

Strukturuntersuchungen an reinen und
adsorbatbedeckten NaCl-, KCl-, KBr-
und LiF-Einkristalloberflächen mittels
Beugung langsamer Elektronen und
Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover
Zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Jochen Vogt

geboren am 11. April 1970

in Aalen

2001

Referent: Prof. Dr. Helmut Weiß
Korreferent: Prof. Dr. Ronald Imbihl
Tag der Promotion: 6. Juli 2001



Für meine Eltern



Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Helmut Weiß in der Zeit vom Februar 1997 bis Mai 2001 angefertigt.

Mein Dank gilt Prof. Helmut Weiß für die interessante und anspruchsvolle Themenstellung sowie die ständige Diskussionsbereitschaft.

Zu großem Dank bin ich Dr. Franziska Traeger vom Max Planck-Institut für Strömungsforschung in Göttingen verpflichtet, für die wunderbare Zusammenarbeit in gemeinsamen Experimenten, für unzählige anregende Diskussionen und für die kritische Durchsicht einiger Teile dieser Arbeit.

Ferner danke ich Dipl.-Chem. Jörn Henning für die sachkundige Hilfe bei der Realisierung wesentlicher Teile der Meßapparatur, der Durchsicht einiger Teile dieser Arbeit sowie der mir zuteilgewordenen Unterstützung in einem nicht allzu großen Arbeitskreis.



Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Struktur reiner und adsorbatbedeckter Alkalihalogenid-Einkristalloberflächen mit Beugung langsamer Elektronen (LEED) und polarisationsabhängiger Fourier-Transform Infrarotspektroskopie untersucht.

Experimentelle LEED I(V)-Kurven wurden für die reinen (100)-Oberflächen der Substrate NaCl, KCl, KBr und LiF zur Bestimmung der Oberflächenrelaxation im Rahmen einer I(V)-Analyse mit der *Automated Tensor LEED*-Methode herangezogen. Für NaCl(100) konnte eine signifikante Kontraktion des obersten Lagenabstandes von 1.4% und ein mittleres Oberflächenrumpling von $0.07(3) \text{ \AA}$ nachgewiesen werden, wobei die Na^+ -Ionen um diesen Betrag einwärts-, die Cl^- -Ionen um denselben Betrag auswärts orientiert sind. Alle anderen untersuchten Substrate zeigten im Rahmen der Meßgenauigkeit keine gegenüber dem Volumen veränderte Oberflächenstruktur.

Eine LEED-I(V)-Analyse der Monolage NaCl(100)/CO₂ p(2×1) führte zur Bestimmung des molekularen Neigungswinkels der beiden inäquivalenten Moleküle der Elementarzelle von $28(2)^\circ$ relativ zur Oberfläche. Die Höhe der adsorbierten Moleküle über der Substratoberfläche folgt zu $2.99(9) \text{ \AA}$.

Mit LEED und polarisationsabhängiger FTIR-Spektroskopie wurden Untersuchungen zur Adsorption und Struktur der Systeme KCl(100)/CO₂, KCl(100)/CO, KCl(100)/N₂ durchgeführt. Die 2D-Sättigungsphase KCl(100)/CO₂ zeigt $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie mit Gleitspiegelebene entlang der längeren Kante der Elementarzelle. An den Systemen KCl(100)/CO und KCl(100)/N₂ konnten jeweils zwei 2D-Phasen unterschieden werden, eine mit (1×1)-Symmetrie, eine mit einer schiefwinkligen $\begin{pmatrix} 3 & -1 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$ -Elementarzelle.

LEED am System KCl(100)/C₂H₂ und KCl(100)/C₂D₂ zeigt für beide Adsorbate eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie. Zwei Gleitspiegelebenen parallel zu den beiden Kanten der Elementarzelle sind nur mit einem hochsymmetrischen Adsorptionsplatz und einer flachen Orientierung der beiden Moleküle in der Elementarzelle vereinbar, konsistent mit der IR-spektroskopischen Bestimmung des molekularen Neigungswinkels. Aus dem Fehlen einer Korrelationsfeldaufspaltung der IR-Spektren im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung wird auf eine Adsorptionsgeometrie geschlossen, bei der benachbarte Moleküle einen Winkel von 90° einschließen.

Das System NaCl(100)/H₂O wurde mit LEED und Helium-Atomstrahlstreuung (HAS) untersucht. HAS-Experimente zeigten nach der Präparation der 2D-Adsorbatschicht bei 140 K und 1×10^{-8} mbar (1×1)-Symmetrie, während mit LEED die Bildung einer c(4×2)-Phase beobachtet werden konnte. Einmal gebildet, waren c(4×2)-Beugungsreflexe auch mit HAS nachweisbar. Die HAS-kontrollierte Präparation einer Adsorbatschicht auf einen defektbehafteten Kristall, auf dem zuvor mit LEED und HAS die Überstruktur nachgewiesen worden war, führte ohne weiteren Elektronenbeschuß wieder zur Bildung der (1×1)-Symmetrie. Aus den Experimenten folgt, daß das mit LEED beobachtete c(4×2)-Gitter auf Einkristallflächen vom Elektronenstrahl induziert wird.

Schlagworte

LEED, I(V)-Analyse, IR-Spektroskopie, Helium-Atomstrahlstreuung, Alkalihalogenide, Adsorption

Abstract

The structure of clean and adsorbate-covered surfaces of single-crystal alkali halides was investigated by means of low-energy electron diffraction (LEED) and polarizability dependent fourier-transform infrared spectroscopy.

Experimental LEED I(V)-curves of the clean (100) surfaces of NaCl, KCl, KBr and LiF were recorded and analyzed using the automated tensor LEED method (ATLEED). While there was no significant deviation of the surface-geometry from the bulk-structure detectable for KCl, KBr and LiF, the ATLEED analysis of NaCl(100) I(V)-data was in agreement with a significant contraction of the top surface layer-spacing of 1.4% and an average rumpling of the toplayer of 0.07(3)Å with the sodium ions shifted in- and the chlorine ions shifted outwards by this amount.

The LEED I(V)-analysis of the monolayer NaCl(100)/CO₂ p(2×1) led to the determination of the molecular tilt angle which was found to be 28(2)° measured against the surface plane. The optimum height of the two inequivalent molecules of the supercell, defined as distance between molecular center of gravity and first substrate layer, was 2.99(9)Å.

The adsorption and the structure of the systems KCl(100)/CO₂, KCl(100)/CO and KCl(100)/N₂ were investigated by means of LEED and polarizability dependent infrared spectroscopy. The saturated 2D phase KCl(100)/CO₂ was found to have $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ symmetry with a glide plane in parallel to the longer edge of the supercell. Two 2D phases of KCl(100)/CO and KCl(100)/N₂ were observed, one with (1×1) symmetry, the other with an oblique $\begin{pmatrix} 3 & -1 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$ unit cell. LEED patterns of the monolayers KCl(100)/C₂H₂ and KCl(100)/C₂D₂ taken in a wide energy range showed twofold glide plane symmetry along the two edges of the observed $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ grid, in consistency with a flat orientation of the two inequivalent molecules of the 2D unit cell. From the absence of a correlation-field splitting of the ν_3 asymmetric stretch vibration band, observed in the polarizability dependent IR spectra of both isotopomers, a T-shaped adsorption geometry was deduced.

The 2D adsorbate phase of NaCl(100)/H₂O was investigated by means of LEED and helium atom scattering (HAS). After preparation of an adsorbate layer at 140 K and 1×10^{-8} mbar HAS experiments showed (1×1) symmetry while in LEED experiments the formation of a c(4×2) phase was observed which thereafter was also visible in a further HAS experiment. After desorption a second preparation of an adsorbate layer led without further electron irradiation again to the formation of an (1×1) pattern. It was therefore concluded that the c(4×2) symmetry on single crystal surfaces is induced by the electron beam.

Keywords

LEED, I(V)-analysis, IR-spectroscopy, helium atom scattering, alkali halides, adsorption

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die Apparatur	5
2.1	Der Tieftemperatur-Kaltkopf	5
2.2	Der Probenhalter	8
2.3	Das MCP-LEED	10
2.3.1	Aufbau und Funktionsweise	10
2.3.2	Probleme und Verbesserungsmöglichkeiten	12
2.4	Bildgewinnung und Verarbeitung	13
2.4.1	Die CCD-Kamera	13
2.4.2	Das Meßprogramm	14
2.4.3	Reflexintegration	15
2.5	Das FTIR-Spektrometer	16
2.6	Druck- und Temperaturmessung	16
3	Theoretische Grundlagen	19
3.1	Beugung langsamer Elektronen (LEED)	19
3.1.1	Translationssymmetrie und Laue-Bedingung	20
3.1.2	Symmetrieeigenschaften der Oberfläche	21
3.1.3	Bestimmung der Gittervektoren von Überstrukturen	23
3.1.4	Dynamische Streutheorie	23
3.1.5	Tensor-LEED und R-Faktoren	29
3.2	Der ATLEED-Code von BARBIERI und VAN HOVE	32
3.2.1	Berechnung der Streuphasen	32
3.2.2	Das Programm TLEED1	33
3.2.3	Das Programm TLEED2	34
3.3	FTIR-Spektroskopie	35
4	LEED an reinen Alkalihalogenidkristallen	39
4.1	Experimentelle I(V)-Kurven reiner Alkalihalogenidoberflächen	41

4.1.1	Natriumchlorid	41
4.1.2	Kaliumchlorid	45
4.1.3	Kaliumbromid	47
4.1.4	Lithiumfluorid	50
4.2	ATLEED-Analyse der I(V)-Kurven	52
4.2.1	Oberflächenmodell	52
4.2.2	Natriumchlorid	54
4.2.3	Kaliumchlorid	61
4.2.4	Kaliumbromid	65
4.2.5	Lithiumfluorid	70
4.3	Zusammenfassung	73
5	ATLEED-Analyse am System NaCl(100)/CO ₂ p(2×1)	75
5.1	Stand der Forschung	75
5.2	Eigenschaften des Kohlendioxids	77
5.3	Experimentelle I(V)-Kurven	77
5.4	ATLEED-Analyse	81
5.4.1	Definition von Strukturparametern, Oberflächenmodell	81
5.4.2	Fitalgorithmus für die Strukturparameter	83
5.4.3	Berechnung der Streuphasen des CO ₂	86
5.4.4	Ergebnisse	87
5.4.5	Diskussion der Ergebnisse	94
5.5	Zusammenfassung	97
6	Adsorption von CO ₂ auf KCl(100)	101
6.1	LEED-Experimente am System KCl/CO ₂	102
6.1.1	Präparation der Sättigungsphase	102
6.1.2	Deutung der Beugungsbilder	104
6.1.3	I(V)-Kurven	105
6.2	Infrarotspektroskopie am System KCl/CO ₂	107
6.2.1	Adsorption bei 70 K	108
6.2.2	Alterung der Monolage	111
6.2.3	Druckabhängigkeit der IR-Spektren	111
6.3	Ableitung von Strukturinformation aus den Experimenten	119
6.4	Zusammenfassung	120
7	Adsorption von CO und N ₂ auf KCl(100)	123
7.1	Eigenschaften von CO und N ₂	124
7.2	Das System KCl(100)/CO	125

7.2.1	CO-Adsorption bei $T = 25$ K	126
7.2.2	Experimente im Bereich der Phase I	128
7.2.3	Experimente im Bereich des Festkörpers	131
7.3	Das System KCl(100)/N ₂	139
7.3.1	Adsorption bei $T = 22$ K	139
7.3.2	Experimente im Bereich der Monolage	140
7.3.3	Desorption der dichteren Phase	143
7.4	Zusammenfassung	143
8	Die Struktur der Monolage Acetylen auf KCl(100)	147
8.1	Eigenschaften des Acetylens	147
8.2	Probenpräparation	149
8.3	LEED-Experimente	150
8.3.1	Adsorption von Acetylen bei 75 K	150
8.3.2	Experimentelle I(V)-Kurven	153
8.4	IR-Experimente	156
8.4.1	IR-Spektren im Bereich der ν_3 -Schwingung von C ₂ D ₂	156
8.4.2	IR-Spektren im Bereich der ν_3 -Schwingung von C ₂ H ₂	158
8.4.3	Deutung der Infrarotspektren	160
8.5	Zusammenfassung	162
9	Untersuchungen zur Adsorption von Wasser auf NaCl(100)	165
9.1	Nachweis der c(4×2)-Symmetrie mit LEED	167
9.2	Kombinierte HAS/LEED-Experimente am System NaCl/H ₂ O	170
9.2.1	Apparativer Aufbau	170
9.2.2	Reine HAS-Experimente	174
9.2.3	Das LEED → HAS-Experiment	175
9.2.4	Das HAS → LEED → HAS-Experiment	180
9.3	Interpretation der HAS/LEED-Experimente	185
9.4	Zusammenfassung	188
10	Zusammenfassung und Ausblick	191

1 Einleitung

Die Wechselwirkung von Molekülen mit Festkörperoberflächen ist im Kontext technischer Anwendungen wie der heterogenen Katalyse ein Gebiet anwendungsorientierter Grundlagenforschung von gesellschaftlichem Interesse. Ein wichtiger Schritt zum Verständnis der dabei auftretenden Adsorptions-, Reaktions- und Desorptionsprozesse ist die Aufklärung der Struktur der adsorbatbedeckten Oberfläche. Dies ist ein zentraler Gegenstand dieser Arbeit.

Den experimentellen Zugang zur Strukturforschung an Oberflächen bieten prinzipiell Beugungsmethoden wie die Beugung langsamer Elektronen (LEED) oder Heliumatomstrahlstreuung (HAS), direkt abbildende Methoden wie die Rastertunnelmikroskopie (STM) oder die Rasterkraftmikroskopie (AFM) und letztlich spektroskopische Methoden wie die polarisationsabhängige Infrarotspektroskopie (PIRSS) oder etwa Röntgenphotoelektronenbeugung (XPD). Für zuverlässige Strukturaussagen ist die Kombination mehrerer der hier exemplarisch angeführten Methoden prinzipiell wünschenswert, jedoch basieren gegenwärtig 70% aller pro Jahr veröffentlichten Oberflächenstrukturanalysen auf LEED-Experimenten. Von über 1000 bis 1998 in der *Surface Structure Database* des National Institute of Standards erfaßten Oberflächenstrukturen handelt es sich zu 80% um Strukturen mit Metallsubstrat [1]. Die Oberflächen von Isolatoren blieben danach bis in jüngere Zeit weitgehend unerforscht, was in erster Linie darauf zurückzuführen ist, daß Experimente, in denen geladene Teilchen die Isolatoroberfläche proben, mit Aufladungseffekten verbunden sind.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Elektronenbeugung mit der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie kombiniert, um die Physisorption kleiner Moleküle auf in (100)-Richtung gespaltenen Alkalihalogenid-Einkristalloberflächen zu untersuchen. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Durchführung von LEED-Experimenten, die an diesen klassischen Isolatormaterialien aufgrund der angesprochenen Aufladungseffekte keinesfalls trivial sind. Da eine Belegung der Oberfläche mit den Physisorbaten unter Ultrahochvakuum-Bedingungen nur bei tiefen Temperaturen stattfindet, ist die Erhöhung der Leitfähigkeit des Sub-

strats durch Verwendung hoher Proben Temperaturen, wie dies in früheren LEED-Experimenten an reinen Alkalihalogenidoberflächen praktiziert wurde [2,3,4], hier nicht möglich. Zudem ist bekannt, daß Elektronen an Alkalihalogeniden Oberflächendefekte erzeugen [5] und die äußerst empfindlichen Adsorbatstrukturen stören können. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein bildverstärkendes *Channelplate*-LEED, welches Beugungsexperimente mit kleinen Primärelektronenströmen im Bereich weniger nA ermöglicht, in ein bestehendes UHV-System integriert. Die schnelle Datenaufnahme über eine CCD-Kamera mit hoher Orts- und Intensitätsauflösung machte damit neben der Untersuchung der Gittersymmetrie sowie des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens der Physisorbate auch Experimente zur Messung energieabhängiger Reflexintensitäten möglich, die im Rahmen einer I(V)-Analyse zur Bestimmung der Absolutgeometrie der Oberfläche ausgenutzt werden können.

Eine systematische Untersuchung der Struktur der hier betrachteten Adsorptionssysteme hatte bei den reinen Substraten zu beginnen, über deren Oberflächenrelaxation bis in jüngere Zeit nur bescheidene experimentelle Ergebnisse vorgelegen haben [3, 2, 6]. Kürzlich führte die Anwendung der *Automated Tensor LEED*-Methode [7, 8, 9] im Falle von dünnen NaCl(100)-Filmen, die epitaktisch auf ein Metallsubstrat aufgewachsen wurden, zur erstmaligen experimentellen Bestimmung der Oberflächenrelaxation eines Alkalihalogenides [10]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die gleiche numerische Methode in der Implementation von BARBIERI und VAN HOVE [11] angewandt, um die Struktur der NaCl-, KCl-, KBr- und LiF-Einkristalloberfläche zu untersuchen und die daraus erhaltenen experimentellen Ergebnisse den theoretischen Vorhersagen aus Schalenmodellrechnungen gegenüberzustellen, die von BENSON und CLAXTON [12] sowie KRESS, DE WETTE und SCHRÖDER [13] für eine große Zahl von Substraten gemacht worden waren.

Erstmals wurde auch das System NaCl(100)/CO₂ p(2×1), das in der Vergangenheit sowohl mit Beugungsmethoden [14, 15, 16] als auch mit FTIR-Spektroskopie [17, 18, 19, 20] intensiv untersucht worden war, einer I(V)-Analyse unterzogen, die zuverlässige Aussagen über den molekularen Neigungswinkel sowie über den Abstand der adsorbierten Moleküle zum Substrat zuließ. Auf letzteren konnte bisher nur im Rahmen von Potential- [18, 21] oder quantenchemischen Rechnungen [22] geschlossen werden.

Zur Auslotung der Möglichkeiten, die Elektronenbeugungsexperimente an Isolatoreinkristallen bieten, war die vorliegende Arbeit von Beginn an breit angelegt, was die Untersuchung unterschiedlicher Adsorbatsysteme angeht. Neben den

bereits genannten Experimenten wurden LEED- und Infrarotexperimente an den Systemen KCl(100)/CO₂ und KCl(100)/CO durchgeführt. Mit KCl(100)/N₂ wurde ein System mit infrarotinaktivem Adsorptiv untersucht.

An der Monolage KCl(100)/Acetylen ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45° wurden in Fortführung der Arbeit von TRAEGER, die dieses System mit HAS und FTIR-Spektroskopie studiert hatte [23, 24], nun umfassende LEED-Experimente durchgeführt. Aufgrund der nahezu perfekten Übereinstimmung der Gitterkonstanten des Substrats und des Acetylen-Festkörpers kommt es hier zur Ausbildung einer hochgeordneten 2D-Phase. Das Vorliegen zweier Gleitspiegelebenen, nachgewiesen sowohl mit Heliumstreuung als auch mit Elektronenbeugung, ist mit den polarisationsabhängigen Infrarotspektren im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung der Moleküle konsistent und ermöglicht weitgehende Aussagen über die Absolutgeometrie dieses Systems, das somit ein bemerkenswertes Beispiel für die Effektivität der oben angesprochenen Kombination unterschiedlicher experimenteller Techniken in der Strukturforschung ist.

In Fällen, wo unterschiedliche Experimente zu widersprüchlichen Ergebnissen gelangen, können durch die Zusammenführung von Meßmethoden neue Zusammenhänge erkannt werden. Im Falle der Adsorption des polaren Wassers auf NaCl(100) hatten Heliumstreuexperimente [25, 26] im Bereich der 2D-Adsorbatschicht die (1×1)-Symmetrie des Substrats gezeigt, während aus LEED-Beugungsbildern sowohl an epitaktischen Filmen [27, 28] als auch an Einkristallflächen [29] auf eine c(4×2)-Symmetrie geschlossen worden war. Zur Klärung dieses Widerspruchs wurden in Zusammenarbeit mit TRAEGER kombinierte HAS/LEED-Experimente an ein- und derselben Adsorbatschicht durchgeführt. Sie zeigten die Bildung der c(4×2)-Überstruktur während des LEED-Experiments, die dann auch erstmals in HAS-Winkelverteilungen nachgewiesen wurde und auf der Zeitskala des Experimentes stabil blieb. Gedeutet als elektronenstrahlinduzierte Bildung einer Überstruktur sind diese Experimente bisher einzigartig.

Im folgenden wird der im Rahmen der vorliegenden Arbeit realisierte experimentelle Aufbau beschrieben, dem sich eine knappe Zusammenfassung theoretischer Aspekte vor allem der Beugung langsamer Elektronen anschließt. Dann folgt die Schilderung der einzelnen Experimente und ihre Interpretation.

2 Die Apparatur

Mit Ausnahme der kombinierten HAS/LEED-Messungen, die in Zusammenarbeit mit TRAEGER am Max-Planck-Institut für Strömungsforschung in Göttingen durchgeführt wurden, fanden alle Experimente am sogenannten UHV-Pumpstand “GÜNTHER”¹ statt. Dieses mit einer Turbomolekularpumpe (*Leybold*) und einer Drehschieberpumpe (*Edwards*) betriebene UHV-System verfügt über eine Meße-bene für Photochemie-Experimente [30] sowie eine für die kombinierte Durchfüh-rung von LEED- und IR-Experimenten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wur-den ein Channelplate-LEED-System (*OMICRON*) und, in Zusammenarbeit mit HENNING, ein auf einem geschlossenen Heliumkühlkreislauf basierender Tieftem-peraturkaltkopf (*Leybold*) in die Apparatur integriert. Ein Probenhalter wurde entwickelt, der an dem bereits vorhandenen Kryostaten fest fixiert und über ei-ne flexible Kupferlitze mit der Kaltfläche des Kühlsystems verbunden wurde. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde ein IFS 120 HR FTIR-Spektrometer der Fir-ma *Bruker* verfügbar und mit der Apparatur GÜNTHER kombiniert. Einen Ge-samtüberblick über das Experiment vermittelt Abbildung 2.1. Die für die durch-geführten Experimente relevanten Komponenten werden im folgenden detailliert beschrieben.

2.1 Der Tieftemperatur-Kaltkopf

Kompressorbetriebene Refrigeratoren wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen bereits erfolgreich in Oberflächenexperimenten eingesetzt (siehe z. B. [31, 32]). Abgesehen vom pecuniären Vorteil aufgrund des praktisch nicht vorhandenen Kühlmittelverbrauchs ermöglicht ein geschlossenes Kühlsystem die Durchführung von zeitlich unbegrenzten Tieftemperaturexperimenten.

Bei dem in Abbildung 2.2 dargestellten Tieftemperatur-Kaltkopf *RGD 5/100 T* der Firma *Leybold* handelt es sich um einen zweistufigen Refrigerator, dessen Arbeitsweise auf dem von GIFFORD und MCMAHON angegebenen Kreisprozeß be-

¹Dieses Akronym steht nach TRAEGER für *Gerätschaft zum Überstruktur-Nachweis in Tieftemperaturexperimenten mittels Hochauflösender Elektronen-Rückstreuung*.

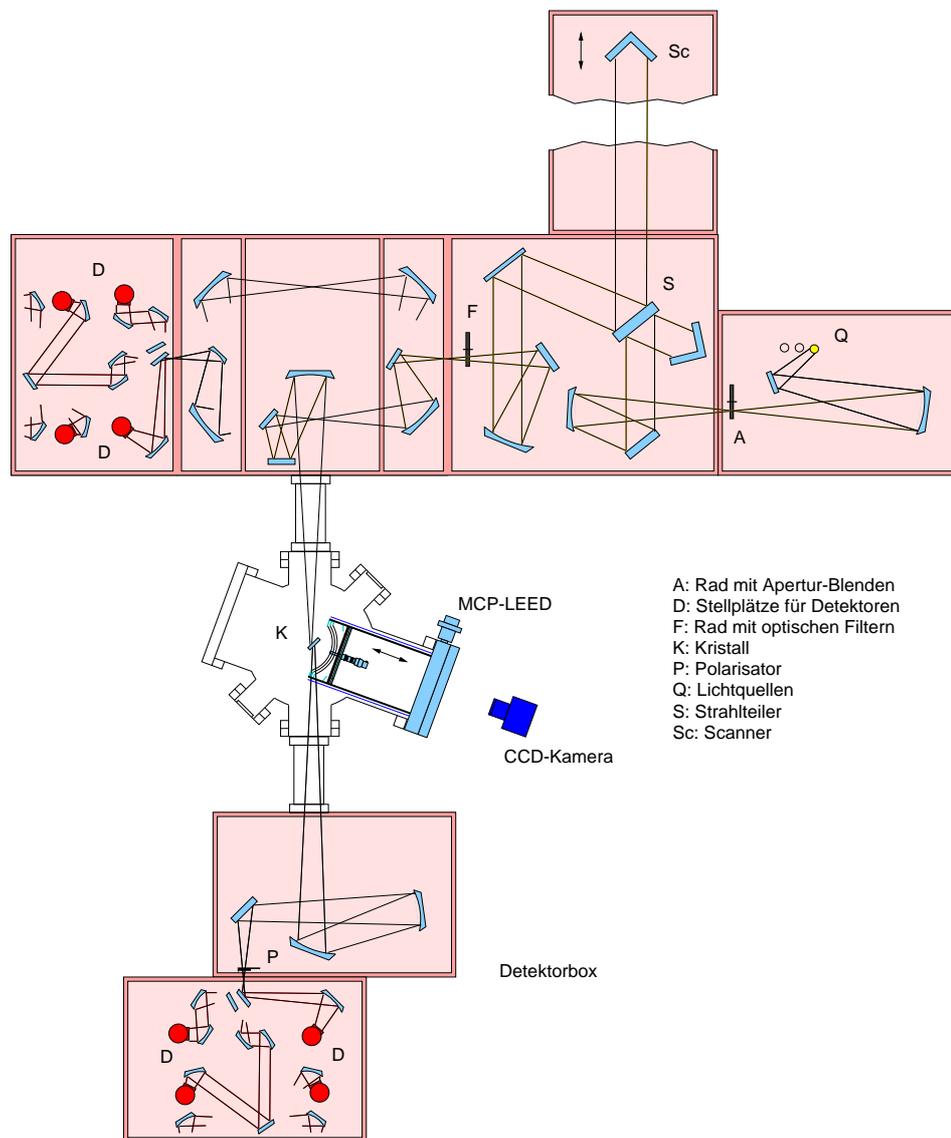


Abb. 2.1: LEED/IR-Meßebeine der Apparatur GÜNTHER, angekoppelt an das Bruker IFS 120 HR FTIR-Spektrometer

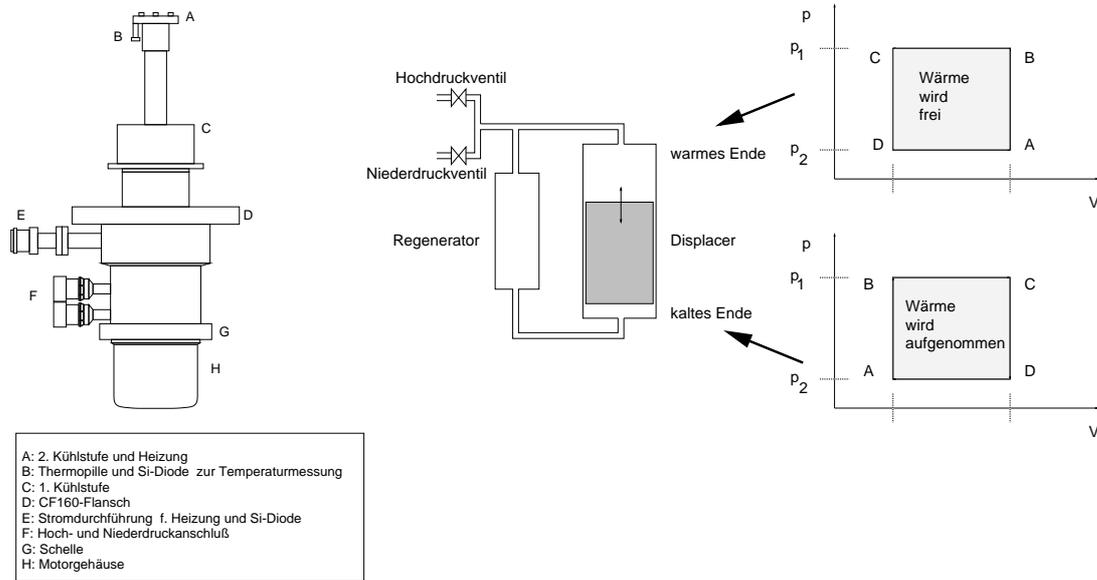


Abb. 2.2: Tieftemperatur-Kaltkopf mit CF160-Flansch. Ebenfalls dargestellt sind das Prinzipschema und die zugehörigen pV -Diagramme

ruht [33, 34]; das Wirkungsprinzip ist ebenfalls in Abbildung 2.2 skizziert. Ein in einem Edelstahlzylinder beweglicher *Displacer* unterteilt diesen in zwei veränderliche Volumina, die über einen *Regenerator* mit großer innerer Oberfläche und geringem Strömungswiderstand verbunden sind. In optimierter Weise werden ein Hochdruck- und ein Niederdruckventil periodisch geöffnet und geschlossen, während der *Displacer* abwechselnd das eine, dann das andere Volumen maximiert bzw. minimiert. Betrachtet man die pV -Diagramme für die beiden Volumina, so erkennt man, daß durch den aus vier Schritten bestehenden Kreisprozeß in beiden Fällen die gleiche Fläche in jeweils unterschiedlicher Richtung umschrieben wird. Am *warmen Ende* wird die Wärme über das Helium an den Kompressor abgeführt, am *kalten Ende* wird einer Kaltfläche mit jedem Zyklus Wärme entzogen. Die Kühlleistung des hier eingesetzten Modells beträgt nach Herstellerangaben für die erste Stufe bei einer Temperatur von 80 K etwa 100 W. Mit einer Endtemperatur von 35 K eignet sie sich zur Kühlung eines Strahlungsschildes. Die zweite Kühlstufe besitzt bei 20 K eine Kühlleistung von 5 W und eine Endtemperatur von 6 K. Sie bildet die eigentliche Kaltfläche, über die mittels einer flexiblen Kupferlitze der Probenhalter gekühlt wird (siehe Abbildung 2.3). Nachteilig für den Betrieb im Ultrahochvakuum erweist sich die Empfindlichkeit des *Displacers* gegen Temperaturen, die 50°C übersteigen, was das Ausheizen der Apparatur erheblich kompliziert. Hierfür ist ein Ausbau des *Displacers* aus dem Kaltkopfgehäuse über die Zeit des Ausheizens unvermeidlich.

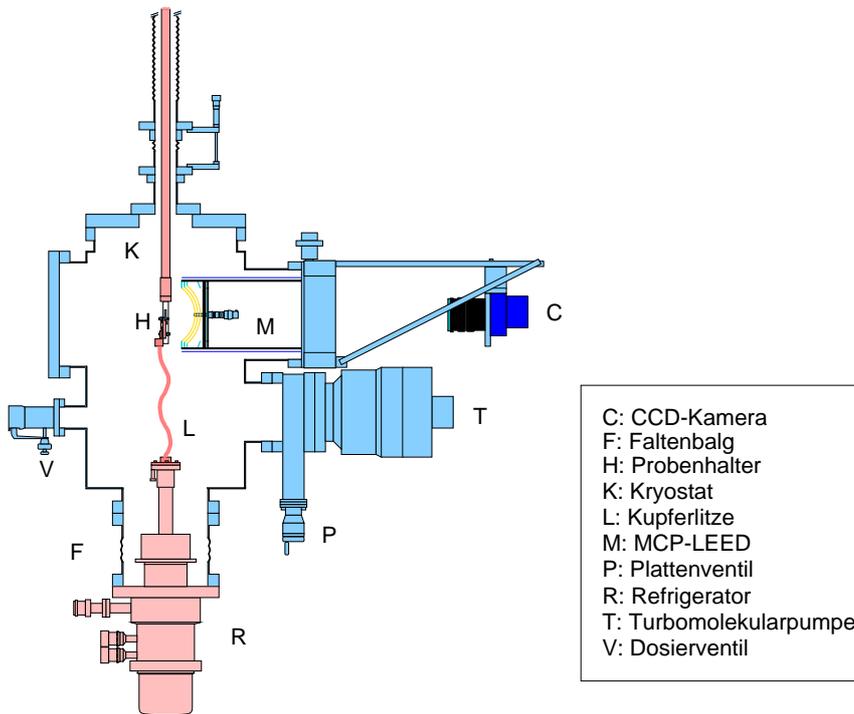


Abb. 2.3: Schnitt durch die Apparatur GÜNTHER

Problematisch sind ferner die nicht unerheblichen niederfrequenten Schläge, die von der Bewegung des Displacers herrühren, sowie die hochfrequenten Vibrationen, die der Steermotor hervorruft. Um diese Schwingungen soweit als möglich abzdämpfen, ist der Kaltkopf mittels eines CF150-Flansches mit Faltenbalg an den Bodenflansch der Vakuumpammer montiert. Ein auf Schaumstoff aufliegendes Gestänge, belegt mit Bleiquadern einer Masse von insgesamt 270 kg, dehnt einerseits den Balg gegen die Kraft des Luftdrucks und bewirkt andererseits eine zusätzliche Dämpfung der Schwingungen.

2.2 Der Probenhalter

Der in Zusammenarbeit mit HENNING entwickelte Probenhalter ermöglicht über eine flexible Kupferlitze die thermische Ankopplung an die Kaltfläche (siehe die Abbildung 2.3) und wird gleichzeitig den unterschiedlichen experimentellen Anforderungen gerecht. Insbesondere ist es möglich, IR-Experimente in Transmission durchzuführen. Um den Wärmetransport über die Aufhängung an einem mit Stickstoff kühlbaren Kryostaten, der seinerseits bezüglich der x,y,z-Koordinaten des Polarwinkels und des Tiltwinkels manipulierbar ist, möglichst gering zu halten, ist der eigentliche Halter aus OFHC-Kupfer mittels vier zugespitzten M3-

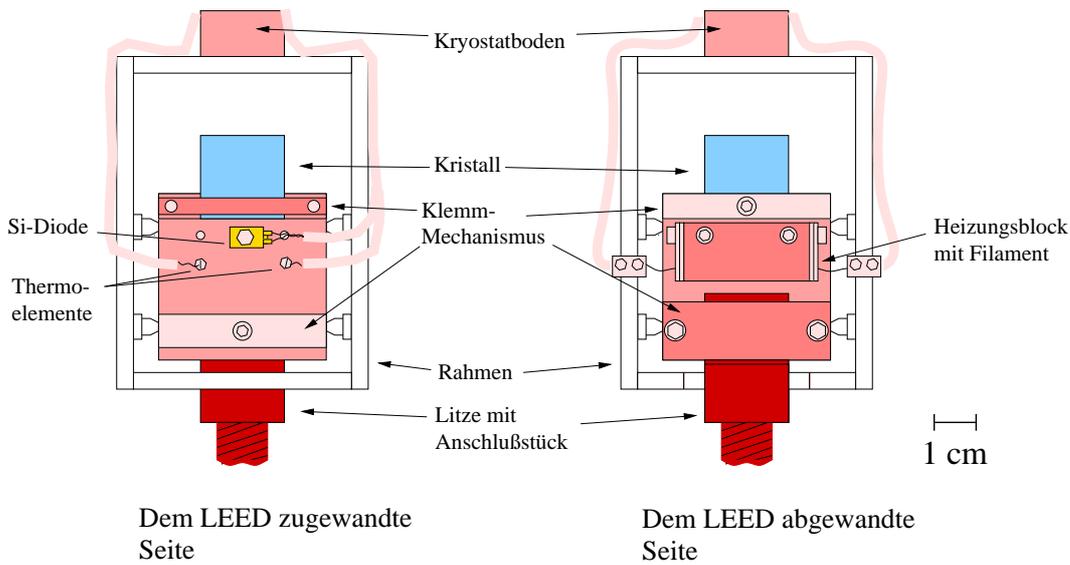


Abb. 2.4: Probenhalter

Schrauben in einem Edelstahlrahmen mit relativ geringer Wärmeleitfähigkeit fixiert. Für Experimente bei Temperaturen unterhalb von 25 Kelvin ist es günstig, den Kryostaten mit flüssigem Stickstoff einzukühlen und auf diese Weise für eine weitere Reduzierung der Wärmeleitung über die Aufhängung zu sorgen. Ohne zusätzliche Maßnahmen sind mit dieser Anordnung Temperaturen von 17 K erreichbar. Der Einsatz eines Strahlungsschildes, welches Teile der Litze sowie den mit Indium an die Kaltfläche der Endstufe kontaktierten Anschlußsockel abschirmt, führte zu keiner Verbesserung. Neben zwei Thermo-elementen, die lediglich zur Regelung der Probenheizung genutzt werden, dient eine Siliziumdiode DT-470 der Firma *LakeShore* zur präzisen Temperaturmessung mit einer relativen Genauigkeit von ± 0.1 K und einer absoluten Genauigkeit von ± 1 K [35]. Die sich als voll UHV-tauglich erweisende Diode wird über einen patentierten Klemm-Mechanismus fest an den Probenhalter gepreßt. Ein verbesserter thermischer Kontakt mit dem weichen Indium ist aufgrund dessen niedrigen Schmelzpunktes problematisch und wurde daher unterlassen.

Nachteilig an der gewählten Konstruktion ist ihre Größe, die zum einen die Kühlleistung verschlechtert und zum anderen den Winkelbereich einschränkt, unter welchem LEED- bzw. IR-Experimente durchgeführt werden können. Bauchartige Verformungen der Rahmenkonstruktion sowie die Verbiegung der Klemm-Mechanismen für Litze und Kristall zeigen aber, daß eine noch kleinere Ausführung des Probenhalters auf Kosten der Stabilität ginge. Ferner besteht nur eingeschränkt die Möglichkeit, bei unverändertem Abstand Kristall-LEED den

Tilt-Winkel des Kristalles in Bezug auf den Elektronenstrahl zu variieren, was zur Justierung auf senkrechten Einfall notwendig ist. Für zukünftige Experimente, in denen etwa sehr anspruchsvolle LEED-I(V)-Analysen mit höchster Energieauflösung an Adsorbaten durchgeführt werden, wäre ein verbesserter Probenhalter mit verbesserten Manipulationsmöglichkeiten wünschenswert.

2.3 Das MCP-LEED

Alle Elektronenbeugungsexperimente wurden mit einem *MCP-LEED* der Firma *OMICRON* durchgeführt, dessen Ausstattung mit zwei Kanalplatten mit einer je bis zu 10000-fachen Verstärkung LEED-Experimente mit Primärelektronenströmen im oberen pA- bzw. untern nA-Bereich erlauben, wie sie z. B. auch mit dem SPALEED² [36] möglich sind. Da die Bildaufnahme mit einem optischen LEED wesentlich schneller geht als bei einem SPALEED, ist man hier jedoch in der Lage, bei reduzierter Schädigung der Isolatoroberfläche in kurzer Zeit viele Beugungsbilder aufzunehmen, was für die Gewinnung von energieabhängigen Reflexintensitäten zur Strukturanalyse wünschenswert ist.

2.3.1 Aufbau und Funktionsweise

Das verwendete MCP-LEED der Firma *OMICRON* ist mit der Standard-Elektronik SPECTALEED und der Standard-Elektronenkanone in der Version mit einem W/Th-Filament ausgestattet. Beim Heizen der Kathode segregiert Thorium an die Oberfläche und reduziert die Austrittsarbeit auf 2.6 eV gegenüber einem typischen Wert von 4.5 eV für reines Wolfram³. Dies hat den Vorteil, daß das Filament bereits bei niedrigeren Temperaturen gute Emission zeigt. Nachteile ergeben sich aus einem erhöhten Rauschen des Emissionsstroms infolge von Austrittsarbeitänderungen durch die wechselnde Thoriumbedeckung an der Filamentoberfläche. Die emittierten Elektronen werden mit Hilfe des auf schwach negativem Potential befindlichen Wehneltzylinders auf eine *virtuelle Kathode* fokussiert, auf die das Feld der mit einer positiven Spannung versehenen Anode durchgreift. Dadurch werden die Elektronen auf ein System dreier elektrostatischer Linsen beschleunigt, durch das die Fokussierung des Elektronenstrahls auf die Probe gewährleistet wird.

Um die am Kristall elastisch gestreuten Elektronen von dem hauptsächlich aus

²*Spot-Profile-Analysis-LEED*

³Den Zusammenhang zwischen Temperatur T , Austrittsarbeit Φ und resultierender Stromdichte j liefert im feldfreien Fall die Richardson-Dushman-Gleichung $j = -AT^2 \exp\left(\frac{-e\Phi}{k_B T}\right)$.

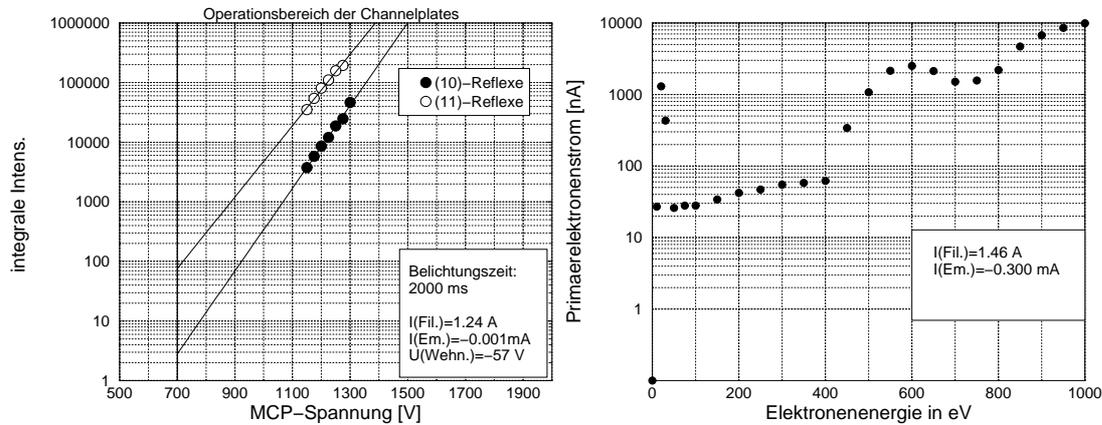


Abb. 2.5: Links: Primärelektronenstrom als Funktion der Elektronenenergie. Rechts: Abhängigkeit integraler Reflexintensitäten von der MCP-Spannung anhand zweier unterschiedlich intensiver $KCl(100)$ -Substratreflexe. Energie: 130 eV.

Sekundärelektronen bestehenden Untergrund zu befreien, passieren diese ein System aus drei feinen, spärlichen Goldgittern. Das erste, geerdete Gitter (Schirmgitter) sorgt für einen feldfreien Raum zwischen Kristall und LEED-Apparatur. Die beiden anderen Gitter (Bremsgitter) sind auf negativem Potential, das betragsmäßig zwischen 10 und 40 Volt kleiner als die Beschleunigungsspannung der Elektronen ist. Während die niederenergetischen Sekundärelektronen an den Bremsgittern abgewiesen werden, überwinden die elastisch bzw. quasielastisch gestreuten Elektronen diese Potentialbarriere und werden anschließend auf die Channelplates beschleunigt. Dabei lenkt das Feld der sogenannten Fringefield-Elektrode die Elektronen dergestalt ab, daß das MCP-LEED trotz des planaren Schirms ähnliche Abbildungseigenschaften erhält wie ein konventionelles optisches LEED.

Abbildung 2.5 zeigt rechts die Abhängigkeit integraler Reflexintensitäten (siehe unten) von der eingestellten Channelplatespannung, die maximal 2000 V (pro Kanalplatte 1000 V) betragen darf. Experimente an reinen Oberflächen können bei Emissionsströmen $I_e(U_{Wehnelt} = 0 \text{ V})$ um -0.010 mA bis -0.020 mA bereits bei MCP-Spannungen zwischen 900 V und 1000 V durchgeführt werden. Für Untersuchungen an empfindlichen Adsorbaten kann der Emissionsstrom stark reduziert, die MCP-Spannung entsprechend erhöht werden. Dabei muß beachtet werden, daß bei hohen MCP-Spannungen auch bei abgeschalteter Elektronenkanone ein Untergrund vorhanden ist, der ggf. den Kontrast des Beugungsbildes verschlechtert und die Lebensdauer der Channelplates herabsetzt. Dies gilt ins-

besondere für den Fall, daß fremde Elektronenquellen (IM, Massenspektrometer) im Rezipienten betrieben werden.

In Abbildung 2.5 ist ferner die für die Elektronenkanone charakteristische Abhängigkeit des Primärelektronenstromes von der Elektronenenergie dargestellt, wie sie bei den empfohlenen Standardbetriebsbedingungen am Energiemonitor des Netzgerätes gemessen wurde. Im Energiebereich typischer LEED-Experimente von 50 eV bis 400 eV ist der Primärstrom danach nur eine langsam variierende Funktion der Energie, sodaß zur Gewinnung von $I(V)$ -Kurven aus Beugungsbildern die parallele Messung des Primärelektronenstromes nicht zwingend erforderlich ist. Für einen Emissionsstrom von -0.3 mA wurden in diesem Bereich Primärströme zwischen 30 nA und 70 nA gemessen. Experimente mit einer Kupferprobe, die unter vergleichbaren Bedingungen mit LEED-Elektronen beschossen wurde, führten zu vergleichbaren Primärströmen. In den LEED-Experimenten dieser Arbeit wurde in aller Regel mit deutlich geringeren Emissionsströmen zwischen -0.001 mA und -0.030 mA gearbeitet, sodaß die Primärelektronenströme im Bereich weniger nA bzw. im sub-nA-Bereich lagen.

2.3.2 Probleme und Verbesserungsmöglichkeiten

Um die Defektbildung auf der Oberfläche sowie die Schädigung der Adsorbatstrukturen durch den Elektronenstrahl zu reduzieren, ist es sinnvoll, die Elektronenkanone nur über die Zeit der Bilddatenaufnahme einzuschalten. Das rechnergesteuerte Ein- und Ausschalten der Elektronenkanone wurde im Verlauf dieser Arbeit durch die Vorgabe der Elektronenenergie realisiert. Für eine Energie von 0 eV ist die Emission der Elektronenkanone verschwindend klein. Offensichtlich wird bei Vorgabe einer anderen Energie der neue Wert nicht instantan gesetzt, sondern das hierfür verantwortliche Potential wird stetig "hochgezogen". Dies hat zur Konsequenz, daß der Energiebereich zwischen 10 eV und 30 eV durchschritten wird, bei dem die Emission der Kanone kurzzeitig sehr groß ist (siehe Abbildung 2.5).

Besser wäre es, das Potential des Wehnelt-Zylinders rechnergesteuert entweder auf Erdpotential oder auf einen negativen Wert von etwa -100 V zu setzen. In beiden Fällen würde dann die Emission der Kanone unterbunden werden. Im serienmäßigen *OMICRON*-LEED ist eine derartige Steuerung der Wehneltspannung nicht vorgesehen, jedoch halten Fachleute von *OMICRON* diesen Weg prinzipiell für gangbar [37].

Darüberhinaus führt die Abbildung des Beugungsbildes auf die planaren Channelplates mit Hilfe der Fringefield-Elektrode nicht zu einer exakt längentreuen

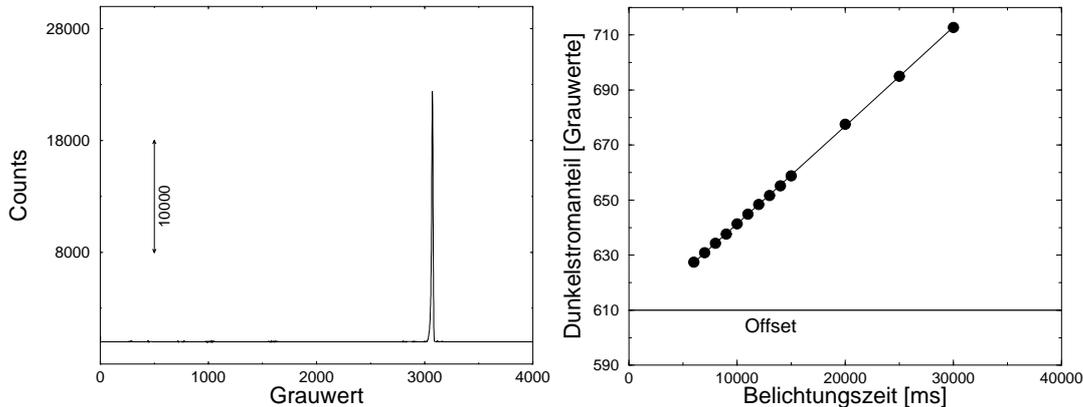


Abb. 2.6: Histogramm des Bildes einer gleichmäßig beleuchteten weißen Wand (links) und Dunkelstromanteil in Abhängigkeit von der Belichtungszeit (rechts).

“Darstellung” des \vec{k} -Raums, was von *OMICRON* eingeräumt wird. Zusätzliche Verzerrungseffekte ergeben sich, wenn der Abstand Kristall-Bremsgitter nicht den Krümmungsradien der Gitter entspricht. In diesem Fall wirkt auf ein Elektron zwischen Schirm- und Bremsgitter neben der radialen Bremskraft zusätzlich eine ablenkende Tangentialkraft. Die zukünftige Implementation einer automatisierten $I(V)$ -Kurvenaufnahme, die rechnergesteuert den Beugungsreflexen folgt, muß die beschriebenen Verzerrungseffekte berücksichtigen.

2.4 Bildgewinnung und Verarbeitung

2.4.1 Die CCD-Kamera

Die Beugungsbilder, die das *MCP-LEED* liefert, sind die Grundlage einer quantitativen Auswertung und müssen mit ausreichender Orts- und Intensitätsauflösung aufgezeichnet werden. Hierfür wurde im Rahmen dieses Projektes auf eine rauscharme *Slow Scan*-Kamera aus dem Astronomiebereich zurückgegriffen, die mit einem Objektiv (*Sigma*) mit einer Brennweite von 28 mm ausgestattet ist. Diese mehrstufig kühlbare CCD-Kamera der *OES GmbH* mit 768×512 Pixeln verfügt nominell über eine Auflösung von 4096 Graustufen. Nach Abzug des Dunkelstromes (siehe Abb. 2.6), der sich aus einem werksseitig eingestellten Offset von ca. 600 Grauwerten und einem temperaturabhängigen Anteil zusammensetzt, der mit der Belichtungszeit skaliert, beträgt der tatsächliche Dynamikbereich bei einer typischen Belichtungszeit von 2000 ms noch ca. 3400 Graustufen. Um die Größe des Rauschens abschätzen zu können (s. u. im Abschnitt Reflexintegration), wurden Bilder einer gleichmäßig beleuchteten weißen Wand aufgenommen,

deren Histogramme im Idealfall einem Peak bei *einem* einzelnen Grauwert entsprechen sollten. Das tatsächliche Histogramm in Abbildung 2.6 zeigt einen leicht asymmetrischen Peak mit einer Halbwertsbreite von 13 Graustufen. Die Asymmetrie rührt von der Tatsache her, daß die Empfindlichkeit des CCD-Chips an den Ecken etwas herabgesetzt ist, was bei der Aufnahme des runden Phosphorschirms des MCP-LEED allerdings nicht stört.

Da die Kamera über einen weiten Wellenlängenbereich empfindlich ist, der Schirm des LEEDs jedoch bei einer Peakwellenlänge von 530 nm emittiert [38], wurde das Objektiv mit einem Grünfilter vom Typ BG 18 versehen, dessen Transmission bei einer Dicke von 1mm nach Angaben des Herstellers *ITOS GmbH* zwischen 500 nm und 550 nm über 0,9 liegt und vor allem nach der langwelligen Seite steil abfällt.

2.4.2 Das Meßprogramm

Um die rechnergesteuerte Aufnahme der mit der beschriebenen Kamera aufzeichneten Bilder ist das gesamte mehrfach modifizierte Meßprogramm aufgebaut, das in der graphischen Programmiersprache *LabVIEW* der Firma *National Instruments* erstellt wurde. Eine Ansteuerung der Kamera-Register zum Auslesen von Bilddaten mit Hilfe von *LabVIEW* hat sich aus programmiertechnischen Gründen allerdings als nicht sinnvoll erwiesen⁴. Daher wurden Programmteile, die das Auslesen von Kamerabildern betreffen, als separate Routinen in *C++* in Form von sogenannten *Code Interface Nodes* [39] in das Hauptprogramm eingebunden. Das ebenfalls in *C++* geschriebene Programm, welches das sogenannte FPGA⁵ der Kamera beim Einschalten des Meßrechners initialisiert (Eintrag in die Datei *autoexec.bat*), lehnt sich an Teile der Originalsoftware der Kamera an, deren Quelltext die *OES GmbH* freundlicherweise überlassen hat.

Das Meßprogramm erlaubt es, Beugungsbilder auf unterschiedliche Art und Weise aufzunehmen. Der Benutzer kann wählen, ob bei der Aufnahme des Dunkelstrombildes, das im Anschluß an die Bildaufnahme erfolgt, der Shutter geöffnet werden soll oder nicht bzw. ob die Elektronenkanone Elektronen emittieren soll oder nicht. Dies erlaubt zum einen einen gewöhnlichen Abzug der sogenannten *Spikes* des CCD-Chips (Shutter bei Dunkelstrombild geschlossen), zum anderen aber auch den kompletten Abzug von Streulicht aus der UHV-Kammer (Shutter bei Dunkelstrombild geöffnet, Gun emittiert nicht). Dabei erfolgt die Kontrolle

⁴Eine störungsfreie Übertragung von Kameradaten in den Hauptspeicher scheint nur zu gelingen, wenn man alle laufenden Prozesse des Rechners – auch die des Betriebssystems – für die Zeit des Auslesens sperrt. Ferner ist es mit *LabVIEW* nur schwer möglich, Rechenoperationen innerhalb großer *Arrays*, wie sie bei der Bildverarbeitung üblich sind, mit großer Geschwindigkeit auszuführen

⁵Field Programmable Gate Array

der Elektronenkanone über die Vorgabe der Elektronenenergie (siehe Abschnitt 2.3.2).

Von großer Bedeutung für eine weitere Bildverarbeitung ist das Bildformat. Gängige Bildformate wie etwa das GIF-Format [40] erlauben es nicht, Bilder mit 4096 Grauwerten abzuspeichern. Daher wurde ein eigenes Bildformat entwickelt, das in den beiden hierfür geschriebenen *LabVIEW* Sub-VIs `ldbin.vi` und `ldbout.vi` definiert ist. Zur Konvertierung eines Beugungsbildes in ein gängiges Bildformat wurde ein separates *LabVIEW*-VI `ldb2pgm.vi` geschrieben, welches interaktiv eine Umskalierung der 4096 Grauwerte in 256 Graustufen und die anschließende Abspeicherung dieser Daten im *Portable Greymap*-Format zuläßt.⁶

Neben Werkzeugen zur Bildglättung, zur Ausrichtung der Kamera und zur Extraktion von Bilddaten entlang einer Linie verfügt das Meßprogramm über eine Möglichkeit zur Reflexintegration, wie sie im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

2.4.3 Reflexintegration

Insbesondere für die Gewinnung von $I(V)$ -Kurven ist es notwendig, untergrundbereinigte integrale Intensitäten einzelner Reflexe aus den Beugungsbildern zu bestimmen.

Implementiert wurde ein einfaches aber zuverlässiges Verfahren zur Reflexintegration [41], bei welchem die Grauwerte innerhalb eines Gebiets mit einem typischen Radius von 10 Pixeln aufsummiert werden. Vom Ergebnis dieser Integration wird dann anschließend die Summe aller Grauwerte eines flächengleichen Rings um die Kreisfläche abgezogen. Damit bei jeder Integration über dieselbe Fläche des zweidimensionalen \vec{k} -Raumes integriert wird, wäre es eigentlich notwendig, die Integrationsradien mit steigender Energie zu reduzieren. OGLETREE [42] folgend wurde hierauf jedoch verzichtet, da Änderungen dieser Radien erfahrungsgemäß zu unstetigen Kurvenverläufen führen, welche im Rahmen einer $I(V)$ -Analyse fälschlicherweise als echte Strukturierungen mißgedeutet werden könnten. Eine Anpassung der Integrationsradien wird dann zwingend erforderlich, wenn Systeme mit großen Einheitszellen und dicht beieinanderliegenden Reflexen studiert werden.

Aufgrund des Rauschens der CCD-Kamera, das sich aus dem Bild der weißen Wand (siehe Abbildung 2.6) zu ± 7 Graustufen ergibt, beträgt bei einem angenommenen Integrationsradius von 10 Pixeln der Fehler der integralen Intensität im ungünstigsten Fall etwa 4000 Grauwerte. In der Tat stellt sich jedoch heraus,

⁶Eine weitere Konvertierung in andere Formate kann dann etwa mit dem Programm `xv` erfolgen, das auf UNIX-Systemen Standard ist.

daß Reflexe mit einer integralen Intensität von 1000 Grauwerten mit der beschriebenen Methode noch sicher integriert werden können (vgl. die Abbildung 4.3 auf Seite 42 und die zugehörige Erklärung im Text).

2.5 Das FTIR-Spektrometer

Das *Bruker IFS 120 HR*-FTIR-Spektrometer ist ein Michelson-Interferometer für höchste Auflösung. Sein Aufbau und seine Funktionsweise wurde in vielen Arbeiten im Arbeitskreis Heidberg bereits ausführlich beschrieben⁷, auf die hier verwiesen wird.

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Infrarotexperimente wurden in Transmissionsgeometrie durchgeführt (siehe Abbildung 2.1 auf Seite 6). Die Aufzeichnung der Interferogramme geschah in allen Experimenten mit einem InSb-Detektor ($1850 - 9000 \text{ cm}^{-1}$), sowie dem zugehörigen Strahlteiler Si/CaF₂ ($1000 - 10000 \text{ cm}^{-1}$). In aller Regel wurde eine Auflösung von 0.2 cm^{-1} bei einer Spiegelgeschwindigkeit von 2.5852 cm/s benutzt. Die Verwendung von optischen sowie elektronischen Filtern bei der Spektrenaufnahme, falls erforderlich, ist in den jeweiligen Kapiteln vermerkt. Die Fouriertransformation der Interferogramme wurde unter Anwendung einer Blackman-Harris 4-Term Apodisationsfunktion durchgeführt.

In kombinierten LEED/IR-Experimenten wurde das LEED-Instrument soweit zurückgefahren, daß das Infrarotsignal am Detektor gerade maximal war, wobei die Aufnahme aussagekräftiger Beugungsbilder dann trotz des vergrößerten Abstands Kristall-LEED dennoch möglich war.

2.6 Druck- und Temperaturmessung

Der Druck wurde in allen Experimenten in Apparatur GÜNTHER mittels eines Ionisationsmanometers (*AML*) gemessen, dessen Anzeige auf die Ionisationswahrscheinlichkeit von molekularem Stickstoff abgestimmt war. Die Berücksichtigung abweichender Ionisierungswahrscheinlichkeiten einzelner Gase ist in den jeweiligen experimentellen Kapiteln vermerkt. Im Rahmen dieser Arbeit wird von einem absoluten Fehler der Druckmessung von 20 % des abgelesenen Druckes ausgegangen. Aufgrund der großen Oberfläche des Kaltkopfrefrigerators, auf der während des Einkühlvorgangs Restgas adsorbierte, betrug der Basisdruck in den Experimenten in der Regel $1 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ bis $2 \times 10^{-10} \text{ mbar}$, während des Temperns

⁷Eine sehr ausführliche Darstellung findet sich bei WETTER [43]

des Kristalls bei 370 – 400 K zwischen 5×10^{-10} mbar und 8×10^{-10} mbar. Zur Bestimmung der Gaszusammensetzung im Rezipienten stand ferner ein Quadrupolmassenspektrometer QMG 125 der Firma *Balzers* zur Verfügung.

Die Temperatur wurde in allen Experimenten über eine *LakeShore* DT-470 Silizium-Diode am Probenhalter gemessen. Der absolute Fehler der Temperaturmessung wird in dieser Arbeit mit 2 K angenommen, der sich aus der Absolutmeßgenauigkeit der werksseitig nicht kalibrierten Diode von ± 1 K [35] und einem zusätzlichen systematischen Fehler ergibt, der aufgrund der nichtidealen thermischen Kontaktierung sowohl des Probenkristalls als auch der Diode an den Probenhalter einkalkuliert werden muß.

3 Theoretische Grundlagen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Verfahren der $I(V)$ -Analyse auf Isolatorkristalle angewandt, deren Anwendung ein gewisses Grundwissen der theoretischen Aspekte der Beugung langsamer Elektronen voraussetzt. Umfassende Darstellungen der verschiedenen Theorien geben TONG [44] und PENDRY [45]. Speziell auf die Rechentechniken gehen VAN HOVE und TONG in [46] ausführlich ein. Eine Beschreibung des *Tensor-LEED*-Verfahrens zur automatisierten Ermittlung der Struktur von Oberflächen geben PENDRY [7] und VAN HOVE [9].

Die Theorie der FTIR-Spektroskopie an Isolator-Adsorbat-Systemen wurde in vielen Arbeiten des Arbeitskreises Heidberg bereits umfassend beschrieben. Ausführliche Darstellungen finden sich bei KAMPSHOFF [47] und HUSTEDT [20]. Daher wird hier nur in sehr kompakter Form auf die für diese Arbeit relevanten Aspekte eingegangen.

Gänzlich verzichtet wird an dieser Stelle auf eine Darlegung der Theorie der Helium-Atomstrahlstreuung. Hier sei auf die Arbeit von TRAEGER [23] verwiesen.

3.1 Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Einem Elektron mit Impuls \vec{p} ist nach DE BROGLIE ein Wellenvektor \vec{k} zuzuordnen gemäß der Beziehung

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \quad (3.1)$$

Eine eindrucksvolle Bestätigung dieses Sachverhalts findet in jedem *LEED*-Experiment statt, in welchem Elektronen der Energie E am Gitter einer wohldefinierten Kristalloberfläche *gebeugt* und an einem Phosphorschirm als helle Reflexe sichtbar gemacht werden. Energien um 100 eV entsprechen Wellenlängen um 1.2 Å, wie man anhand der Beziehung

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2mE}} \quad (3.2)$$

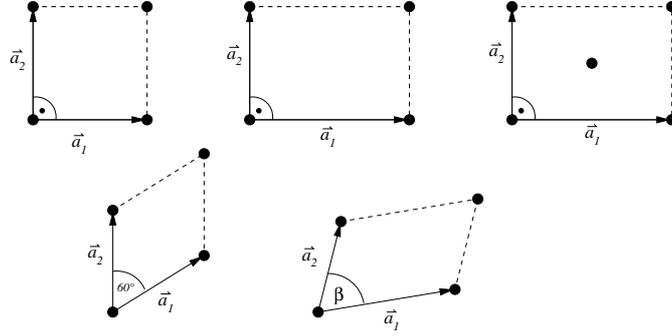


Abb. 3.1: Die fünf Bravais-Gitter (nach [48]): quadratisch ($\vec{a}_1 = \vec{a}_2$; $\beta = 90^\circ$), rechteckig ($\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2$; $\beta = 90^\circ$), zentriert rechteckig, hexagonal ($\vec{a}_1 = \vec{a}_2$; $\beta = 120^\circ$), schiefwinklig ($\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2$)

berechnet und sind damit von der Größenordnung typischer Gitterkonstanten geordneter Festkörperoberflächen, in welche die Elektronen aufgrund intensiver, vorwiegend inelastischer Streuung nur wenige Lagen tief eindringen. Für den geringen Anteil der elastisch gestreuten Elektronen gilt der Energie- und Impulserhaltungssatz.

3.1.1 Translationssymmetrie und Laue-Bedingung

Das Auftreten von Beugungsreflexen ist eine Folge der *Translationssymmetrie*, die jede ideale, geordnete Oberfläche aufweist. Ihr zufolge ist das Streupotential eine 2D-gitterperiodische Funktion:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{g}_{mn}); \quad \vec{g}_{mn} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2; \quad m, n \in \mathbb{Z} \quad (3.3)$$

\vec{g}_{mn} ist ein Vektor des *direkten Gitters*, welches durch ein Paar von zweidimensionalen Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 aufgespannt wird und einem der fünf *Bravaisgitter* (Abbildung 3.1) zugeordnet werden kann [48]. Aufgrund des 2D-periodischen Potentials ist der Operator $\mathbf{S}_{\vec{g}}$, der eine Translation um einen Gittervektor \vec{g} bewirkt, sowohl mit dem Hamiltonoperator als auch mit dem Übergangoperator \mathbf{T} (siehe z. B. [49]) vertauschbar, mit dem man die Streuung einer einfallenden ebenen Welle mit Wellenvektor \vec{k}_i beschreibt. Der Zustand $|\psi_s\rangle$ des gestreuten Elektrons läßt sich nach ebenen Wellen entwickeln und es gilt [50]

$$|\psi_s\rangle = \sum_{\vec{k}'} \langle \vec{k}' | \mathbf{T} | \vec{k}_i \rangle | \vec{k}' \rangle \stackrel{!}{=} \sum_{\vec{k}'} \langle \vec{k}' | \mathbf{S}_{\vec{g}}^{-1} \mathbf{T} \mathbf{S}_{\vec{g}} | \vec{k}_i \rangle | \vec{k}' \rangle \quad (3.4)$$

Mit $\mathbf{S}_{\vec{g}} = e^{i\vec{k}\vec{g}}$ läßt sich zeigen, daß eine Auswahlregel, die sogenannte *Laue-Bedingung*

$$(\vec{k}_i - \vec{k}')\vec{g} = 2\pi N; \quad N \in \mathbb{Z} \quad (3.5)$$

für solche Wellenvektoren \vec{k}' existiert, unter denen Beugung auftritt. Führt man mit

$$\vec{g}_{hk}^* = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^*; \quad h, k \in \mathbb{Z} \quad (3.6)$$

das *reziproke Gitter* ein, welches durch die *Basisvektoren* \vec{a}_1^* und \vec{a}_2^* aufgespannt wird, so ergibt sich, daß sich Gleichung 3.5 für solche \vec{k}' erfüllen läßt, bei denen der Parallelimpulsübertrag $(\vec{k}' - \vec{k}_i)_{\parallel}$ einem reziproken Gittervektor \vec{g}_{hk}^* entspricht, sofern die reziproke Basis dem direkten Gitter gemäß $\vec{a}_i \vec{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij}$ in eindeutiger Weise zugeordnet wird:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1^* &= \frac{2\pi}{a_{1x}a_{2y} - a_{1y}a_{2x}} \begin{pmatrix} a_{2y} \\ -a_{2x} \end{pmatrix} \\ \vec{a}_2^* &= \frac{2\pi}{a_{1x}a_{2y} - a_{1y}a_{2x}} \begin{pmatrix} -a_{1y} \\ a_{1x} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Unter Berücksichtigung des Energieerhaltungssatzes bei elastischer Streuung erhält man dann aus der Laue-Bedingung 3.5 den Satz von Wellenvektoren, unter denen Vorwärtsstreuung (+) bzw. Rückwärtsstreuung (-) auftritt, zu

$$\vec{K}_{\vec{g}^*}^{\pm} = \begin{pmatrix} \pm \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V) - g_y^{*2} - g_z^{*2}} \\ k_{iy} + g_y^* \\ k_{iz} + g_z^* \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Hier ist V das im allgemeinen komplexe *Innere Potential*, das im Kristall wirksam ist. Sein Realteil wird im allgemeinen mit einem Wert um -10 eV abgeschätzt. Der Imaginärteil (typischerweise bei -5 eV) sorgt dafür, daß auch $\vec{K}_{\vec{g}^*}$ komplex wird, was zu einer exponentiellen Dämpfung der Welle im oberflächennahen Festkörper führt. Auf diese Weise wird pauschal die inelastische Wechselwirkung der Elektronen bei der Streuung an den Ionenrümpfen beschrieben.

3.1.2 Symmetrieeigenschaften der Oberfläche

Neben der Translationssymmetrie besitzt die ideale Oberfläche *Punktsymmetrieeigenschaften*. Diese sind 1-, 2-, 3-, 4- und 6-zählige Drehachsen¹ und Spiegelebenen [53]. So besitzt die reine NaCl(100)-Oberfläche eine vierzählige Drehachse und vier Spiegelebenen. Im Beugungsbild spiegeln sich diejenigen Symmetrieeigenschaften wieder, die aufgrund der Einfallrichtung des Elektronenstrahls nicht

¹Fünffählige Drehachsen sind mit der geforderten Translationssymmetrie der Oberfläche nicht vereinbar. Experimente, in welchen dennoch fünffählige Beugungsbilder beobachtet werden, sind jedoch in der Literatur dokumentiert [51, 52]. Offensichtlich handelt es sich hier um quasikristalline Oberflächenstrukturen mit langreichweitiger Ordnung ohne Translationssymmetrie.

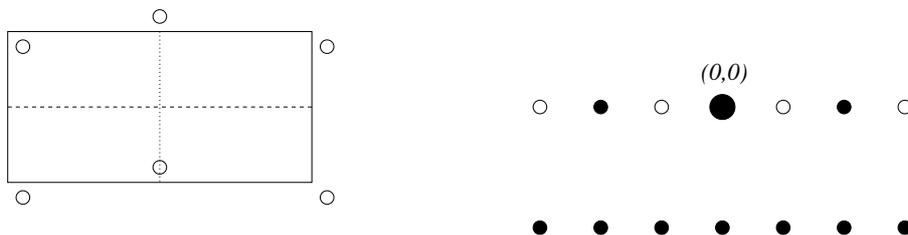


Abb. 3.2: Gleitspiegelsymmetrie am Beispiel der Gruppe pg (nach [53]). Links: Veranschaulichung der Symmetrie im direkten Raum. Die Gleitspiegelebene ist gestrichelt eingezeichnet. Rechts: zugehöriges reziprokes Gitter mit ausgelöschten halbzahligen Reflexen.

verletzt werden. Bei senkrechtem Einfall des Strahls zeigt das Beugungsbild die volle Symmetrie der Oberfläche. Besitzt die *Überstruktur* etwa infolge der Ausbildung einer geordneten Adsorbatschicht auf der Oberfläche eine geringere Symmetrie als das Substrat, liegen in aller Regel *Domänen* unterschiedlicher Orientierung auf der Oberfläche vor. Infolgedessen ist die Symmetrie des Beugungsbildes bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls oft sogar höher als die der Überstruktur.

Besondere Beachtung verdienen Oberflächenstrukturen mit *Gleitspiegelebenen*, da es bei ihnen symmetriebedingt zu *Reflexauslöschungen* kommen kann [50]. Die Gleitspiegeloperation setzt sich zusammen aus einer Spiegelung \mathbf{P} an einer Ebene und der anschließenden Translation $\mathbf{S}_{\frac{1}{2}\vec{g}}$ um einen halben Gittervektor entlang dieser Ebene. Ist die einfallende Welle invariant unter der Spiegeloperation, so ist auch das Beugungsbild spiegelsymmetrisch. Für Reflexe, die dann im reziproken Gitter auf der Spiegelebene liegen, folgt analog zur Laue-Bedingung 3.5 eine weitere Einschränkung mit

$$|\psi_s\rangle = \sum_{\vec{k}'} \langle \vec{k}' | \mathbf{T} | \vec{k}_i \rangle | \vec{k}' \rangle \stackrel{!}{=} \sum_{\vec{k}'} \langle \vec{k}' | \mathbf{P}^{-1} \mathbf{S}_{\frac{1}{2}\vec{g}}^{-1} \mathbf{T} \mathbf{S}_{\frac{1}{2}\vec{g}} \mathbf{P} | \vec{k}_i \rangle | \vec{k}' \rangle \quad (3.9)$$

aus welcher die Forderung

$$(\vec{k}_i - \vec{k}')\vec{g} = 4\pi N; \quad N \in \mathbb{Z} \quad (3.10)$$

zusätzlich zu 3.5 folgt. Nur geradzahlige N erfüllen beide Bedingungen, weshalb im Beugungsbild jeder zweite Reflex ausgelöscht ist, der invariant unter der Spiegeloperation \mathbf{P} ist.

3.1.3 Bestimmung der Gittervektoren von Überstrukturen

Das Aufsuchen der direkten Gittervektoren²

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= b_{11}\vec{e}_1 + b_{12}\vec{e}_2 \\ \vec{b}_2 &= b_{21}\vec{e}_1 + b_{22}\vec{e}_2\end{aligned}\quad (3.11)$$

einer komplizierteren Überstruktur aus den aus dem Beugungsbild zu bestimmenden reziproken Gittervektoren \vec{b}_i^* kann über die Matrix \mathbf{M} geschehen [54], mit deren Hilfe beliebige Überstrukturen – auch inkommensurable Strukturen – klassifizierbar sind. Faßt man die Koeffizienten b_{ij} zu einer Matrix \mathbf{B} zusammen und analog die Koeffizienten a_{ij} für das Substratgitter zu einer Matrix \mathbf{A} , so definiert \mathbf{M} den Zusammenhang zwischen Überstrukturgitter und Substratgitter gemäß

$$\mathbf{B} = \mathbf{M}\mathbf{A} \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{M} = \mathbf{B}\mathbf{A}^{-1} \quad (3.12)$$

Analog zu den Beziehungen 3.7 kann nun mit $\mathbf{A}\mathbf{A}^{*T} = 2\pi\mathbf{E}$ und $\mathbf{B}\mathbf{B}^{*T} = 2\pi\mathbf{E}$ gezeigt werden, daß zwischen der gesuchten Matrix \mathbf{M} und der aus dem Beugungsbild bestimmten Matrix $\mathbf{M}^* = \mathbf{B}^*\mathbf{A}^{*-1}$ der Zusammenhang

$$\begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = \frac{1}{m_{11}^* m_{22}^* - m_{21}^* m_{12}^*} \begin{pmatrix} m_{22}^* & -m_{21}^* \\ -m_{12}^* & m_{11}^* \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

besteht.

3.1.4 Dynamische Streutheorie

Während die *Lage* von Beugungsreflexen durch die Laue-Bedingung vorgegeben ist, sind Aussagen über *Reflexintensitäten* im allgemeinen nur im Rahmen einer dynamischen Theorie der Elektronenstreuung an den Ionen des Kristallgitters unter Berücksichtigung von Mehrfachstreuprozessen möglich. Ein Verfahren zur Berechnung des Matrixelements $\langle \vec{k}' | \mathbf{T} | \vec{k}_i \rangle$, das im wesentlichen die Amplitude einer rückgestreuten ebenen Welle mit Wellenvektor \vec{k}' darstellt und in Ortsdarstellung durch

$$T(\vec{k}', \vec{k}_i) = \int e^{-i\vec{k}'\vec{r}_2} T(\vec{r}_2, \vec{r}_1) e^{i\vec{k}_i\vec{r}_1} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.14)$$

gegeben ist, hat als erstes BEEBY [55] angegeben. Es ist als *exakte T-Matrix Methode* bekannt. Mit dem Standardverfahren der *Greenschen Funktion* kann man zunächst zeigen, daß die konsequente Berücksichtigung aller möglichen Streupfade der Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung des Problems äquivalent

² \vec{e}_1 und \vec{e}_2 sind Einheitsvektoren parallel zur Oberfläche.

ist [44], wobei sich das Streupotential des Kristalls $V(\vec{r})$ aus der Summe aller Potentiale v_i der einzelnen Ionenrümpfe am Ort \vec{r}_i ergibt:

$$V(\vec{r}) = \sum_i v_i(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (3.15)$$

Gegenwärtige dynamische Theorien nehmen die Streupotentiale der Ionenrümpfe als zentralsymmetrisch an, woraus folgt, daß der Drehimpuls eine Erhaltungsgröße beim elementaren Streuprozess ist und letzterer durch die Methode der Phasenanalyse [56] beschrieben werden kann, in der die einfallende Welle nach Drehimpulsen in die zugehörigen Partialwellen zerlegt wird. Da der Drehimpuls erhalten bleibt, wird etwa die Partialwelle mit Drehimpuls $l = 0$ (s-Welle) nur in den s-Anteil der gestreuten Welle überführt. Das Ausmaß, wie dies geschieht, wird durch sogenannte *Streuphasen* δ_l beschrieben, die von der Elektronenenergie abhängig sind. Für Elektronenenergien bis 350 eV genügt für viele Elemente die Berücksichtigung von Partialwellen mit $l \leq 10$, sodaß die Streueigenschaften des Ionenrumpfes durch wenige reelle Zahlen charakterisiert werden können und der genaue Verlauf des Potentials von untergeordneter Bedeutung ist. Ferner läßt sich zeigen, daß die Streuung von Partialwellen mit niedrigem Drehimpuls vornehmlich in Kernnähe und im Bereich der geschlossenen Elektronenschalen geschieht, in denen die Annahme eines sphärischen Potentials gut erfüllt ist.

Eine weitere zentrale Annahme über die Form der Streupotentiale macht die *Muffin-Tin-Näherung*, derzufolge das Potential außerhalb des sogenannten *Muffin-Tin-Radius* einen konstanten komplexen Wert besitzt (Inneres Potential). Die Muffin-Tin-Radien benachbarter Ionenrümpfe überschneiden sich nicht, weshalb man die elastische Wechselwirkung eines Elektrons mit dem Kristall als Abfolge von Streuprozessen an Ionenrümpfen und der kräftefreien Bewegung im konstanten Potential zwischen den Streuzentren annehmen kann. Die Streuung wird durch die T-Matrix \mathbf{t}_j des Ions j beschrieben, die anschließende kräftefreie Bewegung zum nächsten Streuzentrum am Ort \vec{R}_i durch die Greensche Funktion \mathbf{G}_{ij}^+ . Auf diese Weise gelingt die Rückführung des in Gleichung 3.4 eingeführten \mathbf{T} -Operators des Kristalls auf elementare Streuprozesse an den Ionenrümpfen gemäß

$$\mathbf{T} = \sum_j \mathbf{t}_j + \sum_{k \neq j} \sum \mathbf{t}_k \mathbf{G}_{kj}^+ \mathbf{t}_j + \sum_{i \neq k \neq j} \sum \mathbf{t}_i \mathbf{G}_{ik}^+ \mathbf{t}_k \mathbf{G}_{kj}^+ \mathbf{t}_j + \dots \quad (3.16)$$

In einer sphärischen Basis sind die T-Matrizen der Ionenrümpfe aufgrund der Drehimpulserhaltung beim Streuprozess diagonal. Die Diagonalelemente stehen mit den Streuphasen in engem Zusammenhang. Es gilt [44]

$$\mathbf{t}_{j;ll} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{e^{2i\delta_{jl}} - 1}{2ik_0} \right) \quad (3.17)$$

Die Greensche Funktion ist gegeben durch [44]

$$\mathbf{G}_{L_i L_j}^+ = -4\pi i \frac{2m}{\hbar^2} k_0 \sum_{L'} i^{l'} a(L_i, L_j, L') h_l^{(1)}(k_0 |\vec{R}_i - \vec{R}_j|) Y_{L'}(\vec{R}_i - \vec{R}_j) \quad (3.18)$$

Dabei faßt das Symbol L die beiden Quantenzahlen des Drehimpulses l und m zusammen, k_0 ist der energieabhängige Betrag der Wellenvektoren. Die Y_L sind komplexe Kugelflächenfunktionen, die $h_l^{(1)}$ sphärische Hankelfunktionen erster Art und die $a(L_1, L_2, L_3)$ sind die Clebsch-Gordon-Koeffizienten, die folgendermaßen definiert sind:

$$a(L_1, L_2, L_3) = \int Y_{L_1}^*(\Omega) Y_{L_2}(\Omega) Y_{L_3}^*(\Omega) d\Omega \quad (3.19)$$

Bei der Aufsummierung der einzelnen Terme wird konsequent die 2D-Translationssymmetrie der Kristalloberfläche ausgenutzt. Dazu unterteilt man diese in *Sublagen* aus identischen Atomen (identische atomare T-Matrizen), die somit ein Bravaisgitter bilden und unterscheidet Streuprozesse innerhalb dieser Sublagen von solchen zwischen Atomen unterschiedlicher Sublagen. Das komplexe Innere Potential und die damit verbundenen komplexen Wellenvektoren garantieren dabei die Konvergenz bei der Durchführung von Summationen über alle Gittervektoren, die nötig sind, um die sogenannten interplanaren strukturellen Propagatoren $\mathbf{G}_{LL'}^{\alpha\beta}$ zwischen zwei Lagen α und β und die intraplanaren strukturellen Propagatoren $\mathbf{G}_{LL'}^{SP}$ zu berechnen, für die TONG in [44] Beziehungen angibt³. Für eine Sublage α kann somit eine um die Mehrfachstreuprozesse renormalisierte T-Matrix τ_α angegeben werden, für die gilt:

$$\begin{aligned} \tau_\alpha &= \mathbf{t}_\alpha + \mathbf{t}_\alpha \mathbf{G}^{SP} \mathbf{t}_\alpha + \mathbf{t}_\alpha \mathbf{G}^{SP} \mathbf{t}_\alpha \mathbf{G}^{SP} \mathbf{t}_\alpha + \dots \\ &= \mathbf{t}_\alpha + \mathbf{t}_\alpha \mathbf{G}^{SP} \tau_\alpha \end{aligned} \quad (3.20)$$

Damit folgt

$$\tau_\alpha = \mathbf{t}_\alpha \left(1 - \mathbf{G}^{SP} \mathbf{t}_\alpha\right)^{-1} \quad (3.21)$$

Für die um die Mehrfachstreuprozesse zwischen den einzelnen Sublagen renormalisierte T-Matrix einer Lage α gilt entsprechend

$$\mathbf{T}_\alpha = \tau_\alpha + \sum_{\beta \neq \alpha} \tau_\alpha \mathbf{G}^{\alpha\beta} \mathbf{T}_\beta \quad (3.22)$$

Die Ausdrücke in den Gleichungen 3.21 und 3.22 zeigen auf, weshalb die Einbeziehung von Mehrfachstreuung in I(V)-Analysen in vielen Fällen sehr zeitaufwendig

³Die Summation über direkte Gittervektoren führt ebenfalls zu der oben aus Symmetrieüberlegungen abgeleiteten Auswahlregel für die Wellenvektoren \vec{k}' , in die die einfallende Welle gestreut wird.

ist: Zur Berechnung der Reflexintensitäten sind Matrizeninversionen durchzuführen bzw. lineare Gleichungssysteme zu lösen, wobei die Matrizen von der Dimension $(l_{max} + 1)^2 \times (l_{max} + 1)^2$ sind⁴.

RFS-Methode und Composite Layers

PENDRY beschreibt in [45] Methoden zur näherungsweisen Berechnung von Reflexintensitäten. Die RFS-Methode (Renormalized Forward Scattering), die in den Tensor-LEED-Programmen implementiert ist, macht in vielen Fällen (siehe weiter unten) die Berechnung der Matrizen \mathbf{T}_α überflüssig. Es genügt, die Matrizen τ_α zu berechnen, mittels der Beziehung [44]

$$\tau_{\vec{g}_1^*, \vec{g}_2^*}^{\alpha \pm} = -\frac{8\pi^2 i 2m}{A \hbar^2} \sum_{LL'} \frac{Y_L(\vec{K}_{\vec{g}_1^*}^\pm) \tau_\alpha Y_{L'}^*(\vec{K}_{\vec{g}_2^*}^\pm)}{|\vec{K}_{\vec{g}_1^*}^\pm|} \quad (3.23)$$

in eine Basis mit ebenen Wellen zu transformieren und aus ihnen Reflexions- und Transmissionsmatrizen $\mathbf{R}_{\alpha; \vec{g}_1^* \vec{g}_2^*}^{\pm \pm}$ und $\mathbf{T}_{\alpha; \vec{g}_1^* \vec{g}_2^*}^{\pm \pm}$ für die einzelnen Lagen zu bestimmen (siehe Abbildung 3.4 links). Letztere beschreiben, zu welchen Anteilen eine ebene Welle mit Wellenvektor $\vec{K}_{\vec{g}_1^*}^\pm$ an der Lage α in Wellen mit anderen Wellenvektoren $\vec{K}_{\vec{g}_2^*}^\pm$ reflektiert bzw. transmittiert wird. Die Konstante A ist die Fläche der 2D-Einheitszelle. Für den Fall, daß die Lagenabstände größer als etwa 1 Å sind, ist aufgrund der Wirksamkeit des komplexen Inneren Potentials die Zahl der beteiligten Strahlen beschränkt, da die Amplituden der Wellen mit hohen Parallelimpulsüberträgen zwischen den Lagen so stark abklingen, daß sie keinen nennenswerten Beitrag zum Wellenfeld leisten. Die Intensitäten der Beugungsreflexe sind dann im wesentlichen durch die Amplitudenquadrate der zu den Wellenvektoren $\vec{K}_{\vec{g}_*}^-$ gehörigen ebenen Wellen gegeben, die an der obersten Lage auslaufen. Die *exakte* Berechnung kann mit der zeitaufwendigen *Blochwellen-Methode* von PENDRY erfolgen [45], in der durch Lösen einer Eigenwertgleichung die Amplituden der Normalmoden (Blochwellen) für die Kristalloberfläche bestimmt werden⁵. Für Elektronenenergien, die nicht zu klein sind, sind Streuquerschnitte für Vorwärtsstreuung in der Regel deutlich größer als für Rückwärtsstreuung, was anhand des elastischen differentiellen Streuquerschnitts eines Chloratoms für eine Energie von 60 eV in Abbildung 3.3 gezeigt wird. Dieser wurde aus den

⁴Zu jedem l gibt es $2l + 1$ verschiedene Funktionen Y_{lm} und es gilt $\sum_{l=0}^{l_{max}} (2l + 1) = (l_{max} + 1)^2$

⁵Diese Methode liefert im Prinzip die elektronische Bandstruktur. Hohe Intensitäten eines Reflexes mit Wellenvektor $\vec{K}_{\vec{g}_{h,k}}^-$ im Bereich gewisser Elektronenenergien können dabei mit dem Auftreten von Bandlücken in Verbindung gebracht werden, für die keine Blochwellen im Bulk existieren.

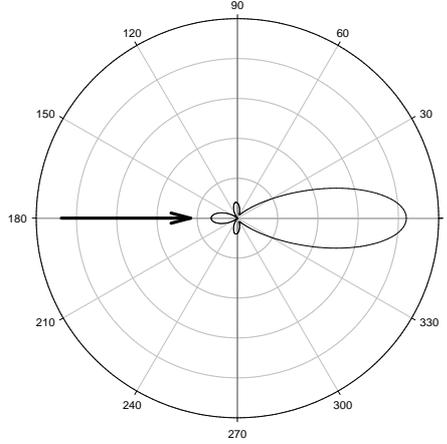


Abb. 3.3: Differentieller Streuquerschnitt eines Chlor-Atoms für elastische Streuung bei 60 eV in Abhängigkeit vom Streuwinkel θ . Der Pfeil markiert die Einfallrichtung des Elektrons. Vorwärtsstreuung dominiert, Rückwärtsstreuung findet in kleinerem Umfang in verschiedene Richtungen statt.

Streuphasen eines Chloratoms, wie sie in Abbildung 4.14 dargestellt sind, unter Zuhilfenahme des aus der Theorie der Phasenanalyse folgenden Zusammenhangs

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{1}{k} \sum_l (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta) \right|^2 \quad (3.24)$$

gewonnen. Unter der Voraussetzung dominierender Vorwärtsstreuung können die Reflexintensitäten mit der RFS-Methode sehr schnell berechnet werden, indem in einer ersten Iteration nur Vorwärtsstreuungsprozesse in den Bulk hinein betrachtet und, aus der Intensität der einfallenden Welle und den Transmissionsmatrizen $\mathbf{T}_{\alpha; \vec{g}_1^* \vec{g}_2^*}^{++}$, beginnend von der obersten Lage die Amplituden der ebenen Wellen zwischen den Lagen nacheinander berechnet werden (siehe dazu Abbildung 3.4 rechts). Aufgrund des komplexen Inneren Potentials werden diese Amplituden nach einigen Lagen vernachlässigbar klein. Dann korrigiert man in einem zweiten Schritt unter Zuhilfenahme der Matrizen $\mathbf{T}_{\alpha; \vec{g}_1^* \vec{g}_2^*}^{--}$ und $\mathbf{R}_{\alpha; \vec{g}_1^* \vec{g}_2^*}^{+-}$ die gefundenen Amplituden, indem man Transmissionsprozesse in umgekehrter Richtung zur Oberfläche hin und zusätzlich Reflexionsprozesse betrachtet. In der nächsten Iteration werden wieder Transmissionsprozesse hinein in den Festkörper sowie Reflexionsprozesse berücksichtigt, bis das Wellenfeld durch Dämpfung genügend klein ist. Unterscheiden sich die Amplituden der einzelnen Wellen von Iteration zu Iteration nicht mehr, so bricht man das Verfahren ab und berechnet aus dem Wellenfeld an der obersten Lage die Reflexintensitäten bei der betrachteten Elektronenenergie.

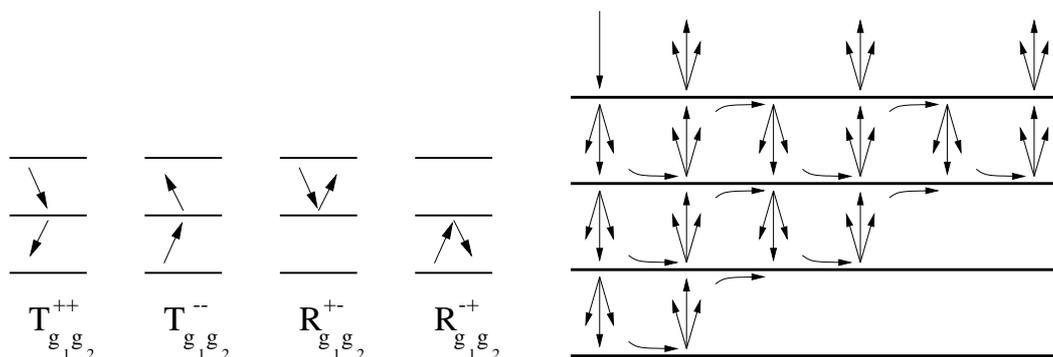


Abb. 3.4: Links: Darstellung von Reflexions- und Transmissionsmatrizen mit Hilfe von Graphen. Rechts: Schema der RFS-Methode nach [46] (siehe Text).

Im Steinsalzgitter mit zwei inäquivalenten Ionen je Elementarzelle ist der Lagenabstand zwischen zwei Sublagen aus Kationen und Anionen verschwindend klein, weshalb unendlich viele Reflexe in die Rechnung miteinbezogen werden müßten. Auch bei einem typischen Adsorbat wie CO_2 mit einer Bindungslänge von 1.162 \AA sind Konvergenzschwierigkeiten der RFS-Methode zu erwarten, da viele Reflexe zu berücksichtigen wären. Hier ist es notwendig, zwei oder mehrere Lagen zu einem *Composite Layer* zusammenzufassen, für das entsprechend Gleichung 3.22 exakte Streumatrizen berechnet werden müssen.

Temperatureffekte

Temperatureffekte werden im Rahmen der dynamischen Theorie durch atomare T-Matrizen beschrieben, die um einen temperaturabhängigen Debye-Waller-Faktor $\exp\left[-\frac{1}{2}\langle u^2 \rangle (\vec{k}_i - \vec{k}')^2\right]$ korrigiert werden, der den Einfluß der Schwingungen $\vec{u}(T)$ der Atome um ihre mittlere Position auf die Elektronenstreuung beschreibt. Es gilt [44]

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{M} \frac{1}{k_B \Theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \quad (3.25)$$

Das mittlere Amplitudenquadrat besitzt einen temperaturunabhängigen sowie einen temperaturabhängigen Anteil. Letzterer wird durch die Debyetemperatur Θ_D charakterisiert. M ist dabei die Masse des schwingenden Atoms. Unterschiedliche Spezies besitzen im allgemeinen unterschiedliche Schwingungsamplituden, sodaß diesen häufig unterschiedliche Debyetemperaturen zugeordnet werden. Ferner weicht die Dynamik der Oberfläche von der des Volumens ab, was entweder

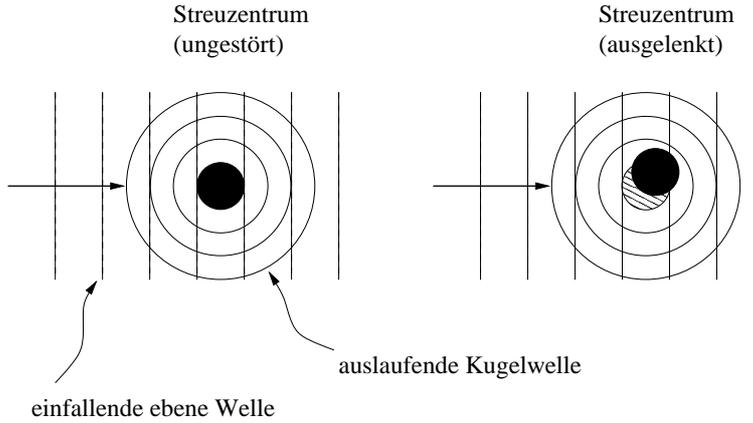


Abb. 3.5: Zur Änderung δt der T -Matrix eines Streuzentrums bei dessen Auslenkung aus der Referenzposition (nach ROUS [8])

durch die Einführung einer Oberflächen-Debyetemperatur oder durch lagenabhängige Verstärkungsfaktoren der Schwingungen beschrieben werden kann. Nach DE WETTE [57] gilt

$$\frac{\langle u_x^2 \rangle_{\text{Surface}}}{\langle u_x^2 \rangle_{\text{Bulk}}} = \left(\frac{\Theta_{D,\text{Bulk}}}{\Theta_{D,\text{Surface}}} \right)^2, \quad (3.26)$$

wobei die x -Richtung senkrecht zur Oberfläche zu verstehen ist.

In kinematischer Näherung, in der Vielfachstreuprozesse keine Rolle spielen, ergibt sich mit steigender Temperatur ein exponentieller Rückgang aller Reflexintensitäten. Abweichungen von diesem Verhalten durch den Einfluß von Vielfachstreuprozessen diskutiert PENDRY in [45].

3.1.5 Tensor-LEED und R-Faktoren

Trotz der Anwendung der RFS-Methode bei der Berechnung von $I(V)$ -Kurven bleibt die Strukturanalyse sehr zeitaufwendig, da die oben skizzierten Rechnungen für jede Energie und jede neue Geometrie in vollem Umfang durchgeführt werden müssen. PENDRY beschreibt in [7] ein Näherungsverfahren namens Tensor-LEED, das die Strategie verfolgt, Reflexamplituden einer Modellstruktur durch die Amplituden einer zuvor berechneten Referenzstruktur auszudrücken.

Ist $|\phi(\vec{k}_{i||})\rangle$ der LEED-Zustand der Referenzstruktur, der durch den Parallelimpuls $\vec{k}_{i||}$ der einfallenden Welle und die Elektronenenergie charakterisiert ist und in Ortsdarstellung durch einen Satz von ebenen Wellen mit den Amplituden $A_{\vec{g}^*}$ angegeben werden kann, so kann bei Auslenkung eines oder mehrerer Atome aus dieser Referenzstruktur um $\delta \vec{r}_j$ die Änderung der Amplitude $\delta A_{\vec{g}^*}$ angegeben

werden als [7]

$$\delta A_{\vec{g}^*} \sim \sum_j \langle \phi(\vec{k}_{i\parallel} + \vec{g}^*) | \delta \mathbf{t}_j | \phi(\vec{k}_{i\parallel}) \rangle \quad (3.27)$$

Hierbei ist $\delta \mathbf{t}_j$ die Änderung der T-Matrix des j-ten Atoms, die sich ergibt, wenn man die am j-ten Atom gestreute Welle durch Partialwellen in der ungestörten Referenzgeometrie ausdrückt. Wie in Abbildung 3.5 gezeigt, ist dann aufgrund der Verrückung das Problem nicht mehr sphärisch symmetrisch und $\delta \mathbf{t}_j$ anders als \mathbf{t}_j nicht mehr diagonal, wenn man die Matrix wie auch die Zustände $|\phi(\vec{k}_{i\parallel})\rangle$ und $\langle \phi(\vec{k}_{i\parallel} + \vec{g}^*) |$ nach Drehimpulsen am Ort \vec{r}_j entwickelt; es gilt [7]

$$\langle lm | \delta \mathbf{t}_j | l' m' \rangle = \delta \mathbf{t}_{j;LL'} = -\mathbf{t}_{j;l} \delta_{LL'} + \sum_{L''} G_{LL''}(\delta \vec{r}_j) \mathbf{t}_{j;l''} G_{L''L'}(\delta \vec{r}_j) \quad (3.28)$$

Dabei ist $G_{LL'}$ die Greensche Funktion eines freien Elektrons in der Darstellung mit Drehimpulsen. Explizite Ausdrücke für $G_{LL'}$ finden sich in [45] und [7]. Wieder faßt der Index L das Paar von Drehimpulsquantenzahlen (lm) zusammen. Wesentlich ist, daß für die Amplitudenänderung ein Ausdruck angegeben werden kann, der in zwei Matrizen faktorisiert [7]

$$\delta A_{\vec{g}^*} = \sum_{j;LL'} F_{j;LL'} S_{j;LL'} - \frac{1}{4\pi} F_{j;00} \quad (3.29)$$

wobei die Matrix $S_{j;LL'}$ als *Strukturfaktor* eine schnell berechenbare Funktion alleine von $\delta \vec{r}_j$ und \vec{r}_j ist, während der *Formfaktor* $F_{j;LL'}$ durch die T-Matrizen der Atome und die sphärischen Amplituden der Referenzstruktur gegeben ist:

$$S_{j;LL'} = i^{-l(l+l')} j_l(k_0 \delta r_j) Y_{l,-m}(\delta \vec{r}_j) j_{l'}(k_0 \delta r_j) Y_{l',-m'}(\delta \vec{r}_j) e^{i\vec{g}^* \vec{r}_j} \quad (3.30)$$

$$F_{j;LL'} = \frac{1}{2i A k_0 K_{\vec{g}^* \perp}^+} \sum_{L''} (-1)^{l''+m''} f_{j;LL''}^- t_{j;l''} f_{j;L''L'}^+ \quad (3.31)$$

$$f_{j;LL'}^- = \sum_{j;L''} i^{l''} a(L'', L, l' - m') A_{j;l''-m''}(\vec{k}_{i\parallel} - \vec{g}^*) \quad (3.32)$$

$$f_{j;LL'}^+ = \sum_{j;L''} i^{l''} a(L, L', l'' - m'') A_{j;l''-m''}(\vec{k}_{i\parallel}) \quad (3.33)$$

Hier sind j_l sphärische Besselfunktionen, Y_L komplexe Kugelflächenfunktionen und $a(L, L', L'')$ sind die in Gleichung 3.19 auf Seite 25 definierten Clebsch-Gordon-Koeffizienten. A ist die Fläche der 2D-Einheitszelle, k_0 der Betrag des Wellenvektors, der durch die Energie und das Innere Potential festgelegt ist. Für die aus der Rechnung für die Referenzstruktur mit der RFS-Methode folgenden Amplituden der sphärischen Wellen $A_{j;lm} = \langle \vec{r}_j; lm | \phi(\vec{k}_i) \rangle$ gibt PENDRY in [7] Beziehungen an.

ROUS macht in [8] Aussagen über die Konvergenz dieser Tensor-LEED-Methode. Für Auslenkungen $\delta\vec{r}_j$ kleiner als 0.2 \AA ergeben sich danach keine wesentlichen Unterschiede zwischen $I(V)$ -Kurven aus Tensor-LEED-Rechnungen und solchen aus voll-dynamischen Rechnungen. Für Auslenkungen zwischen 0.2 \AA und 0.4 \AA unterscheiden sich die $I(V)$ -Kurven etwas, jedoch führen systematische Strukturanalysen in beiden Fällen im Rahmen gewisser Fehlertoleranzen zu den gleichen Ergebnissen.

Eine *Automatisierung* der Tensor-LEED-Methode zur Strukturanalyse setzt Kriterien voraus, mit denen man die Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen $I(V)$ -Kurven quantitativ bewerten kann. Diese Kriterien führen zu den sogenannten *Reliability*- oder kurz *R*-Faktoren. Die Definition der unterschiedlichen *R*-Faktoren (ein Überblick findet sich in [9]) ist so gewählt, daß ein *R*-Faktor von null einer exakten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment entspricht, während ein größerer *R*-Faktor einer schlechteren Übereinstimmung entspricht. Eine automatisierte Strukturanalyse wird damit auf die Minimierung des *R*-Faktors unter Variation einer oder mehrerer Atompositionen zurückgeführt. PENDRY [58] definiert einen *R*-Faktor, der ausgehend von der logarithmischen Ableitung

$$L(E) = \frac{I'(E)}{I(E)} \quad (3.34)$$

modifizierte logarithmische Ableitungen

$$Y(E) = \frac{L}{1 + V_{0i}^2 L^2} \quad (3.35)$$

experimenteller und synthetischer Intensitätsverläufe vergleicht. V_{0i} ist der Imaginärteil des Inneren Potentials, $I(E)$ die energieabhängige integrale Reflexintensität aus Experiment oder Theorie, $I'(E)$ ist entsprechend die Ableitung der Intensität nach der Energie. Mit diesen Größen wird der Pendry-*R*-Faktor definiert als

$$R_P = \frac{\int (Y_{th} - Y_{expt}) dE}{\int (Y_{th} + Y_{expt}) dE} \quad (3.36)$$

Der Pendry-*R*-Faktor wurde im Rahmen dieser Arbeit nahezu ausschließlich eingesetzt. Intensive und weniger intensive Maxima in $I(V)$ -Kurven werden durch R_P in gleichem Maße bewertet. Untersuchungen haben gezeigt, daß R_P in gewissem Umfang robust ist gegen systematische Fehler im Experiment, wie etwa geringe Abweichungen von der Bedingung senkrechten Einfalls [9].

3.2 Der ATLEED-Code von Barbieri und Van Hove

Zur Auswertung experimenteller $I(V)$ -Kurven wurde auf das Programmpaket von BARBIERI und VAN HOVE [11] zurückgegriffen, welches von Prof. VAN HOVE zu diesem Zweck überlassen wurde. Das Paket umfaßt unter anderem Programme, mit deren Hilfe die Streuphasen von Atomen berechnet werden können, ein Programm namens TLEED1 zur Berechnung des “Tensors” der Referenzgeometrie (Gleichungen 3.31, 3.32, 3.33) sowie ein Programm namens TLEED2 zur Durchführung einer Anpassung unterschiedlicher Testgeometrien an die experimentellen Daten. Alle Programme sind in der Programmiersprache FORTRAN geschrieben und ließen sich mit nur unwesentlichen Änderungen auf den zur Verfügung stehenden Rechnerarchitekturen (Intel-PC/Linux, Alpha/Digital-Unix) compilieren. Da in der Arbeitsgruppe Weiß bisher noch keine Erfahrungen mit diesen Programmen vorgelegen haben, soll die Handhabung der Programme hier kurz erläutert werden.

3.2.1 Berechnung der Streuphasen

Die Berechnung von Streuphasen der Atome einer Oberflächenstruktur verläuft in vier Schritten: Mit Hilfe des Programmes PSHO werden zunächst die elektronischen Ladungsdichten aller Atome in selbstkonsistenter Weise bestimmt. Hierzu wird separat für jedes Atom die Dirac-Gleichung [59] gelöst. Alternativ besteht die Möglichkeit einer Behandlung dieses Problems mit der Hartree-Fock-Näherung, der Hartree-Näherung oder der Local Density Approximation (LDA). Entsprechend werden als Eingabe zunächst die Kernladungszahlen der Elemente sowie die Besetzungszahlen der Ein-Elektronenzustände $|nj\rangle$ benötigt, wobei n die Hauptquantenzahl ist, und j die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses, die sich mit der Bahndrehimpulsquantenzahl l und der Spinquantenzahl s als $j = l \pm s$ ergibt. Diese Zustände sind $(2j + 1)$ -fach entartet. Im Falle einer abgeschlossenen Schale ist die Besetzungszahl gleich dem Entartungsgrad. Bei nicht abgeschlossenen Schalen – wie etwa beim Chlor-Atom – werden die Elektronen gemäß dem Verhältnis der Entartungsgrade verteilt; also ergibt sich hier für die Besetzungszahl des $3p_{\frac{3}{2}}$ -Orbitals $\frac{10}{3}$, für die des $3p_{\frac{1}{2}}$ -Orbitals $\frac{5}{3}$.

Wie im Quellcode von PSHO vermerkt, kann die Lösung der Dirac-Gleichung für Anionen numerisch instabil verlaufen, sodaß eine konsequente Berechnung ionischer Streuphasen strenggenommen nicht möglich ist. ROBERTS et al. [10] folgend wurden im Rahmen dieser Arbeit mit Erfolg Streuphasen neutraler Atome auch für die Alkalihalogenidsubstrate eingesetzt.

Die Ladungsdichten finden in die Berechnung der Muffin-Tin-Potentiale der einzelnen Spezies im Programm PSH1 Eingang, deren Koordinaten und Muffin-Tin-Radien in der Datei `cluster.i` zur Laufzeit mitgeteilt werden. Die Berechnung der Muffin-Tin-Potentiale erfolgt dabei nach der Methode von MATTHEISS [60], die von LOUCKS in [61] ausführlich beschrieben wird. Sowohl Bulk-Geometrien (für reine Oberflächen) als auch *Slab*-Geometrien für Adsorbatstrukturen können gewählt werden. Letztere setzen allerdings die Kenntnis der Muffin-Tin-Konstante (*Muffin-Tin-Zero*) für den anschließenden Festkörper voraus, die in einem ersten Durchlauf bestimmt werden muß. Im Rahmen dieser Arbeit hat es sich als sinnvoll erwiesen, durch eine Variation der Muffin-Tin-Radien die Übereinstimmung von Theorie und Experiment zu verbessern, während die Änderung des Austauschparameters α_{HF} , der ebenfalls über `cluster.i` eingegeben wird, keinen großen Einfluß auf die Qualität der Anpassung zu haben scheint, sofern man ihn auf Werte setzt, die SCHWARZ in [62] für eine große Anzahl von Elementen angibt. In den Programmen PSH2 und PSH3 werden aus den Muffin-Tin-Potentialen schließlich die Streuphasen der Atome erzeugt und so aufbereitet, daß sie in die Tensor-LEED-Programme eingelesen werden können.

3.2.2 Das Programm TLEED1

Die Referenzstruktur, welche der Ausgangspunkt für die anschließende automatisierte Suche nach derjenigen Oberflächengeometrie ist, die die experimentellen I(V)-Kurven am besten wiedergibt, wird mit Hilfe des Programms TLEED1 berechnet. Nach BARBIERI und VAN HOVE [63] können im Prinzip beliebig komplizierte Oberflächenstrukturen mit diesem Programm behandelt werden; insbesondere ist die maximale Zahl der Elemente, die maximale Anzahl der Lagen und der maximale Drehimpuls LMAX der Partialwellen nur durch den zur Verfügung stehenden Speicher begrenzt. Die jeweiligen Grenzen können vor der Compilierung im Quellcode individuell gesetzt werden. Bricht das Programm nach kurzer Zeit ohne eine Fehlermeldung des Betriebssystems ab, so ist in der Regel ein Programmparameter zu klein gewählt worden. In diesem Falle wird in der Datei `tlead.o` ausgegeben, auf welchen Wert dieser Parameter mindestens gesetzt werden muß. Die Autoren von [63] weisen darauf hin, daß Gleitspiegelebenen in TLEED1 nicht implementiert sind. Dies bedeutet grundsätzlich keine Einschränkung der Anwendbarkeit von TLEED1, da das Ausnutzen aller Symmetrieelemente nicht notwendig ist.

TLEED1 benötigt zwei Eingabedateien. In `tlead5.i` werden die nichtstrukturellen Parameter (Debye-Temperaturen, Kristalltemperatur, komplexes Inneres Potential, Streuphasen) angegeben, sowie die direkten Gittervektoren des Substrats

und des eventuell vorhandenen Adsorbats. Die Anzahl der *Composite-Layers* sowie deren Lage zueinander werden hier definiert. Ferner wird der Energiebereich und die Schrittweite, für den der Tensor berechnet werden soll, festgelegt.

In Datei `tlead4.i` wird der Symmetriecode gesetzt, welcher mit der in `tlead5.i` definierten Oberflächengeometrie kompatibel sein muß. Ist dies nicht der Fall, so bricht das Programm nach kurzer Zeit mit einer Fehlermeldung ab. Des weiteren werden hier die Reflexe angegeben, für welche energieabhängig die Amplituden in den Gleichungen 3.32 und 3.33 auf Seite 30 berechnet werden sollen. Bei der Behandlung von Adsorbatstrukturen muß beachtet werden, daß nur Reflexe für diejenige Domäne angegeben werden müssen, deren reziprokes Gitter mit den in `tlead5.i` eingetragenen direkten Gittervektoren verträglich ist.

Die Ausgabe von TLEED1 ist die Datei `tlead.o`, welche im wesentlichen für jede Energie die Intensitäten der einzelnen Reflexe enthält. Somit lassen sich aus `tlead.o` die I(V)-Kurven der Referenzstruktur für beliebige Reflexe extrahieren. Der eigentliche Tensor wird in binärer Form im Transferfile `short.t` abgelegt.

3.2.3 Das Programm TLEED2

Die Anpassung von Testgeometrien an die experimentellen Daten findet im Programm TLEED2 statt. Mit Hilfe dreier zur Verfügung stehender Fit-Prozeduren können 10 unterschiedliche R-Faktoren (oder gewichtete Kombinationen von R-Faktoren) verwandt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nahezu ausschließlich die *Direction Set*-Methode von POWELL [64] in Verbindung mit dem R-Faktor von PENDRY eingesetzt.

Die Eingabedateien für dieses Programm sind das Transferfile `short.t`, die Datei `exp.d` mit den experimentellen I(V)-Daten und eine Datei `rfac.d`, in welcher der R-Faktor definiert und Gewichtungsfaktoren für die experimentellen Daten angegeben werden. Es besteht die Möglichkeit einer mehrfachen Glättung der Daten. Ferner werden hier die experimentellen I(V)-Kurven den Reflexen zugeordnet, für die zuvor mit TLEED1 der Tensor berechnet wurde. Hier muß beachtet werden, daß für Überstrukturen eine *Domänenmittelung* durchgeführt werden muß, sofern deren Symmetrie geringer ist als die des Substrats, was häufig der Fall ist. Wieder dient die Datei `tlead4.i` zur Festlegung des Symmetriecodes, der in [63] dokumentiert ist. In `tlead4.i` wird schließlich die Startgeometrie definiert, von welcher die Struktursuche beginnen soll. Hierbei sind nicht die absoluten Atompositionen, sondern die Auslenkungen aus der in `tlead5.i` definierten Referenzstruktur anzugeben.

TLEED2 besitzt eine Reihe von Ausgabedateien. In `glead.o` wird in der Regel

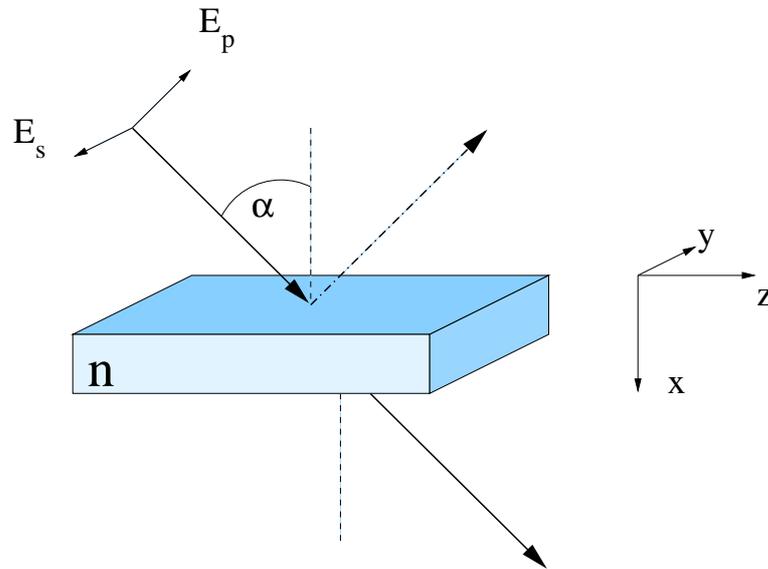


Abb. 3.6: FTIR-Spektroskopie in Transmissionsgeometrie

nur das Einlesen der Daten protokolliert, durch einen in `tlead4.i` einzustellenden Printparameter kann jedoch ein sehr umfangreiches Protokoll über die Struktursuche erstellt werden. Das Ergebnis der Anpassung, der R-Faktor, das optimale Potential sowie die Auslenkungen der einzelnen Atome werden in der Datei `search.s` ausgegeben. Die experimentellen und theoretischen $I(V)$ -Kurven werden im Textformat in den Dateien `iv*` ausgegeben, wobei `*` eine "Wildcard" für eine Zahl ist, die die unterschiedlichen Reflexe durchnummeriert.

3.3 Polarisationsabhängige FTIR-Spektroskopie

Polarisationsabhängige Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie in Transmissionsgeometrie liefert an Alkalihalogenidoberflächen direkt Aussagen über die Neigungswinkel von Schwingungs-Übergangsdipolmomenten adsorbierter Moleküle. Dazu werden in Abbildung 3.6 die beiden Polarisationsrichtungen "p" und "s" einer ebenen elektromagnetischen Welle mit Wellenzahl $\tilde{\nu}$ betrachtet, der Vektor des elektrischen Feldes schwingt in p-Polarisation parallel zur Ebene, die von der Ausbreitungsrichtung der Welle und der Oberflächennormalen aufgespannt wird, in s-Polarisation senkrecht dazu. Die elektrischen Feldstärken auf der Vorder- und Rückseite des Kristalls können mit Hilfe der Fresnel-Gleichungen als Funktion des Brechungsindex n des Substrats und des Einfallswinkels α angegeben werden. Absorptionsprozesse werden auf molekularer Ebene mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie in Dipolnäherung beschrieben, wobei die Übergangs-

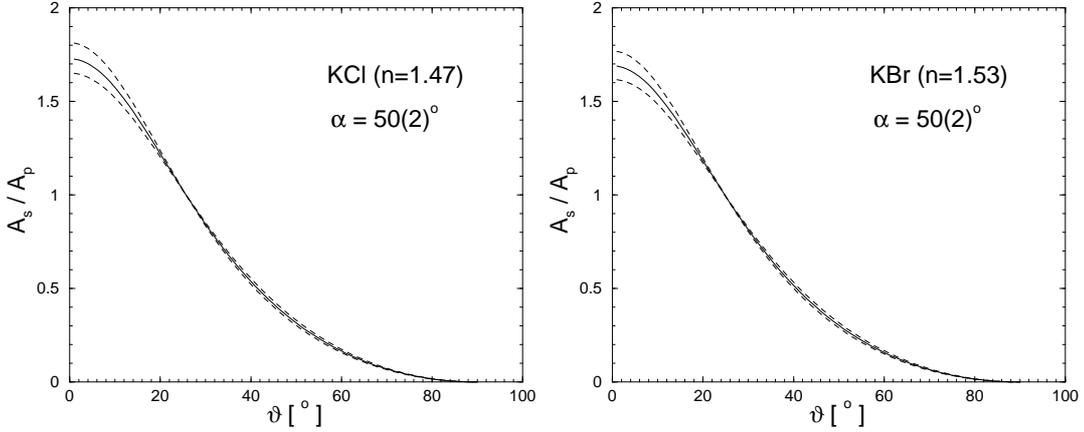


Abb. 3.7: Abhängigkeit des A_s/A_p -Verhältnisses eines Dipolmoments von dessen Neigungswinkel für die beiden Substrate KCl und KBr. Gestrichelt eingezeichnet sind die Unsicherheiten unter Annahme eines Fehlers von 2° für den Einfallswinkel α .

wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit proportional zum Betragsquadrat von Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}_{mn}$ und dem Feldstärkevektor \vec{E} und somit grundsätzlich polarisationsabhängig ist bzw. von der Orientierung der adsorbierten Moleküle abhängt. Bei Domänengleichverteilung ist die makroskopische Absorption allerdings nicht empfindlich für die azimutale Orientierung der adsorbierten Moleküle. Für die integrale Absorption gilt in dem in Abbildung 3.6 vereinbarten Koordinatensystem [47]

$$A_{int} = \sigma \frac{N_m \theta}{\cos \alpha} \left[\frac{1}{2} (\epsilon_z^2 + \epsilon_y^2) \cos^2 \vartheta + \epsilon_x^2 \sin^2 \vartheta \right] \quad (3.37)$$

Dabei ist σ der integrale Absorptionsquerschnitt, N_m die Anzahl der Adsorbatmoleküle der Monolage, θ die Bedeckung, ϑ der molekulare Neigungswinkel relativ zur Oberfläche und $\vec{\epsilon} = \vec{E}/|\vec{E}|$. Die Feldstärken, für die sich Ausdrücke in [47] finden, sind auf der Vorder- und der Rückseite nicht identisch. Das Verhältnis der Absorptionen für s-polarisiertes Licht (y -Komponente) und p-polarisiertes Licht (x - und z -Komponente) ergibt sich aus ihnen zu

$$\frac{A_s}{A_p} = \frac{p_1 (q_1 + q_2)}{q_1 (p_1 + p_2)} \cdot \frac{0.5 \cos^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta \sin^2 \alpha + 0.5 q_2 \cos \alpha \cos^2 \vartheta} \quad (3.38)$$

Dabei sind nach [47] die Größen p_i und q_i abhängig vom Brechungsindex n des Substrats und dem Einfallswinkel α . Es gilt $p_1 = q_1 = \cos \alpha$, $p_2 = n \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \alpha}{n^2}}$ und $q_2 = \frac{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 \alpha}{n^2}}}{n}$. Abbildung 3.7 zeigt für die im Rahmen dieser Arbeit IR-spektroskopisch untersuchten Substrate die Abhängigkeit des A_s/A_p -Verhältnisses

vom Neigungswinkel des Dipolmomentes gegen die Oberfläche für einen Einfallswinkel α von 50° , der, wie in Abbildung 3.6 dargestellt ist, auf die Oberflächennormale bezogen wird.

4 LEED an reinen Alkalihalogenidkristallen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst Beugungsexperimente mit langsamen Elektronen an reinen, luftgespaltenen Alkalihalogenidoberflächen durchgeführt. Das vorrangige Ziel bestand hier in der Bestimmung der Oberflächengeometrie dieser nichtleitenden Substrate.

Während in der Literatur bereits verschiedene Arbeiten z. B. über MgO (100) dokumentiert sind [67, 68, 69, 32], die über I(V)-LEED-Experimente zur Ermittlung der Oberflächenstruktur dieses Oxids berichten, lagen bis vor kurzem für Alkalihalogenide nur bescheidene experimentelle Ergebnisse vor. ANDERSSON und MARKLUND [3] nahmen Beugungsbilder eines an Luft gespaltenen NaCl(100)-Einkristalls bei einer Temperatur von 500°C auf und schlossen aus der Lage der Bragg-Peaks des (00)-Reflexes auf eine Expansion der oberflächennahen Lagenabstände. MCRAE und CALDWELL [2] werteten Beugungsbilder einer LiF(100)-Luftspaltfläche auf die gleiche Art und Weise aus und erhielten auch im Falle von LiF vergrößerte Lagenabstände in der Richtung senkrecht zur Oberfläche. LARAMORE und SWITENDICK [6] verglichen MCRAES und CALDWELLS I(V)-Kurve für den (00)-Reflex mit synthetischen I(V)-Kurven und erkannten eine bessere Übereinstimmung der experimentellen Daten mit einem Strukturmodell, das eine mittlere Kontraktion der Oberflächenlagen beinhaltet, die bei den Ionensorten unterschiedlich groß ausfällt. In jüngster Zeit wurde von ROBERTS et al. [10] die ATLEED-Analyse [7] auf weit umfangreichere I(V)-Daten von NaCl(100)-Filmen angewandt, die epitaktisch auf verschiedene Metallsubstrate aufgewachsen wurden. Im Gegensatz zu den früheren Arbeiten wurde hier erstmals signifikant auf eine Kontraktion der Oberflächenlagen geschlossen, wobei die Natriumionen in der ersten Lage einwärtsrelaxiert sind.

Eine andere experimentelle Methode, die bereits auf Alkalihalogenide angewandt wurde, ist die Helium-Atomstrahlstreuung (HAS), aus deren Ergebnissen man auf die Korrugation der Oberfläche schließen kann. Bei Kenntnis der Ionenradien der Streuer kann man auf diese Weise indirekt die Position der Ionen in der obersten

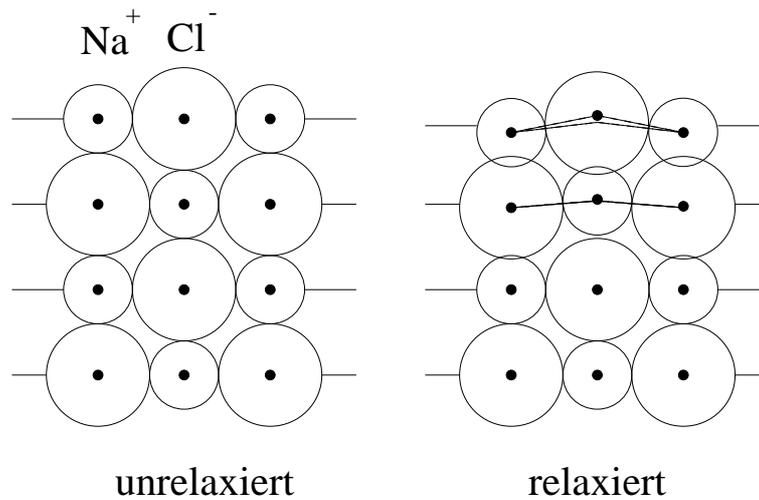


Abb. 4.1: Relaxation der Alkalihalogenidoberfläche am Beispiel von NaCl(100) aus dem Schalen-Modell nach DE WETTE, KRESS und SCHRÖDER [13]

Lage abschätzen. Für NaCl(100) geben die Ergebnisse von BENEDEK et al. [70] keine Hinweise auf ein signifikantes Rumpling der Oberfläche.

Mit Hilfe der Methoden NICISS und NICASS (Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy und Impact Collision Atom Scattering Spectroscopy) schlossen LOSCH und NIEHUS [71] auf ein mittleres Rumpling der KBr(001)-Oberfläche von $0.1(1) \text{ \AA}$ und eine relativ große Kontraktion des mittleren Abstandes der ersten beiden Lagen von 0.4 \AA . KASHIHARA, KIMURA und HARADA [72] geben aus Röntgenstreuexperimenten einen kleineren Wert dieser Kontraktion an; für NaCl(100) fanden diese Autoren einen gegenüber der Bulk-Gitterkonstante um 3% verringerten Lagenabstand.

Unter den direkten Verfahren ist Rasterkraftmikroskopie (AFM, Atomic Force Microscopy) geeignet, wiederum über den Umweg der Oberflächenkorrugation Aussagen über ein mögliches Rumpling von geordneten Alkalihalogenidoberflächen zu machen. WIESNER untersuchte die Substrate NaCl(100) und KCl(100) in pseudoatomarer Auflösung und macht in [73] Aussagen über die Korrugation ihrer Oberflächen. Im Falle von NaCl findet er eine gegenüber der unrelaxierten Oberfläche vergrößerte Korrugation, was wiederum darauf schließen läßt, daß das Kation stärker einwärtsrelaxiert ist als das Anion.

Die Frage des Vorliegens einer von der Bulk-Geometrie abweichenden Oberflächenstruktur der Alkalihalogenide wurde von seiten der Theorie immer wieder aufgegriffen und zum Teil kontrovers diskutiert [12, 13, 74, 75, 76]. Die umfassendsten theoretischen Arbeiten zur Beschreibung der Oberflächenrelaxation einer großen Zahl von Alkalihalogeniden sind die von BENSON und CLAXTON [12] sowie

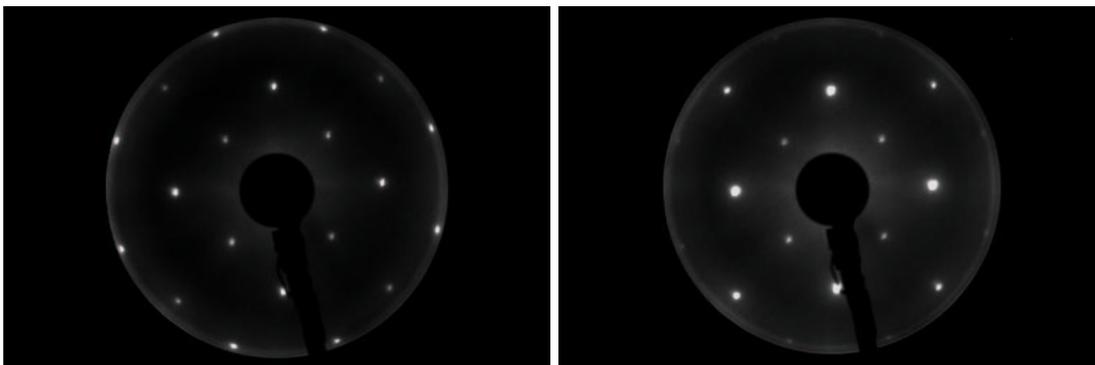


Abb. 4.2: Beugungsbild einer reinen $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche (links) bei einer Elektronenenergie von 166 eV und einer $\text{KCl}(100)$ -Oberfläche bei 138 eV (rechts).

von DE WETTE, KRESS und SCHRÖDER [13]; letztere waren auch die Grundlage zur Beschreibung der Oberflächendynamik dieser Substrate [77]. Die Relaxation der Alkalihalogenide folgt nach diesen Rechnungen einem generellen Trend, der in Abbildung 4.1 skizziert ist. Nach BENSON und CLAXTON ist das Kation in der ersten Lage einwärts-, das Anion um den gleichen Betrag auswärtsorientiert, während der Abstand zur zweiten Lage verkürzt ist. In den tieferen Lagen findet man tendenziell ein abklingendes alternierendes Rumpling, d.h. in der zweiten Lage ist das Kation leicht auswärtsrelaxiert, während das Anion einwärtsrelaxiert ist. Nach DE WETTE, KRESS und SCHRÖDER hängt das Vorzeichen des Rumplings von der relativen Polarisierbarkeit der Ionen ab. Für die Verbindungen KF, KCl, RbF und RbBr, bei denen die Polarisierbarkeit des Kations größer angesetzt wird als die des Anions, finden diese Autoren die jeweiligen Kationen einwärtsrelaxiert, räumen aber ein, daß es sich hierbei um einen “Modelleffekt” handeln könnte. In den meisten Fällen sind die berechneten Abweichungen von der Bulkgeometrie mit $<1\%$ des Nächstnachbarabstandes klein und damit an der Grenze der experimentellen Auflösbarkeit.

4.1 Experimentelle $I(V)$ -Kurven reiner Alkalihalogenidoberflächen

4.1.1 Natriumchlorid

In Abbildung 4.2 ist links ein Beugungsbild einer reinen NaCl -Stickstoffspaltfläche dargestellt, das bei einer Temperatur von 20 K und einer Elektronenenergie von 166 eV aufgenommen wurde. Dabei betrug die Channelplatespannung $U_{MCP} = 900(2)$ V und der Emissionsstrom des Filaments betrug $I_e = -0.028(2)$ mA. Der

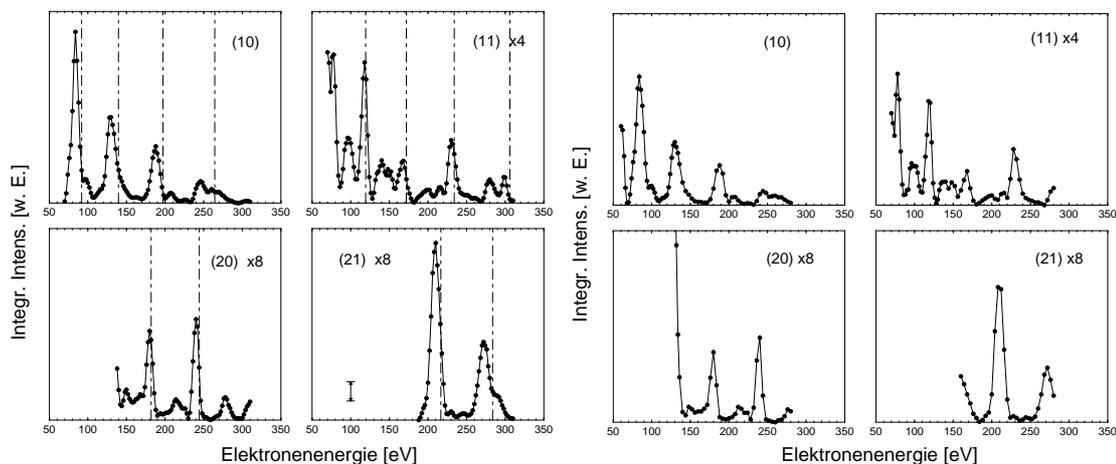


Abb. 4.3: Links: Experimentelle $I(V)$ -Kurven einer NaCl-Luftspaltfläche, aufgenommen bei einer Temperatur von 20 K. Im Diagramm für den (21)-Reflex ist der senkrechte Doppelpfeil ein Maß für den geschätzten Größtfehler bei der Reflexintegration. Die senkrechten Linien markieren die Position der Bragg-Peaks für eine unrelaxierte Oberfläche und ein Inneres Potential von -10 eV. Rechts: $I(V)$ -Kurven eines anderen NaCl-Kristalls bei einer Temperatur von 80 K.

tatsächliche Primärelektronenstrom, der neben I_e empfindlich von der eingestellten Wehneltspannung abhängt, die hier $U_{\text{Wehnelt}} = -57$ V betrug, war im Experiment nicht messbar. Das Beugungsbild zeigt scharfe Reflexe, die alle dem (1×1) -Gitter der (100)-Oberfläche der Steinsalzstruktur zugeordnet werden können. Obwohl Beugungsexperimente an mehreren Proben durchgeführt wurden, zeigten LEED-Beugungsbilder keine Rekonstruktionen, insbesondere nicht eine (2×2) -Rekonstruktion, wie sie mit Helium-Atomstrahlstreuung an einer einzelnen UHV-Spaltfläche bereits einmal nachgewiesen wurde [78]. Die aus der Halbwertsbreite der Beugungsreflexe abgeschätzte Transferbreite des LEED-Systems stimmt mit ca. 100 Å mit Herstellerangaben überein. Eine Verbreiterung der Reflexe mit zunehmender Bestrahlungsdauer, die auf eine Schädigung der Oberfläche durch den Elektronenstrahl hinweisen würde, wurde im Verlauf der $I(V)$ -Experimente nicht beobachtet. Aufladungseffekte, die zu instabilen Reflexpositionen führen, wurden erst unterhalb von 60 eV beobachtet. Die Aufnahme von Beugungsbildern, die zur Gewinnung von $I(V)$ -Daten ausgewertet wurden, blieb in allen hier vorgestellten Experimenten auf den Energiebereich oberhalb von 60 eV beschränkt.

$I(V)$ -Kurven, die unter senkrechtem Einfall (Fehler $< 1^\circ$) an zwei verschiedenen in Stickstoffatmosphäre gespaltenen NaCl-Kristallen aufgenommen wurden, sind in Abbildung 4.3 abgebildet. Die links dargestellten Kurvenverläufe wurden bei einer Temperatur von 20 K aufgenommen, wobei über symmetrisch äquivalente

Reflexe gemittelt wurde. Beginnend bei einer Energie von 70 eV wurde die Energie schrittweise um 2 eV erhöht. Der senkrechte Doppelpfeil im Diagramm für den (21)-Reflex steht für den angenommenen Größtfehler bei der Reflexintegration von 1000 Grauwerten (Abschnitt Reflexintegration in Kapitel 2). Vor allem in den $I(V)$ -Kurven der (20)- und (21)-Reflexe erkennt man Strukturierungen von der Größe dieses Rauschniveaus. In den $I(V)$ -Kurven der anderen Spaltfläche (Abbildung 4.3 rechts), die bei einer Temperatur von 80 K aufgenommen wurden, konnten diese allerdings reproduziert werden.

Sämtliche Kurvenverläufe stehen in Form und Lage der Peaks sowohl mit den von WEISS [79] (SPALEED/Einkristall) als auch mit den von ROBERTS et al. [10] (opt. LEED/NaCl-Film) berichteten in weitgehender Übereinstimmung. Allerdings sind gewisse Unterschiede zu den Ergebnissen an NaCl-Film vorhanden: So findet sich das hier beobachtete kleine Maximum um 210 eV in der $I(V)$ -Kurve des (10)-Reflexes (Abb. 4.3) offenbar nur in den $I(V)$ -Daten für einen epitaktischen NaCl-Film auf Pt(111) wieder, nicht aber im Kurvenverlauf eines NaCl-Films auf Pd(100), wo dieser offenbar “ausgeschmiert” ist.

Besonders die (10)- und die (21)-Reflexe der NaCl(100)-Fläche zeigen ausgeprägte Maxima bei 84, 130 und 188 bzw. bei 210 und 272 eV, in denen man Bragg-Peaks der miteinander interferierenden Lagen wiedererkennt. Eine genauere Analyse unter Annahme einer unrelaxierten Oberfläche und eines Inneren Potentials von -10 eV zeigt jedoch eine Verschiebung der in Frage kommenden Peaks zu kleineren Energien. Im Falle der (10)- und (21)-Reflexe fällt dieser Shift mit bis zu 10 eV besonders groß aus. Eine Verschiebung von Bragg-Peaks zu niedrigen Energien kann im Rahmen einer simplen kinematischen Theorie als ein Indiz für eine Expansion der Lagenabstände an der Oberfläche angesehen werden, wie sie MARKLUND und ANDERSSON für NaCl(100) aus ihren $I(V)$ -Daten ableiteten [3].

Oberflächen-Debyetemperatur der NaCl(100)-Oberfläche

In einem weiteren LEED-Experiment wurden während des Einkühlens des Kristalls Beugungsbilder aufgenommen. Aus den temperaturabhängigen Reflexintensitäten kann im Rahmen der kinematischen Theorie der Elektronenbeugung auf die Oberflächen-Debyetemperatur geschlossen werden. In Abbildung 4.4 sind die integralen Reflexintensitäten des (10)-Reflexes bei einer Elektronenenergie von 130 eV über der Temperatur aufgetragen. Aus den Beziehungen für die mittlere Schwingungsamplitude $\langle u^2 \rangle$ der Ionen in Richtung des Impulsübertrags $\vec{k}_i - \vec{k}'$ bei der Elektronenstreuung [44] folgt allgemein

$$I(T) = I(T = 0) \exp \left[-\langle u^2 \rangle \left(\vec{k}_i - \vec{k}' \right)^2 \right] \quad (4.1)$$

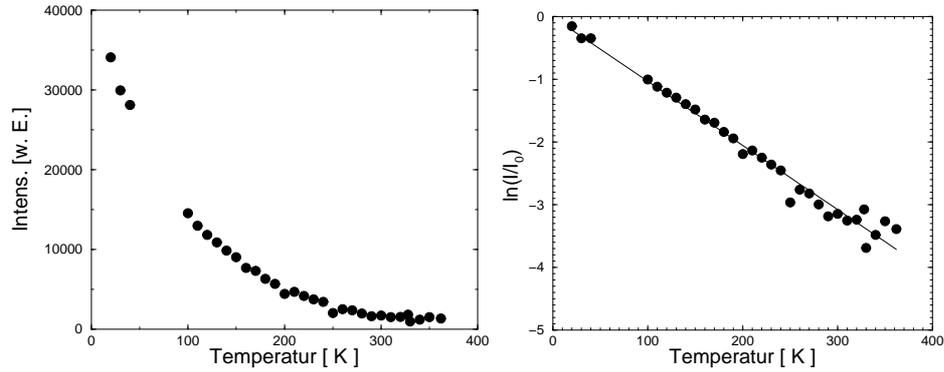


Abb. 4.4: Abhängigkeit der integralen Intensität des (10)-Reflexes bei einer Energie von 130 eV von der Temperatur in linearer (links) und logarithmischer (rechts) Auftragung. Die drei Wertepaare bei 20, 30 und 40 K wurden durch vorsichtige Erhöhung der Temperatur erhalten.

wobei

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{M} \frac{1}{k_B \Theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \quad (4.2)$$

Hier ist M die effektive Masse, die unter der Annahme, daß der Hauptbeitrag der Gitterschwingungen von den langwelligen akustischen Phononen herrührt, die Summe der Massen der beiden Ionensorten ist. Für Temperaturen $T \geq \Theta_D$ folgt aus der Reihenentwicklung des Integrals

$$I(T) = I(T=0) \exp \left[- \frac{3\hbar^2 (\vec{k}_i - \vec{k}_{hk})^2}{M_{\text{eff}} k_B \Theta_D^2} T \right] \quad (4.3)$$

Für $T < \Theta_D$ gilt dies nur noch näherungsweise und für $T \rightarrow 0$ K ergibt sich für das mittlere Schwingungsamplitudenquadrat der Ausdruck

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{M} \frac{1}{k_B \Theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \frac{\pi^2}{6} \right], \quad (4.4)$$

der neben dem temperaturunabhängigen Anteil der Nullpunktsschwingung eine quadratische Abhängigkeit von der Temperatur besitzt. Die Auswertung der Intensitätsdaten in Abbildung 4.4 mittels Gleichung 4.3 besitzt insofern Näherungscharakter. Für eine Energie von 130 eV ergibt sich für den (10)-Reflex und einen Nächstnachbarabstand von 2.8 \AA ein Impulsübertrag von $1.122 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$. Aus einem exponentiellen Fit der Intensitätsdaten erhält man damit eine Oberflächen-Debyetemperatur von $\Theta_D = 174(3) \text{ K}$ (s. Abb. 4.4 rechts). Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit SPALEED-Daten von WEISS [15], der für den spekularen Reflex und einer Elektronenenergie von 69 eV Θ_D zu $164(5) \text{ K}$ angibt.

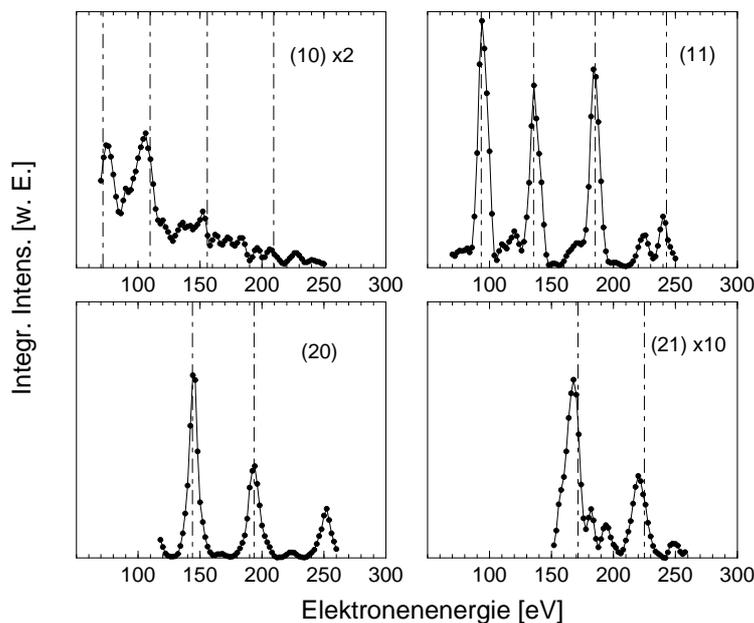


Abb. 4.5: Experimentelle $I(V)$ -Kurven einer KCl-Luftspaltfläche, aufgenommen bei einer Temperatur von 18 K; die senkrechten Linien markieren die Position kinematischer Bragg-Peaks für eine unrelaxierte Oberfläche (Gitterkonstante 626 pm) und einem Inneren Potential von -10 eV.

4.1.2 Kaliumchlorid

In Abbildung 4.2 auf Seite 41 ist rechts ein Beugungsbild einer reinen KCl(100)-Oberfläche dargestellt, das bei einer Temperatur von 18 K und einer Elektronenenergie von 138 eV aufgenommen wurde. Hier betrug der Emissionsstrom des Filaments $-0.011(1)$ mA und die Channelplatespannung 1000 V. Die unter diesen Bedingungen aufgenommenen $I(V)$ -Kurven der KCl(100)-Oberfläche sind in Abbildung 4.5 dargestellt, wobei bei senkrechtem Einfall (Fehler $< 1^\circ$) über symmetrisch äquivalente Reflexe gemittelt wurde. Zusätzlich eingezeichnet sind die Positionen kinematischer Bragg-Peaks für eine unrelaxierte Oberfläche mit einer Gitterkonstanten von 626 pm und einem angenommenen Inneren Potential von -10 eV. Auffallen die starke Strukturierung des Kurvenverlaufes der (10)-Reflexe sowie die markanten Maxima, die die $I(V)$ -Kurven der (11)- und (20)-Reflexe dominieren. Bei DOHRMANN [80], der $I(V)$ -Kurven von KCl mit einem SPALEED im Bereich zwischen 50 eV und 150 eV aufgenommen hat, ist für den (11)-Reflex das kleine Zwischenmaximum um 120 eV nicht vorhanden. Die Tatsache, daß bei ihm der Peak um 90 eV deutlich schwächer ausgeprägt ist als das Maximum um 135 eV, mag darauf zurückzuführen sein, daß dort nicht integrale Intensitäten sondern Spitzenintensitäten gegen die Primärelektronenenergie aufgetragen wur-

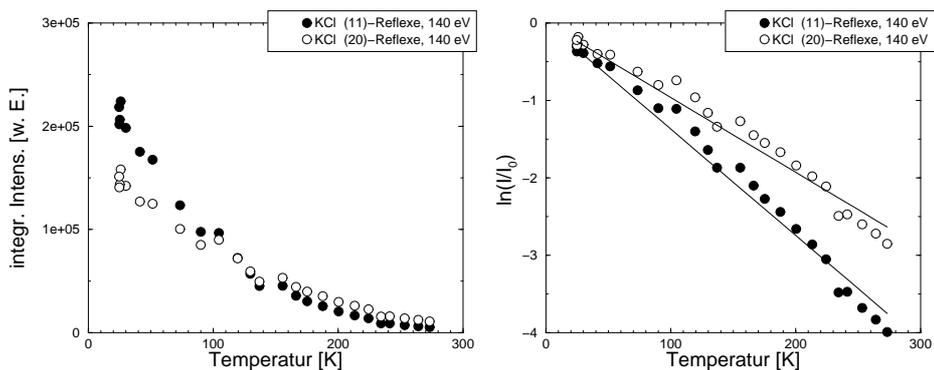


Abb. 4.6: Links: Temperaturabhängigkeit von LEED-Reflexintensitäten einer $KCl(100)$ -Oberfläche. Rechts: Logarithmische Auftragung.

den.

Insgesamt korrelieren die Intensitätsmaxima der ausgewerteten Reflexe für KCl wesentlich besser mit der Lage kinematischer Bragg-Peaks als im Falle von NaCl. Dies kann im Rahmen einer kinematischen Theorie als Hinweis verstanden werden, daß die Lagenabstände der KCl-Oberfläche im wesentlichen mit der Bulk-Gitterkonstante übereinstimmen.

Oberflächen-Debyetemperatur von $KCl(100)$

Im Rahmen eines Praktikums wurde mit dem MCP-LEED die Debyetemperatur einer KCl-Stickstoffspaltfläche für verschiedene Reflexe aus der Temperaturabhängigkeit der integralen Intensität bestimmt. Im Experiment wurde der Kristall von Raumtemperatur hin zur tiefstmöglichen Temperatur permanent abgekühlt. Für die (11)- und die (20)-Reflexe, die bei einer Energie von 140 eV annähernd ein Intensitätsmaximum besitzen, sind die integralen Intensitäten in Abbildung 4.6 dargestellt. Für Energien von 90 bzw. 140 eV, eine Gitterkonstante von 6.26 \AA , der Annahme exakt senkrechten Einfalls und der Annahme, daß langwellige akustische Phononen den Hauptbeitrag zu den thermischen Schwingungen der Ionen liefern, ergeben sich die in Tabelle 4.1 aufgeführten Impulsüberträge und Oberflächen-Debyetemperaturen. Letztere liegen zwischen 135 und 156 K. KNYAZEV und ZYRYANOV ermittelten ebenfalls mit LEED für unterschiedliche Reflexe Werte zwischen 130 K und 145 K, DOHRMANN [80] findet die Debyetemperatur des (00)-Reflexes mit SPALEED zu 130(20) K, TRAEGER [23] gibt sie aus HAS-Daten zu 160(10) K an. Somit ordnen sich die hier ermittelten Werte durchaus in die Ergebnisse anderer Arbeiten ein. Wie erwartet liegen die ermittelten Debyetemperaturen deutlich unterhalb des Bulkwerts, der in [81] mit 231 K angegeben

Peak	$ \vec{k}_0 - \vec{k}_s ^2$ [m^{-2}]	$\frac{d \ln I}{dT}$ [K^{-1}]	Θ_D [K]
(11), 90 eV	0.9027×10^{22}	-0.0082(4)	147(10)
(11), 140 eV	1.4283×10^{22}	-0.0154(5)	135(10)
(20), 140 eV	1.3840×10^{22}	-0.0111(4)	156(10)

Tab. 4.1: Oberflächen-Debyetemperatur aus LEED-Reflexintensitäten berechnet nach Gleichung 4.3 auf Seite 44.

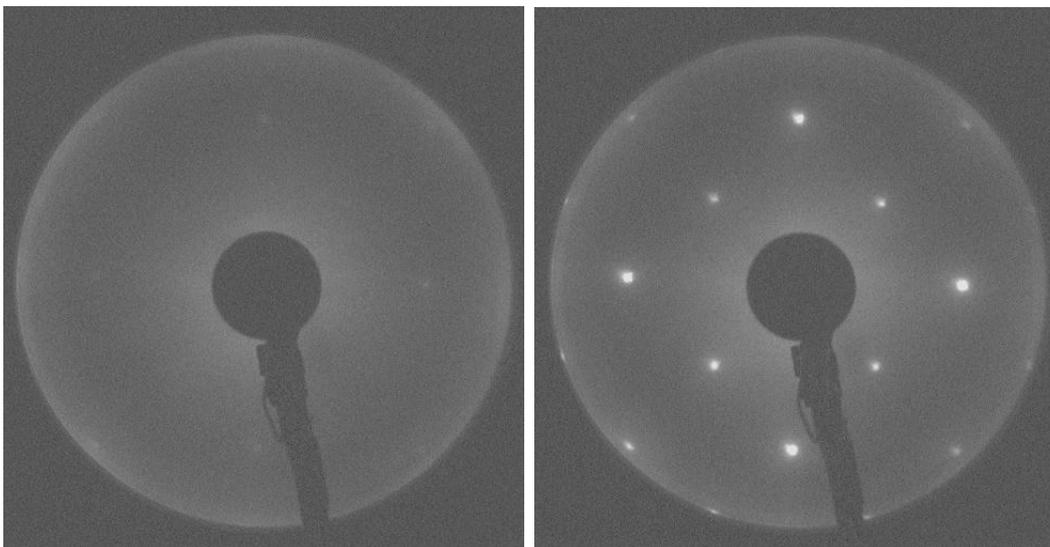


Abb. 4.7: Beugungsbilder der $\text{KBr}(100)$ -Oberfläche bei 298 K (links) und bei 50 K. Energie: 128 eV.

wird.

4.1.3 Kaliumbromid

Als weiteres Alkalihalogenid wurde Kaliumbromid untersucht, das sich aufgrund seiner Weichheit deutlich schlechter spalten läßt als das bisher untersuchte NaCl oder KCl. In Abbildung 4.7 sind zwei Beugungsbilder der reinen KBr-Oberfläche bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt (Emissionsstrom des Filaments -0.009 mA, MCP-Spannung 950 V). Das Bild links wurde bei 298 K und einer Elektronenenergie von 128 eV aufgenommen und zeigt nur ganz schwache Beugungsreflexe. Bei einer Temperatur von 50 K (rechtes Bild) sind dagegen scharfe Reflexe des (1×1) -Gitters zu erkennen. ELSTNER, der $\text{KBr}(100)$ -Stickstoffspaltflächen mit SPALEED bei Raumtemperatur untersucht hat, erwähnt in [82] die

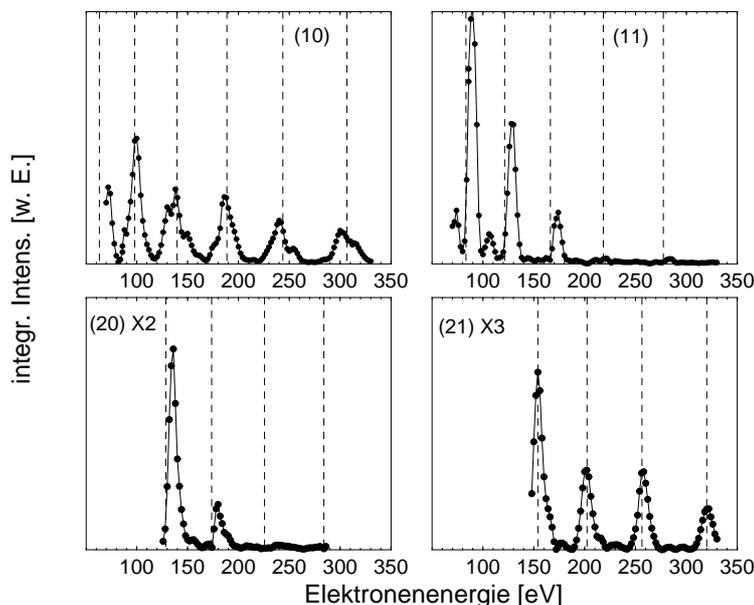


Abb. 4.8: Experimentelle $I(V)$ -Kurven einer reinen, in Stickstoffatmosphäre gespaltenen $KBr(100)$ -Oberfläche bei senkrechtem Einfall (Temperatur: 22 K). Die senkrechten Linien markieren die Lage kinematischer Bragg-Peaks für ein Inneres Potential von $V_0 = -10$ eV und eine Gitterkonstante von 6.59 Å.

mangelnde Sichtbarkeit selbst niederindizierter Reflexe und bemerkt, daß oberhalb von 100 eV gar keine Reflexe mehr sichtbar seien. Dies ist konsistent mit der hier beobachteten ausgeprägten Temperaturabhängigkeit der Reflexintensitäten, die wohl in erster Linie auf die mit 173 K [81] vergleichsweise niedrige Volumen-Debyetemperatur dieses Substrats zurückgeführt werden kann.

$I(V)$ -Kurven der reinen Oberfläche bei senkrechtem Einfall (Fehler $< 1^\circ$) wurden bei einer Temperatur von 22 K aufgenommen und sind für die Reflexe (10), (11), (20) und (21) in Abbildung 4.8 dargestellt. Waren im Falle von NaCl besonders die (10)- und die (21)-Reflexe in ihrer Lage gegenüber kinematischen Bragg-Peaks für ein Inneres Potential von -10 eV verschoben, so weichen im Falle von KBr die (11)- und (20)-Peaks deutlich von diesen zu höheren Energien hin ab, was im kinematischen Bild auf eine *Lagenkontraktion* hindeuten würde. Noch bei Energien von über 300 eV besitzen die (10)- und (21)-Peaks eine beachtliche Intensität. Dagegen treten die (11)- und (20)-Reflexe, die bei niedrigen Energien sehr scharfe und intensive Maxima aufweisen, bei Energien oberhalb 200 eV kaum mehr sichtbar aus dem Rauschen heraus. Dieses Verhalten könnte auf thermische Effekte in Kombination mit Mehrfachstreuungsprozessen zurückzuführen sein, die PENDRY in [45] anhand von Modellrechnungen für die $Cu(100)$ -Oberfläche diskutiert. Nach Gleichung 3.16 auf Seite 24 werden Mehrfachstreuungsprozesse durch zwei oder mehr

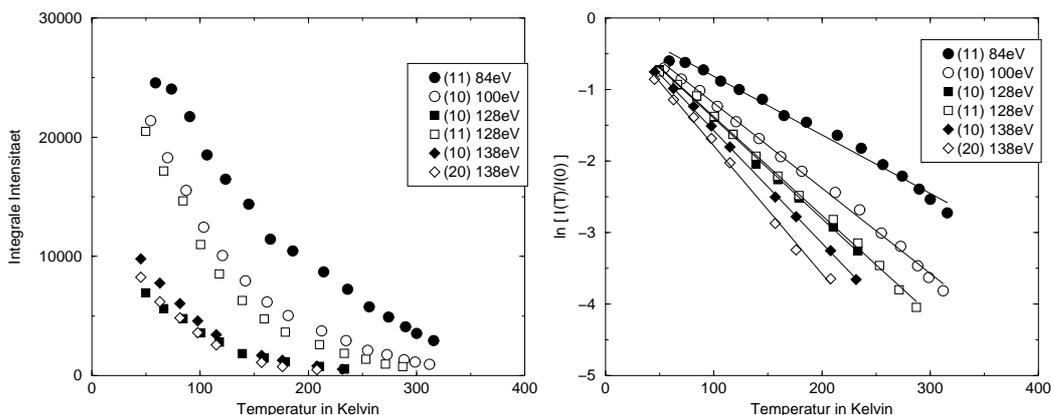


Abb. 4.9: Temperaturabhängigkeit der Reflexintensitäten der $KBr(100)$ -Oberfläche zur Ermittlung der Oberflächen-Debyetemperatur.

atomare T-Matrizen beschrieben, deren Temperaturabhängigkeit jeweils durch einen eigenen Debye-Waller-Faktor beschrieben wird. Die Intensität eines Beugungsreflexes kann daher bei gegebener Temperatur und Energie durch mehrere Debye-Waller-Faktoren beeinflusst werden.

Um die thermischen Eigenschaften der $KBr(100)$ -Oberfläche weiter zu untersuchen, wurden die Oberflächen-Debyetemperaturen für drei Beugungsreflexe bestimmt. Dazu wurde die Probe in einem Zeitraum von etwa zwei Stunden von 350 K auf etwa 50 K abgekühlt, während Beugungsbilder bei den Energien 84 eV, 100 eV, 128 eV und 138 eV aufgenommen wurden, entsprechend der Lage verschiedener Maxima in den $I(V)$ -Kurven von KBr . In Abbildung 4.9 ist das Ergebnis dieses Experimentes dargestellt. Eine Auswertung entsprechend Gleichung 4.3 auf Seite 44 ergibt die in Tabelle 4.2 zusammengefaßten Werte für die Oberflächen-Debyetemperatur. Die Fehler in Klammern sind die statistischen Fehler, die sich aus der linearen Regression der Intensitätsdaten in logarithmischer Auftragung ergeben. Der systematische Fehler in der Temperaturmessung aufgrund der kontinuierlichen Abkühlung der Probe wird hier mit 5 K angegeben, der sich im Ergebnis für Θ_D in etwa in dieser Stärke fortpflanzt. Aus den Daten ergibt sich mit einer durchschnittlichen Debyetemperatur um 100 K ein sehr vernünftiges Ergebnis. Wie erwartet liegt sie deutlich unterhalb des Bulkwertes. KNYAZEV und ZYRYANOV geben in [4] 100 K und 125 K für die Oberflächen-Debyetemperatur zweier LEED-Reflexe, gemessen bei Temperaturen um 400 K, an, CHERN et al. in [83] Θ_D zu 100 K.

Peak	$ \vec{k}_0 - \vec{k}_s ^2$ [m^{-2}]	$\frac{d \ln I}{dT}$ [K^{-1}]	Θ_D [K]
(11), 84 eV	0.70×10^{22}	-0.0082(2)	102(1)
(10), 100 eV	0.97×10^{22}	-0.0119(2)	100(1)
(10), 128 eV	1.27×10^{22}	-0.0140(3)	105(1)
(11), 128 eV	1.18×10^{22}	-0.0138(2)	102(1)
(10), 138 eV	1.37×10^{22}	-0.0157(2)	103(1)
(20), 138 eV	1.05×10^{22}	-0.0179(5)	85(1)

Tab. 4.2: Oberflächen-Debyetemperatur aus LEED-Reflexintensitäten berechnet nach Gleichung 4.3 auf Seite 44.

4.1.4 Lithiumfluorid

Von allen untersuchten Alkalihalogeniden besitzt Lithiumfluorid mit 4.01 \AA [84] die kleinste Gitterkonstante. Aufgrund dessen ist die Beobachtbarkeit höherindizierter Reflexe bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls auf hohe Energien beschränkt, was bedeutet, daß eine I(V)-Analyse an diesem Substrat nur auf einer vergleichsweise bescheidenen Datengrundlage möglich ist. Beugungsbilder einer LiF(100)-Stickstoffspaltfläche wurden hier in einem Energiebereich zwischen 100 eV und 360 eV bei einer Temperatur von 23 K aufgenommen. Abbildung 4.10 zeigt zwei Beugungsbilder; trotz der vergleichsweise hohen Energie von 232 eV bzw. 280 eV sind nur (10)- und (11)-Reflexe integrierbar. Reflexintensitäten von (20)-Reflexen wären erst oberhalb von 350 eV zugänglich. Eine Ausdehnung der I(V)-Analyse auf diesen Energiebereich stößt mit dem MCP-LEED allerdings auf apparative Probleme, da hier der Primärelektronenstrom der Elektronenkanone keine langsam veränderliche Funktion der Energie mehr ist, sondern stark ansteigt.

Die für die (10)- und (11)-Reflexe erhaltenen I(V)-Kurven sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Ähnlich dem Substrat NaCl(100) sind intensive Intensitätsmaxima vor allem der (10)-Reflexe deutlich zu niedrigeren Energien verschoben, wenn diese mit denen kinematischer Bragg-Peaks für ein Inneres Potential von -10 eV verglichen werden.

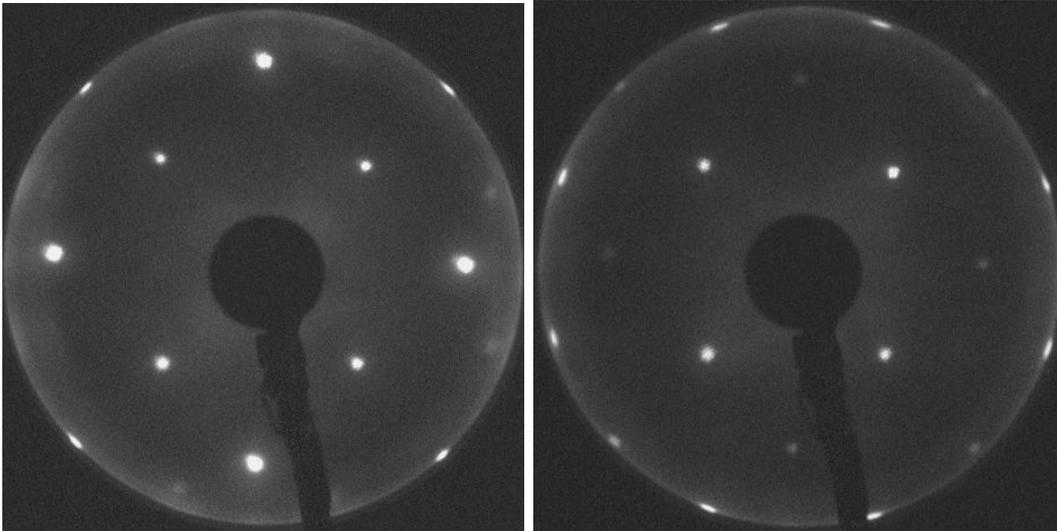


Abb. 4.10: Beugungsbilder einer $\text{LiF}(100)$ -Spaltfläche. Links: 232 eV, rechts: 280 eV. Temperatur: 23 K.

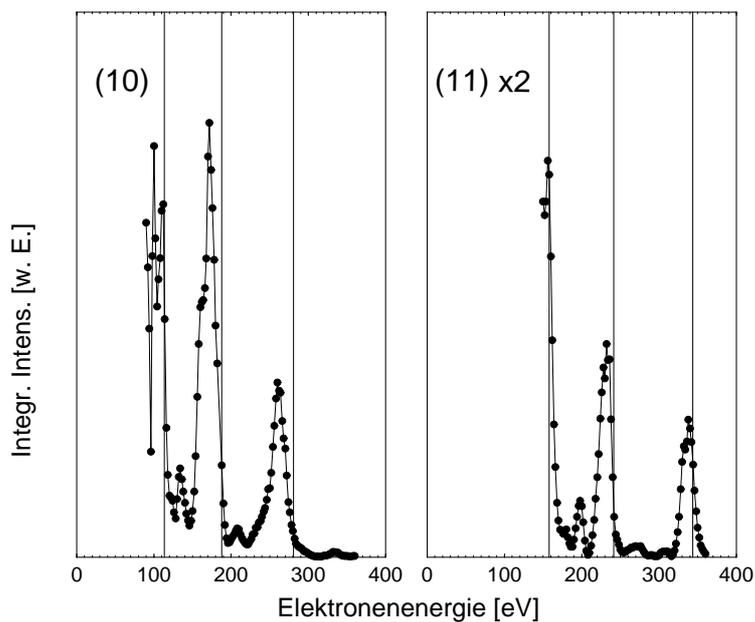


Abb. 4.11: Experimentelle $I(V)$ -Kurven einer $\text{LiF}(100)$ -Spaltfläche bei senkrechtem Einfall und einer Temperatur von 23 K. Die senkrechten Linien markieren die Position kinematischer Peaks für ein typisches Inneres Potential von -10 eV.

4.2 ATLEED-Analyse der I(V)-Kurven

4.2.1 Oberflächenmodell

In Abbildung 4.12 ist das Modell der Alkalihalogenidoberfläche vom Steinsalztyp skizziert, wie es in den Anpassungen mit Hilfe des ATLEED-Programms verwandt wurde. Am in der Abbildung nicht dargestellten *Vacuum-Solid Interface* setzt die Wirkung des Inneren Potentials ein. Daran schließt sich ein *Composite Layer* an, das die ersten drei Oberflächenlagen mit insgesamt sechs Atomen je Einheitszelle enthält, deren vertikale Positionen im zweiten Teil der ATLEED-Analyse mit dem Programm TLEED2 optimiert werden. Die Zusammenfassung der variablen Oberflächenlagen zu einem großen Composite-Layer erhöht die Rechenzeit des Programms TLEED1 deutlich, allerdings sind hiermit Konvergenzprobleme der RFS-Störungsrechnung ausgeschlossen. Um dennoch die Rechenzeiten in Grenzen zu halten, wurden bei angenommenem senkrechtem Einfall die gegebenen Symmetrieverhältnisse voll ausgenutzt.

Obwohl in den Rechnungen laterale Verrückungen prinzipiell zugelassen sind, sind sie aufgrund der hohen Symmetrie des Steinsalzgitters nicht erlaubt und werden in der Tat auch nur in geringem Ausmaß beobachtet, wenn man keine Symmetrie in die Rechnungen miteinbezieht. Die 2D-Gittervektoren dieser ersten drei Lagen sind identisch mit denen der beiden anschließenden Festkörperlagen, die jeweils als ein separates *Composite Layer* mit festen Atompositionen behandelt werden. Die starren Festkörperlagen werden von TLEED1 und TLEED2 in den Bulk hinein fortgesetzt, bis die Amplitude des Wellenfelds soweit abgeklungen ist, damit im Rahmen der RFS-Methode Konvergenz erzielt wird.

Im folgenden werden die Strukturparameter definiert, denen das in Abbildung 4.12 gezeigte Oberflächenmodell zugrundeliegt. Der Ursprung des Koordinatensystems liegt in der ersten Lage mit idealer Festkörperstruktur, deren Ionen in der Anpassung nicht mehr in ihrer Position variiert werden. Die positive x-Achse weist senkrecht ins Innere des Kristalls. Eine Möglichkeit der Beschreibung einer Struktur besteht im Falle eines NaCl-Kristalls in der Angabe der vertikalen Positionen $x_{Na;i}$, $x_{Cl;i}$ der Ionen der i -ten Lage. Eine andere – im folgenden hauptsächlich genutzte – in der Angabe des mittleren Rumplings

$$\Delta_i = \frac{1}{2} (x_{Na;i} - x_{Cl;i}) \quad (4.5)$$

und des Abstandes der i -ten zur nächsttieferen Lage $i + 1$,

$$d_i = \frac{1}{2} (x_{Na;i+1} + x_{Cl;i+1} - x_{Na;i} - x_{Cl;i}) \quad (4.6)$$

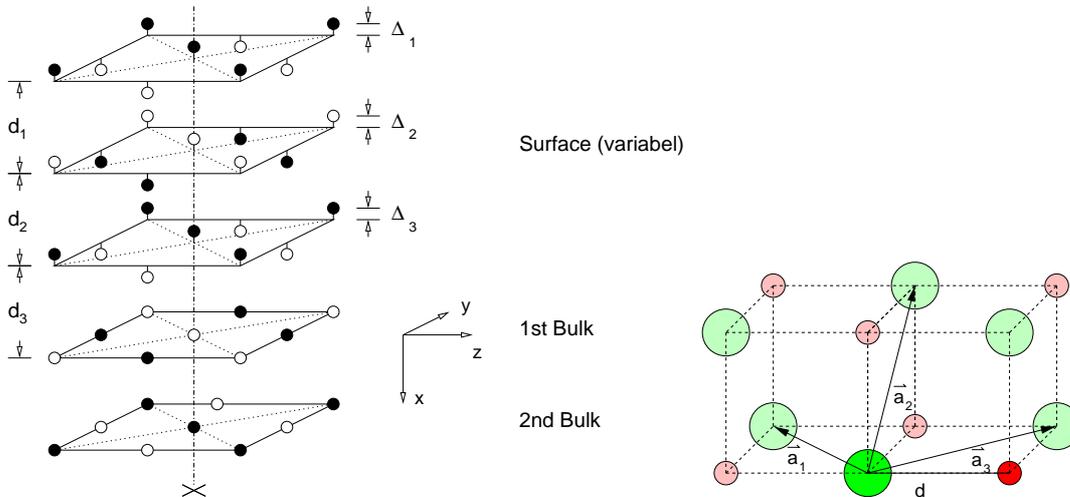


Abb. 4.12: Links: Oberflächenmodell (Erklärung siehe Text). Rechts: Bulkmodell zur Berechnung der Streuphasen.

Das vorzeichenbehaftete mittlere Rumping ist positiv, wenn das Kation bezogen auf die mittlere vertikale Position der beiden Ionen einwärtsrelaxiert ist. Es sei hier darauf hingewiesen, daß etwa ROBERTS et al. in [10] etwas andere Strukturparameter verwenden.

Als Strukturmodell zur Gewinnung geeigneter Streuphasen wird für reine Oberflächen die ideale Bulk-Geometrie, also ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit zweiatomiger Basis, gewählt, wie es in Abbildung 4.12 dargestellt ist. Wie schon weiter oben erwähnt, werden für alle Alkalihalogenide Streuphasen (siehe Abschnitt 3.2.1 auf Seite 32) neutraler Atome berechnet, welche in die ATLEED-Anpassungen Eingang finden. LARAMORE und SWITENDICK vergleichen in [6] Streuphasen von Li^0F^0 mit denen von Li^+F^- bis zu Drehimpulsen von $l = 3$. Sie kommen zum Schluß, daß ionische Streuphasen die $I(V)$ -Kurven von MCRAE und CALDWELL [2] besser beschreiben als solche neutraler Atome, sofern man auch für neutrale Atome die Muffin-Tin-Radien mit den Ionenradien gleichsetzt. Da etwa ein Natriumatom wegen des zusätzlichen Elektrons eine deutlich größere Ausdehnung besitzt als das zugehörige Ion, scheint diese Annahme nicht gerechtfertigt zu sein. Sinnvoller ist es vielmehr, die Muffin-Tin-Radien der Elemente ausgehend von ihren Atomradien unter der Nebenbedingung zu variieren, daß die Summe der Muffin-Tin-Radien nicht größer als die interatomaren Abstände sein darf, da das Modell überlappende Muffin-Tins verbietet.

4.2.2 Natriumchlorid

Zur Ermittlung der Oberflächengeometrie der NaCl(100)-Oberfläche wurden die in Abbildung 4.3 links dargestellten experimentellen $I(V)$ -Kurven einer ATLEED-Analyse unterzogen. Da das zugehörige Beugungsexperiment bei einer Temperatur von 20 K stattfand, wurde den Rechnungen ein Nächstnachbarabstand von $d=2.80\text{\AA}$ [84] zugrundegelegt. Eine Debye-Temperatur von 200 K für beide Spezies wurde als geeignet erkannt, Temperatureffekte zu beschreiben. Außerdem zeichnete sich ab, daß ein komplexes Inneres Potential von $V_{0i} = -3\text{ eV}$ gegenüber dem Standardwert von -5 eV zu einer deutlichen Abnahme des Pendry R-Faktors führt, mit dem die Übereinstimmung von Theorie und Experiment bewertet wurde. Unter den möglichen Fit-Strategien wurde die Direction-Set-Methode von POWELL [64] gewählt, deren Effektivität zuvor mit Hilfe synthetisch erzeugter $I(V)$ -Kurven einer vorgegebenen Oberflächengeometrie nachgewiesen wurde. Die experimentellen Daten gingen zweifach geglättet mit gleichen Gewichten in die Anpassung ein.

Wie oben bereits angeklungen, wurden im Falle von NaCl(100) systematisch Streuphasen für unterschiedliche Kombinationen von Muffin-Tin-Radien erzeugt. Der Austauschparameter zur selbstkonsistenten Bestimmung der Muffin-Tin-Potentiale wurde zu $\alpha_{HF} = 0.725$ festgelegt, was in etwa dem Mittelwert der in [62] tabellierten Werte für diese beiden Elemente entspricht. Die Wahl von $LMAX=7$ erwies sich als ausreichend, um auch bei hohen Energien eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment zu erhalten. Ausgangspunkt der Anpassung war zunächst die unrelaxierte Oberfläche mit einem angenommenen Realteil des Inneren Potentials von $V_{0r} = -10\text{ eV}$. Das Ergebnis der langwierigen Rechnungen ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Offenbar ergeben sich mehrere lokale Minima, so etwa für die Kombination $r_{Na} = 2.5 a_0$ $r_{Cl} = 2.7 a_0$, bei der die Summe der Muffin-Tin-Radien nahezu exakt dem Abstand der Ionen im NaCl-Gitter entspricht. Die besten R-Faktoren von $R_P = 0.133$ ergeben sich jedoch in der Tat, wenn man r_{Cl} und r_{Na} in etwa so groß wählt wie die Atomradien dieser Elemente von etwa 160 pm für Natrium und 99 pm für Chlor (Werte nach [85]). Setzt man hingegen die Muffin-Tin-Radien auf die Werte für die Ionenradien, ergibt sich eine deutlich schlechtere Übereinstimmung mit dem Experiment.

Der Satz von Streuphasen für die Optimalwerte $r_{Na} = 3.1 a_0$ und $r_{Cl} = 1.7 a_0$ ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Damit ergeben sich die in Tabelle zusammengefaßten Strukturparameter. Da die Abweichungen von der Referenzstruktur nur klein sind, liegt die gefundene Struktur im Gültigkeitsbereich des berechneten Tensors. Auf die Berechnung einer zweiten Referenzstruktur mit TLEED1 wurde daher verzichtet. Um nachzuweisen, daß es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um

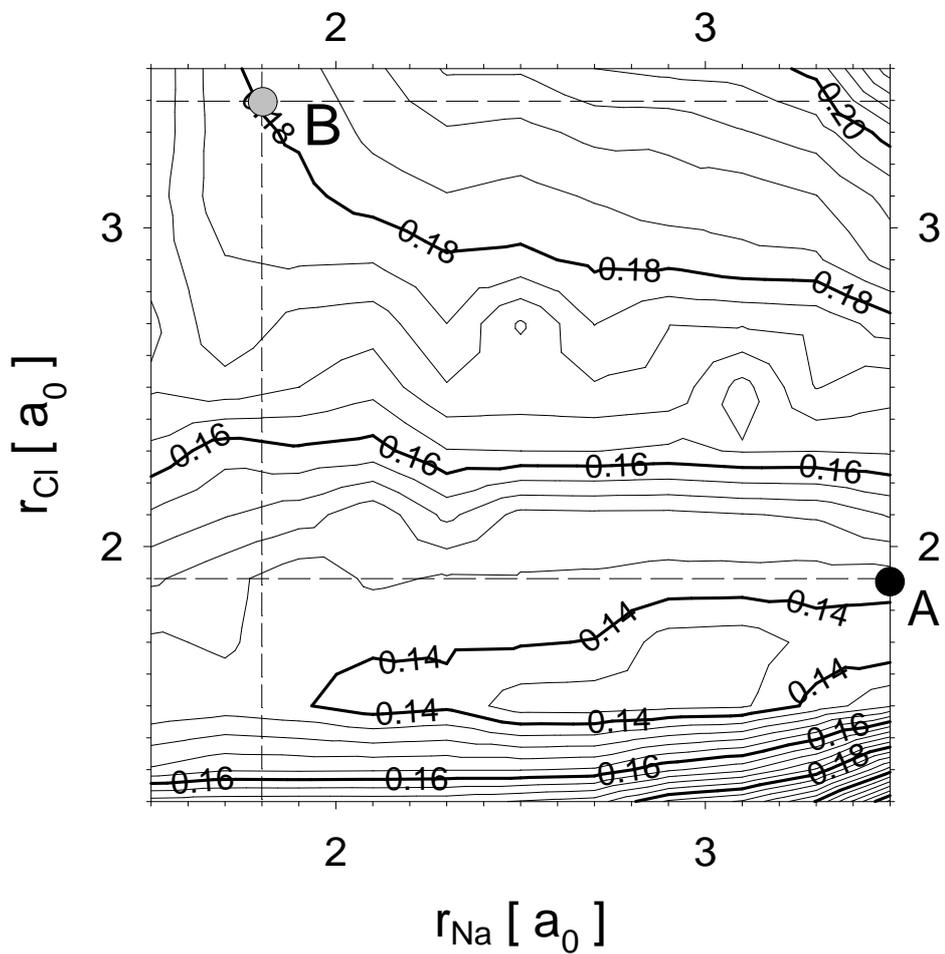


Abb. 4.13: Abhängigkeit des Pendry-R-Faktors von den Muffin-Tin-Radien ($1 a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$). Der optimale R-Faktor liegt in der Nähe der Atomradien (Punkt A). Punkt B markiert die Ionenradien.

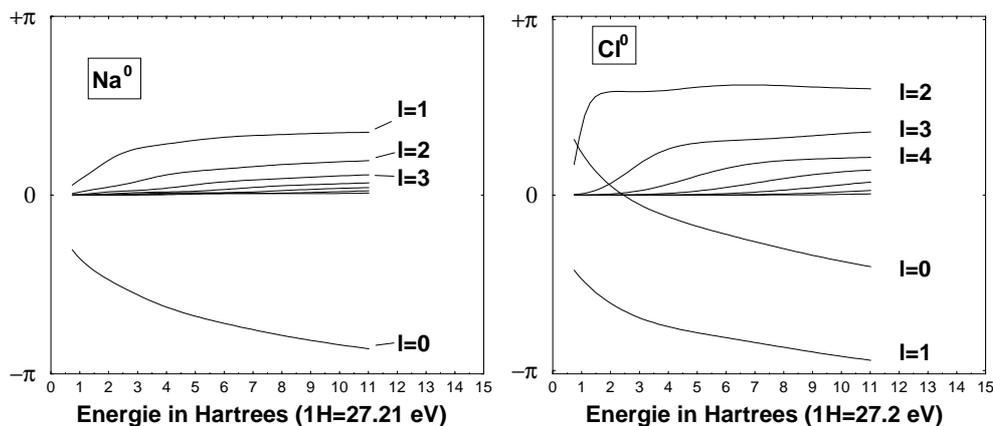


Abb. 4.14: Atomare Streuphasen bis $l=7$ für Natrium und Chlor für Muffin-Tin-Radien von $r_{Na} = 3.1 a_0$ und $r_{Cl} = 1.7 a_0$. Der Austauschparameter beträgt $\alpha_{HF} = 0.725$.

Lage	x_{Na} in Å	x_{Cl} in Å	Δ in Å	d in Å
1	-8.3051	-8.4359	0.0654	2.7618
2	-5.6203	-5.5971	-0.0116	2.7968
3	-2.8139	-2.8099	-0.0040	2.8119

V_{0r} in eV	-9.4645
----------------	---------

Tab. 4.3: Ergebnisse einer ATLEED-Analyse mit der unrelaxierten Oberfläche als Startpunkt der Anpassung. Die vertikalen Positionen beziehen sich auf das in Abbildung 4.12 auf Seite 53 vereinbarte Koordinatensystem; $\Delta = \frac{1}{2}(x_{Na} - x_{Cl})$ ist das mittlere Rumpling, d der resultierende Abstand zur nächstgelegenen unteren Lage. Der Pendry R-Faktor beträgt 0.1336.

das globale Minimum des R-Faktors handelt, wurde die Anpassung mit anderen Startgeometrien wiederholt. Insbesondere wurde die gefundene Struktur selbst als Ausgangspunkt einer neuen Anpassung gewählt. Dabei verbesserte sich der R-Faktor nur noch minimal auf 0.1277. Das Ergebnis dieser zweiten Anpassung ist in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die zu dieser Struktur gehörigen theoretischen $I(V)$ -Kurven sind zusammen mit den experimentell bestimmten in Abbildung 4.15 dargestellt.

Die Δ_i , d_i und V_{0r} spannen einen siebendimensionalen Parameterraum auf, in welchem der R-Faktor definiert ist. Das Ergebnis einer Struktursuche ist umso genauer, je tiefer und steiler das Minimum des R-Faktors in den Richtungen entlang der Achsen dieses Parameterraums ist. In Abbildung 4.16 ist der Verlauf von

Lage	x_{Na} in Å	x_{Cl} in Å	Δ in Å	d in Å
1	-8.3065	-8.4431	0.0683	2.7616
2	-5.6249	-5.6015	-0.0117	2.8017
3	-2.8120	-2.8110	-0.0005	2.8115

V_{0r} in eV	-9.2496
----------------	---------

Tab. 4.4: Ergebnisse einer ATLEED-Analyse mit der Struktur von Tabelle 4.3 als Startpunkt der Anpassung. Die vertikalen Positionen beziehen sich auf das in Abbildung 4.12 auf Seite 53 vereinbarte Koordinatensystem. Der Pendry R-Faktor beträgt 0.1277

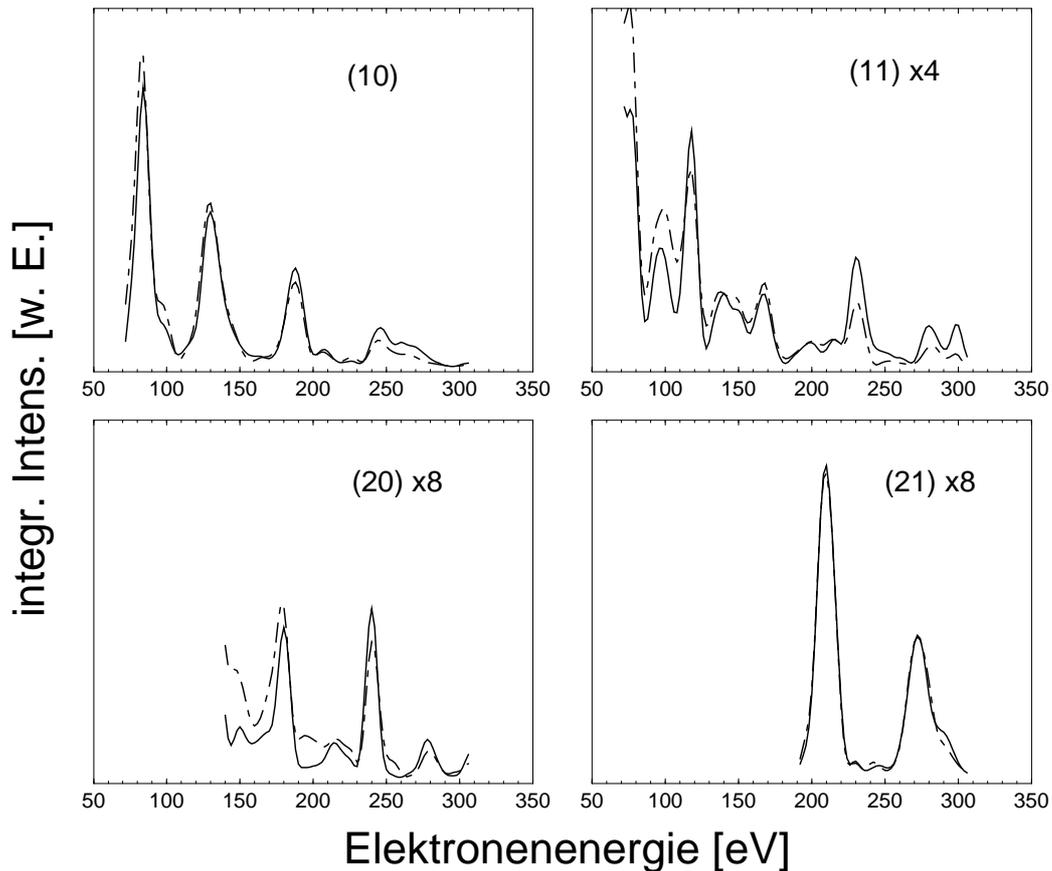


Abb. 4.15: $I(V)$ -Kurve (gestrichelt) zum Strukturmodell von Tabelle 4.4. Der R-Faktor für die (10)-Reflexe beträgt 0.0518, für die (11)-Reflexe 0.1080, für die (20)-Reflexe 0.2606 und für die (21)-Reflexe 0.1264. Die experimentellen Kurvenverläufe sind durchgezogen dargestellt.

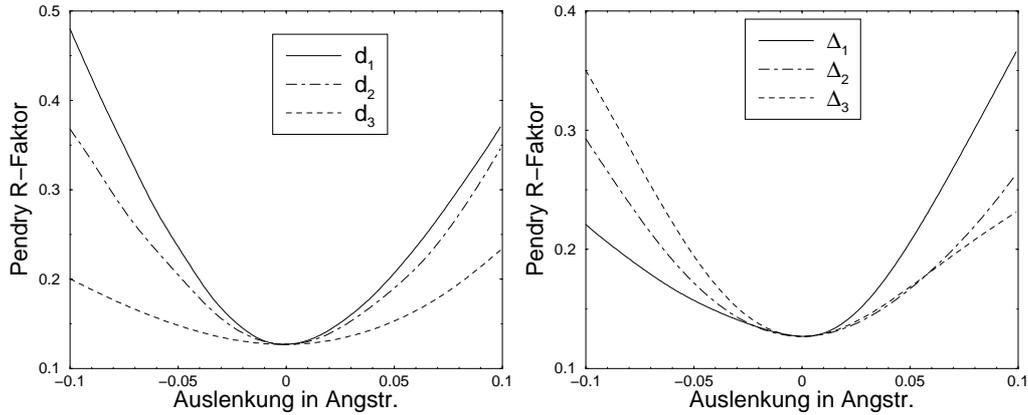


Abb. 4.16: Abhängigkeit des R-Faktors von den Abweichungen der Strukturparameter d_i und Δ_i aus dem globalen Minimum

R_P dargestellt, wenn ausgehend vom Minimum ein Strukturparameter geändert wird. Man erkennt, daß der Lagenabstand d_3 deutlich weniger Einfluß auf den R-Faktor hat, als etwa d_1 . Interessant ist auch, daß R_P in Richtung des Rumplings Δ_1 der ersten Lage einen asymmetrischen Verlauf nimmt. VAN HOVE et al. [9] folgend kann aus den Krümmungen der dargestellten Kurven am Minimum die Varianz σ_P^2 für den jeweiligen Strukturparameter gemäß PENDRY'S Formel [58]

$$\sigma_P^2 = \frac{\epsilon R_0}{\sqrt{\frac{\Delta E}{32|V_{0i}|}}} \quad (4.7)$$

abgeschätzt werden. Dabei ist $\frac{1}{\epsilon}$ die Krümmung der Kurve im Minimum, R_0 der optimale R-Faktor und ΔE der gesamte Energiebereich aller I(V)-Daten, der für NaCl(001) 774 eV beträgt. Unter Berücksichtigung dieser Fehlergrenzen resultiert für die NaCl(100)-Einkristalloberfläche die in Tabelle 4.5 angegebene Struktur als Ergebnis dieser ATLEED-Analyse.

Diskussion

Wie die in Tabelle 4.5 zusammengefaßten Strukturparameter zeigen, kann im Rahmen dieser ATLEED-Analyse auf eine Kontraktion der ersten Lage der NaCl-Einkristalloberfläche um ca. 1.4 % geschlossen werden, obwohl die Lage der Bragg-Peaks in den I(V)-Kurven eher auf eine Expansion hindeuten. Die Lagenabstände der darunter liegenden Schichten sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit dem Volumenwert. Ferner zeigen die Daten ein mittleres Rumpling von 2,5 % des Nächstnachbarabstands, wobei das Natrium-Ion einwärts verschoben ist. Legt

Lage	Δ in Å	d in Å
1	0.07(3)	2.76(2)
2	-0.01(4)	2.80(3)
3	-0.00(3)	2.81(5)
V_{0r} in eV	-9.2(2)	

Tab. 4.5: Ergebnisse der ATLEED-Analyse an $\text{NaCl}(100)$; Werte in Klammern geben die jeweiligen Meßunsicherheiten an

man für die Ionenradien die Werte von $r_{\text{Na}^+} = 0.95\text{Å}$ und $r_{\text{Cl}^-} = 1.81\text{Å}$ zugrunde [81], so führt dies auf eine mittlere Korrugation der $\text{NaCl}(100)$ -Oberfläche von $1.00(6)\text{Å}$. Eine Relaxation der zweiten und dritten Lage ist im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht mehr nachweisbar.

Diese Ergebnisse stehen in weitgehender Übereinstimmung mit den Resultaten von ROBERTS et al. [10] für die Strukturparameter der obersten beiden Lagen (siehe Tabelle 4.6). Unter der Annahme eines Nächstnachbarabstandes von 2.80Å erhält man aus den Angaben von KASHIHARA und HARADA in [72] den Parameter d_1 mit 2.71Å deutlich kleiner. Der Vergleich mit einer Reihe theoretischer Ergebnisse zeigt eine weitgehende Übereinstimmung aller Arbeiten in bezug auf das Rumpling in der ersten Lage, wobei die Rechnungen von DE WETTE et al. [13] mit zwei unterschiedlichen Parametersätzen zu etwas kleineren Werten gelangen. Experimentell gibt es keine Hinweise auf signifikante Abweichungen von der Bulk-Geometrie der tieferen Lagen. Daher kann nicht entschieden werden, ob das Rumpling in tieferen Lagen mit einem alternierenden Charakter abklingt, wie es die Schalenmodellrechnungen vorhersagen, oder ob, wie GEUDTNER [22] mit der SINDO1-Methode fand, die Strukturparameter nichtalternierend in die Bulkgeometrie übergehen.

Arbeit	$\Delta 1$	$\Delta 2$	$\Delta 3$	$d1$	$d2$	$d3$
<i>Experiment</i>						
Diese Arbeit	0.07(3)	-0.01(4)	0.00(3)	2.76(2)	2.80(3)	2.81(5)
ROBERTS [10]	0.06	0.01..0.02 ^a	-	2.79	2.78..2.84 ^a	-
KASHIHARA [72]	-	-	-	2.71	-	-
<i>Theorie</i>						
BENSON [12] ^b	0.09	-0.05	0.02	2.72	2.84	2.78
DE WETTE [13] ^c	0.05	-0.02	0.01	2.80	2.83	2.82
DE WETTE [13] ^d	0.04	-0.02	0.01	2.78	2.80	2.80
YANAGIHARA [74] ^e	0.07	-	-	2.72	-	-
GEUDTNER [22] ^f	0.08	0.05	0.02	2.81	2.82	2.86

Tab. 4.6: Vergleich der Ergebnisse für NaCl(100) mit Resultaten von Theorie und Experiment - Werte in Klammern geben die jeweiligen Meßunsicherheiten an, alle Angaben in Å. ^a Die Werte variieren für Pd(100)-NaCl, Pt(111)-NaCl und der Kombination dieser Datensätze - Bulk-Gitterkonstante 2.82Å. ^b Bulk-Gitterkonstante 2.794Å. ^c Bulk-Gitterkonstante 2.820Å. ^d Bulk-Gitterkonstante 2.80Å. ^e Bulk-Gitterkonstante 2.789Å. ^f Bulk-Gitterkonstante 2.823Å.

4.2.3 Kaliumchlorid

Mit den in Abbildung 4.5 vorgestellten experimentellen $I(V)$ -Kurven wurde analog zu Natriumchlorid verfahren, wobei die Muffin-Tin-Radien der Elemente wegen des erheblichen Rechenaufwandes nur im Bereich der Atomradien von $r_K = 4.1 a_0$ und $r_{Cl} = 1.6 a_0$ in Verbindung mit einem Austauschfaktor von $\alpha_{HF} = 0.722$ variiert wurden. Damit wird das LEED-Experiment unmittelbar sehr gut beschreiben, was sich in einem Pendry-R-Faktor von 0.13 niederschlägt. Die sich ergebenden Strukturparameter sind in Tabelle 4.7 aufgeführt ("Fit 1"). Eine weitere Rechnung mit dieser Struktur als neuer Referenz führte nur noch zu einer geringfügigen Verbesserung des R-Faktors und kaum modifizierten Strukturparametern ("Fit 2" in Tabelle 4.7). Obwohl Messungen der Oberflächen-Debyetemperatur für KCl(100) durchgeführt wurden, wurde hier VAN HOVE folgend [87] der Bulkwert der Debyetemperatur für KCl verwendet, der nach ASHCROFT und MERMIN 231 K beträgt [81]. Wie schon für NaCl(100) wurde gefunden, daß ein Imaginärteil des Inneren Potentials von $V_i = -3$ eV die $I(V)$ -Kurven des Experiments sichtlich besser zu beschreiben vermag, als der typische Wert von -5 eV. Ferner wurden alle Rechnungen mit einer Gitterkonstanten von 6.28 \AA durchgeführt. Die Wahl kleinerer Gitterkonstanten, die nach TRAEGER [23] durchaus vertretbar wären, führt bei ebenfalls sehr guter Übereinstimmung zu nahezu identischen Ergebnissen. Die Durchführung eines zweiten Fits mit dem Ergebnis des ersten Fits als Ausgangspunkt führt dann jedoch zu Lagenabständen, die um 0.01 \AA bis 0.02 \AA vergrößert sind. Die zu den ermittelten optimalen Strukturparametern gehörenden $I(V)$ -Kurven sind in Abbildung 4.18 zusammen mit den experimentellen dargestellt. Ausgesprochen gut werden die (11)- und (20)-Reflexe simuliert mit R-Faktoren besser als 0.1. Trotz des etwas schlechteren R-Faktors von 0.26 wird die $I(V)$ -Kurve der (10)-Reflexe mit ihrem stark strukturierten Verlauf im Rahmen des Modells von der Theorie gut bestätigt.

Die sich für die optimalen Muffin-Tin-Radien ergebenden Sätze von Streuphasen bis zu $L_{MAX} = 8$ zeigt Abbildung 4.17. Der Vergleich mit den Chlor-Streuphasen für NaCl (siehe Abbildung 4.14 auf Seite 56) zeigt, daß für beide Substrate die Streuphasen des Halogens fast den gleichen Verlauf nehmen, was nicht überraschend ist, da in beiden Fällen ähnliche Muffin-Tin-Radien für das Element Chlor gewählt wurden und kein großer Überlapp der Elektronendichte im Bulk vorliegt, der die Streuphasen substratspezifisch modifizieren könnte.

Um Aussagen über die Meßunsicherheiten machen zu können, wurde analog zur Vorgehensweise bei NaCl(100) das Verhalten des R-Faktors bei Änderung der Strukturparameter in der Umgebung des gefundenen Minimums untersucht. Die

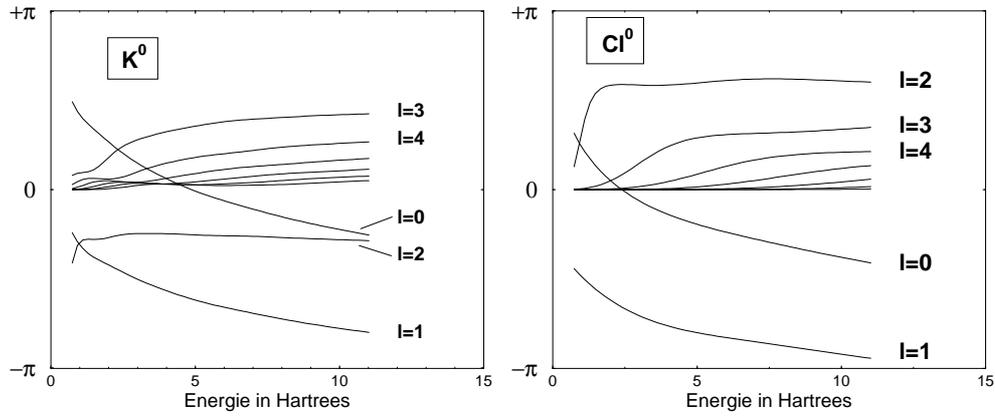


Abb. 4.17: Atomare Streuphasen von Kalium und Chlor für Muffin-Tin-Radien von $4.1 a_0$ bzw. $1.6 a_0$ bis zu Drehimpulsen von $LMAX=8$

	Lage	x_K in Å	x_{Cl} in Å	Δ in Å	d in Å
Fit 1					
	1	-9.4030	-9.4602	0.0286	3.1394
	2	-6.3035	-6.2810	-0.0113	3.1503
	3	-3.1360	-3.1479	-0.0060	3.1420
	V_{0r} in eV	-5.0416			
Fit 2					
	1	-9.4055	-9.4622	0.0284	3.1403
	2	-6.3040	-6.2831	-0.0105	3.1526
	3	-3.1334	-3.1485	-0.0075	3.1410
	V_{0r} in eV	-4.9004			

Tab. 4.7: Ergebnisse der ATLEED-Analyse der $KCl(100)$ -Oberfläche mit der unrelaxierten Struktur (Fit 1) bzw. dem Ergebnis von Fit 1 (Fit 2) als Startpunkt der Anpassung. Der Pendry R-Faktor beträgt 0.1332 für Fit 1 und 0.1298 für Fit 2.

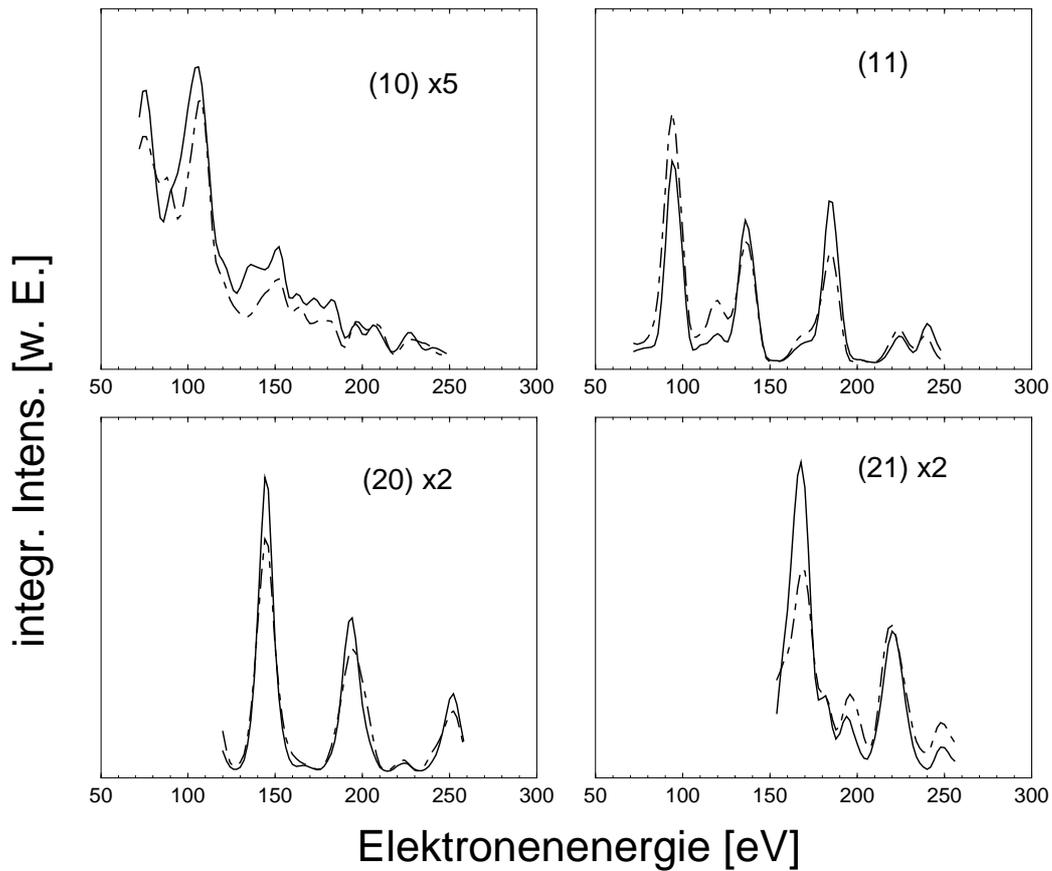


Abb. 4.18: Ergebnisse der ATLEED-Analyse für $KCl(100)$. Die theoretischen $I(V)$ -Kurven sind gestrichelt, die zweifach geglätteten experimentellen durchgezogen dargestellt. Die R -Faktoren für die einzelnen Reflexe sind im einzelnen: (10) 0.2559, (11) 0.0651, (20) 0.0435, (21) 0.1390

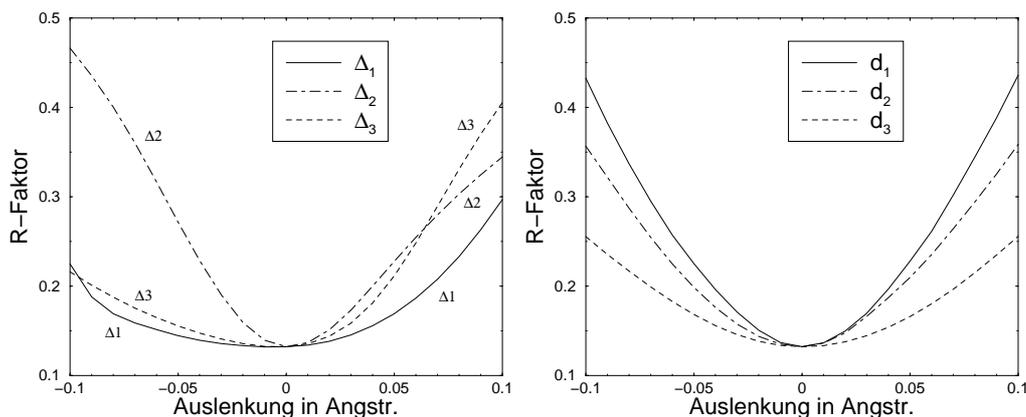


Abb. 4.19: Abhängigkeit des R-Faktors von der Auslenkung der Strukturparameter aus der optimierten Geometrie.

Ergebnisse sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Es fällt auf, daß das Minimum in Richtung des Strukturparameters Δ_1 ausgesprochen flach verläuft, was bedeutet, daß der Wert für das Rumpling der ersten Lage relativ unsicher bestimmt wird. Möglicherweise ist die Ursache für diesen Sachverhalt darin zu suchen, daß Kaliumkationen und Chloranionen die Elektronenkonfiguration des Edelgases Argon besitzen und mit der gleichen Anzahl an Elektronen auch vergleichbare Elektronenstreuer darstellen, weshalb das LEED-Experiment in diesem Fall auf den Betrag des Rumplings weniger empfindlich ist. Andererseits wäre es denkbar, daß die gegenüber dem Volumenwert erhöhten mittleren Schwingungsamplitudenquadrate der obersten Lage (siehe Gleichung 3.26) zu der schlechteren Bestimmung des Rumplings in der obersten Lage führen. Mit Hilfe der von PENDRY angegebenen Gleichung 4.7 können die Fehler der I(V)-Analyse unter Berücksichtigung des gesamten Energieintervalls von 608 eV, für das experimentelle Daten vorliegen, abgeschätzt werden. In Tabelle 4.8 findet sich u. a. die in dieser Arbeit ermittelte Oberflächenstruktur von Kaliumchlorid wieder.

Diskussion

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, in der Relaxation und Rumpling der KCl(100)-Oberfläche erstmals experimentell untersucht wurden, sind in Tabelle 4.8 den Ergebnissen von BENSON und CLAXTON [12] sowie DE WETTE, KRESS und SCHRÖDER [13] gegenübergestellt. Aus den Daten dieser Arbeit folgt für die KCl(100)-Oberfläche ein geringeres Rumpling der ersten Lage als für NaCl. Es kann nicht signifikant auf dessen Vorzeichen geschlossen werden, allerdings scheint es etwas wahrscheinlicher, daß auch an der KCl(100)-Oberfläche die Kationen

Arbeit	$\Delta 1$	$\Delta 2$	$\Delta 3$	$d1$	$d2$	$d3$
<i>Experiment</i>						
Diese Arbeit	0.03(5)	-0.01(2)	0.01(4)	3.14(3)	3.15(3)	3.14(4)
<i>Theorie</i>						
BENSON [12] ^a	0.03	-0.01	0.00	3.07	3.13	3.11
DE WETTE [13] ^b	-0.06	0.03	-0.01	3.10	3.13	3.12

Tab. 4.8: Vergleich der experimentellen Ergebnisse für KCl(100) mit Resultaten des Schalenmodells. Werte in Klammern geben die jeweiligen Meßunsicherheiten an, alle Angaben in Å. ^a Bulk-Gitterkonstante 3.114Å; ^b Bulk-Gitterkonstante 3.126Å.

einwärts-, die Anionen auswärtsrelaxiert sind. Aus den Daten folgt damit eine maximale Korrugationsamplitude von 0.54(10) Å, wenn man wiederum die Werte aus [81] für die Ionenradien von Kalium und Chlor zugrundelegt. Der Vergleich mit den Resultaten der Modellrechnungen zeigt, daß die experimentell ermittelte Struktur der KCl-Oberfläche die Ergebnisse von BENSON und CLAXTON stützt und die sich bei DE WETTE et al. ergebende Auswärtsrelaxation des Kations, wie in [13] vermutet, durch das Modell bedingt ist.

4.2.4 Kaliumbromid

Aufgrund des großen untersuchten Energiebereiches und der Tatsache, daß Brom mit Ordnungszahl 35 ein starker Elektronenstreuer ist, wurden den I(V)-Analysen an KBr(100) Streuphasen mit LMAX= 9 zugrundegelegt. Die Wahl von Muffin-Tin-Radien mit 4.4 Bohrradien für Kalium und 1.8 Bohrradien für Brom zeigte in den ersten Testrechnungen die beste Übereinstimmung mit dem Experiment; ihre Summe ist nahezu identisch mit dem Nächstnachbarabstand des KBr von 3.295 Å [84]. Für die Debyetemperatur wurde der Bulkwert von 173 K verwandt, wobei die Testrechnungen zeigten, daß Verstärkungsfaktoren von 1.4 für Kalium sowie 2.0 (jeweils senkrecht und parallel) für Brom zu etwas besseren Pendry-R-Faktoren führten als die generelle Verwendung der üblichen Verstärkungsfaktoren von 1.4 [63] für beide Elemente. Da der Pendry-R-Faktor die Übereinstimmung kleiner wie intensiver Peaks gleichermaßen bewertet, bestand im Falle des KBr die Gefahr, daß das Ergebnis der Struktursuche von zufälligen Intensitätsschwan-

	Lage	x_K in Å	x_{Br} in Å	Δ in Å	d in Å
Fit 1					
	1	-9.8442	-9.8895	0.0227	3.2816
	2	-6.5910	-6.5796	-0.0057	3.2843
	3	-3.3032	-3.2988	-0.0022	3.3010
	V_{0r} in eV	-2.592			
	R_P :	0.1636			
Fit 2					
	1	-9.8501	-9.8881	0.0190	3.2768
	2	-6.5929	-6.5918	-0.0006	3.2930
	3	-3.2944	-3.3044	-0.0050	3.2994
	V_{0r} in eV	-2.280			
	R_P :	0.1093			

Tab. 4.9: ATLEED-Analyse der $KBr(100)$ -Einkristalloberfläche.

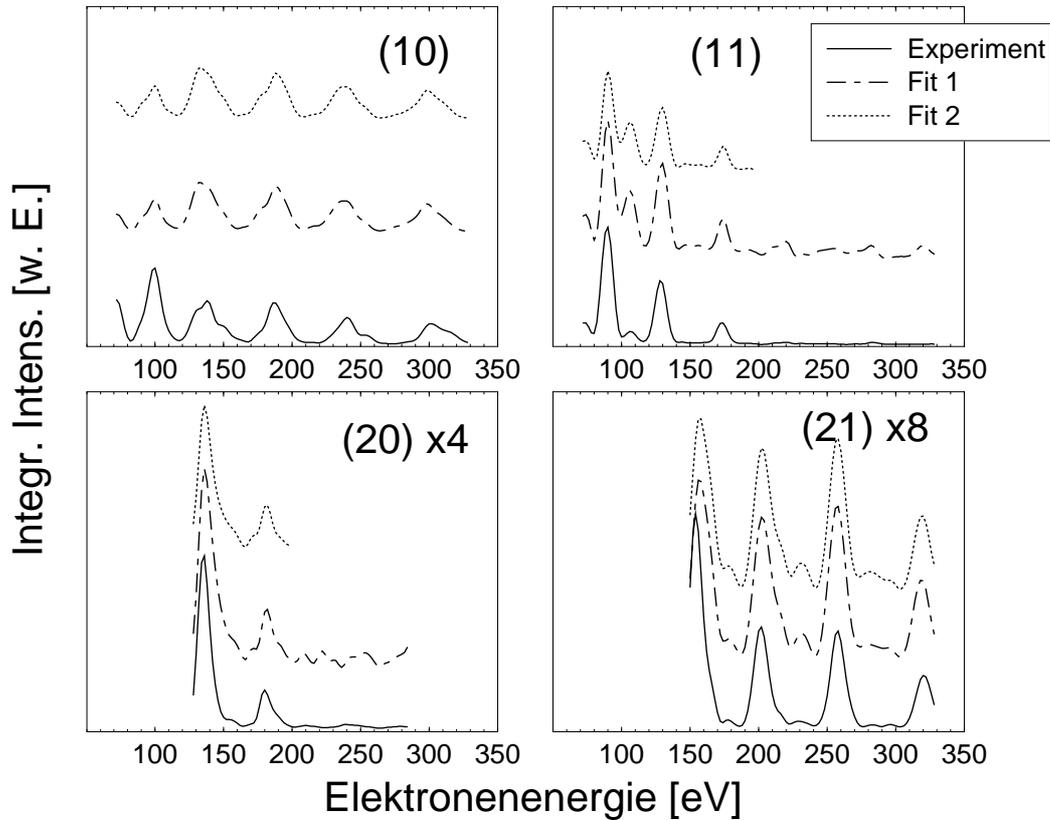


Abb. 4.20: Links: Experimentelle und angepaßte theoretische $I(V)$ -Kurven für $KBr(100)$. Die R -Faktoren für die einzelnen Reflexe betragen für Fit 1 (10) 0.1391, (11) 0.1889, (20) 0.2936, (21) 0.1024 und für Fit 2 (10) 0.1290, (11) 0.1262, (20) 0.1184, (21) 0.1145.

kungen in den experimentellen Daten der (11)- und (20)-Reflexe für Energien größer als 200 eV, bei denen die Intensität dieser Reflexe sehr gering ist, fehlgeleitet wird (siehe Abbildung 4.8). Zur Kontrolle wurden die Rechnungen mit einem zweiten Datensatz wiederholt, in dem für die genannten Reflexe nur experimentelle Intensitäten bis einschließlich 200 eV berücksichtigt wurden.

In Tabelle 4.9 sind die Ergebnisse zweier Anpassungen unter Verwendung des vollen Satzes experimenteller Daten (Fit 1) und des reduzierten Datensatzes (Fit 2) dargestellt. Die Strukturen stimmen in beiden Anpassungen bei etwas unterschiedlichen R -Faktoren von 0.16 bzw. 0.11 nahezu miteinander überein und zeigen, daß die Miteinbeziehung der Intensitäten der (11)- und (20)-Reflexe für Energien über 200 eV nicht kritisch ist. Mit Werten zwischen -2 und -3 eV fällt der Realteil des Inneren Potentials betragsmäßig sehr klein aus. In Abbildung 4.20 sind die geglätteten experimentellen und theoretischen $I(V)$ -Kurven für Fit 1 und Fit 2 dargestellt. In Fit 1 wird der Intensitätsverlauf des (20)-Reflexes mit

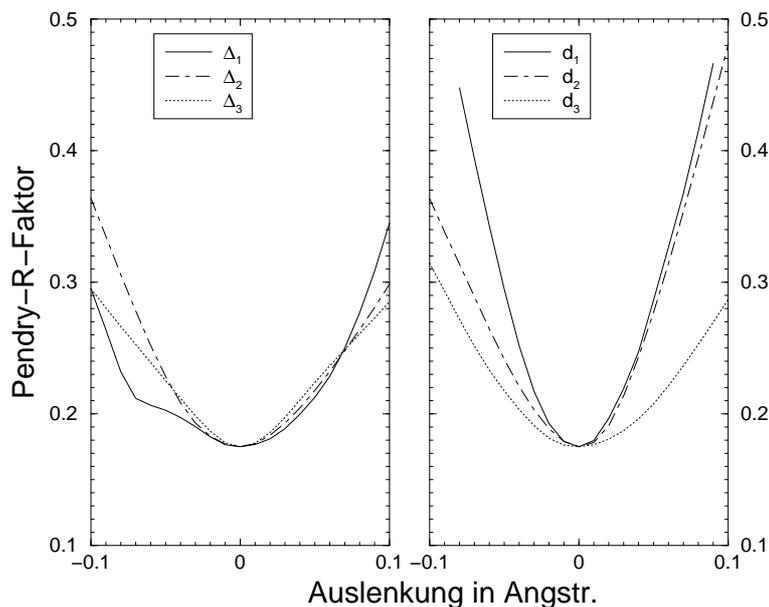


Abb. 4.21: Abhängigkeit des Pendry-R-Faktors von den Strukturparametern Δ_i und d_i bei Auslenkungen aus dem gefundenen Minimum von Fit 1.

einem R-Faktor von $R_P = 0.29$ am schlechtesten beschrieben, für Fit 2 ergibt sich durchweg eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen $I(V)$ -Kurven.

In Abbildung 4.21 ist die Abhängigkeit des Pendry-R-Faktors bei Auslenkungen der einzelnen Strukturparameter aus dem Minimum von Fit 1 mit dem vollen Satz experimenteller Daten dargestellt. Für den Rumpling-Parameter der ersten Lage besitzt das Minimum wie schon im Falle von $\text{KCl}(100)$ die geringste Krümmung und ist damit am unzuverlässigsten bestimmt. Bei einer neuen Rechnung mit einem umgekehrten Rumpling von $\Delta_1 = -0.1 \text{ \AA}$ als Startwert wurde allerdings im wesentlichen wieder die in Tabelle 4.9 beschriebene Struktur mit positivem Rumpling in der ersten Lage von $\Delta_1 = 0.02 \text{ \AA}$ gefunden, wobei sich bei einem R-Faktor von 0.1731 der Lagenabstand d_1 auf 3.29 \AA vergrößerte und sich die Positionen der Ionen in allen anderen Lagen um weniger als 0.01 \AA von der Bulkstruktur unterschieden. Da die Auslenkungen der Ionen für beide Anpassungen sehr gering waren, wurde auf die Durchführung neuer Rechnungen mit den Ergebnissen von Fit 1 oder Fit 2 verzichtet. In Tabelle 4.10 ist das Ergebnis der ATLEED-Analyse für $\text{KBr}(100)$ mit den nach Gleichung 4.7 mit einem ΔE von 860eV für die Strukturparameter berechneten Fehlern aufgeführt. Aus der $I(V)$ -Analyse an einer $\text{KBr}(100)$ -Einkristallspaltfläche kann danach im Rah-

Lage	Δ in \AA	d in \AA
1	0.02(5)	3.28(2)
2	-0.01(4)	3.28(3)
3	-0.00(4)	3.30(4)
V_{0r} in eV	-2.6(5)	

Tab. 4.10: Ergebnisse der ATLEED-Analyse an $KBr(100)$. Werte in Klammern geben die jeweiligen Meßunsicherheiten an.

men der Meßgenauigkeit nicht auf eine von der Volumenstruktur abweichende Oberflächengeometrie geschlossen werden.

Diskussion

In Tabelle 4.11 ist das Ergebnis der vorliegenden Arbeit einigen theoretischen sowie anderen experimentellen Untersuchungen gegenübergestellt. Aus der Streuung von 3 keV He- bzw. Ne-Atomen an einer KBr-Stickstoffspaltfläche schlossen LOSCH und NIEHUS [71] auf ein mittleres Oberflächenrumpling von 0.1(1) \AA und einen um 0.4 \AA reduzierten Abstand zur zweiten Lage. KASHIHARA et al. [72] bestimmten aus Röntgenstreuexperimenten (Crystal Truncation Rod Scattering) eine Kontraktion des obersten Lagenabstandes um 5.9% oder etwa 0.2 \AA , wobei die oberste Lage sogar nur zu 40% mit Ionen belegt sein soll. Um zu überprüfen, ob Relaxationen diesen Ausmaßes mit den experimentellen $I(V)$ -Daten in Einklang zu bringen sind, wurde die von LOSCH und NIEHUS angegebene Struktur als Referenzstruktur gewählt und von dort eine Struktursuche gestartet. Dabei ergab sich im wesentlichen eine weitere Einwärtsbewegung des obersten Kations um ca. 0.05 \AA . Der schlechte R-Faktor von 0.51 zeigt allerdings, daß es sich hier um ein lokales, nicht das globale Minimum im Parameterraum handelt. Ausgehend von den Strukturangaben von KASHIHARA und HARADA [72] wurde auch hierfür eine Rechnung durchgeführt, die ebenfalls nur zu deutlich schlechteren R-Faktoren und unnatürlich großen Auslenkungen der Ionen auch in den tieferen Lagen in der Größenordnung von 0.05 bis 0.1 \AA führte. Somit stützt das im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte LEED-Experiment nicht die experimentellen Ergebnisse früherer Arbeiten.

Aus dem Rumplingparameter Δ_1 folgt im Zusammenhang mit den Ionenradien von 1.33 \AA bzw. 1.95 \AA für K^+ und Br^- [81] eine mittlere Korrugation der KBr-Oberfläche von 0.33(5) \AA . Der mit Heliumatomstrahlstreuung von CHERN et al. [83] bestimmte Wert von 0.15 \AA ist deutlich kleiner.

Arbeit	$\Delta 1$	$\Delta 2$	$\Delta 3$	$d1$	$d2$	$d3$
<i>Experiment</i>						
Diese Arbeit	0.02(5)	-0.01(4)	-0.00(4)	3.28(2)	3.28(3)	3.30(4)
LOSCH et al. [71]	0.1(1)	-	-	2.9	-	-
KASHIHARA et al. [72]	-	-	-	3.1	-	-
<i>Theorie</i>						
BENSON [12] ^a	0.05	-0.02	0.01	3.22	3.28	3.26
DE WETTE [13] ^b	-0.00	0.00	-0.00	3.26	3.28	3.27

Tab. 4.11: Vergleich der Ergebnisse für $KBr(100)$ mit Resultaten von Theorie und Experiment - Werte in Klammern geben die jeweiligen Meßunsicherheiten an, alle Angaben in Å; ^a Bulk-Gitterkonstante 3.268 Å; ^b Bulk-Gitterkonstante 3.274 Å.

Der Vergleich mit den Schalenmodell-Rechnungen von BENSON und CLAXTON [12] sowie DE WETTE, KRESS und SCHRÖDER [13] zeigt im Rahmen der Meßgenauigkeit gute Übereinstimmung mit beiden Arbeiten, wobei berücksichtigt werden muß, daß in diesen mit etwas kleineren Bulk-Gitterkonstanten gerechnet wurde.

4.2.5 Lithiumfluorid

Testrechnungen mit drei variablen Lagen führten bei sehr guten R-Faktoren für beide I(V)-Kurven sowohl in der ersten als auch in der zweiten Lage zu einem kleinen Rumpling von 0.01Å bis 0.02Å. Das Ion, das mit 0.04Å die größte Auslenkung aus der Bulkposition zeigte, war das Kation in der zweiten Lage. Da aufgrund der experimentellen Befunde für NaCl und KCl davon ausgegangen werden kann, daß die für LiF zu erwartende Relaxation ebenfalls nach der zweiten Lage mit LEED nicht mehr nachweisbar sein sollte, wurde aufgrund des beschränkten Datenumfangs die Anpassung auf die Ionen der obersten Lage beschränkt. Gründe für die vermutlich schlechte Anpassung des Kations der zweiten Lage können z. B. sein, daß Lithium mit nur drei Elektronen ein sehr schwacher Elektronenstreuer ist und nach Gleichung 3.25 seine Nullpunktsschwingungsamplitude aufgrund des Massenverhältnisses zwischen Lithium und Fluor von 7:19 um ca. 65% größer ist.

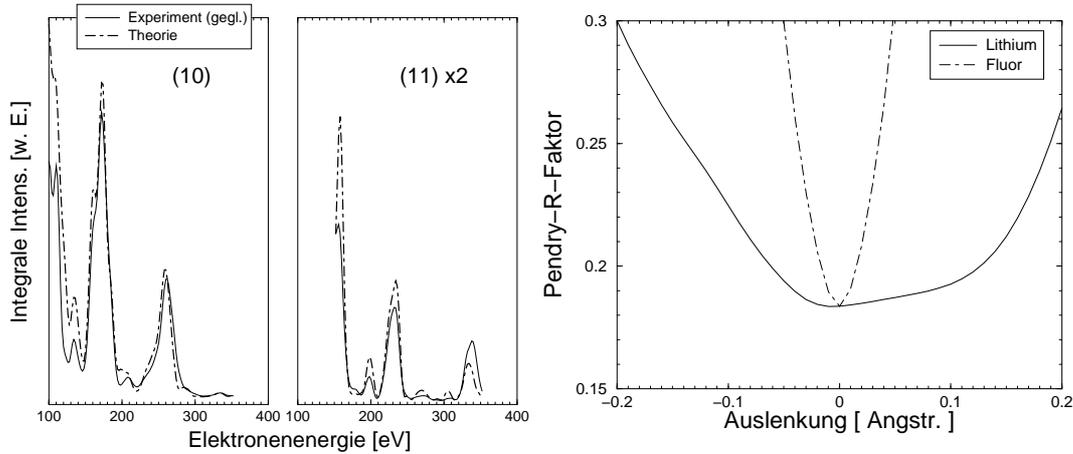


Abb. 4.22: Links: Experimentelle und angepasste theoretische $I(V)$ -Kurven für $\text{LiF}(100)$. Die R-Faktoren betragen in einzelnen: (10) 0.1201, (11) 0.2524. Rechts: R-Faktor in Abhängigkeit von der Auslenkung der Ionen der obersten Lage aus dem lokalisierten Minimum.

Wie weiter unten gezeigt wird, ist der R-Faktor für Auslenkungen des Lithium-Ions der ersten Lage deutlich weniger empfindlich als für die des Fluor-Anions. In Abbildung 4.22 sind links sowohl experimentelle als auch angepasste theoretische $I(V)$ -Kurven für die Oberflächengeometrie dargestellt, die sich bei Verwendung einer Bulk-Gitterkonstanten von 4.020 \AA , einem komplexen Inneren Potential von -3 eV und der Verwendung von Streuphasen neutraler Atome mit Muffin-Tin-Radien von $2.36 a_0$ für Lithium und $1.32 a_0$ für Fluor ergibt. Diese Werte entsprechen den Atomradien der beiden zugehörigen neutralen Atome [85]. Thermische Effekte wurden durch den Volumenwert der Debye-Temperatur von LiF von 730 K [81] in Zusammenhang mit einem Verstärkungsfaktor von 1.4 für die Schwingungen der Atome senkrecht und parallel zur Oberfläche berücksichtigt. In die Rechnungen gingen Streuphasen mit Drehimpulsen bis zu $\text{LMAX}=6$ ein. Mit den genannten Parametern konnten die experimentellen $I(V)$ -Kurven auf Anhieb gut reproduziert werden; es ergab sich ein Pendry-R-Faktor von 0.18. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 4.12 dargestellt. Es treten offenbar nur sehr geringe Abweichungen von der Bulk-Struktur auf. In Abbildung 4.22 ist rechts die Abhängigkeit des Pendry-R-Faktors von der Auslenkung der beiden Streuer dargestellt. Man erkennt deutlich, daß der R-Faktor für Auslenkungen des Lithiumatoms um etwa 0.05 bis 0.1 \AA nicht empfindlich ist. Dagegen verläuft das Minimum für Auslenkungen des Fluor-Atoms derart steil, daß die Unsicherheit seiner Position nach Gleichung 4.7 trotz des geringen Datenumfangs von insgesamt 480 eV mit 0.03 \AA angegeben werden kann.

Lage	x_{Li} in Å	x_F in Å	Δ in Å	d in Å
1	-1.9955	-2.0321	0.0183	2.0138
<i>Inneres Potential:</i>				
V_{0r} in eV	-13.6407			

Tab. 4.12: Ergebnisse einer ATLEED-Analyse für $LiF(100)$ mit der unrelaxierten Oberfläche als Startpunkt der Anpassung; $\Delta = \frac{1}{2}(x_{Li} - x_F)$ ist das mittlere Rumpling, d ist der resultierende mittlere Abstand zur nächstgelegenen unteren Lage; der Pendry R-Faktor beträgt 0.1800.

Bei Rechnungen mit festgehaltenen Lithium-Ionen aber in den obersten drei Lagen variablen Fluorionen zeigten letztere das von den anderen Alkalihalogeniden bekannte Verhalten, d.h. die Auslenkung aus der Volumenstruktur wurde zunehmend kleiner und betrug in der dritten Lage nur noch 0.0020 \AA .

Diskussion

Aus dem LEED-I(V)-Experiment ergeben sich für die Positionen der Ionen der obersten Lage die in Tabelle 4.13 aufgeführten Werte. Aufgrund der großen Unsicherheit in der Bestimmung der Position des Lithiums in der obersten Lage ist das Rumpling und der Abstand zur nächsten Lage mit einem Fehler von $\pm 0.1 \text{ \AA}$ zu ungenau bestimmt, um Aussagen über die Oberflächenrelaxation des LiF zu machen. LARAMORE und SWITENDICK [6] schlossen aus dem Vergleich experimenteller I(V)-Kurven von MCRAE und CALDWELL [2] mit synthetischen I(V)-Kurven auf einen mittleren Abstand der obersten Lage zur zweiten Lage von 1.93 \AA und eine Einwärtsbewegung des Lithium-Ions um 0.25 \AA gegenüber dem Fluor-Ion. Damit ergibt sich aus den Angaben dieser Autoren die Position des Anions der obersten Lage zu -2.055 \AA über der zweiten Lage, wenn man davon ausgeht, daß letztere bereits die ideale Bulkstruktur besitzt. Dieser Wert ist konsistent mit dem hier ermittelten Wert von $-2.03(3) \text{ \AA}$ aus Tabelle 4.12, wengleich davon ausgegangen werden kann, daß die Position des Lithium-Ions aus den Daten in [6] sehr ungenau bestimmt ist.

Nach den Rechnungen von DE WETTE und KRESS [13] entspricht die LiF-Oberfläche weitgehend der Bulkstruktur, wobei das Kation einwärtsorientiert ist. BENSON und CLAXTON [12] erhalten mit 0.05 \AA ein etwas größeres mittleres Rumpling sowie deutlich alternierende Lagenabstände.

Arbeit	$\Delta 1$	$\Delta 2$	$\Delta 3$	$d1$	$d2$	$d3$
<i>Experiment</i>						
Diese Arbeit	0.02(10)	-	-	2.01(10)	-	-
LARAMORE et al. [6]	0.13	-	-	1.93	-	-
<i>Theorie</i>						
BENSON [12] ^a	0.05	-0.02	0.01	1.87	2.03	1.96
DE WETTE [13] ^b	0.03	-0.01	-0.00	2.00	2.02	2.01

Tab. 4.13: Vergleich der Ergebnisse für LiF(100) mit Resultaten von Theorie und Experiment. Werte in Klammern geben die jeweiligen Meßunsicherheiten an (alle Angaben in Å). ^a Bulk-Gitterkonstante 1.979Å; ^b Bulk-Gitterkonstante 2.013Å.

4.3 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden an Einkristallen experimentelle I(V)-Kurven der (100)-Oberflächen der reinen Alkalihalogenide NaCl, KCl, KBr und LiF bei Temperaturen um 20 K aus Beugungsbildern gewonnen, die bei senkrechtem Einfall (Fehler $< 1^\circ$) über einen weiten Energiebereich aufgenommen wurden, der durch Aufladungseffekte auf Energien oberhalb 60 eV beschränkt ist. Im Falle von Natriumchlorid können die I(V)-Daten mit Kurvenverläufen verglichen werden, die von ROBERTS et al. [10] an epitaktischen NaCl-Filmen erhalten wurden. Die generelle Übereinstimmung der Lage intensiver Peakmaxima und -minima berechtigt zu der Annahme, daß LEED-Reflexintensitäten von Isolatoreinkristallen im Rahmen einer I(V)-Analyse zur Strukturbestimmung der reinen Substrate und darüberhinaus auch von Adsorbaten verwandt werden können.

Für die Substrate NaCl, KCl und KBr wurde anhand von temperaturabhängigen Reflexintensitäten auf die Oberflächen-Debyetemperaturen geschlossen. Mit Werten um 145 K für KCl, 100 K für KBr sowie 174 K für NaCl ergaben sich dabei Werte, die mit anderen Resultaten aus Elektronenbeugung und Helium-Atomstrahlstreuung in guter Übereinstimmung stehen [23, 80, 4, 83, 15].

Zur Analyse der I(V)-Kurven durch Vergleich und Anpassung von Modellgeometrien, die aufgrund der beobachteten (1×1)-Struktur im Falle der reinen Alkalihalogenide lediglich vertikale Abweichungen von der Bulkgeometrie beinhalten können, wurde das Automated Tensor-LEED-Paket von BARBIERI und VAN HO-

VE [11] eingesetzt. Streuphasen neutraler Atome mit Muffin-Tin-Radien nahe den Atomradien erwiesen sich dabei als gut geeignet, die I(V)-Kurven der Ionenkristalle im Rahmen der Muffin-Tin-Näherung zu beschreiben.

Im Falle von NaCl(100) ergab sich in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von ROBERTS et al. [10] ein signifikantes Rumpling der Ionen in der obersten Lage von $0.07(3)\text{\AA}$, wobei die Kationen einwärts-, die Anionen um den gleichen Betrag auswärtsbewegt sind. Gleichzeitig ist der mittlere Abstand zu den Ionen der zweiten Lage mit $2.76(2)\text{\AA}$ gegenüber dem angenommenen Bulkwert von 2.80\AA leicht verkürzt. Obwohl die Positionen der Ionen in der zweiten und dritten Lage zur Anpassung freigegeben wurden, behielten diese im Rahmen der Fehlergrenzen bereits die Bulkgeometrie bei.

Im Falle der KCl(100)-Oberfläche liegt keine signifikant von der Bulkgeometrie abweichende Oberflächenstruktur vor. Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment wird für eine Struktur erhalten, in der die Kationen um nur $0.03(5)\text{\AA}$ einwärtsorientiert sind, während alle Lagenabstände den Bulkwert von 3.14\AA besitzen.

Ein ganz ähnliches Bild ergibt sich auch für die KBr(100)-Oberfläche, für die aus Röntgen-CTR-Streuung [72] sowie aus Atomstreuexperimenten [71] Lagenkontraktionen von 6 bzw. 12% des Bulk-Lagenabstandes abgeleitet worden waren. Die Ergebnisse der I(V)-Analyse legen dagegen nahe, daß die KBr(100)-Oberfläche im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der Volumenstruktur übereinstimmt. Ein geringfügiges Rumpling von $0.02(5)\text{\AA}$, das im wesentlichen durch die Einwärtsbewegung des Kations verursacht ist, ist nicht signifikant.

Im Falle des LiF(100) konnten im LEED-Experiment aufgrund der kleinen Gitterkonstante dieses Substrats nur I(V)-Kurven der (10)- und der (11)-Reflexe aufgenommen werden. Dies und die Tatsache, daß die leichten Lithiumionen in der I(V)-Analyse nur sehr ungenau lokalisiert werden, beschränkt die Aussagekraft der Strukturanalyse, die auf die erste Lage beschränkt wurde, in erheblichem Maße, obgleich eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen I(V)-Kurven erzielt werden konnte. Auch im Falle des LiF(100) stimmt die Oberflächenstruktur mit der Bulk-Geometrie fast überein.

Die experimentellen Befunde dieser Arbeit bestätigen damit generell die Schalenmodellrechnungen von BENSON und CLAXTON [12] und DE WETTE, KRESS und SCHRÖDER [13], wonach Alkalihalogenide nur geringfügige Relaxationen der Oberfläche zeigen. Das Auflösungsvermögen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten I(V)-Analysen reicht allerdings nicht aus, um entscheiden zu können, ob die von den genannten Autoren vorhergesagte Tendenz eines *alternierenden* Abklingens des Rumpplings mit zunehmender Tiefe bei Alkalihalogeniden tatsächlich vorliegt.

5 ATLEED-Analyse am System NaCl(100)/CO₂ p(2×1)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals versucht, die Beugung langsamer Elektronen zur Bestimmung der Absolutgeometrie des gut untersuchten Systems NaCl(100)/CO₂ p(2×1) einzusetzen. Verglichen mit dem reinen Substrat stellt die adsorbatbedeckte Oberfläche eine sehr viel empfindlichere und dynamischere Struktur dar, sodaß die Gewinnung von verwertbaren I(V)-Daten an Isolatorsubstraten eine anspruchsvolle Aufgabe ist. Der Energiebereich unterhalb von 60 eV, in dem auch Überstruktureffekte im allgemeinen eine große Intensität besitzen, ist hier aufgrund von Aufladungseffekten im Experiment nicht zugänglich und wertvolle Strukturinformation geht damit verloren. Gleichzeitig handelt es sich speziell im Fall von NaCl(100)/CO₂ p(2×1) bereits um ein verhältnismäßig kompliziertes System, in dem die Strukturanalyse – anders als im Fall der reinen Alkalihalogenidoberfläche – nun auch laterale Freiheitsgrade mit einbeziehen muß. In der Literatur ist mit MgO(100)/H₂O p(3×2) bisher nur ein System Isolator/Physisorbat von FERRY et al. [88] beschrieben worden, auf welches die I(V)-Analyse mit Erfolg angewandt wurde.

5.1 Stand der Forschung

Einen erschöpfenden Überblick über die Arbeiten zur Adsorption von Kohlendioxid auf NaCl(100) gibt HUSTEDT in [20]. An dieser Stelle werden nur Ergebnisse resümiert, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit von Interesse sind.

Beugungsexperimente an der Monolage CO₂ auf NaCl(100) wurden sowohl mit langsamen Elektronen als auch mit Heliumstreuung durchgeführt. SCHIMMELPFENNIG, FÖLSCH und HENZLER [14] wiesen mittels SPALEED an auf Germaniumsubstrat epitaktisch aufgewachsenen NaCl-Filmen die (2 × 1)-Symmetrie der gesättigten 2D-Phase des Kohlendioxids nach. WEISS [15] gelang der Nachweis dieser Struktur mit der gleichen Methode auch an Einkristallen. Parallele HAS-Studien zeigten ebenfalls die (2 × 1)-Symmetrie dieser Phase [16]. In allen Expe-

rimenten wurden Auslöschungen halbzahliger Reflexe entlang des [110]-Azimuts beobachtet, die mit dem Vorliegen einer Gleitspiegelebene entlang der langen Kante der Elementarzelle vereinbar sind.

Mit Infrarotspektroskopie wurde von HEIDBERG, KAMPSHOFF, KÜHNEMUTH und SCHÖNEKÄS [18] bei der Adsorption von Kohlendioxid natürlicher Isotopenzusammensetzung auf NaCl-Einkristallen im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 der Majorkomponente $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ein scharfes Bandendublett nachgewiesen, das als kollektive In-Phase- bzw. Außer-Phase-Schwingung zweier translatorisch inäquivalenter CO₂-Moleküle gedeutet werden kann. Gleichzeitig wurde im Bereich der Minorkomponente $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ nur eine Absorption beobachtet, was darauf hinweist, daß die beiden Moleküle in der Einheitszelle energetisch äquivalente Adsorptionsplätze besetzen. Dies ist konsistent mit der in den Beugungsexperimenten beobachteten Gleitspiegelsymmetrie. Aus dem Verhältnis der Absorptionen in den s- und p-polarisierten Spektren wurde ferner ein Neigungswinkel der zugehörigen Dipolmomente von 27° relativ zur Oberfläche abgeleitet, der in diesem Fall mit dem molekularen Neigungswinkel identisch ist. Aus Spektrensimulationen der Monolage im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung schloß KAMPSHOFF allerdings auf einen etwas größeren Neigungswinkel von 34° [47, 19]. BERG und EWING bestimmten in vergleichbaren Experimenten den Tiltwinkel der Moleküle dagegen flacher zu 22° und entwickelten basierend auf ihren Ergebnissen einen Strukturvorschlag, der eine *Fischgrätenstruktur* für die beiden Moleküle der Einheitszelle vorsieht.

Dieser Strukturvorschlag wird von einer Reihe von theoretischen Arbeiten gestützt. SCHÖNEKÄS [18, 89] erhielt mit Hilfe von Potentialrechnungen unter Anwendung unterschiedlicher Potentialansätze Neigungswinkel zwischen 26.2° und 37.7°. Das Kohlenstoffatom im Schwerpunkt des Moleküls fand er in einer Höhe zwischen 3.34 Å und 3.41 Å auf der Verbindungsachse zwischen zwei benachbarten Natrium- und Chloridionen, wobei das der Oberfläche in [001]-Richtung zugeneigte Sauerstoffatom in etwa über dem Natriumion sitzt, während der höhergelegene Sauerstoff sich über einem Chloridion befindet. Zu einer ähnlichen Struktur bei leicht unterschiedlichen Werten kamen PICAUD, HOANG und GIRARDET [21]. Sie erhielten einen Neigungswinkel der Moleküle von 17° und für die Höhe des Molekülschwerpunkts über der Substratoberfläche einen Wert von 3.17 Å. Mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen fanden HU, SABERI, JAKALIAN und JACK Neigungswinkel von 33°, machen in [90] jedoch keinerlei Angaben zum Abstand der adsorbierten Moleküle zur Oberfläche. GEUDTNER [22] führte semiempirische quantenchemische Untersuchungen mit Hilfe der SINDO1-Methode durch und erhielt für unterschiedliche Clustergrößen Neigungswinkel um 23° und eine optimale Höhe der Molekülschwerpunkte um 3.0 Å.

Isotopomer	ν_2 [cm ⁻¹]	ν_3 [cm ⁻¹]
¹² C ¹⁶ O ₂	667.38	2349.14
¹³ C ¹⁶ O ₂	648.52	2283.48
¹² C ¹⁶ O ¹⁸ O	662.38	2332.11

Tab. 5.1: Gasphasenabsorptionen infrarotaktiver Schwingungsmoden einiger Isotopomere des CO₂ nach [91].

5.2 Eigenschaften des Kohlendioxids

Kohlendioxid ist ein dreiatomiges, lineares, nichtpolares Molekül und gehört zur Punktgruppe D_{∞h}. Die spektroskopisch bestimmte C–O Bindungslänge beträgt 1.162 Å [91]. Infrarotspektroskopische Experimente fanden im Rahmen der vorliegenden Arbeit lediglich am System KCl/CO₂ statt. Die Gasphasenabsorptionen der infrarotaktiven, zweifach entarteten Biegeschwingung ν_2 sowie der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 einiger Isotopomere finden sich in Tabelle 5.1.

Festes Kohlendioxid besitzt eine kubische Struktur mit vier Molekülen je Einheitszelle, die der Raumpgruppe Pa3-T_h⁶ zuzuordnen ist [91]. Die Gitterkonstante beträgt bei 80 K 5.570 Å. Damit ist die Gitterfehlانpassung zum Substrat NaCl(100) kleiner als 1%.

Die Sublimationswärme des CO₂ beträgt bei der Schmelztemperatur von 195 K 25.2 kJ mol⁻¹, bei 80 K beträgt sie 27.2 kJ mol⁻¹. Der Dampfdruck von CO₂ kann im Bereich zwischen 195 K und 87K nach [92] gemäß der Gleichung

$$\log(p/\text{mbar}) = -\frac{1408}{T/\text{K}} + 9.005 + 0.87 \log(T/\text{K}) - 0.0039 (T/\text{K}) \quad (5.1)$$

berechnet werden.

5.3 Experimentelle I(V)-Kurven

Zur Präparation der Monolage wurde Kohlendioxid (Reinheit 4.5, Messer Griesheim) integral über den Gaseinlaß mit einem Partialdruck von 7×10^{-9} mbar auf eine NaCl-Einkristallspaltfläche adsorbiert¹. Die Temperatur der Probe betrug dabei 75 K. Gleichzeitig wurden minütlich Beugungsbilder bei einer Energie von 130 eV aufgenommen und die integrale Intensität des (10)-Reflexes bestimmt. Dabei betrug der Emissionsstrom des Filaments –0.050 mA, die Wehneltspannung

¹CO₂ besitzt eine um 40% größere Ionisierungswahrscheinlichkeit als Stickstoff. Alle Druckangaben sind diesbezüglich korrigiert.

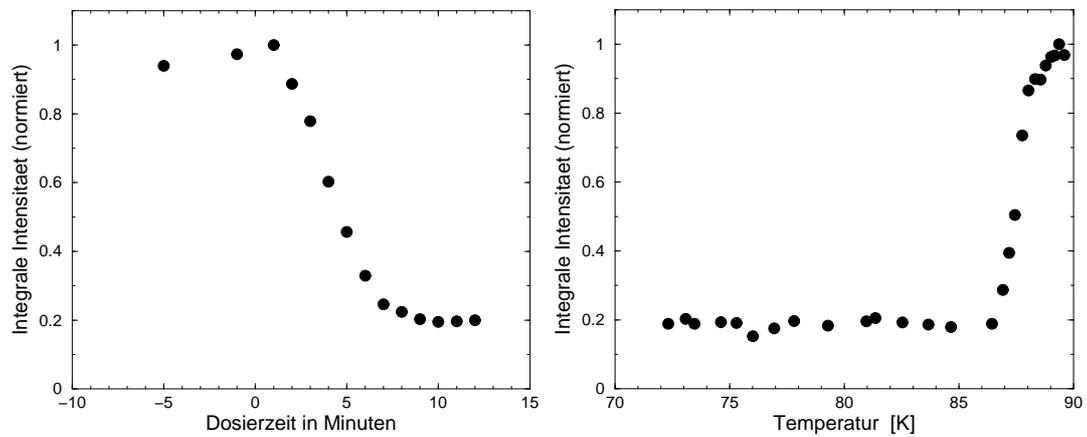


Abb. 5.1: Links: Adsorption von CO_2 auf $\text{NaCl}(100)$ bei 7×10^{-9} mbar und einer Temperatur von 75 K. Rechts: Isobare Desorption bei einem Druck von 7×10^{-9} mbar. Aufgetragen ist jeweils die normierte integrale Intensität des (10)-Reflexes bei einer Energie von 130 eV.

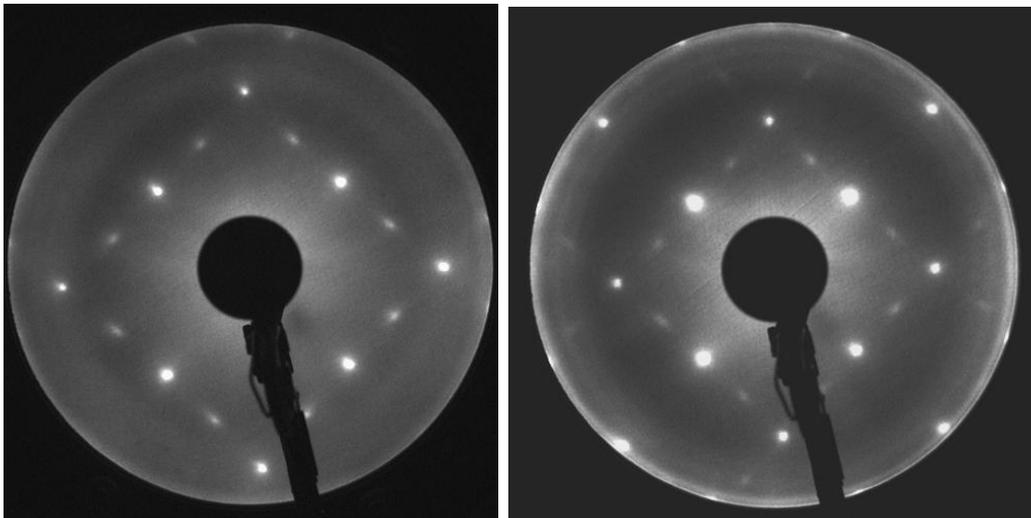


Abb. 5.2: Beugungsbilder der (2×1) -Phase CO_2 auf $\text{NaCl}(100)$ bei einer Energie von 94 eV (links) und bei 130 eV (rechts).

–57 V. Die resultierende Adsorptionskurve ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Im Anschluß daran wurde durch Erhöhung der MCP-Spannung von 900 auf 975 V der Intensitätsverlust infolge der Adsorption ausgeglichen und bei dem eingestellten CO_2 -Partialdruck und einer Temperatur von 70 K Beugungsbilder von 68 eV bis 272 eV mit einer Schrittweite von 2 eV aufgenommen. Sie zeigten die erwartete (2×1) -Überstruktur (siehe Abbildung 5.2). Aus ihnen wurden durch Mittelung der Reflexintensitäten symmetrieäquivalenter Beugungsreflexe $I(V)$ -Kurven für die (10) -, (11) -, (20) -, (21) -, $(1\frac{1}{2})$ - und $(1\frac{3}{2})$ -Reflexe gewonnen, die in Abbildung 5.3 dargestellt sind. Der Vergleich der Kurvenverläufe der Reflexe integraler Ordnung mit den in Abbildung 4.3 auf Seite 42 dargestellten $I(V)$ -Kurven der reinen Oberfläche zeigt deutliche Unterschiede bezüglich der Lage einiger Peaks. So ist auf der adsorbatbedeckten Oberfläche in den (10) -Reflexen ein Maximum bei 136 eV zu sehen, wogegen auf der reinen Oberfläche bereits um 130 eV ein Peak beobachtet wird. Ein solches Verhalten läßt sich nach PENDRY [45] damit erklären, daß das Maximum bei 130 bzw. 136 eV aus einem Konglomerat nicht aufgelöster Peaks besteht, deren Einzelintensitäten sich durch Mehrfachstreuungsprozesse zwischen den Reflexen am reinen und am adsorbatbedeckten Substrat etwas unterscheiden, was zu einer scheinbaren Verschiebung des Gesamtpeaks führt. Diese Interpretation wird dadurch gestützt, daß die nur auf der adsorbatbedeckten Oberfläche auftretenden $(1\frac{1}{2})$ - und $(1\frac{3}{2})$ -Reflexe jeweils ein Maximum zwischen 130 und 140 eV aufweisen und es liegt nahe, daß in diesem Energiebereich ein Intensitätstransfer zwischen den ganz- und den halbzahligen Reflexen infolge von Mehrfachstreuung stattfindet, da auch die $I(V)$ -Kurve des (11) -Reflexes bei diesen Energien gegenüber der der reinen Oberfläche deutlich modifiziert ist. Auf die gleiche Weise läßt sich die Modifikation der $I(V)$ -Kurve des (11) -Reflexes um 100 eV erklären, die mit dem Intensitätsmaximum des $(1\frac{1}{2})$ -Reflexes bei 98 eV zusammenfällt. Wie erwartet wurden bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls im gesamten untersuchten Energiebereich keine $(0\frac{1}{2})$ -Reflexe beobachtet, was das Vorliegen einer Gleitspiegelebene entlang der längeren Kante der (2×1) -Elementarzelle anzeigt.

In Abbildung 5.4 sind zwei Intensitätsverläufe entlang der $[011]$ -Richtung durch den $(\bar{1}\bar{1})$ -, den $(0\bar{1})$ - und den $(1\bar{1})$ -Reflex abgebildet, die vor und nach der Aufnahme der $I(V)$ -Kurven aufgenommen wurden. Auf halbzahligen Positionen erkennt man schwach die Reflexe $(\frac{1}{2}\bar{1})$ und $(-\frac{1}{2}\bar{1})$. Die Intensitäten im Profil des Beugungsbildes, das später aufgenommen wurde, sind um durchschnittlich 4% größer, was auf das Rauschen bzw. die Drift des Emissionsstromes zurückzuführen ist. Ansonsten sind die relativen Intensitäten sehr gut vergleichbar. Erhebliche Schädigungen des Adsorbats infolge der Elektronenbestrahlung sind daher aus den Beugungsbildern nicht ersichtlich.

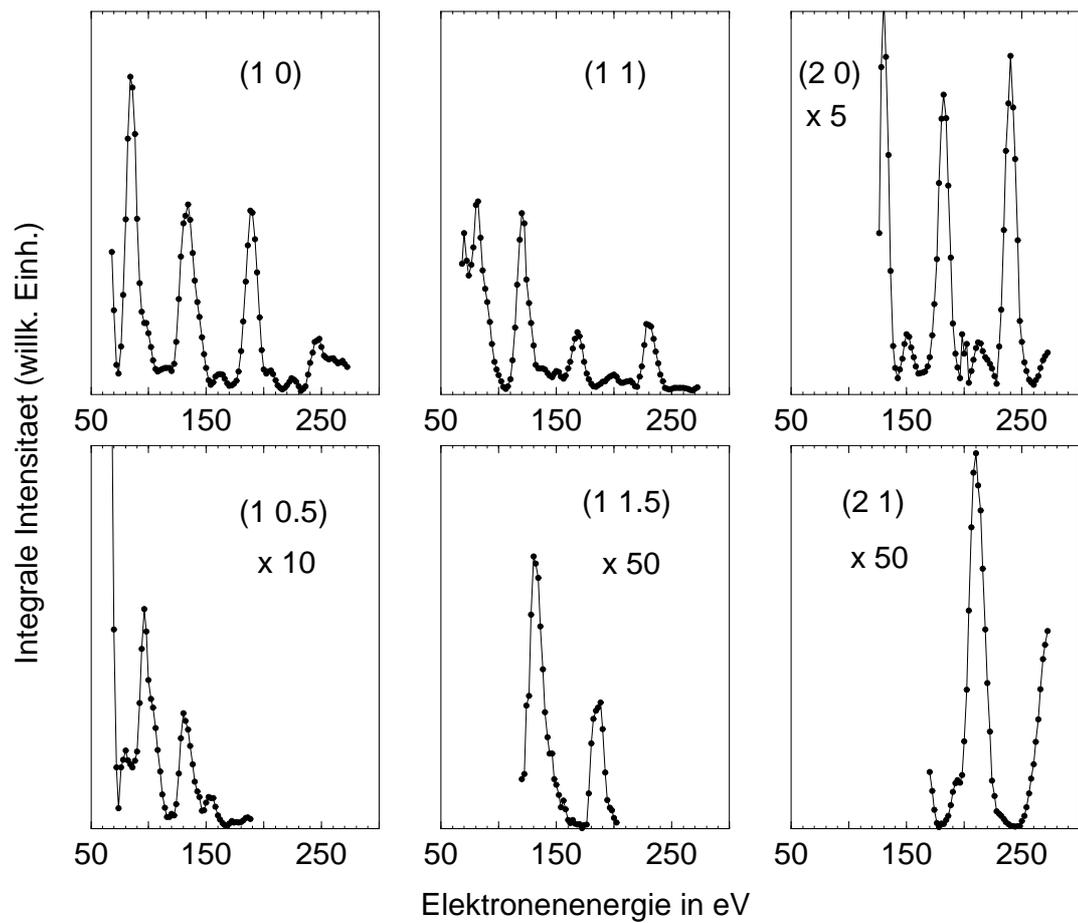


Abb. 5.3: $I(V)$ -Kurven für das System $\text{NaCl}(100)/\text{CO}_2$ $p(2 \times 1)$ bei senkrechtem Einfall. Temperatur: 70 K.

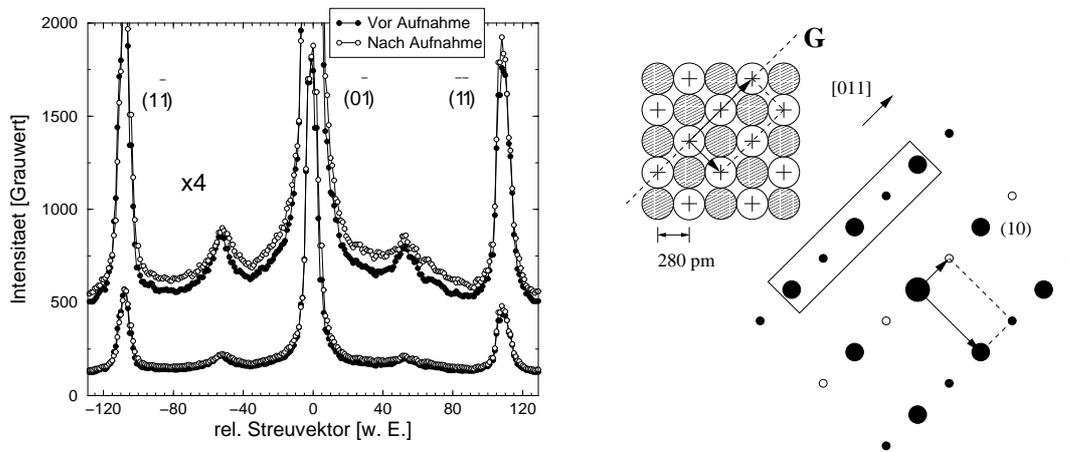


Abb. 5.4: Links: Geglättete Intensitätsprofile in $[011]$ -Richtung vor und nach der Aufnahme der $I(V)$ -Kurven, Energie 130 eV. Rechts: Schematisches Beugungsmuster einer Domäne. Reflexe, die aufgrund der Gleitspiegelsymmetrie ausgelöscht sind, sind weiß eingezeichnet. Entlang des Balkens verlaufen die links dargestellten Intensitätsprofile.

Im Anschluß an die energieabhängige Aufnahme von Beugungsbildern wurde bei dem eingestellten CO_2 -Partialdruck von 7×10^{-9} mbar durch vorsichtiges Erhöhen der Temperatur die isobare Desorption eingeleitet; dabei wurden weiterhin Beugungsbilder aufgenommen. In Abbildung 5.1 ist rechts die integrale Intensität des (10)-Reflexes als Funktion der Temperatur aufgetragen. Das Kohlendioxid desorbiert bei diesem Druck zwischen 87 K und 88 K von der Oberfläche, in sehr guter Übereinstimmung mit IR-spektroskopischen Ergebnissen von KÜHNEMUTH et al. [19]. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß das hier durchgeführte Experiment an einer Schicht durchgeführt wurde, die den publizierten vergleichbar war.

5.4 ATLEED-Analyse

5.4.1 Definition von Strukturparametern, Oberflächenmodell

Setzt man die Oberflächenbedeckung der (2×1) -Phase, wie in der Literatur allgemein akzeptiert, mit einem Molekül je Substrateinheit voraus, so besitzt diese Struktur 2 CO_2 Moleküle je Flächeneinheit, die aufgrund der Gleitspiegelebene längs der längeren Kante der Elementarzelle – und damit entlang der Verbindungslinie zweier benachbarter Natriumionen (siehe Abb. 5.4

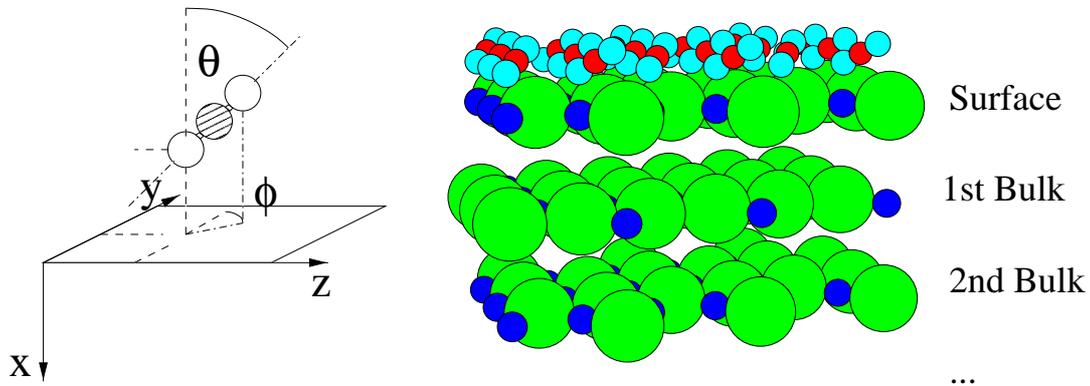


Abb. 5.5: Links: Zur Beschreibung der Orientierung eines CO₂-Moleküls im Raum. Rechts: Oberflächenmodell der ATLEED-Analyse.

rechts)– auf energetisch äquivalenten Adsorptionsplätzen sitzen müssen. Geeignete Strukturparameter, die die Lage eines der beiden Moleküle in der Einheitszelle beschreiben, legen somit auch die Lage des zweiten Moleküls über die Gleitspiegeloperation fest, die in dem hier vereinbarten Koordinatensystem folgendermaßen erklärt wird:

Sei \vec{x} ein beliebiger Punkt in der Elementarzelle mit den Koordinaten x , y und z , so führt die Gleitspiegeloperation \mathbf{G} diesen Punkt in den Punkt \vec{x}' über, gemäß

$$\mathbf{G} : \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z + d \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

Hier ist d der Abstand zweier benachbarter Natrium-Ionen, 3.96 \AA also. Infolge der Gleitspiegeloperation wird die Zahl der Strukturparameter von $2 \times 3 \times 3 = 18$ auf 9 reduziert. Ferner kann davon ausgegangen werden, daß das CO₂ bei der Physisorption keiner tiefgreifenden Änderung seiner Struktur unterworfen wird und als linear angenommen werden kann. Dies wird z. B. durch die Beobachtung zweier Knickschwingungen ν_2 gestützt, die nur bei einem linearen Molekül auftreten können [20]. Mit der C-O-Bindungslänge, die spektroskopisch zu $l = 1.162 \text{ \AA}$ bestimmt ist [91], läßt sich die Lage eines Moleküls daher bereits mit fünf Parametern beschreiben, den drei Koordinaten eines Atoms sowie einem Neigungswinkel θ und einem Azimutwinkel ϕ (siehe Abbildung 5.5 links). Aus rechentechnischen Gründen wurde abweichend zu früheren Arbeiten des Arbeitskreises Heidelberg der molekulare Neigungswinkel auf die Oberflächennormale bezogen, also die negative x-Achse. Der Azimutwinkel wird relativ zur y-Achse, also entlang der kurzen Kante der Elementarzelle angegeben. Das Atom, dessen kartesische Koordina-

ten als Strukturparameter dienen, ist das untere Sauerstoffatom. Damit legen die Strukturparameter x , y , z , θ und ϕ die Koordinaten der Atome in der Oberflächeneinheitszelle fest gemäß den Beziehungen

$$\begin{aligned} x_{O1} &= x & \tilde{x}_{O1} &= x \\ y_{O1} &= y & \tilde{y}_{O1} &= -y \\ z_{O1} &= z & \tilde{z}_{O1} &= z + d \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$\begin{aligned} x_C &= x - l \cos \theta & \tilde{x}_C &= x - l \cos \theta \\ y_C &= y + l \sin \theta \cos \phi & \tilde{y}_C &= -y - l \sin \theta \cos \phi \\ z_C &= z + l \sin \theta \sin \phi & \tilde{z}_C &= z + l \sin \theta \sin \phi + d \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$\begin{aligned} x_{O2} &= x - 2l \cos \theta & \tilde{x}_{O2} &= x - 2l \cos \theta \\ y_{O2} &= y + 2l \sin \theta \cos \phi & \tilde{y}_{O2} &= -y - 2l \sin \theta \cos \phi \\ z_{O2} &= z + 2l \sin \theta \sin \phi & \tilde{z}_{O2} &= z + 2l \sin \theta \sin \phi + d \end{aligned} \quad (5.5)$$

Den Rechnungen wurde das in Abbildung 5.5 rechts dargestellte Oberflächenmodell zugrundegelegt, das neben zwei “composite layers” mit (1×1) -Symmetrie zur Beschreibung des Bulks ein großes (2×1) -composite layer mit den beiden CO_2 -Molekülen und je zwei Natrium- und Chlor-Ionen beinhaltet, um Konvergenzschwierigkeiten der RFS-Methode auszuschließen. Die Substrationen wurden in den Fits nicht freigegeben und das Modell sah zunächst kein Rumpling vor. Für den Abstand der Substratlagen wurde ein Wert von 2.80 \AA angenommen, die Gittervektoren der Einheitszelle wurden in Einheiten von Å zu

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} 3.95980 \\ 0.00000 \end{pmatrix}; \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} 0.00000 \\ 7.91960 \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

festgelegt.

5.4.2 Fitalgorithmus für die Strukturparameter

Im SATLEED-Paket von BARBIERI und VAN HOVE ist die Gleitspiegelsymmetrie nur teilweise im zweiten Programmteil implementiert. Für die Berechnung der Referenzstruktur kann sie nicht verwendet werden. FERRY et al. [88] ignorierten daher im Falle des Systems $\text{MgO}(100)/\text{H}_2\text{O}$ $p(3 \times 2)$, welches auch Gleitspiegelsymmetrie besitzt, dieses Symmetrieelement völlig. Die Tatsache, daß die gefundenen optimalen Lösungen die Gleitspiegelsymmetrie nur wenig verletzen², werteten sie dabei als zusätzliches Indiz für die Brauchbarkeit ihrer Anpassungen. Aus folgenden Gründen wurde in dieser Arbeit dazu übergegangen, den Code des

²Für die in den Anpassungen freigegebenen Substrationen der Oberfläche geben die Autoren Abweichungen von 0.05 Å (vertikal) bzw. 0.1 Å (lateral) von der Gleitspiegelsymmetrie an.

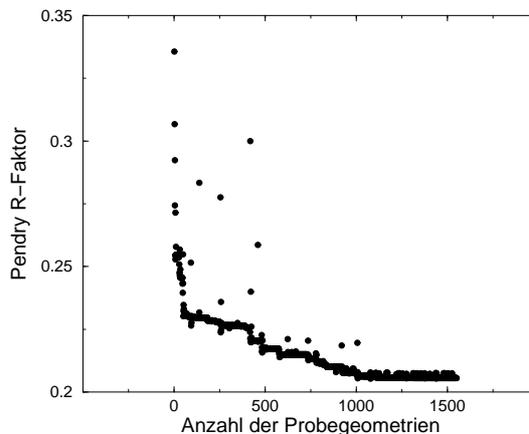


Abb. 5.6: *R-Faktoren einer Serie von gut 1500 Probestrukturen, die im Verlauf eines Fits der Strukturparameter nach der Direction-Set-Methode getestet wurden.*

zweiten Programmteils um Subroutinen zu erweitern, die speziell auf das System $\text{NaCl}(100)/\text{CO}_2$ $p(2\times 1)$ zugeschnitten sind:

1. Die Gleitspiegelebene ist neben der Translationssymmetrie das einzige Symmetrieelement dieser Phase. Aus den Vorschriften zur Codierung der Adsorbatsymmetrie in [63] geht nicht eindeutig hervor, wie in diesem Fall zu verfahren ist.
2. Selbst bei vollständiger Implementierung der Gleitspiegelsymmetrie würden inäquivalente Atome unabhängig voneinander angepaßt, was zur Folge hätte, daß im allgemeinen die Linearität der Moleküle bei der Anpassung nicht erhalten bliebe. Zwar sollte die optimale Struktur beim Vorliegen brauchbarer experimenteller $I(V)$ -Kurven tatsächlich auch nur geringe Abweichungen von der Linearität der Moleküle zeigen, doch ist die Gefahr bei der Anpassung von neun oder gar achtzehn anstelle der vorliegenden fünf Strukturparameter groß, daß sich der Fitalgorithmus in artifiziellen lokalen Minima verfängt, vor allem dann, wenn experimentelle Daten nur in beschränktem Umfang vorliegen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß im System $\text{MgO}(100)/\text{H}_2\text{O}$ $p(3\times 2)$ nur die Positionen von Sauerstoffatomen angepaßt werden müssen, da Wasserstoffatome vernachlässigbare Elektronenstreuer sind. Daher läßt in diesem Fall die ATLEED-Analyse die Geometrie des “Moleküls” unverändert.

Da nur wenig Zeit zum Testen neuer bzw. modifizierter Programmteile zur Verfügung stand, wurde eine Lösung angestrebt, die im wesentlichen den gesamten ATLEED-Code unangetastet läßt. Die drei zur Verfügung stehenden Fitstrategi-

en wurden dazu um eine Variante ergänzt, die nicht die Atompositionen, sondern direkt die Strukturparameter variiert, die mit den Atompositionen über die Gleichungen 5.3, 5.4 und 5.5 verknüpft sind. Damit wurde sichergestellt, daß die aufzusuchenden Strukturen mit minimalem R-Faktor die Gleitspiegelsymmetrie streng erfüllen und exakt lineare Moleküle beschreiben. Die Berechnung der R-Faktoren der Probegeometrien geschah nach wie vor mit den Subroutinen des Originalprogramms. Da in früheren Rechnungen bereits gute Erfahrungen mit der Direction-Set-Methode nach POWELL gemacht wurden, und der Algorithmus in [64] sehr gut dokumentiert ist, wurde dieses Verfahren implementiert, das ganz ohne die Berechnung von Ableitungen auskommt. Abbildung 5.6 zeigt die R-Faktoren aller insgesamt über 1500 Strukturen, die während einer typischen Anpassung getestet wurden. Die gelegentlichen *Ausreißer* erklären sich aus der Strategie der Direction-Set-Methode, die im wesentlichen aus einer Abfolge eindimensionaler Optimierungen besteht, in welchen ein Minimum systematisch eingegrenzt wird.

Die “Molecular-Atom-Methode” von PENDRY

An dieser Stelle sei auf die *Molecular-Atom-Methode* hingewiesen, die von ANDERSSON und PENDRY auf das System CO/Ni angewandt wurde [93] und aufgrund ihres Ansatzes, nicht Atome, sondern ganze Moleküle als Streuzentren für Elektronen zu betrachten, eine interessante Alternative zur ATLEED-Methode speziell für kleine physisorbierte Moleküle darstellt, wie sie auch in dieser Arbeit untersucht werden. Die Theorie zu dieser Methode ist in [93] dargestellt. Der Vorteil zur konventionellen I(V)-Analyse besteht hier in der Strategie, daß die Streumatrix eines Moleküls nur einmal berechnet werden muß und für verschiedene Adsorptionsgeometrien mit nur geringem Aufwand mittels Drehoperationen transformiert wird, um Eingang in die Berechnung von Reflexintensitäten etwa mit dem RFS-Verfahren zu finden. Voraussetzung ist dabei, daß das Molekül als starr angenommen werden kann, d. h. daß es seine innere Struktur bei der Adsorption beibehält. Anders als in der konventionellen I(V)-Analyse, in der thermische Effekte durch die unkorrelierte Bewegung *aller* Atome beschrieben werden, berücksichtigt die Molecular-Atom-Methode thermische Bewegungen der molekularen Streuzentren und nimmt daher die Bewegung der Atome innerhalb eines Moleküls als streng korreliert an. Da die externen Moden (frustrierte Translationen, frustrierte Rotationen) für physisorbierte Moleküle deutlich geringere Anregungsenergien besitzen als die internen Moden, sollten thermische Effekte im Rahmen dieses Modells auf eine realistischere Art und Weise Eingang

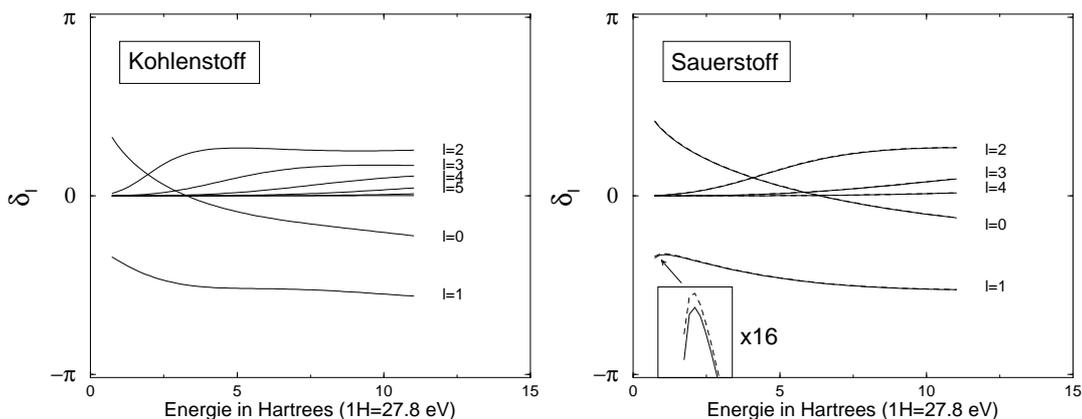


Abb. 5.7: Streuphasen von Kohlenstoff und Sauerstoff in der $p(2\times 1)$ -Phase OCO auf $\text{NaCl}(100)$. Muffin-Tin-Radien: $r_C = 1.3 a_0$, $r_O = 0.9 a_0$. Die Streuphasen der inäquivalenten Sauerstoffe unterscheiden sich nur geringfügig (siehe Text).

in die $I(V)$ -Analyse finden³. Eine automatisierte Implementation der von PEN-DRY beschriebenen Methode überwände daher das oben beschriebene Problem der Elimination redundanter Strukturparameter auf elegantere Weise als der im Rahmen dieser Arbeit verfolgte Ansatz und würde gleichzeitig thermische Effekte realistischer berücksichtigen.

5.4.3 Berechnung der Streuphasen des CO_2

Den Berechnungen der Streuphasen für die CO_2 -Moleküle wurden Muffin-Tin-Radien von $1.3 a_0$ für Kohlenstoffe und $0.9 a_0$ für Sauerstoffe zugrundegelegt ($1 a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$), deren Summe nahezu exakt mit der C-O Bindungslänge übereinstimmt. Für die Substrationen wurden die Muffin-Tin-Radien gewählt, die sich bei der Strukturanalyse der reinen NaCl -Oberfläche in Kapitel 4 als am besten geeignet herausgestellt hatten. Obwohl die Streuphasen von Atomen nicht empfindlich von ihrer chemischen Umgebung abhängen, wurde zur Berechnung eine (2×1) -Slab-Geometrie mit zwei CO_2 -Molekülen verwandt, die mit dem oberen composite layer der jeweils betrachteten Referenzstruktur identisch war. Ferner wurden die beiden Sauerstoffe eines CO_2 -Moleküls als nichtäquivalente Elektronenstreuer betrachtet, deren Streuphasen sich aufgrund der unterschiedlichen Position relativ zur Substratoberfläche allerdings nur typischerweise um 1% ihres Absolutwertes unterschieden. Erwartungsgemäß unterschieden sich die

³Die Dynamik der Monolage NaCl/CO_2 wurde von LANGE, SCHMICKER, TOENNIES, VOLL-MER und WEISS mit Heliumstreuung untersucht [16]. Aus Flugzeitmessungen finden sie die externen Moden zwischen 2 meV und 9 meV, verglichen hierzu liegt die energetisch niedrigste interne Mode ν_2 von Gasphasen- CO_2 bei ca. 83 meV.

	x [Å]	y [Å]	z [Å]	θ [°]	ϕ [°]	V_0 [eV]
Referenzstruktur	-2.4600	0.3000	0.0000	60.0	58.0	-9.0000
Min. mit Pendry-R-Fakt.	-2.4347	0.4357	-0.0621	62.0	64.6	-9.8407
Min. mit Zanazzi-Jona-R-Fakt.	-2.4325	0.4821	-0.0913	62.5	55.7	-8.6016
<i>R-Faktoren:</i>	R_P	R_{ZJ}				
Referenzstruktur	0.2576	0.1423				
Minimum	0.2336	0.1133				

Tab. 5.2: Strukturparameter des gefundenen R -Faktorminimums

Streuphasen äquivalenter Atome der beiden Moleküle in der Einheitszelle nicht, obgleich diese Forderung in die Rechnung nicht hineingesteckt wurde. Abbildung 5.7 zeigt Sätze von Streuphasen für Kohlendioxid, das 3.05 \AA über den Natriumionen mit einem Neigungswinkel von 30° adsorbiert ist. Für die Berechnung von Streuphasen in einer Slab-Geometrie muß die Muffin-Tin-Konstante des Substrats bekannt sein [94]. Für sie wurde der Wert von -0.9686280 Ry genommen, der sich bei der Streuphasen-Berechnung im Rahmen der ATLEED-Analyse von NaCl(100) ergeben hatte und betragsmäßig etwas höher liegt als der im Rahmen der I(V)-Analyse ermittelte Wert von $(-9.2 \dots -9.4) \text{ eV} \approx (-0.68 \dots -0.70) \text{ Ry}$.

5.4.4 Ergebnisse

Alle Rechnungen am System NaCl/CO₂ p(2×1) berücksichtigten Streuphasen bis LMAX=7. Für den Realteil des Inneren Potentials als einzigem nichtstrukturellen Parameter, der mit angepaßt wurde, wurde ein Startwert von -10 eV gewählt. Anders als in [88] berichtet war das Innere Potential in den Rechnungen mit unrelaxierter Substratstruktur nur geringen Änderungen in der Größenordnung von $\pm 1 \text{ eV}$ unterworfen. Der Imaginärteil des Inneren Potentials wurde wie schon in der I(V)-Analyse der reinen NaCl(100)-Oberfläche zu -3 eV festgelegt. Ebenso wurde für alle Spezies eine einheitliche Debyetemperatur von $\Theta_D = 300 \text{ K}$ gewählt. Erhöhte Schwingungsamplituden des Adsorbats wurden mit senkrechten und parallelen Verstärkungsfaktoren von 1.4 berücksichtigt und nicht weiter optimiert.

Zur Lokalisierung eines R-Faktor-Minimums orientierten sich die ATLEED-Rechnungen zunächst an den Ergebnissen der Potentialrechnungen von SCHÖNEKÄS und den Ergebnissen aus der IR-Spektroskopie. Es wurden verschiedene Referenzgeometrien mit einem Neigungswinkel von $\theta = 60^\circ$ gegen die Oberflächen-

normale und einer Höhe des unteren Sauerstoffatoms von $x = -2.60 \dots - 2.80 \text{ \AA}$ als Ausgangspunkt für eine Struktursuche gewählt. Dabei ergab sich eine bessere Übereinstimmung für betragsmäßig kleinere Adsorptionshöhen im Bereich von $-2.40 \dots - 2.50 \text{ \AA}$, während die angepaßten Neigungswinkel sich nur um wenige Winkelgrade vom Startwert unterschieden. Dagegen waren zu Beginn relative große Änderungen der lateralen Strukturparameter y , z und ϕ in der Größenordnung von bis zu 0.4 \AA bzw. 15° zu verzeichnen. In einer Anzahl von Struktur Anpassungen mit verschiedenen Referenzgeometrien stellte sich die zu dem Satz von Strukturparametern in Tabelle 5.2 gehörige Struktur mit einem Pendry-R-Faktor von 0.2336 als mutmaßliches globales Minimum heraus. Die Reproduzierbarkeit eines Minimums mit einem alternativen R-Faktor ist nach VAN HOVE et al. [9] ein Kriterium für die Zuverlässigkeit einer Struktursuche. Ist ein Minimum nicht auf reale Struktureigenschaften zurückzuführen, so tritt es häufig nur bei der Verwendung eines speziellen R-Faktors auf und eine Anpassung mit einem anderen R-Faktor führt dann zu gänzlich unterschiedlichen Ergebnissen. Daher wurde das lokalisierte Minimum als Ausgangspunkt einer weiteren Anpassung unter Verwendung des modifizierten Zanazzi-Jona-R-Faktors RMZJ [9] gewählt. Die Ergebnisse dieser zweiten Optimierung sind ebenfalls in Tabelle 5.2 eingetragen. Man erkennt, daß sich das Ergebnis dieses Fits für den Azimutwinkel mit $\phi = 55.7^\circ$ um knapp 9° von der Anpassung mit dem Pendry-R-Faktor unterscheidet, während die anderen Strukturparameter in beiden Anpassungen ähnliche Werte besitzen. Gründe für dieses Verhalten werden weiter unten ausführlich diskutiert.

Zur Berechnung von Contourplots, in denen die Abhängigkeit des R-Faktors von den Strukturparametern genauer untersucht werden soll, wurde der Tensor in einem weiteren Schritt für das Ergebnis der Anpassung mit Pendry-R-Faktor neu berechnet. In Abbildung 5.8 sind Contourplots dargestellt, die mit dieser neuen Referenzstruktur erhalten wurden. Die Kreuze in den Abbildungen markieren die Referenzgeometrie. Das Diagramm oben links stellt die Abhängigkeit des R-Faktors von den vertikalen Strukturparametern x und θ dar und zeigt das Minimum in unmittelbarer Nähe vom Ausgangspunkt der Suche bei $x = -2.44(5) \text{ \AA}$ und $\theta = 62(2)^\circ$. Die Fehler wurden mit Hilfe von Gleichung 4.7 auf Seite 58 bestimmt, indem Schnitte durch das Minimum in x -Richtung und in θ -Richtung unter Festhalten des jeweils anderen Parameters gelegt und aus ihnen die Krümmung der Kurve im Minimum bestimmt wurde. Die anderen drei Diagramme zeigen die Abhängigkeit des R-Faktors von den lateralen Strukturparametern y , z und dem Azimutwinkel ϕ . Aus den Höhenlinienbildern entnimmt man, daß R_P für Änderungen dieser Größen vergleichsweise unempfindlich ist. Mögliche Gründe hierfür werden unten diskutiert. Wieder liegt jedoch das Minimum in un-

	x [Å]	y [Å]	z [Å]	θ [°]	ϕ [°]	V_0 [eV]
R-Faktor-Minimum	-2.44(5)	0.40(17)	-0.08(25)	62(2)	62(8)	-9.8(10)

Tab. 5.3: Strukturparameter des in Abbildung 5.8 dargestellten R-Faktorminimums, das sich zu $R_P \approx 0.225$ ergibt.

mittelbarer Nähe der Referenzgeometrie. Zusammen mit den Werten für x und θ sind die Werte für die lateralen Strukturparameter in Tabelle 5.3 eingetragen. Zu ihnen gehört ein R-Faktor von $R_P = 0.2250$. Die nur unwesentliche Verbesserung von R_P und geringfügige Veränderung der Strukturparameter in Bezug auf die in Tabelle 5.2 gegebenen Werte zeigt, daß die ATLEED-Analyse offenbar zu einer stabilen Geometrie führt. Eine bildliche Darstellung der entsprechenden Adsorbatstruktur in Auf- und Seitenansicht wird in Abbildung 5.9 gegeben. In Abbildung 5.10 sind die I(V)-Kurven bei Anpassungen mit dem Pendry- und dem Zanazzi-Jona-R-Faktor zusammen mit den experimentellen I(V)-Daten dargestellt. Der Intensitätsverlauf des ($1 \frac{1}{2}$)-Reflexes wird mit $R_P \approx 0.4$ am schlechtesten bewertet, obgleich die Lage beider Maxima reproduziert wird.

Berücksichtigung der Substratrelaxation

Aufbauend auf die Ergebnisse der I(V)-Analyse an der reinen NaCl(100)-Oberfläche (siehe Kapitel 4) wurde in einem weiteren Schritt untersucht, inwieweit die Mitberücksichtigung der schwach ausgeprägten Substratrelaxation der ersten Lage Einfluß auf die fünf Strukturparameter nimmt, die die Lage der beiden inäquivalenten CO₂-Moleküle in der 2D-Einheitszelle beschreiben. Anders als in [88] beschrieben wurden die Koordinaten der Substrationen der ersten Lage jedoch nicht freigegeben, da die Änderung der Oberflächenrelaxation bei der Physisorption eines unpolaren Moleküls vernachlässigbar sein sollte.

Als Ausgangspunkt wurde das oberste Composite Layer gemäß den Substrukturparametern in Tabelle 4.5 auf Seite 59 insgesamt um 0.11 Å abgesenkt und die Chlor-Ionen gegen die Natrium-Ionen um 0.14 Å angehoben, sodaß sich bei einem mittleren Rumpling von 0.07 Å ein auf 2.76 Å verkürzter mittlerer Abstand zur zweiten Substratlage ergab. Die CO₂-Strukturparameter zweier Referenzstrukturen sind in Tabelle 5.4 zusammen mit den Ergebnissen zweier Anpassungen dargestellt. In Fit 1 wird die auf die vertikalen Positionen der Natrium-Ionen bezogene Höhe der unteren Sauerstoffatome (Parameter x) mit einem Betrag von knapp 2.58 Å offenbar etwas höher gefunden als bei den Anpassungen mit unrelaxierter Struktur. Bezieht man die Höhe der Sauerstoffatome allerdings

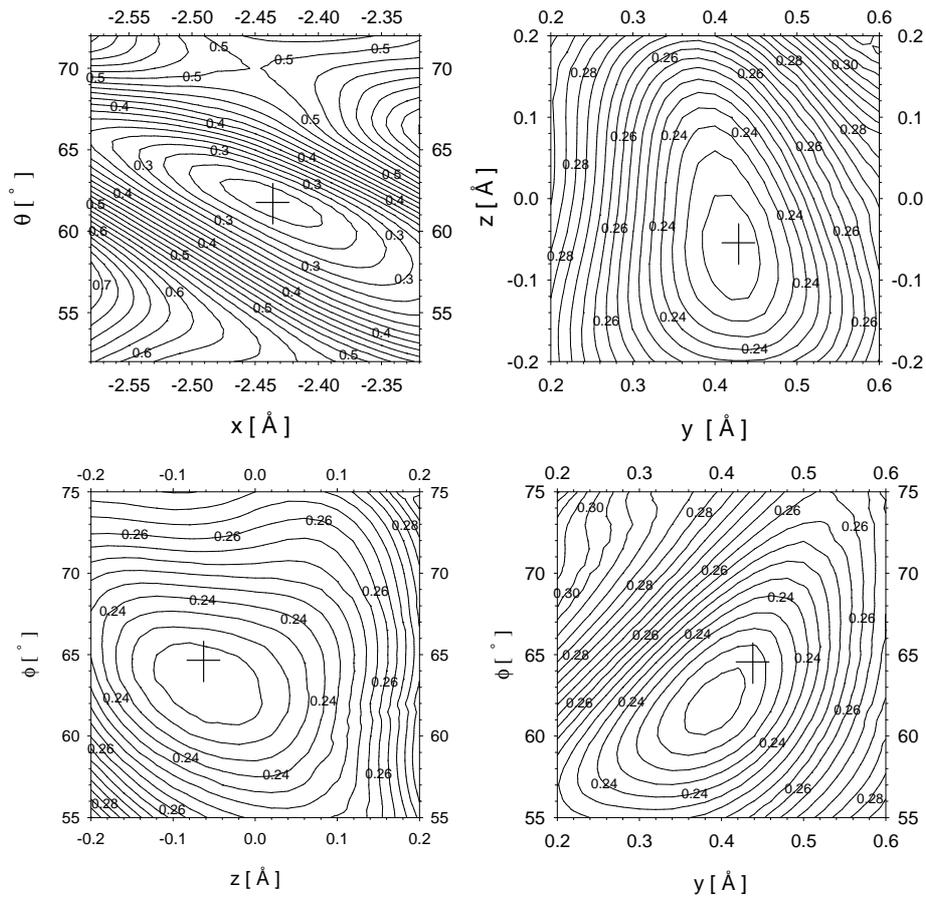


Abb. 5.8: Contourplots mit dem Minimum des Pendry-R-Faktors, das für die unrelaxierte NaCl -Oberflächengeometrie lokalisiert wurde. Die Kreuze markieren jeweils die Position der Strukturparameter der Referenzgeometrie.

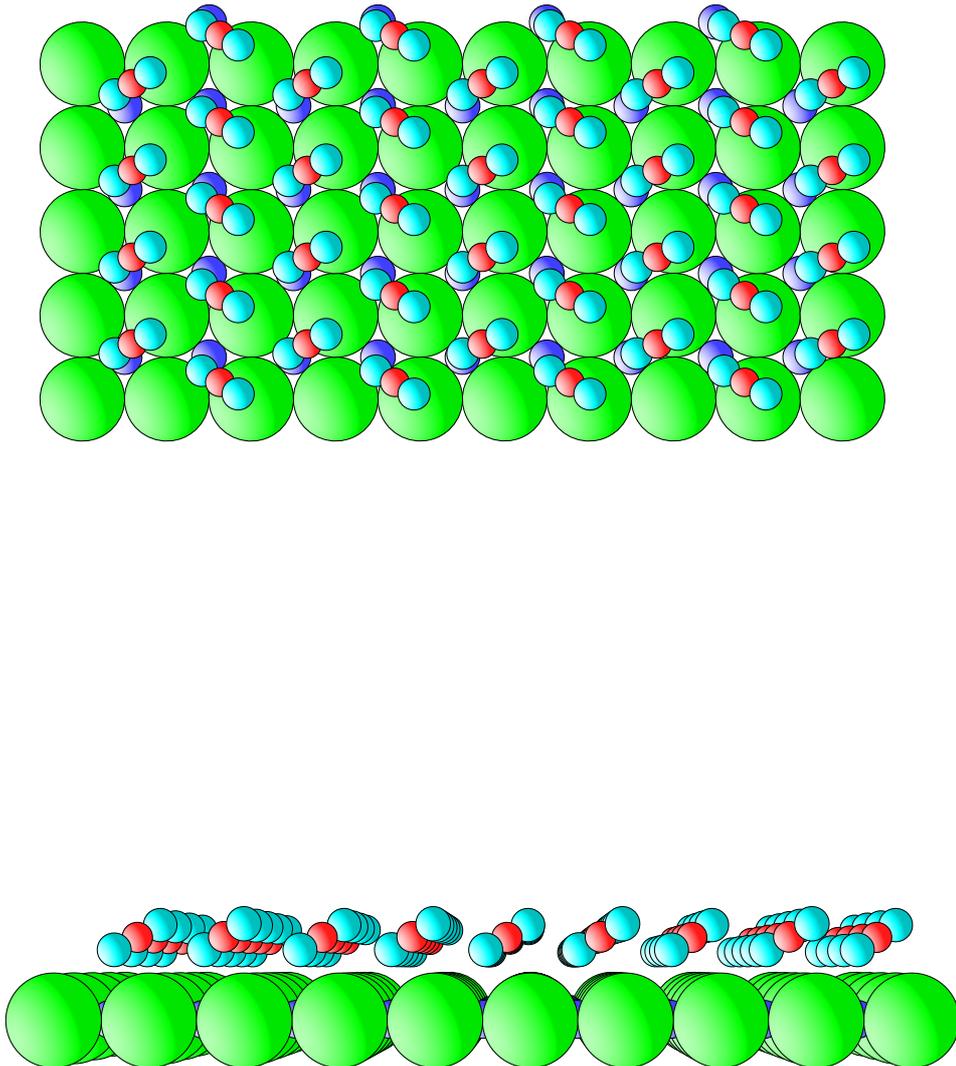


Abb. 5.9: Ansicht der Bestfit-Struktur von oben (oben) und von der Seite (unten)

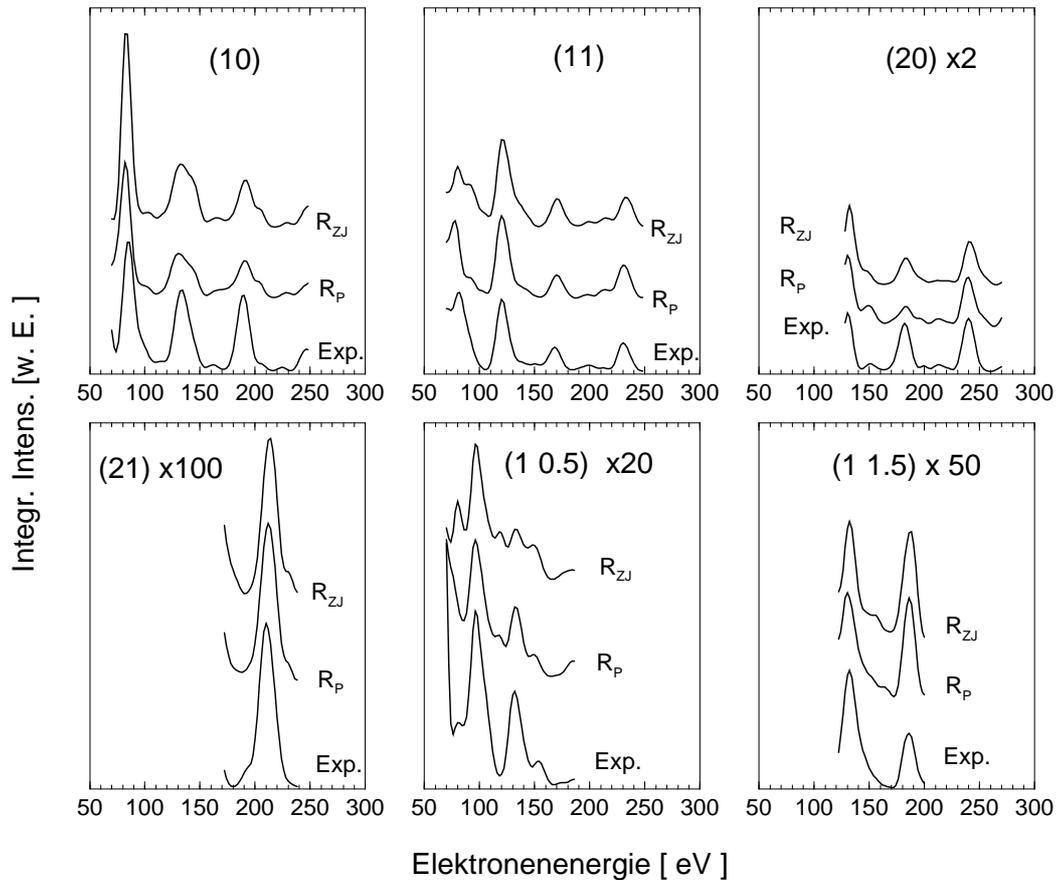


Abb. 5.10: Experimentelle und theoretische $I(V)$ -Kurven für das lokalisierte Minimum. Die mit R_P gekennzeichneten Kurven beziehen sich auf die Anpassung mit dem Pendry-R-Faktor, die mit R_{ZJ} gekennzeichneten Kurven auf die Anpassung mit dem Zanazzi-Jona-R-Faktor.

	x [Å]	y [Å]	z [Å]	θ [°]	ϕ [°]	V_0 [eV]
Referenzstruktur 1	-2.4600	0.3000	0.0000	60.0	58.0	9.0000
Fit 1	-2.5776	0.4415	0.1455	61.4	50.9	9.3998
Referenzstruktur 2	-2.5776	0.1500	0.1500	61.4	45.0	9.0000
Fit 2	-2.5540	0.4112	0.1198	61.6	44.0	8.7502

<i>R</i> -Faktoren:	
Referenzstruktur	0.3679
Fit 1	0.1976
Fit 2	0.2007

Tab. 5.4: Strukturparameter des gefundenen R -Faktorminimums. Der Parameter x bezieht sich auf die vertikale Position der Natrium-Ionen.

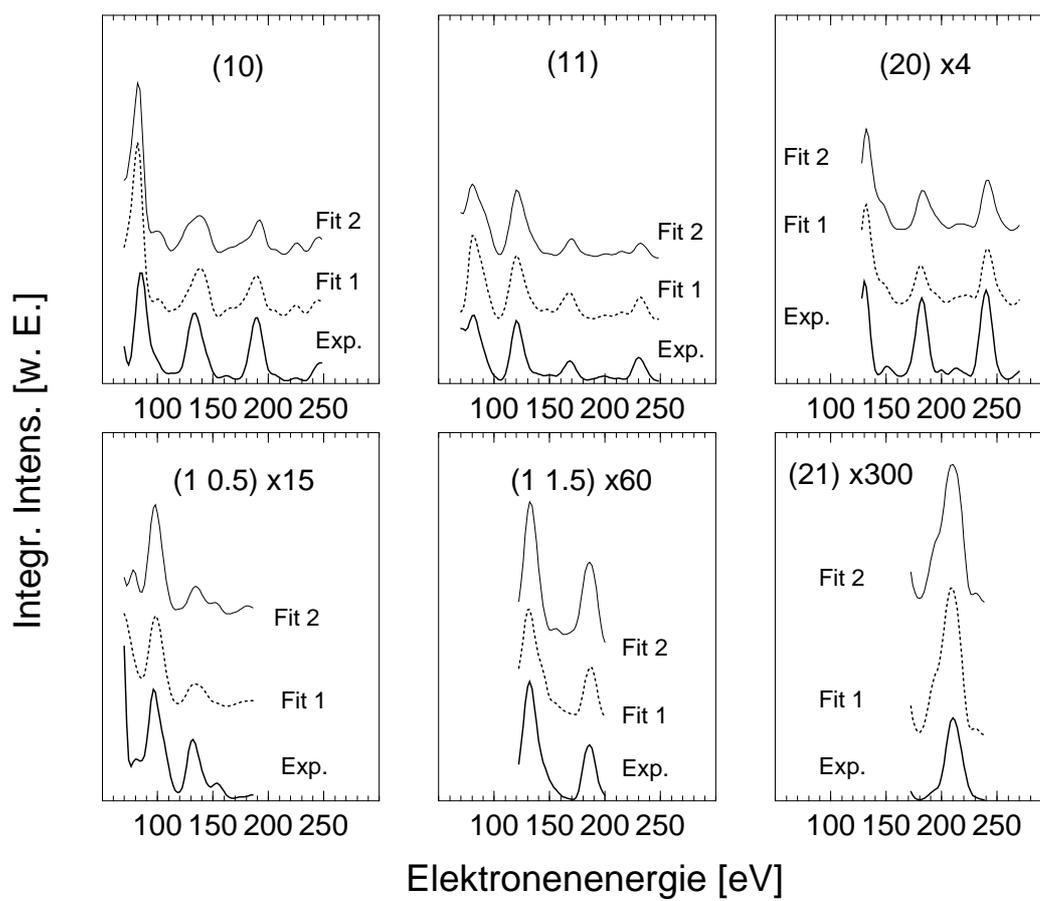


Abb. 5.11: $I(V)$ -Kurven mit relaxiertem Substrat

auf die mittlere vertikale Position von Chlor- und Natrium-Ionen, so ist die Höhe der CO₂-Moleküle im Vergleich zu den Rechnungen mit der unrelaxierten Substratoberfläche nahezu unverändert⁴. Auch der Neigungswinkel θ als zweiter vertikaler Strukturparameter scheint wenig vom Rumpling und der Kontraktion der obersten Substratlage abhängig zu sein. Am deutlichsten fällt die Änderung für den Azimutwinkel ϕ aus, der mit 50.9° signifikant kleiner gefunden wurde als in den Rechnungen ohne Relaxation. Fit 2, der von einer zweiten Referenzstruktur 2 mit $\phi = 45^\circ$ gestartet wurde, führte bei einem kaum schlechteren R-Faktor von 0.2 zu einem Azimutwinkel von 44°. Dies zeigt, daß die Berücksichtigung der Oberflächenrelaxation nicht zu einer präziseren Bestimmung der lateralen Strukturparameter führt. Bemerkenswert sind allerdings die verbesserten R-Faktoren. So wurde die Übereinstimmung der experimentellen und der theoretischen I(V)-Kurve von Reflex (1 $\frac{1}{2}$) mit $R_P = 0.26$ deutlich besser bewertet als im Falle ohne Oberflächenrelaxation, wo der R-Faktor nicht besser als 0.4 war. Diese Abwesenheit von R_P ist ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen einer relaxierten NaCl-Oberfläche, wie sie auch am unbedeckten Einkristall beobachtet wird.

5.4.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Diskussion der oben dargestellten Ergebnisse der LEED-I(V)-Analyse am System NaCl(100)/CO₂ p(2×1) erfordert eine differenzierte Behandlung der vertikalen (x, θ) und der lateralen Strukturparameter (y, z, ϕ). Dies wird anhand der Contourplots für den Pendry-R-Faktor in Abhängigkeit dieser Größen (Abbildung 5.8) und den aus ihr abgeleiteten Fehlerabschätzungen in Tabelle 5.3 besonders deutlich, die für die vertikalen Parameter deutlich kleiner ausfallen als für die lateralen. Die Tendenz, daß die I(V)-Kurven wesentlich empfindlicher für vertikale Auslenkungen der Streuzentren sind als für Positionsänderungen parallel zur Oberfläche, läßt sich durch die unterschiedlich großen Impulsüberträge parallel und senkrecht zur Oberfläche erklären [54, 8]: In kinematischer Näherung ist die Amplitude $A_{\vec{g}^*}$ des zum reziproken Gittervektor \vec{g}^* gehörenden Beugungsreflexes gegeben durch [95]

$$A_{\vec{g}^*} = \sum_s f_s e^{i(\vec{k}_i - \vec{K}_{\vec{g}^*}^-) \cdot \vec{r}_s} \quad (5.7)$$

Darin ist f_s der von der Elektronenenergie abhängige Formfaktor des s -ten Atoms der 2D-Einheitszelle der Oberfläche, \vec{r}_s die Position dieses Atoms und $(\vec{k}_i - \vec{K}_{\vec{g}^*}^-)$ der zum Beugungsreflex \vec{g}^* gehörige Impulsübertrag. Die Änderung der Amplitu-

⁴In den Potentialrechnungen von SCHÖNEKÄS [89] wurde kein Rumpling berücksichtigt. Auch PICAUD et al. geben in [21] keine Hinweise, daß sie die Relaxation der NaCl-Oberfläche in ihren Rechnungen berücksichtigt hätten.

de $\delta A_{\vec{g}^*}$ bei der Auslenkung $\delta \vec{r}_s$ der Atome aus ihrer ursprünglichen Position ist gegeben durch

$$\delta A_{\vec{g}^*} = \sum_s f_s e^{i(\vec{k}_i - \vec{K}_{\vec{g}^*}^-)(\vec{r}_s + \delta \vec{r}_s)} - \sum_s f_s e^{i(\vec{k}_i - \vec{K}_{\vec{g}^*}^-)\vec{r}_s} = i \sum_s f_s (\vec{k}_i - \vec{K}_{\vec{g}^*}^-) \delta \vec{r}_s + \dots \quad (5.8)$$

Bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls ist der Parallelimpulsübertrag $(\vec{k}_i - \vec{K}_{\vec{g}^*}^-)_{\parallel}$ bei typischen Elektronenenergien deutlich kleiner als die entsprechende senkrechte Komponente. So errechnet man für den (10)-Reflex einer Substrateinheitszelle des NaCl bei einer Elektronenenergie von 150 eV aus Gleichung 3.8 auf Seite 21 für die senkrechte Komponente des Impulsübertrags einen Wert von 12.3 \AA^{-1} , während der Parallelimpulsübertrag nur 1.6 \AA^{-1} beträgt. Da die Amplitudenänderung eines Beugungsreflexes neben dem Formfaktor vom Skalarprodukt zwischen Impulsübertrag $(\vec{k}_i - \vec{K}_{\vec{g}^*}^-)$ und den Verrückungen $\delta \vec{r}_s$ abhängt, sollte sich diese daher bei lateralen Auslenkungen wesentlich weniger ändern als bei senkrechten. Der (00)-Reflex, bei welchem der Parallelimpulsübertrag bei senkrechtem Einfall exakt 0 \AA^{-1} beträgt, ist in erster Näherung daher überhaupt nicht empfindlich für Änderungen der Atompositionen parallel zur Oberfläche.

Die Höhe der CO₂-Moleküle über der Substratoberfläche und der molekulare Neigungswinkel θ haben sich in den oben vorgestellten Rechnungen als robust gegen die Verwendung eines alternativen R-Faktors erwiesen. Die ermittelten Bestfit-Werte änderten sich nur wenig bei der Berücksichtigung der Substratrelaxation. Ferner zeigte eine hier nicht weiter vorgestellte Rechnung, daß eine Anpassung unter alleiniger Berücksichtigung der I(V)-Kurven der $(1 \frac{1}{2})$ - und $(1 \frac{3}{2})$ -Überstruktureflexe zu kaum geänderten Neigungswinkeln und Adsorptionshöhen führt, woraus geschlossen werden kann, daß diese Strukturinformation mit aus diesen intensitätsschwachen Reflexen fließt. Daher ist es sehr wahrscheinlich, daß die in dieser Arbeit ermittelten Werte für die Parameter x und θ im Rahmen der Fehlergrenzen reale Struktureigenschaften wiedergeben.

Für die lateralen Strukturparameter gilt diese Aussage nur eingeschränkt. Zwar erwiesen sie sich im Rahmen der abgeschätzten Fehlertoleranzen ebenfalls robust gegen die Verwendung eines alternativen R-Faktors, doch sind diese Fehlergrenzen bereits vergleichbar mit den Längenintervallen, innerhalb derer die TensorLEED-Methode zuverlässig die voll-dynamische Berechnung von Reflexintensitäten ersetzt. Bei der Diskussion der lateralen Strukturparameter müssen ferner eventuelle systematische Fehler im LEED-Experiment mit in Betracht gezogen werden. VAN HOVE et al. weisen in [9] auf I(V)-Analysen am System Ni-c(2×2)-O hin, in denen nachgewiesen wurde, daß bei nichtsenkrechtem Einfall des Elektronenstrahls (Fehler wenige Zehntel Grad) artefaktische laterale Verrückungen der Sauerstoffatome von 0.05 \AA resultieren. Allerdings erweist sich der Pendry-R-

	x_C [Å]	y_C [Å]	z_C [Å]	ϑ [°]	ϕ [°]
<i>Experiment:</i>					
Diese Arbeit	-2.99(9)	0.88(31)	0.83(33)	28(2)	62(8)
HEIDBERG et al. [18]				27	
HEIDBERG et al. [19]				34	
BERG et al. [17]				22	
<i>Theorie:</i>					
HEIDBERG et al. [18]	-3.34	1.01	1.01	37.7	49.4
	-3.41	1.04	1.04	26.2	47.2
PICAUD et al. [21]	-3.17	1.58	1.03	17.0	50.0
GEUDTNER [22]	-2.99			23.0	42.9
JACK et al. [90]				33.0	45.0

Tab. 5.5: Vergleich der Ergebnisse mit anderen Arbeiten

Faktor gemäß derselben Studie als eher unempfindlich für kleine Abweichungen des Einfallswinkels der Elektronen.

Zum besseren Vergleich der Ergebnisse der oben durchgeführten I(V)-Analyse insbesondere mit theoretischen Arbeiten, in denen keine Relaxation des Substrats berücksichtigt wurde, wurden aus den Strukturparametern des lokalisierten Minimums von Tabelle 5.3 Schwerpunktskoordinaten und Neigungswinkel gegen die Oberfläche eines CO₂-Moleküls⁵ berechnet. Zusammen mit experimentellen und theoretischen Resultaten der anderen Arbeiten sind diese Strukturparameter in Tabelle 5.5 aufgeführt.

Experimentell konnte bisher nur der Neigungswinkel der CO₂-Moleküle mit polarisationsabhängiger FTIR-Spektroskopie bestimmt werden. Das mit I(V)-LEED erhaltene Ergebnis steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der IR-spektroskopischen Bestimmung über das A_s/A_p -Verhältnis des Bandendoublets im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 , wie es von HEIDBERG, KAMPSHOFF, KÜHNEMUTH und SCHÖNEKÄS in [18] angegeben wird. Die Durchführung von Spektrensimulationen zur Anpassung dieser Größe an experimentelle Daten führte dagegen zu einem etwas höheren Wert von 34°. BERG und EWING geben den Neigungswinkel ebenfalls aus IR-Daten mit 22° etwas niedriger an. Auch in den theoretischen Arbeiten werden unterschiedliche Neigungswinkel an-

⁵Die Schwerpunktskoordinaten des zweiten Moleküls in der Einheitszelle folgen durch Anwendung der Gleitspiegeloperation.

gegeben. In ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem LEED-Experiment stehen die Ergebnisse einer Potentialrechnung von HEIDBERG, KAMPSHOFF, KÜHNEMUTH und SCHÖNEKÄS unter Zuhilfenahme von Kirkwood-Müller-Koeffizienten, die zu einem Neigungswinkel von 26.2° führen. Mit einem anderen Parametersatz erhalten dieselben Autoren mit 37.7° einen deutlich größeren Neigungswinkel.

Die Adsorptionshöhe als zweiter vertikaler Strukturparameter kann bisher nur mit theoretischen Ergebnissen verglichen werden. Verglichen mit den Ergebnissen von HEIDBERG et al. und PICAUD et al. führte die ATLEED-Analyse hier zu einem betragsmäßig deutlich kleineren Wert von knapp 3.0 \AA , der auf Probleme der Beschreibung dieses Systems mit diesem klassischen Ansatz hindeutet. Sehr gut ist dagegen die Übereinstimmung mit dem aus semiempirischen SINDO1-Rechnungen von GEUDTNER [22] bestimmten Wert.

Vergleichswerte der lateralen Strukturparameter liefern bisher ebenfalls nur die theoretischen Arbeiten, denenzufolge die CO_2 -Moleküle entlang der Verbindungslinie zwischen Natrium- und Chlorionen orientiert sind, was Azimutwinkeln um 45° entspricht. Der mit LEED bestimmte Azimutwinkel ist mit 62° deutlich größer, obgleich die Berücksichtigung der Substratrelaxation zu kleineren Winkeln zwischen 44 und 51° führte. In Abbildung 5.9 erkennt man, daß die Orientierung der Molekülachse nur ungefähr mit der Verbindungslinie Na-Cl zusammenfällt und gleichzeitig die Moleküle lateral etwas versetzt sind. Aufgrund der oben angeführten Argumente sind diese strukturellen Details allerdings nicht signifikant.

5.5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Adsorbatsystem $\text{NaCl}(100)/\text{CO}_2$ $p(2 \times 1)$ erstmals einer LEED-I(V)-Analyse zur experimentellen Ermittlung der Adsorbatstruktur unterzogen. Dazu wurden bei einer Temperatur von $70(2) \text{ K}$ und einem CO_2 -Partialdruck von $7 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ I(V)-Kurven der Reflexgruppen (10) , (11) , (20) , (21) , $(1\frac{1}{2})$ und $(1\frac{3}{2})$ in einem Energiebereich zwischen 70 und 270 eV aufgenommen. Diese dienten als Grundlage für Anpassungen im Rahmen einer ATLEED-Analyse mit Hilfe des ATLEED-Codes von BARBIERI und VAN HOVE [11]. Aufgrund der Beschränktheit der experimentellen I(V)-Daten wurde die Strategie verfolgt, redundante Strukturparameter durch Ausnutzung der Gleitspiegelsymmetrie dieses Systems und der Linearität der Moleküle zu eliminieren. Für die C-O Bindungslänge wurde der spektroskopisch bestimmte Wert von 1.162 \AA [91] angenommen. Zur direkten Anpassung der fünf verbleibenden Parameter (eine vertikale und zwei laterale Verrückungen, molekularer Neigungs- und Azimutwinkel) wurde der zweite Programmteil des Tensor-LEED-

Paketes um Fit-Routinen erweitert, die auf der Direction-Set-Methode von POWELL [64] basieren. Alle Rechnungen berücksichtigten Streuphasen mit Drehimpulsen bis LMAX=7. Für die inäquivalenten Sauerstoffatome wurden mit einer (2×1)-Geometrie separate Streuphasen berechnet, die sich betragsmäßig allerdings nur um etwa 1% unterschieden.

Ausgehend von den Ergebnissen von Potentialrechnungen [89, 18, 21] am System NaCl/CO₂ führten Anpassungen mit unrelaxierter NaCl-Oberfläche zu einer guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Es gelang die Lokalisierung eines Minimums des Pendry-R-Faktors für eine Struktur, in der die Moleküle um 28(2)° gegen die Oberfläche geneigt sind. Dabei liegt die Höhe der Molekülschwerpunkte 2.99(9) Å über der obersten Substratlage und damit deutlich niedriger als von den klassischen Potentialrechnungen vorhergesagt. Anpassungen mit Hilfe des modifizierten R-Faktors von ZANAZZI und JONA (RMZJ) [54] führten im Rahmen der Fehlertoleranzen zu unveränderten Neigungswinkeln und Adsorptionshöhen, woraus geschlossen werden kann, daß den erhaltenen Zahlenwerten reale Struktureigenschaften zugrundeliegen. Die Berücksichtigung der in Kapitel 4 behandelten Relaxation der reinen NaCl(100)-Oberfläche ließ diese vertikalen Strukturparameter bei einer signifikant verbesserten Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen I(V)-Kurven ebenfalls unverändert. Die Ergebnisse für die lateralen Strukturparameter deuten tendenziell auf eine Orientierung entlang der Verbindungsachse zwischen Natrium- und Chlorionen hin, der gegen die kurze Kante gemessene Azimutwinkel von 62(8)° ist im Fall des unrelaxierten Substrats allerdings deutlich größer als die Werte zwischen 40 und 50°, die aus den Potentialrechnungen folgen. Die Berücksichtigung der Substratrelaxation führte zu geringeren Werten von 44 bzw. 51°. Die Bestimmung des Azimutwinkels wie auch der Molekülpositionen parallel zur Oberfläche ist aufgrund der Tatsache, daß LEED-Reflexintensitäten für laterale Struktureigenschaften generell unempfindlicher sind als für vertikale, erschwert und nur im Rahmen erhöhter Fehlertoleranzen möglich. Systematische Fehler im LEED-Experiment, wie etwa geringfügige Abweichungen von der Bedingung senkrechten Einfalls, schlagen sich daher verstärkt in nichtrealen Verrückungen parallel zur Oberfläche nieder [9], was bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden muß. Eine Steigerung der Genauigkeit der LEED-I(V)-Analyse läßt sich generell durch die Verwendung eines umfangreicheren experimentellen Datensatzes erreichen, der etwa durch LEED-Experimente bei eingefrorenem Adsorbat gewonnen werden könnte, in denen aufgrund größerer Debye-Waller-Faktoren insbesondere die Überstruktureflecke über einen noch größeren Energiebereich integriert werden können. Experimente bei nichtsenkrechtem Einfall, die zu einer Erhöhung der Parallelimpulsüberträge und damit zu einer gesteigerten Empfindlichkeit für

laterale Struktureigenschaften führen, können mit dem ATLEED-Code gegenwärtig nicht ausgewertet werden und wurden daher im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

6 Adsorption von CO₂ auf KCl(100)

Erste SPALEED-Experimente und IR-spektroskopische Untersuchungen am System KCl(100)/CO₂ wurden von HUSTEDT [20] durchgeführt und von THOMAS durch IR-Experimente an isotopomerenreinem ¹³C¹⁶O₂ ergänzt [97]. Dabei zeichnete sich ab, daß Kohlendioxid auch auf dem Substrat KCl in hochgeordneten Strukturen unter ähnlichen Druck- und Temperaturbedingungen wie auf dem Substrat NaCl adsorbiert. Die polarisationsabhängigen Infrarotspektren der Monolage im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 dieses linearen Moleküls sind mit dem Auftreten von mindestens sieben Banden jedoch deutlich komplizierter als im Falle des NaCl/CO₂. Durch Elektronenbeugung mittels SPALEED an den in Stickstoffatmosphäre gespaltenen Kristallen konnte bei Sättigungsbelegung eine große Anzahl von Reflexen nachgewiesen werden, die zusätzlich zu den (1 × 1)-Reflexen des Substrats auftraten. Diese sind vereinbar mit einer $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie, lassen jedoch auch unter Einbeziehung von Mehrfachstreuprozessen verschiedene Koinzidenzstrukturen zu [20]. Zeitgleich untersuchte TRAEGER [23] mit Heliumstreuung dieses Adsorptionssystem und wies an *in situ* gespaltenen Proben bei Submonolagenbedeckung eine Phase mit $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie und einer Gleitspiegelebene parallel zur Langen Kante der Elementarzelle nach. HAS-Winkelverteilungen der Sättigungsphase entlang verschiedener Kristallrichtungen sowie die von HUSTEDT mit SPALEED ermittelten Beugungsreflexe fügten sich zu einer $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur, ebenfalls mit einer Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der Elementarzelle.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das System KCl/CO₂ erneut untersucht. Dabei gelang mit dem MCP-LEED an einer sehr guten Stickstoffspaltfläche der Nachweis zusätzlicher Reflexe des $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Gitters, die in den bisherigen LEED-Experimenten nicht aufgelöst werden konnten. Aufgrund der Größe der Einheitszelle und des damit verbundenen kaum zu bewältigenden Rechenaufwandes wurde eine I(V)-Analyse nicht versucht, zumal das System von seiten der Theorie noch nicht untersucht ist, und bisher keine Strukturvorschläge vorliegen. Mit Hilfe zusätzlicher infrarotspektroskopischer Untersuchungen konnten jedoch

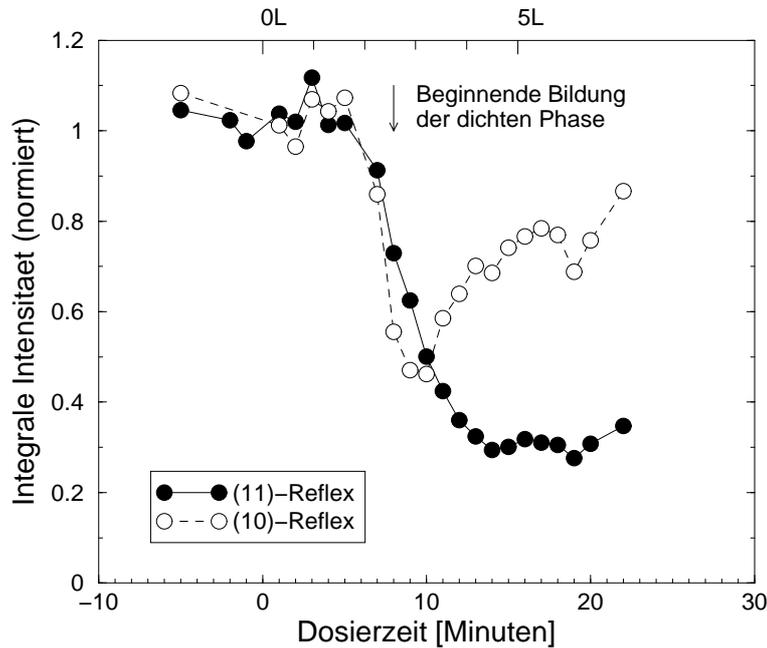


Abb. 6.1: Adsorptionskurven zweier LEED-Reflexe während der CO_2 -Adsorption. Energie: 122 eV, Druck: 7×10^{-9} mbar, Temperatur: 70 K.

jetzt Aussagen über die Adsorptionsbedingungen gemacht werden, die nach den Experimenten von HUSTEDT und TRAEGER nicht völlig geklärt waren.

6.1 LEED-Experimente am System KCl/CO_2

Elektronenbeugung am System KCl/CO_2 wurde im Rahmen dieser Arbeit an drei verschiedenen KCl -Kristallen durchgeführt. Diese wurden vor dem Experiment mindestens 18 Stunden bei einer Temperatur von etwa 370 K getempert. Dosierte Kohlendioxid 4.5 (Messer-Griesheim) integral über ein Dosierventil. CO_2 besitzt eine um 40% höhere Ionisierungswahrscheinlichkeit als Stickstoff. Alle Druckangaben in diesem Kapitel sind diesbezüglich korrigiert.

6.1.1 Präparation der Sättigungsphase

Die Sättigungsphase KCl/CO_2 wurde bei einer Temperatur von 70 K und einem CO_2 -Partialdruck von 7×10^{-9} mbar präpariert. Der Verlauf der Adsorption ist in Abbildung 6.1 anhand zweier Beugungsreflexe bei einer Elektronenenergie von 122 eV normiert dargestellt. 5 Minuten nach Beginn der Dosierung sind die Reflexintensitäten der Substratreflexe deutlich rückläufig und nach 6 Minuten,

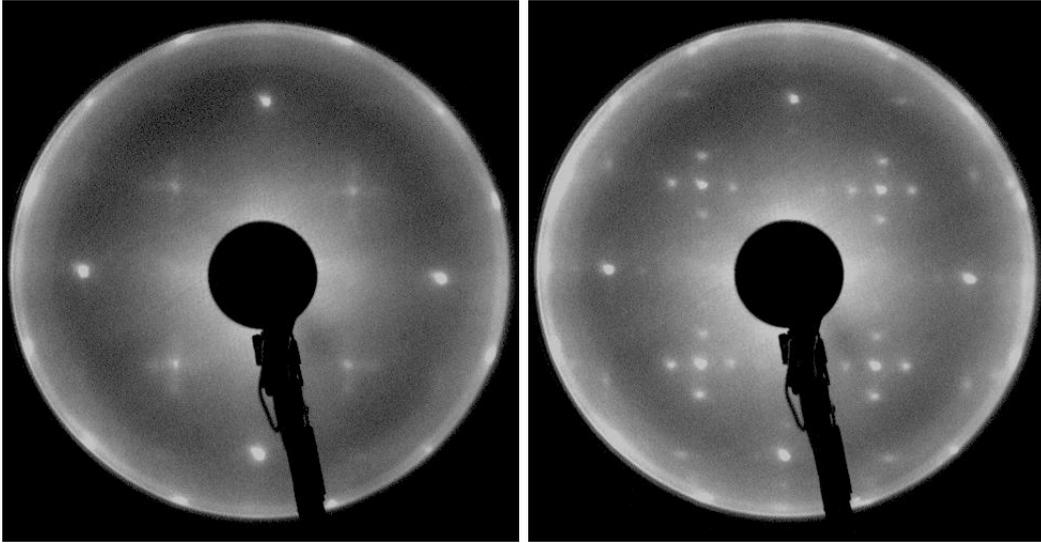


Abb. 6.2: LEED-Bilder des Adsorbats bei 70 K und $p_{\text{CO}_2} = 7 \times 10^{-9}$ mbar, $E = 122$ eV; links: Nach 8 Minuten; rechts: Sättigungsbelegung

entsprechend 2 Langmuir, beginnt sich das Beugungsbild zu verändern. Nach 8 Minuten erscheinen diffuse zusätzliche Reflexe (Abbildung 6.2 links). Während die Intensität der (11)-Reflexe weiter rückläufig ist, durchlaufen die (10)-Reflexe nach 10 Minuten oder ca. 3 Langmuir bei der eingestellten Energie ein Minimum, was auf die veränderten Beugungsbedingungen bei der Bildung der Adsorbatphase zurückgeführt werden kann. Nach 20 Minuten beträgt die Intensität der (10)-Reflexe wieder rund 75% der Ausgangsintensität, während die der (11)-Reflexe auf 30% zurückgegangen ist. Sie verändert sich bei weiterer Gaszugabe nicht mehr. Abbildung 6.2 (rechts) zeigt ein Beugungsbild unter den genannten Bedingungen. Deutlich erkennt man mit dem Auftreten zusätzlicher Reflexe, die weiter unten gedeutet werden sollen, daß sich auf der Oberfläche ein geordnetes Adsorbat ausgebildet hat.

In einem weiteren Schritt wurde der CO₂-Partialdruck im Rezipienten weitestgehend reduziert und durch Abschalten der Probenheizung innerhalb weniger Minuten eine Kristalltemperatur von 20(2) K erreicht. Aufgrund der geringeren Debye-Waller-Abschwächung gelang die Aufnahme von LEED-Beugungsbildern mit bestmöglichem Kontrast. Abbildung 6.3 zeigt Bilder des eingefrorenen Adsorbats bei zwei unterschiedlichen Energien. HUSTEDT weist in [20] anhand polarisationsabhängiger IR-Spektren nach, daß die Monolage einer schnellen Alterung unterworfen ist (siehe Abschnitt 6.2.2). Um zusätzlich Schäden durch den Elektronenstrahl möglichst gering zu halten, wurde zur Aufnahme dieser Bilder der Filamentstrom von 1.33 A (Emissionsstrom des Filaments -0.016 mA)

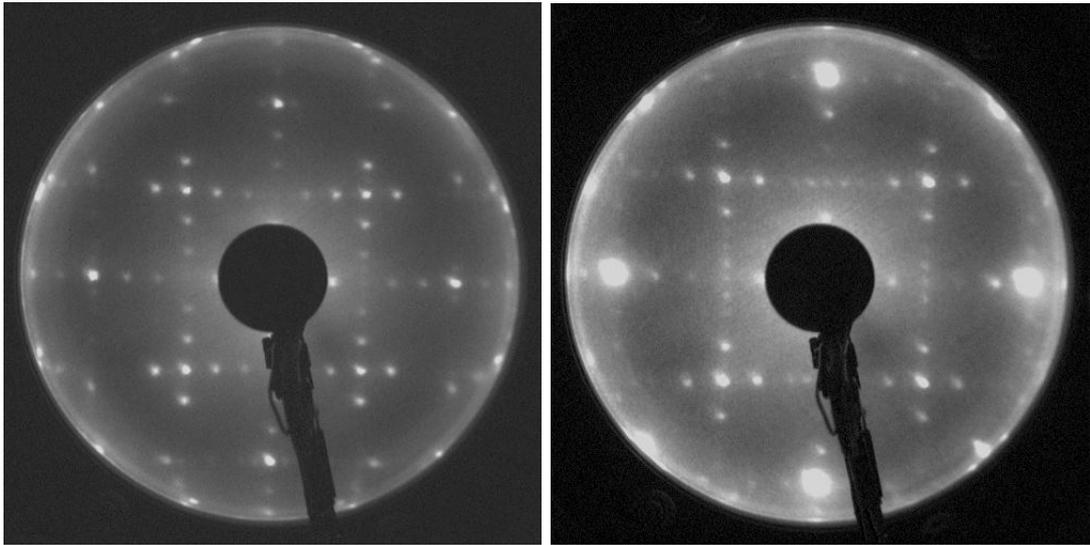


Abb. 6.3: LEED-Bilder des eingefrorenen Adsorbats bei 20(5) K; links: $E = 122$ eV, rechts: $E = 96$ eV

auf 1.20 A reduziert, so daß der Emissionsstrom des Filaments mit -0.001 mA bei $U_{\text{Wehnelt}} = 0$ V gerade noch nachweisbar war. Die MCP-Spannung wurde von 950 V auf 1300 V erhöht, was einer Empfindlichkeitssteigerung um zwei Größenordnungen entspricht (siehe Abbildung 2.5 auf Seite 11). Entsprechend sollte durch diese Maßnahme der nicht meßbare Primärelektronenstrom um zwei Größenordnungen reduziert worden sein.

Zur Angabe von Reflexpositionen ist das ansonsten übliche Verfahren, reziproke Gittervektoren der Überstrukturzelle auf die des Substrats zu beziehen, hier nicht besonders geeignet. Transparenter ist es, deren Lage ausgehend vom Spekularreflex als Vielfaches von $\frac{2\pi}{a}$ in [010]- und [001]-Richtung anzugeben. Eine solche Bezeichnung wird im folgenden durch eckige Klammern von der üblichen Notation unterschieden. So ist der (10)-Reflex in gewöhnlicher Notation dem $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ -Reflex äquivalent (vergl. Abbildung 6.4).

6.1.2 Deutung der Beugungsbilder

Die in den Abbildungen weiter oben gezeigten Beugungsbilder stehen in Einklang mit der Deutung von TRAEGER [23] und HUSTEDT [20], wonach die dichte Phase CO_2 auf $\text{KCl}(100)$ eine $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Überstruktur bildet. In Abbildung 6.4 sind zwei geglättete Schnitte durch die Beugungsbilder von Abbildung 6.3 dargestellt. Bei den jeweils intensivsten Reflexpaaren handelt es sich um die $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ - und $[\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}]$ -Reflexe des Substrates, dessen Nächstnachbarabstand von $a = 3.14 \text{ \AA}$ die

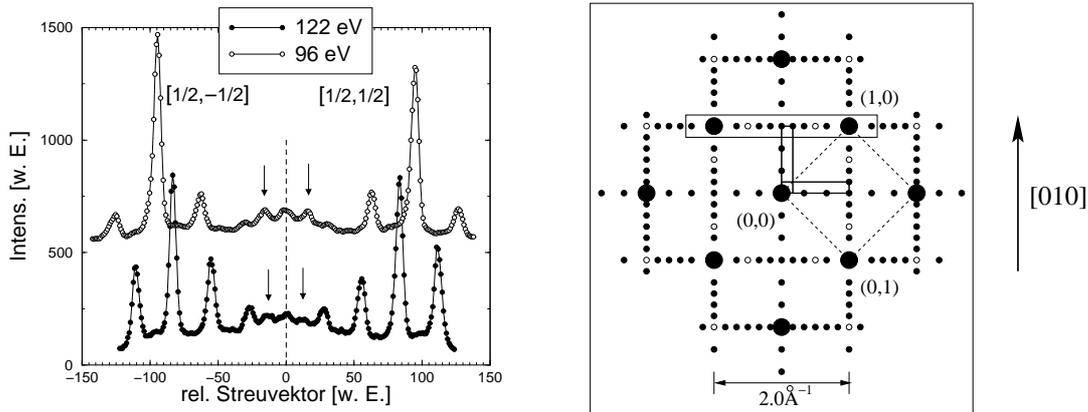


Abb. 6.4: Links: Schnitt durch die Beugungsbilder in Abbildung 6.3 entlang des Balkens, der rechts in das \vec{k} -Raumschema des $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Gitters eingezeichnet ist. Die Pfeile in den Linienscans markieren $[\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}]$ -Reflexe.

dazwischenliegende Strecke zu $\frac{2\pi}{a} = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ festlegt (siehe Abb. 6.4). Daneben sind alle Reflexe auf Sechstel-Positionen des modifizierten Gitters aufgelöst sowie zusätzlich ein Reflexpaar auf Zwölftel-Positionen.

Die intensivsten Zwölftelreflexe, die bereits bei hohen Temperaturen sichtbar waren (Abbildung 6.2), sind die elliptischen Reflexe auf den zum Punkt $[1, \frac{7}{12}]$ äquivalenten Positionen. Alle beobachteten Reflexe sind in Abbildung 6.4 schwarz eingetragen. Zusätzlich von TRAEGER [23] mit Heliumstreuung gefundene Reflexe sind weiß vermerkt. Es fällt auf, daß in $[010]$ - und $[001]$ -Richtung keine Zwölftelreflexe gefunden werden, was konsistent mit dem Vorliegen einer Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der Elementarzelle ist.

6.1.3 I(V)-Kurven

Im Verlauf der Experimente wurden Beugungsbilder zwischen 92 eV und 156 eV aufgenommen. Eine Auswertung der in Abbildung 6.6 auf Seite 107 dargestellten I(V)-Kurven im Rahmen einer I(V)-Analyse soll hier allerdings aufgrund der Größe der Einheitszelle, des daraus resultierenden Rechenaufwandes und des u. U. zu geringen Energiebereiches nicht versucht werden. Die I(V)-Kurven der Überstruktureffekte sind jedoch auch in anderer Hinsicht von Interesse: In den Reflexintensitäten sollte sich prinzipiell eine Anisotropie in der Domänenverteilung widerspiegeln. HUSTEDT fand für eine KCl-Spaltfläche aus IR-Daten eine Domänenverteilung von 3:7 der spektroskopisch unterscheidbaren Domänen, an einem anderen ein Verhältnis von 3:2.

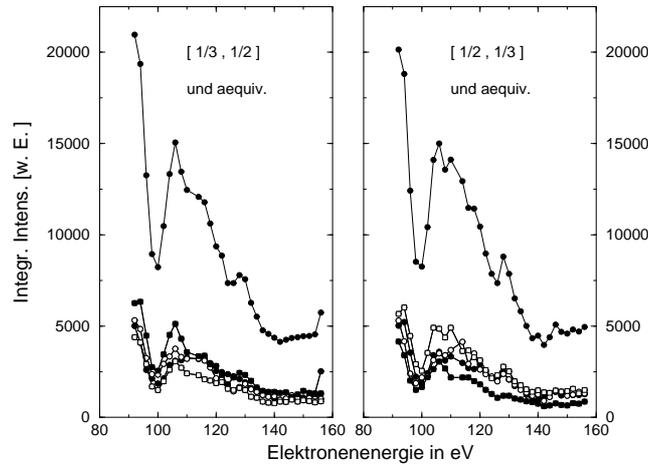


Abb. 6.5: $I(V)$ -Kurven symmetrieäquivalenter LEED-Reflexe, die unterschiedlichen Domänen zugeordnet werden können. Links: Reflexe $[\pm\frac{1}{3}, \pm\frac{1}{2}]$ sowie die Summe der Intensitäten. Rechts: Reflexe $[\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{3}]$ und Summe der Intensitäten.

In Abbildung 6.5 sind die $I(V)$ -Kurven der Reflexe $[\pm\frac{1}{3}, \pm\frac{1}{2}]$ den Kurvenverläufen der Reflexe $[\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{3}]$ gegenübergestellt. An dem scharfen Minimum aller Kurven bei 100 eV erkennt man, daß die Bedingung senkrechten Einfalls der Primärelektronen gut erfüllt ist, was Voraussetzung für die folgende Betrachtung ist. Eine Sorte der genannten Reflexe ist den beiden Domänen zuzuordnen, deren lange Kante der Elementarzelle in $[010]$ -Richtung orientiert ist, während die anderen von den beiden Domänen herrühren, die genau senkrecht dazu in $[001]$ -Richtung orientiert sind (vgl. Abbildung 6.4 rechts). Generell erkennt man eine gute Übereinstimmung beider $I(V)$ -Kurven was ihre Form und Intensität anbelangt. Für die $[\pm\frac{1}{3}, \pm\frac{1}{2}]$ -Reflexe beträgt das Integral über alle Reflexintensitäten 139540 eV, für die $[\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{3}]$ -Reflexe 143410 eV, woraus sich mit 0.97 : 1 im Rahmen der Meßgenauigkeit Domänengleichverteilung ergibt. Schwankungen des Filamentstroms spielen hier keine Rolle, da sie sich auf alle Reflexintensitäten gleichermaßen auswirken. Dennoch muß von einem Größtfehler von 5 bis 10% bei der Reflexintegration ausgegangen werden. Auch für die $[\pm\frac{2}{3}, \pm 1]$ - und die $[\pm 1, \pm\frac{2}{3}]$ -Reflexe ergibt sich allerdings das Verhältnis 0.97 : 1. Die gemittelten $I(V)$ -Kurven für beide Domänen dieser Reflexe sind in Abbildung 6.6 abgebildet. Zusätzlich gezeigt ist die $I(V)$ -Kurve für den $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ -Reflex¹, der oberhalb von 100 eV gegenüber der Kurve für die reine Oberfläche (siehe Abbildung 4.5 auf Seite 45) deutlich modifiziert ist. Der Peak um 120 eV erklärt, weshalb bei Bildung der $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Phase die integrale Intensität stark ansteigt. Ein ähnliches Verhalten wurde im Rahmen dieser Arbeit auch bei der Adsorption von Acetylen auf KCl beobachtet.

¹(10) in üblicher Bezeichnung

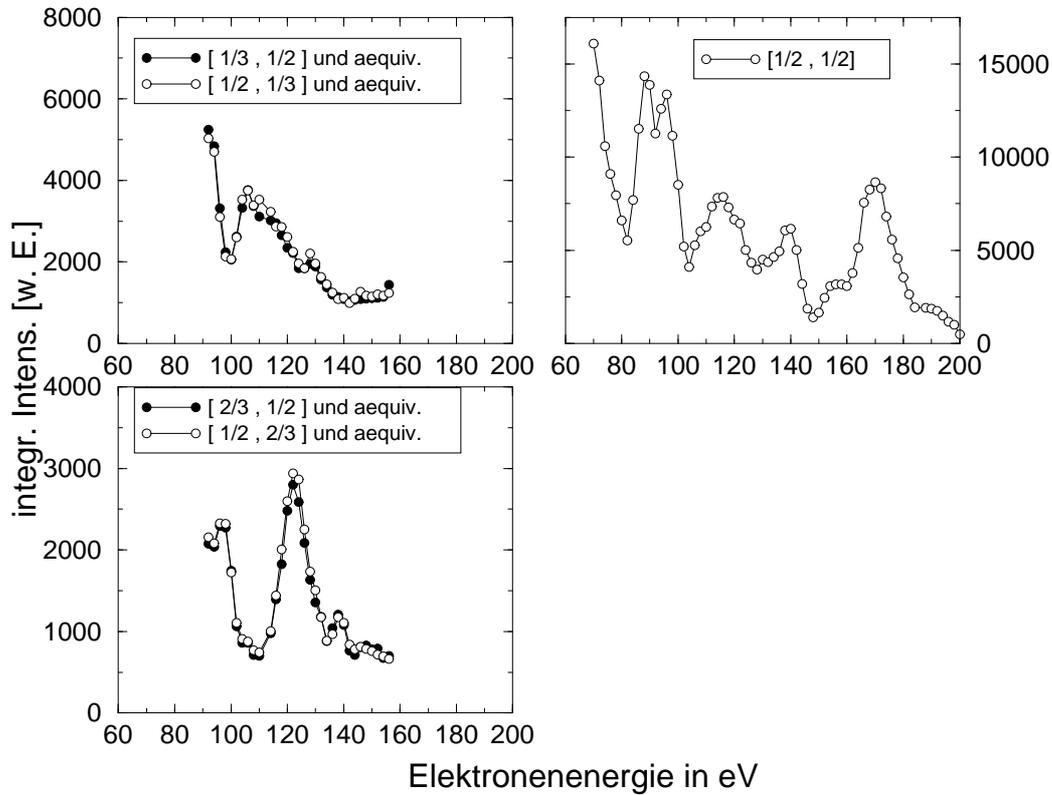


Abb. 6.6: $I(V)$ -Kurven ausgewählter Beugungsreflexe im System KCl(100)/CO₂ ($6\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°.

6.2 Infrarotspektroskopie am System KCl/CO₂

Das System KCl/CO₂ wurde bisher hauptsächlich von HUSTEDT [20] untersucht und von THOMAS [97] um Experimente an UHV-Spaltflächen und an isotoopenreinem ¹³C¹⁶O₂ ergänzt. Insgesamt wurden im Bereich der asymmetrischen Streck-schwingung ν_3 drei Phasen unterschieden. Zunächst tritt eine Gittergasphase auf, die durch eine schwache, scharfe Absorption bei 2348.3 cm^{-1} charakterisiert ist. Das zugehörige Dipolmoment ist um 12° zur Oberfläche geneigt. Ferner wurde eine Phase mit einer geschätzten Belegung von 0.59(4) Monolagen [20] identifiziert, die durch eine breite Absorption bei 2345.9 cm^{-1} ($A_s/A_p = 1.4(1)$ bei $\alpha = 45^\circ$) und eine schärfere Absorption bei 2352.9 cm^{-1} ($A_s/A_p = 1.9(2)$) gekennzeichnet ist. Eine eindeutige Zuordnung zu der von TRAEGER identifizierte Submonolagenphase mit $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ -Symmetrie ist aufgrund widersprüchlicher Präparationsbedingungen nicht sicher möglich.

Die Sättigungsphase zeichnet sich durch sieben Banden bei 2324.9 cm^{-1} (α), 2325.9 cm^{-1} (β), 2328.7 cm^{-1} (Hauptbande γ), 2339.9 cm^{-1} (δ), 2343.8 cm^{-1} (ϵ),

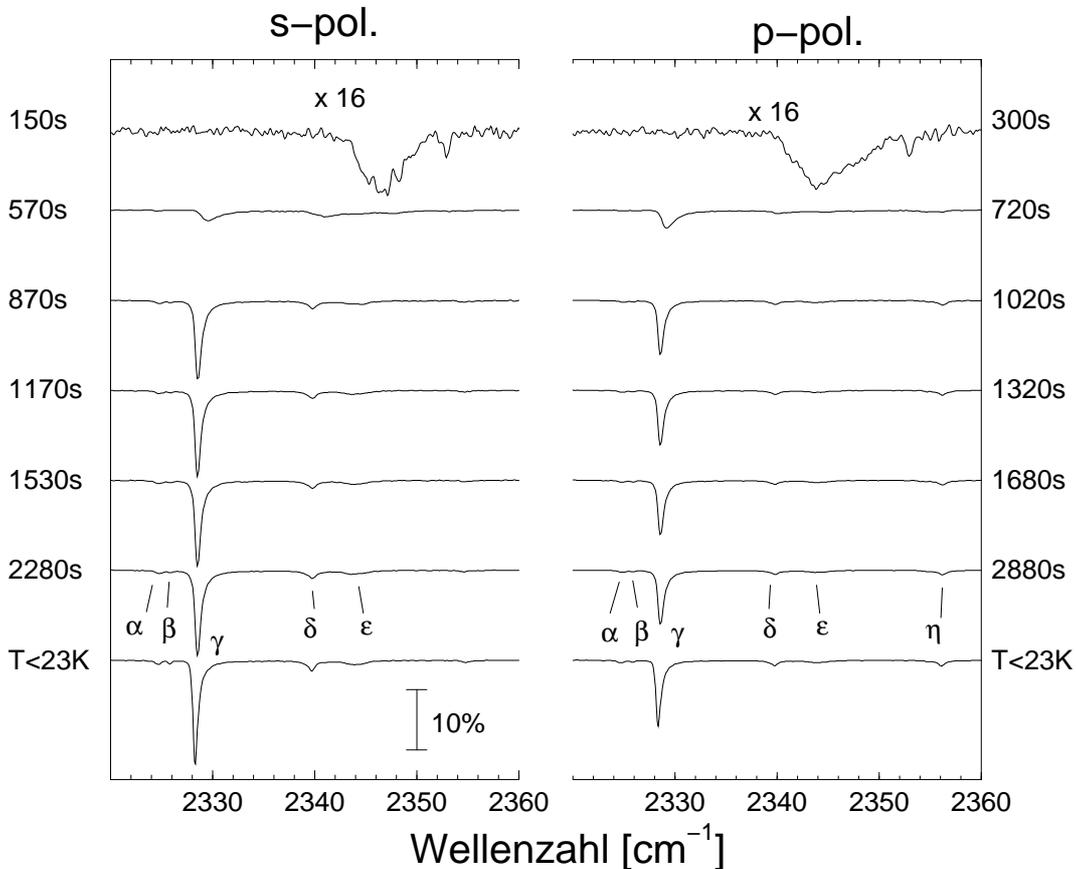


Abb. 6.7: FTIR-Spektren bei Dosierung von 7×10^{-9} mbar CO_2 und einer Temperatur von 70 K; Auflösung 0.2 cm^{-1} , 32 Scans. Die am Rand angegebenen Zeiten beziehen sich auf das Ende der Datenaufnahme.

2354.7 cm^{-1} (ζ), 2356.3 cm^{-1} (η) aus, wobei Bande ϵ an UHV-Spaltflächen in ein Dublett aufgelöst werden kann. Bande η ist nur in p-Polarisation sichtbar und gehört daher zu einem senkrechten Dipolmoment. HUSTEDT schätzt die Bedeckung der durch diese Absorptionen charakterisierten Phase mit $1.2(1)$ Monolagen ab. In Messungen mit isotopomerenreinem $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ fehlen die Banden α und β . Sie wurden daher dem Isotop $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ zugeordnet. Adsorbate natürlicher Isotopomerenzusammensetzung zeigen im Bereich der ν_3 der Minor Komponente $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ an UHV-Spaltflächen fünf sicher identifizierbare Absorptionen.

6.2.1 Adsorption bei 70 K

Abbildung 6.7 zeigt FTIR-Spektren, die an einem KCl-Einkristall unter einem Einfallswinkel von $\alpha = 50^\circ$ aufgenommen wurden. Ein optischer Filter (wedged) mit Transmission im Bereich zwischen 2500 und 2020 cm^{-1} sowie der elektroni-

sche Vorverstärker (Stufe 1) wurden benutzt, um das Rauschen zu verringern. Bei einer Kristalltemperatur von 70 K wurde im Rezipienten ein CO₂-Partialdruck von 7×10^{-9} mbar eingestellt und fortlaufend Spektrenpaare mit einer Auflösung von 0.2 cm^{-1} aufgenommen. Da die Adsorptionsbedingungen die gleichen sind wie im oben diskutierten LEED-Experiment, können die Spektren der in Abbildung 6.1 auf Seite 102 dargestellten Adsorptionskurve zugeordnet werden. Bereits nach 150 s erkennt man in s-Polarisation eine breite Absorption zwischen 2342 cm^{-1} und 2352 cm^{-1} sowie eine schmalere Bande bei 2353 cm^{-1} . Diese sind auch noch nach 300 s in p-Polarisation erkennbar und können der Submonolagenphase zugeordnet werden. Nach etwa zehn Minuten Dosierung ändern sich die Spektren. Die LEED-Adsorptionskurve in Abbildung 6.1 zeigt, daß dieses Stadium mit dem Durchschreiten des Intensitätsminimums der (10)-Reflexe in Zusammenhang zu bringen ist. Nun bildet sich unter starkem Frequenzshift die intensive Absorption γ , die nach 570 s in s-Polarisation bei 2329.6 cm^{-1} , nach 720 s im p-polarisierten Spektrum bei 2329.1 cm^{-1} gefunden wird. Nach 870 s ändert sich mit 2328.6 cm^{-1} die Frequenzlage dieser asymmetrischen Absorption nicht mehr, obgleich sie weiterwächst und nach 2280 s, als keine Änderung der Spektren mehr nachweisbar ist, bei einer Halbwertsbreite von 0.6 cm^{-1} in s-Polarisation eine Gesamtabsorption von $0.148(16) \text{ cm}^{-1}$ und in p-Polarisation eine Gesamtabsorption von $0.097(6) \text{ cm}^{-1}$ besitzt, was einem A_s/A_p -Verhältnis von $1.48(20)$ und somit einem Dipolmoment mit einem Neigungswinkel von $13(5)^\circ$ relativ zur Oberfläche entspricht. Ferner können die beiden wesentlich schwächeren Banden α und β in beiden Polarisationsrichtungen bei 2324.7 cm^{-1} und 2325.8 cm^{-1} und die oben als Banden δ , ϵ , ζ und η bezeichneten Absorptionen bei 2339.8 cm^{-1} , 2344.0 cm^{-1} , 2354.7 cm^{-1} und 2356.1 cm^{-1} nachgewiesen werden, letztere nur in p-Polarisation, was auf ein senkrecht orientiertes Dipolmoment hinweist. Die schwachen Banden sind in Abbildung 6.8 vergrößert dargestellt.

In Analogie zu dem im letzten Abschnitt besprochenen LEED-Experiment wurde im Anschluß die Dosierung eingestellt, und durch Abschalten der Probenheizung die Kristalltemperatur auf unter 23 K reduziert. Das zugehörige Spektrenpaar ist ebenfalls in Abbildung 6.7 und deutlicher in Abbildung 6.8 dargestellt. Generell bleibt die Struktur der Spektren erhalten, wodurch belegt wird, daß CO₂ nach wie vor in derselben Phase vorliegt. Während die Hauptbande einer Rotverschiebung von 0.3 cm^{-1} unterworfen ist, bewegt sich die beobachtete Rotverschiebung der Bande bei 2356.1 cm^{-1} sowie die Blauverschiebung der Nachbarbande bei 2354.7 cm^{-1} mit 0.1 cm^{-1} jeweils im Rahmen des Auflösungsvermögens. Das Gesamtintegral im Bereich zwischen 2320 und 2360 cm^{-1} beträgt in s-Polarisation $0.22(4) \text{ cm}^{-1}$, in p-Polarisation $0.14(4) \text{ cm}^{-1}$ und ist damit auch nach Abkühlen auf 23 K im Rahmen der Meßgenauigkeit unverändert. Der Wert in s-Polarisation

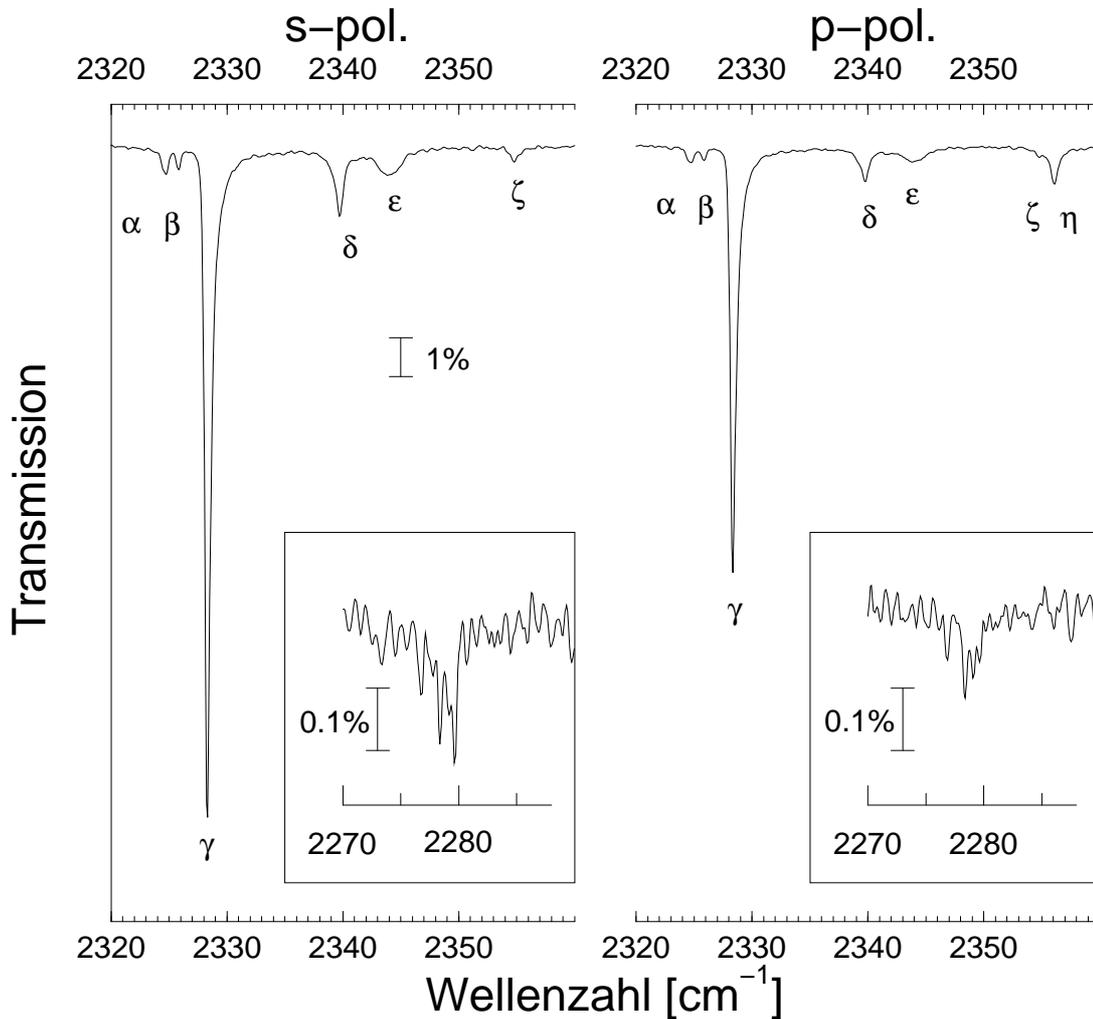


Abb. 6.8: FTIR-Spektren des Systems $\text{KCl}(100)/(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ bei 23 K, $p < 1 \times 10^{-10}$ mbar, Auflösung 0.02 cm^{-1} , 128 Scans.

liegt etwas höher als der von HUSTEDT gefundene, der für p-Polarisation dagegen etwas niedriger, sodaß der mittlere Neigungswinkel der Dipolmomente von $11(5)^\circ$ hier etwas flacher gefunden wird.

Die Absorption im Bereich der ν_3 -Schwingung des Isotopomers $^{13}\text{CO}_2$, das in natürlicher Zusammensetzung nur einen Anteil von 1% besitzt und somit prinzipiell eine Sonde für die Anzahl der energetisch inäquivalenten Adsorptionsplätze in der Monolage darstellt, ist ebenfalls in Abbildung 6.8 dargestellt. Das schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis erlaubt keine sichere Identifizierung der Absorptionen. Aus dem Vergleich mit Spektren von THOMAS, die deutlich besser aufgelöst sind, kann man die Existenz von vier Banden bei 2276.8 cm^{-1} , 2278.4 cm^{-1} , 2279.1 cm^{-1} und 2279.7 cm^{-1} annehmen.

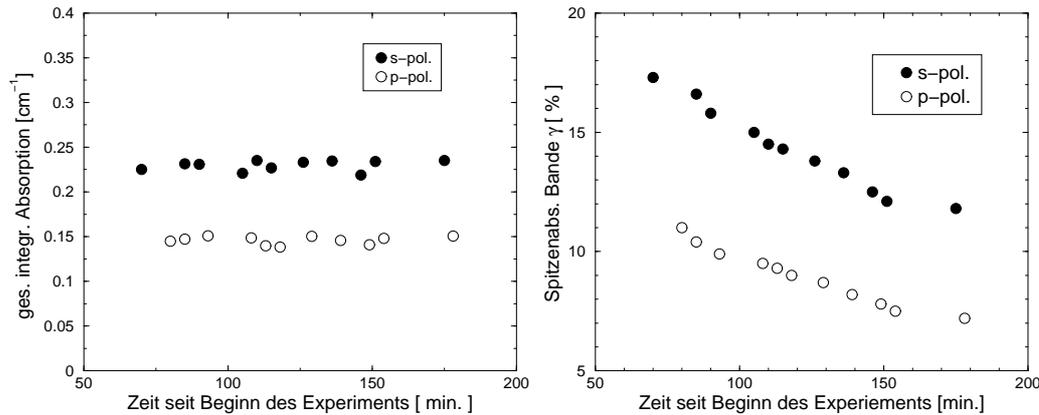


Abb. 6.9: Alterung der Monolage KCl/CO₂. Temperatur: < 23 K, Druck im Rezipienten < 1 × 10⁻¹⁰ mbar.

6.2.2 Alterung der Monolage

HUSTEDT berichtet in [20] über Alterungsprozesse, die im Falle des Systems KCl/CO₂ sehr viel stärker ins Gewicht fallen als im System NaCl/CO₂. Sie konnten auch im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesen werden. Dazu wurden im Anschluß an die Aufnahme des Spektrenpaars von Abbildung 6.8 über den Zeitraum von zwei Stunden weitere Spektrenpaare aufgenommen. Es konnte dabei eine Blauverschiebung der Hauptbande von insgesamt 0.2 cm⁻¹ beobachtet werden. Abbildung 6.9 zeigt den Verlauf der gesamten integralen Intensität der basislinienkorrigierten Spektren im Bereich zwischen 2320 cm⁻¹ und 2360 cm⁻¹, sowie die Abnahme der Spitzenabsorption der Hauptbande γ in s- und p-Polarisation. Man erkennt, daß weder Desorption noch zusätzliche CO₂-Adsorption aus der Gasphase stattfindet. Es muß jedoch davon ausgegangen werden, daß selbst bei Drücken kleiner als 1 × 10⁻¹⁰ mbar Wasseradsorption die langreichweitige Ordnung dieser sehr komplexen Struktur zunehmend stört. Interessant ist, daß diese Alterung in den Reflexbreiten im HAS- [98] wie auch im LEED-Experiment nicht augenscheinlich geworden ist. Dies zeigt, daß die Sättigungsphase CO₂ auf KCl(100) offenbar großflächige Domänen ausbildet, die auf Stickstoffspaltflächen eine deutlich größere Ausdehnung besitzen als die Transferbreite des LEED-Systems von 100 Å.

6.2.3 Druckabhängigkeit der IR-Spektren

An einem KCl-Einkristall wurden bei drei verschiedenen Temperaturen (80 K, 78 K, 76 K) IR-Spektren als Funktion des Druckes aufgenommen, die in den Ab-

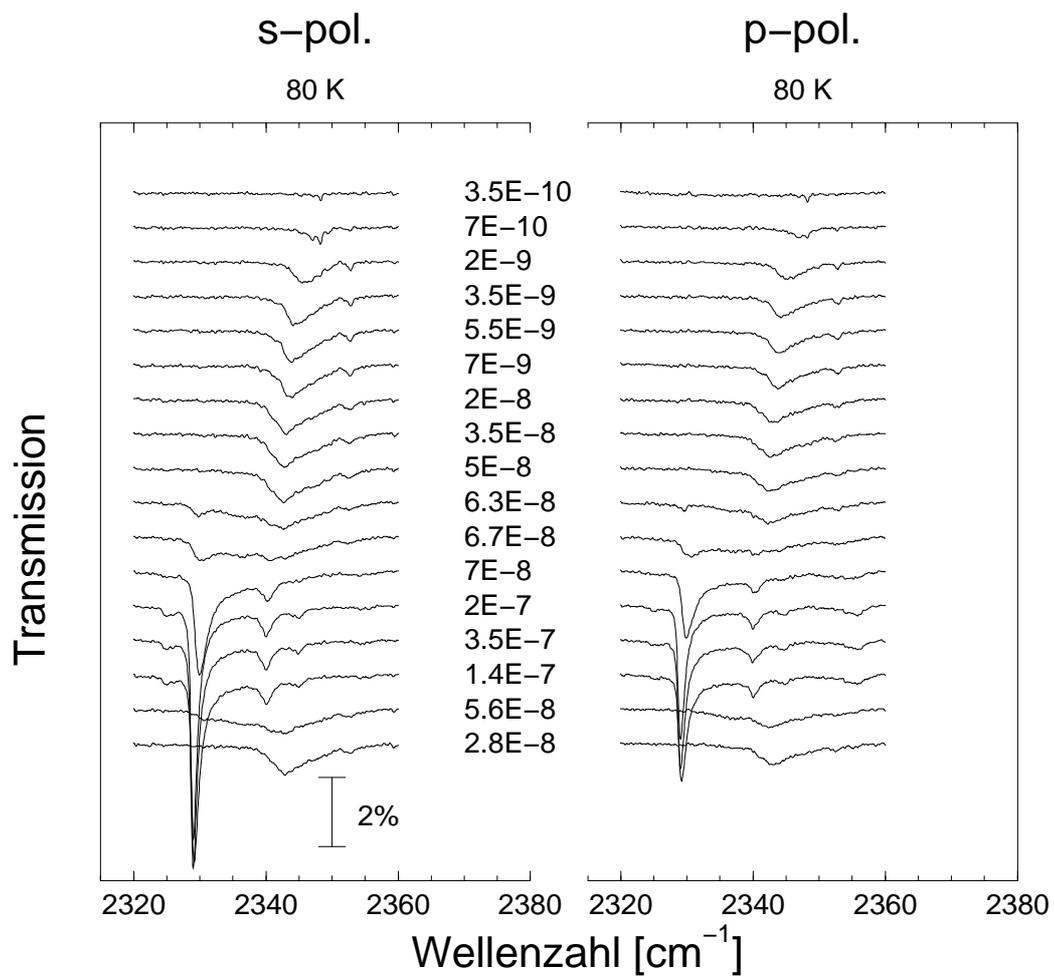


Abb. 6.10: CO_2 -Adsorption auf KCl bei 80 K . Die Zahlen in der Mitte geben jeweils den eingestellten CO_2 -Partialdruck in mbar an. Auflösung 0.2 cm^{-1} , 128 Scans

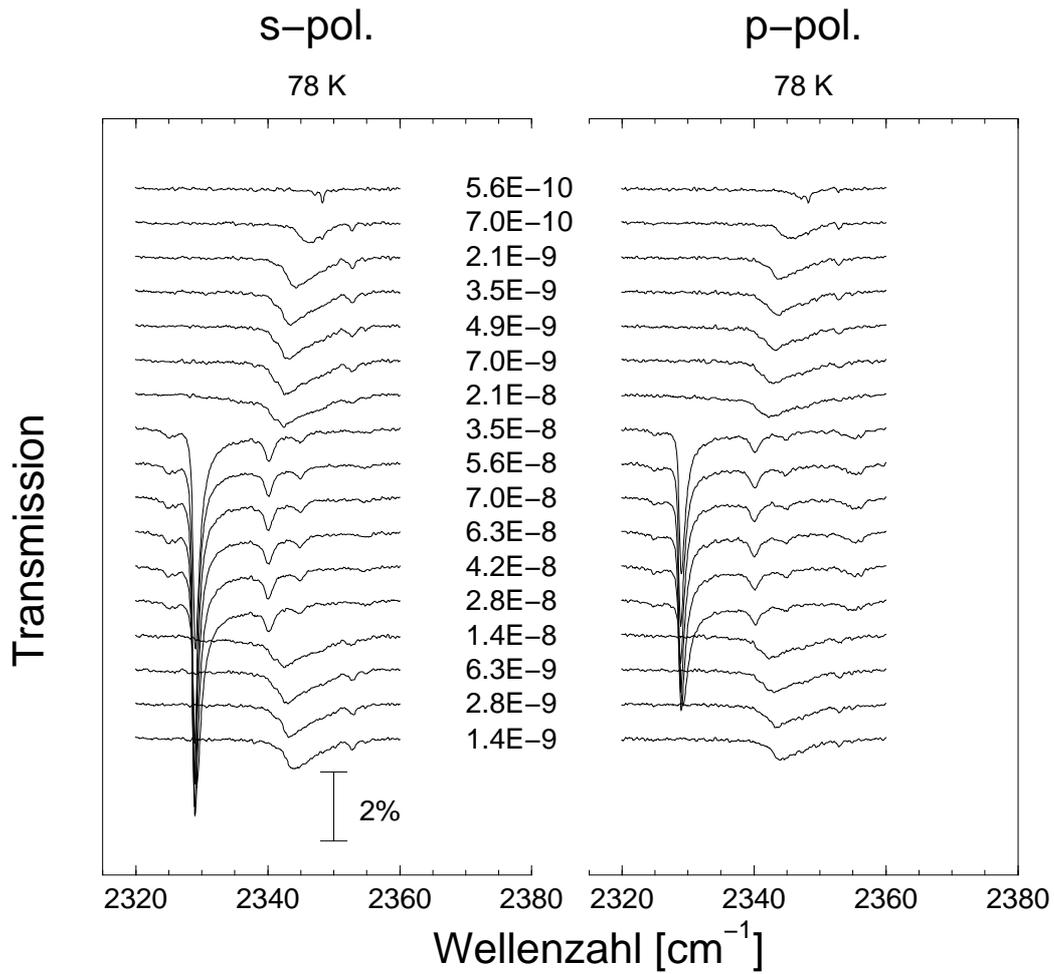


Abb. 6.11: CO₂-Adsorption auf KCl bei 78 K. Die Zahlen in der Mitte geben jeweils den eingestellten CO₂-Partialdruck in mbar an. Auflösung 0.2 cm⁻¹, 128 Scans.

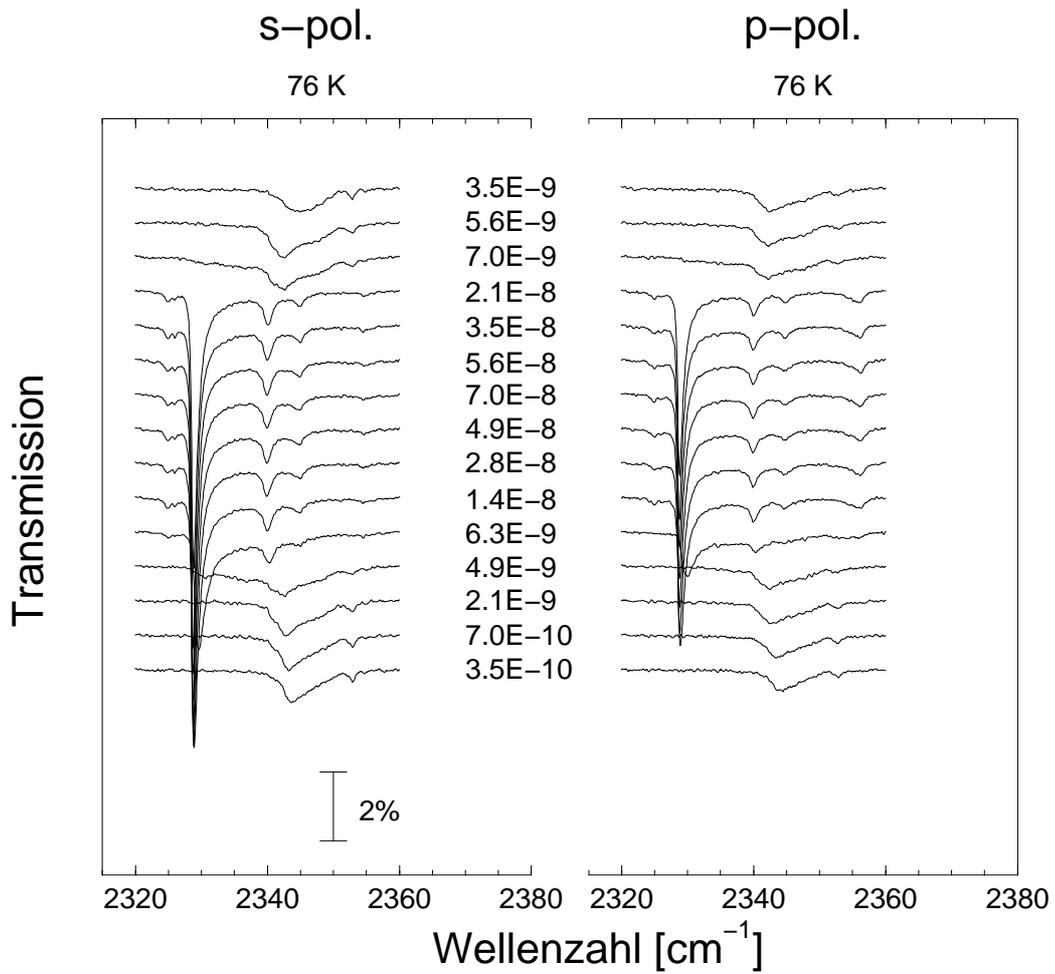


Abb. 6.12: CO_2 -Adsorption auf KCl bei 76 K . Die Zahlen in der Mitte geben jeweils den eingestellten CO_2 -Partialdruck in mbar an. Auflösung 0.2 cm^{-1} , 128 Scans.

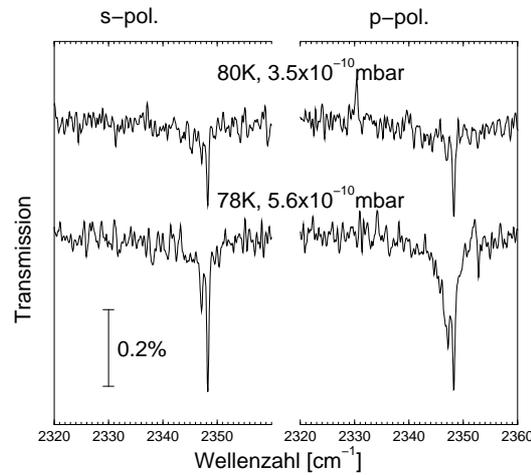


Abb. 6.13: CO₂-Adsorption auf KCl(100) im Bereich des 2D-Gittergases. Auflösung 0.02 cm⁻¹, 128 Scans.

bildungen 6.10, 6.11 und 6.12 dargestellt sind. Dabei betrug der Einfallswinkel des IR-Strahls $\alpha = 45^\circ$ und es wurden keine optischen oder elektronischen Filter benutzt. Durch sukzessives Erhöhen des CO₂-Partialdrucks im Rezipienten wurde, ausgehend von der unbedeckten Oberfläche, die Belegung bis zum Erreichen der Sättigungsbelegung erhöht. Anschließend wurde durch Erniedrigen des Drucks die Desorption der Monolage verfolgt. Die Abbildungen belegen, daß der Übergang von der Phase geringerer Belegung zur Sättigungsphase reversibel ist. Ferner sei auf den kontinuierlichen Rotshift der niederfrequenten Submonolagenabsorption hingewiesen, der ebenfalls reversibel zu sein scheint. So verlagert sich deren Maximum in der Spektrenserie bei 80 K mit steigendem CO₂-Partialdruck von 2344.3 cm⁻¹ (3.5×10^{-9} mbar) nach 2342.5 cm⁻¹, bei Desorption erfährt es wieder eine Blauverschiebung. Interessant ist ferner das Auftreten einer zweiten Absorption unmittelbar vor der Bildung der Submonolagenphase (siehe Abbildung 6.13). So zeigt das erste Spektrenpaar bei 78 K neben der in [20] beschriebenen Gittergasabsorption bei 2348.3 cm⁻¹ noch eine zweite schwache Bande bei 2347.1 cm⁻¹, die möglicherweise auf Dimerbildung auf der Oberfläche zurückzuführen ist, die auch für die CO₂-Adsorption an NaCl-Spaltflächen mit dem Auftreten zusätzlicher scharfer Banden im Bereich der Gittergasphase in Zusammenhang gebracht wurde [20]. In der Spektrenserie bei 80 K erkennt man bei einem Druck von 7×10^{-10} mbar ein Wachstum dieser beiden Banden, während bereits schwach die höherfrequente Absorption bei 2352.9 cm⁻¹ zu erkennen ist, die für die Submonolagenphase charakteristisch ist.

Die integralen Intensitäten der Einzelspektren, die durch Integration der basislinienkorrigierten Spektren im Bereich zwischen 2320 und 2360 cm⁻¹ gewonnen

wurden, sind in Abbildung 6.14 dargestellt. Die maximalen integralen Intensitäten in s- wie in p-Polarisation sind mit $0.19(4) \text{ cm}^{-1}$ und 0.14 cm^{-1} in etwa vergleichbar mit den oben in Abschnitt 6.2.1 und den von HUSTEDT angegebenen. Deutliche Abweichungen zu [20] ergeben sich bei den Adsorptionsbedingungen. Nach [20] liegt für eine Temperatur von $82(3) \text{ K}$ und einem CO_2 -Partialdruck von $1 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ bereits die Sättigungsphase vor, während sie an diesem Kristall bei vergleichbarem Druck erst bei einer Temperatur von 76 K nachgewiesen werden konnte. Da zudem auch von TRAEGER Präparationsbedingungen angegeben werden, die weder mit denen dieser Arbeit noch jenen von HUSTEDT übereinstimmen, ist der Versuch einer Abschätzung der Adsorptionswärme beim Übergang zur Sättigungsbelegung unter Vorbehalt zu sehen. Aus einer Clausius-Clapeyron-Auftragung (Abbildung 6.15) erhält man diese Größe zu $25(1) \text{ kJ mol}^{-1}$, die damit ähnlich groß ist wie die Sublimationswärme von CO_2 (27.2 kJ mol^{-1} bei 80 K [91]). Die in Abbildung 6.15 eingezeichneten Fehlerbalken ergeben sich für den Druck aus den senkrechten Linien, die in die Diagramme von Abbildung 6.14 eingezeichnet sind, sowie aus der Annahme, daß die Temperatur um höchstens 1 K schwankte. Im Rahmen dieser Fehlergrenzen stimmen die aus den Infrarotspektren erhaltenen Adsorptionsbedingungen somit mit den Dampfdruckdaten des Kohlendioxids überein, die in Abbildung 6.15 gestrichelt eingezeichnet sind.

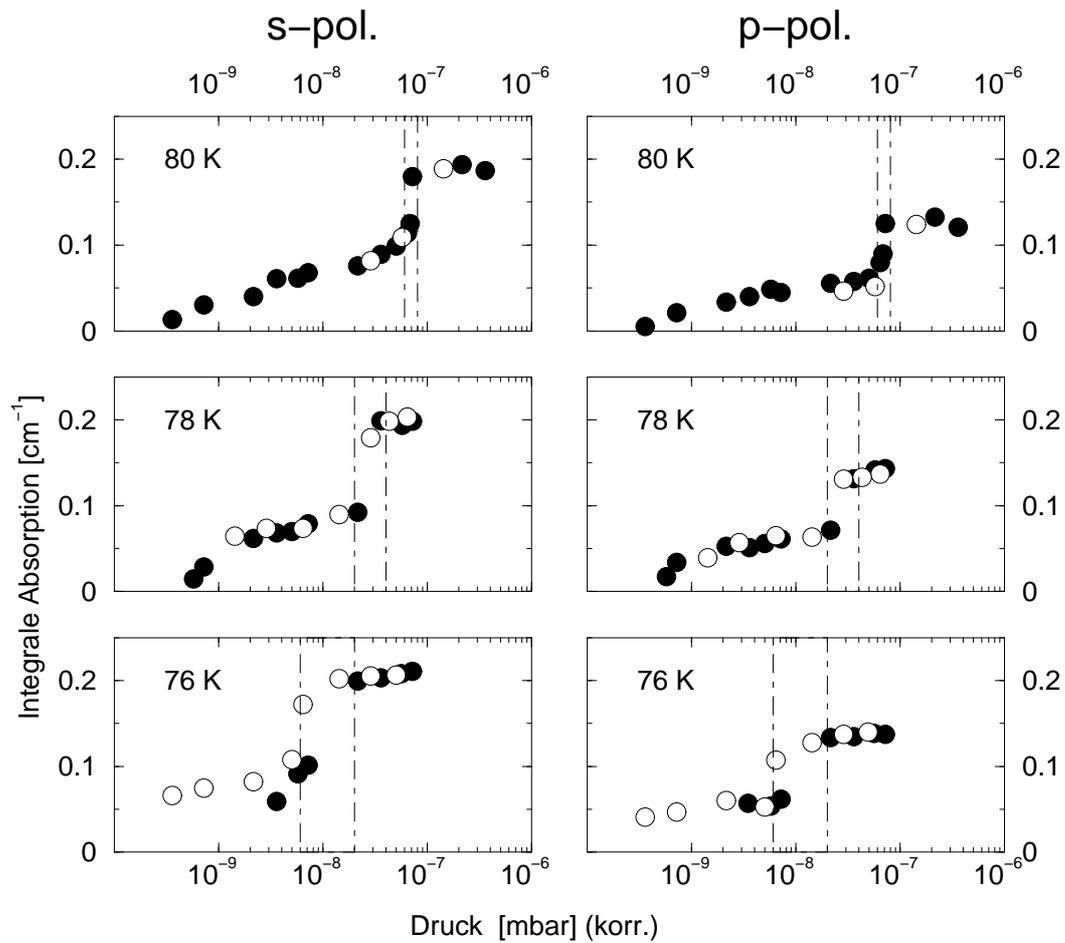


Abb. 6.14: Integrale Intensitäten aus IR-Spektren in Abhängigkeit vom Druck bei verschiedenen Temperaturen. Schwarze Meßpunkte repräsentieren Adsorption, weiße Punkte Desorption.

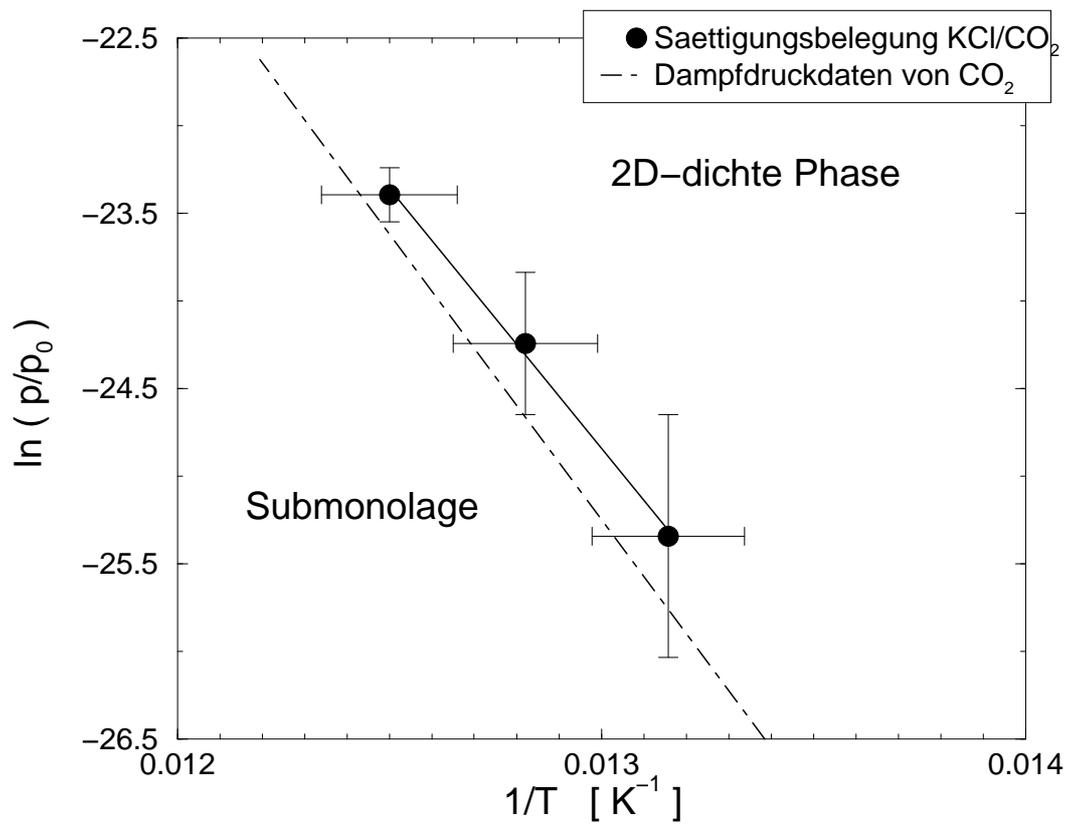


Abb. 6.15: Clausius-Clapeyron-Auftragung des Übergangs zwischen Submonolage und gesättigter 2D-Phase im System KCl/CO_2 .

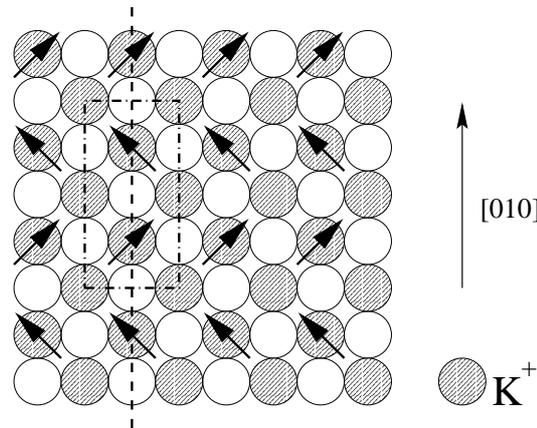


Abb. 6.16: Mögliche Struktur der Submonolage KCl/CO_2 mit $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R_{45^\circ}$ -Symmetrie und Gleitspiegelebene entlang der längeren Kante der Elementarzelle.

6.3 Ableitung von Strukturinformation aus den Experimenten

Zur Zeit kann aus den Beugungs- und Infrarot-Experimenten noch kein Strukturvorschlag für die Sättigungsphase CO_2 auf $KCl(100)$ mit ihrer 237 \AA^2 großen Elementarzelle abgeleitet werden. Das Vorliegen der Gleitspiegelebene parallel zur langen Kante der $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R_{45^\circ}$ -Einheitszelle erlaubt jedoch gewisse Strukturaussagen unter der Annahme, daß abweichend von der Belegungsabschätzung von HUSTEDT Monolagenbedeckung mit einem CO_2 -Molekül je Substrateinheitszelle angenommen werden kann. In diesem Falle enthielte die Überstrukturzelle 12 Moleküle und die Gleitspiegelebene reduzierte die Zahl der energetisch inäquivalenten Moleküle auf höchstens sechs. Die Experimente von THOMAS an UHV-Spaltflächen belegen die Existenz von fünf energetisch inäquivalenten Molekülen aufgrund der Zahl der sicher identifizierbaren IR-Absorptionen im Bereich der ν_3 -Mode der Minorkomponente $^{13}CO_2$ für Kohlendioxid natürlicher Isotopenzusammensetzung.

Die mit Heliumatomstrahlstreuung nachgewiesene $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R_{45^\circ}$ -Struktur [23] im Bereich der Submonolage enthielte in diesem Fall unter Annahme einer Belegung von 0.5 Molekülen je Substrateinheitszelle² nur zwei Moleküle. Die von TRAEGER gefundene Gleitspiegelsymmetrie entlang der langen Kante der Elementarzelle reduzierte dann wiederum die Zahl der energetisch inäquivalenten Moleküle dieser weniger dichten Phase auf eins, was bei einer Adsorption über den Kationen mit einer Struktur vereinbar ist, in der die Moleküle ähnlich wie in

²Dies scheint aufgrund des Verhältnisses der integralen Absorptionen (siehe Abbildung 6.14) zwischen ungesättigter und gesättigter Phase plausibel

Abbildung 6.16 orientiert sind. Da die $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Einheitszelle eine Fläche von vier Substrateinheitszellen besitzt, setzte die Annahme zweier energetisch inäquivalenter Moleküle – und entsprechend vier translatorisch inäquivalenten Molekülen in der Überstruktureinheitszelle – bereits Monolagenbedeckung für die ungesättigte Phase voraus, was unwahrscheinlich ist. Allerdings ist fraglich, ob mit einer Struktur ähnlich der in Abbildung 6.16 das spektrale Verhalten der ungesättigten 2D-Phase erklärt werden kann. In kombinierten LEED/IR-Experimenten sollte daher der Versuch unternommen werden, die mit HAS nachgewiesene $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Symmetrie der ungesättigten Phase zu reproduzieren. Nach TRAEGER [23] ist ihre Beobachtbarkeit auf einen engen Druckbereich beschränkt. Es sollte jedoch möglich sein, diese Phase zu präparieren und für das LEED-Experiment einzufrieren, um Beugungsbilder mit möglichst hohem Kontrast zu erhalten. Möglicherweise geben Infrarotspektren bei tiefen Temperaturen auch darüber Aufschluß, ob die breite, niederfrequente Bande der ungesättigten Phase eine natürliche Asymmetrie zeigt, oder ob sich diese in mehrere Absorptionen auflösen läßt.

6.4 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Untersuchungen zur Adsorption von CO_2 auf KCl -Einkristallen von TRAEGER [23], HUSTEDT [20] und THOMAS [97] mit Elektronenbeugung und FTIR-Spektroskopie fortgeführt. Im Einklang mit den HAS-Beugungsexperimenten TRAEGERs sowie den SPALEED-Experimenten HUSTEDTs zeigten LEED-Experimente im Bereich der Sättigungsbelegung eine $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Symmetrie. Nach erfolgter Präparation wurde durch Abkühlen des Kristalls auf Temperaturen um 20 K eine große Anzahl von Beugungsreflexen dieser mit einer Fläche von 236.6 \AA^2 sehr großen Einheitszelle nachgewiesen. Charakteristische Reflexauslöschungen entlang der $[010]$ - und $[001]$ -Richtungen belegen das Vorliegen einer Gleitspiegelebene längs der langen Kante der Elementarzelle. $I(V)$ -Kurven symmetrieäquivalenter Reflexe bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls wurden ausgenutzt, um unabhängig von der bisher angewandten spektroskopischen Methode eine Aussage über die Domänenverteilung in der Sättigungsphase machen zu können. Dabei ergaben sich im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Hinweise auf eine Anisotropie der Häufigkeitsverteilung der spektroskopisch unterscheidbaren Domänen, wie sie von HUSTEDT und THOMAS gefunden worden waren.

Durch begleitende FTIR-Spektroskopie gelang die Zuordnung der LEED-Beugungsbilder zu polarisationsabhängigen Infrarotspektren, die im Einklang mit

denen von HUSTEDT stehen. Durch Aufnahme von druckabhängigen Infrarotspektren bei verschiedenen konstanten Temperaturen wurden die Stadien der CO₂-Adsorption auf KCl untersucht. Im Bereich kleinster Bedeckungen wurde eine scharfe Absorption bei 2348.3 cm⁻¹ beobachtet, die in [20] dem 2D-Gittergas zugeordnet wird. Das Auftreten einer weiteren scharfen Bande bei 2347.1 cm⁻¹ kann als Hinweis auf Dimerbildung mit steigender Belegung gedeutet werden, ehe es zur Ausbildung einer 2D-ungesättigten Phase kommt. Es konnte nicht geklärt werden, ob diese durch eine schwache Absorption bei 2352.9 cm⁻¹ und eine breitere asymmetrische Absorption um 2346 cm⁻¹ charakterisierte Phase die von TRAEGER nachgewiesene $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie zeigt. Für Temperaturen oberhalb von 76 K gelang der Nachweis der Reversibilität des Übergangs von der ungesättigten Phase zur Sättigungsphase. Eine erstmalig versuchte Abschätzung der Adsorptionswärme an der Phasengrenze ergab mit 25 kJ mol⁻¹ einen Wert nahe der Sublimationswärme des CO₂. Eine Aussage über die Struktur der Sättigungsphase kann anhand der vorliegenden Experimente nicht getroffen werden. Die Annahme von Monolagenbedeckung führt hier auf eine Anzahl von 12 translatorisch inäquivalenten Molekülen. Die mit HAS und LEED beobachtete Gleitspiegelsymmetrie entlang der langen Kante der Elementarzelle reduziert die Zahl der energetisch inäquivalenten Moleküle auf höchstens sechs, wovon 5 von THOMAS IR-spektroskopisch an UHV-Spaltflächen nachgewiesen wurden [97].

7 Adsorption von CO und N₂ auf KCl(100)

Die Physisorption von CO auf definierten NaCl(100)-Oberflächen wurde bereits im Rahmen vieler Arbeiten mit der polarisationsabhängigen FTIR-Spektroskopie und mit Beugungsmethoden untersucht. Eine ausführliche Literaturübersicht findet sich in [97]. Die Adsorption von CO auf KCl(100) wurde hingegen erst jüngst von THOMAS [97] mit FTIR-Spektroskopie sowohl in Transmissions- als auch in ATR-Geometrie studiert. Eine Phase I, die bei einer Temperatur von 11(1) K durch sechs Absorptionen bei 2149.6 cm^{-1} , 2148.9 cm^{-1} , 2148.0 cm^{-1} , 2146.5 cm^{-1} , 2145.9 cm^{-1} und 2145.0 cm^{-1} charakterisiert werden kann, wird von THOMAS der Monolage zugeordnet. Die drei hochfrequenten Banden sind nur in p-Polarisation nachweisbar und entsprechen daher senkrecht zur Oberfläche orientierten Dipolmomenten. Für die drei niederfrequenten Absorptionen wird aufgrund des A_s/A_p -Verhältnisses auf eine flache Orientierung geschlossen. Die IR-Spektren im Bereich von Phase I sind temperaturabhängig. Oberhalb von 20 K können nur noch zwei asymmetrische Banden bei 2149.6 cm^{-1} und eine Bande bei 2145 cm^{-1} aufgelöst werden, wobei ungeklärt ist, ob dieses Verhalten auf einen *order-disorder* Phasenübergang zurückzuführen ist. Neben dieser Phase I wird in [97] eine Phase II beschrieben, die nur bei zusätzlicher CO-Dosierung auftritt und sich durch mindestens sechs Absorptionen im Bereich zwischen 2150 cm^{-1} und 2136 cm^{-1} auszeichnet. THOMAS ordnet diese Phase dem beginnenden Festkörperwachstum zu und schätzt ihre Belegung mit 1.4(2) Monolagen ab.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das System KCl(100)/CO nun mit Elektronenbeugung untersucht. Parallel hierzu wurden polarisationsabhängige IR-Spektren aufgenommen, wodurch die Präparation und die Unterscheidung der einzelnen Adsorbatphasen erst möglich wurde.

Erstmals wurde auch das verwandte System KCl(100)/N₂ untersucht. Als homonukleares zweiatomiges Molekül ist molekularer Stickstoff in Dipolnäherung nicht infrarotaktiv, sodaß hier in erster Linie Beugungsexperimente zur Charakterisierung des Physisorbats herangezogen werden müssen.

Eigenschaft	Kohlenmonoxid (CO)	Stickstoff (N ₂)
<i>Molekül</i> [100]		
IR-Gasphasenabsorption	2143.2 cm ⁻¹	–
Ramanverschiebung	2145.0 cm ⁻¹	2330.7 cm ⁻¹
Bindungslänge	1.121 Å	1.21 Å
<i>Festkörper</i> [101], [?]		
Hochtemperatur β-Phase	hexagonal a ₀ = 4.120 Å c ₀ = 6.800 Å	hexagonal a ₀ = 4.039 Å c ₀ = 6.670 Å
Tieftemperatur α-Phase	kubisch a ₀ = 5.640 Å	kubisch a ₀ = 5.644 Å
Umwandlungstemp. β-α	61.6 K	35.6 K

Tab. 7.1: Einige spektroskopische und strukturelle Eigenschaften der Substanzen CO und N₂ nach Herzberg [100] und Wyckoff [101]

7.1 Eigenschaften von CO und N₂

In Tabelle 7.1 sind einige strukturelle und spektroskopische Eigenschaften von CO und N₂ aufgeführt. CO siedet unter Normaldruck bei einer Temperatur von 81.7 K. Nach [99] beträgt dessen molare Verdampfungsenthalpie für diese Temperatur 6.04 kJ mol⁻¹. Der Dampfdruck kann nach [92] im Bereich zwischen 20 und 40 K durch den Zusammenhang

$$\log(p/\text{mbar}) = -\frac{416.5}{T/K} + 3.455 + 4.13 \log(T/K) - 0.026 T/K \quad (7.1)$$

angegeben werden.

Die molare Verdampfungsenthalpie von Stickstoff beträgt bei 77.3 K 5.58 kJ mol⁻¹ [99]. Im Bereich zwischen 15 und 36 K läßt sich der Verlauf des Dampfdrucks von Stickstoff gemäß dem Zusammenhang

$$\log(p/\text{mbar}) = -\frac{361.2}{T/K} + 1.724 + 4.79 \log(T/K) - 0.040 T/K \quad (7.2)$$

beschreiben. Der Dampfdruck von Stickstoff ist zusammen mit dem von Kohlenmonoxid in Abbildung 7.1 über der Temperatur aufgetragen.

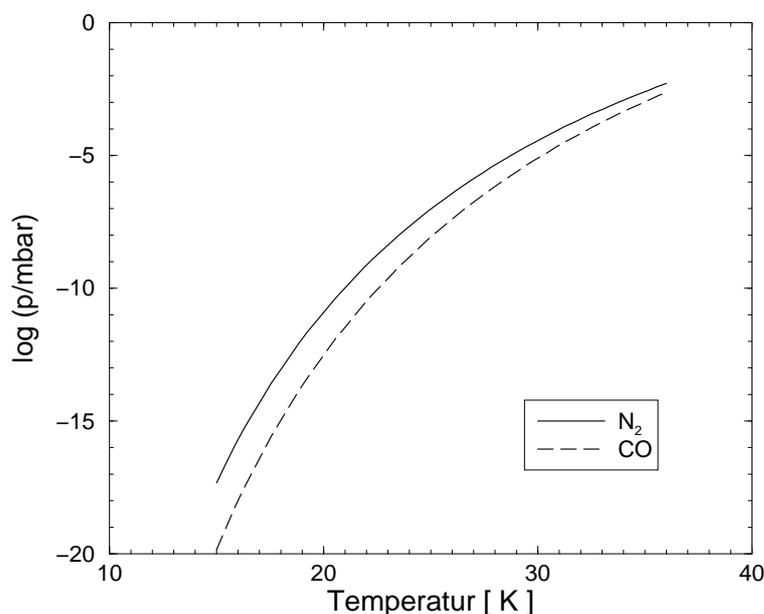


Abb. 7.1: Verlauf des Dampfdrucks von CO und N_2 nach Gleichung 7.1 und 7.2

7.2 Das System $\text{KCl}(100)/\text{CO}$

Die CO -Experimente wurden an den Kristallen KCl-III und KCl-IV durchgeführt. Dosierte Kohlenmonoxid der Reinheit 3.7 (*Linde*), das integral über ein Dosierventil eingelassen wurde. Laut Hersteller handelt es sich bei den Hauptverunreinigungen um Stickstoff (< 300 ppm) und Wasserstoff (< 100 ppm). Kohlenmonoxid besitzt eine um 5% größere Ionisierungswahrscheinlichkeit als Stickstoff. Alle folgenden Druckangaben sind dahingehend korrigiert. Um zu den tiefstmöglichen Temperaturen zu gelangen, wurde der Kryostat, an dem der Probenhalter befestigt ist, mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Das LEED wurde soweit an die Probe herangefahren, daß es den IR-Strahl gerade nicht mehr blockierte und ein Wechsel zwischen IR- und LEED-Experiment durch bloßes Drehen des Kristalls innerhalb weniger Minuten möglich war.

IR-Spektren wurden bei einer Auflösung von 0.05 cm^{-1} und 0.2 cm^{-1} aufgenommen. Ein im Bereich zwischen 2500 cm^{-1} und 2020 cm^{-1} durchlässiger optischer Filter, sowie elektronische Hoch- und Tiefpaßfilter wurden eingesetzt, um das Rauschen zu reduzieren. Spektren, die in s-Polarisation aufgenommen wurden, waren in der Regel von einer Störung überlagert, die eine Periode von etwa 1 cm^{-1} hatte. Durch nachträgliche Bearbeitung der Interferogramme, die ein weit vom Zentralpeak entferntes sogenanntes Geisterinterferogramm aufwiesen, konnte diese Störung beseitigt werden.

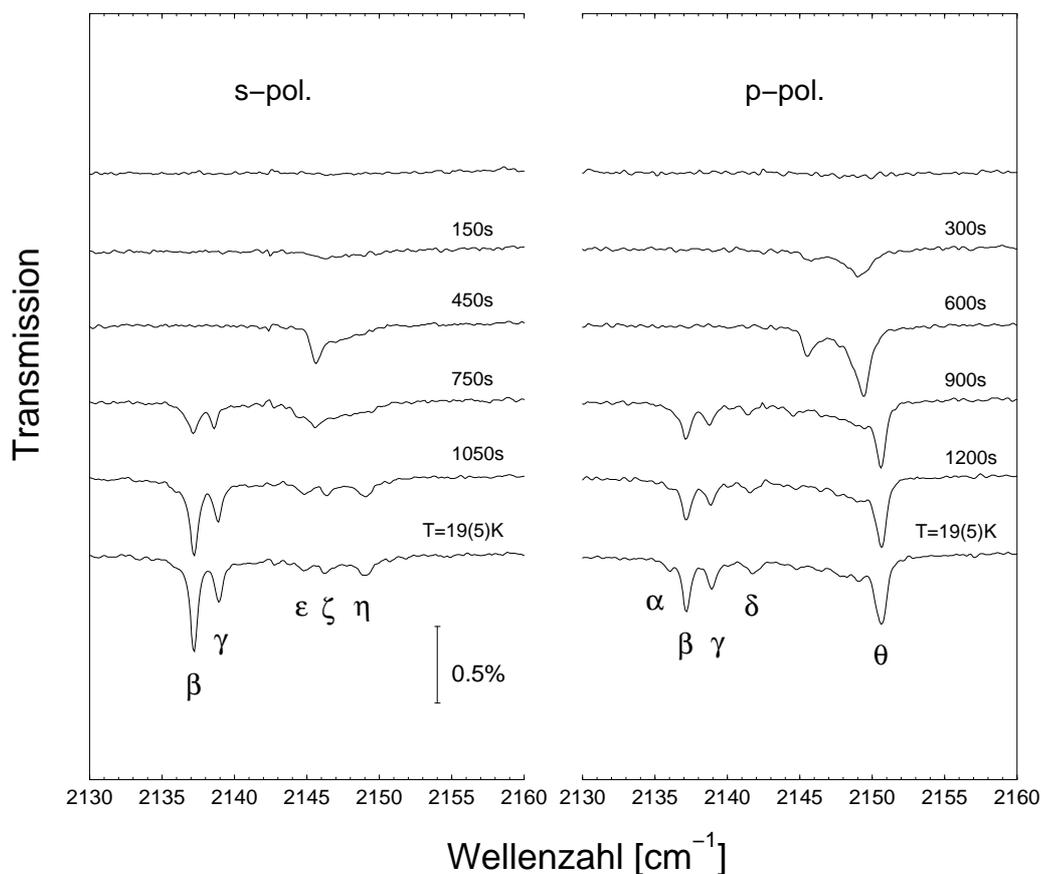


Abb. 7.2: Adsorption von CO auf KCl(100) bei $T = 25(2)$ K und einem Druck von $4.8(10) \times 10^{-8}$ mbar. Auflösung 0.2 cm^{-1} , 32 Scans.

7.2.1 CO-Adsorption bei $T = 25$ K

Kohlenmonoxid wurde bei einer Kristalltemperatur von $25(2)$ K und einem Druck von $4.8(10) \times 10^{-9}$ mbar adsorbiert. Im Verlauf der Dosierung wurden fortlaufend IR-Spektren aufgenommen, die in Abbildung 7.2 dargestellt sind. Die Ausbildung einer Adsorbatschicht wird in p-Polarisation durch das Wachsen zweier asymmetrischer Banden bei 2149.4 cm^{-1} und 2145.6 cm^{-1} angezeigt. In s-Polarisation erkennt man lediglich die Bande bei 2145.6 cm^{-1} . Die Spektren, die nach 450 s bzw. 600 s aufgenommen worden sind, sind in Form und Lage der Banden mit den Spektren von Phase I [97] vergleichbar.

Das Spektrum in s-Polarisation, das zwischen 600 s und 750 s aufgenommen wurde, zeigt mit dem Wachsen zweier zusätzlicher Absorptionen bei 2137.2 cm^{-1} und 2138.6 cm^{-1} an, daß diese erste Phase bei der eingestellten Temperatur von

Bande	Frequenz in cm^{-1}	$\frac{A_s}{A_p}$	Neigungswinkel des Dipolmoments
α	2136.0	0.52	41(20)
β	2137.2	1.72	1(13)
γ	2138.9	1.06	24(5)
δ	2141.8	-	-
ϵ	2144.8	-	-
ζ	2146.2	-	-
η	2149.0	0.69	70(20)
θ	2150.7	0.02	80(10)

Tab. 7.2: IR-Absorptionen von Phase II bei einer Temperatur von 19(5) K. Die Bezeichnungen der Banden beziehen sich auf Abbildung 7.2; δ bis ζ wurden mit angepaßt, jedoch ergibt sich kein sinnvolles Ergebnis für den Neigungswinkel des Dipolmomentes

$T = 25$ K nicht stabil ist, sondern daß die gewählten Bedingungen im Existenzbereich einer zweiten Phase liegen, deren Bildung nach 900 s oder 3.25 L nahezu abgeschlossen zu sein scheint, da sich die Spektren in p-Polarisation nach 900 s bzw. 1200 s nicht mehr wesentlich ändern und die gesamte integrale Absorption zwischen 2134 cm^{-1} und 2153 cm^{-1} nur noch von $0.015(2) \text{ cm}^{-1}$ auf $0.016(2) \text{ cm}^{-1}$ steigt. Die zugehörige gesamte integrale Absorption in s-Polarisation beträgt $0.015(3) \text{ cm}^{-1}$. Die erhaltenen Spektren können der oben eingeführten Phase II mit erhöhter Belegung zugeordnet werden.

In Abbildung 7.2 ist ein weiteres Spektrenpaar zu sehen, das nach Beenden der Dosierung und einer Temperatur von 19 K aufgenommen wurde. Hier beträgt die integrale Absorption im oben angegebenen Bereich $0.018(2) \text{ cm}^{-1}$ für das p-polarisierte Spektrum und $0.017(5) \text{ cm}^{-1}$ in s-Polarisation. Die Entfaltung der insgesamt acht unterscheidbaren Banden ist wegen der Kleinheit einiger Absorptionen nur schwer möglich. Eine Übersicht über die einzelnen Absorptionen findet sich in Tabelle 7.2.

Mit LEED konnte nachgewiesen werden, daß diese dichtere Phase eine große Anzahl von schwachen Überstruktureflexen zeigt. Abbildung 7.3 zeigt links ein derartiges Beugungsbild bei einer Energie von 92 eV. Bezüglich der Deutung der Überstruktur sei hier auf die Diskussion weiter unten verwiesen.

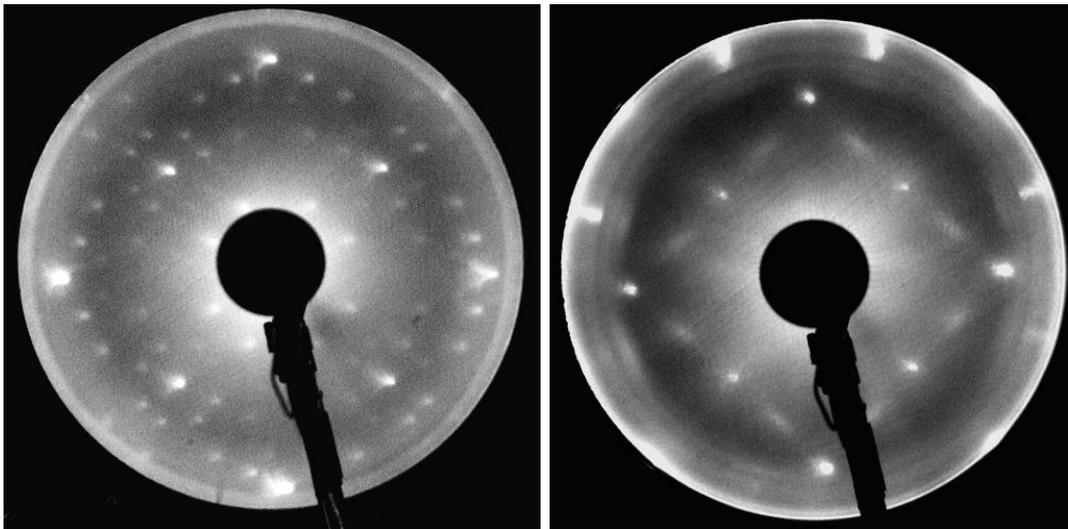


Abb. 7.3: Links: LEED-Bild der dichteren Phase des Adsorbats CO auf KCl(100) bei einer Elektronenenergie von 92 eV und einer Temperatur von 18(2) K; ein Deutungsversuch der Überstruktur findet sich weiter unten im Text. Rechts: Beugungsbild der Monolage NaCl(100)/CO $p(2 \times 1)$ bei 100 eV mit elliptischen halbzahligen Reflexen als Hinweis auf “orientational disorder”.

7.2.2 Experimente im Bereich der Phase I

Phase I wurde von THOMAS [97] eingehend untersucht. Dabei konnte er zeigen, daß die Linienbreiten des bereits bei höheren Temperaturen beobachteten Dubletts (siehe voriger Abschnitt) eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aufweisen und an UHV-Kristallen unterhalb 11 K kleiner als 0.1 cm^{-1} sind. Ferner gelang ihm dort die Auflösung der vier oben beschriebenen zusätzlichen schwächeren Banden zwischen diesen Hauptabsorptionen, was als eine Umwandlung einer ungeordneten Phase in eine geordnete Phase mit sinkender Temperatur gedeutet werden kann – in Analogie zum Verhalten der Adsorbatsysteme NaCl(100)/CO und NaCl(100)/N₂, wobei für ersteres der Phasenübergang von einer (1×1) -Phase in eine $p(2 \times 1)$ -Phase experimentell sehr gut untersucht ist und auch in LEED-Experimenten im Rahmen dieser Arbeit beobachtet werden konnte (Abbildung 7.3 rechts). Für das System NaCl(100)/N₂ steht der experimentelle Nachweis dieses Phasenübergangs noch aus, SALLABI und JACK [102] sagen ihn aber aufgrund von Monte Carlo-Simulationen voraus.

Da der in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau weder die Verwendung von *in situ* gespaltenen Kristallen noch das Abkühlen der Proben auf Temperaturen kleiner als 17 K erlaubte, war der Nachweis der geordneten Tieftemperaturphase von CO auf KCl(100) im Bereich der Monolage mit dem LEED-Experiment

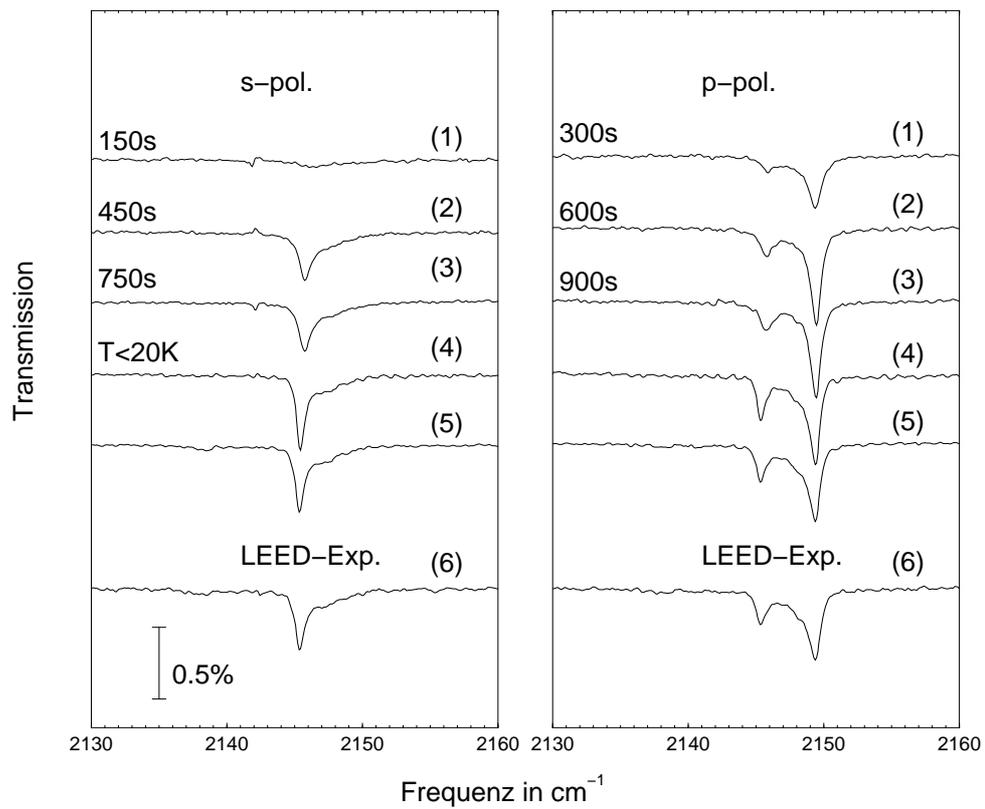


Abb. 7.4: Präparation von Phase I bei $T = 40(2)$ K und $p = 0.95(10) \times 10^{-8}$ mbar (1-3) und Abkühlen auf $T < 20$ K bei gedrosseltem Gaseinlaß; Infrarotspektren vor und nach einem LEED-Experiment (5,6)

eher unwahrscheinlich. Es wurde jedoch versucht, Phase I bei der tiefstmöglichen Temperatur mit Elektronenbeugung zu untersuchen.

In Abbildung 7.4 sind Spektrenpaare dargestellt, die während der Präparation einer Monolage bei einem Druck von $p = 0.95(10) \times 10^{-8}$ mbar und einer Temperatur von 40(2) K mit einer Auflösung von 0.2 cm^{-1} aufgenommen wurden. In p-Polarisation erkennt man die Ausbildung des charakteristischen Dubletts bei 2149.4 cm^{-1} bzw. 2145.7 cm^{-1} , während in s-Polarisation nur die niederfrequente Bande zu sehen ist. Im Anschluß wurde der CO-Partialdruck weitestgehend reduziert und die Kristalltemperatur innerhalb weniger Minuten auf weniger als 20 K abgesenkt. Während die hochfrequente Bande in p-Polarisation in ihrer Lage nahezu unverändert bleibt, unterliegt die niederfrequente Bande einer Rotverschiebung um 0.4 cm^{-1} . Durch dreimaliges kurzzeitiges Aufheizen der Probe auf 35 K wurde ohne Erfolg versucht, die Ordnung im Adsorbat zu erhöhen mit der Folge, daß die Belegung im Verlauf dieser Maßnahme wieder etwas abnahm. Betrug die gesamte integrale Absorption im Bereich der Streckschwingung für Spektrenpaar (4) $0.007(1) \text{ cm}^{-1}$ in s-Polarisation bzw. $0.013(1) \text{ cm}^{-1}$ in p-Polarisation, so beträgt sie für Spektrenpaar (5) nur noch $0.006(1) \text{ cm}^{-1}$ bzw. $0.0011(1) \text{ cm}^{-1}$. Spektrenpaar (5) wurde unmittelbar vor dem LEED-Experiment bei einer Temperatur von 18(5) K aufgenommen, Spektrenpaar (6) im Anschluß daran. Obgleich die maximale Absorption der Hauptbanden abgenommen hat, bleibt die gesamte integrale Absorption im Bereich der CO-Streckschwingung nahezu unverändert. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die beobachtete Alterung des Adsorbats auf den Elektronenbeschuß im LEED-Experiment zurückzuführen ist.

Abbildung 7.5 zeigt Beugungsbilder, die im Anschluß an die Aufnahme von Spektrenpaar (5) bei einer Elektronenenergie von 98 eV und 114 eV gemacht wurden. Sie zeigen keine Hinweise auf eine von der (1×1) -Symmetrie abweichende Oberflächenstruktur. Dies gilt in gleicher Weise für Beugungsbilder, die im Energiebereich oberhalb 80 eV aufgenommen wurden.

Deutung

Im Zusammenhang mit den Tieftemperaturspektren von Phase I diskutiert THOMAS Dipolkopplungen translatorisch inäquivalenter Moleküle. Interpretiert man die beiden IR-Hauptbanden von Phase I bei Temperaturen oberhalb 20 K als kollektive In-Phase-Schwingung bzw. Außer-Phase-Schwingung des Adsorbats, so muß man eine Oberflächenelementarzelle mit mindestens zwei Molekülen annehmen. Geht man davon aus, daß die CO-Moleküle ausschließlich auf den Kationen adsorbieren, ist eine (1×1) -Struktur ausgeschlossen, wie sie im LEED-Experiment beobachtet wurde. Offenbar ist die langreichweitige Ordnung dieser

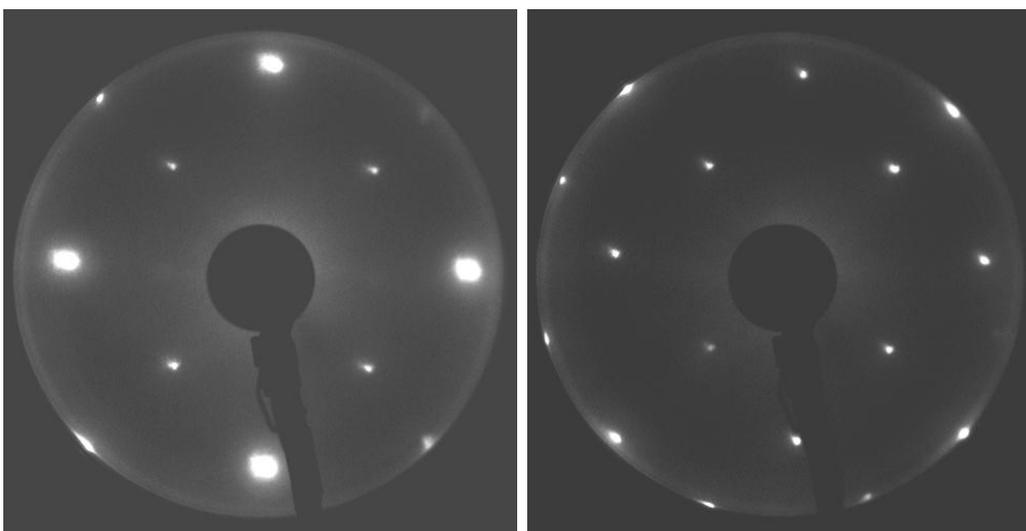


Abb. 7.5: Links: Beugungsbild von Phase I bei 98 eV und einer Temperatur von 18 K; Rechts: Beugungsbild bei 114 eV

Adsorbatphase so stark gestört, daß in Elektronenbeugungsexperimenten nur die (1×1) -Symmetrie des Substratgitters nachgewiesen werden kann. Vollkommen offen bleibt die Frage, welche Symmetrie die geordnete Tieftemperaturphase des CO auf KCl besitzt. THOMAS schlägt für diese Phase Modelle mit sechs Molekülen je Überstruktureinheit vor, nämlich eine (3×2) -, (6×1) - oder $c(6 \times 2)$ -Struktur. Ebenfalls denkbar – und angesichts der im System KCl/CO₂ beobachteten $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie [23, 20] vielleicht sogar wahrscheinlicher – ist die Annahme einer $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ mit ebenfalls sechs Molekülen je Einheitszelle.

7.2.3 Experimente im Bereich des Festkörpers

In einem weiteren Experiment wurde durch Nachdosieren von Kohlenmonoxid bei Temperaturen um 20 K das Aufwachsen des CO-Festkörpers infrarotspektroskopisch beobachtet sowie Beugungsbilder von 2D-Phase I und eines dünnen Multilagenfilms aufgenommen.

Abbildung 7.6 zeigt Infrarotspektren aller drei Phasen. Zunächst wurde bei einer Temperatur von 39 K und einem Druck von $0.98(10) \times 10^{-8}$ mbar Phase I präpariert (Spektrenpaare 1 und 2). In p-Polarisation erkennt man das charakteristische Dublett bei 2149.4 cm^{-1} und 2145.7 cm^{-1} . Nach dem Einfrieren des Adsorbats (Spektrenpaar 3) auf Temperaturen um 20 K erkennt man in p-Polarisation anhand des Auftretens der drei in Tabelle 7.2 auf Seite 127 als Banden β , γ und θ bezeichneten Absorptionen, daß beim Einkühlen des Kristalls trotz geschlossenen Dosierventils eine Nachadsorption mit beginnendem Wachstum der dichteren

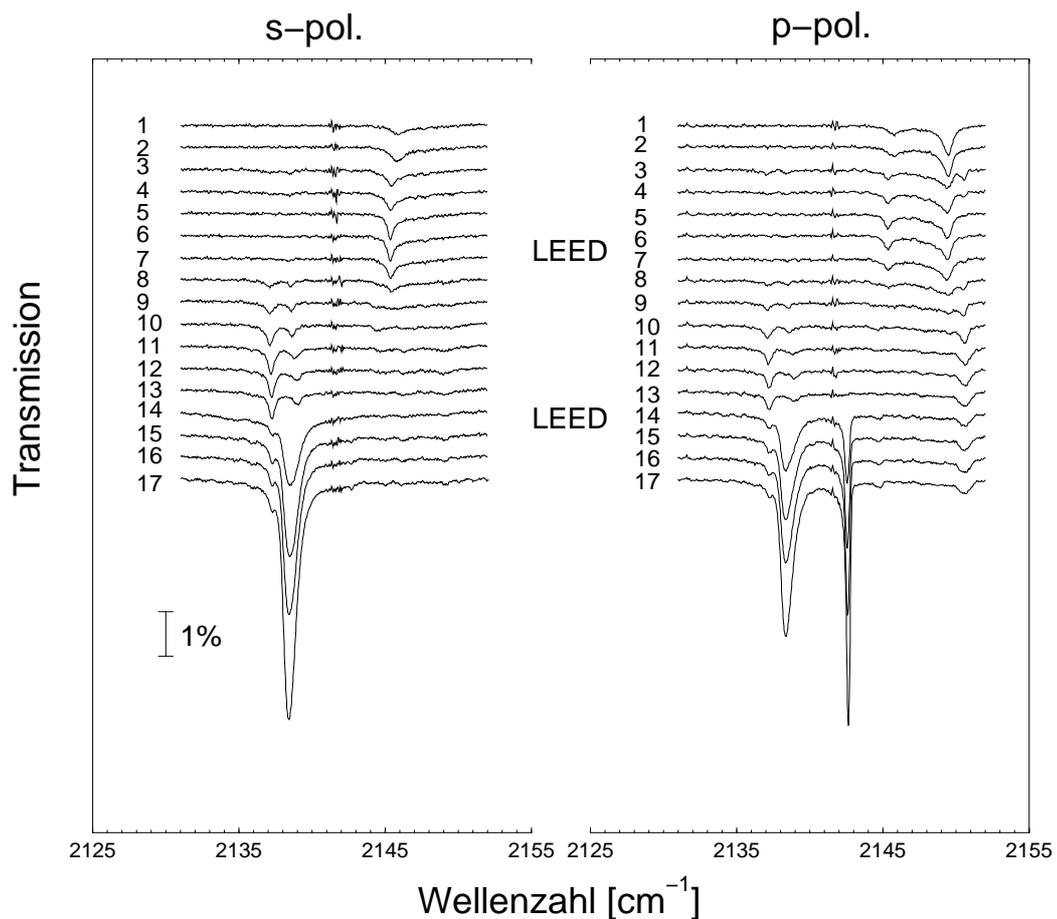


Abb. 7.6: Monolage, dichtere Phase und Festkörper von CO auf KCl(100). Spektrenpaar (1) und (2) zeigen die Präparation von Phase I bei 39(2) K, die Spektrenpaare (3) und (4) zeigen die Desorption überschüssigen Kohlenmonoxids durch Zwischenheizen und Einkühlen auf 18 K. Nach dem ersten LEED-Experiment wurde durch Nachdosieren Phase II, dann der Festkörper erzeugt. Auflösung: 0.05 cm⁻¹, 32 Scans

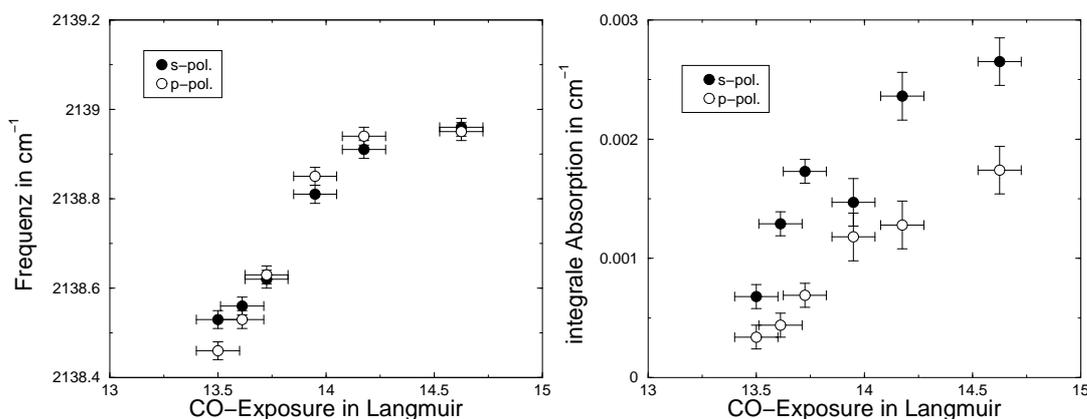


Abb. 7.7: Links: Abhängigkeit der Frequenzlage von Bande γ (Abbildung 7.2 auf Seite 126) von der CO-Dosis. Aufgetragen ist die Frequenz in cm^{-1} über der akumulierten CO-Dosis des Experimentes. Rechts: Integrale Absorption dieser Bande.

Phase II stattfand. Diese wurde durch zweimaliges kurzzeitiges Aufheizen des Adsorbats auf 35 K (Spektrenpaare 4 und 5) wieder desorbiert – im p-polarisierten Spektrum 6 sind die zu Phase II gehörigen Absorptionen wieder verschwunden. Im weiteren Verlauf wurde das Adsorbat so weit wie möglich abgekühlt. Am Probenhalter wurde eine Temperatur von 17 K gemessen, als der Kristall auf die LEED-Position gedreht wurde.

Das LEED-Experiment lieferte keine weiteren Hinweise im Hinblick auf die Symmetrie der ungeordneten Phase der Monolage. Ein Beugungsbild bei einer Energie von 140 eV ist in Abbildung 7.8 links dargestellt.

Im Anschluß an das LEED-Experiment wurde wiederholt für einen kurzen Zeitraum der CO-Partialdruck erhöht und anschließend Spektrenpaare aufgenommen. So wurden zwischen Spektrenpaar 8 und 13 1.1(5) L CO nachdosiert. Der große Fehler wird aufgrund der Schwierigkeit angenommen, kurzzeitig definierte Partialdrücke in der Kammer einzustellen. Man erkennt deutlich die Ausbildung der dichteren Phase mit dem vollkommenen Verschwinden des Dubletts von Phase I und der Bildung der Banden bei 2137.2 cm^{-1} und 2138.5 cm^{-1} in p- sowie s-Polarisation. In p-Polarisation erkennt man zusätzlich die Bande bei 2150.7 cm^{-1} . Während durch die Koexistenz dieser Absorption mit der Bande bei 2149.4 cm^{-1} in den Spektrenpaaren 3 und 4 sowie 7 bis 10 ausgeschlossen werden kann, daß die hochfrequente Hauptbande der Monolage bei zusätzlicher CO-Gabe einem Frequenzshift von über 1 cm^{-1} unterliegt, wie dies Abbildung 7.2 auf Seite 126 eventuell suggerieren würde, unterliegt hingegen Bande γ von Abbildung 7.2 einem kontinuierlichen Frequenzshift von insgesamt 0.4 cm^{-1} . In Abbildung 7.7 ist

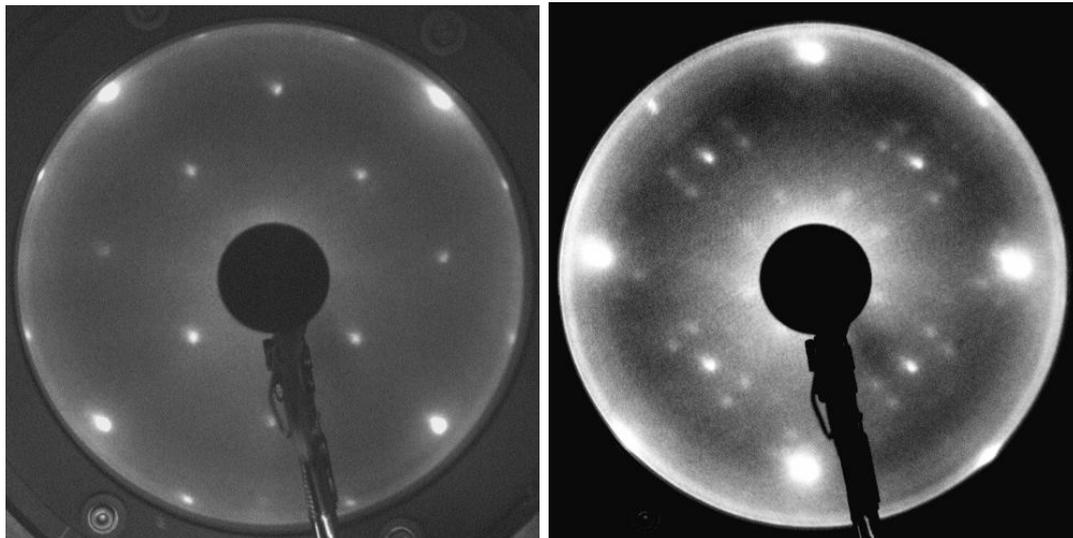


Abb. 7.8: Links: Beugungsbild im Bereich von Phase I. Energie: 140 eV. Rechts: LEED-Bild, das im Bereich der beginnenden Multilagenadsorption aufgenommen wurde und noch die Überstruktur der dichteren Phase zeigt. Energie: 98 eV.

dieser Frequenzshift von Absorption γ über der im Laufe des Experimentes akkumulierten CO-Dosis aufgetragen. Ebenfalls dargestellt ist die integrale Absorption dieser Bande. In beiden Abbildungen erkennt man tendenziell eine Sättigung mit wachsender CO-Dosis. Es muß allerdings erwähnt werden, daß bereits vor dem Nachdosieren ein gewisses Wachstum der Absorptionen von Phase II beobachtet werden konnte (Spektrenpaar 7).

LEED-Experimente im Bereich von Phase II haben wiederholt die in Abbildung 7.3 auf Seite 128 links dargestellte Überstruktur gezeigt. Beugungsexperimente im Bereich des Festkörpers führen in der Regel zur Aufladung des Kristalls und sind daher schwer interpretierbar. Dennoch wurde versucht, Beugungsbilder eines dünnen Multilagenfilmen aufzunehmen. Dazu wurde im nächsten Schritt für weitere fünf Minuten mit einem CO-Partialdruck von $1.9(1) \times 10^{-8}$ mbar – also einer Dosis von etwas über 4 L nachdosiert. Spektrenpaar 14, das im Anschluß aufgenommen wurde, zeigt mit der Bildung einer asymmetrischen Bande bei 2138.6 cm^{-1} , die sowohl in s- wie auch in p-Polarisation auftritt, sowie einer Absorption bei 2142.6 cm^{-1} die Bildung einer Schicht aus CO-Multilagen an. Die hochfrequente Bande ist schärfer und nur in p-Polarisation sichtbar und gehört damit zu einem Dipolmoment, das senkrecht zur Oberfläche steht. Abbildung 7.8 zeigt rechts ein Beugungsbild, das nach dieser Dosierung aufgenommen wurde. Man erkennt nach wie vor die Überstruktur, die auch schon im Bereich der dichteren Phase gefunden wurde.

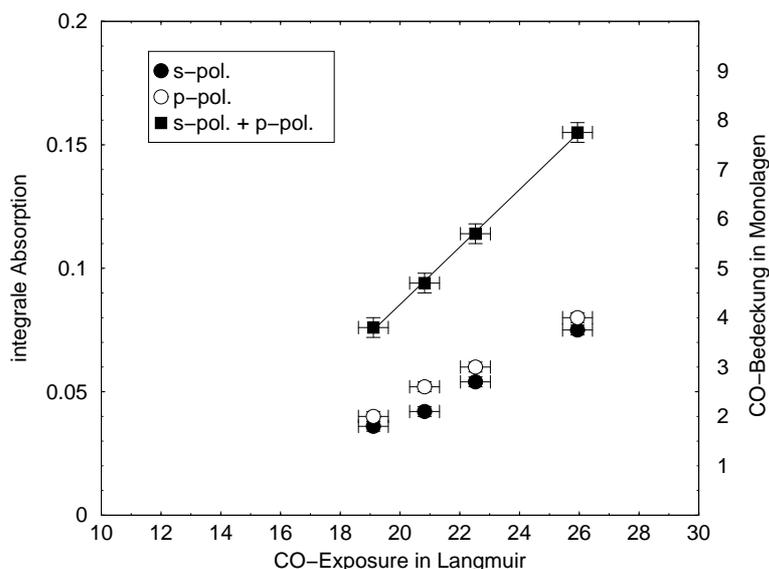


Abb. 7.9: Zunahme der integralen Absorption (links) bzw. der Bedeckung (rechts) mit steigender CO-Dosis im Bereich des CO-Festkörpers. Die Bedeckungsangaben müssen aufgrund der im Text erläuterten Näherungen als Schätzwerte betrachtet werden.

Im Anschluß an das LEED-Experiment wurde noch weiter nachdosiert (Spektrenpaare 15 bis 17). Das stetige Wachstum der Banden untermauert die Zuordnung der Banden bei 2138.6 cm^{-1} und 2142.6 cm^{-1} zum Aufwachsen von CO-Multilagen. Nach wie vor sichtbar bleiben in p-Polarisation die Banden bei 2150.6 cm^{-1} und 2137.2 cm^{-1} . Letztere ist auch noch in s-Polarisation sichtbar, wird aber mit zunehmendem Wachstum schwächer. Absorption γ um 2139 cm^{-1} , die im Verlauf der Bildung der Phase II einer Blauverschiebung von 0.4 cm^{-1} unterworfen war, kann im Bereich der Multilagen nicht mehr aufgelöst werden. In p-Polarisation tritt ferner eine schwache Bande bei 2144.7 cm^{-1} auf.

In Abbildung 7.9 ist die Zunahme der integralen Absorption im Bereich der Multilagen über der im Experiment akumulierte CO-Dosis aufgetragen, wie sie sich aus den Spektrenpaaren 14 bis 17 ergibt. Es ergibt sich ein offenbar gut linearer Zusammenhang zwischen Dosis und integraler Absorption. Unter der Annahme, daß der Absorptionsquerschnitt in allen drei Phasen gleich ist¹, kann daher der Haftkoeffizient für Multilagenadsorption bei einer Temperatur von $20(2)\text{ K}$ angegeben werden. Dazu wurden die Werte für die gesamte integrale Absorption auf den Wert von Phase I bezogen (siehe Abschnitt 7.2.2 auf Seite 128ff.), für welche

¹Dies gilt strenggenommen nur dann, wenn das *Innere elektrische Feld* mit dem *Äußeren elektrischen Feld* gleichgesetzt werden kann. Bezüglich der Gültigkeit einer solchen Näherung siehe [47].

im folgenden Monolagenbedeckung angenommen wird. Hiernach entspricht eine integrale Absorption von $0.020(2) \text{ cm}^{-1}$ einer Monolage, der in Übereinstimmung mit THOMAS ein Molekül je Oberflächeneinheit zugeordnet wird, sodaß sich für eine ideale Oberfläche ein Wert von $5.07 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ergibt. Umgekehrt ergibt sich aus der Stoßzahl pro Fläche und Zeit, daß unter der Annahme eines Haftkoeffizienten von $S = 1$ und unter den gegebenen Bedingungen je Langmuir $3.83 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ CO-Moleküle adsorbieren sollten, was etwa 0.75 Monolagen je Langmuir entspricht. Aus der Regression der gesamten integralen Absorption in Abbildung 7.9 ergeben sich 0.58 Monolagen je Langmuir, woraus sich ein Haftkoeffizient von 0.7 bis 0.8 ableiten läßt – ein Ergebnis, das trotz der gemachten Annahmen vernünftig erscheint.

Abschließend soll darauf hingewiesen werden, daß die integrale Absorption in s-Polarisation für Multilagen geringfügig kleiner ist als in p-Polarisation, sodaß für das A_s/A_p -Verhältnis ein Wert von 0.94(4) folgt. Dies wie auch die Frequenzlage und die Bandenform des Multilagendubletts steht in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von HEIDBERG, SUHREN und WEISS [103] für CO-Multilagen auf NaCl(100)-Oberflächen. Sie erhalten für das mittlere A_s/A_p -Verhältnis einen Wert von 0.98(3). Die breitere Multilagen-Absorption liegt auf NaCl-Spaltflächen für 11 K bei 2138.9 cm^{-1} , während die schmalere hochfrequente Bande bei 2142.6 cm^{-1} detektiert wird. CHANG, RICHARDSON und EWING [104] finden dieselben Banden für eine Temperatur von 22 K bei 2138.51 cm^{-1} und 2142.54 cm^{-1} , während sie in dem hier vorgestellten Experiment für Temperaturen von 20(5) K bei 2138.6 cm^{-1} und 2142.6 cm^{-1} gefunden wurden. Mit Heliumstreuung an CO-Multilagen auf NaCl wurde von WEISS [15] eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie nachgewiesen. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der IR-Festkörperspektren ist davon auszugehen, daß CO-Filme auf KCl sich strukturell nicht wesentlich von Filmen unterscheiden, die quasi epitaktisch auf NaCl aufgewachsen wurden. Wenige Lagen CO auf KCl scheinen aufgrund des hier vorgestellten LEED-Experiments allerdings noch die Überstruktur der dichteren Phase zu zeigen. Dicke Filme sind mit dem MCP-LEED aufgrund der zu erwartenden Aufladungsphänomene schwer zu untersuchen. Vielversprechender wäre hier eine Untersuchung mit HAS. Sie könnte eventuell zeigen, in welcher Orientierung relativ zum KCl-Gitter die kubische Tieftemperaturphase des CO aufwächst.

Deutung der Überstruktur der dichteren Phase

In Abbildung 7.10 ist ein Schema des \vec{k} -Raums mit allen im Rahmen der CO-Experimente beobachteten Reflexen dargestellt. Jeder Substratreflex ist von acht symmetrisch angeordneten Überstrukturreflexen umgeben. Durch Verdrehung des

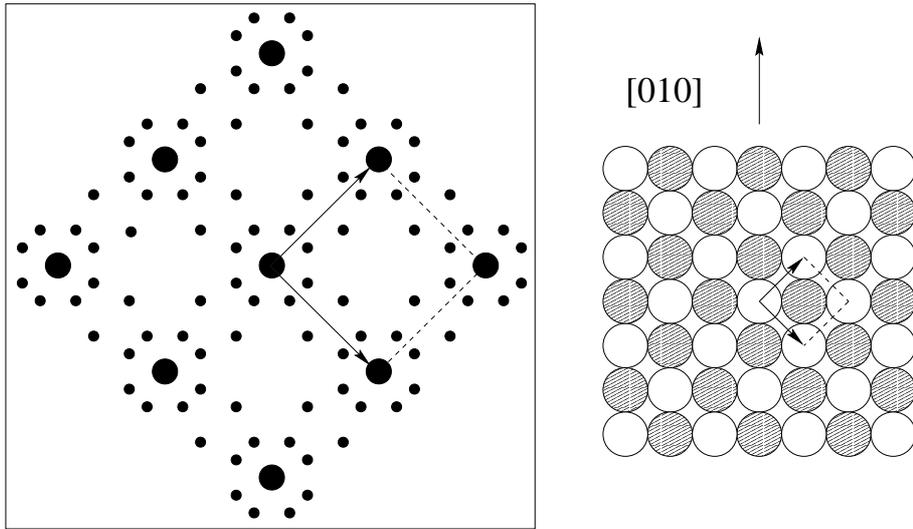


Abb. 7.10: Schema der im Experiment beobachteten Reflexe der dichteren Phase; große dunkle Punkte symbolisieren Substratreflexe, kleine Punkte zusätzliche Reflexe;

Kristalls konnte nachgewiesen werden, daß auch der spekulare Reflex acht Satellitenreflexe besitzt. Zwischen diesen Reflexgruppen finden sich jeweils Paare von Überstruktureflexen. Trotz der regelmäßigen Anordnung ist eine einfache Zuordnung jedoch nicht möglich. So scheint kein Paar von Satellitenreflexen eine reziproke Basis aufzuspannen, die sich mit weiteren sichtbaren Reflexen fortsetzen läßt. Obwohl die Überstruktureflexe auf Zwölftelpositionen liegen, ist somit die Annahme etwa einer (4×12) -Struktur nur dann aufrechtzuerhalten, wenn man die Existenz sehr vieler zusätzlicher Reflexe annimmt, die im Experiment nicht beobachtet worden sind. Eine Erklärungsmöglichkeit besteht in der Annahme einer $\begin{pmatrix} 3 & -1 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$ -Struktur mit einer Fläche von 12 Substrateinheitszellen. Abbildung 7.11 zeigt das reziproke Gitter einer Domäne dieser Oberflächensymmetrie. Schwarz eingezeichnet sind Beugungsreflexe, die im Rahmen dieses Modells auf diesem Gitter liegen. Nicht beobachtete Reflexe sind weiß gekennzeichnet. Es fällt auf, daß offenbar nur Reflexe sichtbar sind, die in der Nähe eines Substratreflexes liegen, während weiter entfernte Reflexe nicht beobachtet werden. Dieses Verhalten tritt bei Adsorptionsgeometrien auf, die die (1×1) -Struktur des Substratgitters in einer Richtung modulieren [54] – etwa durch Buckling, d.h. durch eine infolge einer Gitterfehlانpassung hervorgerufene Welligkeit der Überstruktur. Abbildung 7.12 macht dies anhand eines simplen Modells mit “Dummy”-Atomen deutlich, die zwar jeweils den gleichen Adsorptionsplatz besitzen, sich jedoch abhängig von ihrer Position in der Elementarzelle in ihren Formfaktoren

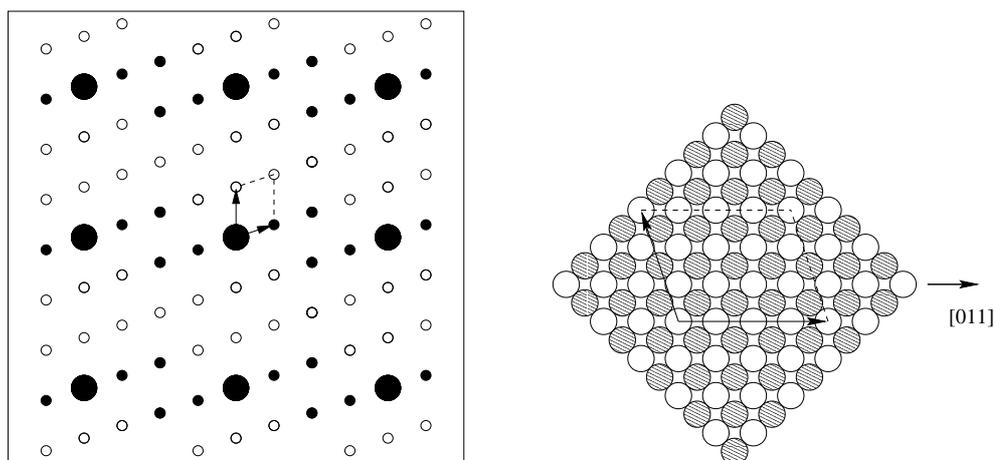


Abb. 7.11: Interpretation der dichteren Phase als $(3 - 1; 0 4)$ -Struktur; große dunkle Punkte markieren Substratreflexe, kleine dunkle Punkte beobachtete zusätzliche Reflexe, die auf dem $(3 - 1; 0 4)$ -Gitter liegen. Weiße Reflexe werden im Experiment nicht beobachtet.

unterscheiden. Die berechneten Interferenzfunktionen für Domänen mit 5×5 Einheitszellen führen zu den im Experiment beobachteten Beugungsmustern, wenn man die Formfaktoren in $[011]$ -Richtung moduliert und angenommen wird, daß die schwächsten Beugungsreflexe in der Interferenzfunktion im LEED-Experiment nicht nachgewiesen werden konnten. Die mit der IR-Spektroskopie ermittelte erhöhte Belegung von 1.75(40) in der dichteren Phase² erfordert in diesem Modell zusätzliche Adsorptionsplätze und ist im Rahmen der Meßgenauigkeit sogar verträglich mit der Annahme einer kompletten Bilage von insgesamt 24 Molekülen je Einheitszelle. Da sich Buckling bei zusätzlicher Adsorption auch in höhere Lagen fortsetzen kann, könnte dies eine Erklärung dafür sein, daß auch noch bei beginnendem Multilagenwachstum dieses Beugungsmuster erhalten bleibt.

An dieser Stelle soll die Erörterung möglicher Strukturvorschläge nicht weitergeführt werden, da wichtige Experimente an diesem System noch ausstehen, so etwa die Durchführung von Isotopenmischexperimenten zur Aufklärung der Struktur der Infrarotspektren, anhand derer dann entschieden werden kann, ob die beobachteten senkrechten Dipolmomente der Dipol-Dipol-Kopplung zuzuweisen sind, oder ob sie aus senkrecht stehenden Molekülen resultieren. Eine genauere Bestimmung der Belegung in der dichteren Phase, möglichst an in situ gespaltenen Kristallen ist wünschenswert. Hinzu kommt, daß möglicherweise in den hier vorgestellten Experimenten nicht alle IR-Banden aufgelöst werden konnten. Daher

²Diesen Wert erhält man durch Division der gesamten integralen Absorptionen für Monolagenbedeckung und der der dichten Phase.

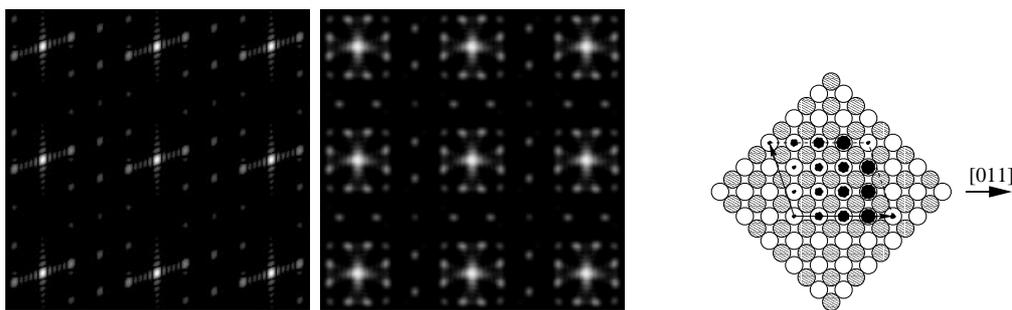


Abb. 7.12: Interferenzfunktion einer $(3 - 1; 0 4)$ Struktur von 5×5 Einheitszellen aus Substrat und Dummy-Atomen, deren Formfaktoren in $[011]$ -Richtung moduliert sind; links: eine Domäne; mitte: Darstellung aller möglichen Domänen; rechts: Einheitszelle; die schwarzen Punkte symbolisieren Dummy-Atome, die Größe des Punktes ist ein Maß für den Formfaktor.

sollte auch die dichtere Phase bei tieferen Temperaturen untersucht werden.

7.3 Das System $\text{KCl}(100)/\text{N}_2$

Der Versuch, das Adsorbat N_2 auf KCl mit FTIR-Spektroskopie zu untersuchen, wurde nach einem gescheiterten Versuch nicht weiterverfolgt³. Stattdessen wurde versucht, mit Hilfe von LEED-Experimenten die Adsorptionsbedingungen erstmals zu untersuchen sowie erste Erkenntnisse über die Adsorbatsymmetrie zu erhalten.

7.3.1 Adsorption bei $T = 22 \text{ K}$

Zunächst wurde Stickstoff 5.0 (Messer-Griesheim) bei $T = 22(2) \text{ K}$ auf einen KCl -Kristall adsorbiert. Die Intensitätsverläufe der (10) -Reflexe zweier unter gleichen Bedingungen durchgeführter Experimente (Abbildung 7.13) sind sehr ähnlich und weisen nach einer Dosierzeit von 6 Minuten oder 2.7 Langmuir ein schmales Plateau auf. Nach etwa 10 Minuten werden bei der eingestellten Elektronenenergie von 98 eV erstmals Überstruktureflexe sichtbar. In Abbildung 7.13 ist das zugehörige Beugungsbild dargestellt. Der Vergleich mit Beugungsbildern von Phase II des Systems KCl/CO zeigt, daß hier offensichtlich dieselbe Adsorbatsymmetrie vorliegt. Aufgrund der engen Verwandtschaft der beiden Moleküle liegt es daher nahe, die hier beobachtete Überstruktur in Analogie zum vorigen Abschnitt einer Phase II mit höherer Belegung zuzuordnen. Das Plateau, das dem Auf-

³DAI [105] und RICHARDSON et al. [106] berichten über induzierte Infrarotabsorption im System NaCl -Film/ N_2 .

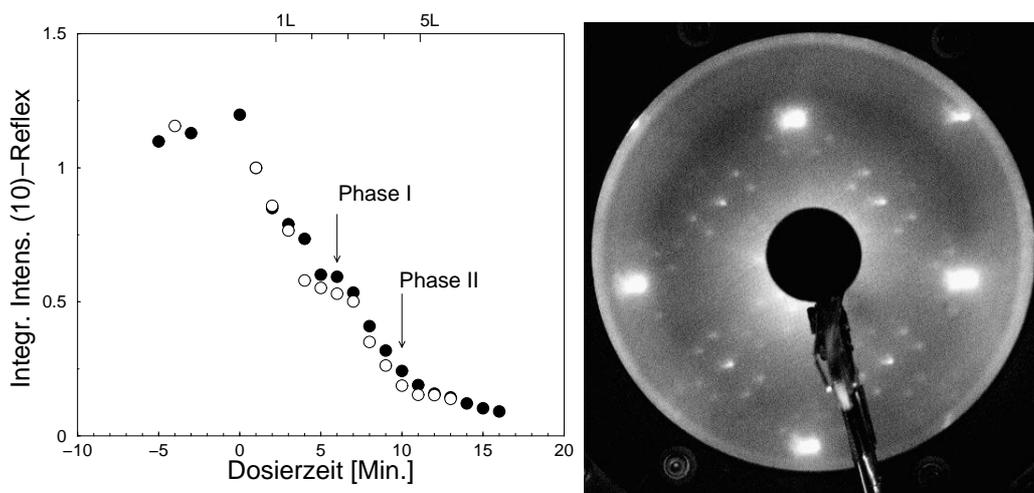


Abb. 7.13: Links: Verlauf der (normierten) integralen Intensität der (10)-Reflexe (98 eV) bei N₂-Adsorption; Druck: $1.0(1) \times 10^{-8}$ mbar, Temperatur 22(2) K; die Reflexintensitäten sind auf die Intensität nach einer Minute Dosierzeit bezogen, um die Experimente besser vergleichen zu können. Rechts: LEED-Bild nach 16 Minuten N₂-Dosierung (98 eV).

treten von zusätzlichen Beugungsreflexen vorhergeht, wird daher mit Phase I und Monolagenbedeckung verbunden. In diesem Fall ergibt sich aus den Daten ein Haftkoeffizient von 0.5(1) im Bereich der Monolage. Erkennbar in dem Beugungsbild in Abbildung 7.13 ist dessen relative Verrückung nach links unten. Diese stellte sich mit beginnender Stickstoffadsorption ein und ist nicht auf Dejustierung zurückzuführen. Vergleichbare Verrückungen des Beugungsbildes waren bei der CO-Adsorption auf diesem Substrat nicht beobachtet worden und sind wahrscheinlich auf adsorbatinduzierte Aufladungseffekte zurückzuführen.

7.3.2 Experimente im Bereich der Monolage

In weiteren Experimenten wurde nach Überstruktureffekten in einem weiten Energiebereich, beginnend ab 70 eV, gesucht. Da keine gefunden wurden, liegt nahe, daß im Bereich der Monolage die (1×1) -Symmetrie des Substrates beibehalten wird.

Abbildung 7.14 zeigt Adsorptionsisothermen im Temperaturbereich 39 K bis 36 K. Dazu wurden minütlich Beugungsbilder aufgenommen, während der Druck im Rezipienten dauerhaft konstant gehalten wurde, bis sich die Intensitäten nach wenigen Minuten nicht mehr änderten. Anhand der stark verrauschten Daten läßt sich nur abschätzen, unter welchem Druck sich bei gegebener Temperatur die Adsorbatphase ausbildet. Die Drücke, bei welchen die integralen Intensität-

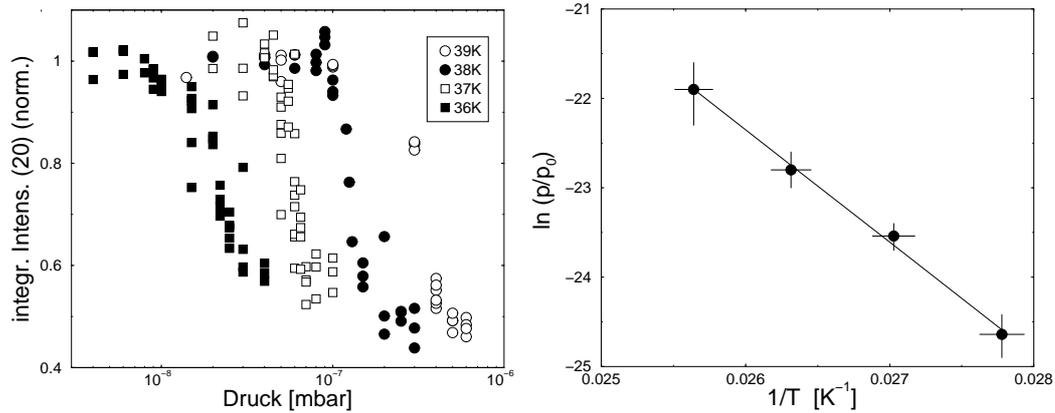


Abb. 7.14: Links: Adsorptionsisothermen im Bereich der Monolage KCl(100)/N₂; aufgetragen sind die integralen LEED-Reflexintensitäten des (20)-Reflexes bei einer Energie von 145 eV. Rechts: Clausius-Clapeyron-Autragung zur Bestimmung der isosteren Adsorptionenthalpie

ten die Werte $\frac{1}{2} \times (I_{max} - I_{min})$ annehmen, bilden die Grundlage für eine grobe Bestimmung der isosteren Adsorptionenthalpie gemäß der Clausius-Calpeyron-Gleichung

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{\Theta = const} = - \frac{q_{ads}}{R} \quad (7.3)$$

Sie sind in Abbildung 7.14 rechts aufgetragen. Die Fehlerbalken repräsentieren nicht die in Kapitel 2 erläuterten systematischen Fehler der Druck- und Temperaturmessung, sondern die angenommenen statistischen Fehler aufgrund der Temperaturschwankungen um höchstens 0.2 K und Druckschwankungen um nicht mehr als 20% des Absolutwerts. Die vier Wertepaare liegen relativ gut auf einer Geraden. Aus der linearen Regression folgt für die isostere Adsorptionenthalpie ein Wert von

$$q_{ads} = 11(3) \text{ kJ mol}^{-1}$$

DAI [105] hat mittels Infrarotspektroskopie am System NaCl-Film/N₂ die Adsorptionenthalpie zu 11.1(10) kJ mol⁻¹ bestimmt. RICHARDSON und MCDONALD [106] geben diese Größe am gleichen System in guter Übereinstimmung mit dem hier für das Substrat KCl gefundenen Wert mit 12.7 kJ mol⁻¹ an.

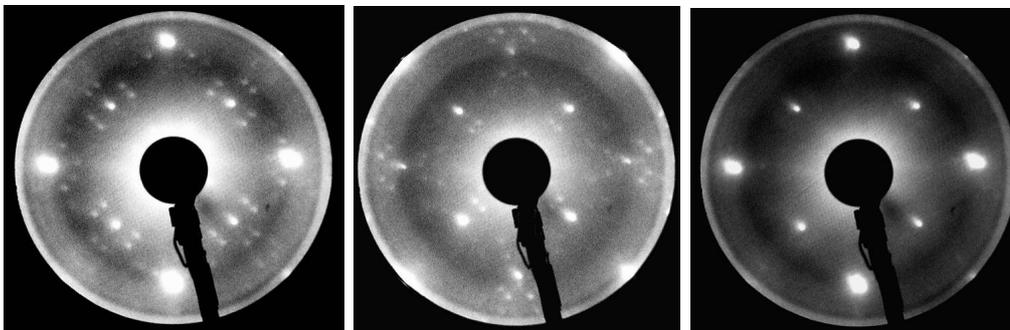
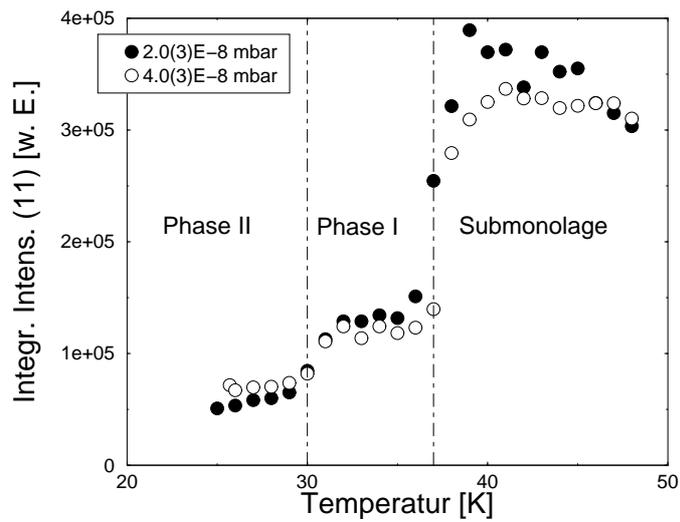


Abb. 7.15: oben: Isobare Stickstoffdesorption von der KCl-Oberfläche; Elektronenenergie: 92 eV; unten von links: Beugungsbild bei 24 K, 92 eV; unten mitte: Beugungsbild bei derselben Temperatur, 106 eV; unten rechts: Beugungsbild 92 eV, $T = 30$ K

7.3.3 Desorption der dichteren Phase

In Abbildung 7.15 sind Desorptionskurven bei zwei verschiedenen Drücken dargestellt, in denen die integrale Intensität eines (11)-Reflexes über der Temperatur aufgetragen ist. Sie wurden unter Beobachtung des Druckes durch sehr vorsichtige Temperaturerhöhung um jeweils 1.0(2) K erhalten. Speziell im Bereich des Plateaus, das auf die Desorption von Phase II und die Bildung von Phase I zurückzuführen ist, schwankte der Druck nicht mehr als um 20% des Absolutwertes. Am Fuße des Plateaus bei etwa 26 K werden die Überstruktureflexe diffus und oberhalb von 30 K sind sie ganz verschwunden, wie anhand der in der Abbildung dargestellten Beugungsbilder zu erkennen ist. Bei einem Druck von 2×10^{-8} mbar beginnt die Monolage bei etwa 36 K zu desorbieren, während bei 4×10^{-8} mbar Desorption bei 37 K einsetzt. Eine Druckabhängigkeit der Umwandlungstemperatur ist beim Übergang von der dichteren Phase zur Monolage nicht zu erkennen. Vermutlich ist dieser Effekt hier zu klein, um innerhalb des recht groben Temperaturintervalls von 1 K aufgelöst werden zu können.

7.4 Zusammenfassung

In einer Reihe von Experimenten wurde das System KCl(100)/CO mit Elektronenbeugung und FTIR-Spektroskopie untersucht und damit die Arbeit von THOMAS [97] fortgesetzt, der an *in situ* gespaltenen KCl-Kristallen im Bereich der Monolage (Phase I) den Übergang von einer wenig geordneten Hochtemperaturphase in eine hochgeordnete Tieftemperaturphase mit Infrarotspektroskopie hinterfragt hatte. Anhand des charakteristischen Bandendoublets bei 2149.4 cm^{-1} und 2145.7 cm^{-1} konnte die Hochtemperaturphase nun auch an Luftspaltflächen identifiziert und bei Temperaturen um 18 K mit LEED untersucht werden. Unter den genannten Bedingungen zeigte das Adsorbat eine (1×1) -Symmetrie, was mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie nur schwer zu vereinbaren ist, wenn man davon ausgeht, daß das Bandendoublet von der Dipol-Dipol-Kopplung zweier energetisch äquivalenter Moleküle der gesuchten Einheitszelle herrührt. Hier muß betont werden, daß auch LEED-Beugungsbilder am System NaCl(100)/CO $p(2 \times 1)$ unter vergleichbaren Bedingungen nur eine schwach ausgeprägte Überstruktur gezeigt haben. Auf dem Substrat KCl(100), das eine etwa 11% größere Gitterkonstante besitzt als die kubische Festkörpermodifikation des CO, könnte die Bildung einer geordneten Überstruktur zusätzlich infolge der Gitterfehlانpassung behindert werden. Da mit dem apparativen Aufbau Temperaturen kleiner als 18 K nicht möglich waren, konnte die Symmetrie der Tieftemperaturphase noch nicht mit LEED bestimmt werden. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß

die auch von THOMAS bei weiterer CO-Dosierung beobachtete dichtere Phase II eine veränderte Oberflächensymmetrie aufweist. Die zahlreichen Beugungsreflexe werden einer $\begin{pmatrix} 3 & -1 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$ -Struktur zugeordnet, deren Natur anhand der vorliegenden Informationen nicht endgültig geklärt werden kann. Die schiefwinklige Basis läßt auf komplizierte Wachstumsverhältnisse schließen. Die höheren LEED-Reflexintensitäten in der Nähe der Substratreflexe können als ein Hinweis auf Buckling gewertet werden. Mit Infrarotspektroskopie konnte gezeigt werden, daß bei der Bildung von Phase II das Dublett der Monolage verschwindet und acht neue IR-Banden im Bereich zwischen 2136 cm^{-1} und 2151 cm^{-1} auftreten (Tabelle 7.2), wobei eine Absorption abhängig von der Belegung zwischen 2138.5 cm^{-1} und 2138.9 cm^{-1} gefunden wird. Der Vergleich der integralen Absorptionen von Phase I ($0.020(2)\text{ cm}^{-1}$) und Phase II ($0.035(7)\text{ cm}^{-1}$) läßt für die dichtere Phase auf eine Bedeckung von $1.75(40)$ CO-Molekülen je Substrateinheit zelle schließen. Nach Aufwachsen von wenigen Lagen CO zeigen die LEED-Beugungsbilder immer noch die Symmetrie der dichteren Phase, während sich in den IR-Spektren ein Dublett zweier intensiver Absorptionen bei 2138.6 cm^{-1} und 2142.6 cm^{-1} herausbildet, die mit steigender Belegung zunehmend intensiver werden. Form und Frequenzlage dieser Banden stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit Spektren, die von CHANG, RICHARDSON und EWING [104] sowie von HEIDBERG, SUHREN und WEISS [103] an CO-Multilagen auf NaCl(100) gefunden wurden. Dünne CO-Schichten auf KCl(100) scheinen somit strukturell den Schichten auf dem Substrat NaCl(100) sehr ähnlich zu sein. Vernachlässigt man den Einfluß des Inneren Feldes sowie eine Belegungsabhängigkeit des Streuquerschnittes, so ergibt sich aus den IR-Daten für eine Temperatur von 18 K ein Haftkoeffizient zwischen 0.7 und 0.8 im Bereich der Multilagen.

Parallel zu den CO-Messungen wurde die Adsorption und Desorption molekularen Stickstoffs mit dem MCP-LEED untersucht. Im untersuchten Temperaturbereich zwischen 18 K und 45 K gelang es, zwei Phasen unterschiedlicher Symmetrie nachzuweisen. Bei Temperaturen unterhalb 30 K zeigt das Adsorbat bei vergleichbaren Elektronenenergien dieselben Beugungsmuster wie die dichtere Phase des CO auf diesem Substrat. Dies deutet darauf hin, daß die Adsorption von Stickstoff auf KCl weitgehend analog zu der von Kohlenmonoxid verläuft und daß es auch hier eine Phase I geringerer Belegung und eine dichtere Phase II gibt. Da keine Infrarotmessungen möglich waren, konnte allerdings nicht explizit nachgewiesen werden, daß sich beim Phasenübergang die Bedeckung mit Stickstoff tatsächlich ändert. Für Phase II von N₂ auf KCl – das LEED-Experiment zeigt hier in Analogie zum System KCl/CO eine (1×1) -Symmetrie – wurde eine isostere Adsorptionswärme von $11(3)\text{ kJ mol}^{-1}$ aus LEED-Adsorptionsisothermen abgeschätzt, die

in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen am System $N_2/NaCl$ -Film [105], [106] steht.

8 Die Struktur der Monolage Acetylen auf KCl(100)

Die Adsorption von C_2H_2 auf Kaliumchlorid wurde erstmals von TRAEGER [23] mit Heliumstreuung und, im Zusammenhang mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen, auch mit LEED und FTIR-Spektroskopie untersucht. Sie fand für Sättigungsbelegung eine 2D-Adsorbatphase, die $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie besitzt und zwei Gleitspiegelebenen in [010]- und [001]-Richtung aufweist, was nur mit Adsorptionsgeometrien vereinbar ist, in der die Moleküle flach orientiert sind. Im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung des C_2H_2 -Moleküls fand sie eine intensive IR-Bande, die für 75 K bei 3228.45 cm^{-1} nachweisbar ist. Aus dem Verhältnis der Absorptionen in s- und in p-Polarisation sowie dem Fehlen einer Korrelationsfeldaufspaltung konnte unter Annahme zweier translatorisch in-, aber energetisch äquivalenter Moleküle in der Einheitszelle ebenfalls auf eine flache Orientierung der Moleküle geschlossen werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die in [23] dargestellten Ergebnisse um weitere LEED-Experimente vor allem am System KCl/ C_2D_2 ergänzt, für welches I(V)-Kurven aufgenommen wurden. Begleitend zu den LEED-Experimenten wurden polarisationsabhängige Infrarotspektren gemessen und im Rahmen des favorisierten Strukturmodells gedeutet.

8.1 Eigenschaften des Acetylens

Acetylen C_2H_2 und das deuterierte C_2D_2 sind als lineare Moleküle der Symmetriegruppe $D_{\infty h}$ zuzuordnen. Von den fünf Normalschwingungen sind nur zwei infrarotaktiv, die asymmetrische Streckschwingung ν_3 sowie die zweifach entartete Biegeschwingung ν_5 . Die zugehörigen Frequenzen für die Isotopomere sind zusammen mit den ramanaktiven Moden in Tabelle 8.1 zusammengefaßt, die zugehörigen Normalmoden in Abbildung 8.1 schematisch dargestellt. Festes Acetylen tritt in zwei Phasen auf. Oberhalb von 133 K besitzt es eine kubische Struktur, die identisch mit der von CO, N_2 bzw. CO_2 ist. Unterhalb von 133 K liegt Acetylen

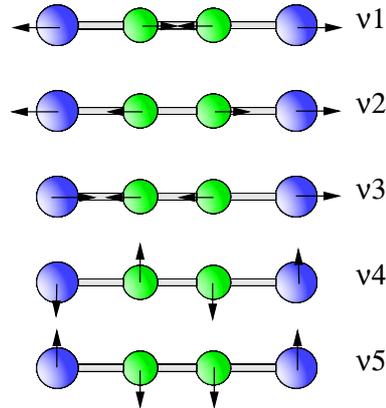


Abb. 8.1: Normalschwingungen des Acetylen nach HERZBERG [100]. Die Biegeschwingungen ν_4 und ν_5 sind zweifach entartet.

Schwingungsmoden:

Mode (Symmetriotyp)	Frequenz in cm^{-1}		Entartung
	C_2H_2	C_2D_2	
$\nu_1 (\Sigma_g^+)$	3374	2700	1
$\nu_2 (\Sigma_g^+)$	1974	1762	1
$\nu_3 (\Sigma_u^+)$	3287	2427	1
$\nu_4 (\Pi_g)$	612	505	2
$\nu_5 (\Pi_u)$	729	539	2

Bindungslängen

Bindung	Spektroskopisch	Neutronenstreuung
C–H(D)	1.2027(5) Å	1.193(6) Å
C–C	1.0620(10) Å	1.070(5) Å

Gitterkonstanten des Festkörpers

Phase (Raumgruppe)	Gitterkonstanten in Å		
kub. (Pa3)	$a_0 = 6.1050(8)$ (C_2H_2 $T = 141$ K)		
	$a_0 = 6.1020(7)$ (C_2D_2 $T = 143$ K)		
orthorh. (Acam), 15 K	$a = 6.198(4)$	$b = 6.023(4)$	$c = 5.578(2)$

Tab. 8.1: Einige spektroskopische und strukturelle Eigenschaften gasförmigen und festen Acetylen. Gasphasenfrequenzen wurden [100] entnommen, Bindungslängen [108] und [109], [110].

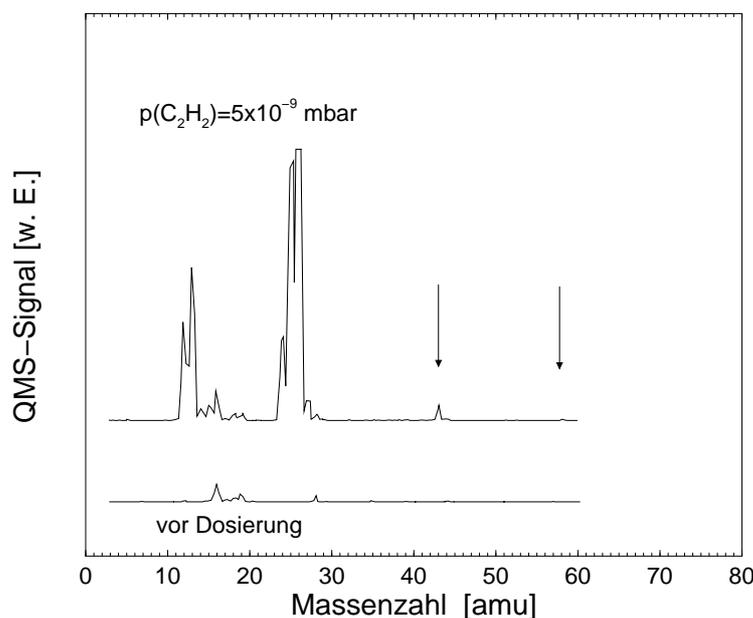


Abb. 8.2: Massenspektrum vor und während C_2H_2 -Dosierung. Das Signal bei Masse 43 ist dem CH_3CO^+ -Bruchstück des Aceton zuzuordnen, der Mutterpeak des C_2H_2 bei Masse 26 ist abgeschnitten.

in einer orthorhombischen Phase vor, in welcher die Moleküle nach ITO [111] und MCMULLAN [109] nicht gegeneinander geneigt sind, sondern flache Lagen ausbilden, wobei benachbarte Moleküle *T-förmig* orientiert sind. ITO [111] schloß aus Ramanstreuexperimenten an orthorhombischem Acetylen auf eine nahezu senkrechte Ausrichtung benachbarter Moleküle zueinander, was mit der Ausbildung von $H(D)\cdots C\equiv C$ -Brücken erklärt werden kann. Neutronenstreuexperimente von MCMULLAN et al. zeigen, daß die benachbarten Moleküle einen etwas spitzeren Winkel einschließen. Die Gitterkonstanten der einzelnen Phasen sowie Bindungslängen können ebenfalls Tabelle 8.1 entnommen werden.

8.2 Probenpräparation

Aufgrund seiner Explosivität ist C_2H_2 in größeren Mengen nur in Aceton gelöst erhältlich. Verwandt wurde Acetylen 2.6 (Messer Griesheim, Reinheit bezogen auf ungelöstes Gas). TRAEGERs Präparationsmethode folgend [23] wurde vor den Experimenten ein Aceton/Acetylen-Gemisch (Druck 1 bar) in eine Kühlfalle eingelassen. Durch mehrmaliges Einkühlen der Falle mit flüssigem Stickstoff und Abpumpen des Restgases wurde das Gemisch von Verunreinigungen befreit. Anschließend wurde zum Kühlen der Rohrleitung eine Kältemischung aus Pentan

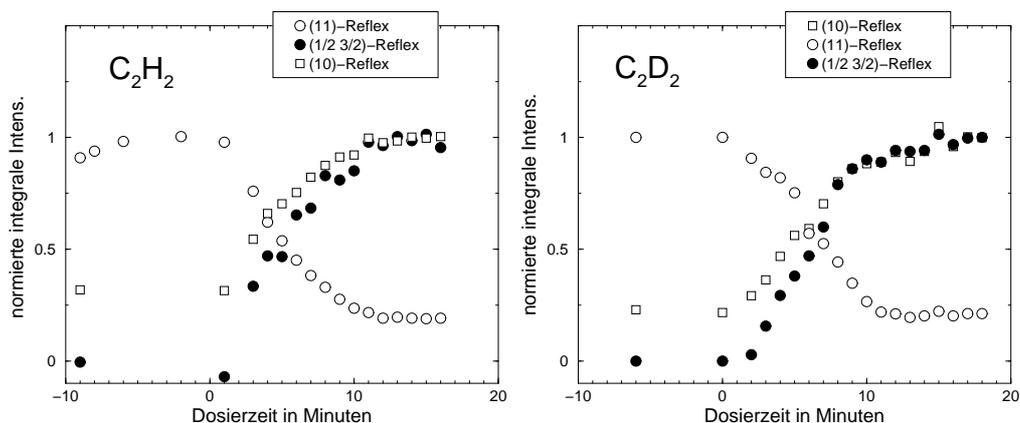


Abb. 8.3: Adsorption von C_2H_2 (links) und C_2D_2 (rechts) auf KCl(100). Aufgetragen sind die auf jeweils maximale Intensität skalierten integralen Intensitäten verschiedener Beugungsreflexe. $E = 130$ eV, $T = 75(2)$ K, $p = 5(2) \times 10^{-9}$ mbar

und flüssigem Stickstoff verwandt, deren Temperatur nach [23] bei 223 K liegt. Auf diese Weise gelang die Trennung von (gefrorenem) Aceton und (sublimierendem) Acetylen, das mit einem Druck zwischen 0.5 und 1 bar an der Hochdruckseite des Gaseinlasses eingeschlossen wurde. Zur Überprüfung der Gaszusammensetzung wurden im UHV-Rezipienten Massenspektren aufgenommen (siehe Abbildung 8.2). Bei einem im Rezipienten eingestellten C_2H_2 -Partialdruck von 5×10^{-9} mbar sind geringe Spuren von Aceton anhand des CH_3CO^+ -Peaks bei Masse 43 nachweisbar¹. Eine Coadsorption des Aceton war aus IR-Spektren, die im Bereich zwischen 2000 und 4000 cm^{-1} aufgenommen wurden, allerdings nicht ersichtlich. In den Experimenten mit C_2D_2 wurde deuteriertes Acetylen (Reinheit 2.0) des Herstellers Isotec verwandt, das nicht weiter gereinigt wurde.

8.3 LEED-Experimente

8.3.1 Adsorption von Acetylen bei 75 K

C_2H_2 und C_2D_2 wurden jeweils bei einer Temperatur von 75(2) K und einem Druck von $5(2) \times 10^{-9}$ mbar auf eine KCl(100)-Einkristallfläche adsorbiert. Abbildung 8.3 zeigt den Verlauf der integralen Intensitäten verschiedener Beugungsreflexe bei der Adsorption, die zum besseren Vergleich auf ihren jeweiligen Maximalwert normiert wurde. Für beide Adsorptivgase ergibt sich dasselbe Adsorp-

¹Acetylen besitzt eine um den Faktor zwei höhere Ionisierungswahrscheinlichkeit als Stickstoff.

Alle Druckangaben in diesem Kapitel sind diesbezüglich korrigiert. Aceton besitzt eine um den Faktor vier höhere Ionisierungswahrscheinlichkeit als Stickstoff.

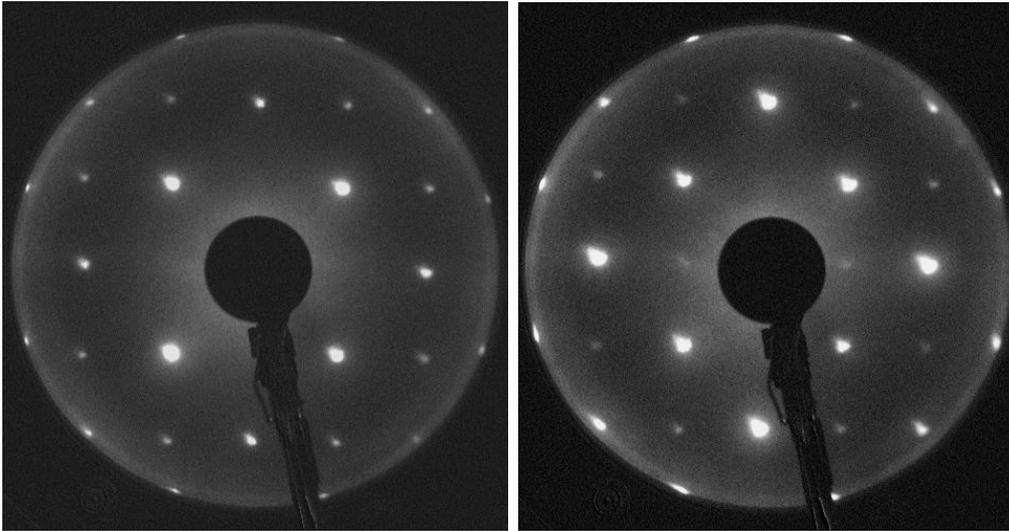


Abb. 8.4: Beugungsbilder am System $KCl(100)/C_2D_2$ ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) $R45^\circ$ bei $T = 20$ K. Links: $E = 130$ eV, rechts: $E = 140$ eV. Kleinste Dejustierungen des Tilt-Winkels machen die (verbotenen) $(\pm\frac{1}{2} \pm\frac{1}{2})$ -Reflexe sichtbar.

tionsverhalten, das durch den rapiden Anstieg der Intensität des $(\frac{1}{2} \frac{3}{2})$ -Reflexes unmittelbar nach dem Beginn der Dosierung charakterisiert ist und auf ausgeprägtes Inselwachstum hindeutet. Ein weiteres Indiz hierfür ist der Verlauf der Intensität des (10)-Reflexes, der als Substratreflex anders als häufig beobachtet mit wachsender Bedeckung deutlich an Intensität gewinnt.

Abbildung 8.4 (links) zeigt ein Beugungsbild des C_2D_2 -Adsorbates nach Beenden der Dosierung bei 130 eV. Es zeigt $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie mit ausgelöschten $(\pm\frac{1}{2} \pm\frac{1}{2})$ -Reflexen, was auf die Existenz zweier Gleitspiegelebenen parallel zu den Gittervektoren der Überstruktureinheit zelle hindeutet. Ein Schema der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Einheitszelle ist in Abbildung 8.5 gezeigt, ein Beugungsbild mit C_2H_2 -Adsorbat, das dieselbe Gittersymmetrie zeigt, in [23]. An dieser Stelle sei bemerkt, daß die Reflexauslöschung bei einer Energie von 140(2) eV äußerst empfindlich auf Dejustierungen reagiert. Abweichungen, die nur einen Bruchteil eines Winkelgrades betragen, machen die $(\pm\frac{1}{2} \pm\frac{1}{2})$ -Reflexe bei dieser Energie sichtbar. Dies kann dazu ausgenutzt werden, den KCl-Kristall sehr präzise auf senkrechten Einfall zu justieren. In Abbildung 8.4 ist rechts ein Beugungsbild bei 140 eV dargestellt, das aufgrund einer minimalen Dejustierung des Tilt-Winkels in [001]-Richtung verbotene Reflexe zeigt, während in [010]-Richtung die äquivalenten Reflexe fehlen.

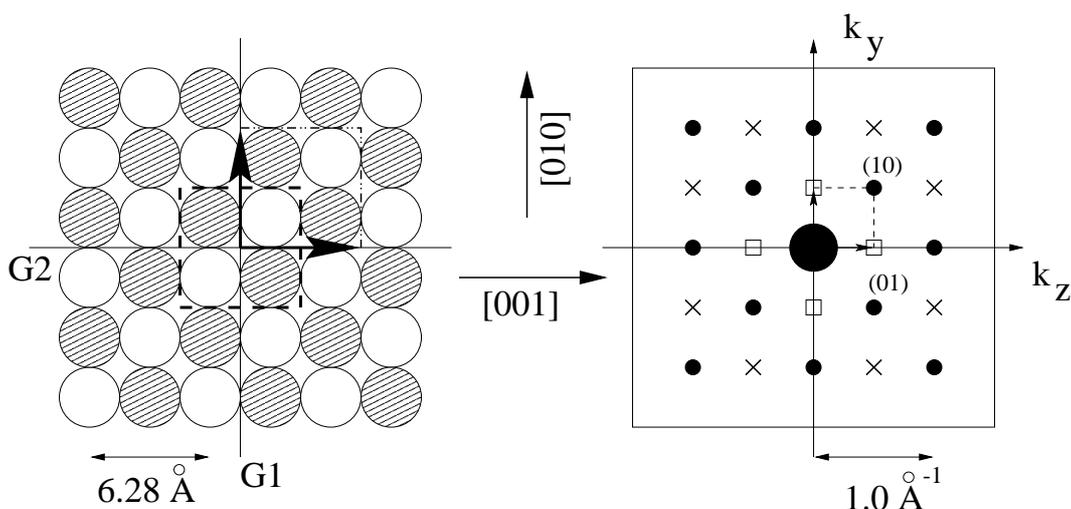


Abb. 8.5: $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie mit zwei Gleitspiegelebenen G1 und G2 im realen (links) und reziproken (rechts) Raum. Neben den Substratreflexen (schwarze Punkte) werden nur als Kreuz dargestellte Reflexe beobachtet, halbzahlige Reflexe auf den Hochsymmetrierichtungen k_y und k_z sind bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls ausgelöscht.

Strukturparameter

Die unabhängig sowohl mit Heliumstreuung [23] als auch mit LEED nachgewiesene doppelte Gleitspiegelebene im System KCl/Acetylen $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ reduziert die Anzahl der möglichen Strukturmodelle dramatisch. Abbildung 8.6 zeigt die beiden translatorisch in-, aber energetisch äquivalenten Acetylenmoleküle einer Einheitszelle. Wie schon im System NaCl(100)/CO₂ (Kapitel 5) reduziert die Annahme der Linearität der Moleküle sowie zunächst *einer* Gleitspiegelebene die Anzahl der Strukturparameter von $2 \times 4 \times 3 = 24$ auf 5, nämlich die drei Lagekoordinaten x (Höhe über dem Substrat), y, z (laterale Verrückungen bezogen auf den Koordinatenursprung), sowie einen molekularen Neigungswinkel θ und einen Azimutwinkel ϕ , der in der Abbildung auf die z -Achse bezogen eingezeichnet ist. Definiert man Gleitspiegeloperation G1 als Translation in y -Richtung um eine halbe Gitterkonstante mit anschließender Spiegelung an der y -Achse sowie eine zweite Gleitspiegeloperation G2 als Translation um $\frac{d}{2}$ in z -Richtung mit anschließender Spiegelung an der z -Achse, so wird deutlich, daß sowohl Atom A über Operation G1 als auch Atom B über Operation G2 in das Atom C des translatorisch inäquivalenten Moleküls überführbar sein muß. Dies geht nur, wenn sich A und B auf gleicher Höhe x über der Substratoberfläche befinden, woraus folgt, daß Acetylen auf KCl flach orientiert ist. Ferner kann Atom A bzw. B nur dann eindeutig in Atom C überführt werden, wenn die Lagekoordinaten y und z mit

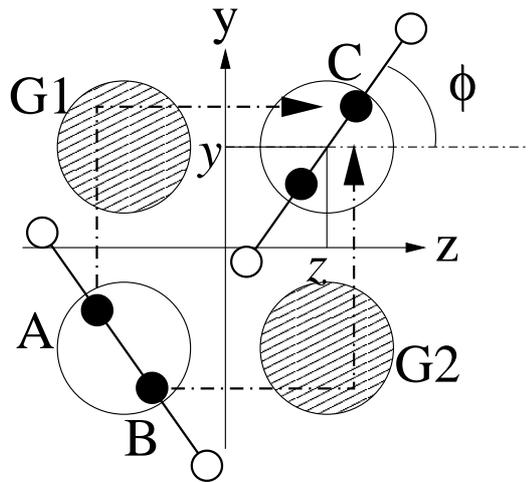


Abb. 8.6: Gleitspiegelsymmetrie im System $KCl/Acetylen$ ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) $R45^\circ$

denen der beiden Kationen oder der beiden Anionen in der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Zelle zusammenfallen, wobei die Annahme eines Adsorptionsplatzes über dem Kation energetisch günstiger erscheint [24]. Somit reduzieren die Linearität und das Vorliegen der beiden Gleitspiegelebenen die Anzahl der freien Strukturparameter von ursprünglich 24 auf zwei, die Höhe x der Moleküle über dem Substrat und den Azimutwinkel ϕ . Theoretische Studien von PICAUD, HOANG und GIRARDET deuten auf eine mittlere Höhe von 3.38 Å hin [117]. Für ϕ folgt aus der gleichen Studie ein mittlerer Winkel von 45° .

8.3.2 Experimentelle $I(V)$ -Kurven

In den ersten LEED-Experimenten wurde festgestellt, daß das Adsorbat äußerst empfindlich auf Elektronen reagiert, wobei aus dem Rückgang der Intensitäten sowohl des (10)- als auch des $(\frac{1}{2} \frac{3}{2})$ -Reflexes sowie dem Anstieg der Intensität des (11)-Reflexes auf eine Abnahme der Belegung unter Elektronenbeschuß und damit auf elektronenstimulierte Desorption geschlossen wurde (vgl. hierzu Abb. 8.3). Die in Abbildung 8.7 dargestellten $I(V)$ -Kurven der Monolage C_2D_2 wurden daher bei einem Emissionstrom des Filaments von $I_e(U_{Wehnelt} = 0 \text{ V}) = -0.001 \text{ mA}$ und einer MCP-Spannung von 1300 V aufgenommen. Zur Erhöhung des Kontrastes wurde der Kristall nach erfolgter Präparation der Monolage auf eine Temperatur von 20 K abgekühlt. Die Bedingung senkrechten Einfalls wurde über die Auslöschung der $(\pm\frac{1}{2} \pm\frac{1}{2})$ -Reflexe präzise eingestellt.

Bemerkenswert ist der energieabhängige Intensitätsverlauf des (10)-Reflexes, der sich mit dem Auftreten dreier Maxima bei 124, 172 und 228 eV vollkommen von dem der reinen Oberfläche (Abbildung 4.5 auf Seite 45) unterscheidet. Deutliche

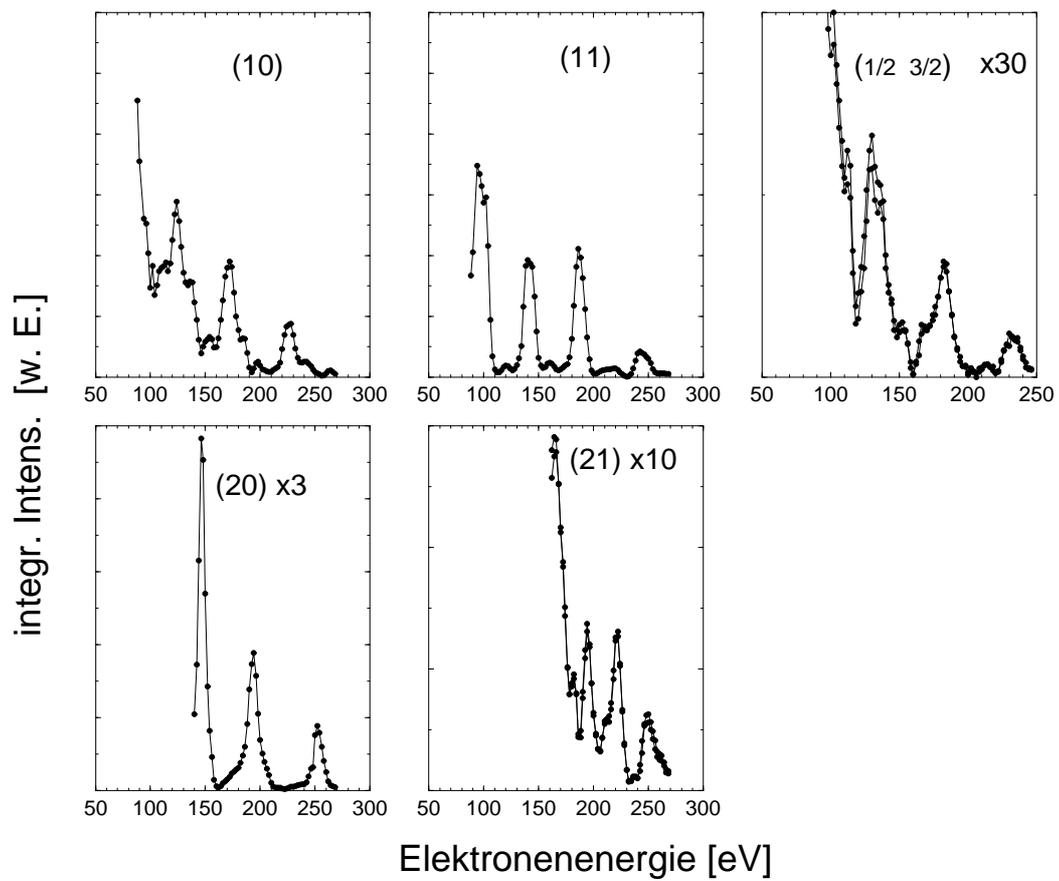


Abb. 8.7: $I(V)$ -Kurven der Monolage KCl/C_2D_2 bei 20 K

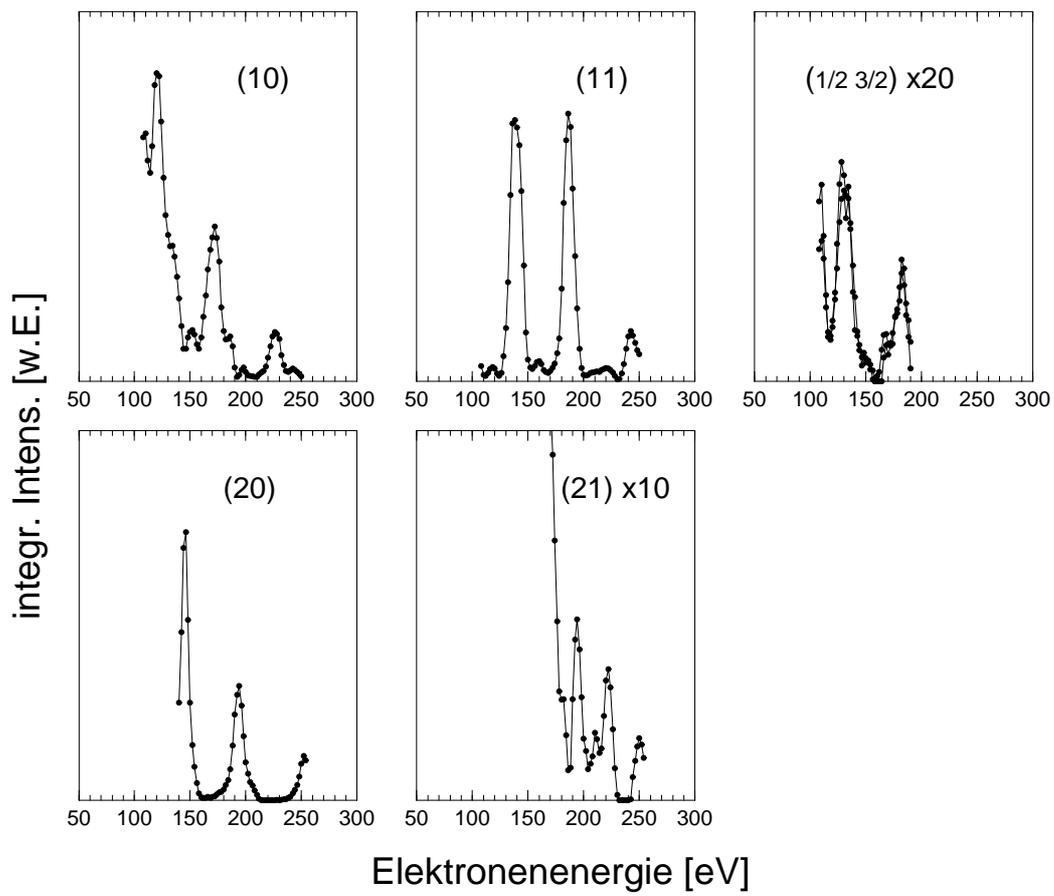


Abb. 8.8: $I(V)$ -Kurven der Monolage KCl/C_2D_2 bei 75 K

Strukturierungen weist auch der $(\frac{1}{2} \frac{3}{2})$ -Reflex als einziger Überstrukturreflex mit markanten Maxima bei 130, 182 und 232 eV, sowie einem scharfen Minimum bei 160 eV auf. Auch die (20)- und die (21)-Reflexe lassen gewisse Unterschiede zu den Intensitätsverläufen der reinen Oberfläche erkennen. In Abbildung 8.8 sind Intensitätsverläufe eines Experimentes bei 75 K dargestellt, in denen die I(V)-Kurven von Abbildung 8.7 weitgehend reproduziert werden konnten.

Eine ATLEED-Analyse des Systems KCl(100)/C₂D₂ ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45° konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr zum Abschluß gebracht werden.

8.4 IR-Experimente

8.4.1 IR-Spektren im Bereich der ν_3 -Schwingung von C₂D₂

Abbildung 8.9 zeigt Infrarotspektren, die während der Adsorption von C₂D₂ bei einer Temperatur von 75(5) K und einem Druck von $5(2) \times 10^{-9}$ mbar aufgenommen wurden. Gemessen wurde wie in allen weiteren Experimenten in Transmissionsgeometrie unter einem Einfallswinkel von $\alpha = 50(2)^\circ$. Die Bildung der Adsorbatphase wird in beiden Polarisationsrichtungen durch das Wachsen einer intensiven, hier als Bande α bezeichneten Absorption bei 2395.6 cm^{-1} angezeigt, deren Halbwertsbreite bei dieser Temperatur etwa 0.65 cm^{-1} beträgt (Spektrenpaare 1 bis 7). Die Unabhängigkeit von Halbwertsbreite und Frequenzlage dieser Bande von der Belegung ist ein weiterer Hinweis auf das Wachstum der Adsorbat-schicht in Form großer Inseln. In Abbildung 8.10 sind die integralen Absorptionen über der Dosierzeit aufgetragen. Nach 20 Minuten erreichen diese einen polarisationsabhängigen Sättigungswert, der für s-Polarisation $A_s = 0.0420(2) \text{ cm}^{-1}$ und für p-Polarisation $A_p = 0.0240(2) \text{ cm}^{-1}$ beträgt (Spektrenpaar 7 in Abbildung 8.9). Damit folgt mit einem A_s/A_p -Verhältnis von 1.75(2) der Neigungswinkel des zugehörigen Dipolmoments bezogen auf die Oberfläche zu $0(4)^\circ$, d. h. die Moleküle sind in Übereinstimmung mit der in den Beugungsexperimenten beobachteten ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-Symmetrie mit zwei Gleitspiegelebenen exakt flach orientiert.

Im Anschluß an die Präparation wurde das Dosierventil geschlossen und der Kristall innerhalb weniger Minuten auf eine Temperatur von 20(2) K abgekühlt (Spektrenpaare 8, 9 und 10). Dabei war eine Rotverschiebung von Bande α von 1.7 cm^{-1} beobachtbar, die in den Spektrenpaaren 9 und 10 bei 2393.9 cm^{-1} gefunden wird. Das Einfrieren des Adsorbats führte zu einer Verringerung der Halbwertsbreite auf 0.49 cm^{-1} . Allerdings ist bereits die Spitzenabsorption von Spektrenpaar 10 um 0.2% geringer als die von Spektrenpaar 9 und die Halbwertsbreite entsprechend wieder etwas größer. Offenbar unterliegt die Monolage Acetylen auf

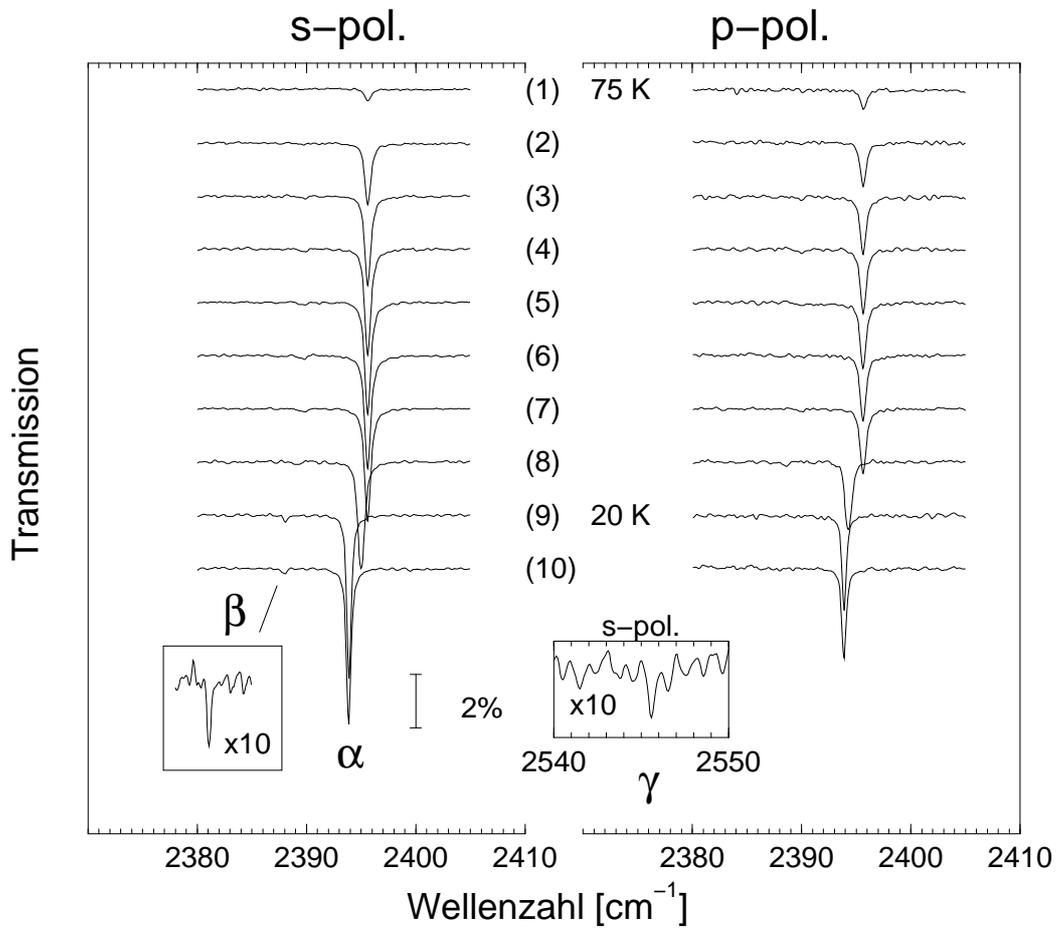


Abb. 8.9: Adsorption von C_2D_2 bei 75 K und $5(2) \times 10^{-9}$ mbar, untersucht mit FTIR-Spektroskopie. Auflösung 0.2 cm^{-1} , 32 Scans. Spektrenpaare 1-7: $T = 75 \text{ K}$; Spektrenpaar 8: Während des Abkühlens; Spektrenpaar 9,10: $T = 20 \text{ K}$.

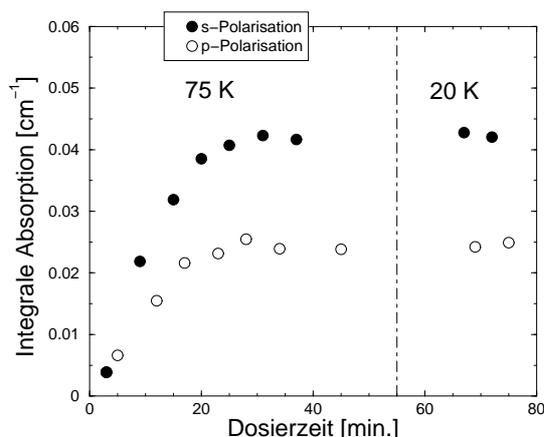


Abb. 8.10: Integrale Absorption von Bande α aus Abbildung 8.9 in Abhängigkeit von der Dosierzeit.

KCl ähnlich wie das System KCl/CO₂ einer schnellen Alterung.

Neben der Hauptbande α kann in den s-polarisierten Spektren der Monolage eine schwache Absorption β aufgelöst werden, die für 75 K bei 2389.7 cm⁻¹ und für 20 K bei 2388.1 cm⁻¹ gefunden wird. Aus der Anpassung von Spektrenpaar 9 folgt, daß ihre integrale Absorption 3.4(4)% der Hauptbande beträgt. BOTTGER und EGGERS [112], die die Infrarotabsorptionen von kristallinem C₂D₂ bei 63 K untersucht haben, fanden die ν_3 -Mode des ¹²C₂D₂ bei 2393.2 cm⁻¹ und ordnen eine schwache Absorption bei 2387.0 cm⁻¹ dem Isotopomer D¹³C¹²CD zu. Aufgrund der natürlichen Häufigkeit des Isotops ¹³C würde man erwarten, daß die integrale Absorption von Bande β , ordnet man sie dem Isotopomer D¹³C¹²CD zu, nur 2.2% der Hauptbande betragen sollte; die hier beobachtete etwas größere Intensität deutet auf einen Intensitätstransfer hin. Äußerst schwach konnte in s-Polarisation auch eine kleine Absorption γ bei 2546.7 cm⁻¹ (75 K) bzw. 2545.6 cm⁻¹ (20 K) aufgelöst werden, deren Frequenz mit der der ν_3 -Schwingung von kristallinem C₂HD, die in [112] mit 2544.8 cm⁻¹ angegeben wird, in guter Übereinstimmung steht.

8.4.2 IR-Spektren im Bereich der ν_3 -Schwingung von C₂H₂

Polarisationsabhängige Infrarotspektren der Monolage von C₂H₂, aufgenommen bei einer Temperatur von 75 K, finden sich bereits in [23]. Diese seien an dieser Stelle noch um das Tieftemperaturverhalten der IR-Spektren ergänzt. Abbildung 8.11 zeigt oben ein Spektrenpaar, das bei 75 K und einem C₂H₂-Partialdruck von 1.5×10^{-8} mbar aufgenommen wurde. Die Hauptbande α , die in p-Polarisation

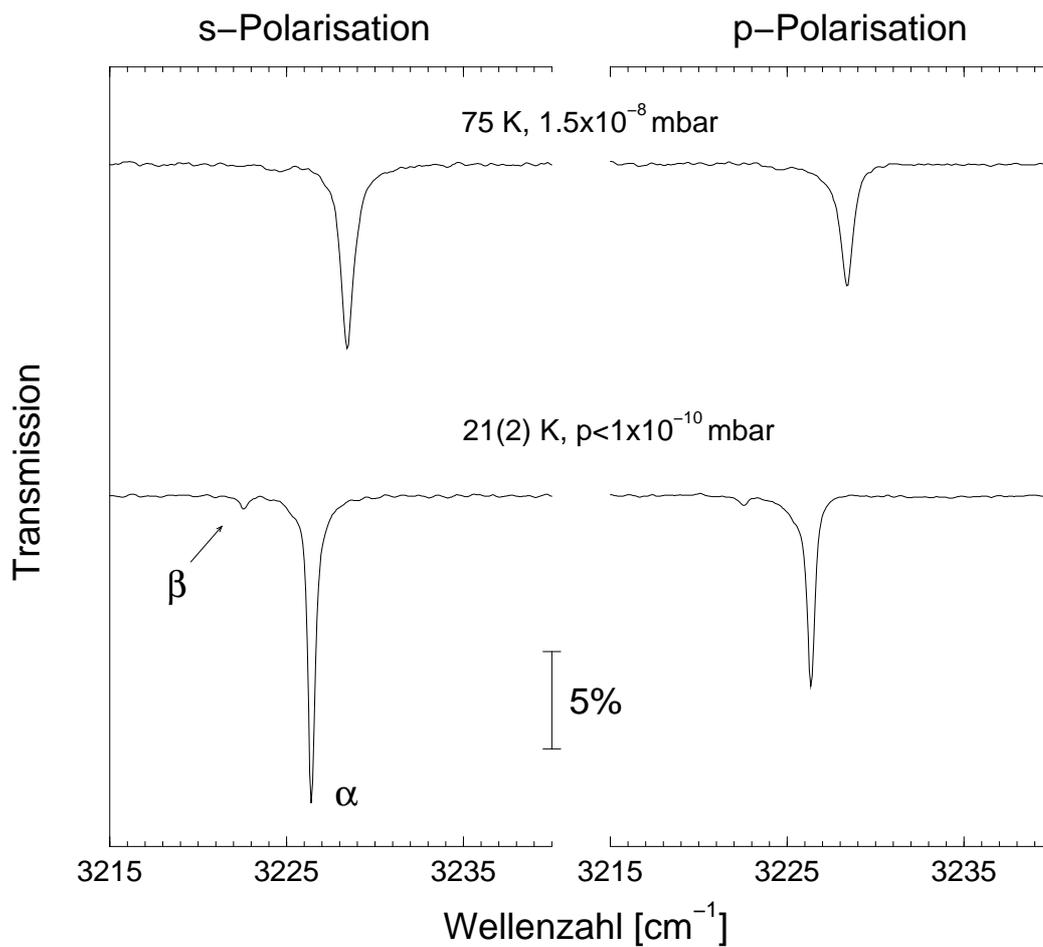


Abb. 8.11: *Polarisationsabhängige IR-Spektren im Bereich der ν_3 der Monolage KCl/C₂H₂ bei 75K und 1.5×10^{-8} mbar, sowie nach der Dosierung bei 21 K.*

eine leichte Asymmetrie zu kleineren Frequenzen hin aufweist, wird hier bei 3228.4 cm^{-1} beobachtet. Nach Beenden der Dosierung und Abkühlung des Kristalls auf eine Temperatur von 21 K erfuhr Bande α eine Rotverschiebung von 2 cm^{-1} und wurde bei 3226.4 cm^{-1} nachgewiesen. In s-Polarisation betrug die integrale Absorption $0.134(9)\text{ cm}^{-1}$, in p-Polarisation $0.082(4)\text{ cm}^{-1}$, was mit einem A_s/A_p -Verhältnis von $1.64(20)$ auf einen molekularen Neigungswinkel von $8(8)^\circ$ schließen läßt. Beim Einfrieren des Adsorbats reduzierte sich die Halbwertsbreite der Hauptbande von 0.8 cm^{-1} auf 0.5 cm^{-1} . Auf ihrer niederfrequenten Seite erkennt man in der Abbildung nun, wie oben im Falle des Isotopomers C_2D_2 beschrieben, eine Nebenbande β bei 3222.6 cm^{-1} , die bei 75 K bei 3224.6 cm^{-1} lokalisiert war und damit beim Abkühlen um den gleichen Betrag rotverschoben wird wie die Hauptbande. BOTTGER und EGGERS geben in [112] die Frequenzlage der ν_3 -Absorption des kristallinen C_2H_2 für 63 K zu 3226.3 cm^{-1} an, die dem Isotopomer $\text{H}^{13}\text{C}^{12}\text{CH}$ zugeordnete schwache Absorption finden sie bei 3220.5 cm^{-1} . Mit Werten von drei bzw. fünf Prozent sind die polarisationsabhängigen Intensitäten von Bande β wie schon im Falle des Systems $\text{KCl}/\text{C}_2\text{D}_2$ etwas größer als man dies aufgrund des natürlichen Isotopenverhältnisses zwischen ^{13}C und ^{12}C erwarten würde.

8.4.3 Deutung der Infrarotspektren

Ordnet man BOTTGER und EGGERS folgend Bande β der ν_3 -Schwingung des Isotopomers $^{13}\text{C}^{12}\text{CD}_2$ bzw. $^{13}\text{C}^{12}\text{CD}_2$ zu, so wird mit Bande α nur ein Singulett der Majorkomponente $^{12}\text{C}_2\text{D}_2$ bzw. $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ beobachtet, obwohl die nahezu übereinstimmenden Gitterkonstanten des Substrats und des Acetylenfestkörpers das Vorliegen von zwei translatorisch inäquivalenten Molekülen in der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Einheitszelle nahelegen und man daher aufgrund der Dipol-Dipol-Kopplung ein Bandendublett einer In-Phase- und einer Außer-Phase-Schwingung erwarten würde. Die zugehörigen Dipolmomente stehen aufgrund der flachen Orientierung der Moleküle senkrecht zueinander und sind für den Fall, daß die Molekülachsen einen von 90° abweichenden Winkel einschließen², betragsmäßig und damit im allgemeinen energetisch unterscheidbar. Nur für den Fall, daß die Achsen der beiden Moleküle in der Einheitszelle einen Winkel von 90° einschließen (T-förmige Geometrie), sind beide Schwingungsmoden äquivalent in Richtung und Betrag, sodaß In- und Außer-Phase-Schwingung in diesem Fall entartet sind. Dieser Interpretation TRAEGERs folgend, die auch in der Monolage $\text{KCl}(100)/\text{C}_2\text{H}_2$ $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ nur eine einzelne intensive Infrarotbande bei 3228.45 cm^{-1} beobachtete, wird daher

²Beliebige Azimutwinkel stehen nicht im Widerspruch zu den beiden Gleitspiegelebenen, wie weiter oben gezeigt wird.

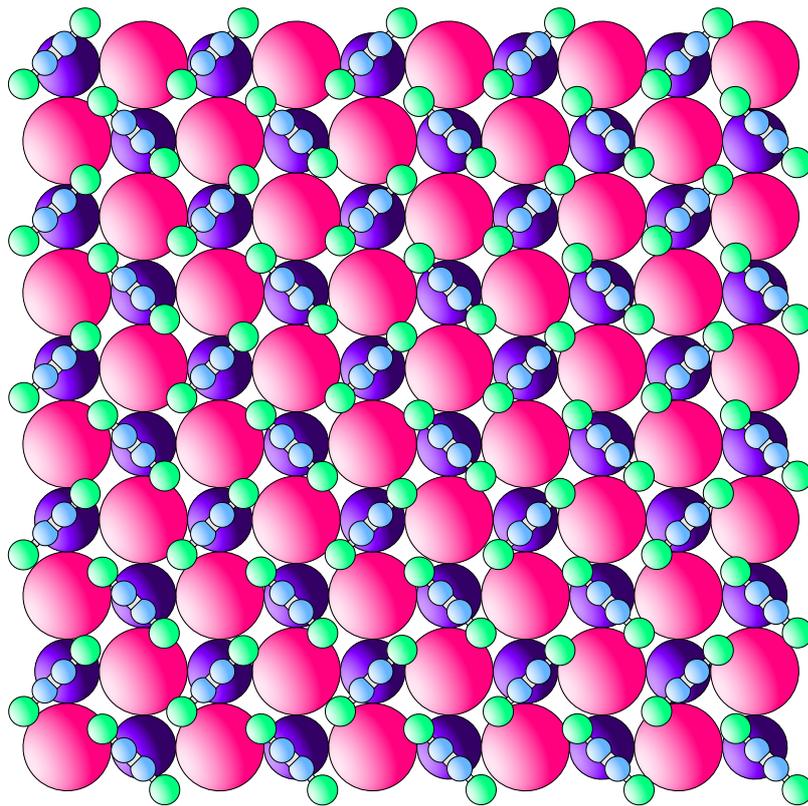


Abb. 8.12: Mit den experimentellen Befunden im Einklang befindliche Struktur der Monolage $KCl(100)/Acetylen$ $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$

auf eine Adsorptionsgeometrie geschlossen, in der die Achsen der beiden Moleküle in der Einheitszelle einen Winkel nahe 90° einschließen, wie dies in Abbildung 8.12 dargestellt ist. Die Durchführung von Spektrensimulationen, mit der die Bandenlage einer In- und Außer-Phase-Schwingung in Abhängigkeit vom molekularen Azimutwinkel untersucht und das Zusammenfallen beider Schwingungsmoden bei T-förmiger Adsorptionsgeometrie gezeigt werden soll, ist geplant.

8.5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die von TRAEGER durchgeführten Experimente am System KCl/C₂H₂ fortgeführt und um LEED- und IR-Experimente am System KCl/C₂D₂ im Bereich der Monolage ergänzt.

In Übereinstimmung mit [23, 117] zeigten LEED-Experimente ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-Symmetrie mit zwei Gleitspiegelebenen in [001]- und [010]-Richtung, die unter Annahme von Monolagenbedeckung nur mit einer flachen Adsorptionsgeometrie und einem hochsymmetrischen Adsorptionsplatz der beiden translatorisch in-, aber energetisch äquivalenten Moleküle in der Einheitszelle vereinbar ist. Aus Potentialrechnungen folgt ein Adsorptionsplatz auf den Kationen [24]. Aus dem Verlauf der LEED-Reflexintensitäten kann auf ein ausgeprägtes Inselwachstum geschlossen werden, das zur Bildung einer hochgeordneten 2D-Phase führt. I(V)-Kurven der Monolage KCl/C₂D₂ wurden bei 20 K aufgenommen und anhand von Intensitätsverläufen bei 75 K reproduziert. Eine ATLEED-Analyse konnte im Verlauf der Arbeit nicht mehr zum Abschluß gebracht werden, ist aber aufgrund der geringen Anzahl der freien Strukturparameter vielversprechend.

Experimente mit polarisationsabhängiger Infrarotspektroskopie im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 der Monolagen KCl/C₂D₂ und KCl/C₂H₂ zeigten bei einer Temperatur von 75 K eine intensive Absorption bei 2395.6 cm^{-1} für C₂D₂ bzw. 3228.4 cm^{-1} für C₂H₂. Letztere wies in p-Polarisation eine leichte Asymmetrie auf. Für beide Isotopomere konnte eine schwache Nebenbande bei 2389.7 cm^{-1} bzw. 3224.6 cm^{-1} nachgewiesen werden, die der Zuordnung von BOTTGER und EGGERS [112] folgend den Minorkomponenten D¹³C¹²CD bzw. H¹³C¹²CH zugeordnet wird. Bei Abkühlen der Probe wurde für beide Adsorbatsysteme eine deutliche Rotverschiebung der Hauptbande von 1.7 bzw. 2.0 cm^{-1} beobachtet, der die Nebenbande jeweils folgte. Die integralen Absorptionen betragen für KCl/C₂D₂ in s-Polarisation $0.0420(2) \text{ cm}^{-1}$, in p-Polarisation $0.0240(2) \text{ cm}^{-1}$, woraus in Übereinstimmung mit den Beugungsexperimenten auf eine flache Orientierung der Moleküle geschlossen werden kann. Für KCl/C₂H₂ sind die integralen Absorptionen der Hauptbande mit $0.134(9)$ (s-Polarisation) und $0.082(4)$

(p-Polarisation) deutlich größer. Aus ihnen folgt der Neigungswinkel zu $8(8)^\circ$. Die Tatsache, daß in den IR-Spektren keine Korrelationsfeldaufspaltung in ein Bandendublett, sondern nur eine einzelne Hauptabsorption beobachtet werden konnte, ist als Beleg für eine T-förmige Adsorptionsgeometrie der Moleküle zu werten, in der die Achsen benachbarter Moleküle jeweils Winkel von 90° einschließen. Damit sind im Falle der Monolage KCl/Acetylen unabhängig von Potentialrechnungen alle Strukturparameter bis auf die vertikale Lage der Moleküle über dem Substrat aus (HAS-, LEED-) Beugungs- und IR-Experimenten bestimmbar. Durch die noch durchzuführende Auswertung der im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen $I(V)$ -Kurven kann möglicherweise auch noch die Adsorptionshöhe der Moleküle auf experimentellem Wege bestimmt werden.

9 Untersuchungen zur Adsorption von Wasser auf NaCl(100)

Die Systeme NaCl(100)/H₂O bzw. NaCl(100)/D₂O wurden in der Vergangenheit sowohl mit spektroskopischen Methoden (XPS, ELS, PIRSS) als auch mit Beugungsmethoden (HAS, SPALEED) untersucht, wobei die unterschiedlichen Arbeiten anders als etwa im System NaCl(100)/CO₂ zu keiner konsistenten Vorstellung über das Adsorptionsverhalten dieser polaren Moleküle führten [26, 28, 5]. Eine aktuelle Zusammenfassung über den Stand der Forschung findet sich bei BACKHAUS-EHLERT [113]. An dieser Stelle seien nur die wichtigsten Resultate früherer Arbeiten resümiert.

Zeitgleich mit den von HÄSER am System NaCl/D₂O durchgeführten infrarotspektroskopischen Messungen [114, 115] wurden von FÖLSCH, STOCK und HENZLER [27] erste LEED-Untersuchungen durchgeführt, aus denen auf eine $c(4 \times 2)$ -Symmetrie im System NaCl-Film/H₂O geschlossen wurde. Die Autoren entwickelten daraus einen Strukturvorschlag, der eine verzerrte Bilage mit 1.5 Molekülen je Oberflächeneinheit zelle vorsieht. Das Modell berücksichtigt die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Molekülen sowie *dangling bonds* in Form von senkrecht zur Oberfläche orientierten OH-Gruppen.

Erste Heliumstreuexperimente von GLEBOV [25], [26] an in situ gespaltenen NaCl-Einkristallspaltflächen konnten die mit LEED beobachtete $c(4 \times 2)$ -Symmetrie nicht reproduzieren, sondern zeigten unter vergleichbaren Meßbedingungen (1×1) -Symmetrie. Der in inelastischen Heliumstreuexperimenten gelungene Nachweis einer dispersionsfreien Mode mit Polarisation parallel zur Oberfläche, die als frustrierte Translation gedeutet wurde, führte im Zusammenhang mit Potentialrechnungen zu einem alternativen Strukturmodell, das eine (1×1) -Struktur mit einem Wassermolekül je Substratelementarzelle vorsah [26].

Die widersprüchlichen Resultate der beiden Beugungsmethoden wurden zunächst auf die unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten von defektarmen UHV-Spaltflächen und trotz epitaktischen Wachstums vergleichsweise defektreichen Filmsubstraten zurückgeführt. ZIELASEK, der mit ELS-LEED an defektärmeren

NaCl-Filmen die Bildung einer $c(2 \times 12)$ -Phase beobachtete, stellte Untersuchungen zur Oberflächenfarbzentrenbildung infolge von Elektronenbeschuß an und äußert in [5] die Vermutung, die Wahl der Meßmethode – oberflächenschonende Heliumstreuung einerseits, defektinduzierende Elektronenbeugung andererseits – könne Einfluß auf das Ergebnis der unterschiedlichen Beugungsexperimente nehmen. Er schlägt u. a. einen Mechanismus vor, der die langreichweitige Ordnung beweglicher, an Defekten lokalisierter OH^- -Zentren für die Bildung der Adsorbatsymmetrie in diesem System verantwortlich macht.

Eine alternative Erklärung für die beobachteten unterschiedlichen Adsorbatsymmetrien besteht in abweichenden Präparationsbedingungen aufgrund systematischer Fehler in der Temperatur- und Druckmessung, die bei der Reproduzierung von Meßergebnissen in unterschiedlichen Meßapparaturen immer in Betracht gezogen werden müssen. FÖLSCH zeigt in [28] anhand druckabhängiger Reflexprofile, daß die Beobachtbarkeit der $c(4 \times 2)$ -Struktur auf einen verhältnismäßig engen Druckbereich beschränkt ist, der etwa bei 148 K zwischen 5.5×10^{-8} mbar und 1.4×10^{-7} mbar liegt. Sowohl bei niedrigeren als auch bei höheren Drücken wird die (1×1) -Symmetrie des Substrats beobachtet.

Jüngere SPALEED-Untersuchungen von RUGULLIES am System D_2O adsorbiert auf NaCl(100) zeigten die Ausbildung einer schwach ausgeprägten $c(4 \times 2)$ -Struktur auch an weitgehend defektarmen Stickstoffspaltflächen [29]. RUGULLIES vermutet, daß bereits gering erhöhte Defektdichten auf der NaCl-Oberfläche zur Ausbildung einer $c(4 \times 2)$ -Phase führen könnten und verweist auf theoretische Arbeiten zur Wasseradsorption auf NaCl(100), die im allgemeinen nur geringe energetische Unterschiede zwischen (1×1) -Strukturen und unterschiedlichen Modellen mit $c(4 \times 2)$ -Symmetrie zeigen [116].

Der Beitrag dieser Arbeit zur Problematik der Wasseradsorption auf Alkalihalogenidoberflächen bestand einerseits in der Untersuchung der Adsorbatsymmetrie von H_2O an NaCl-Stickstoffspaltflächen mit dem MCP-LEED, das für diese Experimente besser geeignet ist als das SPALEED. Andererseits wurden in Zusammenarbeit mit TRAEGER die beiden Beugungsmethoden HAS und LEED in einer Apparatur am Max Planck-Institut für Strömungsforschung in Göttingen kombiniert und die Wasseradsorption an in situ gespaltenen NaCl-Einkristallen untersucht. Hierdurch konnte einerseits die Herstellung vergleichbarer thermodynamischer Bedingungen für beide Experimente sichergestellt werden. Andererseits wurden Experimente an ein- und demselben Adsorbat in einer zeitlichen Abfolge von wenigen Minuten möglich, die zum erstmaligen Nachweis der $c(4 \times 2)$ -Phase mit Heliumstreuung im Anschluß an ein LEED-Experiment führten und zeigten, daß diese Phase durch den Elektronenbeschuß induziert wird.

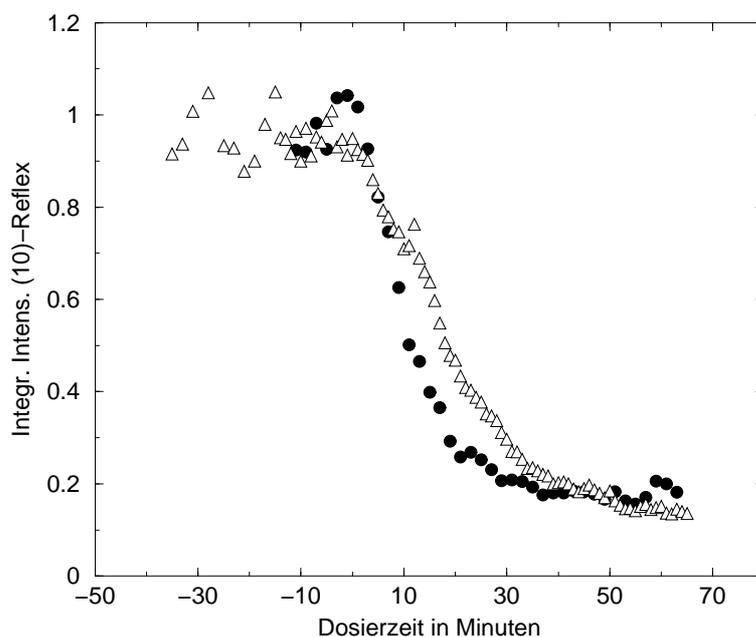


Abb. 9.1: Intensitätsverlauf des (10)-Reflexes in zwei Adsorptionsexperimenten; Temperatur: 140 K, Druck: 1×10^{-8} mbar, Energie: 87 eV.

9.1 Nachweis der $c(4 \times 2)$ -Symmetrie mit LEED

Für die Messungen am UHV-System in Hannover wurde bidestilliertes Wasser als Adsorptiv benutzt, das durch Abpumpen der flüchtigen Stoffe gereinigt wurde. Zwischen den Experimenten wurde der in Stickstoffatmosphäre gespaltene Einkristall mit einer Temperatur von 370 K getempert.

In Abbildung 9.1 sind die Intensitätsverläufe der (10)-Reflexe in zwei verschiedenen LEED-Experimenten dargestellt, wie sie bei einer Temperatur von 140 K und einem H_2O -Partialdruck von 1×10^{-8} mbar in Apparatur GÜNTHER aufgenommen wurden. Unter diesen Bedingungen, die in etwa vergleichbar denen der SPALEED Langzeitmessungen von RUGULLIES [29] für $\text{NaCl}/\text{D}_2\text{O}$ sind, gelang auch für $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bereits nach ca. 80 Minuten der Nachweis von Überstrukturreflexen einer $c(4 \times 2)$ -Phase; Abbildung 9.2 zeigt links ein Beugungsbild, in welchem bei einer Energie von 114 eV aufgelöste $(\pm\frac{3}{4}, \pm\frac{1}{2})$ - bzw. $(\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{4})$ -Reflexe zu sehen sind¹, die anhand des \vec{k} -Raum-Schemas in Abbildung 9.3 der $c(4 \times 2)$ -Phase zugeordnet werden können. Ferner fanden sich bei Energien um 96 eV $(\pm\frac{1}{2}, 0)$ - bzw. $(0, \pm\frac{1}{2})$ -Reflexe im Untergrund direkt in der Nähe der Elektronenkanone

¹Die Bezeichnung von $c(4 \times 2)$ -Reflexen beruht in diesem Kapitel – wie allgemein üblich – auf der Angabe des zugehörigen Parallelimpulsübertrages $(\Delta\vec{k})_{\parallel}$ als Vielfaches der beiden reziproken Gittervektoren der Substrateinheitszelle.

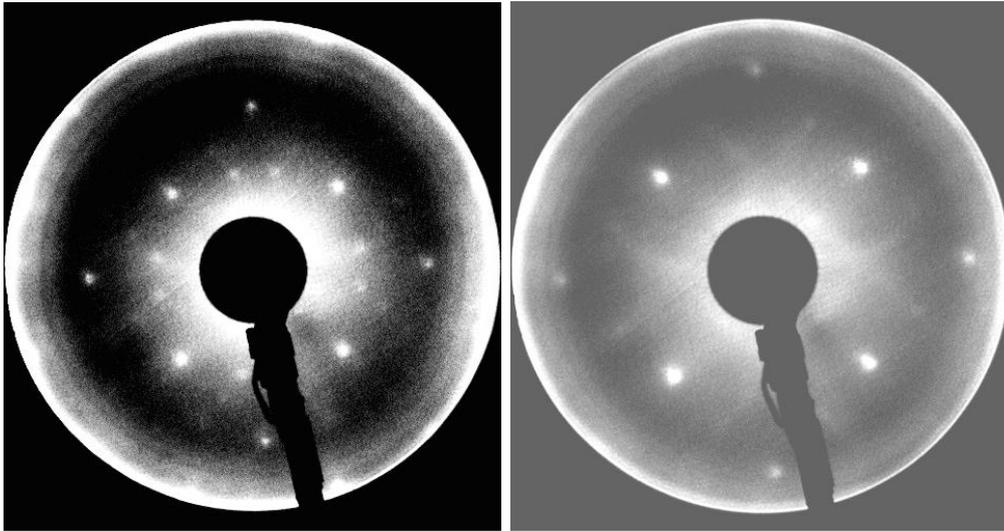


Abb. 9.2: Links: Nachweis der $c(4 \times 2)$ -Struktur mit LEED. Elektronenenergie: 114 eV, $T = 140(5)$ K; $p = 1 \times 10^{-8}$ mbar. Rechts: Streifenartige Überstruktur bei eingefrorenem Adsorbat; $T = 22$ K, $p < 1 \times 10^{-10}$ mbar; $E = 98$ eV

(siehe Abbildung 9.4). Ebenfalls in Abbildung 9.4 ist ein Linienscan durch das dort abgebildete Beugungsbild dargestellt. Darin erkennt man deutlich die Reflexe $(\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{4})$ und $(\frac{1}{2}, 0)$. Die Beugungsbilder zeichnen sich durch einen sehr breiten und intensiven Untergrund in der Nähe des Spekularreflexes aus, was auf eine vergleichsweise hohe Unordnung der Adsorbatphase hindeutet.

In einem anderen Experiment wurde versucht, die Adsorbatschicht einzufrieren, was allerdings schwierig war, da der Druck im Rezipienten nach Schließen des Dosierventils nur relativ langsam fiel. In Abbildung 9.2 ist rechts ein Beugungsbild bei einer Temperatur von 20 K und einer Energie von 98 eV dargestellt, das eine sehr diffuse, streifenartige Überstruktur auf dem nach wie vor intensiven Untergrund zeigt.

Deutung der Experimente an Stickstoffspaltflächen

Die $c(4 \times 2)$ -Phase des Wassers, die von FÖLSCH [28, 27] in LEED-Experimenten an 2D-Adsorbaten auf epitaktischen NaCl-Filmen nachgewiesen wurde, ist auch auf vergleichsweise defektarmen NaCl(100)-Stickstoffspaltflächen mit dem MCP-LEED unter ähnlichen Bedingungen nachweisbar. Nach FÖLSCH, der die Adsorptions- und Desorptionskinetik des Wasseradsorbats detailliert untersuchte, liegt Sättigungsbelegung dieser Phase für eine Temperatur von 140 K bei einem Druck von 7×10^{-9} mbar vor.

Im Vorfeld der kombinierten HAS/LEED-Messungen untersuchte TRAEGER [117]

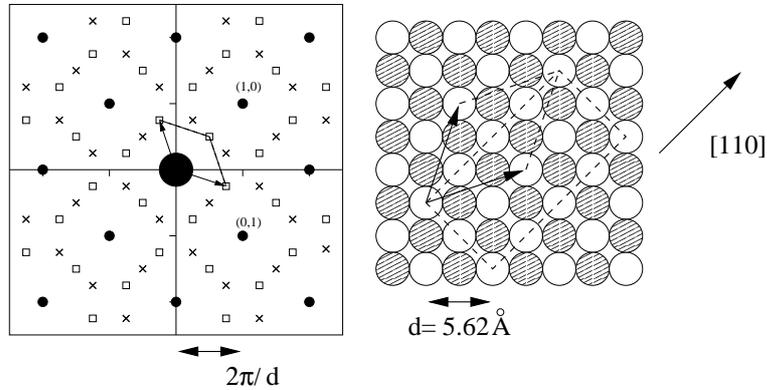


Abb. 9.3: $c(4 \times 2)$ -Symmetrie im reziproken und direkten Gitter; im \vec{k} -Raum-Schema sind die Reflexe der unterschiedlichen Domänen eingetragen.

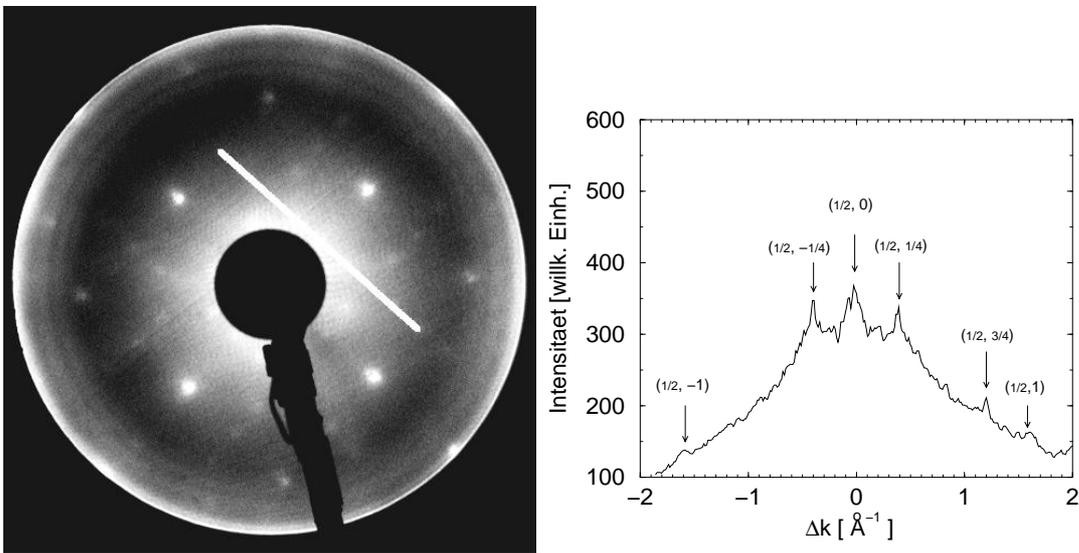


Abb. 9.4: Links: Beugungsbild bei 96 eV, $T = 140(5)$ K; $p = 1 \times 10^{-8}$ mbar. Die weiße Linie markiert den Verlauf des rechts dargestellten Scans. Rechts: Scan durch den \vec{k} -Raum entlang der Reflexe $(\frac{1}{2}, -1), (\frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 1)$.

erstmalig auch die Wasseradsorption an einer NaCl-Stickstoffspaltfläche mit Heliumstreuung und fand, in Übereinstimmung mit den an UHV-Spaltflächen durchgeführten Messungen GLEBOVS [25], keine $c(4\times 2)$ -Struktur².

Da somit die beiden Beugungsmethoden HAS und LEED an Stickstoffspaltflächen vergleichbarer Qualität zu unterschiedlichen Ergebnissen bezüglich der Symmetrie des 2D-Wasseradsorbats kommen, ist es unwahrscheinlich, daß die Diskrepanz zwischen beiden Experimenten rein *substratinduziert* ist, wie dies RUGULLIES in [29] vermutet. Denkbar ist jedoch, daß LEED-Elektronen im Verlauf eines Beugungsexperiments die Morphologie der Oberfläche soweit schädigen, daß es zu einer *defektinduzierten* Ausbildung einer $c(4\times 2)$ -Phase kommt. Aus diesem Grund wurden die im folgenden beschriebenen Experimente durchgeführt.

9.2 Kombinierte HAS/LEED-Experimente am System NaCl/H₂O

Für die kombinierten HAS/LEED-Messungen wurde das MCP-LEED am Max-Planck-Institut für Strömungsforschung in Göttingen in die Heliumstreuapparatur HELIOS eingebaut. Alle in diesem Abschnitt vorgestellten Heliumstreuexperimente wurden von TRAEGER durchgeführt, die die Apparatur in [23] beschreibt. Bezüglich der Frage der Reproduzierbarkeit von Präparationsbedingungen zwischen den beiden Apparaturen sei auf die Intensitätsverläufe von LEED-Beugungsreflexen bei der Acetylenadsorption auf KCl(100) in Abbildung 8.3 auf Seite 150 verwiesen, die in guter Übereinstimmung mit einer HAS-Adsorptionskurve steht, die unter nominell identischen Bedingungen aufgenommen wurde und in [23] gezeigt ist.

9.2.1 Apparativer Aufbau

Abbildung 9.5 zeigt schematisch die Integration des MCP-LEED-Systems in die Targetkammer der Heliumstreuapparatur. Beide Beugungsexperimente befanden sich auf einer Meßebe, sodaß zur Aufnahme von LEED-Beugungsbildern der an einen Flüssigheliumkryostaten gekoppelte Probenhalter nur um 180° aus seiner 45°-Position gedreht werden mußte, unter der der (00)-Reflex in HAS-Winkelverteilungen nachgewiesen wird. Die Konstruktion des Probenhalters, dessen Drehachse bei idealer Justierung exakt in der Oberfläche des Kristalls liegen muß, erlaubte es nicht, das LEED während eines HAS-Experiments in der arretierten

²Die Fläche zeigte Peakbreiten, die mit denen von UHV-Spaltflächen vergleichbar sind. Jedoch waren die Reflexintensitäten aufgrund von diffuser Streuung an Punktdefekten um mindestens 60% reduziert.

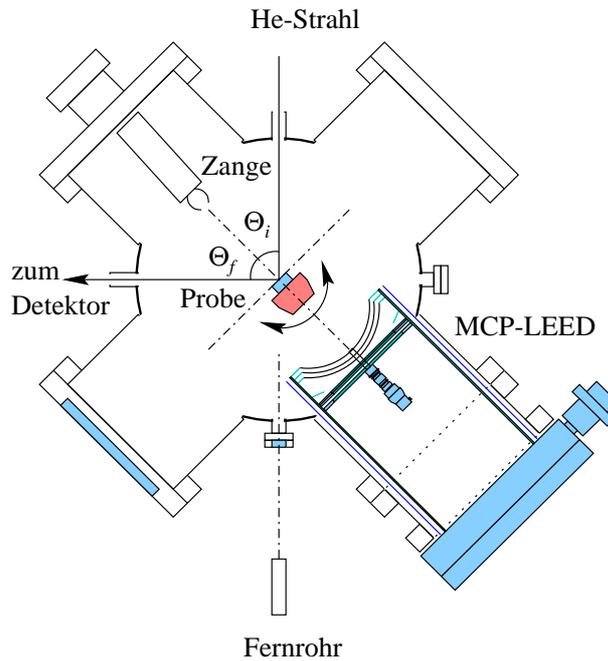


Abb. 9.5: Experimentelle Anordnung der kombinierten HAS/LEED-Experimente; dargestellt ist ein Schnitt durch die Targetkammer der HAS-Apparatur. Für $\Theta_i = \Theta_f = 45^\circ$ wird der HAS-Spekularreflex nachgewiesen.

Position vor dem Kristall zu belassen, sodaß zur Aufnahme von Beugungsbildern das LEED vorsichtig vorgefahren werden mußte. Da ferner ein in optimalem Abstand zur Probe eingebautes MCP-LEED-System die Sicht auf den Kristall durch das Justier-Fernrohr blockiert hätte, konnte auf den regulären Abstand von 26 mm zwischen Elektronenkanone und Probe nicht voll Rücksicht genommen werden; vielmehr mußte der Abstand durch einen entsprechenden Adapterflansch vergrößert werden. Allerdings war es möglich, für die LEED-Experimente den Probenhalter um etwa 1.5 cm auf das LEED-System zuzubewegen, sodaß der tatsächliche Abstand ca. 4 cm betrug. Im Anschluß konnte die damit verbundene Dejustage des HAS-Experiments wieder weitgehend rückgängig gemacht werden. Zur Spaltung der Probe wurde der Kristall auf eine Temperatur von 80 K abgekühlt. Der Druck in der Kammer betrug dabei 1.5×10^{-10} mbar. Im Anschluß an die Spaltung wurde die Kristalloberfläche in [100]-Richtung justiert, danach um 45° in die [110]-Richtung gedreht und in dieser Orientierung, in der alle Beugungsexperimente stattfanden, feinjustiert (siehe hierzu auch Abbildung 9.7). Bei den LEED-Bildern, die in den kombinierten HAS/LEED-Experimenten aufgenommen wurden, ist zu beachten, daß das MCP-LEED-System axial verkippt in die Apparatur eingebaut war. Daher kann aus den Bildern nicht ohne weiteres auf die Orientierung des Kristalls im Probenhalter geschlossen werden.

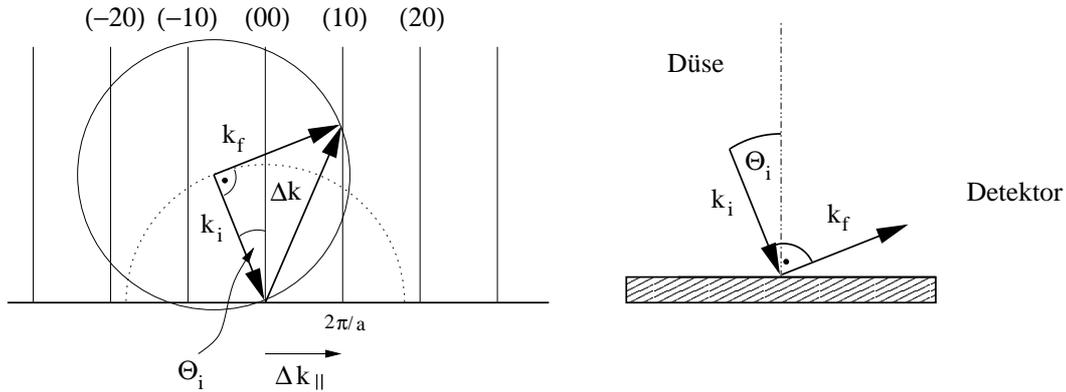


Abb. 9.6: Prinzip der Heliumatomstrahlstreuung mit festem Winkel zwischen Düse und Detektor im reziproken Raum (links) und im realen Raum (rechts).

Elastische Heliumatomstrahlstreuung (HAS)

Heliumatome zeigen wie Elektronen eine Wellennatur, die für Beugungsexperimente an Oberflächen ausgenutzt werden kann. Aufgrund ihrer im Vergleich zu Elektronen größeren Masse besitzen Heliumatome bereits bei Energien zwischen 15 und 20 meV Wellenlängen im Bereich der Gitterkonstanten der Alkalihalogenide. Somit ist die Heliumstreuung absolut nichtdestruktiv und aufgrund der Tatsache, daß die Wechselwirkung der Teilchen mit der Oberfläche auf die oberste Lage beschränkt ist, extrem oberflächensensitiv.

Der Heliumstrahl wird durch adiabatische Expansion des Gases ins Vakuum durch eine temperierbare Düse erzeugt, wobei über die Düsensentemperatur T_D die Geschwindigkeit gemäß der Beziehung [23]

$$v = \sqrt{\frac{5 k_B T_D}{m_{\text{He}}}} \quad (9.1)$$

abgeschätzt werden kann. Eine genaue Bestimmung von v und damit k_i ist über Flugzeitspektren möglich. Für die in den Wasserexperimenten gewählten Düsensentemperaturen ergeben sich daraus die in Tabelle 9.1 dargestellten Werte für die Geschwindigkeiten v , die Beträge des Wellenzahlvektors $|\vec{k}_i|$ und die Strahlenergien E_i . Die Geschwindigkeitsunschärfe der Heliumatome beträgt dabei nur 1%. In der Heliumstreuappartur ist der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Detektor fest und beträgt 90.1° [23]. Durch Drehen des Kristalls um seine Achse (siehe Abbildung 9.5) können Winkelverteilungen aufgenommen werden. Anhand der Ewaldkonstruktion im \vec{k} -Raum der Oberfläche (siehe Abbildung 9.6 links) läßt sich zeigen, daß der Parallelimpulsübertrag $|\Delta \vec{k}_{\parallel}|$ für diskrete Einfallswinkel Θ_i ein ganzzahliges Vielfaches des Betrags des reziproken Gittervektors entlang der

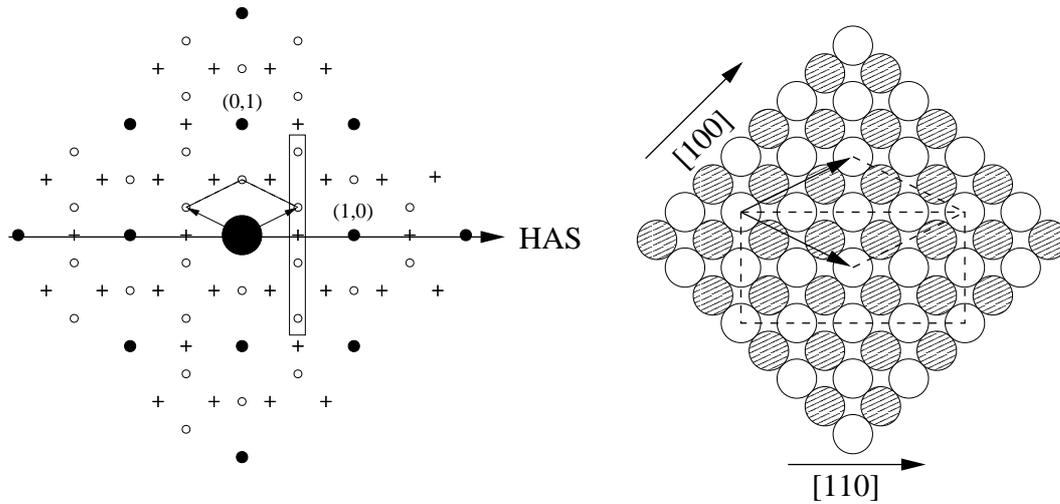


Abb. 9.7: Schema des $c(4 \times 2)$ -Beugungsmusters (links) und Orientierung des Kristalls (rechts) in den kombinierten HAS/LEED-Experimenten. In HAS-Experimenten wurde in $[110]$ -Richtung gemessen (Pfeile), Linienscans durch LEED-Beugungsbilder beinhalten die in dem Balken gelegenen Beugungsreflexe.

untersuchten Kristallrichtung ist und daher in einer Winkelverteilung nacheinander die Beugungsreflexe der Oberfläche überstrichen werden. Es gilt bei einem Festwinkel [23] von $\Theta_i + \Theta_f = 90.1^\circ$

$$\Delta \vec{k}_{\parallel} = k_i (\sin \Theta_f - \sin \Theta_i) \vec{e}_s \quad (9.2)$$

wenn man Θ_i relativ zur Oberflächennormalen mißt und \vec{e}_s hier den Einheitsvektor in $[110]$ -Richtung bezeichnet.

T_D [K]	v [ms ⁻¹]	$ \vec{k}_i $ [Å ⁻¹]	E_i [meV]
70	853	5.4	15.1
87	951	6.0	18.7

Tab. 9.1: Düsentemperaturen und aus ihr abgeleitete Größen (berechnet nach Gleichung 9.1), wie sie in den kombinierten HAS/LEED-Experimenten verwendet wurden.

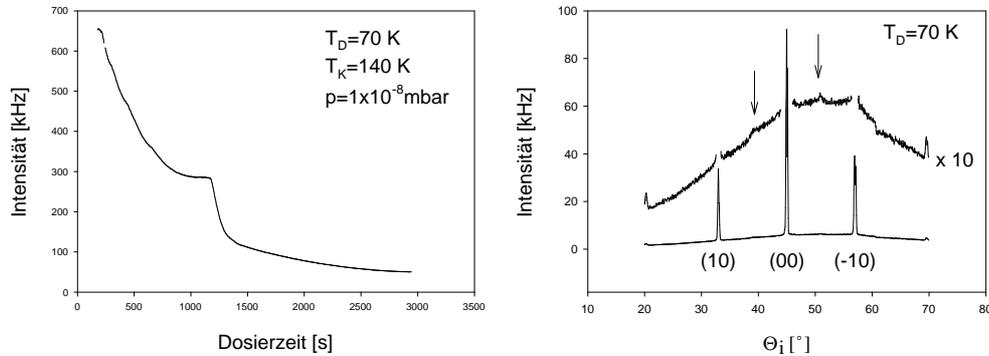


Abb. 9.8: Links: Intensitätsverlauf des spekularen Reflexes bei Wasseradsorption (140 K, $p = 1 \times 10^{-8}$ mbar, $T_D = 70$ K). Rechts: HAS-Winkelverteilung bei derselben Düsentemperatur mit minimal strukturiertem Untergrund im Bereich der $(0, \pm \frac{1}{2})$ -Reflexe, gemessen nach Erreichen einer konstanten spekularen Intensität.

9.2.2 Reine HAS-Experimente

Die reinen HAS-Experimente, die bei einer Temperatur von 140 K und einem Wasser-Partialdruck von 1×10^{-8} mbar durchgeführt wurden, lieferten nur sehr schwache Hinweise auf eine von der (1×1) -Symmetrie des Substrats abweichende Überstruktur in Form eines minimal strukturierten Untergrunds im Bereich der $(0, \pm \frac{1}{2})$ -Reflexe, der bei $T_D = 70$ K oder $k_i = 5.4 \text{ \AA}^{-1}$ ausgeprägter war als bei $T_D = 87$ K. Eine derartige Winkelverteilung ist in Abbildung 9.8 rechts dargestellt.

Das reproduzierte Auftreten einer Stufe in der Adsorptionskurve bei dieser Düsentemperatur, wie sie links in Abbildung 9.8 dargestellt ist, könnte auf den Beginn des Wachstums einer zweiten Lage zurückzuführen sein, ist allgemein allerdings ein Anzeichen für eine sich während der Adsorption ändernde Oberflächenkorugation [118], zumal von TRAEGER [117] für $\vec{k}_i = 6.3 \text{ \AA}^{-1}$ unter gleichen Präparationsbedingungen ein stufenförmiger Anstieg der spekularen Intensität mit zunehmender Dosierzeit beobachtet wurde. Das Wachstum des Festkörpers konnte bei den hier verwandten Adsorptionsbedingungen von $T = 140$ K und $p = 1 \times 10^{-8}$ mbar aufgrund der weitgehenden Stabilität der Intensitäten der Substratreflexe über den Zeitraum mehrerer Stunden ausgeschlossen werden. Experimente bei gleicher Temperatur und einem Druck von 3×10^{-8} mbar führten zu einer deutlich schnelleren Adsorption und deutlich reduzierten Reflexintensi-

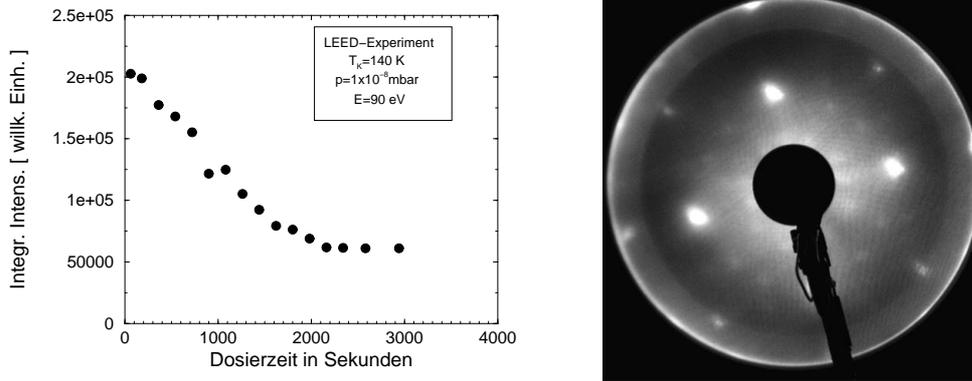


Abb. 9.9: Intensitätsverlauf des LEED-(10)-Reflexes bei Wasseradsorption; Emissionsstrom des Filaments $I_e(U_W = 0) = -0.012$ mA, $U_{MCP} = 900$ V

täten sowohl in HAS-Winkelverteilungen als auch in LEED-Bildern, sodaß die Phasengrenze zwischen 2D-Adsorbat und dem Wachstum von Multischichten für 140 K zwischen diesen beiden Drücken anzusiedeln ist.

Flugzeitmessungen von TRAEGER [117] im Anschluß an die HAS/LEED-Meßkampagne gaben unter den Adsorptionsbedingungen 140 K und 1×10^{-8} mbar Hinweise auf eine dispersionsfreie Mode bei 7 meV anstelle der von GLEBOV [26] ermittelten Mode bei 5.5 meV, was darauf hindeutet, daß trotz der reproduzierten (1×1) -Symmetrie die hier präparierten Adsorbatschichten nicht mit denen von GLEBOV identisch waren. Ein direkter Vergleich ist allerdings nur schwer möglich, da in dieser Arbeit isotherm *und* isobar adsorbiert wurde, während die in [26, 25] vorgestellten Adsorptionsexperimente isotherm *oder* isobar unter Variation der jeweils anderen thermodynamischen Größe durchgeführt wurden.

9.2.3 Das LEED \rightarrow HAS-Experiment

In einem weiteren Experiment wurde analog zu den in Abschnitt 9.1 beschriebenen Experimenten zunächst die 2D-Adsorbatphase bei einer Temperatur von 140 K und einem Druck von 1×10^{-8} mbar unter LEED-Kontrolle präpariert. Abbildung 9.9 zeigt den Verlauf der integralen Intensität des (10)-Reflexes bei einer Elektronenenergie von 90 eV nach Öffnen des Dosierventils. Nach ca. 35 Minuten änderten sich im Experiment die Intensitäten nicht mehr wesentlich, was in guter Übereinstimmung zu den Intensitätsverläufen in Abbildung 9.1 steht, die unter nominell gleichen Bedingungen in Apparatur GÜNTHER aufgenommen wurden. In Abbildung 9.9 ist ferner ein Beugungsbild zu sehen, das ca. 55 Minuten nach Öffnen des Dosierventils bei einer Elektronenenergie von 90 eV aufgenommen wur-

de. Es zeigt schwache und diffuse Überstruktureflexe der $c(4 \times 2)$ -Struktur auf einem intensiven Untergrund. Unmittelbar im Anschluß daran wurde das LEED zurückgefahren und der Kristall gedreht, um eine HAS-Winkelverteilung aufzunehmen, die in Abbildung 9.10 dargestellt ist. Sie zeigt neben dreifach facettierten ganzzahligen Reflexen ($\pm \frac{3}{2}, 0$)-Reflexe, die der $c(4 \times 2)$ -Struktur zugewiesen werden können. Die im Vergleich zu den ganzzahligen Reflexen um ein Mehrfaches verbreiterten Überstruktureflexe zeigen, daß die langreichweitige Ordnung in der auf diese Weise präparierten Adsorbatschicht offenbar stark gestört war.

Im Anschluß an die Aufnahme der Winkelverteilung wurde das Dosierventil geschlossen und das Adsorbat durch Heizen auf eine Temperatur von 200 K desorbiert. Verglichen mit den Reflexintensitäten in der Winkelverteilung, die vor der Wasseradsorption aufgenommen wurde (untere Kurve in Abbildung 9.11), betragen die Intensitäten nach Desorption des Wassers und erneutem Einkühlen (obere Kurve in derselben Abbildung) dabei nur noch etwa $1/4$ der Ausgangswerte. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wird von ZIELASEK [5] gegeben, der mit ELS-LEED quantitative Untersuchungen zur Dissoziation von Wasser und der Bildung von OH^- -Defekten auf epitaktischen NaCl-Filmen durchführte. Die von ihm bei einer Temperatur von 200 K beobachtete Auslöschung von Farbzentrenverlusten bei Wasserdosierung deutet darauf hin, daß der in Abbildung 9.11 dargestellte deutliche Rückgang der HAS-Reflexintensitäten nach dem etwa sechzigminütigen LEED-Experiment darauf zurückzuführen ist, daß die bei der Wasseradsorption gebildeten OH^- -Zentren teilweise noch auf der Oberfläche verblieben sind.

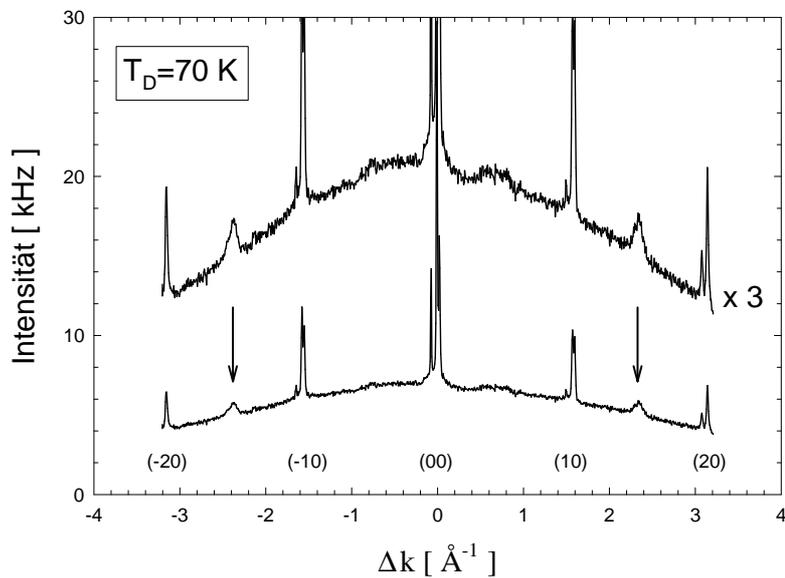


Abb. 9.10: HAS-Winkelverteilung der wasserbedeckten Probe mit $(\pm\frac{3}{2}, 0)$ -Reflexen nach Präparation der Adsorbatschicht unter LEED-Kontrolle.

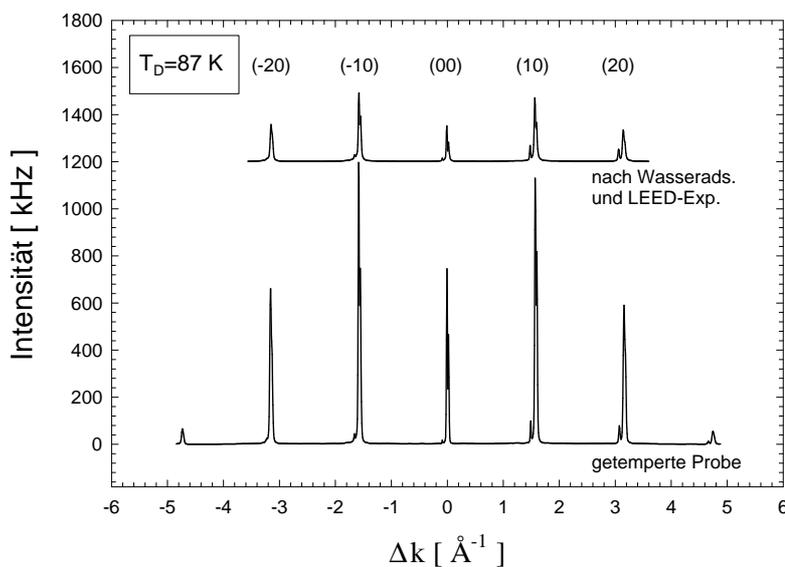


Abb. 9.11: HAS-Winkelverteilungen der reinen NaCl(100)-Oberfläche ($T_{\text{Probe}} = 140$ K). Unten: Frisch getemperte Probe. Oben: Nach der ersten Wasserdosierung unter LEED-Kontrolle.

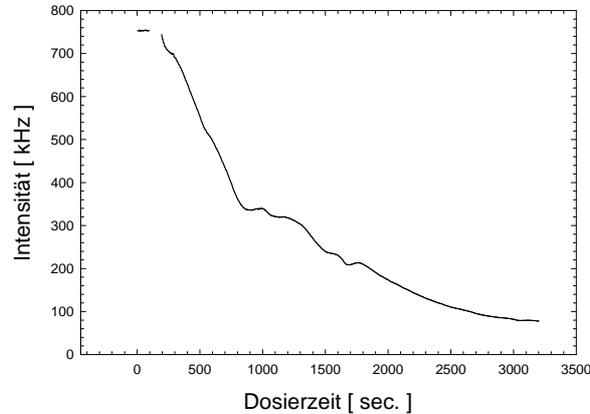


Abb. 9.12: HAS-Adsorptionskurve bei Wasseradsorption auf der defektbehafteten Oberfläche.

Um weiter zu untersuchen, inwieweit die in diesem Experiment mit HAS erstmals beobachtete $c(4 \times 2)$ -Struktur von Oberflächendefekten induziert wird, die unter Elektronenbeschuß in Verbindung mit Wasserdosierung erzeugt werden, wurde der Kristall im Verlauf von 90 Minuten ohne weitere Elektronenbestrahlung erneut auf eine Temperatur von 140 K abgekühlt und Wasser unter einem Partialdruck von $p = 1 \times 10^{-8}$ mbar auf der nun defektbehafteten Oberfläche unter HAS-Kontrolle adsorbiert. In Abbildung 9.12 ist der Verlauf der Intensität des spekularen HAS-Reflexes über der Dosierzeit aufgetragen. Die kleineren Stufen bei 1000 s bzw. 1600 s sind möglicherweise auf eine temporäre Instabilität der Düsentemperatur zurückzuführen. In Abbildung 9.13 sind zwei Winkelverteilungen bei unterschiedlichen Düsentemperaturen dargestellt, die im Anschluß an die Adsorptionskurve aufgenommen wurden, wobei ein konstanter Wasser-Partialdruck aufrechterhalten wurde. Insbesondere bei der Düsentemperatur von 70 K, bei der im Anschluß an das LEED-Experiment eindeutig $(0, \pm \frac{3}{2})$ -Reflexe nachgewiesen worden waren, war keine Überstruktur mehr nachweisbar.

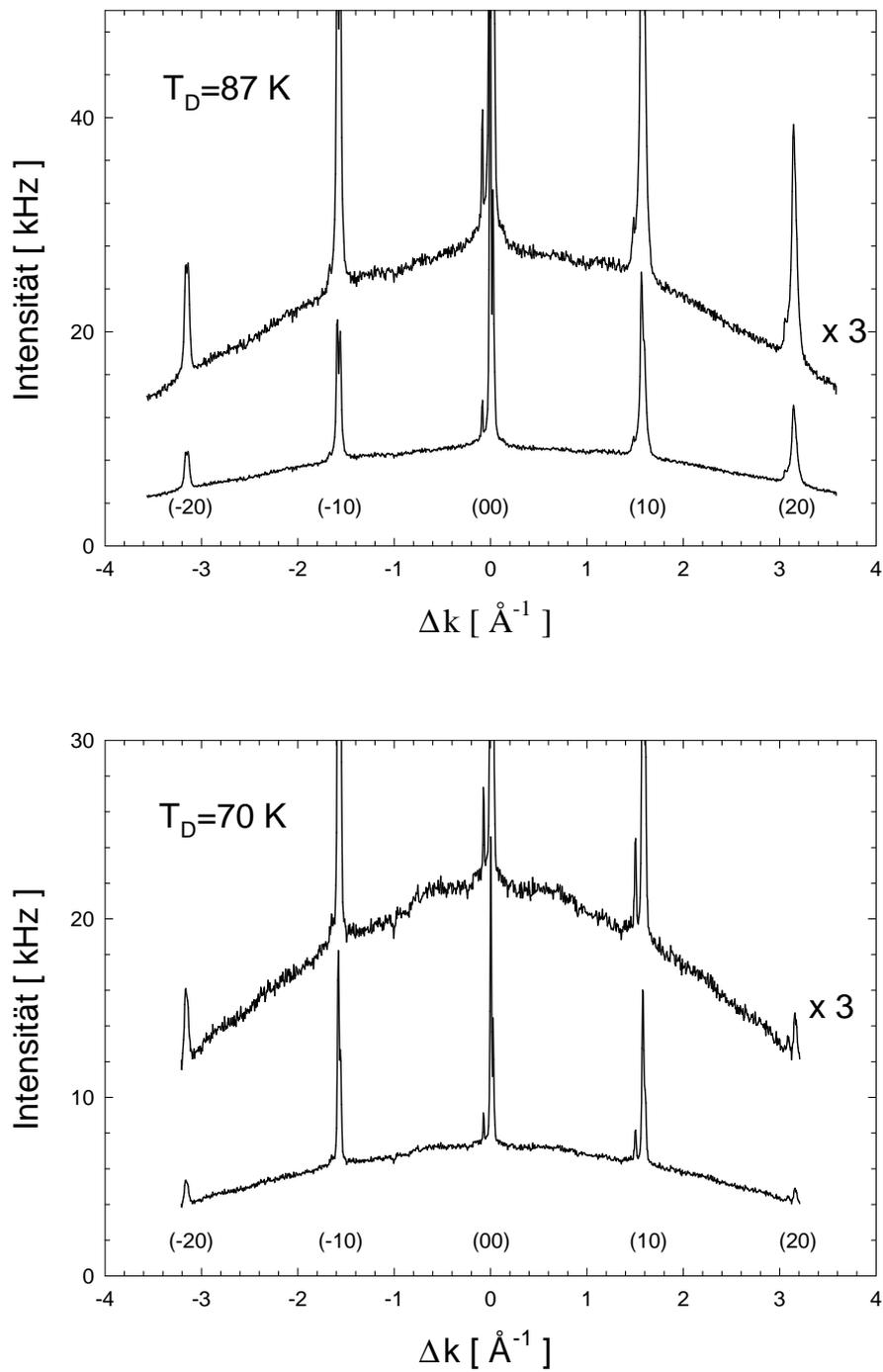


Abb. 9.13: Winkelverteilungen der wasserbedeckten NaCl-Oberfläche, in der keine Überstruktur nachweisbar ist.

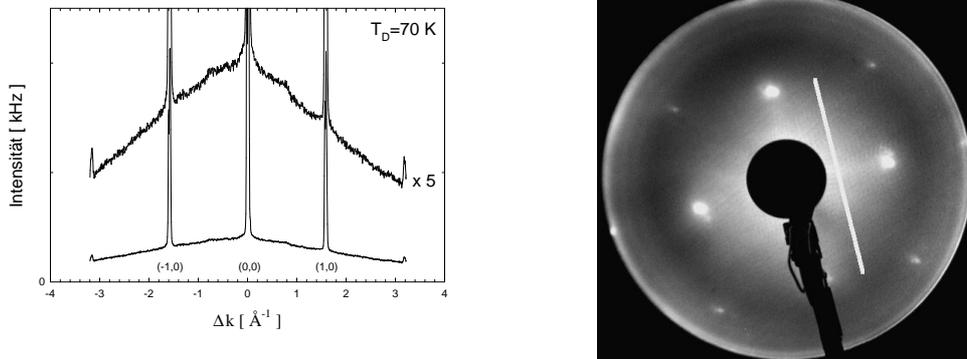


Abb. 9.14: Links: HAS-Winkelverteilung der wasserbedeckten NaCl-Oberfläche vor dem LEED-Experiment, $T = 140$ K, $p = 1 \times 10^{-8}$ mbar, $T_D = 70$ K. Rechts: LEED-Bild unmittelbar im Anschluß an das HAS-Experiment; die weiße Linie markiert die Lage der in Abbildung 9.15 dargestellten Linienscans.

9.2.4 Das HAS \rightarrow LEED \rightarrow HAS-Experiment

In weiteren Verlauf der Experimente wurde untersucht, ob sich die auf dem getemperten Kristall mit HAS nachgewiesene (1×1) -Symmetrie im Verlauf eines LEED-Experiments in eine Struktur mit $c(4 \times 2)$ -Symmetrie umwandeln läßt. Dazu wurde bei einer Temperatur von 140 K und einem Druck von 1×10^{-8} mbar die Adsorbatschicht präpariert und die in Abbildung 9.14 dargestellte HAS-Winkelverteilung aufgenommen. Sie zeigt neben Substratreflexen lediglich den schwach strukturierten Untergrund im Bereich der vermuteten $(\pm \frac{1}{2}, 0)$ -Reflexe. Im Anschluß an dieses einstündige HAS-Experiment wurde die Probe auf die LEED-Meßposition gedreht und das LEED-System vorgefahren. Überstrukturreflexe waren bei verschiedenen Energien zunächst nicht sichtbar, wie das Beugungsbild in Abbildung 9.14 zeigt. Im Verlauf von neunzig Minuten wurde jedoch die Bildung der $c(4 \times 2)$ -Symmetrie beobachtet. Abbildung 9.15 zeigt Linienscans durch Beugungsbilder, die während des neunzigminütigen LEED-Experimentes bei einer Elektronenenergie von 90 eV und einem Emissionsstrom des Filaments von -0.013 mA aufgenommen wurden. In den Linienscans ist der ausgeprägte Untergrund durch Subtraktion des in Abbildung 9.14 abgebildeten ersten Beugungsbildes weitgehend eliminiert. Bereits nach 25 Minuten oder einer effektiven Bestrahlungsdauer von 30 s deutet sich die Bildung der Überstruktur auf einem etwas angewachsenen Untergrund an. In dieser Zeit wurden rund 10 bis 15% der

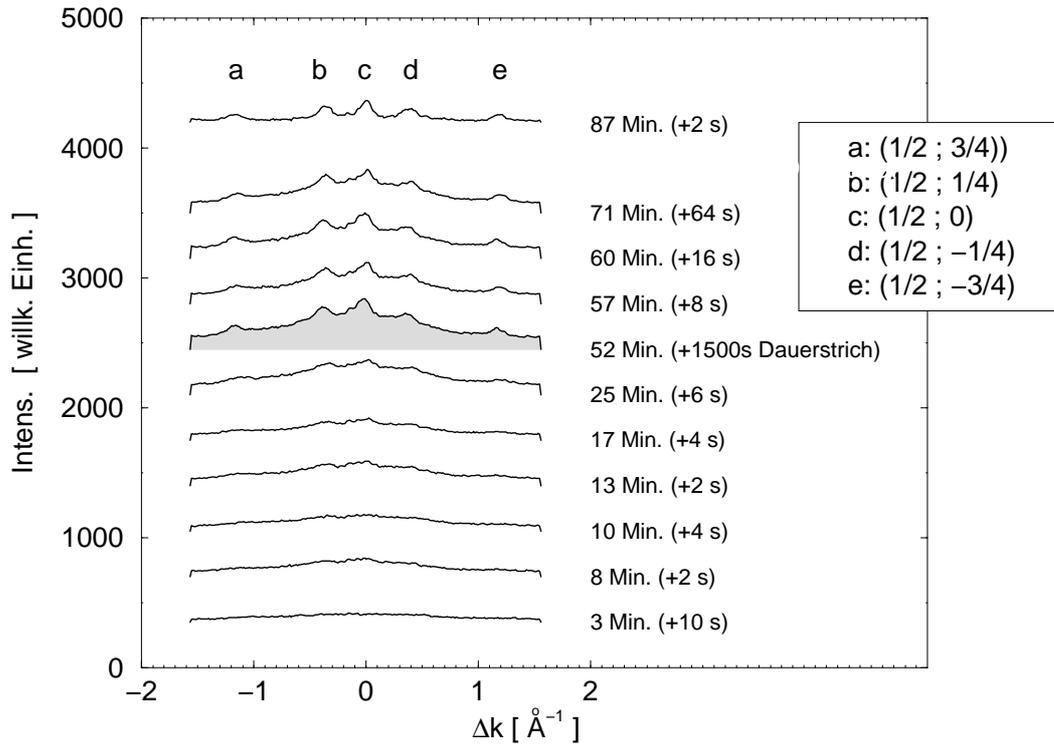


Abb. 9.15: Bildung der $c(4 \times 2)$ -Symmetrie im Verlauf des LEED-Experimentes; die Zeitangaben in Minuten beziehen sich auf die absolut verstrichene Zeit seit Beginn des LEED-Experimentes, die Werte in Klammern auf die Zeit, in der die Elektronenkanone den Kristall bestrahlte. Nach 75 Minuten wurde der Grid-Offset etwas variiert, was zu einer Reduzierung des Untergrundes führte. Alle Scans verlaufen entlang der in Abbildung 9.14 rechts eingezeichneten Linie.

NaCl-Einheitszellen von einem Elektron getroffen³. Nach fünfundzwanzigminütigem Betrieb des LEEDs im Dauerstrich, infolge dessen jede NaCl-Einheitszelle im Mittel fünf bis sechs mal von einem Elektron getroffen wurde, treten die Überstrukturreflexe deutlich aus dem Untergrund heraus (grau unterlegte Kurve). Danach ändern sich ihre Intensitäten nicht mehr wesentlich. In Abbildung 9.16 sind Beugungsbilder mit $c(4 \times 2)$ -Symmetrie zu sehen, die 75 Minuten nach Beginn des LEED-Experimentes aufgenommen wurden. Das rechte Bild wurde nach Veränderung des Grid-Offsets aufgenommen, wodurch der Untergrund etwas reduziert werden konnte. Die schwarzen Gebiete im Bereich der Substratreflexe kommen durch den nachträglichen Abzug der Bilddaten von Abbildung 9.14 zustande. In Abbildung 9.17 ist der Anstieg der integralen Intensität der $(\pm \frac{3}{4}, \pm \frac{1}{2})$ -Reflexe

³Diese Abschätzung beruht auf der Annahme eines Primärelektronenstroms von 3(1) nA bei einem Strahldurchmesser von 1 mm.

über der Zeit (links), sowie über der effektiven Bestrahlungszeit (rechts) dargestellt. Diese Reflexordnung befindet sich nicht in unmittelbarer Nähe des Spekularreflexes und damit in einem Gebiet mit verhältnismäßig geringem Untergrund, sodaß diese trotz ihrer geringen Intensität sicher integriert werden konnten. Aus beiden Darstellungen ergibt sich eine tendenzielle Sättigung der Intensitäten im Verlauf des LEED-Experiments, sodaß nicht davon auszugehen ist, daß eine längere Bestrahlung des Kristalls zu einer merklich besseren Ausbildung der Überstruktur geführt hätte.

Im weiteren Verlauf wurde die Probe wieder in die Meßposition für das HAS-Experiment gebracht und die in Abbildung 9.18 dargestellten Winkelverteilungen bei den Düsentemperaturen 70 K und 87 K aufgenommen. Sie zeigen ausgeprägte $(\pm\frac{3}{2},0)$ -Reflexe. Erstmals konnten für $T_D = 87$ K auch eindeutig $(\pm\frac{1}{2},0)$ -Reflexe nachgewiesen werden.

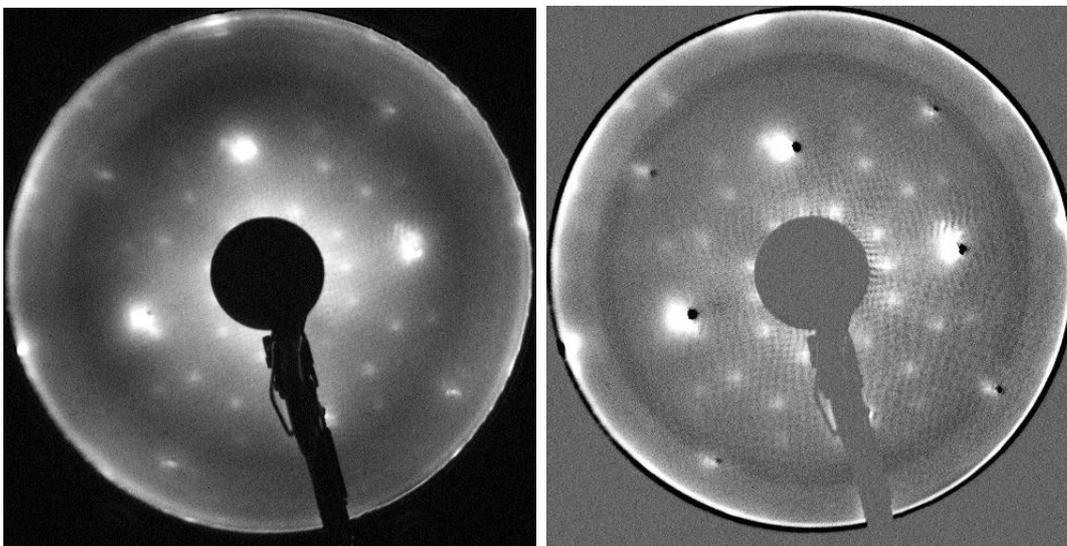


Abb. 9.16: Untergrundbereinigte Beugungsbilder mit $c(4 \times 2)$ -Symmetrie 40 Minuten (links) bzw. 10 Minuten vor Beginn des zweiten HAS-Experimentes; Energie 90 eV, $T_{\text{Probe}} = 140$ K, Wasserpartialdruck 1×10^{-8} mbar.

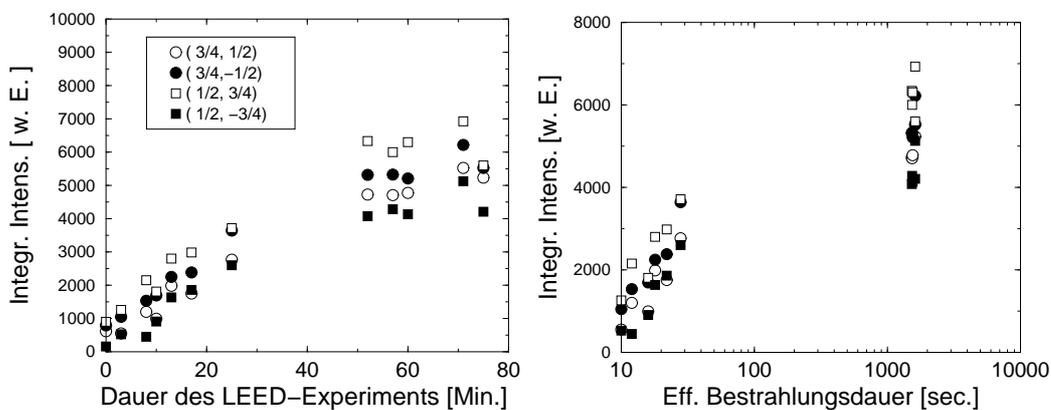


Abb. 9.17: Anstieg der integralen Intensität der $(\pm\frac{3}{4}, \pm\frac{1}{2})$ -Reflexe im Verlauf des LEED-Experiments. Links sind die Reflexintensitäten über der Dauer des LEED-Experiments aufgetragen, rechts über der effektiven Bestrahlungsdauer.

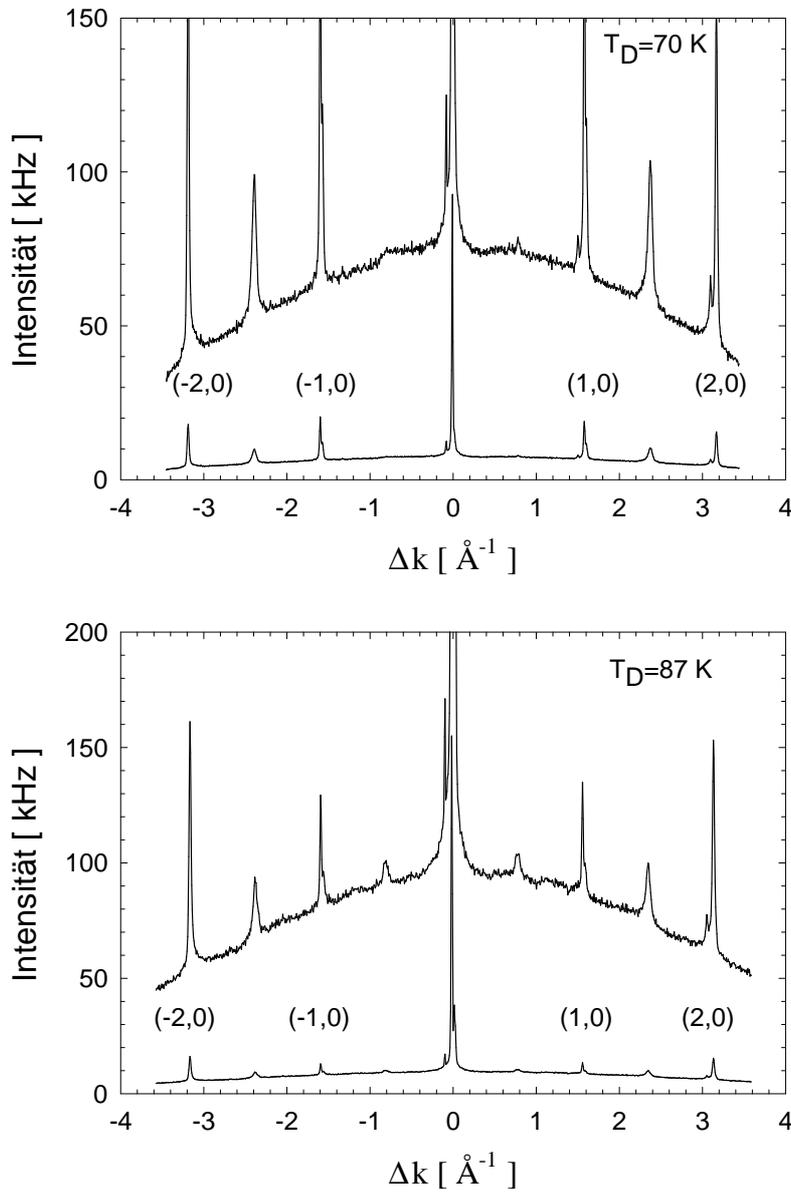


Abb. 9.18: HAS-Winkelverteilungen mit $c(4 \times 2)$ -Überstrukturreflexen im Anschluß an ein LEED-Experiment. Für eine Düsentemperatur von 87 K wurden erstmals neben $(\pm \frac{3}{2}, 0)$ - auch $(\pm \frac{1}{2}, 0)$ -Reflexe nachgewiesen.

9.3 Interpretation der HAS/LEED-Experimente

In den kombinierten HAS/LEED-Experimenten am System NaCl/H₂O konnte in zwei unterschiedlichen Experimenten die $c(4\times 2)$ -Symmetrie mit Heliumatomstrahlstreuung an in situ gespaltenen Einkristallen nachgewiesen werden. Beiden Nachweisen ging ein LEED-Experiment voraus, während in reinen HAS-Experimenten unter ansonsten unveränderten Bedingungen lediglich (1×1) -Symmetrie mit dem oben beschriebenen strukturierten Untergrund im Bereich der erwarteten $(\pm\frac{1}{2}, 0)$ -Reflexe beobachtet wurde. Dies deutet darauf hin, daß die $c(4\times 2)$ -Symmetrie der 2D-Adsorbatphase vom Elektronenstrahl induziert wird, belegt durch die Linienscans durch LEED-Beugungsbilder in Abbildung 9.15, aus welchen die Bildung von $c(4\times 2)$ -Überstruktureflexen mit zunehmender Bestrahlungsdauer ableitbar ist. Dagegen ist es unwahrscheinlich, daß in den reinen HAS-Messungen die Phase mit $c(4\times 2)$ -Symmetrie zufällig übersehen wurde: Da auf die aufwendigen HAS-Experimente wesentlich mehr Zeit verwandt wurde als auf die Aufnahme von LEED-Bildern, hätte diese Gittersymmetrie, sofern sie sich auch ohne Elektronenbestrahlung einstellte, auf der Zeitskala der Experimente mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden müssen.

Der schädigende Einfluß von Elektronen auf Adsorbate kann sich an den empfindlichen Alkalihalogenidoberflächen neben Prozessen wie der elektroneninduzierten Desorption, wie sie etwa im Rahmen dieser Arbeit am System KCl/Acetylen beobachtet wurde, in einer zunehmenden Reduzierung der langreichweitigen Ordnung äußern, die zu einer Verbreiterung von Überstruktureflexen bishin zu deren Auslöschung führt, sodaß es zu einer Erhöhung der Symmetrie des Beugungsbildes kommt, die im Extremfall der (1×1) -Symmetrie des Substrates entspricht. Bemerkenswert ist, daß die kombinierten HAS/LEED-Experimente für das System NaCl/Wasser offenbar eine gegenläufige Tendenz zeigen: Durch Elektronenbeschuß kommt es zur Bildung von Überstruktureflexen und damit zu einer Erniedrigung der Symmetrie des Beugungsbildes. Die mit HAS nachgewiesenen halbzahligen Reflexe sind allerdings deutlich breiter als die ganzzahligen Peaks, was darauf hindeutet, daß die $c(4\times 2)$ -Symmetrie selbst in dem HAS-LEED-HAS-Experiment, in welchem die Überstruktur am deutlichsten ausgeprägt war, möglicherweise nur in Inseln einer Ausdehnung von 50 bis 70 Å vorlag. Andererseits zeigt Abbildung 9.17, daß nach einer Stunde die (partielle) Bildung der $c(4\times 2)$ -Struktur offenbar zu einem Abschluß gekommen war. Möglicherweise läßt sich unter anderen thermodynamischen Bedingungen (Erhöhung der Kristalltemperatur) eine generell besser geordnete Adsorbatschicht erzeugen. Dies wurde in den kombinierten HAS/LEED-Experimenten allerdings nicht untersucht.

Der Mechanismus der elektroneninduzierten Änderung der Gittersymmetrie kann

anhand der kombinierten HAS/LEED-Experimente noch nicht eindeutig geklärt werden. Folgende Ansätze müssen in Betracht gezogen werden:

1. Defektinduzierte Änderungen der Gittersymmetrie
2. Änderungen der Belegung im Elektronenstrahl
3. Strukturelle Änderungen des Adsorbats bei unveränderter Belegung

1. Reine HAS-Experimente, die nun auch an einer Stickstoffspaltfläche eine (1×1) -Symmetrie der 2D-Phase des Wassers auf NaCl(100) zeigten [117], aber auch die Beobachtung der $c(4 \times 2)$ -Symmetrie mit LEED an einer UHV-Spaltfläche machen es unwahrscheinlich, daß die Verwendung unterschiedlicher Substrate für die widersprüchlichen Ergebnisse der beiden Beugungsmethoden verantwortlich ist. Allerdings nehmen Elektronen auf die Substratoberfläche über die Bildung von Oberflächenfarbzentren Einfluß [5]. Auf getemperten NaCl-Filmen geringer Farbzentrendichte zeigten mit einem ELS-LEED aufgenommene Beugungsbilder eine $c(2 \times 12)$ -Symmetrie des Wasseradsorbats, während auf dem nichtgetemperten Film höherer Farbzentrendichte⁴ die Beugungsbilder nur ausgeprägte $c(2 \times 4)$ -Reflexe aufwiesen. Somit wäre es denkbar, daß auch auf der NaCl-Einkristalloberfläche veränderte Defektdichten die unterschiedlichen Gittersymmetrien des Wasseradsorbats erklären könnten. Das LEED-HAS-Experiment (Abschnitt 9.2.3) ist mit dieser Vermutung nicht in Einklang zu bringen, da sowohl auf getemperten als auch auf nachweislich geschädigten NaCl-Oberflächen in beiden Fällen mit Heliumstreuung die Winkelverteilungen lediglich (1×1) -Reflexe zeigten.

2. Der Ausgang des LEED/HAS-Experimentes (Abschnitt 9.2.3), in welchem im Anschluß an den Nachweis der $c(4 \times 2)$ -Symmetrie nach Desorption und erneuter Präparation mit HAS wiederum nur ganzzahlige Reflexe beobachtet wurden, ließe sich zunächst damit erklären, daß die gewählten Präparationsbedingungen von $T = 140 \text{ K}$ und $p = 1 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ nicht im Existenzbereich der $c(4 \times 2)$ -Phase liegen, sich jedoch unter Elektronenbeschuß eine geänderte Oberflächenbelegung einstellen könnte, etwa durch elektronenstimulierte Desorption. In diesem Fall sollte die $c(4 \times 2)$ -Symmetrie prinzipiell auch ohne Elektronenbeschuß unter geänderten Präparationsbedingungen, wie etwa einem etwas niedrigeren Partialdruck, beobachtbar sein. Dagegen spricht, daß während aller hier gezeigten HAS-Winkelverteilungen mit halbzahligen Beugungspeaks Wasser kontinuierlich dosiert wurde, sodaß sich im Anschluß an das LEED-Experiment schnell wieder die

⁴Eine Absolutbestimmung der Farbzentrendichte ist nach [5] nicht möglich, die Sättigungsbelegung wird dort mit 0.2 abgeschätzt.

Gleichgewichtsbelegung hätte einstellen müssen und damit die Beobachtbarkeit der Überstruktur auf wenige Minuten beschränkt geblieben wäre. Dieser Effekt konnte jedoch nicht beobachtet werden. So wurden die Winkelverteilungen in Abbildung 9.18 37 bzw. 74 Minuten nach Abschalten des LEEDs abgeschlossen, Zeitdauern, die vergleichbar bzw. größer sind als die beobachtete Präparationszeit der 2D-Phase von ca. 30 Minuten. Sollte die $c(4\times 2)$ -Symmetrie somit mit einer Belegungsänderung auf der Oberfläche verbunden sein, so müßte diese auch nach Abschalten des Elektronenstrahls stabil sein, was wiederum impliziert, daß es bei gegebenem Druck p und gegebener Temperatur T mindestens zwei Phasen gäbe, die auf der Oberfläche koexistieren könnten. Eine von diesen wäre dann thermodynamisch stabil, die andere metastabil, mit einer Barriere zwischen beiden, die bei Substrattemperaturen von 140 K thermisch nicht überwunden werden könnte.

3. Als Erklärungsansatz ist ferner denkbar, daß sich das System Substratoberfläche/2D-Adsorbatschicht im Elektronenstrahl bei unveränderter Belegung umstrukturiert, wobei die Natur dieser strukturellen Änderungen völlig ungeklärt bleibt. ZIELASEK erwägt in [5] die Möglichkeit mobiler OH^- -Zentren, die je nach Dichte der Farbzentren, an denen sie lokalisiert sind, zu unterschiedlichen Gittersymmetrien führen könnten. Denkbar wäre ferner auch eine Umorientierung der Wassermoleküle der Adsorbatschicht, die sich prinzipiell in einer Änderung der Infrarotspektren niederschlagen sollte. Auch sollten Belegungsänderungen, so sie tatsächlich mit der Bildung der $c(4\times 2)$ -Symmetrie einhergehen, quantitativ mit Infrarotspektroskopie erfaßbar sein.

Generell von Interesse ist die Frage, ob die Ausbildung von Überstrukturefflexen im LEED-Experiment auf den Bereich der Probe beschränkt bleibt, der vom Elektronenstrahl getroffen wird. Da eine vertikale Verrückung des Kristalls eine komplette Neujustierung für das anschließende HAS-Experiment erforderlich gemacht hätte, konnte mit LEED nicht überprüft werden, ob die Ausbildung der $c(4\times 2)$ -Symmetrie lokal stattfindet. Auch anhand der reinen LEED-Experimente, die in Apparatur GÜNTHER durchgeführt wurden, kann hierzu keine zuverlässige Aussage gemacht werden.

9.4 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Adsorption von Wasser auf NaCl-Einkristallflächen mit Elektronenbeugung und Heliumatomstrahlstreuung untersucht. In Vorexperimenten in Apparatur GÜNTHER konnten mit dem MCP-LEED in mehreren Experimenten die Ergebnisse von RUGULLIES [29] reproduziert werden, der auf NaCl-Stickstoffspaltflächen die bis zu diesem Zeitpunkt nur auf epitaktischen NaCl-Filmen nachgewiesene $c(4\times 2)$ -Symmetrie der 2D-Phase des Wassers beobachtet hatte [27]. Zur Klärung der Diskrepanzen zwischen den LEED-Experimenten und den Heliumstreuexperimenten von GLEBOV [25], aus denen auf eine (1×1) -Symmetrie mit geringerer Oberflächenbelegung für die 2D-Phase im System NaCl/H₂O geschlossen worden war, wurden beide Beugungsmethoden in der Heliumstreuapparatur HELIOS in Göttingen zusammengeführt, um systematische Fehler bei der Druck- und Temperaturmessung als Ursache für die widersprüchlichen Resultate ausschließen zu können. Der gewählte experimentelle Aufbau gestattete es, dasselbe Adsorbat hintereinander mit beiden Beugungsmethoden zu untersuchen.

In reinen Heliumstreuexperimenten konnte sowohl an einer Stickstoffspaltfläche [117] als auch an einem im UHV gespaltenen Einkristall auf eine (1×1) -Symmetrie der 2D-Phase von Wasser auf NaCl(100) geschlossen werden, obgleich Flugzeitmessungen von TRAEGER [117] darauf hindeuten, daß die unter den gewählten Bedingungen 140 K, 1×10^{-8} mbar präparierten Adsorbatschichten etwas andere dynamische Eigenschaften besitzen als die von GLEBOV beschriebenen.

Mit Beugung langsamer Elektronen gelang unter nominell gleichen Bedingungen wie in Apparatur GÜNTHER auch in der HAS-Apparatur der Nachweis der schwach ausgeprägten $c(4\times 2)$ -Symmetrie. HAS-Winkelverteilungen im Anschluß an das LEED-Experiment zeigten daraufhin ebenfalls Überstruktureflexe. In einem weiteren LEED-Experiment wurde die Bildung der $c(4\times 2)$ -Struktur aus der zuvor mit HAS charakterisierten (1×1) -Phase im Verlauf einer Stunde beobachtet. In den im Anschluß gemessenen HAS-Winkelverteilungen waren die halb- und viertelzähligen Beugungspeaks deutlich ausgeprägt. Dies wird als Beleg für eine elektroneninduzierte Umwandlung der (1×1) - in die $c(4\times 2)$ -Symmetrie gewertet, deren Ursache bisher nicht verstanden ist. Die erneute Wasseradsorption auf eine durch geringere HAS-Reflexintensitäten nachweislich defektbehaftete reine Oberfläche, auf der nach dem LEED-Experiment die $c(4\times 2)$ -Symmetrie nachgewiesen werden konnte, führt bei der Präparation ohne Elektronenbeschuß wiederum nur zur Bildung der (1×1) -Symmetrie. Daraus wird geschlossen, daß die induzierte Umwandlung nicht ausschließlich mit der Oberflächendefektbildung durch den Elektronenstrahl erklärt werden kann. Die Beugungsbilder sind auf der Zeitskala der Experimente stabil.

Die Breite der Überstruktureflexe in den HAS-Winkelverteilungen läßt vermuten, daß die Domänen mit $c(4\times 2)$ -Gittersymmetrie nur etwa 50 bis 70 Å groß waren. In geplanten HAS-Experimenten am System NaCl/H₂O, in denen mit einer externen Elektronenkanone die Elektronendosis besser kontrolliert und sogar quantitativ erfaßt werden soll, sollte das Adsorbat auch unter variierten Präparationsbedingungen untersucht werden, da diese zu besser geordneten Adsorbatschichten führen könnten.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Struktur reiner und adsorbatbedeckter Alkalihalogenid-Einkristalloberflächen mit der Beugung langsamer Elektronen (LEED) und polarisationsabhängiger FTIR-Spektroskopie untersucht. Experimente an reinen Oberflächen fanden an den (100)-Einkristallspaltflächen von NaCl, KCl, KBr und LiF mit Beugung langsamer Elektronen statt, Studien mit adsorbatbedeckter Oberfläche wurden an den Systemen NaCl/CO₂, KCl/CO₂, KCl/CO, KCl/N₂, KCl/C₂H₂, KCl/C₂D₂ und NaCl/H₂O durchgeführt. Mit Ausnahme von Experimenten zur Untersuchung der Adsorption von Wasser auf NaCl, in denen kombinierte HAS/LEED-Experimente durchgeführt wurden, fanden alle Messungen in einem UHV-System statt, das hierfür zunächst modifiziert werden mußte. Im folgenden werden zunächst die apparativen Änderungen, dann die Ergebnisse der Messungen zusammengefaßt. Das Kapitel schließt mit einem Ausblick auf zukünftige Experimente.

Apparatives

Für die Durchführung von LEED-Experimenten an Isolatoreinkristalloberflächen wurde ein bildverstärkendes *Channelplate*-LEED (Omicron), mit welchem Beugungsexperimente mit Primärelektronenströmen im nA-Bereich möglich sind, in das UHV-System integriert, das im weiteren Verlauf der Arbeit noch an ein FTIR-Spektrometer (Bruker IFS 120 HR) angekoppelt wurde. Zur rechnergestützten Aufnahme von LEED-Beugungsbildern mit einer 12-Bit-CCD-Kamera (OES), ihrer Abspeicherung und Bearbeitung wurde ein auf den Programmiersprachen LabVIEW und C++ basierendes Meßprogramm entwickelt, mit dem ferner die Elektronenenergie im LEED-Experiment vorgegeben werden kann. Ein Verfahren wurde implementiert, das eine untergrundbereinigte Integration von Beugungsreflexen erlaubt. In Zusammenarbeit mit HENNING wurde ein kompressorbetriebener, geschlossener Heliumkühlkreislauf in Betrieb genommen, der ohne Kühlmittelverbrauch die Durchführung von Experimenten bei Kristalltemperaturen im Bereich zwischen 17 und 400 K erlaubt. Hierfür wurde ein Probenhalter entwickelt, der über eine flexible Kupferlitze an die Kaltfläche des Heliumkühl-

kreislaufs kontaktiert wird und sowohl LEED- als auch IR-Experimente in Transmissionsgeometrie zuläßt.

LEED an reinen Alkalihalogenidkristallen

LEED-Beugungsbilder von NaCl-, KCl-, KBr- und LiF-Einkristallspaltflächen zeigten oberhalb von 60 eV scharfe Beugungsreflexe, die im Rahmen einer I(V)-Analyse zur Bestimmung der Oberflächengeometrie herangezogen werden konnten. Die Auswertung der experimentellen I(V)-Daten mit dem Automated Tensor-LEED-Paket von BARBIERI und VAN HOVE [11] zeigte für NaCl(100) eine schwache aber signifikante Relaxation der Oberfläche, die durch eine Kontraktion des Abstandes der obersten zur zweiten Lage von 1.4(7) % sowie durch ein mittleres Rumppling in der obersten Lage von 0.07(3) Å charakterisiert ist, wobei die Natriumionen um 0.07 Å einwärts-, die Chloridionen um den gleichen Betrag auswärts orientiert sind. Im Rahmen der Meßgenauigkeit war in der zweiten und in der dritten Lage keine Abweichung von der Volumen-Struktur nachweisbar. Die ermittelte Oberflächengeometrie steht in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen an NaCl(100)-Filmen auf Metallsubstraten [10].

Im Falle von KCl(100), KBr(100) und LiF(100) wurde in Übereinstimmung mit Schalenmodellrechnungen [12, 13] ebenfalls eine schwache Einwärtsrelaxation der Kationen beobachtet, die im Rahmen der Meßgenauigkeit allerdings nicht signifikant war. Dies gilt besonders für LiF(100), wo die leichten Lithiumionen nur auf 0.1 Å genau lokalisiert werden konnten.

Im Falle der Substrate NaCl, KCl und KBr wurde ferner die Temperaturabhängigkeit von Beugungsreflexen zur Bestimmung der Oberflächen-Debyetemperatur gemessen. Für NaCl folgt $\Theta_D = 174(3)$ K, für KCl 145(10) K und für KBr 100(5) K, jeweils in guter Übereinstimmung mit anderen LEED- und HAS-Experimenten [15, 23, 80, 4, 83].

ATLEED-Analyse am System NaCl(100)/CO₂ p(2×1)

Am System NaCl(100)/CO₂ p(2×1) wurden bei 70 K aufgenommene I(V)-Kurven von sechs inäquivalenten Beugungsreflexen zur Bestimmung der Strukturparameter des Adsorbats ausgenutzt, wobei ein spezieller Fitalgorithmus angewandt wurde, der die Linearität der CO₂-Moleküle sowie die in den Originalprogrammen nur unbefriedigend implementierte Gleitspiegelsymmetrie [63] aufrechterhält, die aus dem LEED-Experiment folgt. In Anpassungen mit unrelaxierter Substratstruktur ergab sich der Neigungswinkel der beiden Moleküle in der Einheitszelle in

guter Übereinstimmung mit IR-spektroskopischen Experimenten [18] zu $28(2)^\circ$. Die bisher experimentell nicht zugängliche Höhe der Molekülschwerpunkte über dem Substrat ergab sich mit $2.99(9) \text{ \AA}$ deutlich niedriger als aus Potentialrechnungen vorhergesagt [18, 89, 21], stimmt jedoch ausgezeichnet mit dem aus semiempirischen SINDO1-Rechnungen erhaltenen Wert überein [22]. Sowohl bei der Verwendung eines anderen R-Faktors als auch bei der Berücksichtigung der Substratrelaxation blieben die genannten Strukturparameter im Rahmen der Fehler unverändert. Die laterale Position der Moleküle sowie ihre azimutale Orientierung konnten mit Fehlertoleranzen von $\pm 0.2 \text{ \AA}$ bzw. $\pm 8^\circ$ deutlich schlechter bestimmt werden, was mit der nur kleinen Komponente des Impulsübertrags parallel zur Oberfläche erklärt wurde.

Adsorption von CO_2 auf $\text{KCl}(100)$

Beugungsexperimente an der 2D-Sättigungsphase des Systems KCl/CO_2 bestätigten die aus HAS- [23] und SPALEED-Experimenten [20] ermittelte $(6\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Symmetrie mit einer Gleitspiegelebene parallel zur längeren Kante der Elementarzelle. Die Integration von $I(V)$ -Kurven ausgewählter Überstrukturreflexe, die unterschiedlichen Domänen auf der Oberfläche zuzuordnen sind, zeigte im Rahmen der Fehlertoleranzen Domänengleichverteilung, abweichend zu IR-spektroskopischen Messungen [20, 97], die Anisotropien in der Domänenverteilung von bis zu 3:7 ergaben.

Die hier gemessenen polarisationsabhängigen IR-Spektren im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung stehen in guter Übereinstimmung mit denen früherer Arbeiten [20, 97]. Erstmals wurden bei verschiedenen Temperaturen Spektrenserien in Abhängigkeit vom Druck aufgenommen, die den reversiblen Übergang von der ungesättigten in die gesättigte Phase zeigten. Die Abschätzung der Adsorptionenthalpie im Bereich dieses Übergangs ergab einen Wert nahe der Sublimationswärme des CO_2 .

Adsorption von CO und N_2 auf $\text{KCl}(100)$

Am System KCl/CO zeigten LEED-Experimente an einer IR-spektroskopisch präparierten Phase I, der nach [97] Monolagenbedeckung zugeordnet werden kann, bei einer Temperatur von 17 K (1×1) -Symmetrie. Für eine dichtere 2D-Phase II wiesen die Beugungsbilder eine große Zahl von zusätzlichen Reflexen auf, die einer schiefwinkligen $\begin{pmatrix} 3 & -1 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$ -Einheitszelle mit Buckling zugeordnet wurden. Diese Gittersymmetrie war auch noch bei beginnendem Multilagenwachstum beobachtbar. IR-Spektroskopie im Bereich des Festkörpers zeigte die Ausbildung zweier

charakteristischer Absorptionen bei 2138.6 cm^{-1} (in s- und p-Polarisation) und 2142.6 cm^{-1} (nur p-Polarisation), wie sie auch auf dem NaCl-Substrat gefunden wurden [103].

Die Adsorption des infrarotinaktiven N_2 auf KCl konnte nur mit LEED untersucht werden. Hier wurde für $T > 30\text{ K}$ eine 2D-Phase I mit (1×1) -Symmetrie beobachtet, für $T < 28\text{ K}$ eine Phase II mit der gleichen Überstruktur wie im System KCl/CO. Eine Abschätzung der Adsorptionswärme im Bereich der Phase I ergab in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen an NaCl-Filmen [105, 106] einen Wert von $11(3)\text{ kJ mol}^{-1}$.

Struktur der Monolage Acetylen auf KCl(100)

LEED-Experimente an den Monolagen KCl/ C_2H_2 und KCl/ C_2D_2 zeigten in Übereinstimmung mit HAS-Experimenten eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Symmetrie mit zwei Gleitspiegelebenen in $[010]$ - und $[001]$ -Richtung und sind damit nur mit einer flachen Orientierung der beiden translatorisch inäquivalenten Moleküle in der Elementarzelle vereinbar [23]. Der deutliche Anstieg der Intensität des (10) - sowie des $(\frac{1}{2}\frac{3}{2})$ -Reflexes unmittelbar nach Beginn der Präparation läßt auf ausgeprägtes Inselwachstum in diesen Systemen schließen. Experimentelle LEED-I(V)-Kurven wurden für KCl/ C_2D_2 bei 20 und 75 K aufgenommen, konnten im Rahmen dieser Arbeit aber nicht mehr einer ATLEED-Analyse unterzogen werden.

Polarisationsabhängige IR-Spektroskopie im Bereich der asymmetrischen Streck-schwingung der beiden Acetylene zeigte für $T = 75\text{ K}$ jeweils eine scharfe Hauptabsorption bei 2396.6 cm^{-1} (C_2D_2) bzw. 3228.4 cm^{-1} (C_2H_2). Bei Abkühlung des Kristalls auf 20 K erfahren diese Banden eine Rotverschiebung von 1.7 bzw. 2.0 cm^{-1} , die jeweils auch an einer dem Isotopomer $^{13}\text{C}^{12}\text{CD}(\text{H})_2$ zugeordneten Nebenbande beobachtet wird, die bei dieser Temperatur bei 2388.1 bzw. 3222.6 cm^{-1} beobachtet wurde. Das Fehlen einer Korrelationsfeldaufspaltung wurde als Entartung der In- und Außer-Phase-Schwingung bei exakt T-förmiger Adsorptionsgeometrie interpretiert.

Untersuchungen zur Adsorption von Wasser auf NaCl(100)

Mit dem Channelplate-LEED war bei einer Temperatur von 140 K und einem H_2O -Partialdruck von $1 \times 10^{-8}\text{ mbar}$ die an NaCl(100)-Filmen beobachtete $c(4 \times 2)$ -Symmetrie der 2D-Adsorbatschicht [27] nun auch an NaCl(100)-Einkristallen nachweisbar, wogegen Heliumstreuexperimente [25, 26] unter diesen Bedingungen (1×1) -Symmetrie gezeigt hatten. Zur Klärung dieses Widerspruchs wurde das MCP-LEED in Zusammenarbeit mit TRAEGER in eine HAS-Apparatur am

Max-Planck-Institut für Strömungsforschung in Göttingen eingebaut. Der apparative Aufbau gestattete den Wechsel zwischen den beiden Beugungsmethoden im Zeitraum weniger Minuten, wodurch Experimente an der gleichen Adsorbatschicht möglich wurden. Unter den oben genannten Bedingungen zeigten HAS-Experimente in Übereinstimmung mit [25, 26] (1×1) -Symmetrie, während im LEED-Experiment die Bildung der $c(4 \times 2)$ -Phase im Elektronenstrahl beobachtet und anschließend auch erstmals mit HAS nachgewiesen werden konnte. Die Präparation einer Adsorbatschicht auf einen nachweislich defektbehafteten Kristall, auf dem zuvor mit LEED und HAS die Überstruktur nachweisbar gewesen ist, führte ohne weiteren Elektronenbeschuss wieder zur (1×1) -Symmetrie. Aus den Experimenten wurde geschlossen, daß das mit Elektronenbeugung beobachtete $c(4 \times 2)$ -Gitter auf Einkristallflächen vom Elektronenstrahl induziert wird und nicht unmittelbar mit der Verwendung von Substraten unterschiedlicher Oberflächendefektkonzentrationen erklärbar ist.

Ausblick

LEED an reinen Alkalihalogeniden

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten I(V)-LEED-Experimente sollten auf weitere Substrate ausgedehnt werden, um ein breiteres Wissen über die Oberflächenrelaxation unterschiedlicher Alkalihalogenide zu erhalten. Besonders interessant scheinen hier die Substrate NaBr und NaI, bei denen Schalenmodellrechnungen zufolge das Oberflächenrumpling und die Kontraktion des Abstandes zur zweiten Lage größer als für NaCl sein soll [12, 13]. Die Bestimmung der Oberflächenstruktur dieser Alkalihalogenide wäre demzufolge ein guter Test für die Zuverlässigkeit der Modelle.

I(V)-Analysen an Adsorbaten

Die ATLEED-Analyse der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten experimentellen I(V)-Daten des Systems $\text{KCl}(100)/\text{C}_2\text{D}_2$ ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45° ist im Gange und wird möglicherweise Aufschluß über die Höhe der flach orientierten Moleküle über der Substratoberfläche geben. In diesem Fall wären an diesem System alle Strukturparameter experimentell bestimmt.

Die Adsorption von N_2O auf $\text{NaCl}(100)$ führt wie für CO_2 zur Ausbildung einer (2×1) -Einheitszelle mit Gleitspiegelsymmetrie [15]. I(V)-LEED-Experimente an diesem System könnten hier ähnlich wie im System NaCl/CO_2 zur Bestimmung der Oberflächenstruktur führen.

Weitere Experimente am System NaCl/H₂O

Die in den kombinierten HAS/LEED-Experimenten nachgewiesene elektroneninduzierte Bildung der $c(4 \times 2)$ -Symmetrie wird der Gegenstand weiterer Forschung sein. Geplant sind HAS-Experimente, in denen die Adsorbatschicht durch Verwendung einer speziellen Elektronenkanone kontrolliert mit Elektronen beschossen wird. Anhand dieser Experimente scheinen detaillierte, quantitative Aussagen über die elektroneninduzierte Bildung der $c(4 \times 2)$ -Phase möglich.

Literaturverzeichnis

- [1] P. R. WATSON, M. A. VAN HOVE, K. HERMANN, *NIST Surface Structure Database (SSD) Version 3*, NIST Standard Reference Data Program, Gaithersburg, MD, USA 1999
- [2] E. G. MCRAE, C. W. CALDWELL, *Low-energy electron diffraction study of lithium fluoride (100) surface*, Surf. Sci. 2 (1964) 509
- [3] I. MARKLUND, S. ANDERSSON, *Low-energy electron diffraction study of sodium chloride (100) surface*, Surf. Sci. 5 (1966) 197
- [4] S. A. KNYAZEV, G. K. ZYRYANOV, *Temperature dependence of low-energy electron diffraction patterns of KCl and KBr*, Sov. Phys. Solid State 22 (1980) 909
- [5] V. ZIELASEK, *Strukturelle Untersuchungen epitaktischer Natriumchloridschichten mit gleichzeitig hoch impuls- und energieaufgelöster Elektronenbeugung*, Dissertation, Universität Hannover 1997
- [6] G. E. LARAMORE, A. C. SWITENDICK, *Low-Energy-Electron-Diffraction Intensity Profiles and Electronic Energy Bands for Lithium Fluoride*, Phys. Rev. B 7(1973)3615
- [7] P. J. ROUS, J. B. PENDRY, *The theory of Tensor LEED*, Surf. Sci. 219 (1989) 355
- [8] P. J. ROUS, *The Tensor-LEED approximation and surface crystallography by low-energy electron diffraction*, Progr. Surf. Sci. 39 (1992) 3
- [9] M. A. VAN HOVE, W. MORITZ, H. OVER, P. J. ROUS, A. WANDER, A. BARBIERI, N. MATERER, U. STARKE, G. A. SOMORJAJ, *Automated determination of complex surface structures by LEED*, Surf. Sci. Rep. 19 (1993) 191

- [10] J. G. ROBERTS, S. HOFFER, M. A. VAN HOVE, G. A. SOMORJAI, *Tensor low-energy electron diffraction analysis of the surface structure of NaCl(100) thin films grown on Pd(100) and Pt(111)*, Surf. Sci. 437(1999) 75
- [11] A. Barbieri/M. A. Van Hove *Symmetrized Automated Tensor LEED package*, erhältlich von M. A. VAN HOVE
- [12] G. C. BENSON, T. A. CLAXTON, *Application of a Shell Model to the Calculation of the Surface Distortion in Alkali Halide Crystals*, J. Chem. Phys. 48 (1968) 1356
- [13] F. W. DE WETTE, W. KRESS, U. SCHRÖDER, *Relaxation of the rocksalt (001) surface: Alkali halides, MgO, and PbS*, Phys. Rev. B 32 (1985) 4143
- [14] J. SCHIMMELPFENNIG, S. FÖLSCH, M. HENZLER, *LEED studies of the adsorption of CO₂ on thin epitaxial NaCl(100) films*, Surf. Sci. 250 (1991) 198
- [15] H. WEISS, *Untersuchungen zur Struktur und Dynamik molekularer Adsorbate an definierten Isolator-Einkristalloberflächen*, Habilitationsschrift, Universität Hannover 1995
- [16] G. LANGE, D. SCHMICKER, J. P. TOENNIES, R. VOLLMER, H. Weiß, *The structure and dynamics of CO₂ on NaCl(001) studied by helium atom scattering*, J. Chem. Phys. 103 (1995) 2308
- [17] O. BERG, G. E. EWING, *The determination of monolayer structure by infrared spectroscopy: CO₂ on NaCl(100)*, Surf. Sci. 220 (1989) 207
- [18] J. HEIDBERG, E. KAMPSHOFF, R. KÜHNEMUTH, O. SCHÖNEKÄS, *Structure and potential energy of the monolayer CO₂ on NaCl(100)*, Surf. Sci. 251/252 (1991) 314
- [19] J. HEIDBERG, E. KAMPSHOFF, R. KÜHNEMUTH, O. SCHÖNEKÄS, *Polarization-FTIR-spectroscopic study of the 2D-gas-solid transition in CO₂ on NaCl(100): reorientation, correlation field breakdown, heats of adsorption and 2D-condensation*, Surf. Sci. 272 (1992) 306
- [20] M. HUSTEDT, *Zur Adsorption von CO₂ auf NaCl(001)- und KCl(001)-Einkristallspaltflächen. Höchstauflösende Polarisations-Fouriertransform-Infrarot-Spektroskopie, Diodenlaserspektroskopie*,

- Beugung langsamer Elektronen und Spektrensimulationen*, Dissertation, Universität Hannover 1999
- [21] S. PICAUD, P. N. M. HOANG, C. GIRARDET, *Low frequency collective vibration modes of the CO₂ monolayer adsorbed on the NaCl(100) surface: interpretation of dispersion curves and mode polarizations*, Surf. Sci. 322 (1994) 381
- [22] G. GEUDTNER, *Quantenchemische Untersuchung der Adsorption kleiner Moleküle an NaCl(100)- und MgO(100)-Oberflächen*, Dissertation, Universität Hannover 1995
- [23] F. TRAEGER, *Streuexperimente mit Wasserstoff- und Heliumstrahlen zur Untersuchung der Wechselwirkung von H₂, N₂ und C₂H₂ mit den (001)-Oberflächen von LiF, NaCl, KCl und MgO*, Dissertation, Universität Göttingen 2001
- [24] A. L. GLEBOV, V. PANELLA, J. P. TOENNIES, F. TRAEGER, H. WEISS, S. PICAUD, P. N. M. HOANG, C. GIRARDET, *Experimental and theoretical studies of acetylene layers adsorbed on KCl(001)*, Phys. Rev. B 61 (2000) 14028
- [25] A. GLEBOV, *Wechselwirkung von Atomen und Molekülen mit Isolatorkoberflächen: Resonante Streuung, Adsorption und Schichtwachstum*, Dissertation, Universität Göttingen, 1997
- [26] L. W. BRUCH, A. GLEBOV, J. P. TOENNIES, H. WEISS, *A helium atom scattering study of water adsorption on the NaCl(100) single crystal surface*, J. Chem. Phys. 103 (1995) 5109
- [27] S. FÖLSCH, A. STOCK, M. HENZLER, *Two-dimensional water condensation on the NaCl(100) surface*, Surf. Sci. 264 (1992) 65
- [28] S. FÖLSCH, *Elektronenspektroskopische Untersuchungen zur H₂O-Adsorption auf der NaCl(100)-Oberfläche*, Dissertation, Universität Hannover 1991
- [29] A. RUGULLIES, *Polarisations-FTIR-Spektroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie und SPA-LEED Untersuchungen zur Wechselwirkung von Wasser mit der NaCl(100)-Oberfläche*, Dissertation, Universität Hannover 1998

- [30] J. EGGELING, *Untersuchungen zur Photochemie in geordneten Adsorbaten an definierten Alkalihalogenid-Einkristalloberflächen: OCS und N₂O adsorbiert an NaCl(100)*, Diplomarbeit, Universität Hannover 1996
- [31] V. CHIA, K. VEIRS, G. ROSENBLATT, *Ultrahigh-vacuum apparatus for surface spectroscopy and characterization at cryogenic temperatures*, Rev. Sci. Instrum. 60 (1989) 1161
- [32] D. FERRY, J. SUZANNE, V. PANELLA, A. BARBIERI, M. VAN HOVE, J.-P. BIBÉRIAN, *MgO(001) surface relaxation by symmetrized automated tensor low energy electron diffraction analysis*, J. Vac. Sci. Technol. A16 (1998) 2261
- [33] W. E. GIFFORD, H. O. MCMAHON, *A new low-temperature gas expansion cycle*, Adv. cryog. eng. 5 (1960) 354
- [34] H. O. MCMAHON, *Recent Developments in Gas Cryogenics*, Cryogenics 1 (1960) 65
- [35] LakeShore[®], *DT-470 and DT-471 Features and Description*
- [36] U. SCHEITHAUER, G. MEYER, M. HENZLER, *A New LEED Instrument for Quantitative Spot Profile Analysis*, Surf. Sci. 178 (1986) 441
- [37] Technischer Support der Firma Omicron
- [38] Firma Omicron, *SPECATLEED Optics and Electron Gun User's Guide*
- [39] National Instruments Cooperation, *LabVIEW - Graphical Programming for Instrumentation, Code Interface Reference Manual January 1996 Edition*
- [40] CompuServe Inc., *Graphics Interchange Format (tm); A standard defining a mechanism for the storage and transmission of raster-based graphics information*, Columbus (Ohio) 1987
- [41] G. HELD, S. UREMOVIC, C. STELLWAG, D. MENZEL, *A low-energy electron diffraction data acquisition system for very low electron doses based upon a slow scan charge coupled device camera*, Rev. Sci. Instrum. 67 (1996) 378
- [42] D. F. OGLETREE, *Extending the Range of Low Energy Electron Diffraction (LEED) Surface Structure Determination: Co-adsorbed Molecules*,

- Incommensurate Overlayers and Alloy Surface Order Studied by New Video and Electron Counting LEED Techniques*, Ph. D. Thesis, Lawrence Berkeley Laboratory 1986
- [43] D. WETTER, *Zur Adsorption von Wasser, Methan und Ammoniak an der im Ultrahochvakuum erzeugten MgO(100)-Oberfläche*, Dissertation, Universität Hannover 1996
- [44] S. Y. TONG, *Theory of Low-Energy Electron Diffraction*, Progr. Surf. Sci 7 (1975) 1
- [45] J. B. PENDRY, *Low Energy Electron Diffraction*, Academic Press, London 1974
- [46] M. A. VAN HOVE, S. Y. TONG, *Surface Crystallography by LEED*, Springer-Verlag, Berlin 1979
- [47] E. KAMPSHOFF, *Linienform der Infrarotabsorption und Struktur der an NaCl(100) adsorbierten Monoschichten CO₂ und CO*, Dissertation, Universität Hannover 1992
- [48] E. A. WOOD, *Vocabulary of Surface Crystallography*, J. Appl. Phys. 35 (1964) 1306
- [49] A. MESSIAH, *Quantum Mechanics*, North-Holland, Amsterdam, 1964
- [50] B. W. HOLLAND, D. P. WOODRUFF, *Missing Spots in Low Energy Electron Diffraction*, Surf. Sci. 36 (1973) 488
- [51] D. SHECHTMAN, I. BLECH, *Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry*, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 1951
- [52] D. LEVINE, P. J. STEINHARDT, *Quasicrystals: A New Class of Ordered Structures*, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 2477
- [53] N. F. M. HENRY, K. LONSDALE, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 1, The Kynoch Press, Birmingham 1952
- [54] M. A. VAN HOVE, W. H. WEINBERG, C. M. CHAN, *Low-Energy Electron Diffraction - Experiment, Theory and Surface Structure Determination*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1986

- [55] J. L. BEEBY, *The diffraction of low-energy electrons by crystals*, J. Phys. C Ser. 2 1 (1968) 82
- [56] E. MERZBACHER, *Quantum Mechanics*, 2. Aufl., Wiley, New York 1970
- [57] W. KRESS, F. W. DE WETTE (Herausg.), *Surface Phonons*, Springer Verlag, Heidelberg Berlin 1991
- [58] J. B. PENDRY, *Reliability factors for LEED calculations*, J. Phys. C: Solid St. Phys. 13 (1980) 937
- [59] P. A. M. DIRAC, *The Quantum Theory of the Electron*, Proc. Roy. Soc. 117 (1928) 610
- [60] L. F. MATTHEISS, *Energy Bands in Solid Argon*, Phys. Rev. A 133 (1964) 1399
- [61] T. L. LOUCKS, *Augmented Plane Wave Method, A Guide to Performing Structure Calculations*, W. A. Benjamin, New York 1967
- [62] K. SCHWARZ, *Optimization of the Statistical Exchange Parameter α for the Atoms H through Nb*, Phys. Rev. B 5(1972)2466
- [63] A. BARBIERI, R. DOELL, M. A. VAN HOVE, *Symmetrized Automated Tensor LEED (ATLEED): A user guide*, Anhang zum Quellcode der Version 4.1 des ATLEED-Programms.
- [64] W. H. PESS, B. P. FLANNERY, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING, *Numerical Recipes, the Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, Cambridge 1986
- [65] P. J. ROUS, J. B. PENDRY, *Tensor LEED I: A technique for high speed surface structure determination by low energy electron diffraction*, Comput. Phys. Commun. 54 (1989) 137
- [66] P. J. ROUS, J. B. PENDRY, *Tensor LEED II: A technique for high speed surface structure determination by low energy electron diffraction*, Comput. Phys. Commun. 54 (1989) 157
- [67] K. O. LEGG, M. PRUTTON, C. KINNIBURGH, *A LEED study of MgO (001)*, J. Phys. C 7 (1974) 4236 und J. Phys. C 8 (1975) 2382
- [68] T. URANO, T. KANAJI, *Surface structure of MgO (001) surface studied by LEED*, Surf. Sci. 134 (1983) 109

-
- [69] D. L. BLANCHARD, D.L. LESSOR, J.P. LAFEMINA, D. R. BAER, W. K. FORD, T. GUO, *A low-energy electron diffraction study of the MgO (001) surface structure*, J. Vac. Sci. Technol. A 9 (1991) 1814
- [70] G. BENEDEK, G. BRUSDEYLINS, R. B. DOAK, J. G. SKOFRONICK, J. P. TOENNIES, *Measurement of the Rayleigh surface-phonon dispersion curve for NaCl(001) from high-resolution He times-of-flight spectroscopy and from kinematical focusing angles*, Phys. Rev. B 28 (1983) 2104
- [71] A. LOSCH, H. NIEHUS, *Structure analysis of the KBr(100) surface. An investigation with a new method for surface analysis of insulators*, Surf. Sci. 420 (1999) 148
- [72] Y. KASHIHARA, S. KIMURA, J. HARADA, *X-Ray measurements of the crystal truncation rod scattering from cleavage surfaces of ionic crystals*, Surf. Sci. 214 (1989) 477
- [73] S. WIESNER, *Rasterkraftmikroskopische und FTIR-spektroskopische Untersuchungen zur Wechselwirkung von Wasser mit MgO-, NaCl- und KCl-Oberflächen*, Dissertation, Universität Hannover 2000
- [74] T. YANAGIHARA, K. YOMOGITA, *Calculation of ion displacements in the stepped and kinked sodium chloride crystal surfaces*, Surf. Sci. 219(1989) 407
- [75] M. R. WELTON-COOK, M. PRUTTON, *A simple shell model calculation of differential ionic relaxations at the (100) surfaces of NaCl structure alkali halides*, Surf. Sci. 64(1977) 633
- [76] S. Y. TONG, A. A. MARADUDIN, *Normal Modes of a Semi-Infinite Ionic Crystal*, Phys. Rev. 181(1969) 1318
- [77] W. KRESS, F. W. DE WETTE, A. D. KULKARNI, U. SCHRÖDER, *Surface dynamics of relaxed (001) slabs of alkali halides and MgO*, Phys. Rev. B 35 (1987) 5783
- [78] A. L. GLEBOV, J. P. TOENNIES, F. TRAEGER, *Anomalous Reconstructions of the (001) Surfaces of AgBr and NaCl*, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 4492
- [79] H. WEISS, *unveröffentlichte Ergebnisse*

- [80] J. DOHRMANN, *Zur Adsorption von COS, Natrium, Kalium und Cäsium auf den (100)-Einkristalloberflächen von NaCl und KCl und zur Coadsorption von CO₂ und COS mit Natrium auf NaCl(100)*, Dissertation, Universität Hannover 1998
- [81] N. W. ASHCROFT, N. D. MERMIN, *Solid State Physics*, Saunders College Philadelphia, 1976
- [82] J. ELSTNER, *Polarisations-FTIR-Spektroskopische Untersuchungen zur geordneten Adsorption von CO₂ und CO auf KBr(100) und zur Adsorption an C₆₀ im Ultrahochvakuum*, Dissertation, Universität Hannover 1995
- [83] G. CHERN, J. G. SKOFRONICK, W. P. BRUG, S. A. SAFRON, *Surface-phonon dispersion curves of KBr(001) via helium-atom scattering: Comparison with calculations*, Phys. Rev. B 39 (1989) 12828
- [84] W. PIES, A. WEISS, *Landolt-Börnstein Vol. III/7a: Crystal Structure Data of Inorganic Compounds: Halides and Complex Halides*, Springer, Heidelberg 1973
- [85] C. E. MORTIMER, *Chemie*, 5. Auflage, Thieme-Verlag Stuttgart 1987
- [86] G. ERTL, J. KÜPPERS, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985
- [87] M. A. VAN HOVE, *A beginner's guide to symmetrized automated tensor LEED (SATLEED)*, Anhang zum Quellcode der Version 4.1 des ATLEED-Programms.
- [88] D. FERRY, S. PICAUD, P. N. M. HOANG, C. GIRARDET, L. GIORDANO, B. DEMIRDJIAN, J. SUZANNE, *Water monolayers on MgO(100): structural investigations by LEED experiments, tensor LEED dynamical analysis and potential calculations*, Surf. Sci. 409 (1998) 101
- [89] O. SCHÖNEKÄS, *Potentielle Energie, Struktur und Normalschwingungen der Adsorbate CO₂-NaCl(100) und CH₄-NaCl(100) – Infrarotspektroskopie am System Methan-Natriumchlorid*, Dissertation, Universität Hannover 1992
- [90] W. HU, M. A. SABERI, A. JAKALIAN, D. B. JACK, *The monolayer and multilayer structure of CO₂/NaCl(001)*, J. Chem. Phys. 106 (1997) 2547

-
- [91] K. v. BACZKO (Hauptredakteur), *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kohlenstoff*, Teil C – Lieferung 1, 8. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1974
- [92] K. SCHÄFER, E. LAX (Herausg.), *Landolt-Börnstein Band II, 2. Teil: Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen*, 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1960
- [93] S. ANDERSSON, J. B. PENDRY, *The structure of $c(2 \times 2)$ CO adsorbed on copper and nickel (001) surfaces*, J. Phys. C: Solid. St. Phys. 13 (1980) 3547
- [94] A. BARBIERI, M. A. VAN HOVE, *Barbieri/Van Hove Phase Shift Package: A Brief User Guide*, Anhang zum Quellcode der Streuphasenprogramme
- [95] M. HENZLER, W. GÖPEL, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, 2. Auflage, Teubner-Verlag, Stuttgart 1994
- [96] P. J. ESTRUP, E. G. MCRAE, *Surface studies by electron diffraction*, Surf. Sci. 25 (1971) 1
- [97] M. THOMAS, *Untersuchungen von Monolagen und Submonolagen der Adsorbate CO-NaCl(001) und CO-KCl(001) in Transmissions- sowie ATR-Geometrie – Polarisations-FTIR-Spektroskopie, Diodenlaserspektroskopie, Einfluß höherer Strahlungsintensitäten*, Dissertation, Universität Hannover 2000
- [98] F. TRAEGER, *persönliche Mitteilung*
- [99] K. SCHÄFER, E. LAX (Herausg.), *Landolt-Börnstein, Band II, 4. Teil: Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, kalorische Zustandsgrößen*, Springer-Verlag, Berlin 1961
- [100] G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure – 1. Spectra of Diatomic Molecules*, 2. Auflage, Nostrand, Toronto, New York, London, 1950
- [101] R. W. G. WYCKOFF, *Crystal Structures*, 2. Aufl., 1. Band, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, 1963
- [102] A. K. SALLABI, D. B. JACK, *Simulation of an order-disorder transition in monolayer $N_2/NaCl(100)$* , Phys. Rev. B 62 (2000) 4841

- [103] J. HEIDBERG, M. SUHREN, H. WEISS, *Growth of CO Multilayers on the Monolayer Adsorbate CO/NaCl(100): A High Resolution Fourier-Transform Infrared Study*, J. Electr. Spec. Rel. Phen. 64/65 (1993) 227
- [104] H. C. CHANG, H. H. RICHARDSON, G. E. EWING, *Epitaxial Growth of CO on NaCl(100) studied by infrared spectroscopy*, J. Chem. Phys. 89 (1988) 7561
- [105] D. J. DAI, *Induced infrared absorption of nitrogen physisorbed on NaCl films*, J. Chem. Phys. 104 (1996) 2461
- [106] H. H. RICHARDSON, T. L. McDONALD, *Infrared Spectroscopy of Sub-monolayer N₂ on NaCl Films*, J. Electr. Spec. Rel. Phen. 54/55 (1990) 1003
- [107] H. WEISS, *Zur Schwingungsspektroskopie, Thermodynamik und laser-induzierten resonanten Desorption im Adsorbatsystem Kohlenmonoxid-Natriumchlorid*, Dissertation, Universität Hannover 1987
- [108] H. G. M. EDWARDS, *Vibration-rotational Raman spectra of acetylene, ¹²C₂H₂*, Spectrochim Acta 46A (1990) 97
- [109] R. K. McMULLAN, Å. KVICK, P. POPELIER, *Structures of Cubic and Orthorhombic Phases of Acetylene by Single-Crystal Neutron-Diffraction*, Acta Cryst. B48 (1992) 726
- [110] R. K. McMULLAN, Å. KVICK, *Structures of Cubic and Orthorhombic Phases of Acetylene by Single-Crystal Neutron-Diffraction. Erratum*, Acta Cryst. B49 (1993) 145
- [111] M. ITO, T. YOKOYAMA, M. SUZUKI, *Raman spectra of acetylene crystals I and II*, Spectrochim. Acta 26A (1970) 695
- [112] G. L. BOTTGER, D. F. EGGERS, *Infrared Spectra of Crystalline C₂H₂, C₂HD and C₂D₂*, J. Chem. Phys. 40 (1964) 2010
- [113] A. BACKHAUS-EHLERT, *Spektroskopische Untersuchungen der Adsorption von Wasser und Salicylsäure an Natriumchlorid und Kaliumchlorid*, Dissertation, Universität Hannover 2000
- [114] J. HEIDBERG, W. HÄSER, *FTIR-spectroscopy of water vapour adsorbed on NaCl(100)*, J. Electron. Spectr. Rel. Phen. 54/55 (1990) 971

- [115] W. HÄSER, *FTIR-spektroskopische Untersuchungen zur Thermodynamik und Struktur des Adsorbats D_2O an $NaCl$* , Dissertation, Universität Hannover 1992
- [116] D. P. TAYLOR, W. P. HESS, M. I. MCCARTHY, *Structure and Energetics of the Water/ $NaCl(100)$ Interface*, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 7455
- [117] F. TRAEGER, *persönliche Mitteilungen*
- [118] K.-H. RIEDER, *Structural Information from Atomic Beam Diffraction* in E. HULPKE (Herausg.), *Helium Atom Scattering from Surfaces*, Springer Series in Surface Science 27, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1992

Lebenslauf

- Name:** Jochen Vogt
Geboren am 11. April 1970 in Aalen (Ostalbkreis)
- Eltern:** Hans-Paul Vogt und Marta Elfriede Vogt (geb. Dörr)
- Schulbildung:**
1976 bis 1980 Besuch der Grundschule Adelmannsfelden
1980 bis 1989 Besuch des Hariolf-Gymnasiums Ellwangen/Jagst
Abiturprüfung im Mai 1989
- Wehrdienst:** Reinhardt-Kaserne in Ellwangen/Jagst von 1989 bis 1990
- Studium:**
1990 bis 1996 Studium der Physik an der Universität Ulm
1995 bis 1996 Diplomarbeit in der Abteilung *Chemische Physik* der Universität Ulm
Thema: *Molekulare optische Polarisierbarkeiten mit dem Cotton-Mouton-Effekt*
- Ab 1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am *Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie* der Universität Hannover, Beginn der Arbeit an der Promotion.

Hiermit versichere ich, Jochen Vogt, an Eidesstatt, daß ich die vorliegende Arbeit mit den angegebenen Hilfsmitteln selbständig angefertigt habe. Desweiteren versichere ich, daß der Inhalt dieser Arbeit nicht als Diplomarbeit, Dissertation oder ähnliche Arbeit verwendet worden ist.

Hannover, den 5. Mai 2001