselwirkung von Adsorbaten (z.B. Wasserstoff) mit Oberflächen von Übergangsmetallen ist daher von grundlegender Bedeutung.

Die saubere Pt(110) Oberfläche zeigt mit LEED eine (1x2) Überstruktur (siehe Abb.46a). Sie wird durch eine 'missing row' Rekonstruktion der ersten Lage verursacht, bei der ähnlich wie bei dem System H/Cu(110)-(1x2) jede zweite dichtgepackte <110> Reihe der ersten Lage fehlt. Wasserstoff adsorbiert dissoziativ auf der Pt(110)-(1x2) Oberfläche in zwei verschiedene Zustände β_1 und β_2. Die Anfangshaftwahrscheinlichkeit für Wasserstoff beträgt 0.46 für den β_2 Zustand und 0.022 für den β_1 Zustand, wobei das Verhältnis der Sättigungsbedeckungen der Zustände β_1:β_2=2:1 ist/115/. Der β_2 Zustand ist nach einer Begasung von 1L H_2 aufgefüllt und besitzt eine höhere Desorptionstemperatur (und damit eine höhere Bindungsenergie)/116/. Kirsten et al./116/ schlossen aus Messungen mit He Beugung, daß die <110> Reihen der ersten Lage, die bei der sauberen Oberfläche ein Relaxation von ≈ -15% zeigen, nach Auffüllen der β_2 Zustände (1L H_2) ein Relaxation von ≈ +20% aufweisen und der adsorbierte Wasserstoff unterhalb der äußeren Atomreihen lokalisiert ist. Dies bedeutet, daß die Atome der 1.Lage durch die Besetzung der β_2 Zustände um etwa 0.5 Å nach außen verschoben werden. Bei Begasungen von ≈ 200 L wird im LEED eine (1x4) Überstruktur sichtbar/117/. Das LEED Bild der H/Pt(110)-(1x4) Oberfläche ist in Abb.46b zu sehen. Da die von Jahnke/117/ benutzten Methoden (LEED und HREELS) keine direkten Schlüsse auf die Struktur der Oberfläche zulassen,

a) b)

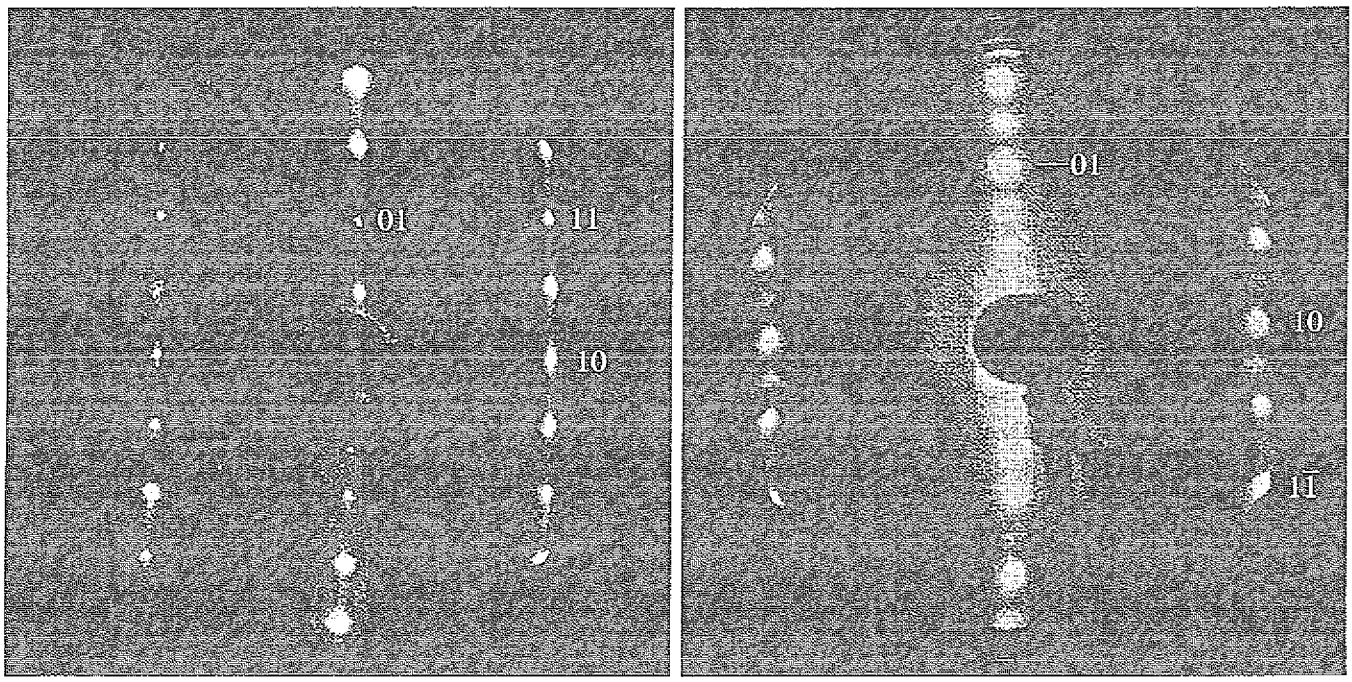


Abb.46 LEED Bilder der sauberen Pt(110)-(1x2) ((a); E_e=85eV) und der wasserstoffbedeckten H/Pt(110)-(1x4) ((b);E_e=48.1eV) Struktur.

sind die dort angeführten Strukturmodelle der rekonstruierten H/Pt(110)-(1x4) Oberfläche rein spekulativ.

Die 180°NICISS eignet sich insbesondere dazu die Position der Oberflächenatome im realen Raum zu bestimmen. Eine Änderung von 0.5 Å in der Höhe der ersten Lage gegenüber den darunterliegenden Lagen, müßte sich in einer deutlichen Verschiebung der Anstiegsflanken von Peaks, die durch die erste und zweite Lage verursacht werden, bemerkbar machen. Eine Veränderung der Rekonstruktion der Pt(110) Fläche bei der H/Pt(110)-(1x4) Struktur liese sich mit Hilfe der 180°NICISS, wie in den vorherigen Experimenten (Kap.6.2-5) gezeigt wurde, ebenso bestimmen.

In Abb.47 sind die 180°NICISS Kurven dargestellt, die für die saubere (obere Kurve) und für die mit 1 L H_2 (untere Kurve) begaste Pt(110) Oberfläche gemessen wurden. Die Primärenergie der Ne^+ Ionen betrug E_0 = 2 keV und die Einfallsebene wurde parallel zum $[1\bar{1}2]$ Azimuth der Oberfläche gewählt. Die Messungen wurden bei einer

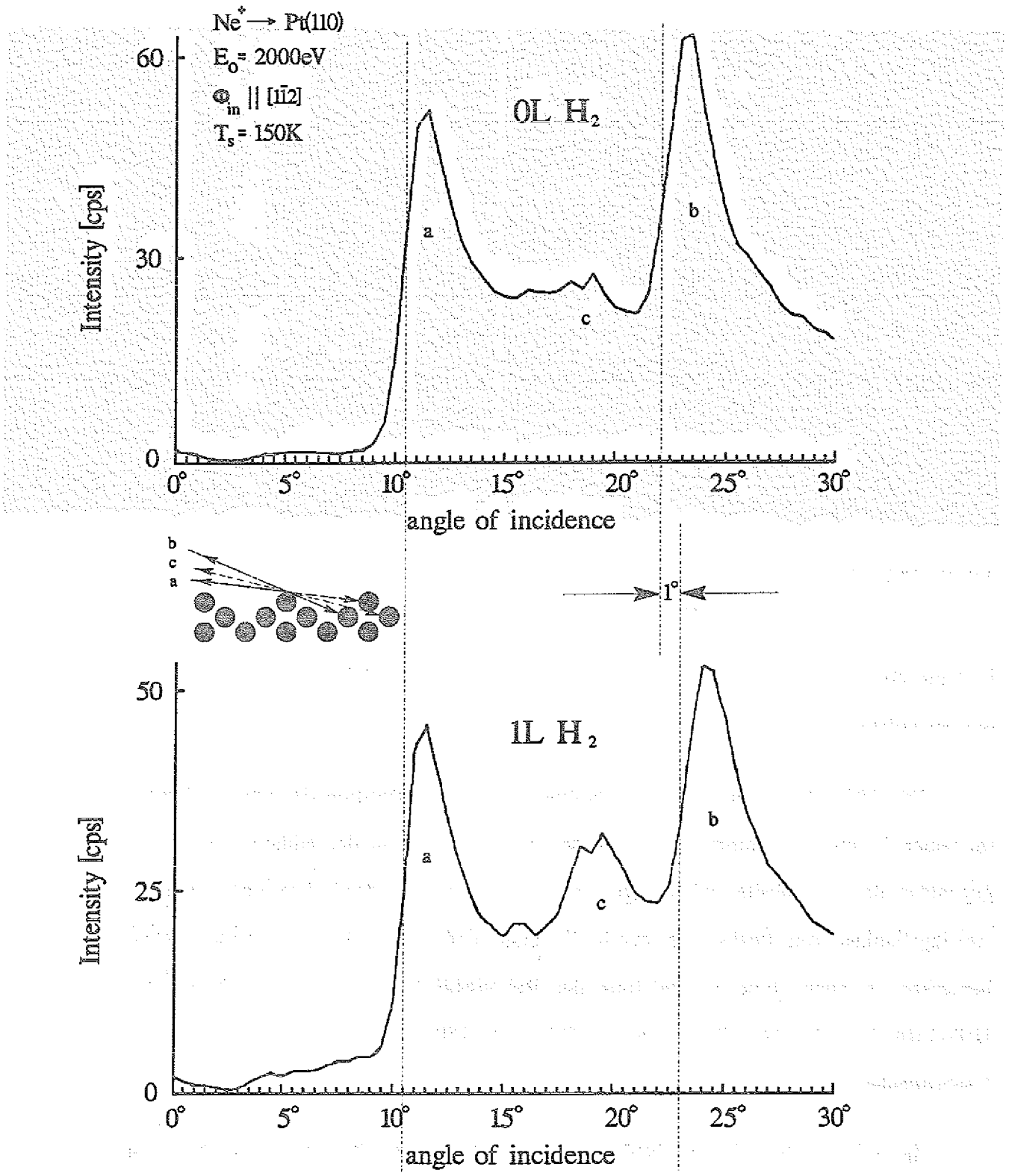


Abb.47 180°NICISS Kurven der sauberen Pt(110)-(1x2) (oben) und der mit 1L Wasserstoff begasten H/Pt(110)-(1x2) Oberfläche (unten). Die Streuebene ist parallel zum [1$\bar{1}$2] Azimuth der Oberfläche. Der Einfallswinkel ψ_{in} wurde in 0.5° Schritten erhöht.

Probentemperatur von T_s = 150 K durchgeführt. Die Streuebene sowie die für die Entstehung der Anstiegsflanke charakteristischen Trajektorien sind schematisch über der unteren 180°NICISS Kurve dargestellt. In den dargestellten Kurven erkennt man deutlich zwei gut ausgeprägte Peaks, a und b. Der Oberflächenpeak a entsteht nur durch Rückstreuung an Atomen der ersten Lage, während der zweite Peak b durch Fokussierung der Atome der ersten Lage auf die der zweiten Lage entsteht, wodurch dieser empfindlich für Änderungen des Lagenabstandes der obersten beiden Lagen ist. Man erkennt deutlich, daß die Anstiegsflanke des Peaks b nach Adsorption von 1L H_2 um 1° zu höheren Einfallswinkeln ψ_{in} hin verschoben ist, während der Oberflächenpeak a unverändert bleibt. Hieraus folgt, daß sich der Abstand der ersten Lage zur zweiten Lage vergrößert hat. Dies wird ebenso durch die höhere Intensität des 'Peaks' c deutlich. Bei der sauberen Pt(110) Oberfläche wird dieser 'Peak' durch den dichteren Abstand der beiden Lagen fast völlig unterdrückt (siehe Abb.47). Da sich der Lagenabstand aufgrund der Adsorption von Wasserstoff vergrößert hat, ist dieser Rückstreukanal weiter offen, wodurch die Intensität des 'Peaks' c zunimmt.

Abb.48 zeigt die mit dem 'FAN' (3D) Programm berechneten 180°NICISS Kurven für den sauberen relaxierten (a) und den nicht relaxierten (b) Pt(110)-(1x2) Kristall. Der Wasserstoff wurde bei den Berechnungen nicht berücksichtigt. Da sich der Atomabstand in der ersten Lage nicht ändert, bleibt die Position des Oberflächenpeaks 'a' erhalten. Lediglich der zweite Peak 'b', der vom Abstand der ersten von der zweiten Lage abhängt, verschiebt sich um 1° zu höheren Einfallswinkeln hin. Der mit dem 'FAN' Programm ermittelte Wert für die Vergrößerung des Abstandes der 1. und 2. Lage beträgt 0.2 ± 0.1 Å. Dies bedeutet, daß hier die Relaxation der ersten Lage aufgehoben ist. (Das der Peak 'c' bei den berechneten Kurven nicht zu beobachten ist liegt vermutlich an der unzureichenden Berücksichtigung der Schwingungen der Atome bei dem 'FAN' Suimulationsprogramm.) Eine 20% Relaxation nach aussen hin kann durch die Verschiebung der Anstiegsflanke des b Peaks um nur 1° nicht bestätigt werden. Die von Kirsten et al.[116] gemessene Erhöhung der repulsiven Potentialkorrugationsamplitude ζ_m der H/Pt(110)-(1x2) Oberfläche um 0.5 Å, aufgrund der Besetzung der β_2-Wasserstoffzustände, kann daher nicht allein auf eine

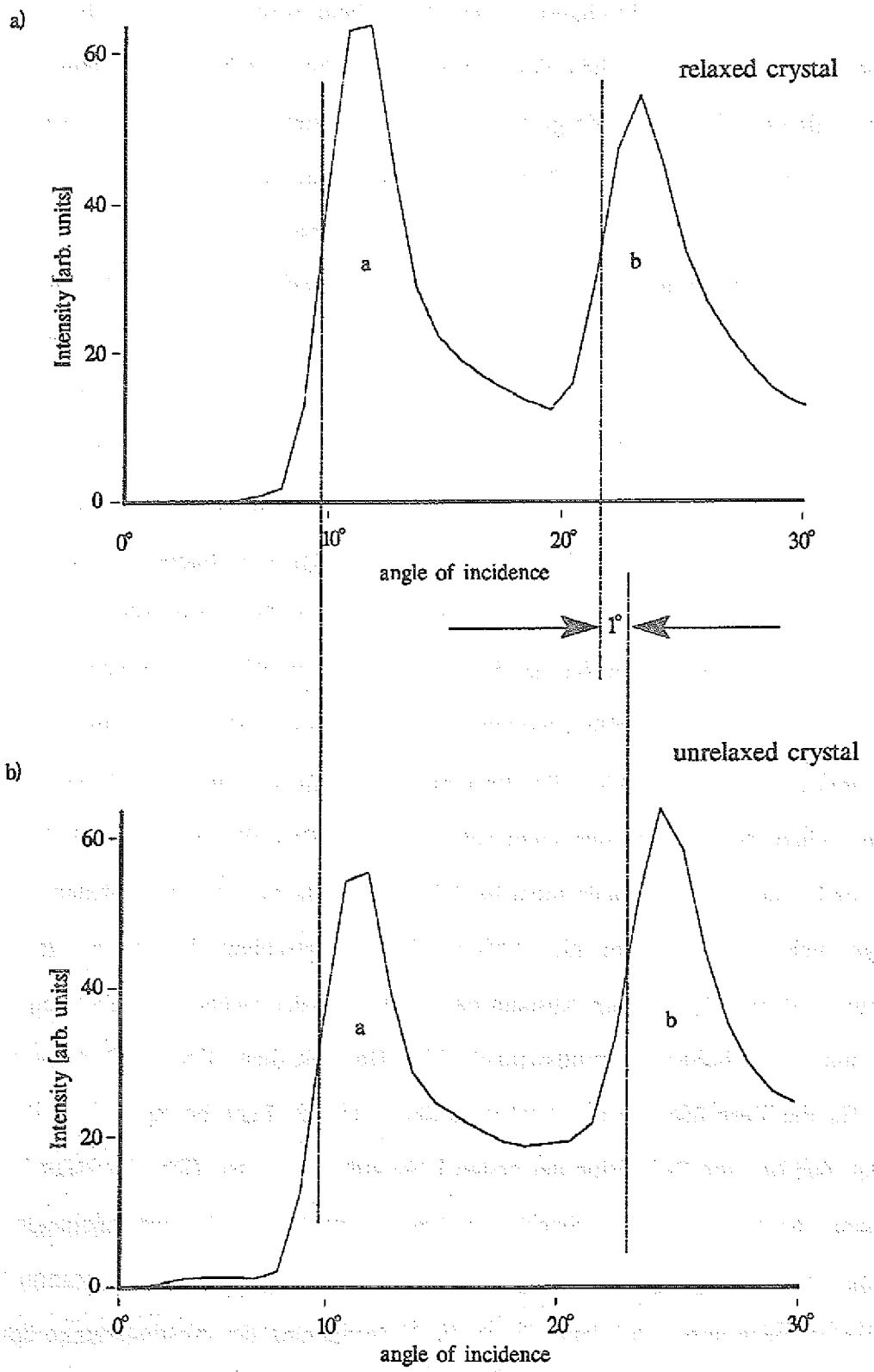


Abb.48 Mit dem 'FAN' (3D) Programm berechnete 180°NICISS Kurven der a) relaxierten und b) nicht relaxierten Pt(110)-(1x2) Oberfläche. 2000 eV Ne^+ --> Pt (110)-(1x2). Die Streuebene ist parallel zum $[1\bar{1}2]$ Azimuth der Oberfläche.

Änderung des Abstandes zwischen erster und zweiter Lage zurückgeführt werden.

Die 180° NICISS Kurve der H/Pt(110)-(1x4) Oberfläche ist identisch mit der Kurve, die man nach Begasen von nur 1 L Wassserstoff erhält. Es tritt also keine weitere Veränderung in den Positionen der Pt Atome auf. Die mit LEED sichtbare (1x4) Überstruktur (Abb.46b) wird daher wahrscheinlich, wie bereits von Kirsten et al.[116] vermutet, durch die Position der Wassestoffatome verursacht.

7. Rekonstruktionen der fcc(110) Oberflächen: Ansätze und verbleibende Fragen

Betrachtet man die verschiedenen Rekonstruktionstypen der fcc(110) Oberflächen so lassen sich hierbei bestimmte Tendenzen erkennen. Saubere und mit Wasserstoff bedeckte Oberflächen weisen Rekonstruktionen unter Beibehaltung der Atomanordnung in <110> Richtung auf. Als Beispiele für saubere rekonstruierte Flächen lassen sich zum Beispiel die bereits in der Einleitung (Kap.1) erwähnten Au(110)-(1x2), Pt(110)-(1x2) und Ir(110)-(1x2) -(1x3) Oberflächen aufführen. Bei diesen Rekonstruktionen fehlen immer <110> Reihen der Oberfläche, wodurch sich die Periodizität der Oberflächen in <001> Richtung verändert. Ein ähnliches Rekonstruktionsmuster finden wir auch bei den Wasserstoff induzierten Rekonstruktionen. Sei es ein 'missing row' bei der H/Cu(110)-(1x2), ein 'pairing row' bei der H/Pd(110)-(1x2) oder ein 'pairing row' mit 'buckling' der zweiten Lage wie beim H/Ni(110)-(1x2) System. Bei jedem dieser Systeme bleibt die Periodizität in <110> Richtung erhalten.

Rekonstruktionen, die die Periodizität in <110> Richtung (90° gedreht zu <001>) verändern findet man bei den adsorbatinduzierten Rekonstruktionen mit 'stark elektronegativen' Adsorbaten wie Sauerstoff und Stickstoff. Beispiele hierfür sind die Rekonstruktionen von O/Cu(110)-(2x1), O/Ni(110)-(2x1), N/Rh(110)-(2x1) und N/Rh(110)-(3x1), bei den diesmal <001> Ketten der obersten Lage fehlen ('missing row'). Aufgrund der starken Elektronegegativität der Adsorbate scheinen die Oberflächen bevorzugt Ketten in dieser Richtung (<001>) zu bilden ('added row' Modell). Man kann sich nun zwei Fragen stellen:

1.) Warum gibt es bei dem N/Rh(110) System sowohl ein (2x1) als auch ein (3x1) Rekonstruktion und z.B. bei dem O/Cu(110) System nur die (2x1) Struktur ?

2.) Wie sind die oben angeführten Beobachtungen mit der N/Cu(110)-(2x3) Rekonstruktion zu vereinbaren, bei der jede dritte <110> Reihe der 1. Lage und keine <001> Reihe fehlt und die daher zu der ersten Gruppe von Rekonstruktionen zählen würde ?

Die erste Frage findet eine einfache Erklärung im Bindungsverhalten der Adsorbate. Der atomare Sauerstoff ist zweiwertig und bildet daher Bindungen die in einer Ebene liegen. Im Fall der O/Cu(110)-(2x1) Rekonstruktion sind die Bindungspartner die Cu Atome der <001> Reihen der ersten Lage. Der atomare Stickstoff hingegen ist dreiwertig, d.h. neben den Bindungen in den <001> Reihen der ersten Lage besitzt er noch Bindungskomponenten die hierzu senkrecht liegen, also in <110> Richtung. Diese zweite Komponente ist dafür verantwortlich, daß sich z.B. auf der N/Rh(110) Oberfläche bei niedrigen Begasungen zuerst eine (3x1) Struktur bildet, bei der zwei von drei <001> Ketten der ersten Lage fehlen. Erst wenn mehr Stickstoff angeboten wird, als für die Dreier-Periodizität notwendig ist, wird die (2x1) Struktur gebildet, die energetisch ungünstiger scheint. Entfernt man durch Desorption Stickstoff von der N/Rh(110)-(2x1) Oberfläche, so bildet sich wieder die energetisch günstigere (3x1) Struktur. Während also Stickstoff auch eine starke Wechselwirkungskomponente in <110> Richtung besitzt, scheint der Sauerstoff diese Richtung weniger zu beeinflußen. Es bleibt natürlich die Tatsache bestehen, daß es sowohl für stickstoff- als auch sauerstoffinduzierte Rekonstruktionen energetisch ungünstig ist, zwei <001> Reihen der ersten Lage direkt nebeneinander zu bilden. Dies bewirkt, daß überhaupt Veränderungen der Periodizität in <110> Richtung zustande kommt.

Es bleibt noch die Frage offen, wie sich die N/Cu(110)-(2x3) Rekonstruktion in dieses Schema einordnen läßt. Es handelt sich hierbei um eine stickstoffinduzierte Rekonstruktion und trotzdem bilden die Cu Atome eine 'missing row' Struktur bei der jede dritte <110> Reihe der ersten Lage fehlt. Die Ursache für das anscheinend abweichende Verhalten dieser Rekonstruktion liegt vermutlich in der Bindungslänge zwischen Stickstoff und Kupfer begründet. Die Bindungslänge im Kupfernitrid (Cu_3N) beträgt 1.9 Å, während in der 'langen Brückenpositionen' nur 1.8 Å zur Verfügung stehen (Cu_2O : Bindungslänge 1.8 Å[118]). Dieser Platzmangel wird dadurch ausgeglichen, daß jedes dritte Cu Atom in den <001> Reihen fehlt. Ein Hinweis hierfür ist die Tatsache, daß die Stickstoffatome in

der <001> Richtung streng korreliert positioniert sind. In den <110> Nachbarreihen sitzten die Stickstoffatome in der gleichen Brückenposition, als ob sie in <001> Richtung aufgereiht wären. Die in <001> Richtung gebildeten Cu-N-Cu- - - -Cu-N-Cu Ketten, bei denen jedes dritte Kupferatom fehlt, werden nun dadurch stabilisiert, daß in den direkt benachbarten <001> Reihen eine entsprechend Reihe aufgebaut wird, jedoch diesmal ohne Stickstoff. Ein Hinweis dafür, daß die <001> Ketten mit Stickstoff durch Reihen ohne Stickstoff stabilisiert werden, ist die Tatsache, daß die verbleibenden zwei <110> Ketten der missing row Struktur, an den Stufen der Oberflächenterassen immer mit zwei Cu Atomen enden, bei denen kein Stickstoff in der langen Brückenposition sitzt[99]. Es wechseln sich also immer <001> Ketten mit und ohne Stickstoff ab, sodaß sich vollständige <110> Cu Reihen bilden. Das Endresultat ist dann eine 'missing row' Struktur bei denen jede dritte <110> Reihe der ersten Lage fehlt. Die Triebfeder dieser Rekonstruktion scheinen jedoch auch hier die (unvollständigen) <001> Reihen der ersten Lage zu sein, was mit dem Rekonstruktionverhalten der anderen stick- und sauerstoffinduzierten Rekonstruktionen übereinstimmt.

In diesem Kapitel wurde versucht das Rekonstruktionsverhalten von fcc(110) Oberflächen zu charakterisieren. Die oben angeführten Ideen, die auf der Grundlage von experimentellen Daten beruhen, gilt es jedoch noch zu beweisen und es bleibt offen in wie weit dieses Modell die Rekonstruktionen noch zu untersuchender Strukturen (z.B. N/Ni(110)-(2x3)) erklären kann.

8. Zusammenfassung

Mit Hilfe der 180° NICISS wurde die Struktur von adsorbatinduzierten Rekonstruktionen auf verschiedenen fcc(110) Oberflächen bestimmt. Ebenso konnte die Element-Zusammensetzung der Oberfläche eines NiAl(111) Kristalls ermittelt werden. Die Untersuchung der kinematischen Vorgänge bei der Aufhebung der wasserstoffinduzierten Rekonstruktion der Cu(110) Oberfläche zeigt, daß es in bestimmten Fällen möglich ist, mit der 180°NICISS dynamische Prozesse zu untersuchen. Die neu entwickelte Simulationsmethode ('FAN') gestattet ein sehr einfache Auswertung der 180°NICISS Spektren und wie am Beispiel der hier untersuchten stickstoffinduzierten Rekonstruktionen der Cu(110) und Rh(110) Oberflächen gezeigt wurde, ist es sogar möglich Aussagen über die Positionen der Adsorbate, von denen man kein direktes Meßsignal erhält, zu machen.

Bei der Untersuchnung der obersten Atomlagen des NiAl(111) Kristalls konnte mitttels der 180°NICISS der Wiederspruch zwischen RTM[3] Messungen und frühren NICISS und LEED Mesungen aufgeklärt werden. Die 180° NICISS Messungen zeigen, daß die Oberfläche bei entsprechender Präparation (Heizen auf 1400 K) kein Al mehr in der obersten Atomlage enthält. Wurde die Fläche nur bis auf < 1300 K geheizt, so konnten mit AES noch kleine Mengen Sauerstoff auf der Fläche festgestellt und es zeigte sich, in Übereinstimmung mit früheren Ionenstreumessungen[86], daß ebenfalls Al in der obersten Lage zu finden war. Auf den RTM Bildern der auf 1400 K geheizten Fläche sind nur Doppelstufen zu beobachten. Hieraus folgt, daß es sich um Ni Terassen handelt, die durch Doppelstufen voneinander getrennt sind, in Übereinstimmung mit den 180°NICISS Messungen.

Die wasserstoffinduzierte (1x2) Rekonstruktion der Cu(110) Oberfläche läßt sich durch das 'missing row' Modell, bei dem jede zweite dichtgepackte <110> Reihe der ersten Lage fehlt, beschreiben. Die 'missing row' Rekonstruktion bildet sich kontinuierlich mit zunehmender Wasserstoffbegasung aus. Die Aufhebung der H/Cu(110)-(1x2)

Rekonstruktion im Temperaturbereich von 290 - 315 K ist, ähnlich wie die Kinetik der H_2 Desorption von dieser Oberfläche, ein Prozeß erster Ordnung. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Kinetik der H_2 Desorption sowie die der Aufhebung der Rekonstruktion primär durch das Einsetzen der Diffusion von Cu Atomen bestimmt wird. Die Übereinstimmung zwischen den Aktivierungsenergien der H_2 Desorption (und Aufhebung der Rekonstruktion) und der Aktivierungsenergie der Cu Selbstdiffusion auf dieser Oberfläche unterstützt dies.

Die 180°NICISS Messungen der N/Cu(110)-(2x3) Oberfläche zeigen eindeutig, daß der Stickstoff eine Rekonstruktion der Cu Oberfläche induziert. Diese kann durch ein modifiziertes 'missing row' Modell beschrieben werden, bei dem jede dritte dicht gepackte <110> Cu-Reihe der ersten Lage fehlt. Die doppelte Periodizität in $[1\bar{1}0]$ Richtung wird wahrscheinlich durch die Stickstoffatome verursacht, die in jeder zweiten 'langen Brückenposition' der verbleibenden beiden <110> Reihen der ersten Lage sitzen. Dieses Modell wird durch RTM Untersuchungen[99] der N/Cu(110)-(2x3) Oberfläche bestätigt.

Stickstoff induziert auf der Rh(110) Oberfläche zwei verschiedene, mit LEED beobachtbare Überstrukturen. Eine (3x1) Struktur ist bei einer Stickstoffbedeckung von $\theta_N \approx 0.3$ zu beobachten, während die Zweite, eine (2x1) Überstruktur, bei höheren Stickstoffbegasungen ($\theta_N \approx 0.5$) auftritt. Desorbiert man einen Teil des Stickstoffs der (2x1) Struktur, so wandelt sich diese in eine (3x1) Struktur um. Die 180°NICISS Messungen zeigen eindeutig, daß beide Oberflächen vom 'missing row' Typ sind, denen <001> Reihen der ersten Lage fehlen. Im Falle der (3x1) Struktur fehlen zwei von drei <001> Reihen der ersten Lage, während bei der (2x1) Struktur jede zweite <001> Reihe fehlt. Die Position der Stickstoff Atome konnte mit Hilfe von 'FAN' (2D) Simulationen den 'langen Brückenpositionen' der verbliebenen <001> Reihen der ersten Lage zugeordnet werden.

Die Untersuchung des Einflusses der Wasserstoffadsorption auf die Struktur der sauberen Pt(110)-(1x2) Rekonstruktion ergab, daß durch das Besetzen der β_2

Wasserstoffzustände (nach Begasen von 1L H_2) die Relaxation der ersten Lage (-15%) aufgehoben wird. Eine +20% Relaxation, wie von Kirsten et al.[116] vermutet wurde, konnte nicht bestätigt werden. In den 180°NICISS Kurven der H/Pt(110)-(1x4) zeigen sich keine Veränderungen der Pt Atompositionen gegenüber der mit 1L H_2 begasten H/Pt(110)-(1x2) Struktur. Eine weitere Rekonstruktion der Pt(110) Oberfläche liegt daher nicht vor. Die (1x4) Überstruktur wird wahrscheinlich, wie bereits von Kirsten et al.[116] vermutet, durch die Positionen der Wasserstoffatome verursacht.

Wie aus den Experimenten deutlich wird, ist man mit der Ionenrückstreuung (insbesonders 180°NICISS) in der Lage die relativen Atompositionen innerhalb einer Einheitszelle zu bestimmen. Zusätzlich hierzu erhält man Informationen über die Massen der Kristallatome. Die Ergebnisse stellen eine Mittelung über ein makroskopisches Gebiet (Fläche des Ionenstrahls) dar, wodurch man eine gute Ergänzung zur Rastertunnelmikroskopie erhält. Besonders attraktiv wird die 180°NICISS durch die einfache Möglichkeit der Auswertung und den geringen apparativen Aufwand.

9. ANHANG

9.1 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb.12 Vollständiger Satz von Flugzeitspektren (1.5 keV He --> Cu(110)-(1x1); die Streuebene ist parallel zum [001] Azimuth der Oberfläche)

Abb.13 Schnitt der in Abb.12 dargestellten Flugzeitspektren entlang der für die 'quasi einfach' gestreuten He Atome charakteristischen Flugzeit von $\approx$ 4.8 μs. Zur Position und Notation der Peaks siehe Kap.5 und 6.

Abb.14 Schematische Darstellung der für die geometrische Auswertung benötigten Größen: ψ_c=kritischer Winkel; r_c=kritischer Radius; d=Abstand der Atome

Abb.15 Zusammenwirken des Schatten- und Blocking-Effekt's im Falle des Oberflächenpeaks bei der 180°NICISS

Abb.16 Bestimmung der kritschen Winkel mit Hilfe des 'FAN' (2D) Programms. Die Berechnung ist für den [001] Azimut der Cu(110)-(1x1) Oberfläche durchgeführt worden. Die entsprechende 180°NICISS Kurve ist in Abb.12 dargestellt. a) 1.Lage; b) 3.Lage c) 5.Lage

Abb.17 Flußdiagamm für die Trajektorien-Berechnungsroutine des 'FAN' Programms

Abb.18 Die schwarzen Flächen stellen die Gebiete auf der Oberfläche dar, bei denen man durch den Einschuß von Ionen das Kristallatom (grau unterlegt) treffen kann. Aufgrund der Schwarz/Weiß Darstellung ist der zum Treffen des Atoms notwendige Einfallswinkel nicht dargestellt. Man erkennt deutlich, daß die Fläche, bei der ein Atom der zweite Lage getroffen wird, erheblich größer ist. Im hier dargestellten Fall einer Cu(110)-(1x1) Oberfläche (Streuebene parallel zum [001] Azimuth der Oberfläche; Primärionen 1.5 keV He^+) ist die Fläche bei der ein Atom der zweiten Lage getroffen wird etwa 20 mal größer als die Fläche bei der man ein Atom der ersten Lage trifft. Hierbei muß man jedoch noch die Wahrscheinlichkeit berücksichtigen, daß die Teilchen wieder in den Detektor gelangen. Hinzu kommt, daß der Effekt des 'semi channeling' durch die Vibration der Oberflächenatome stark veringert wird, sodaß effektiv die zweite Lage in dem hier vorligenden Fall etwa drei mal so stark zum Oberflächenpeak beiträgt als die erste Lage. (Vergleich hierzu auch die Peakintensitäten der Oberflächenpeak des [001] Azimuths (Abb.28a) (semi channeling) mit dem des $[1\bar{1}2]$ Azimuths (Abb.27a) (kein semi channeling)).

Abb.19 Berechnete NICISS Kurve für den relaxierten Cu(110)-(1x1) Kristall. Primär Ionen: 1.5 keV He^+. Die Steuebene ist parallel zur [001] Richtung der Oberfläche (3D FAN-Simulation)

Abb.20 Wie Abb.19, jedoch ohne relaxierte Oberfläche.

Abb.21 Wie Abb.19, jedoch wurden hier nur Trajektorien in der Streuebene berechnet. (2D FAN Simulation)

Abb.22 Vollständiger Satz von 180°NICISS Flugzeitspektren gemessen mit 2 keV He^+. Die Streuebene ist parallel zur [110] Richtung der Oberfläche. Die Flugzeiten für Rückstreuung an Ni und Al liegen jeweils bei 4.97 μs bzw. 5.61 μs.

Abb.23 RTM-Bild der NiAl(111) Oberfläche. Die dargestellte Fläche beträgt 200 x 200 $Å^2$. Die gemessene Höhe der Doppelstufen beträgt 1.7 Å. (Aus Ref.[3])

Abb.24 NICISS Kurven für He zurückgestreut an a.) Ni Atomen und b.) Al Atomen. Das Bild in Fig. b.) zeigt eine schematische Seiten- und Aufsicht auf die Streugeometrie. Die offenen Kreise stellen die Ni Atome dar, die schraffierten die Al Atome. Während für die Ni Linie Rückstreuung aus der ersten Lage zu sehen ist (Peak A), erkennt man für Al erst einen Rückstreupeak für Rückstreuung aus der zweiten Lage (Peak B).

Abb.25 Aufsicht auf das Strukturmodell der nicht rekonstruierten (110) Oberfläche (a) und der nach dem 'missing row' Modell rekonstruierten (110) Oberfläche (b), bei der jede zweite dicht gepackte <110> Reihe der ersten Lage fehlt. Die Atome der ersten drei Lagen sind als Kreise dargestellt; Ihre Größe nimmt mit zunehmender Tiefe ab. Die Atome der dritten Lage, die durch Atome der ersten Lage verdeckt werden, sind als gestrichelte Kreise eingezeichnet.

Abb.26 Intensität der an Cu 180° gestreuten He Atome als Funktion des Einfallswinkels ψ_{in}. Die Streuebene ist parallel zum $[1\bar{1}0]$-Azimuth der Oberfläche. Die Oberflächentemperatur betrug 150 K und die Meßzeit pro Einfallswinkel ψ_{in} 15 sec. a.) saubere Cu(110)-(1x1) Fläche; b.) H/Cu(110)-(1x2).

Abb.27 Wie Abb.26, jedoch ist hier die Streuebene parallel zum $[1\bar{1}2]$ Azimuth.

Abb.28 Wie Abb.26, jedoch ist hier die Streuebene parallel zum [001] Azimuth.

Abb.29 Intensität des 'Rekonstruktions' Peaks der ersten Cu Lage (Oberflächenpeak f^r_{11}, $\psi_c = 7°$; Abb.27b) als Funktion der Wasserstoffbegasung.

Abb.30 Anzahl der Zählereignisse des f^r_{11} 'Rekonstruktions' Peaks während eines Messintervalls von 30 sec als Funktion der Zeit. Die Oberflächentemperatur wurde auf 298 K gehalten. Die durchgezogene Linie stellt eine Ausgleichskurve für einen Prozeß erste Ordnung dar.

Abb.31 Arrhenius-Kurve der Lebensdauern der rekonstruierten Oberfläche, die aus den Kurven, wie in Abb.30 dargestellt, für verschiedene Temperaturen im Bereich von 290 - 315 K bestimmt worden ist.

Abb.32 Schematische Darstellung der Aufsicht auf die N/Cu(110)-(2x3) Oberfläche. Die offenen Kreise stellen die Positon der Cu Atome dar. Je tiefer die Lage ist, desto kleiner wird der Radius der Kreise. Die vollen Kreise stellen ein mögliche Position des Stickstoffs dar.

Abb.33 Intensität der an Cu 180° gestreuten He Atome als Funktion des Einfallswinkels ψ_{in}. Die Streuebene ist parallel zum $[1\bar{1}0]$-Azimuth der rekonstruierten N/Cu(110)-(2x3) Oberfläche. Die Oberflächentemperatur betrug 150 K und die Meßzeit pro Einfallswinkel ψ_{in} 15 sec.

Abb.34 Wie Abb.33, jedoch ist hier die Streuebene parallel zum $[1\bar{1}2]$ Azimuth.

Abb.35 Wie Abb.33, jedoch ist hier die Streuebene parallel zum [001] Azimuth.

Abb.36 Hochaufgelöstes RTM Bild der sauberen Cu(110)-(1x1) Oberfläche. Die 32 Å x 32 Å große Fläche ist im 'Konstant Strom Modus' aufgenommen worden. U_{tip} = 900 mV, i = 1 nA. (aus Ref.[99])

Abb.37 RTM-Bilder der N/Cu(110)-(2x3) Struktur. U_{tip} = -120 mV, i= 1 nA. a) zeigt ein 370 x 370 $Å^2$, b) ein 52 x 52 $Å^2$ großes Gebiet. (aus Ref.[99])

Abb.38 LEED Bilder der sauberen Rh(110)-(1x1) Struktur für verschiedene Elektronenenergien. a) E_e = 81.6 eV b) E_e = 134 eV

Abb.39 LEED Bilder der stickstoffinduzierten N/Rh(110)-(2x1) Struktur für verschiedene Elektronenenergien. a) E_e = 57.8 eV b) E_e = 81 eV

Abb.40 LEED Bild der rekonstruierten N/Rh(110)-(3x1) Struktur für eine Elektronenenergie von E_e = 71 eV.

Abb.41 Aufsicht auf die Strukturmodelle der nicht rekonstruierten Rh(110)-(1x1) Oberfläche (a), der nach dem 'missing row' Modell rekonstruierten Rh(110)-(2x1) Oberfläche (b), bei der jede zweite <001> Reihe der ersten Lage fehlt und der nach dem modifizierten 'missing row' Modell rekonstruierten Rh(110)-(3x1) Oberfläche (c), bei der zwei von drei <001> Reihen der ersten Lage fehlen. Die Atome der ersten drei Lagen sind als Kreise dargestellt; Ihre Größe nimmt mit zunehmender Tiefe ab. Die Atome der dritten Lage, die durch Atome der ersten Lage verdeckt werden, sind als gestrichelte Kreise eingezeichnet.

Abb.42 Intensität der aufgrund eines Zentralstoßes 180° rückgestreuten Ne Atome als Funktion des Einfallswinkels ψ_{in}. Die Streuebene enthält den [001] Azimuth. Über den Kurven ist schematisch die Streuebene sowie die Trajektorien, welche die einzelnen Peaks hervorrufen, dargestellt. Die Probentemperatur betrug 130 K und die Meßdauer je Einfallswinkel 15 sec. (a) saubere Rh(110)-(1x1); (b) N/Rh(110)-(2x1); (c) N/Rh(110)-(3x1)

Abb.43 Intensität der aufgrund eines Zentralstoßes 180° rückgestreuten Ne Atome als Funktion des Einfallswinkels ψ_{in}. Die Streuebene enthält den $[1\bar{1}2]$ Azimuth. Über den Kurven sind schematisch die Streuebene sowie die Trajektorien, welche die einzelnen Peaks hervorrufen, dargestellt. Die Probentemperatur betrug 130 K und die Meßdauer je Einfallswinkel 15 sec. (a) saubere Rh(110)-(1x1); (b) N/Rh(110)-(2x1); (c) N/Rh(110)-(3x1)

Abb.44 Intensität der aufgrund eines Zentralstoßes 180° rückgestreuten Ne Atome als Funktion des Einfallswinkels ψ_{in}. Die Streuebenen enthalten den $[1\bar{1}0]$ Azimuth. Über den Kurven sind schematisch beide in diesem Azimuth enthaltenen Streuebenen (1., 3., 5. Lage (links) und 2., 4. Lage (rechts), s.Abb.41) sowie die Trajektorien, welche die einzelnen Peaks hervorrufen, dargestellt. Die Probentemperatur betrug 130 K und die Meßdauer je Einfallswinkel 15 sec. (a) saubere Rh(110)-(1x1); (b) N/Rh(110)-(2x1); (c) N/Rh(110)-(3x1)

Abb.45 Das Bild zeigt eine 'FAN' (2D) Simulation der Streuung der 2.Lage Atome im $[1\bar{1}0]$ Azimuth. Die rechte Seite zeigt die Streuebene der Rh(110)-(1x1) Struktur, während in der linken Seite die Ebene der N/Rh(110)-(2x1) Struktur zu sehen ist. Durch den Einfluß des Stickstoffs wird der Oberflächenpeak der zweiten Lage zu kleineren Einfallswinkeln hin verschoben.

Abb.46 LEED Bilder der sauberen Pt(110)-(1x2) ((a); E_e=85eV) und der wasserstoffbedeckten H/Pt(110)-(1x4) ((b);E_e=48.1eV) Struktur.

Abb.47 180°NICISS Kurven der sauberen Pt(110)-(1x2) (oben) und der mit 1L Wasserstoff begasten H/Pt(110)-(1x2) Oberfläche (unten). Die Streuebene ist parallel zum $[1\bar{1}2]$ Azimuth der Oberfläche. Der Einfallswinkel ψ_{in} wurde in 0.5° Schritten erhöht.

Abb.48 Mit dem 'FAN' (3D) Programm berechnete 180°NICISS Kurven der a) relaxierten und b) nicht relaxierten Pt(110)-(1x2) Oberfläche. 2000 eV Ne^+ --> Pt (110)-(1x2). Die Streuebene ist parallel zum $[1\bar{1}2]$ Azimuth der Oberfläche.

9.2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

bcc	body centered cubic
fcc	face centered cubic
LEED	low energy electron diffraction
TEAS	thermal energy atom scattering
ISS	ion scattering spectroscopy
STM = RTM	scanning tunneling mikroscopy, Raster Tunnel Mikroskopie
AFM	atomic force mikroscopy
AES	Auger elektron spectroscopy
SIMS	secondary ion mass spectroscopy
XPS	x - ray photon spectroscopy
UPS	ultraviolet photoelectron spectroscopy
(HR)EELS	(high resolution) electron energy loss spectroscopy
LEIS	low energy ion scattering
MEIS	medium energy ion scattering
RBS	Rutherford back scattering
NICISS	neutral impact collision ion scattering spectroscopy
TOF	time of flight
ICISS	impact collision ion scattering spectroscopy
AlICISS	alkali impact collision ion scattering spectroscopy
CAICISS	coaxial impact collision ion scattering spectroscopy
CMA	cylindric mirror analysor
ESA	elektrostatic energy analysor
TPHC	time to puls height converter
UHV	Ultra hoch Vacuum
MCA	multi channel analysor
DOS	density of states
ϑ	Streuwinkel
T_s	Temperatur der Probe
$\Delta\vartheta$	Streuwinkelakzeptanz
t_f	Flugzeit
m_I	Ionen Masse
E_I	Primärenergie der Ionen
l_d	Flugstrecke
t_{ap}	Flugzeit Ablenkplatten - Probe
E_f	Energie der an der Probe zurückgestreuten Teilchen

U_c	Spannungsamplitude auf den Ablenkplatten
$\Delta E/E$	Energieauflösung
ψ_{in}	Einfallswinkel
E_0	Primärenergie
h	Planck' sches Wirkungsquantum
p	Elertronenimpuls
λ	Elektronenwellenlänge
Δ	Gangunterschied
φ_0	Einfallswinkel der Welle
φ	Ausfallsrichtung für konstruktive Interferenz
a, b	Gitterabstand
n	ganzzahliges Vielfaches
N(E)	Sekundärelektronenverteilung
d	Dicke des Potentialwalls (Abstand Spitze - Probe)
I	Tunnelstrom
U	Spannung zwischen Probe und Spitze
k	Konstante
m_A	Masse der Oberflächenatome
b	Stoßparameter
r_c	kritischer Radius
a	Ausschußwinkel
$V_{Coul}(r)$	Coulomb - Potential
z_t	Kernladung der Kristallatome
z_p	Kernladung der Projektile
e_0	Elementarladung
ε_0	Dielektrizitätskonstante
r	Abstand
$\phi(r/a)$	Abschirmfunktion
a	Abschirmlänge
V(r)	Wechselwirkungspotential
a_0	Bohrscher Radius
C	konstanter Korrekturfaktor
ϕ	Azimuth
$\Delta\psi_{in}$	Winkelschrittweite der Flugzeitspektren
ψ_c	kritischer Einfallswinkel
d	Abstände der Atome
$I_i(\psi_{in})$	Intensität der Projektile, die ein spezielles Kristallatom (i) treffen

$\sigma_i(\psi_{in})$	Wahrscheinlichkeit, mit der die zurückgestreuten Projektile zum Detektor gelangen
I_{calc} (ψ_{in})	berechnete Intensitätsverteilung
ψ_{start}, ϕ_{start}	Startrichtungen bei den Berechnungen
ψ_{out}, ϕ_{out}	Austrittswinkel
$\delta\vartheta$	Differenz des Rückstreuwinkels zu 180°
Ml	Monolage
E_a	Aktivierungsenergie
ν_0	Frequenzfaktor
E_d	Aktivierungsenergie für die Desorption
ν	Präexponentieller Faktor
Θ_N	Stickstoffbedeckung

10. LITERATURVERZEICHNIS

/1/ K.Takayanagi, Y.Tonishiro, M.Takahashi, S.Takahashi, J.Vac.Sci.Technol., A3 (3) (1985) 1502

/2/ J.E.Demuth, U.Köhler, R.J.Hamers, J.Microsc., 152 (1988) 299

/3/ H.Niehus, W.Raunau, K.Besoke, R.Spitzl and G.Comsa, Surf.Sci.Lett., 255 (1990) L8

/4/ K.Takayanagi, Y.Tonishiro, M.Takahashi, S.Takahashi, Surf.Sci., 164 (1985) 367

/5/ T.E.Jackmann, J.A.Davies, D.P.Jackson, W.N.Unertl, P.R.Norton, Surf.Sci., 120 (1982) 389

/6/ W.Moritz, D.Wolf, Surf.Sci.Lett., 163 (1985) L655

/7/ G.L.Kellogg, Phys.Rev.Lett., 55 (1985) 2168

/8/ Q.Gao, T.T.Tsong, Phys.Rev.Lett., 57 (1986) 4452

/9/ D.Fery, W.Moritz, D.Wolf,Phys.Rev., B38 (1988) 7275

/10/ P.Fenter, T.Gustaffson, Phys.Rev., B38 (1988) 10197

/11/ H.Derks, W.Hetterich, E.van de Riet, H.Niehus, W.Heiland, Nucl.Inst.Meth, B48 (1990) 315

/12/ G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, E.Weibel, Surf.Sci.Lett., 83 (1983) L379

/13/ H.Niehus, Surf.Sci., 145 (1984) 407

/14/ N.Freyer, M.Kiskinova, G.Pirug, H.P.Bonzel, Appl.Phys., A39 (1986) 209

/15/ T.Gritsch, D.Coulman, R.J.Behm, G.Ertl, Phys.Rev.Lett., 63 Nr.10 (1989) 1086

/16/ T.Gritsch, D.Coulman, R.J.Behm, G.Ertl, Appl.Phys, A49 (1989) 403

/17/ F.Jensen, F.Besenbacher, E.Lægsgaard, I.Stensgaard, Phys.Rev., B42 (14) (1990) 9206

/18/ D.J.Coulman, J.Wintterlin, R.J.Behm, G.Ertl, Phys.Rev.Lett., 64 (1990) 1761

/19/ G.Kleinle, J.Wintterlin, G.Ertl, R.J.Behm, F.Jona, W.Moritz, Surf.Sci., 225 (1990) 171

/20/ B.Voigtländer, S.Lehwald, H.Ibach, Surf.Sci., 225 (1990) 162

/21/ G.A.Somorjai, M.A. Van Hove, Adsorbed Monolayers on Solid Surfaces, Springer Verlag, Berlin 1979

/22/ B.Poelsema, Habilitationsschrift, Universität Bonn 1988

/23/ H.Niehus, R.Spitzl, Surf.Interface Anal. in print

/24/ J.F. van der Veen, Surf.Sci.Reports, 5 (1986) 5/6

/25/ G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber,E.Weibel, Phys.Rev.Lett., 49 (1982) 57

/26/ Y.Martin, C.C.Williams, H.K.Wickramasinghe, J.Appl.Phys., 61 (1987) 4723

/27/ H.Heinzelmann, E.Meyer, H.Rudin, H.J.Guntherodt, Proceedings of the Nato Meeting 'Basis Concepts and Application of Scanning Tunneling Microscopy and Related Techniques', Erice, Sicily, April 17-29, 1989, Kluwer Academic Publishers

/28/ D.Briggs, M.P.Seah (eds), Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New York 1983

/29/ K.Siegbahn, C.Nordling, A.Fahlman, R.Nordberg, K.Hamrin, J.Hedman, G.Johansson, T.Bergmark, S.E.Karlsson, I.Lindgren, B.Lindberg, ESCA-Atomic, Molecular and Solid Sate Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy, Almquist and Wicksell, Uppsala 1967

/30/ W.E.Spicer, Phys.Rev., 112 (1958) 114

/31/ H.Ibach, D.L.Mills, Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations, Academic Press, New York 1982

/32/ W.C.Turkenburg, R.G.Smeenk, F.W.Saris, Surf.Sci., 74 (1978) 636

/33/ J.F.van der Veen, R.G.Smeenk, R.M.Tromp, F.W.Saris, Surf.Sci., 79 (1978) 219

/34/ I.Golecki, C.Jaccard, Surf.Sci., 90 (1979) 357

/35/ P.R.Norton, J.A.Davies, D.P.Jackson, N.Matsunami, Surf.Sci., 85 (1979) 269

/36/ L.C.Feldman, P.J.Silverman, I.Stensgaard, Surf.Sci., 87 (1979) 410

/37/ L.C.Feldman, J.W.Mayer, 'Fundamentals of Surface and thin Films Analysis', North Holland (1986)

/38/ D.P.Smith, J.Appl.Phys., 38 (1967), 340

/39/ D.P.Smith, Surf.Sci., 25 (1971) 171

/40/ T.M.Buck, G.H.Wheatley, D.P.Jackson, Nucl.Instr.Meth., 218 (1983) 257

/41/ E.Taglauer, E.Englert, W.Heiland, D.P.Jackson, Phys.Rev.Lett., 45 (1980) 740

/42/ T.M.Buck, Y.S.Chen, G.H.Wheatly, W.F.van der Weg, Surf.Sci., 47 (1975) 244

/43/ E.Taglauer, W.Heiland, Appl.Phys., 9 (1976) 261

/44/ R.P.N.Bronckers, A.G.J. de Wit, Surf.Sci., 112 (1981) 133

/45/ M.Aono, C.Oshima, S.Otani, Y.Ishizawa, Jap.Jour.Appl.Phys., 22 (1981) 829

/46/ M.Aono, Y.Hou, R.Souda, C.Oshima, S.Otani, Y.Ishizawa, K.Matsuda, R.Shimizu, Jap.Jour.Appl.Phys., 21 (1982) L670

/47/ H.Niehus, Nucl.Instr.Meth., 218 (1983) 230

/48/ H.Niehus, Surf.Sci, 166 (1986) L107

/49/ R.Spitzl, Diplomarbeit, Universtät Bonn, 1987

/50/ R.Spitzl, H.Niehus and G.Comsa, Rev.Sci.Instrum.,61 (2) (1990) 760

/51/ M.Aono, M.Katayama, E.Nomura, T.Chassé, D.Choi, M.Kato, Nucl.Inst.Meth., B37/38 (1989) 264

/52/ H.Niehus, G.Comsa, Nucl.Inst.Meth., B13 (1983) 213

/53/ H.Niehus and G.Comsa, Nucl.Instrum.Methods, B15 (1986) 122

/54/ J.C.Brenot, J.Prommier, D.Dhuiq, M.Barat, J.Phys. B, 8 (1975) 448

/55/ S.B.Luitjens, Dissertation, Reichsuniversität Groningen, 1980

/56/ Chr. Hiller, Dissertation, Universität Bonn 1988

/57/ H.Brongersma, P.M.Mul, Surf.Sci., 35 (1973) 393

/58/ S.B.Luitjens, A.I.Algra, A.L.Boers, Surf.Sci., 80 (1979) 566

/59/ E.P.Th.M.Suurmeijer, A.L.Boers, Surf.Sci., 43 (1974) 309

/60/ W.Heiland, B.Schäffler, E.Taglauer, Surf.Sci., 35 (1973) 381

/61/ M.Prutton, "Surface Physics", Oxford Physics Series 11, Oxford, 1975

/62/ W.Heiland, E.Taglauer, in "The Physics of Ionized Gases", Ed. R.K.Janev, Institute of Physics, Beogard, p.257

/63/ B.Poelsema, A.L.Boers, Rad Eff., 41 (1979) 229

/64/ H.Niehus, J.Vac.Sci.Technol., A5 (1987)

/65/ H.Niehus and E.Preuss, Surf.Sci.Lett., 119 (1982) L349

/66/ N.Bohr, Phys.Rev., 58 (1940) 654

/67/ N.Bohr, Phys.Rev., 59 (1941) 270

/68/ O.B.Firsov, JETP, 7 (1958) 308

/69/ J.F.Ziegler, J.P.Biersack and U.Littmark, "The stopping and range of ions in solids", Vol.1 of "The Stopping and Ranges of Ions in Matter", Pergamon Press, N.Y. 1985

/70/ G.Molière, Z.f.Natutf., A2 (1947) 133

/71/ W.D.Wilson, L.G.Haggmark and J.P.Biersack, Phys.Rev., 15 (1977) 2458

/72/ H.Niehus, Surf.Sci., 145 (1984) 407

/73/ J.A.Yarmoff, D.M.Cyr, J.H.Huang, S.Kim, R.S.Williams, Phys.Rev., B33 (1986) 3856

/74/ M.T.Robinson, I.M.Torrens, Phys.Rev., B9 (1974) 5008

/75/ M.Hou, W.Eckstein, Nucl.Instr.Meth., B13 (1986) 324

/76/ D.M.Goodstein, S.A.Langer, B.H.Cooper, J.Vac.Sci.Technol., A6 (1988) 703

/77/ R.M.Tromp, J.F.van der Veen, Surf.Sci, 33, 1983, 159

/78/ O.S.Oen, Surf.Sci.Lett., 131 (1983) L407

/79/ M.Zink-Almang, private Mitteilung

/80/ R.S.Daley, J.H.Huang, R.S.Williams, Surf.Sci, 215, (1989) 281

/81/ R.S.Williams, M.Kato, R.S.Daley, M.Aono, Surf.Sci., 225, (1990) 355

/82/ J.P.Biersack, L.G.Haggemark, Nucl.Instr.Meth., 174, (1980) 257

/83/ H.H.W.Feyen, Dissertation, Groningen 1975

/84/ D.Karpusov, I.N.Evdokimov, D.G.Armour, G.Carter, Phys.Lett., 68A (1978) 485

/85/ D.L.Adams, H.B.Nielsen, J.N.Andersen, Surf.Sci., 128 (1983) 294

/86/ H.Niehus, Nucl.Instrum.Methods, B33, (1988) 876

/87/ J.R.Noonan, H.L.Davis, J.Vac.Sci.Thechnol., A6, (1988) 722

/88/ R.Franchy, M.Wuttig, H.Ibach, Surf.Sci., 189/190, (1987) 438

/89/ J.I.Erkine, R.L.Strong, Phys.Rev., B25, (1982) 5547

/90/ K.H.Rieder and W.Stocker, Phys.Rev.Lett., 57, (1986) 2548

/91/ A. P. Baddorf, I.-W. Lyo, W. Plummer and H. L. Davis, J. Vac. Sci. Technol., A5 (1987) 782

/92/ Bronstein, Semedjajew, Taschenbuch der Mathematik, 22.Auflage (Teubner, Leipzig&Nauka, Moskau, 1985) s.701

/93/ G.Anger, A.Winkler und K.D.Rendulic, Surf.Sci., 220 (1989) 1

/94/ N.Freyer, Doktorarbeit T.H. Aachen, Deutschland 1985

/95/ D.Heskett, A.Baddorf und E.W.Plummer, Surf.Sci., 195 (1988) 94

/96/ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, "Kupfer" Teil B Lieferung 1, System-Nummer 60, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1958) s.138

/97/ L.Davies, P.Palmberg, "Handbook of Auger Spectroscopy", Physical Electronics Industries

/98/ A.P.Baddorf, D.M.Zehner, Surf.Sci. **238** (1990) 108

/99/ H.Niehus, R.Spitzl, K.Besoke and G.Comsa, Phys.Rev.B in print

/100/ M.J.Ashwin, D.P.Woodruff, Surf.Sci. **237** (1990) 108

/101/ C.J.Powell, J.Vac.Sci.Technol., **A3** (3) (1985) 1338

/102/ K.Christmann, M.Ehsasi, W.Hirschwald, J.H.Block, Chem.Phys.Lett., **131** (3) (1986) 192

/103/ K.Christmann, M.Ehsasi, Appl.Phys.A, **44** (1987) 87

/104/ M.Ehsasi, K.Christmann, Surf.Sci., **194** (1988) 172

/105/ W.Nichtl, N.Bickel, L.Hammer, K.Heinz, K.Müller, Surf.Sci.Lett., **188** (1988) L729

/106/ W.Puchta, W.Nichtl-Pecher, W.Oed, K.Heinz, K.Müller, Phys.Rev.B, **39** (2) (1989) 1020

/107/ K.Lehnberger, W.Nichtl-Pecher, W.Oed, K.Heinz, Surf.Sci., **217** (1989) 511

/108/ M.Michl, W.Nichtl-Pecher, W.Oed, H.Landskorn, K.Heinz, K.Müller, Surf.Sci., **220** (1989) 59

/109/ H.Niehus, C.Hiller, G.Comsa, Surf.Sci.Lett., **173** (1986) L599

/110/ E.Schwarz, J.Lenz, H.Wohlgemuth, K.Christmann, Vaccuum, **41** (1-3) (1990) 167

/111/ H.Niehus, G.Comsa, Surf.Sci.Lett., **151** (1985) L171

/112/ Z.Knor, in: Catalysis, Science and Technology, Eds. J.R.Anderson and M.Bourdart, Vol.3, Springer Verlag 1982 (Berlin)

/113/ S.R.Bare, G.A.Somorjai, Encyclopedia of Physical Science and Technology, Vol.13, pp.526 (Academic Press, 1987)

/114/ K.Yamamoto, D.M.Kolb, R.Kötz and G.Lehmpfuhl, J.Electroanal.Chem., **96** (1979) 233

/115/ J.R.Engstrom, W.Tsai, W.H.Weinberg, J.Chem.Phys., **87** (5) (1987) 3104

/116/ E.Kirsten, G.Parschau, W.Stocker, K.H.Rieder, Surf.Sci.Lett., **231** (1990) L183-L188

/117/ Sven A. Jahnke, Diplomarbeit Universität Berlin (1990)

/118/ N.Datta, J.W.Jeffery, Acta Cryst., **B34** (1978) 22

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. George Comsa danke ich ganz besonderes dafür, daß er es mir ermöglicht hat, die Arbeit im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik durchzuführen. Zahlreiche Diskussionen mit ihm und seine Ratschläge haben wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Seine Geduld war unerschütterlich.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen sind in enger Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Horst Niehus durchgeführt worden, dem ich an dieser Stelle meinen Dank für seine Betreuung und sein großes Engagement während der Arbeit ausdrücken möchte. Das Arbeiten in seiner Arbeitsgruppe hat sehr viel Spaß gemacht.

Herrn Christoph Elsaesser danke ich ganz herzlich die freundschaftliche Zusammenarbeit sowie für seine technischen Ratschläge und tatkräftigen Hilfe.

Den Herren Dr. Bene Poelsema und Dr. Laurens K. Verheij danke ich sehr für die geduldigen Erklärungen und ihre Hilfsbereitschaft.

Herrn Udo Linke gilt mein Dank für die ausgezeichnete Präparation aller Kristalle, die für die Messungen benötigt wurden.

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

Den Diplomanden und Doktoranden des IGV's, insbesondere Herrn Werner Raunau, danke ich für viele nützliche Hinweise und Diskussionen

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2517
September 1991
ISSN 0366-0885