

Schwingungen der sauberen und
mit Sauerstoff bedeckten
Cu(110)-Oberfläche:
Untersuchung mit
hochauflösender Elektronen-
energieverlustspektroskopie

Diplomarbeit

vorgelegt von

Olaf Skibbe

aus

Eberbach (Bad.)

angefertigt im

Fachbereich Physik

Experimentalphysik II

der

Universität Kassel

April 2002

Erklärung:

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Arbeiten entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Kassel, am 10. April 2002

Olaf Skibbe

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Elektronenenergieverlustspektroskopie	3
2.1.1. Dipolstreuung	5
2.1.2. Stoßstreuung	7
2.1.3. Das Intensitätsverhältnis	8
2.2. Das untersuchte System	8
2.2.1. Die Cu(110)-Oberfläche	8
2.2.2. Die vollständig mit Sauerstoff bedeckte Cu(110)-Oberfläche	12
2.2.3. Die nicht vollständig mit Sauerstoff bedeckte Cu(110)-Ober-	17
fläche	17
2.3. Photoelektronenspektroskopie	24
3. Zum Experiment	26
3.1. Die Vakuumapparatur	26
3.2. Die Probe und der Probenhalter	26
3.3. Das XPS/UPS-System	28
3.4. Das HREEL-Spektrometer	29
3.5. Die Kristallpräparation	31
4. Ergebnisse und Diskussion	33
4.1. HREELS-Messungen	33
4.1.1. Die Cu(110)-Oberfläche	34
4.1.2. Die vollständig mit Sauerstoff bedeckte Cu(110)-Oberfläche	37
4.1.3. Die teilweise mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche	38
4.1.4. Das Anpassen von Funktionen an die Spektren	42
4.1.5. Das Intensitätsverhältnis	43
4.1.6. Intensitäten und Bedeckung	45
4.1.7. Die Energie der Adsorbatschwingung	47
4.1.8. Die Energie der Oberflächenschwingungen	49
4.1.9. Linienbreiten	52
4.2. UPS-Messungen	54

Inhaltsverzeichnis

4.2.1. Bestimmung der Austrittsarbeit	57
4.2.2. Bedeckung	58
5. Zusammenfassung und Ausblick	60
Anhang	63
A. Weitere Photoemissionsspektren im Sekundärelektronenbereich	63
A.1. Die Cu(110)-Oberfläche	63
A.2. Die bedeckte Oberfläche	63
B. Zur Justierung des HREEL-Spektrometers	68
B.1. Prinzipien	68
B.2. Fehlerquellen	70
B.3. Die Justierung	72
C. Erklärung der Abkürzungen	78
Literaturverzeichnis	79

1. Einleitung

Die (110)-Oberfläche des Kupfers ist seit etwa 10 Jahren Gegenstand intensiver Forschung der Oberflächenphysik. Auf dieser Oberfläche organisieren sich, wie 1991 KERN ET AL. nachweisen konnten [1], bei der Chemisorption von Sauerstoff Strukturen in der Größenordnung von einigen Nanometern. Abhängig vom Grad der Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff entstehen regelmäßige Streifen von sauberem und bedecktem Kupfer. Die Periodizität dieser Streifen kann durch eine geeignete Präparation in einem Bereich von 5 nm bis 16 nm variiert werden.

Mit herkömmlichen Methoden wie der optischen Lithographie können Strukturen bis herab zu etwa 100 nm realisiert werden. Einzelne Atome oder Moleküle zu Strukturen anzuordnen erlaubt die Rastertunnelmikroskopie. Dieses aufwendige Verfahren stellt jedoch keine geeignete Methode dar, um Strukturen im Nanometerbereich für die Anwendung nutzbar zu machen. Sich selbst organisierende Strukturen hingegen ermöglichen es, große Flächen bis zu Quadratzentimetern ohne den Einsatz eines mikroskopisch kleinen Werkzeugs zu präparieren.

Das auch in dieser Arbeit untersuchte System der „gestreiften“ Cu(110)-Oberfläche bietet die Möglichkeit, einen solchen Selbstorganisationsmechanismus exemplarisch zu studieren. Für die Grundlagenforschung gibt es dabei viele interessante Aspekte: Einerseits scheint ein Zusammenspiel verschiedener Wechselwirkungen für die Bildung der Streifen verantwortlich zu sein [2, 3, 4]. Andererseits kann die auf Nanometerskala strukturierte Oberfläche auch als ein System mit einstellbarer periodischer Struktur dienen, auf welchem Oberflächenphänomene untersucht werden können. Im Gegensatz zu Kristallen, auf denen periodische Strukturen durch gestufte Oberflächen¹ realisiert werden, kann die Periodizität hier auf einer einzigen Oberfläche verändert werden, was erheblich einfacher ist, als verschiedene Kristalle mit verschiedenen Stufendichten zu verwenden. Auch bleiben andere typische Größen der Oberfläche, wie die Dichte von Fehlstellen oder ähnliches, bei der Verwendung von nur einem Kristall unverändert.

Es können Phänomene der sauberen Oberfläche in Abhängigkeit von der Ausdehnung der periodischen Strukturen beobachtet werden. Von Interesse sind da z.B. elektronische Oberflächenzustände, das sind an der Oberfläche lokalisierte Elektronen. Die Streifenbildung führt zu einem periodischen Potential in Rich-

¹Gestufte Oberflächen entstehen, wenn die Oberflächenorientierung um einige Grad gegen eine der Symmetrieachsen des Kristalls geneigt ist.

1. Einleitung

tung senkrecht zu den Streifen, während parallel dazu keine Einschränkung der Bewegungsfreiheit der Elektronen besteht. Untersucht werden kann beispielsweise die richtungsabhängige Dispersion der Oberflächenzustände bei verschiedenen Periodizitäten.

Die vorliegende Arbeit widmet sich den vibronischen Eigenschaften der sauberen und der mit Streifen präparierten Oberfläche. Die hier verwendete hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie erlaubt die Untersuchung dipolaktiver Schwingungen im Bereich der Oberflächenphononen und der Adsorbatschwingungen [5]. Aus der Literatur sind dipolaktive Schwingungszustände vor allem der sauberen und der vollständig mit Sauerstoff bedeckten Oberfläche bekannt [6, 7, 8, 9]. Das Verhalten dieser Schwingungszustände beim „Einsperren“ auf Streifen *verschiedener* Breite soll hier im Einzelnen untersucht werden. Dabei kann durch die Präparationsmöglichkeiten die Breite sowohl der mit Sauerstoff bedeckten Streifen als auch der Bereiche sauberen Kupfers variiert werden. Da angenommen wird, daß die Fernordnung der Streifen durch Verspannungen der Oberfläche vermittelt wird [3], ist auch ein Einfluß dieser Verspannungen auf die Schwingungen der Oberfläche zu erwarten. Hier soll gezeigt werden, daß über einen Bereich von etwa 20% bis 80% Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff Zustände der sauberen und der bedeckten Oberfläche koexistieren. Dabei verändern diese Zustände ihre Energie in Abhängigkeit von der Breite der jeweiligen Domänen.

2. Grundlagen

Die saubere Cu(110)-Oberfläche und die nach Präparation mit Sauerstoff entstehenden Strukturen sind schon mehrfach Gegenstand der Forschung gewesen. In diesem Kapitel sollen die dieser Arbeit zugrunde liegenden Meßmethoden beschrieben, sowie die wichtigsten Meßergebnisse anderer Autoren vorgestellt werden.

2.1. Elektronenenergieverlustspektroskopie

Alle schwingungsspektroskopischen Untersuchungsmethoden haben gemein, daß aus dem Energieverlust bzw. -gewinn von Teilchen oder Photonen nach Wechselwirkung mit einer Oberfläche Rückschlüsse auf dort angeregte Schwingungen gezogen werden können. Dabei können Schwingungen der oberflächennahen Atom- bzw. Molekülschichten und Adsorbatschwingungen untersucht werden. Die diversen Methoden wie Lichtabsorption (IRAS), Atomstreuung (AIS), Ionenstreuung (ISS, LEIS) und Elektronenstreuung (EELS) sind unterschiedlich empfindlich auf die verschiedenen Schwingungstypen und haben auch sonst durchaus komplementäre Eigenschaften, so daß die Anwendung verschiedener, sich ergänzender Meßmethoden zu einem umfassenden Bild der vibronischen Struktur eines Systems führen kann.

Bei der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) werden Elektronen an der zu untersuchenden Oberfläche gestreut und nach der Energie spektroskopiert. Regt ein Elektron an der Oberfläche eine Schwingung an, so verliert es die der Schwingung innewohnende Energie; zerfällt ein angeregter Zustand bei der Wechselwirkung, so gewinnt das Elektron die entsprechende Energie. Schematisch ist dies in Abbildung 2.1 dargestellt. Um Schwingungen kleiner Energien auflösen bzw. trennen zu können, wird ein Elektronenstrahl mit möglichst geringer Energieverteilung benutzt. Ab einer Auflösung von weniger als 10 meV spricht man von hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS). Dazu ist ein aufwendigeres Monochromatisieren des Elektronenstroms nötig; dies ist Gegenstand des Abschnitts 3.4 und des Anhangs B. Der Übersichtsartikel [10] gibt eine einführende Darstellung über die Elektronenenergieverlustspektroskopie; für die theoretischen Grundlagen der Streumechanismen wird auf [5, 11] verwiesen. Im folgenden sollen nur die zum Verständnis der Arbeit wichtigen Aspekte der

2. Grundlagen

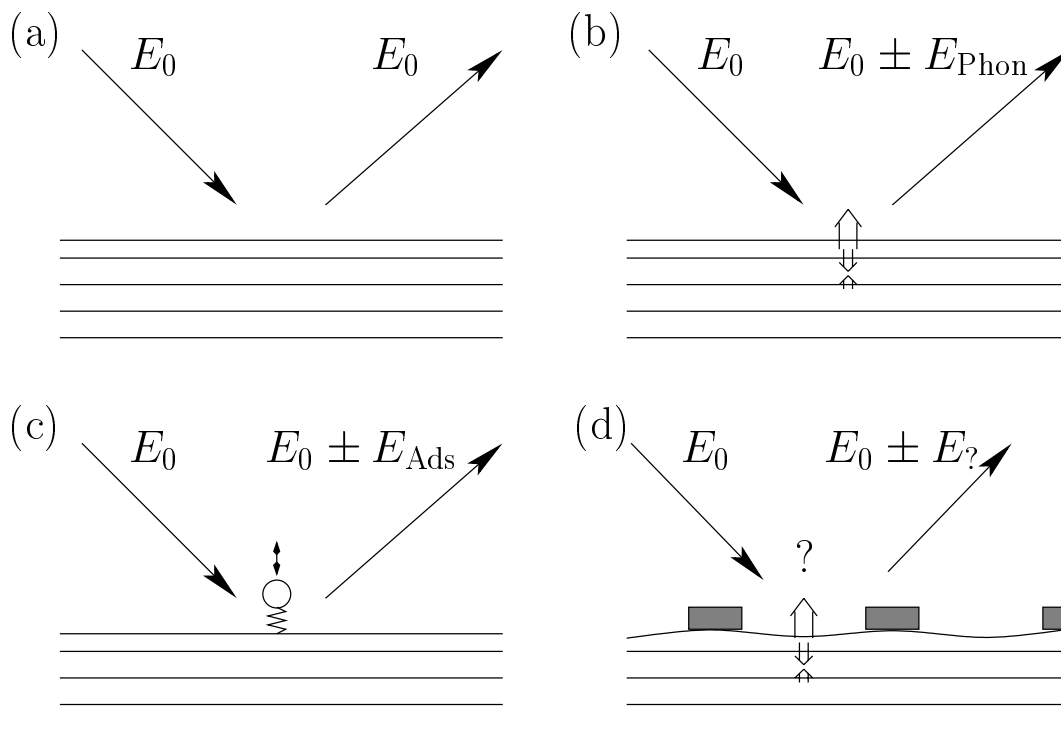


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Elektronenenergieverlustspektroskopie.

(a) Ein mit der Energie E_0 auf eine Oberfläche einfallendes Elektron wird elastisch reflektiert. Es findet ein Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche statt, die kinetische Energie ändert sich nicht.

(b) Ein Elektron regt eine Schwingung des Kristalls mit der Energie E_{Phon} an und hat nach der Reflexion diese Energie verloren. Es gewinnt den gleichen Energiebetrag, wenn es mit dem schon angeregten Zustand wechselwirkt.

(c) Ein Adsorbatatom wird zu einer Schwingung mit der Energie E_{Ads} angeregt oder liegt thermisch angeregt vor und gibt diese Energie ab. Das reflektierte Elektron hat die Energie $E_0 \pm E_{\text{Ads}}$.

(d) Die durch die Präparation der Oberfläche mit Streifen aus Cu-O-Ketten (s. Abschnitt 2.2.3) veränderten Schwingungseigenschaften des Gitters und der Adsorbatschicht können mit HREELS untersucht werden.

2.1. Elektronenenergieverlustspektroskopie

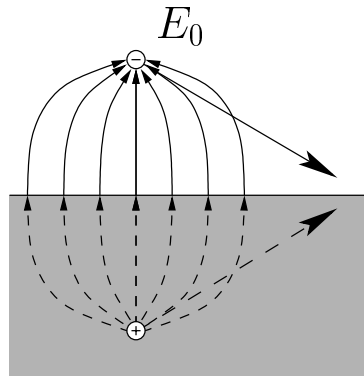


Abbildung 2.2.: Das elektrische Feld des Elektrons in der Nähe der Oberfläche induziert in dieser eine Ladungsverteilung, die dem Feld einer positiven Bildladung im Inneren des Kristalls (schattiert) entspricht, welche sich auf einer spiegelbildlichen Bahn bewegt. Ladung und Bildladung zusammen erzeugen ein Dipolfeld, dessen Feldlinien senkrecht auf der Oberfläche stehen.

HREEL-Spektroskopie erläutert werden.

2.1.1. Dipolstreuung

Für die Messungen in dieser Arbeit wurden Elektronen mit einer Energie von 2,6 eV verwendet. Das entspricht einer DE-BROGLIE-Wellenlänge $\lambda \approx 7 \text{ \AA}$. Etwa 10% der einfallenden Elektronen werden reflektiert, wobei die elastisch gestreuten Elektronen in spiegelndem Reflex (d.h. der Einfallswinkel ist gleich dem Ausfallswinkel) nachweisbar sind.

Ein sich über einer Metalloberfläche befindendes Elektron erzeugt im Metall eine positive Bildladung gleichen Betrages. Elektron und Bildladung erzeugen zusammen ein Dipolfeld, welches an der Metalloberfläche nur Komponenten senkrecht zur Oberfläche hat und sich über einen Bereich ausdehnt, der etwa dem Abstand des Elektrons senkrecht zur Oberfläche entspricht (Abbildung 2.2). Ein Adsorbat auf der Oberfläche mit einem Dipolmoment erzeugt ein Bilddipolmoment. Dipol und Bilddipol können Dipolmomente mit Komponenten senkrecht und parallel zur Oberfläche haben. Die Komponenten parallel zur Oberfläche sind dann zueinander antiparallel und haben im Fernfeld ein vernachlässigbares Dipolmoment, während die Komponenten senkrecht zur Oberfläche gleich ausgerichtet sind und sich so ihre Beträge addieren (Abbildung 2.3). Es kann also eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung im wesentlichen nur zwischen einem oberflächen-nahen Elektron und einem Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche stattfinden. Auch eine im Vergleich zum Kristallvolumen erhöhte Elektronendichte an der Oberfläche kann mit einem Dipolmoment senkrecht zu dieser verbunden sein.

Bewegt sich ein Elektron über der Oberfläche, so ändert sich der Betrag des

2. Grundlagen

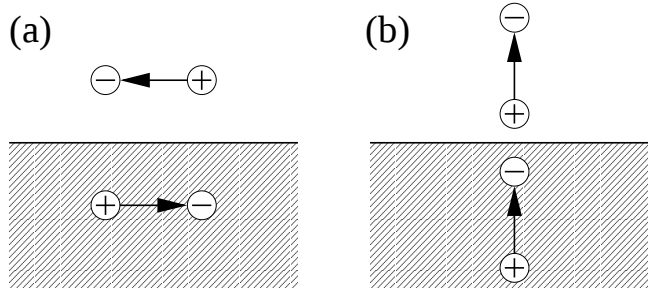


Abbildung 2.3.: Ein Adsorbat mit Dipolmoment erzeugt im Kristall einen Bilddipol. Hat das Adsorbat ein Dipolmoment parallel zur Oberfläche, so ist das Dipolmoment des Bilddipols antiparallel dazu und die Dipolmomente kompensieren sich größtenteils (a). Ein senkrecht zur Oberfläche ausgerichtete Dipolmoment wird durch das Moment des Bilddipols verstärkt (b).

elektrischen Feldes an einem Ort an der Oberfläche in Abhängigkeit vom Abstand des Elektrons. Die Richtung des Feldes bleibt jedoch an der Oberfläche unverändert senkrecht zu dieser. Die zeitliche Änderung des Feldes an der Oberfläche hängt von der Geschwindigkeit und dem Einfallswinkel des Elektrons ab. Das Feld an der Oberfläche steigt an, während das Elektron sich nähert, und sinkt wieder ab, wenn es sich entfernt. Dabei kann die Frequenz von Zuständen, die besonders gut angeregt werden können, folgendermaßen abgeschätzt werden: Ein Elektron mit einer Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Oberfläche $v_{\perp}$ und einem Abstand d befindet sich bei spiegelnder Reflexion während des Zeitraums $\Delta t = 2d/v_{\perp}$ höchstens im Abstand d von der Oberfläche. Durch die daraus resultierende zeitliche Änderung des Feldes kann es also Zustände mit Schwingungsdauern $T > \Delta t$ bzw. $\hbar\omega < \hbar/\Delta t$ anregen, insbesondere solche mit $T \approx \Delta t$. Je geringer also die Eigenfrequenz eines Zustandes ist, oder je größer die Geschwindigkeit des Elektrons ist, desto größer ist der Abstand d , über den die Anregung stattfindet.

Eine einfache Abschätzung gibt an, in welchem Winkel θ um den elastisch reflektierten Strahl die Elektronen, die eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung hinter sich haben, zu finden sind. Es sei φ der Einfallswinkel der Elektronen bezüglich der Probennormalen. $K = |\vec{k}_0 - \vec{k}|$ sei der Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche¹, wobei $\vec{k}_0$ der Wellenvektor der elastisch gestreuten Elektronen und $\vec{k}$ der Wellenvektor der mit Energieverlust $\hbar\omega$ gestreuten Elektronen ist. Dann folgt aus geometrischen Überlegungen für den Streuwinkel

$$\theta = \frac{K}{k_0} \sin \varphi. \quad (2.1)$$

¹Den vorhergehenden Überlegungen zur Dipolstreuung folgend wird nur ein Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche betrachtet.

2.1. Elektronenenergieverlustspektroskopie

Aus dem Energiesatz folgt

$$\begin{aligned}\hbar\omega &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_0^2 - k^2) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_0 + k)(k_0 - k) .\end{aligned}\quad (2.2)$$

Wenn $\hbar\omega$ klein gegen die Energie E_0 der einfallenden Elektronen ist, gilt die Näherung $k_0 + k \approx 2k_0$. Eine weitere geometrische Betrachtung führt zu der Abschätzung $k_0 - k \leq K \cos \varphi$. Damit wird aus 2.2

$$\hbar\omega \geq \frac{\hbar^2}{m} k_0 K \cos \varphi ,$$

was zu

$$\frac{\hbar\omega}{2E_0} \geq \frac{K}{k_0} \cos \varphi$$

umgeformt werden kann, woraus dann mit 2.1

$$\frac{\hbar\omega}{2E_0} \tan \varphi \geq \theta \quad (2.3)$$

folgt. Für die in der vorliegenden Arbeit benutzte Energie $E_0 = 2,6 \text{ eV}$ folgt für die Linie bei 48 meV in Abbildung 4.3 und einen Einfallswinkel von 58° ein Streuwinkel von etwa $0,8^\circ$.

2.1.2. Stoßstreuung

Ein weiterer wirksamer Streumechanismus ist die Streuung durch Stöße (*Impact Scattering*) mit den Valenz- und Schalelektronen der Oberflächenatome. Diese Wechselwirkung ist kurzreichweitig und läßt sich von der Dipolstreuung vor allem dadurch unterscheiden, daß Elektronen in andere als die Spiegelrichtung gestreut werden. Dieses folgt aus der kurzen Reichweite der Wechselwirkung, die auf atomare Dimensionen begrenzt ist. Es findet also ein nennenswerter Impulsübertrag parallel zur Oberfläche statt, der bei bekannter Geometrie und Energie berechnet werden kann. Es ist so möglich, Dispersionskurven von Oberflächenschwingungen aufzunehmen und Schwingungsmoden von Adsorbaten anzuregen, die mit keinem Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche verbunden sind².

Die Wirkungsquerschnitte für die Stoßstreuung sind um eine bis zwei Größenordnungen geringer als bei der Dipolstreuung [5]. Dieses führt zu anderen experimentellen Anforderungen; üblicherweise wird außerhalb des spiegelnden Reflexes mit höheren Elektronenenergien und bei geringerer Auflösung gemessen.

²Es wäre hier möglich, für die Aufnahme einer Dispersionskurve den Winkel der Probe *oder* die Energie der Elektronen zu verändern. Letzteres macht jedoch ein aufwendiges Nachjustieren der Elektronenoptik nötig, so daß die Änderung der Geometrie bei festgehaltener Elektronenenergie üblich ist.

2. Grundlagen

2.1.3. Das Intensitätsverhältnis

Wie oben erwähnt können die inelastisch gestreuten Elektronen nicht nur Energie durch die Anregung einer Schwingung an der Oberfläche verlieren, sondern auch durch Wechselwirkung mit angeregten Zuständen Energie gewinnen. Für einen Schwingungszustand ist der Betrag der Energiedifferenz in beiden Fällen gleich. Das Besetzungsverhältnis zwischen dem angeregten Zustand mit der Energie E_1 und dem Grundzustand mit der Energie E_0 wird durch die BOLTZMANN-Statistik beschrieben:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-(E_1 - E_0)/kT} . \quad (2.4)$$

Da die Energieverluste und -gewinne klein gegenüber der kinetischen Energie der Elektronen sind, kann von gleichen Wirkungsquerschnitten für Verlust- und Gewinnwechselwirkungen ausgegangen werden. Die Intensitäten von Gewinn- und Verlustlinien (I_{gew} und I_{verl}), die zu einem Schwingungszustand der Energie $E_1 - E_0 = \hbar\omega$ gehören, sind dann proportional zu den Besetzungen, so daß aus Gleichung 2.4

$$\frac{I_{\text{gew}}}{I_{\text{verl}}} = e^{-\hbar\omega/kT} \quad (2.5)$$

folgt [12, 5]. Bei kleinen Energien $\hbar\omega$ sind also auch bei Raumtemperatur deutliche Gewinnlinien zu erwarten.

2.2. Das untersuchte System

2.2.1. Die Cu(110)-Oberfläche

Kupfer bildet ein kubisch-flächenzentriertes (fcc) Kristallgitter mit einer Gitterkonstante von $a = 3,615 \text{ \AA}$ aus [13]. Die daraus resultierende Einheitszelle der (110)-Oberfläche und die dazugehörige Oberflächenbrillouinzone sehen wie in Abbildung 2.4 dargestellt aus: Die Atome sind in Rechtecken angeordnet, die durch den Schnitt einer fcc-Einheitszelle in der Flächendiagonalen entstanden sind. Daraus folgt in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung ein Abstand von $a/\sqrt{2} = 2,556 \text{ \AA}$ zwischen den einzelnen Atomen, während in der $[001]$ -Richtung die Atome eine volle Gitterkonstante a voneinander entfernt sind. Die (110)-Oberfläche weist also keine dichteste Kugelpackung auf, sondern die Atome der Oberflächenschicht liegen in Reihen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung, zwischen denen die Atome der darunterliegenden Schicht zu „sehen“ sind (z.B. mittels Rastertunnelmikroskopie [14]). Mit SMO-UCHOWSKIS Modell, nach dem die Elektronen eine kontinuierlich „verschmierte“

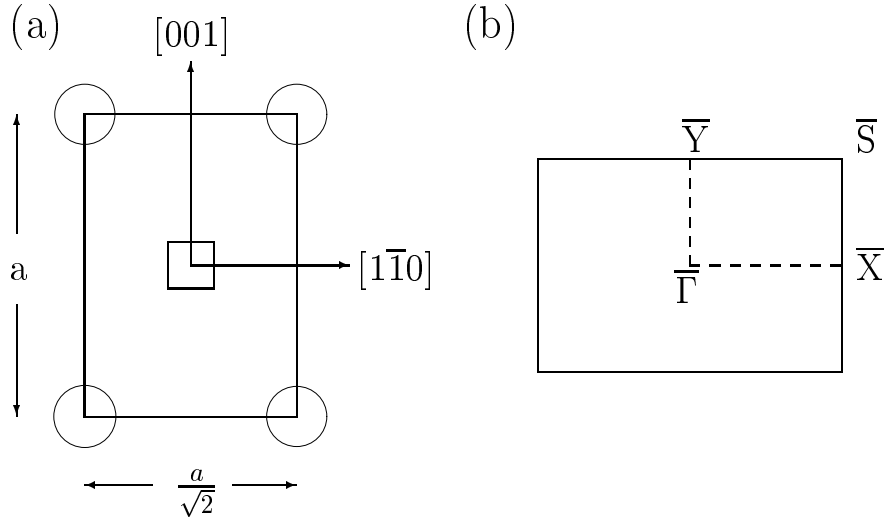


Abbildung 2.4.: (a) Die Einheitszelle der (110)-Oberfläche des fcc-Gitters. Die Kreise deuten Oberflächenatome an, das Quadrat ein Atom der darunter liegenden Schicht. (b) Die Oberflächenbrillouinzone des entsprechenden reziproken Gitters.

Ladungsverteilung haben, aus der an der Oberfläche die positiven Atomrümpfe „herausragen“ [15], wird anschaulich, daß die Austrittsarbeit an der (110)-Oberfläche des Kupfers mit $(4,48 \pm 0,3)$ eV geringer ist als an den dichteren (100)- und (111)-Oberflächen mit $(4,59 \pm 0,3)$ eV bzw. $(4,95 \pm 0,3)$ eV [16] (zitiert nach [17]).

Die Cu(110)-Oberfläche weist eine starke Relaxation auf: Während der Abstand der parallel zur (110)-Oberfläche liegenden Atomlagen im Inneren des Kristalls $a/2\sqrt{2} = 1,278 \text{ \AA}$ beträgt, mißt man zwischen den Atomlagen nahe der Oberfläche davon abweichende Werte³. Der Abstand zwischen der ersten und der zweiten Lage d_{12} verringert sich; der Abstand zwischen der zweiten und der dritten Lage d_{23} vergrößert sich. Die Angaben in der Literatur für die Abweichungen bezogen auf die Abstände im Kristallinneren liegen zwischen $\Delta d_{12} = -7,7\%$ und $\Delta d_{23} = +2,5\%$ in [18] und, bei 90 Kelvin gemessen, $\Delta d_{12} = -9,4\%$ und $\Delta d_{23} = +4,9\%$ in [19].

Durch das Abbrechen periodischer Strukturen des Kristalls an der Oberfläche können dort Schwingungen auftreten, die in Bandlücken der Volumenphononen liegen. Solche Oberflächenschwingungen können nicht in das Kristallinnere hinein propagieren, sondern sie werden an der Bandlücke reflektiert und sind so – ganz analog zu den elektronischen Oberflächenzuständen – an der Oberfläche lokalisiert. Solche Schwingungen heißen Oberflächenphononen [15, 20]. Im

³Die Bestimmung der Abstände der Atomlagen in Oberflächennähe erfolgt durch Messung der Intensität an der Oberfläche gebeugter Elektronen (LEED) als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen ($I(V)$ -Kurven).

2. Grundlagen

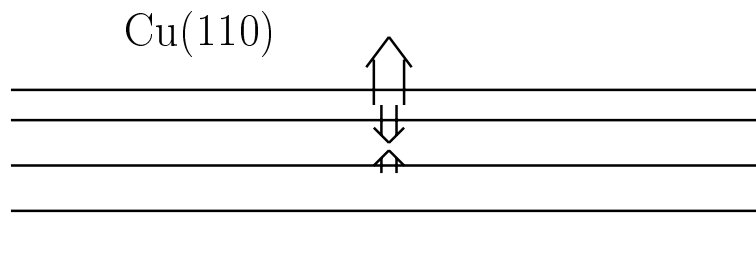


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der oberen Atomlagen (der Kristall ist nach unten fortgesetzt zu denken). Durch Relaxation ist der Abstand zwischen den oberen Kristalllagen um 8,5% verringert (Darstellung nicht maßstabsgetreu). Es können sich an der Oberfläche lokalisierte Schwingungen ausbilden.

Gegensatz zu diesen liegt die Energie von Oberflächenresonanzen nicht in einer wirklichen Bandlücke der Volumenphononen. Vielmehr handelt es sich dabei um Phononen, die an der Oberfläche bei der Resonanzfrequenz eine deutlich höhere Zustandsdichte aufweisen als im Kristallinneren. Oberflächenresonanzen spielen insbesondere an der (110)-Oberfläche der fcc-Metalle eine besondere Rolle [21].

Ein Beispiel für eine an der Oberfläche lokalisierte Schwingung ist in Abbildung 2.5 durch die Pfeile angedeutet: Die Oberflächenlagen des Kristalls schwingen in Richtung der Oberflächennormalen gegenphasig, und die Schwingungsamplitude nimmt in das Kristallinnere hinein schnell ab.

Im Jahr 1985 fanden STROSCIO ET AL. eine dipolaktive Oberflächenresonanz der (110)-Oberflächen von Kupfer und Nickel [6]. Mit HREELS konnten sie bei Dipolstreuung Verlustlinien bei 20 bzw. 24 meV für Kupfer bzw. Nickel messen (vergl. Abbildung 2.14 (a)). Deren Zustandekommen wurde folgendermaßen erklärt: Betrachtet man die berechnete Dispersion der longitudinalen (dipolaktiven) Phononen des Kristallvolumens, die sich senkrecht zur (110)-Oberfläche ausbreiten, so zeigt sich das in Abbildung 2.6 auf der linken Seite gezeigte nichtmonotone Verhalten. In [100]- und in [111]-Richtung dagegen ist die Phononendispersion der longitudinalen Mode monoton ansteigend. Dieser Unterschied kommt zustande, weil in der [110]-Richtung nächste Nachbarn eines Atoms nicht nur in der nächsten, sondern auch in der übernächsten Netzebene des Gitters liegen, was in [100]- und in [111]-Richtung nicht der Fall ist. Die Berücksichtigung der Kraftkonstanten zur übernächsten Atomlage führt zu einer stärkeren Rückstellkraft gegen ein auslenkendes Feld bei einem reduzierten Wellenvektor $K_{\perp} = 0,5$ als bei $K_{\perp} = 1,0$ [21]. Die Zustandsdichte dieser longitudinalen Phononen in [110]-Richtung (Abbildung 2.6 rechts) weist wegen dieses Dispersionsverhaltens eine Pseudo-Bandlücke unterhalb von 21 meV auf. Die Projektion der Volumenzustandsdichte auf die zwei äußeren Atomlagen führt zu einer Zustandsdichte für die Oberflächenresonanz, wie sie in Abbildung 4.2 (c) (S. 36) gezeigt wird. Die größte Zustandsdichte liegt demzufolge für die Cu(110)-Oberfläche bei 19,4 meV.

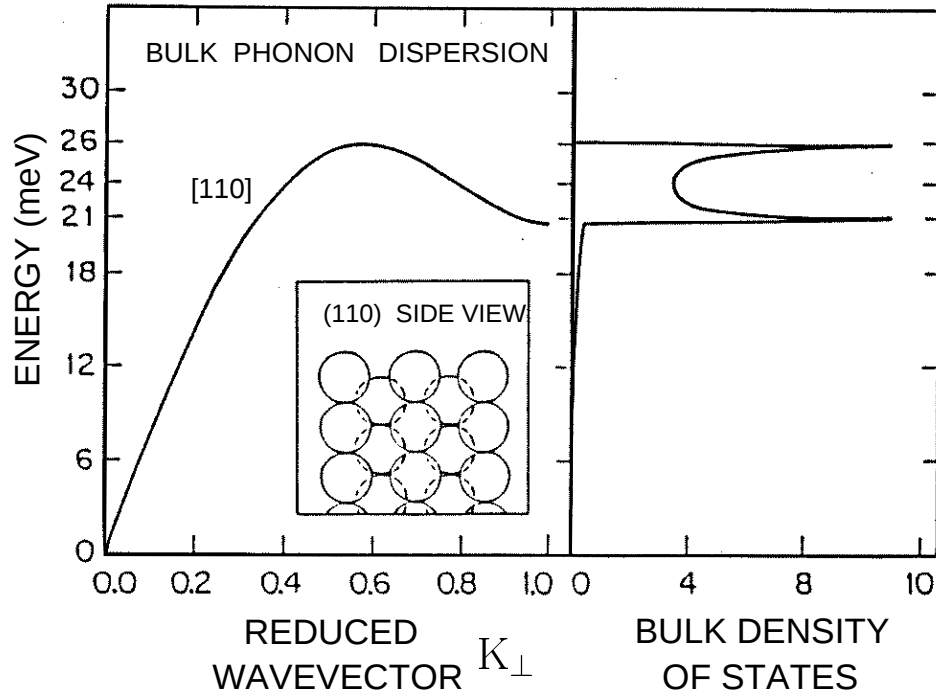


Abbildung 2.6.: Dispersion eines longitudinalen Volumenphonons des Kupfers in $[110]$ -Richtung (links). Angegeben ist die Phononenergie als Funktion des reduzierten Wellenvektors $K_{\perp} = kd/\pi$. Das nichtmonotone Verhalten der Dispersionskurve führt zu einer Zustandsdichte, wie sie rechts dargestellt ist. Unterhalb von etwa 21 meV bildet sich eine „Pseudobandlücke“ aus, die die Abspaltung einer Oberflächenresonanz möglich macht. Im eingefügten Kasten ist ein Schnitt durch die (110) -Oberfläche in $[1\bar{1}0]$ -Richtung gezeigt. (Abbildung aus [7] nach Rechnungen aus [6].)

2. Grundlagen

Für diese Rechnungen wurde das Modell eines abbrechenden periodischen Gitters ohne Berücksichtigung von Relaxation oder geänderten Kraftkonstanten in Oberflächennähe verwendet. Messungen mit besserer Auflösung, wie z.B. in Abbildung 4.1 (S. 34) dargestellt, zeigen eine etwas höhere Energie. In [6] wird die Abhängigkeit der Energie der höchsten Zustandsdichte von Änderungen der Kraftkonstanten zwischen den Oberflächennähen für die Ni(110)-Oberfläche angegeben. Das berechnete Maximum der Zustandsdichte der Oberflächenresonanz liegt dort bei 24,0 meV und ändert sich um 1,7 meV, wenn die Kraftkonstanten um 15% geändert werden.

Zusätzliche Abweichungen von den Kenngrößen der Volumengitterstruktur an der Oberfläche, wie z.B. Änderungen der Bindungskräfte zwischen den oberen Lagen oder Änderungen des Abstands der Lagen durch Relaxation, bewirken eine Verschiebung der Energien solcher Oberflächenschwingungen. Die Anharmonizität der Bindungspotentiale, die für viele makroskopische Effekte, wie z.B. die thermische Ausdehnung, verantwortlich ist, hat im Volumen und an der Oberfläche des Kristalls unterschiedliche Werte. Die Anharmonizität an der Oberfläche kann dadurch bestimmt werden, daß die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenphononen und -resonanzen vermessen wird. Die zur hier interessierenden Oberflächenresonanz am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone gehörende Energie ändert sich von $(20,65 \pm 0,2)$ meV bei 21 K bis zu etwa 17,5 meV bei 766 K. Gleichzeitig nimmt die intrinsische Linienbreite von 2 meV bis auf fast 10 meV zu [22]. Bei höheren Energien verschwindet die Linie im HREEL-Spektrum, gleichzeitig entstehen Defekte an der Oberfläche, weil die Kupferatome mobil werden und ihre Gitterplätze verlassen [23]. Die Anharmonizität der Cu(110)-Oberfläche ist 4-5 mal größer als die des Volumenkristalls [22].

Die Spektroskopie mit Heliumstreuung zeigt an der Cu(110)-Oberfläche ebenfalls eine Oberflächenresonanz bei 20 meV in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes der Oberflächenbrillouinzone⁴ [24]. Der Energie von 19,5 meV wird eine Oberflächenresonanz der Mode MS_7 zugeordnet⁵. Neuere ab initio Rechnungen für Ag(110) [25], dessen elektrische und geometrische Struktur der des Kupfers sehr ähnlich ist [26], zeigen in den Dispersionskurven eine qualitativ sehr gute Übereinstimmung zu den in [24] für Cu(110) angegebenen Werten.

2.2.2. Die vollständig mit Sauerstoff bedeckte Cu(110)-Oberfläche

Die Chemisorption von Sauerstoff auf einer Cu(110)-Oberfläche ist ein gut dokumentierter Vorgang. Eine Übersicht geben z.B. BESENBACHER und NØRSKOV in [26].

⁴Mit Heliumstreuung kann nicht genau am $\bar{\Gamma}$ -Punkt gemessen werden, da immer auch ein nennenswerter Impulsübertrag parallel zur Oberfläche stattfindet.

⁵Zu den Bezeichnungen siehe z.B. [20].

2.2. Das untersuchte System

Bei nicht zu tiefen Temperaturen dissoziieren die Sauerstoffmoleküle an der Oberfläche. Die Sauerstoffatome binden an Kupferatome, die aus Fehlstellen und Stufen des Kristalls stammen und auf der Oberfläche mobil sind. Es bilden sich -Cu-O-Cu-O-Ketten in $[001]$ -Richtung, die in „added row“-Struktur angeordnet sind. COULMAN ET AL. konnten in [27] diesen Vorgang durch Rastertunnelmikroskopie aufklären. Es war zuvor unklar, ob sich die (2×1) -Rekonstruktion der Oberfläche in Art einer „missing row“- oder einer „sawtooth“-Struktur bildet [8]. Die „missing row“-Struktur warf dabei das Problem auf, daß überzählige Kupferatome verschwinden mußten. Im Rastertunnelmikroskop zeigte sich, daß während der Bildung der Cu-O-Ketten die Terrassenstufen zurückwichen. Es diffundieren also Kupferatome von den Terrassenstufen auf die Terrassen, wo sie gut beweglich sind. Es stellt sich auf der sauberen Oberfläche ein Gleichgewicht zwischen den von Stufen auf Terrassen „abdampfenden“ und den zurück „kondensierenden“ Atomen ein. Die Sauerstoffatome binden nun solche Kupferatome, so daß an den Terrassenstufen die „Verdampfung“ auf die Terrassen überwiegt und die Stufen zurückweichen. Die Rekonstruktion der Oberfläche findet also *auf* der sauberen Kupferoberfläche statt, weshalb in [27] der Terminus „added row“ vorgeschlagen wird.

Befindet sich eine halbe Monolage Sauerstoff auf der Oberfläche, so ist diese gänzlich mit solchen Ketten aus Sauerstoff- und Kupferatomen bedeckt. Dieses ist nach einem Sauerstoffangebot von 5 bis 10 L (Langmuir) der Fall ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \times \text{s}$). Es bildet sich so eine $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion der Oberfläche aus. Abbildung 2.7 zeigt schematisch diese Anordnung: Die Oberflächeneinheit zelle der mit Cu-O-Ketten bedeckten Oberfläche hat in $[001]$ -Richtung die gleiche Ausdehnung wie die der sauberen Oberfläche, ist jedoch in $[1\bar{1}0]$ -Richtung doppelt so groß. Das führt zu einer Halbierung der Oberflächenbrillouinzone in der gleichen Richtung, wie in Abbildung 2.8 dargestellt. Abbildung 2.9 zeigt ein Elektronenbeugungsbild (LEED) der vollständig mit Cu-O-Ketten bedeckten Oberfläche. Zu den Reflexen der sauberen (110) -Oberfläche, die mit Pfeilen markiert sind, kommen weitere Reflexe in $[1\bar{1}0]$ -Richtung dazu, so daß in dieser Richtung der Abstand der Reflexe halbiert ist. Dies entspricht eben der Halbierung der Oberflächenbrillouinzone bzw. der Verdoppelung der Oberflächeneinheit zelle in der gleichen Richtung.

Da die Sauerstoffatome in Vergleich zu den Kupferatomen eine größere Elektronegativität aufweisen, ändern sich die elektronischen und geometrischen Eigenschaften der Oberfläche durch die Chemisorption von Sauerstoff. Die Austrittsarbeit ist an der rekonstruierten (2×1) -Oberfläche mit 4,9 eV um etwa 0,4 eV größer als am sauberen Cu(110) [28]. Die Abstände zwischen den Atomlagen ändern sich auf 1,50 Å zwischen der ersten und der zweiten und auf 1,25 Å zwischen der zweiten und der dritten Lage [26]. Im Vergleich zum Abstand im Kristallinneren ist das eine Vergrößerung des Abstandes um $\Delta d_{12} = 17\%$ zwischen erster und zweiter Lage und eine Verringerung um $\Delta d_{23} = -0,06\%$ zwischen zweiter und dritter Lage. Die Sauerstoffatome sind $0,09 \pm 0,14 \text{ Å}$ unterhalb der oberen

2. Grundlagen

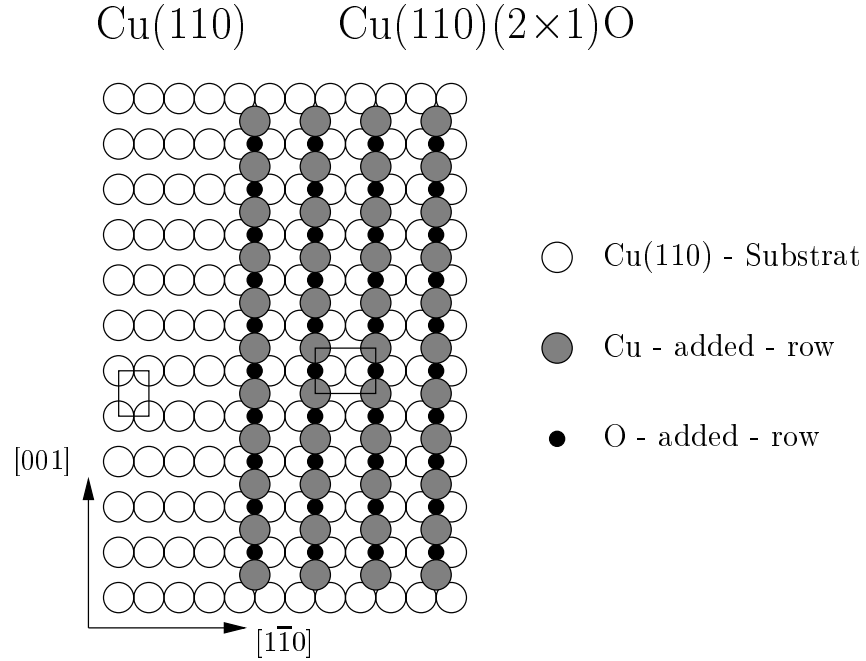


Abbildung 2.7.: Modell für die Adsorption von Sauerstoff auf der Cu(110)-Oberfläche. Die leeren Kreise stellen die Kupferatome der oberen Schicht des sauberen Kristalls dar. Auf der linken Seite ist die „gerillte“ Struktur der sauberen Oberfläche zu erkennen. Sauerstoffatome (kleine schwarze Kreise) bilden mit mobilen Kupferatomen zusammen (graue Kreise) Ketten in [001]-Richtung, sog. „added rows“, wie sie rechts dargestellt sind. Auf diese Weise kommt es zu einer (2 × 1)-Rekonstruktion der Oberfläche. Die Rechtecke bezeichnen die jeweilige Einheitszelle: Durch die Rekonstruktion der Oberfläche entsteht eine in $[1\bar{1}0]$ -Richtung verdoppelte Einheitszelle.

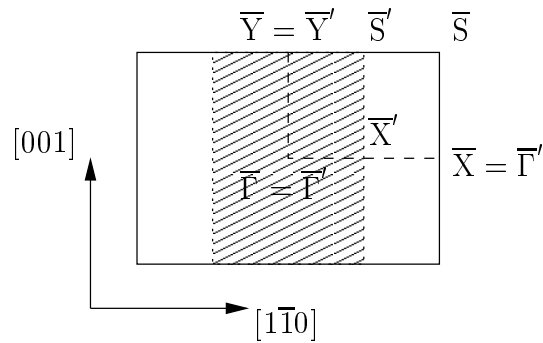


Abbildung 2.8.: Die durch die (2 × 1)-Rekonstruktion der Oberfläche verdoppelte Oberflächeneinheitszelle hat eine im Vergleich zur sauberen Oberfläche halbierte Oberflächenbrillouinzone zur Folge. $\bar{\Gamma}$, $\bar{Y}$, $\bar{X}$ und $\bar{S}$ stellen die Oberflächenbrillouinzone des sauberen, $\bar{\Gamma}'$, $\bar{Y}'$, $\bar{X}'$ und $\bar{S}'$ die des mit einer halben Monolage Sauerstoff bedeckten Cu(110) dar.

2.2. Das untersuchte System

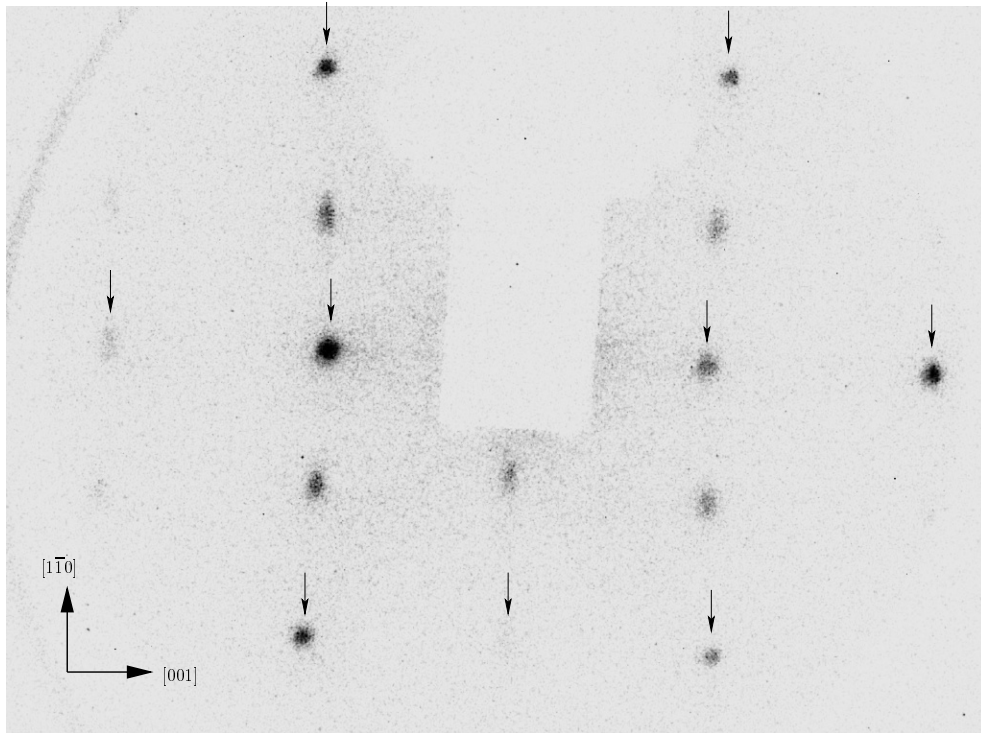


Abbildung 2.9.: LEED-Bild des Cu(110)-Kristalls nach einem Sauerstoffangebot von 1 L und 20 Minuten tempern bei 350°C . Die digitale Fotografie ist als Negativ dargestellt. In der Mitte des Bildes ist der Schatten des Probenhalters (hell) zu erkennen, an dessen unterem Ende sich die Probe befindet. Der primäre (00)-Reflex ist vom Probenhalter verdeckt. Die Pfeile markieren die Reflexe der sauberen Cu(110)-Oberfläche, die übrigen Reflexe stammen von der (2×1) -Überstruktur des Sauerstoffs. Die $\bar{Y}$ - $\bar{\Gamma}$ -Linie des Kristalls liegt horizontal, d.h. im Vergleich zu Abbildung 2.7 um 90° gedreht.

2. Grundlagen

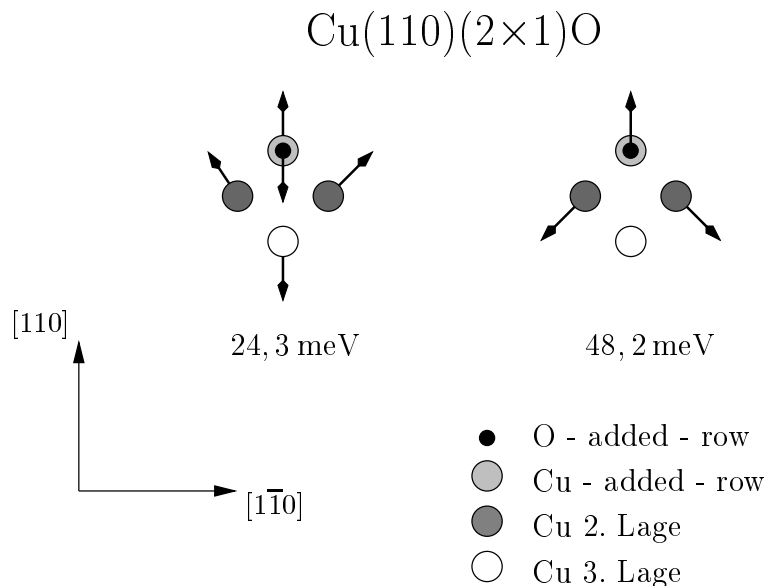


Abbildung 2.10.: Berechnete dipolaktive Schwingungsmoden der $\text{Cu}(110)(2 \times 1)\text{O}$ -Oberfläche aus [29]. Rechts die Streckschwingung der Sauerstoffatome gegen die darunterliegende Kupferschicht mit einer Energie von 48 meV. Links eine Oberflächenresonanz bei 24 meV, bei der die Kupferatome der „added rows“ gegenphasig zu den Sauerstoffatomen und den Kupferatomen der dritten Lage schwingen, welche wiederum in Phase schwingen. Die Kupferatome der zweiten Lage weichen den Atomen der ersten und dritten Lage in beiden Fällen lateral aus.

nach außen verschobenen Netzebene lokalisiert [26].

Auch an der mit vollständig mit Cu-O-Ketten bedeckten Oberfläche können Schwingungen gefunden werden. STROSCIO ET AL. fanden (wiederum mit HREELS) Energieverlustlinien bei 24,5 meV und 49 meV ([8], vergl. Abbildung 2.14 (b)). Dabei kann die Energie von 49 meV einer Schwingung der chemisorbierten Sauerstoffatome senkrecht zur Oberfläche zugeordnet werden. Die Linie bei 24,5 meV wird durch Analogieschlüsse von der $\text{Ni}(110)\text{p}(2 \times 1)\text{O}$ -Oberfläche als von der Bewegung der Substratatomschichten stammend gedeutet. Da die Energie im Bereich der Volumenphononenbänder liegt, handelt es sich um eine Oberflächenresonanz. Die zugrundeliegenden Berechnungen liefern jedoch keine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren. In [29]⁶ wurden diese Schwingungen mit einem Schichtmodell berechnet und veranschaulicht wie in Abbildung 2.10 dargestellt: Bei der Mode mit 48 meV sind jeweils nur die adsorbierten Sauerstoffatome und die beiden Kupferatome darunter (in der zweiten Lage) an der Schwingung beteiligt. Auch die Mode bei 24 meV ist stark an der Oberfläche lokalisiert. Hier schwingen die Sauerstoff- und Kupferatome der „added rows“

⁶Die Rechnungen sind 1993 veröffentlicht worden, so daß die Autoren um die (2×1) -Rekonstruktion in „added rows“ wußten.

gegenphasig senkrecht zur Oberfläche. Zusätzlich schwingen die Kupferatome der dritten Lage gegenphasig zu denen der ersten. Die Kupferatome der zweiten Lage weichen den Sauerstoffatomen lateral aus.

Eine weitere Schwingung mit etwa 12 meV wird aus der Analogie mit Messungen an der Ni(110)-Oberfläche vorausgesagt, die wegen des beschränkten Auflösungsvermögens des benutzten Spektrometers nicht dargestellt werden konnte.

Die Anharmonizität der Oberfläche wird durch die Chemisorption des Sauerstoffs deutlich verändert. In [29] wurden mit HREELS die Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffadsorbatschwingung bei 49 meV und der Oberflächenresonanz bei 24,5 meV vermessen. Im Gegensatz zur stark erhöhten Anharmonizität an der sauberen Cu(110)-Oberfläche zeigen jetzt nur noch Werte in der Größenordnung der Anharmonizität des Kristallvolumens.

Die mit einer halben Monolage Sauerstoff bedeckte Cu(110)-Oberfläche ist gegenüber weiteren Sauerstoffmolekülen vergleichsweise inert. Erst nach hohen Sauerstoffangeboten von über 1000 Langmuir werden weitere Sauerstoffatome auf der Oberfläche gebunden. Nach einem Angebot von etwa 10^6 Langmuir hat sich eine $c(6 \times 2)$ -Rekonstruktion gebildet [9].

2.2.3. Die nicht vollständig mit Sauerstoff bedeckte Cu(110)-Oberfläche

Wird der Oberfläche weniger Sauerstoff angeboten als zur Ausbildung einer vollständigen Bedeckung mit Cu-O-Ketten nötig ist, kann die Anordnung der Cu-O-Ketten untersucht werden. Anders als beim System $\text{Ag}(110)p(n \times 1)\text{O}$, wo bei zunehmender Bedeckung Überstrukturen mit $n = 7$ bis $n = 2$ zu beobachten sind [30], wo sich also die Ag-O-Ketten äquidistant verteilen, findet man auf der Cu(110)-Oberfläche im LEED-Bild (nach Ausheilen) schon bei einer Sauerstoffbedeckung von 0,1 ML die $p(2 \times 1)$ -Überstruktur (Abbildung 2.9). Gleichzeitig zeigt sich ab einem Sauerstoffangebot von etwa 0,6 Langmuir in derselben Richtung auch das Bild einer größeren Struktur (Abbildung 2.11). Das rührt daher, daß sich die Sauerstoffketten – anders als auf der Ag(110)-Oberfläche – zu Streifen anordnen, innerhalb derer die vollständige (2×1) -Rekonstruktion zu sehen ist, während zwischen diesen Streifen die unbedeckte Kupferoberfläche bleibt [1]. Das Wachstum und die Abhängigkeit dieser Streifen von der Bedeckung und der Oberflächenbeschaffenheit wurden mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) beobachtet [27, 14]. Eine Untersuchung bei 470 K zeigt, daß sich zunächst „Keime“ aus Cu-O-Kettenstücken bilden, die auf der Oberfläche sehr mobil sind. Es entstehen Ketten, die sich zu Streifen von 22 Å Breite (das entspricht fünf Ketten) und bis zu 2000 Å Länge verbinden. Diese Streifen haben zunächst einen Abstand von 200 Å und mehr. Bei zunehmender Bedeckung werden die Abstände zwischen den Streifen geringer.

Ab einer Bedeckung von etwa 0,2 Monolagen Sauerstoff bilden sich keine wei-

2. Grundlagen

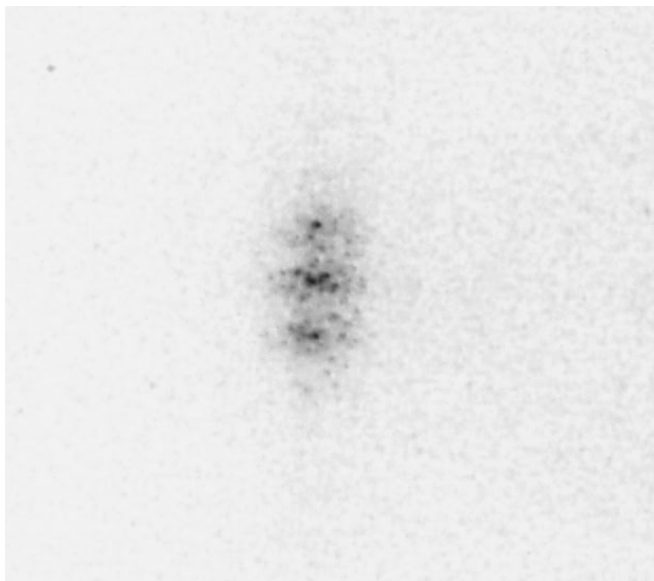


Abbildung 2.11.: Detail des LEED-Bildes nach Präparation wie in Abbildung 2.9. Deutlich ist zu erkennen, daß der $\overline{01}$ -Reflex aus drei einzelnen Reflexen besteht. Deren Abstand zueinander beträgt etwa 4% des Abstands der Reflexe des sauberen Cu(110) (in der gleichen Richtung); das entspricht einer Streifenperiodizität von etwa 60 Å.

teren Streifen, sondern die vorhandenen Inseln wachsen. Dabei bleibt die Periodizität der Struktur, also die Summe aus Abstand und Breite der Streifen, über einen weiten Bereich erhalten. Ab einer Bedeckung von etwa 0,4 Monolagen Sauerstoff vergrößert sich die Periodizität wieder: Die Abstände der Streifen sauberen Kupfers nehmen zu.

Die hohe Fernordnung wird von ZEPPENFELD ET AL. [31] durch ein Modell konkurrierender Wechselwirkungen beschrieben: Unter der Annahme, daß es durch Relaxation an den Domänengrenzen zu einer negativen Randenergie γ kommt und daß zwischen den benachbarten Domänengrenzen eine repulsive Wechselwirkung σ/r^2 herrscht, gelangen die Autoren zu einem Ausdruck für die Periodizität $D = l + L$ der Inseln als Funktion der Bedeckung⁷ Θ mit Cu-O-Ketten (und damit für die Breite l und den Abstand L der Streifen)

$$D(\Theta) = \chi \sqrt{\frac{1}{\Theta^2} + \frac{1}{(1 - \Theta)^2}} \quad (2.6)$$

mit

$$\chi = \sqrt{-\frac{3\sigma}{2\gamma}} = 2,2 \text{ nm},$$

⁷Hier entspricht $\Theta = 1$ der vollständigen Bedeckung der Oberfläche mit Cu-O-Ketten, also einer halben Monolage Sauerstoff.

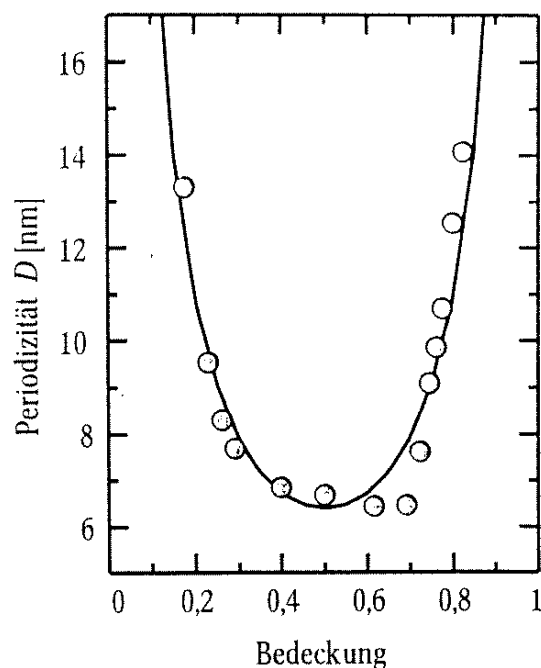


Abbildung 2.12.: Die Periodizität der Streifen als Funktion der Bedeckung. Die Bedeckung 1 entspricht dabei einer halben Monolage Sauerstoff. Die durchgezogene Linie gibt den Zusammenhang aus Gleichung 2.6 wieder [31], die Meßpunkte stammen aus Heliumbeugungsexperimenten [1]. (Abbildung aus [32].)

wobei die Breite der Streifen

$$l = \chi \sqrt{1 + \frac{\Theta^2}{(1 - \Theta)^2}} \quad (2.7)$$

ist. Gleichung 2.6 ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Es zeigt sich eine gute quantitative Übereinstimmung mit Meßwerten aus Beugungsexperimenten mit Heliumatomen [1]: Es bildeten sich Streifen der Breite $\chi = 2,2 \text{ nm}$ aus, die bei zunehmender Bedeckung zunächst nicht breiter werden, sondern dichter zusammen rutschen. Ab einer Bedeckung von $\Theta \approx 0,4$ ($= 0,2 \text{ ML}$ Sauerstoff) werden die Streifen deutlich breiter und bewegen sich bei höheren Bedeckungen sogar wieder auseinander. Diese Mobilität setzt genügend hohe Temperaturen voraus; wird die Probe erwärmt, stellt sich eine bessere Ordnung ein. Gleichung 2.6 erlaubt es, aus der Kenntnis der Periodizität D auf die Bedeckung Θ rückzuschließen. Zwar ist $\Theta(D)$ nicht eindeutig, doch die Entscheidung, ob es sich bei einer gemessenen Periodizität um eine kleine oder eine große Bedeckung handelt, ist durch andere Meßmethoden (z.B. UPS) vergleichsweise leicht zu treffen. Die Periodizität kann aus dem LEED-Bild ermittelt werden, wenn dieses eine genügende Auflösung bietet. Mit einem SPALEED-System (*Spot Profile Analysis LEED*) können

2. Grundlagen

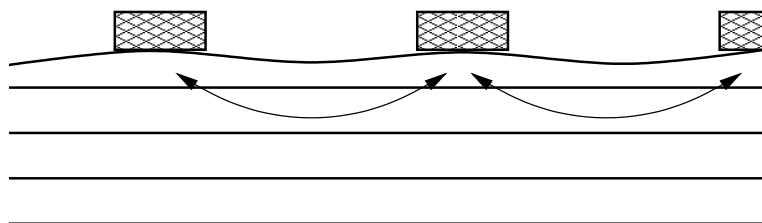


Abbildung 2.13.: Schematische Darstellung der mit Streifen aus Cu-O-Ketten bedeckten Oberfläche im Schnitt in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die Vermittlung der Fernordnung durch Verspannungen in der Oberfläche ist hier durch eine Verbiegung der oberen Atomschicht des Substratkristalls angedeutet.

Präparationen mit Periodizitäten bis etwa 16 nm charakterisiert werden [28].

Die hohe Fernordnung der Streifen wird durch die repulsive Wechselwirkung beschrieben, deren Ursache jedoch kontrovers diskutiert wurde. D. VANDERBILT vermutete eine elektrostatische Wechselwirkung als Ursache für die Stabilisierung der periodischen Domänen [3]. Die Tatsache, daß die Streifen durch Stufen in der Kristalloberfläche nicht unterbrochen werden [1], spricht seiner Meinung nach gegen eine Vermittlung der Fernordnung durch Verspannungen der Oberfläche, da jene durch Relaxationseffekte an den Stufen unterbrochen werden müßte. Vielmehr seien es die Unterschiede in der Austrittsarbeit an der sauberen und der bedeckten Oberfläche, die die Wechselwirkung vermittelten.

Demgegenüber erklärt V. I. MARCHENKO die Streifenbildung durch Spannung in der Oberfläche [2]. Dabei gelingt eine gute quantitative Übereinstimmung mit den Beobachtungen; auf die Übergänge an den Stufen wird jedoch nicht eingegangen. Dieser Deutung wird überwiegend akzeptiert [26, 31, 4, 14]. Abbildung 2.13 zeigt eine solche Verspannung schematisch (wobei jedoch nicht angedeutet werden soll, daß die Oberfläche tatsächlich „verbogen“ sein müsse). Es ist zu erwarten, daß Verspannungen in der Oberfläche mit Änderungen der vibronischen Eigenschaften einhergehen. Aus der Änderung von Intensitäten und Energien der Schwingungen an der Oberfläche infolge der zunehmenden Bedeckung der Probe mit Streifen kann womöglich auf die Art der Verspannung rückgeschlossen werden.

Systematische schwingungsspektroskopische Untersuchungen an der zunehmend mit Sauerstoff bedeckten Cu(110)-Oberfläche wurden von BADDORF ET AL. [7] und MUNDENAR ET AL. [9] (gleiche Arbeitsgruppe) angestellt. In Abbildung 2.14 sind die Elektronenenergieverlustspektren der sauberen (a) und der vollständig mit Cu-O-Ketten bedeckten Oberfläche (b) gezeigt. Dabei wurden die in Abschnitt 2.2.1 und 2.2.2 erwähnten Daten aus [6, 8] reproduziert. An der sauberen Oberfläche ist eine Verlustlinie bei 20 meV zu sehen. An der vollständig bedeckten Oberfläche, die nach Sauerstoffangeboten zwischen 10 und 1000 Langmuir vorliegt, zeigen sich Linien bei 13 meV, 25 meV und 49 meV. Die Linie bei

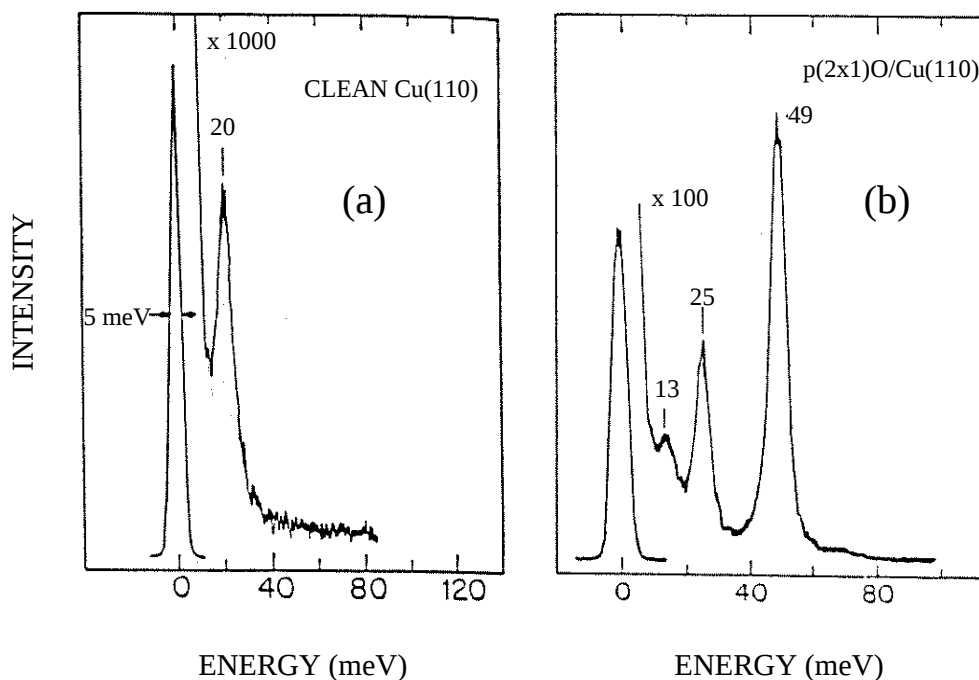


Abbildung 2.14.: (a) HREEL-Spektrum der sauberen Cu(110)-Oberfläche (nach [7]). Bei 0 meV ist die Linie der elastisch gestreuten Elektronen zu sehen, deren Halbwertsbreite (5 meV) die Auflösung angibt. Bei 1000facher Vergrößerung ist in der Flanke dieser Linie eine weitere bei 20 meV zu erkennen. Die Energieskala entspricht dabei den gemessenen Energieverlusten der gestreuten Elektronen.

(b) Das Spektrum der gleichen Oberfläche, wie es sich nach Angebot von 10 bis 1000 Langmuir Sauerstoff darstellt. Die Oberfläche ist vollständig mit Cu-O-Ketten bedeckt. Die Linie bei 49 meV kann einer Streckschwingung der adsorbierten Sauerstoffatome zugeordnet werden [8]. Zu den Linien bei 25 und 13 meV näheres im Text. Die Intensität der Energieverlustlinien ist insgesamt angestiegen; sie sind nur noch um das 100fache vergrößert dargestellt. (Abbildung aus [7].)

2. Grundlagen

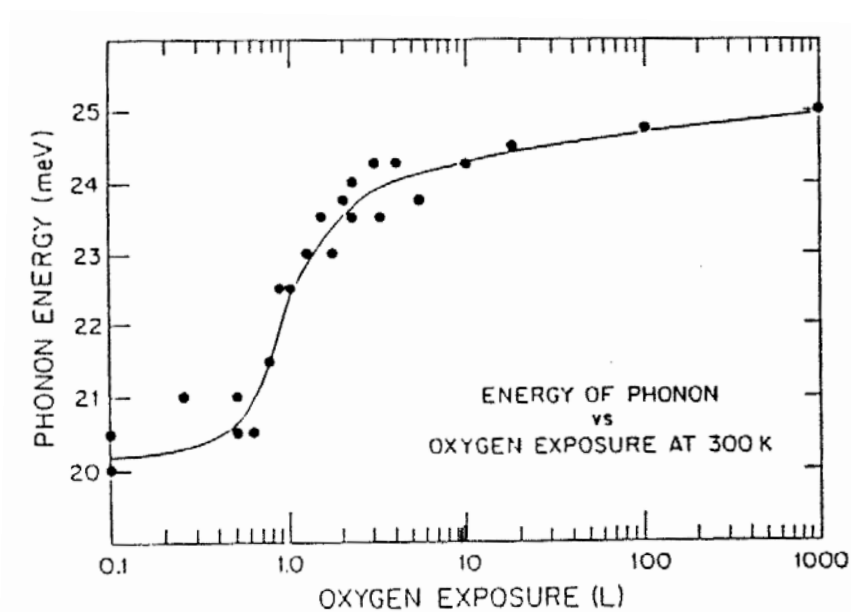


Abbildung 2.15.: Die Verschiebung der Linie bei 20 meV aus Abbildung 2.14 (a) nach zunehmendem Sauerstoffangebot. Zwischen 0,5 und 5 Langmuir steigt die Energie von 20 auf 24 meV an, um sich bei höheren Angeboten nur noch wenig zu verändern. (Abbildung aus [7].)

13 meV war in [8] vorhergesagt, wegen mangelnder Auflösung des Spektrometers aber noch nicht zweifelsfrei nachgewiesen worden. Die Linie bei 49 meV kann einer Streckschwingung der adsorbierten Sauerstoffatome zugeordnet werden [8].

Aus Messungen bei Bedeckungen unterhalb der halben Monolage Sauerstoff wurden die in Abbildung 2.15 dargestellten Meßwerte gewonnen: Die Energie der bei sauberer Oberfläche bei 20 meV liegenden Linie erhöht sich bis auf 25 meV an der bedeckten Oberfläche. Die Halbwertsbreite der Linie blieb dabei nach Angabe der Autoren unverändert. Die zugrundeliegenden Messungen wurden nach Sauerstoffangebot bei Raumtemperatur *ohne Tempern* vorgenommen. Es wurde angenommen, daß durch die Veränderung der Massen und der geometrischen Verhältnisse an der Oberfläche bei zunehmender Bedeckung sich die Energie der Oberflächenresonanz erhöht. Die Tatsache, daß Oberflächenresonanzen dann auch bei Energien vorkommen, die keiner Pseudobandlücke des Volumenkristalls, sondern Bereichen hoher Zustandsdichte entsprechen, wird dabei nicht erklärt. Nach der in Abschnitt 2.2.1 angeführten Überlegung [6] sollte man erwarten, daß Phononen mit solchen Energien nicht an der Oberfläche lokalisiert sind, sondern in das Kristallinnere hinein propagieren und deshalb nicht mit HREELS nachgewiesen werden können.

Ähnliche Messungen mit besserer Auflösung wurden von A. PANTFÖRDER durchgeführt [33]. Dabei zeigte sich die gleiche Energieverschiebung der Oberflä-

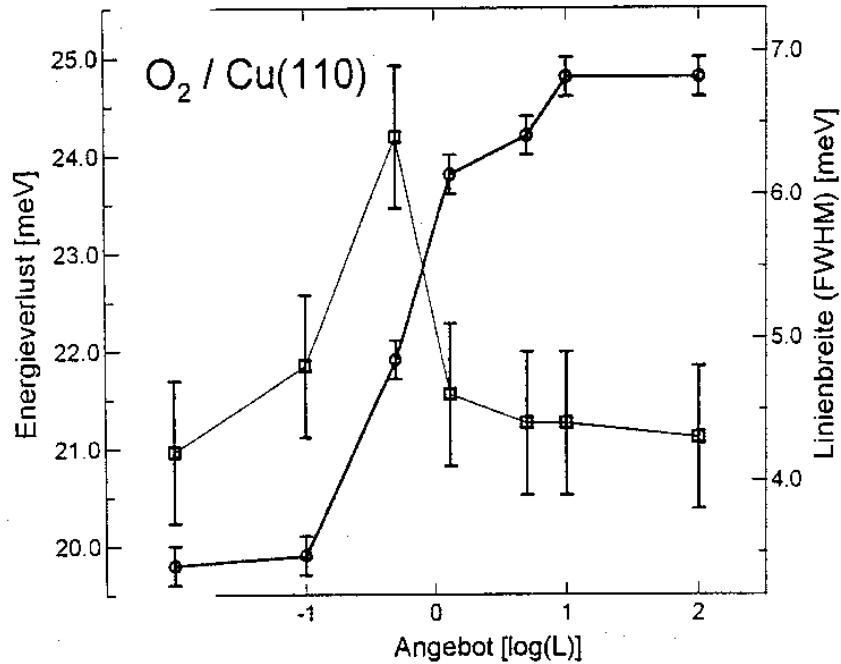


Abbildung 2.16.: Energie (○) und Linienbreite (□) der Oberflächenresonanz als Funktion des Sauerstoffangebotes. Die zwei Werte am linken Rand bezeichnen die saubere Oberfläche. (Abbildung aus [33].)

chenschwingung wie in [7] dargestellt (Abbildung 2.15); jedoch konnte auch eine Änderung der Linienbreite während der Verschiebung beobachtet werden (Abbildung 2.16): Bei einer Auflösung von 3,8 meV (Breite der Linie der elastisch gestreuten Elektronen) variierte die Linienbreite der Oberflächenresonanz von 4,3 meV bei 20 meV Schwingungsenergie (saubere Oberfläche) über 6,4 meV bei 22 meV Schwingungsenergie (etwa 1/4 Monolage Sauerstoff) wieder zu 4,3 meV bei 24,8 meV Schwingungsenergie (1/2 Monolage Sauerstoff). Dies legte die Frage nahe, ob es sich möglicherweise um zwei Linien handele, die bei nicht vollständig bedeckter Oberfläche koexistieren und wegen mangelnder apparativer Auflösung nicht getrennt dargestellt werden können.

Ebenfalls untersucht wurde die Energie und die Intensität der Sauerstoffadsorbatschwingung. In [34] wird ein Anstieg der Intensität beobachtet, welcher bis zu einem Angebot von etwa 0,5 L Sauerstoff proportional zum Angebot ist und dann oberhalb von 1 L in einen konstanten Wert mündet. Gleichzeitig zeigt sich eine Änderung der Energie von etwa 47,2 meV nach 0,1 L Sauerstoffangebot um 1,6 meV zu 48,8 meV nach 1 L Sauerstoffangebot. In [34] berichten PANTFÖRDER ET AL., daß die Intensität proportional zur Bedeckung verlaufe und auch die Energie sich nahezu linear verschiebe. Die Linienbreite der Adsorbatschwingung bleibt hierbei konstant bei 6,2 meV, wofür eine bedeckungsunabhängige Dämp-

2. Grundlagen

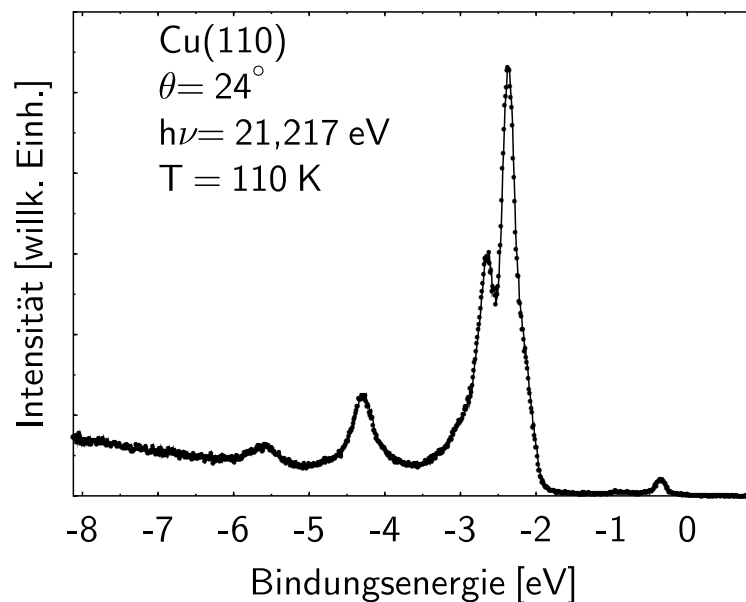


Abbildung 2.17.: Photoelektronenspektrum der gekühlten sauberen Cu(110)-Oberfläche aufgenommen am $\bar{\text{Y}}$ -Punkt. Die Bindungsenergie 0 eV entspricht dem Fermi-niveau der Oberfläche. Bei $-0,4 \text{ eV}$ ist der Oberflächenzustand zu erkennen, bei Energien unterhalb von -2 eV folgen die d-Bänder des Sauerstoffs.

fung dieser Schwingung verantwortlich gemacht wird.

2.3. Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie mit ultravioletterem Licht (UPS) gibt Aufschluß über die elektronische Struktur der Probe im Bereich der Valenz- und Leitungselektronen [17]. Werden die Photoelektronen winkelaufgelöst gemessen (ARUPS), kann die elektronische Bandstruktur des Kristalls untersucht werden. Abbildung 2.17 zeigt das Spektrum der sauberen Cu(110)-Oberfläche am $\bar{\text{Y}}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone. Es wurden Photonen der Energie $21,22 \text{ eV}$ benutzt (He I), das entspricht einem Emissionswinkel von 24° zur Probennormalen in der ΓKLUX -Ebene der Volumenbrillouinzone bzw. in der $\bar{\Gamma}\bar{\text{Y}}$ -Richtung der Oberflächenbrillouinzone (s. Abbildung 2.4). Die apparative Auflösung betrug 17 meV bei einer Winkelauflösung von besser als 3° . Am $\bar{\text{Y}}$ -Punkt weist die Cu(110)-Oberfläche einen elektronischen Oberflächenzustand auf, der im Spektrum bei etwa $-0,4 \text{ eV}$ Bindungsenergie gesehen wird [17]. Es handelt sich bei Oberflächenzuständen um an der Oberfläche mögliche Zustände, die jedoch energetisch in eine Bandlücke des Volumens fallen. Die Elektronen können deshalb nicht in den Kristall hinein relaxieren, sondern werden sowohl an der Bandlücke als auch

2.3. Photoelektronenspektroskopie

an der Potentialbarriere der Oberfläche reflektiert und sind so an der Oberfläche lokalisiert [17]. Der beobachtete Oberflächenzustand dispergiert stark, so daß der größte Beitrag zur Linienbreite der Winkelauflösung zuzurechnen ist.

3. Zum Experiment

3.1. Die Vakuumapparatur

Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden in einem Ganzmetall-UHV-System durchgeführt. Es besteht aus einer Meß- und einer Präparationskammer, die durch ein pneumatisches Plattenventil voneinander getrennt werden können. Die Hauptkammer wird durch eine magnetgelagerte Turbomolekularpumpe gepumpt, die wiederum durch ein pneumatisches Plattenventil abgetrennt werden kann; die Präparationskammer wird durch eine Ionengetterpumpe gepumpt. Beide Kammern sind außerdem mit je einer Titansublimationspumpe (TSP) mit sechs Titanstäben versehen. Das Vorvakuumssystem besteht aus einer Weitbereichsturbomolekularpumpe und einer Membranpumpe und ist so ölfrei. Nach dem Ausheizen bei 160° C für 48 Stunden wird ein Basisdruck von weniger als $5 \cdot 10^{-11}$ mbar erreicht.

Die Meßkammer besitzt drei übereinanderliegende Experimentierebenen. Der Probenhalter ist an einem x-y-z-Manipulator befestigt, der in z-Richtung einen Hub von 400 mm hat, und so die Positionierung der Probe am gewünschten Ort erlaubt. In der oberen Ebene befindet sich eine Argonionenkanone zum Reinigen der Probe, ein Wobble-Stick und das XPS/UPS-System. In der darunter liegenden Ebene befindet sich an der Rückseite des Rezipienten eine LEED-Optik, deren Schirm durch ein Fenster in der Vorderseite betrachtet werden kann. In dieser Ebene befindet sich auch eine Druckmeßröhre. In der unteren Ebene befindet sich das HREELS-Spektrometer.

Um zu verhindern, daß der Rezipient von außen von Magnetfeldern durchsetzt wird, ist er mit einer doppelten μ -Metall Abschirmung versehen. Zur Kompensation des Erdmagnetfeldes sind zusätzlich drei Spulenpaare in den drei Raumrichtungen um den Rezipienten herum angebracht.

3.2. Die Probe und der Probenhalter

Die Messungen wurden an einem von der Firma MATECK hergestellten Cu(110)-Kristall durchgeführt, der eine Dicke von 6 mm und einen Durchmesser von 12 mm besitzt. Der Hersteller gibt eine Orientierungsabweichung von weniger als 0,25° an. Der Kristall wurde poliert bis zu einer Korngröße von 0,03 μ m.

3.2. Die Probe und der Probenhalter

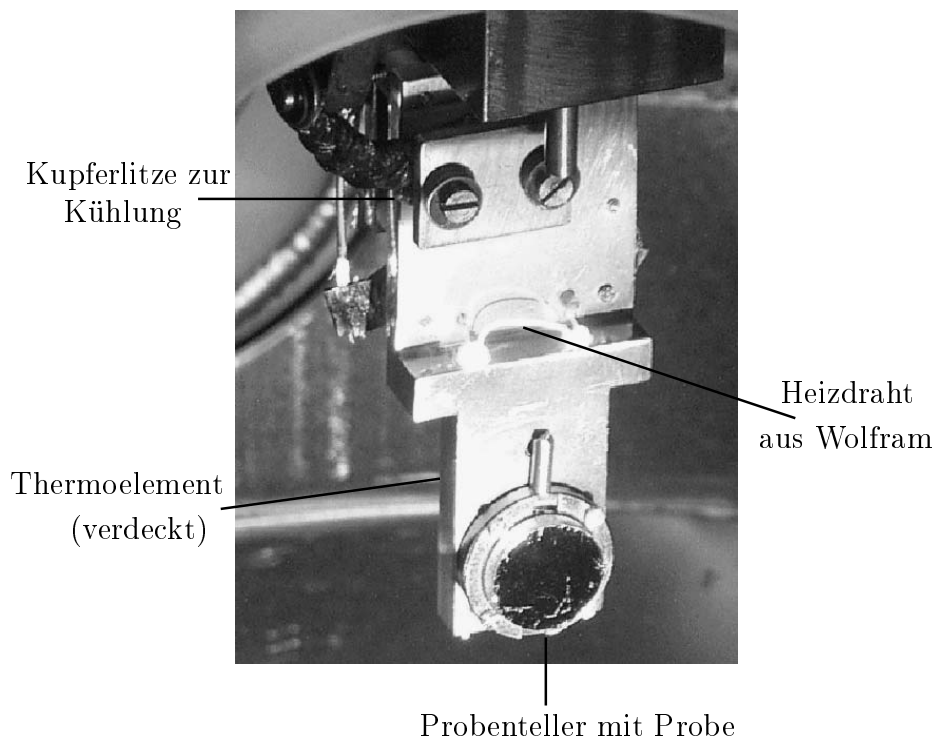


Abbildung 3.1.: Der Probenhalter. Der Probenteller mit Probe ist von außen mit dem Wobblestick azimuthal drehbar. Oben links ist die Kupferlitze zu sehen, mit der die Kopplung an die Kühlung mit flüssigem Stickstoff realisiert ist. In der Mitte des Bildes ist der (glühende) Wolframdraht der Widerstandsheizung erkennbar, der durch Keramikröhrchen mehrfach durch den Probenhalter geleitet wird. Das Thermoelement befindet sich an der Rückseite des Probenhalters.

3. Zum Experiment

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Probenhalter aus sauerstofffreiem Kupfer hergestellt (Abbildung 3.1). Dabei war darauf zu achten, daß keine magnetischen Materialien verwendet wurden, da diese besonders die langsamen Elektronen des HREEL-Spektrometers ablenken und so die Zählrate erheblich vermindern könnten. Auf dem Probenhalter ist der Probenteller mit der Probe drehbar befestigt, so daß der Azimutwinkel mittels des Wobblesticks von außen verändert werden kann. Der eingestellte Winkel wurde durch das LEED-Bild und die Position des Oberflächenzustands im UPS-Spektrum kontrolliert. Dabei ist eine Genauigkeit von einigen Grad anzunehmen. Der Probenhalter kann mit einer Widerstandsheizung bis mindestens 1000 K geheizt werden. Mit flüssigem Stickstoff, der über eine Leitung in eine am Probenhalter befestigte Kammer gepumpt wird, die mit einer Kupferlitze thermisch mit dem Probenhalter verbunden ist (bei elektrischer Isolierung durch ein Saphirblättchen), kann die Probe bis auf unter 110 K gekühlt werden. Die Probentemperatur läßt sich mit einem Thermoelement aus W5%Re gegen W26%Re messen, das auf der Rückseite des Probenhalters direkt hinter dem Probenteller angebracht ist. Die Probe kann auf ein beliebiges elektrisches Potential gelegt werden.

3.3. Das XPS/UPS-System

Zur Erzeugung von Photoelektronen stehen zwei Photonenquellen zur Verfügung. Eine wassergekühlte Röntgenröhre mit Aluminiumanode liefert bei 10 kV Beschleunigungsspannung Photonen mit einer Energie von 1468,6 eV (AlK_α -Linie). Die Bremsstrahlung mit höherer Photonenenergie wird größtenteils durch eine dünne Aluminiumfolie ausgeblendet.

Mit einer Gasentladungslampe (nähere Beschreibung z.B. in [15, S. 71]) kann ultraviolettes Licht erzeugt werden. In eine Kammer wird das gewünschte Gas eingelassen und mit einer Hochspannung gezündet. Das Licht scheint durch eine Kapillare auf die Probe. Das Gas wird in zwei Stufen differentiell abgepumpt, der übrige Druckabfall geschieht an der Kapillare. Üblicherweise werden Edelgase verwendet, so daß in den Rezipienten gelangendes Gas die zu untersuchende Oberfläche wenig beeinträchtigt. Für die in dieser Arbeit vorliegenden UPS-Messungen wurde die 21,22 eV Linie des Heliums (HeI) verwendet. Während der UPS-Messungen betrug der Helium-Partialdruck¹ in der Meßkammer etwa $7 \cdot 10^{-9}$ Torr.

Zur Bestimmung der kinetischen Energie der erzeugten Photoelektronen dient ein hemisphärischer Energieanalysator mit einem Blendenabstand von 250 mm, der in der Arbeitsgruppe entworfen und montiert wurde. Der Analysator arbeitet während einer Messung mit konstanter Pass-Energie und einer Retardierungsspannung, so daß die Auflösung während einer Messung konstant ist.

¹Die Umrechnung der Drücke von der auf Stickstoff geeichten Anzeige des Ionisationsmanometers auf die tatsächlichen Partialdrücke erfolgt nach Angaben aus [15].

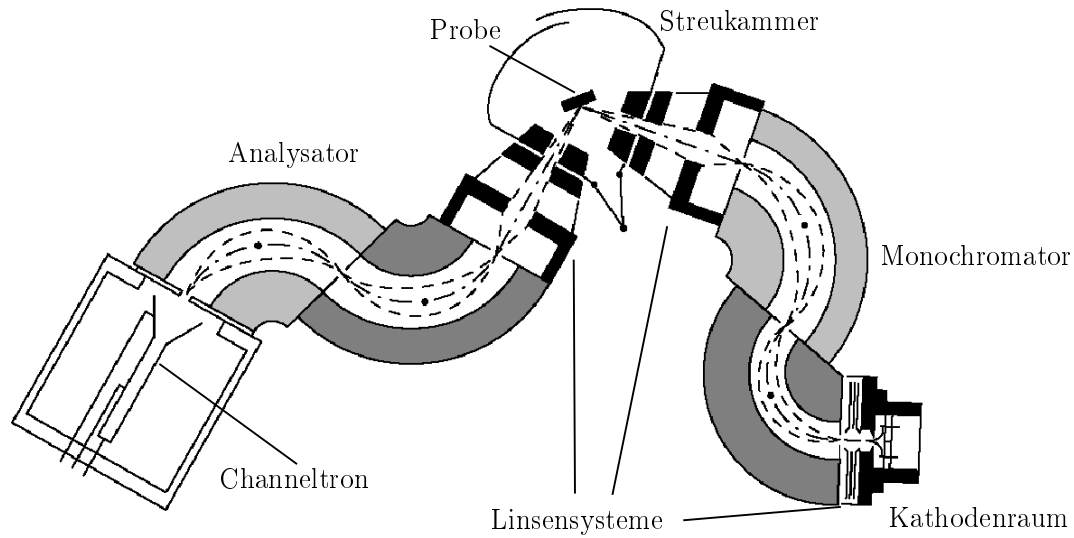


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung des Elektronenenergieverlustspektrometers. Einzelheiten im Text (Abbildung aus [36]).

3.4. Das HREEL-Spektrometer

Bei dem benutzten Elektronenenergieverlustspektrometer handelt es sich um ein von H. IBACH entwickeltes Gerät, welches von dessen Arbeitsgruppe am Kernforschungszentrum Jülich 1990 hergestellt wurde. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die genaue Funktionsweise wird in [35] erläutert, hier soll nur ein Überblick gegeben werden. Auf die Justierung des Spektrometers wird im Anhang B eingegangen.

Als Elektronenquelle dient dem Spektrometer eine Kathode aus einem Lanthanhexaborid(LaB_6)-Einkristall. Dieses Material hat die Eigenschaft, an der (100)-Oberfläche eine sehr geringe Austrittsarbeit aufzuweisen. Dadurch ist es möglich, bei niedriger Temperatur eine sehr kleine Elektronenaustrittsfläche zu realisieren, was zu einer geringen thermischen Energieverteilung der Elektronen aus einer nahezu punktförmigen Quelle führt. Zwischen der Kathode und dem Linsensystem vor dem Eingang des Monochromators werden die Elektronen beschleunigt, so daß Raumladungseffekte an der Kathode, die die effektive Austrittsfläche vergrößern würden, minimiert werden. Das erste Linsensystem besteht aus drei Schlitzlinsen, wobei die mittlere gegen die anderen beiden um 90° gedreht ist. Zur Steuerung des Elektronenstrahls sind nicht nur die Potentiale der Linsen einstellbar, sondern es kann auch eine Differenz zwischen beiden Hälften jeder einzelnen Linse eingestellt werden. Das Linsensystem fokussiert den Elektronenstrahl auf die Eintrittsblende des Vormonochromators, wobei durch die starke chromatische Aberration des Linsensystems schon eine Vormonochromatisierung stattfindet. Die Eintrittsblende ist (wie auch alle weiteren Blenden) $0,3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ groß. Der folgende Vormonochromator ist als Zylinder-

3. Zum Experiment

kondensator ausgeführt. Innenradius R_i und Außenradius R_a der Zylinderplatten betragen 18 bzw. 32 mm, der Winkel beträgt 140° . Für das elektrische Feld $E(r)$, ($R_i < r < R_a$) in einem solchen Zylinderkondensator gilt nach [5]

$$E(r) = \frac{\Delta U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \frac{1}{r}, \quad (3.1)$$

wobei ΔU die Potentialdifferenz zwischen den Kondensatorplatten ist. Daraus folgt für die kinetische Energie E_{kin} der Elektronen, die sich auf einer Bahn mit $r = \frac{R_a + R_i}{2}$ durch den Zylinderkondensator bewegen²

$$E_{\text{kin}} = \frac{e^-}{2 \ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \Delta U. \quad (3.2)$$

Die Breite der Energieverteilung am Ausgang des Monochromators hängt von der kinetischen Energie, mit der die Elektronen den Monochromator passieren, ab: Je geringer E_{kin} ist, desto schmaler ist die Energieverteilung der austretenden Elektronen. Das liegt daran, daß die relative Auflösung des Monochromators $\frac{\Delta E}{E_{\text{kin}}}$ eine Konstante ist, die von der Geometrie (Größe der Blendenöffnungen, Abstand der Zylinderplatten usw.) abhängt. Die absolute Auflösung ΔE ist also proportional zu E_{kin} . Die Zählrate sinkt jedoch mit sinkender Pass-Energie überproportional ab [35, S.160 ff.], wodurch der Auflösung des Spektrometers Grenzen gesetzt sind. Der Vormonochromator ist mit einer Boden- und einer Deckelplatte im Abstand von 6 cm versehen, die auch unabhängig auf ein Potential gelegt werden können, um die Aufweitung des Elektronenstrahls in Richtung der Zylinderachsen zu verhindern.

Die Ausgangsblende des Vormonochromators ist gleichzeitig die Eingangsblende des Hauptmonochromators. Raumladungseffekte und unerwünschte Reflexionen an den Wänden des Vormonochromators machen es notwendig, einen zweiten Monochromator, eben den Hauptmonochromator, zu benutzen. Die Geometrie ist infolge der geringeren Ladungsdichten etwas anders, typischerweise wird eine deutlich geringere Pass-Energie als im Vormonochromator benutzt. Durch eine Austrittsblende verlassen die Elektronen den Monochromator. Der so monochromatisierte Elektronenstrahl gelangt durch ein System aus zwei schlitzförmigen Linsen, die wiederum um 90° gegeneinander verdreht sind, in die Streukammer, wo er an der Probe reflektiert werden kann. Am Ausgang der Streukammer befindet sich ein identisches Linsensystem. Beide Systeme zusammen bilden den aus der Austrittsblende des Hauptmonochromators kommenden Strahl auf die Eintrittsblende des Hauptanalysators ab. Der ganze Monochromatorarm ist um eine durch die Streuzone verlaufende Achse schwenkbar, so daß verschiedene Reflexionswinkel oder auch direkter Durchschuß ohne Reflexion realisiert werden können.

²Hier werden Raumladungseffekte nicht berücksichtigt. Tatsächlich sind sie aber Ursache für die abweichende Konstruktion von Vor- und Hauptmonochromator bzw. Analysatoren.

Die kinetische Energie der Elektronen in der Streukammer kann zwischen 0 und 250 eV variiert werden. Diese Konstruktion erlaubt es, einen Elektronenstrahl mit einer schmalen Energieverteilung von bis zu 1,5 meV bei Intensitäten um 10^{-11} A in der Streukammer zu erreichen.

Der Analysator ist aufgebaut wie der Monochromator, er läßt also nur Elektronen bestimmter Energien passieren. Durch Veränderung der Pass-Energie können die aus der Streukammer kommenden Elektronen nach ihrer kinetischen Energie spektroskopiert werden. Am Ende des Analysators werden die ankommenden Elektronen mit einem Elektronenvervielfacher (Channeltron) detektiert.

Alle Bauteile des Spektrometers (bis auf Kathode und Channeltron) sind mit Graphit beschichtet, um eine einheitliche Austrittsarbeit zu gewährleisten. Da die Probe in den meisten Fällen eine andere Austrittsarbeit als Graphit hat, wird die Differenz durch ein an die Probe angelegtes Potential ausgeglichen, so daß in der Streukammer möglichst Feldfreiheit herrscht.

3.5. Die Kristallpräparation

Der in 3.2 beschriebene Kristall wurde nach dem Einbau in den Rezipienten durch 10 minütigen Beschuß mit Argonionen gereinigt (*sputtern*). Dabei betrug der Argon-Partialdruck in der Meßkammer³ 5×10^{-6} Torr; die Argonionen hatten eine kinetische Energie von 500 eV. Es wurde Argon der Qualität 5.0 (99,999%) verwendet. Auf dem Probenhalter wurde ein Strom von 8 μ A gemessen, das entspricht einer Stromdichte von 1 bis 2 μ A/cm². Die Probe wurde in einen Winkel von etwa 45° zur Einfallrichtung der Ionen gebracht. Die Probentemperatur während des Sputterns betrug 250° C. Nach dem Sputtern wurde die Probe zum Ausheilen für mindestens 15 Minuten auf 500° C erhitzt, wobei der Druck in der Meßkammer nach Beendigung des Argonangebots innerhalb weniger Minuten wieder auf unter 2×10^{-10} Torr abgesunken war und auch beim Heizen des Kristalls nicht mehr darüber anstieg.

Nach mehrmaligem Wiederholen dieses Prozesses war das LEED-Bild der sauberen Cu(110)-Oberfläche mit scharfen Reflexen zu beobachten. Im am $\bar{Y}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone aufgenommenen UPS-Spektrum (Abbildung 2.17) ist deutlich der Oberflächenzustand zu erkennen, was auf eine gut geordnete Oberfläche hinweist [37, 38]. Auch im HREELS-Spektrum war kein Sauerstoff mehr nachzuweisen (Abbildung 4.1). Nach der Präparation mit Sauerstoff genügte ein Zyklus aus Sputtern und Ausheilen, um den Kristall wieder zu reinigen.

Die Präparation mit Sauerstoff erfolgte, indem bei einer Probentemperatur von ca. 100° C Sauerstoff mit einem Partialdruck zwischen 10^{-9} und 10^{-8} Torr angeboten wurde. Anschließend wurde die Probe für 15 bis 20 Minuten auf 350° C erwärmt.

³Das Argon wurde durch die Sputtergun eingeleitet, so daß der Partialdruck in derselben erheblich höher gewesen sein dürfte.

3. *Zum Experiment*

Ab einem Sauerstoffangebot von 0,3 Langmuir zeigt sich im LEED-Bild eine (2×1) -Überstruktur; nach Sauerstoffangeboten zwischen 0,6 und 2 Langmuir ist zusätzlich eine vom streifenförmigen Inselwachstum der Sauerstoff-Kupferketten herrührende Überstruktur zu erkennen (Abbildung 2.9 und 2.11). Die beobachteten Strukturen befinden sich in Einklang mit früheren Messungen [28, 32]. Eine quantitative Auswertung ist wegen der vergleichsweise schlechten Auflösung des LEED-Systems nur grob möglich; die so ermittelte Periodizität der „Streifen“ von etwa 60 Å ist jedoch mit den Literaturdaten verträglich. Die Tatsache, daß diese Überstruktur im LEED-Bild zu beobachten ist (Abbildung 2.11), weist auf eine hohe Fernordnung der Sauerstoff-Streifen hin.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. HREELS-Messungen

Es wurden HREEL-Spektren von der sauberen Cu(110)-Oberfläche und nach Sauerstoffangebot von 0,1 bis 10 Langmuir aufgenommen. Die Probenpräparation erfolgte wie in Abschnitt 3.5 beschrieben. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur in spiegelnder Reflexion durchgeführt mit einem Einfallswinkel des Elektronenstrahls von 58° gegen die Probennormale. Die für die Auflösung relevanten Einstellungen des Spektrometers wurden für alle hier vorgestellten Messungen festgehalten; die resultierenden Auflösungen betragen zwischen 1,9 meV und 2,5 meV (volle Breite bei halbem Maximum des elastischen Peaks, s. Abbildung 4.16). Die Primärenergie der Elektronen betrug bei allen Messungen 2,6 eV.

Die folgenden HREEL-Spektren wurden in Schritten von 0,2 meV abgetastet, wobei bei jedem Energiewert eine Sekunde gemessen wurde. Insgesamt wurden jeweils 60 Durchläufe aufgenommen, was zu einer Zeit von einer Minute pro Energiewert bzw. 10 Stunden für ein vollständiges Spektrum führt. Im Maximum der Linie der elastisch gestreuten Elektronen wurden $1,9 \times 10^6$ (saubere Oberfläche, Abbildung 4.1) bis 6×10^6 (vollständig bedeckte Oberfläche, Abbildung 4.3) Elektronen gezählt. Diese Linie wurde bei allen Durchläufen mitgemessen, um Veränderungen des Spektrometers erkennen zu können: Eine „Drift“ oder Verschlechterung des Spektrometers, die sich nur in den Verlust- und Gewinnlinien niederschläge, würde eine größere intrinsische Breite dieser Linien vortäuschen.

Die Meßzeit von 10 Stunden stellt einige Anforderungen an das System. Zum einen muß die Probe während dieses Zeitraums sauber (bzw. im gleichen Präparationszustand) bleiben. Dies setzt ein gutes Vakuum voraus. Zum anderen muß das Spektrometer und dessen Umgebung elektrisch, magnetisch und geometrisch stabil bleiben. Die in Monochromator und Analysator sehr langsamen Elektronen ($E_{\text{kin}} \approx 85 \text{ meV}$ im Nachanalysator) können schon durch kleine elektrische oder magnetische Felder empfindlich in ihrer Bahn gestört werden. Aufladungen durch Elektronen, die auf einen Isolator (z.B. ein Staubteilchen) aufgetroffen sind, können ein genügend großes Feld erzeugen, um den Elektronenstrahl abzulenken. Solche Effekte konnten beobachtet werden (s. Anhang B). Auch thermische Veränderungen im Kathodenraum, die zu geometrischen Veränderungen und damit

4. Ergebnisse und Diskussion

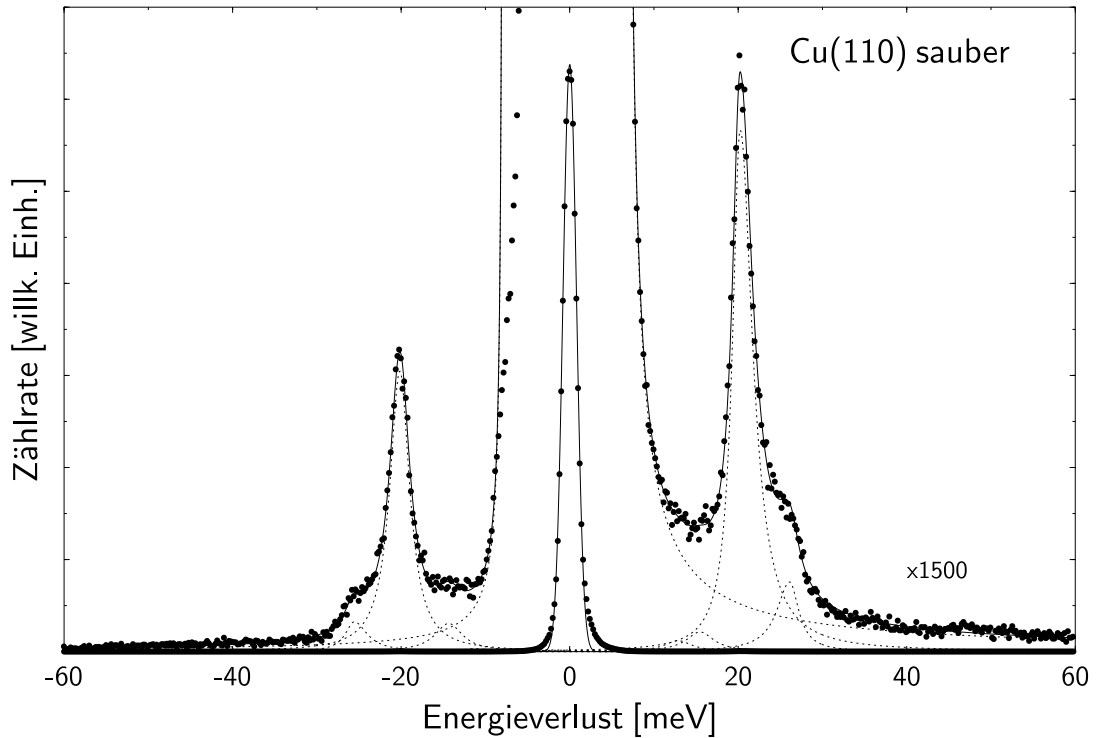


Abbildung 4.1.: HREEL-Spektrum der sauberen Cu(110)-Oberfläche bei Raumtemperatur. Es sind Energieverlust- bzw. -gewinnlinien bei ± 20 meV und ± 26 meV zu sehen. Bei etwa 47 meV ist schwach eine weitere Linie zu sehen; diese ist einer beginnenden Kontamination der Probe mit Sauerstoff zuzuschreiben.

zu einem geänderten Strahlengang führen würden, sind zu vermeiden. Messungen an der gekühlten Probe sind – zumindest an der sauberen Oberfläche – über einen so langen Zeitraum nicht sinnvoll, weil die Oberfläche bei Temperaturen um 100 K einen hohen Haftkoeffizienten nicht nur für Sauerstoff, sondern auch für andere Gase, wie Kohlenmonoxyd, hat. Sie würde also wesentlich schneller als bei Raumtemperatur Veränderungen durch Adsorption von Gasmolekülen aus dem Restgas aufweisen.

4.1.1. Die Cu(110)-Oberfläche

Zunächst soll das HREEL-Spektrum der sauberen Cu(110)-Oberfläche, wie es in Abbildung 4.1 zu sehen ist, vorgestellt werden. Dabei repräsentieren die Punkte die Meßwerte; auf die angepaßten Funktionen wird in Abschnitt 4.1.4 eingegangen.

Bei 0 meV befindet sich die Linie der elastisch reflektierten Elektronen. Die Halbwertsbreite dieser Linie beträgt 1,9 meV, die Zählrate in ihrem Maximum

4.1. HREELS-Messungen

betrug 32000 s^{-1} . Neben dieser Linie sind bei 1500facher Vergrößerung Linien von mit Energieverlust bzw. -gewinn reflektierten Elektronen zu sehen. Die Zählrate im Maximum der Energieverlustlinie bei 20 meV beträgt etwa 21 s^{-1} , das entspricht etwa 1300 detektierten Elektronen. Diese Linie bei $\pm 20\text{ meV}$ ist schon früher beobachtet worden und als von einer Oberflächenresonanz der Mode MS_7 stammend interpretiert worden [6, 7, 24, 33, 25] (s. Abschnitt 2.2.1). Deutlich als Schulter in der 20 meV-Linie ist eine weitere Linie bei etwa $\pm 26\text{ meV}$ zu sehen. Diese wurde mit HREELS bisher nicht beobachtet.

In Abbildung 4.2 wird die Oberflächenresonanz genauer betrachtet. In (a) sind die Meßdaten (Punkte) dargestellt, darunter als gestrichelte Linie der Untergrund. Dieser stammt aus der Flanke der Linie der elastisch gestreuten Elektronen und wurde hier durch eine Hyperbel angepaßt. Darunter ist in (b) die gleiche Linie nach Abzug des Untergrundes dargestellt. Der Wert von 2,9 meV für die Halbwertsbreite der Linie stammt aus der in Abschnitt 4.1.4 erläuterten Anpassung der Linie durch eine asymmetrische LORENTZ-Funktion. Das Maximum der Linie liegt bei 20,2 meV. In (c) ist die in [6] berechnete Zustandsdichte für die Oberflächenresonanz an der Cu(110)-Oberfläche dargestellt. Diese Verteilung folgt aus der in Abschnitt 2.2.1 (Abbildung 2.6) vorgestellten berechneten Zustandsdichte für das in [110]-Richtung propagierende longitudinale Phonon. Die berechneten Werte für Energie und Linienbreite sind 19,4 meV bzw. 2,5 meV. Nimmt man an, daß die gemessene Linie durch eine Faltung einer LORENTZ-Funktion mit einer GAUSS-Funktion mit der Halbwertsbreite 1,9 meV entstanden ist, so folgt eine intrinsische Linienbreite von ebenfalls 1,9 meV. Hält man andererseits die intrinsische Linienbreite bei 2,5 meV fest, so folgt eine Halbwertsbreite für die GAUSS-Kurve von nur 1,2 meV. Dieser Wert ist angesichts der im besten Fall erreichten Auflösung von 1,7 meV (im Durchschußbetrieb des Spektrometers, s. Anhang B) zu gering, um mit Verbreiterungen der Linie der elastisch gestreuten Elektronen erklärt werden zu können. Insgesamt zeigt sich jedoch eine gute qualitative Übereinstimmung der Kurvenformen.

Das in Abbildung 4.1 gezeigte Spektrum macht deutlich, warum so lange Meßzeiten gewählt wurden, und zeigt zugleich die Grenzen dieser Methode. Die Zählrate der Linie bei $\pm 26\text{ meV}$ beträgt auf der Energieverlustseite des Spektrums etwa 5 s^{-1} , auf der Gewinnseite sind es etwa 3 s^{-1} (jeweils im Maximum der Linie). Bei genauem Hinsehen kann auf der Energieverlustseite des Spektrums eine sehr schwache Linie bei etwa 47 meV erkannt werden. Diese rührt von einer beginnenden Kontamination der Oberfläche mit Sauerstoff her (s. folgenden Abschnitt). Die Zählrate beträgt etwa $0,3\text{ s}^{-1}$ mehr als im Untergrund mit $0,9\text{ s}^{-1}$, also etwa 20 Elektronen mehr als im Untergrund über die gesamte Meßzeit. Mit Annahmen, die in Abschnitt 4.2.2 näher erläutert werden, kann man dieser Linie eine Sauerstoffbedeckung von unter $5 \times 10^{-4}\text{ ML}$ zuordnen. Durch Kontrollmessungen, in denen nur die interessierenden Ausschnitte des Spektrums betrachtet wurden und die deshalb weniger Zeit benötigten, konnte sichergestellt werden, daß die Linie bei 26 meV nicht durch Sauerstoff induziert ist.

4. Ergebnisse und Diskussion

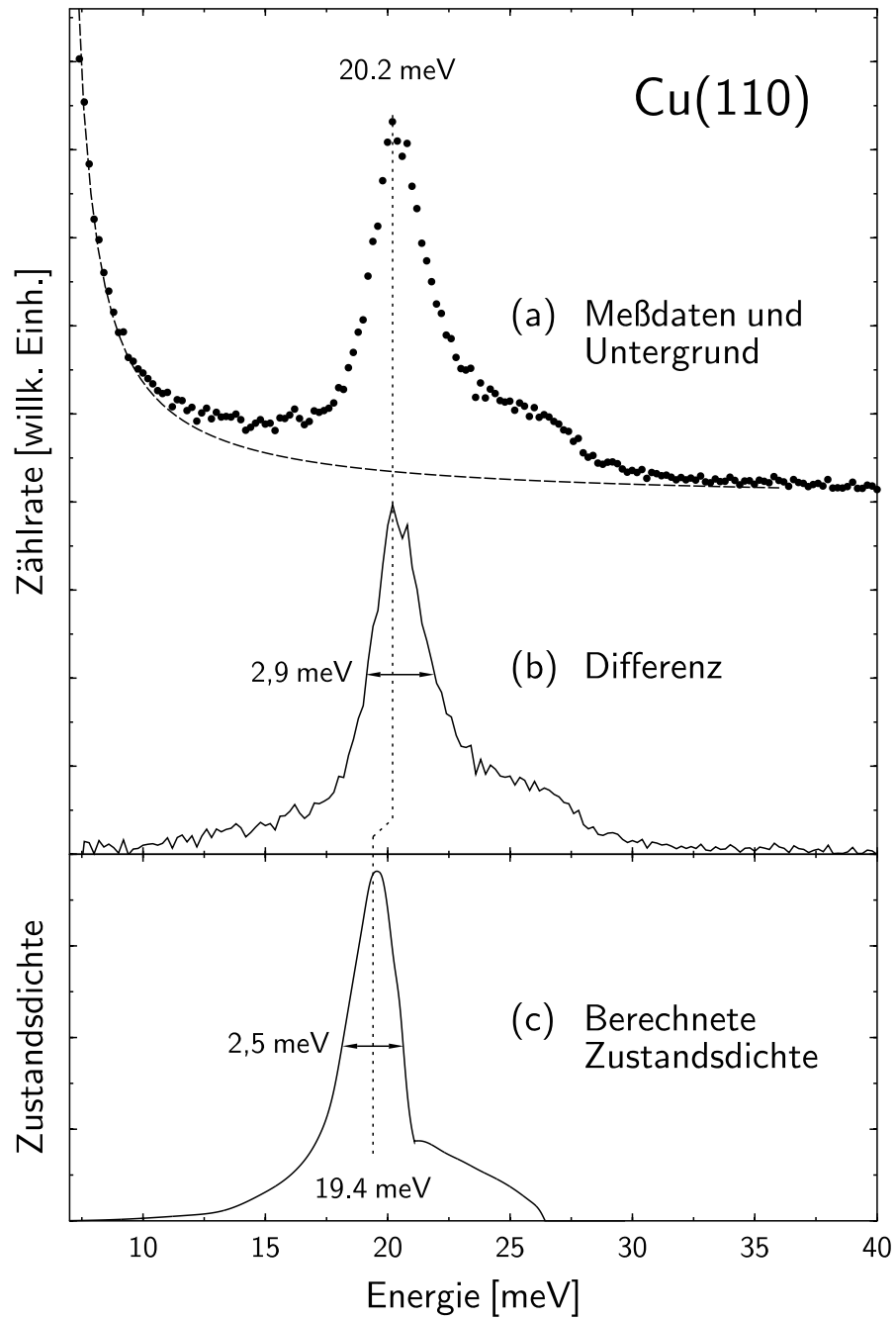


Abbildung 4.2.: Die Oberflächenresonanz der sauberen Cu(110)-Oberfläche bei 20 meV.
 (a) Die Meßdaten (Punkte) und der Untergrund (gestrichelt, s. Abschnitt 4.1.4).
 (b) Die Meßdaten nach Subtraktion des Untergrundes.
 (c) Die berechnete Zustandsdichte für die Oberflächenresonanz aus [6].

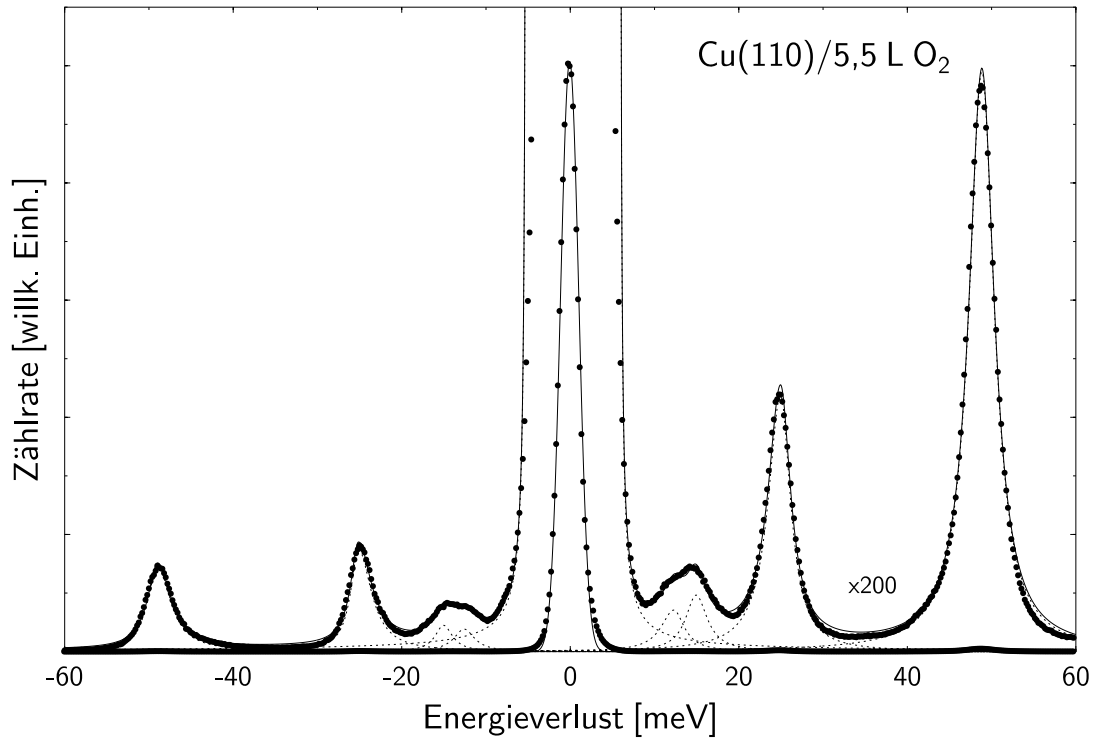


Abbildung 4.3.: HREEL-Spektrum der Cu(110)-Oberfläche nach einem Sauerstoffangebot von 5,5 Langmuir. Die Linie bei ± 49 meV wird durch die Anregung einer Streckschwingung der Sauerstoffatome hervorgerufen. Die anderen Linien entsprechen Schwingungszuständen der vollständig mit Cu-O-Ketten bedeckten Oberfläche.

4.1.2. Die vollständig mit Sauerstoff bedeckte Cu(110)-Oberfläche

Nach einem Sauerstoffangebot von 5 Langmuir (oder mehr) ist die Cu(110)-Oberfläche vollständig mit Cu-O-Ketten bzw. einer halben Monolage Sauerstoff bedeckt. Abbildung 4.3 zeigt das HREEL-Spektrum einer solchen Oberfläche. Die Zählrate betrug bei diesem Spektrum im Maximum der Linie der elastisch gestreuten Elektronen etwa 10^5 s^{-1} . Die Intensität der Gewinn- und Verlustlinien relativ zur Intensität der Linie der elastisch gestreuten Elektronen ist im Vergleich zum Spektrum der sauberen Oberfläche deutlich angestiegen. Die Vergrößerung in Abbildung 4.3 beträgt nur noch $\times 200$. Die Linien bei ± 49 meV werden im Einklang mit allen früheren Untersuchungen einer Streckschwingung der adsorbierten Sauerstoffatome zugeordnet. Diese Linie ist mit einer Halbwertsbreite von 3,7 meV deutlich schmaler als in früheren Messungen beobachtet [34]. Dies wird auf eine bessere Ordnung der rekonstruierten Oberfläche bei den vorliegenden Messungen zurückgeführt, da in früheren Messungen die Probe nach dem Sauerstoffangebot nicht mehr erwärmt worden war. Es ist deutlich zu sehen, wie

4. Ergebnisse und Diskussion

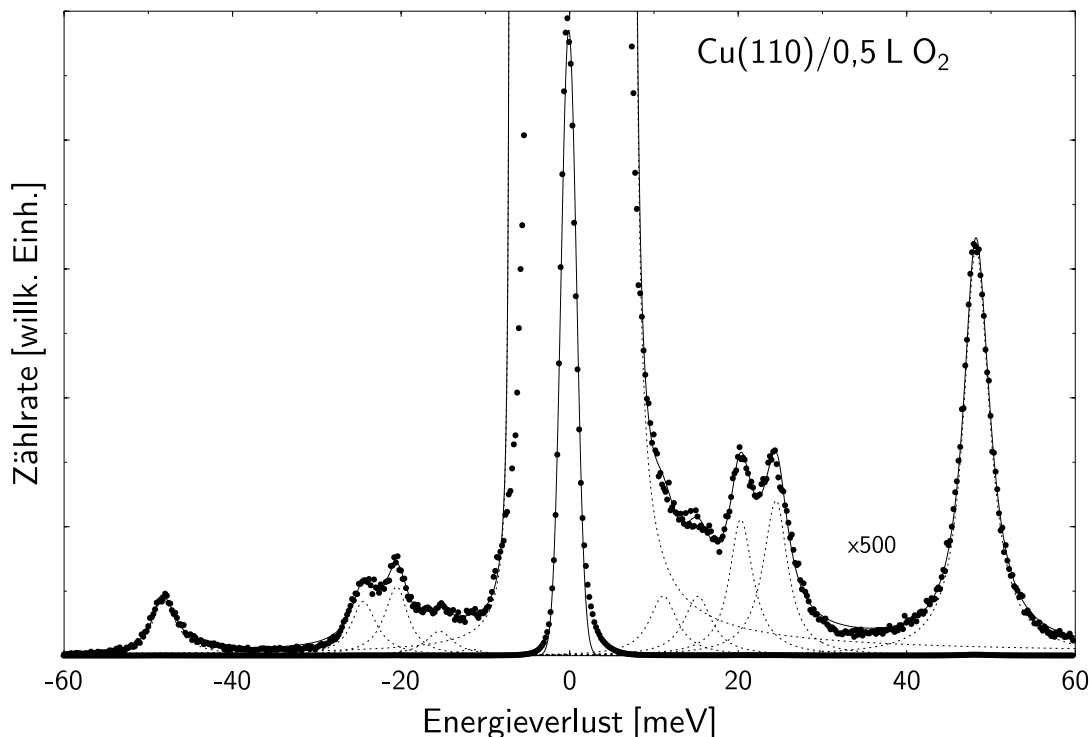


Abbildung 4.4.: HREEL-Spektrum der Oberfläche nach 0,5 Langmuir Sauerstoffangebot. Deutlich zu sehen sind zwei Linien bei ± 20 und ± 25 meV. Bei ± 48 meV befindet sich die vom adsorbierten Sauerstoff herrührende Linie.

mit zunehmender Energie das Intensitätsverhältnis von Verlust- zu Gewinnlinie steigt.

Ebenfalls übereinstimmend mit den bekannten Ergebnissen ist die Linie bei ± 25 meV. Sie wird der in [29] berechneten Oberflächenresonanz zugeordnet. Die beiden Linien bei 12 und 15 meV wurden bisher als eine breitere Linie bei 13 meV gemessen [8, 33, 7, 9].

4.1.3. Die teilweise mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche

Die Abbildungen 4.4 und 4.5 zeigen HREEL-Spektren der Cu(110)-Oberfläche nach Sauerstoffangeboten von 0,5 bzw. 1,6 Langmuir. Gut sichtbar ist die mit dem Sauerstoffangebot zunehmende Intensität der Linie bei 49 meV. Die Linie bei 20 meV, die auf der sauberen Oberfläche stark ausgeprägt war (Abbildung 4.1), nimmt mit zunehmender Bedeckung ab. Die auf der vollständig bedeckten Oberfläche bei 25 meV sichtbare Linie nimmt mit abnehmender Bedeckung ab. Deutlich zu erkennen ist, daß es sich auf der teilweise bedeckten Oberfläche um zwei Linien handelt. Die Linien bei 12 meV und 15 meV ändern sich nicht deut-

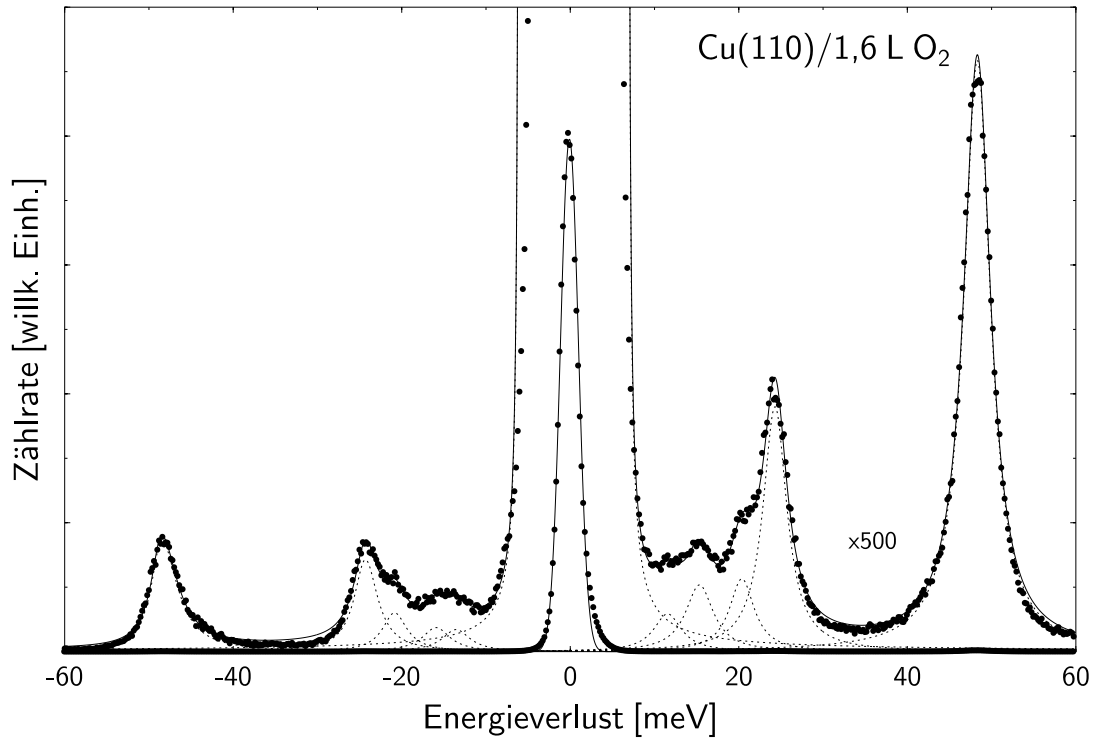


Abbildung 4.5.: Nach einem Angebot von 1,6 Langmuir ist die Linie bei 20 meV schwächer geworden, während die Linie bei 25 meV stärker ausgeprägt ist. Die Linie der Sauerstoffadsorbatschwingung wird intensiver.

lich, jedoch werden sie durch den allgemeinen Intensitätsanstieg der Gewinn- und Verlustlinien mit zunehmender Bedeckung immer besser von der Flanke der Linie der elastisch gestreuten Elektronen unterscheidbar.

Abbildung 4.6 gibt einen Überblick über eine Auswahl der nach verschiedenen Sauerstoffangeboten gemessenen HREEL-Spektren. Deutlich ist zu erkennen, wie nach größeren Sauerstoffangeboten – also bei größeren Bedeckungen – die Linie der Sauerstoffadsorbatschwingung bei 49 meV immer stärker wird.

Abbildung 4.7 zeigt den Ausschnitt zwischen 15 und 30 meV der Spektren. Wiederum sind von unten nach oben die Spektren nach zunehmendem Sauerstoffangebot sortiert dargestellt, wobei alle Spektren auf die Intensität der Linie der elastisch gestreuten Elektronen normiert sind. Deutlich ist zu erkennen, daß die Linie bei 20 meV mit zunehmendem Sauerstoffangebot (also auch zunehmender Bedeckung) schwächer wird, während die Linie bei 25 meV, die nach großen Sauerstoffangeboten stark ausgeprägt ist, zu kleineren Bedeckungen hin abnimmt. Die Linie bei 26 meV auf der sauberen Oberfläche ist hier im untersten Spektrum als Schulter zu sehen. Die eingezeichneten Linien sollen den Verlauf der Intensitätsmaxima bei verschiedenen Sauerstoffangeboten andeuten. Die genauen Werte der Energieverluste werden im folgenden Abschnitt ermittelt. Mit bloßem Auge

4. Ergebnisse und Diskussion

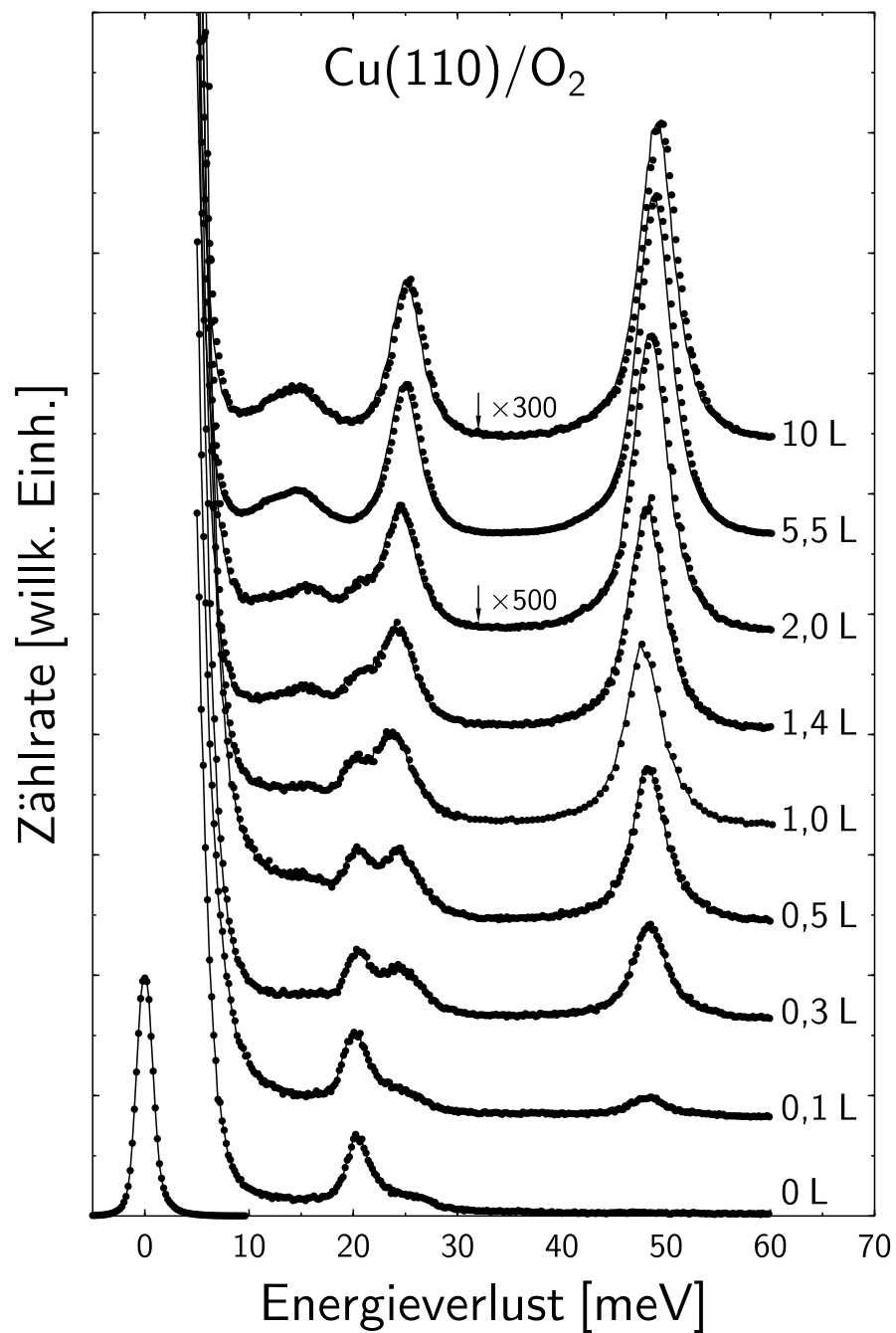


Abbildung 4.6.: Einige HREEL-Spektren im Überblick. Auf der rechten Seite ist das dem jeweiligen Spektrum zugrundeliegende Sauerstoffangebot in Langmuir verzeichnet. Alle Spektren sind auf die Intensität der jeweiligen Linie der elastisch gestreuten Elektronen bei 0 meV normiert.

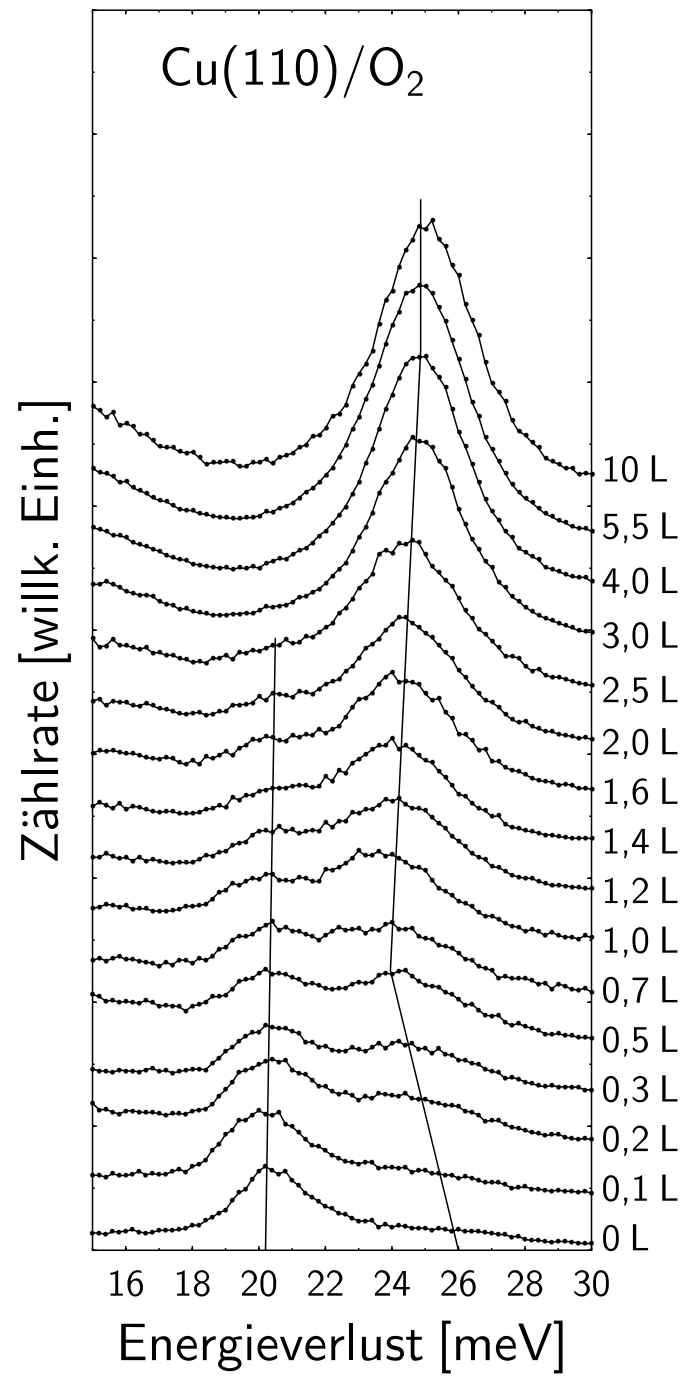


Abbildung 4.7.: Bereich der HREEL-Spektren zwischen 15 und 30 meV Verlustenergie. Rechts die den Spektren zugrunde liegenden Sauerstoffangebote. Die Linien sollen den Verlauf der Intensitätsmaxima der Energieverlustlinien bei 20 meV und 25 meV andeuten. Näheres in Abschnitt 4.1.8.

4. Ergebnisse und Diskussion

kann jedoch schon erkannt werden, daß die starke Linie bei 25 meV auf der vollständig bedeckten Oberfläche (10 L) bei niedrigeren Angeboten bis etwa 0,5 L bei kleineren Energien zu finden ist. Um hier genauere Aussagen machen zu können, wurden sie Spektren genauer analysiert.

4.1.4. Das Anpassen von Funktionen an die Spektren

Um die Spektren auszuwerten, d.h. um Ort, Breite und Intensität der Linien bestimmen zu können, ist es zweckmäßig, die einzelnen Spektren durch eine Summe von Funktionen, die die einzelnen Linien repräsentieren, darzustellen. Dazu wurde hier wie folgt vorgegangen: Zunächst wurde an die Linie der elastisch reflektierten Elektronen eine symmetrische GAUSS-Funktion angepaßt. Diese stimmt mit den Meßdaten gut überein bis auf den etwas zu schmalen „Fuß“. Doch für die Bestimmung von Energie, Fläche und Breite der Linie ist diese Abweichung vernachlässigbar. Die genauere Form der Flanken dieser Linie ist jedoch für die Auswertung der Linien, die mit ihr überlagert sind, wichtig. Die Flanken wurden durch Hyperbeläste approximiert. Die Verlust- und Gewinnlinien wurden durch asymmetrische LORENTZ-Funktionen angenähert, wobei asymmetrisch hier heißt, daß eine Linie aus zwei halben LORENTZ-Kurven gleicher Höhe und verschiedener Breite zusammengesetzt ist.

Unter der Annahme, daß die Elektronen, die einen Energieverlust bzw. -gewinn erfahren, vor oder nach der Wechselwirkung elastisch gestreut werden müssen und daß die Verbreiterung der daher rührenden GAUSS-förmigen Verteilung LORENTZ-förmig ist, sollte die Form der Verlust- und Gewinnlinien eine Faltung beider Funktionen sein. Da jedoch die intrinsische Linienbreite der nichtelastisch reflektierten Elektronen deutlich größer ist als die des elastischen Peaks, dominiert die LORENTZ-Funktion die Form der Linien. In den Abbildungen 4.1 bis 4.3 sind neben den Meßdaten (Punkte) die approximierte Funktion (durchgezogene Linie) und die Summanden (gestrichelte Linien) gezeigt. Da es bei dieser Vorgehensweise – wegen der Polstellen der Hyperbeln – keine stetige Funktion für das ganze Spektrum geben kann, ist die Linie der elastisch reflektierten Elektronen nur durch die angepaßte GAUSS-Funktion repräsentiert. Die Flanken interessieren nur da, wo sie die Intensität einer Linie beeinflussen. Deshalb ist es gerechtfertigt, die Polstellen der Hyperbeln recht nahe an die Linien heranrücken zu lassen, wenn dadurch die Anpassung im interessanten Bereich besser wird, auch, wenn dadurch im weiteren Verlauf der Flanke deutliche Abweichungen von den Meßwerten auftreten. Dieses ist z.B. in Abbildung 4.1 in der linken Flanke des elastischen Peaks gut zu erkennen. Die Linie bei ± 49 meV in Abbildung 4.3 zeigt exemplarisch, daß eine LORENTZ-Funktion eine gute Näherung darstellt.

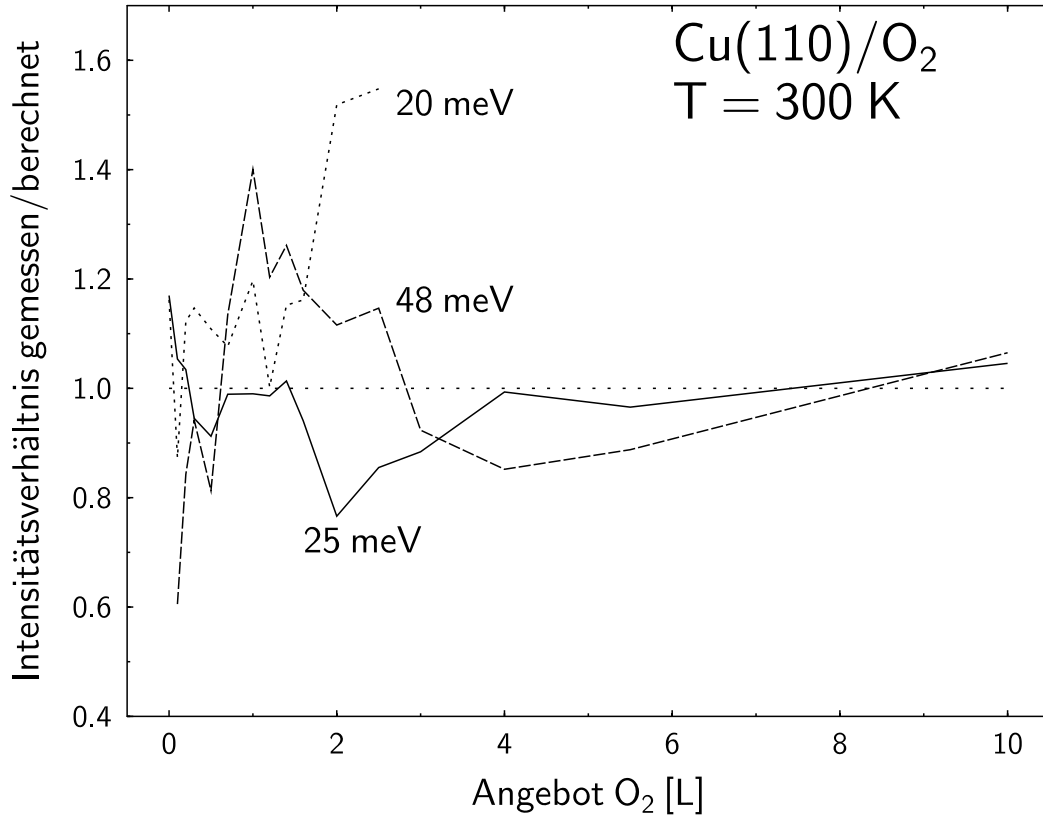


Abbildung 4.8.: Für die Linien bei 20, 25 und 48 meV ist der Quotient aus gemessenem und berechnetem Intensitätsverhältnis dargestellt (s. Gleichung 4.1). Auf der Abszisse sind die den verschiedenen Spektren zugrunde liegenden Sauerstoffangebote angegeben.

4.1.5. Das Intensitätsverhältnis

Für das Verhältnis der Intensitäten von Energieverlust- und -gewinnlinien war in Abschnitt 2.1.3 die Temperatur- und Energieabhängigkeit dargestellt worden (Gleichung 2.5). Im vorliegenden Fall kann dieser Zusammenhang benutzt werden, um die Konsistenz der Anpassungen – vor allem im Bereich der Flanken der Linie der elastisch gestreuten Elektronen – mit den theoretischen Intensitätsverhältnissen zu überprüfen. Die in Abschnitt 4.1.4 erläuterte Auswertung liefert Daten über die Energie, die Breite und Intensität¹ jeder Linie. Die Temperatur der Probe während der Messungen ist bekannt. Es kann also zu jeder Energie das zugehörige Intensitätsverhältnis berechnet werden.

Der Quotient q aus gemessenem und berechnetem Intensitätsverhältnis der

¹Mit *Intensität* ist im Folgenden immer die Fläche unter der einer Linie entsprechenden LORENTZ-Funktion gemeint.

4. Ergebnisse und Diskussion

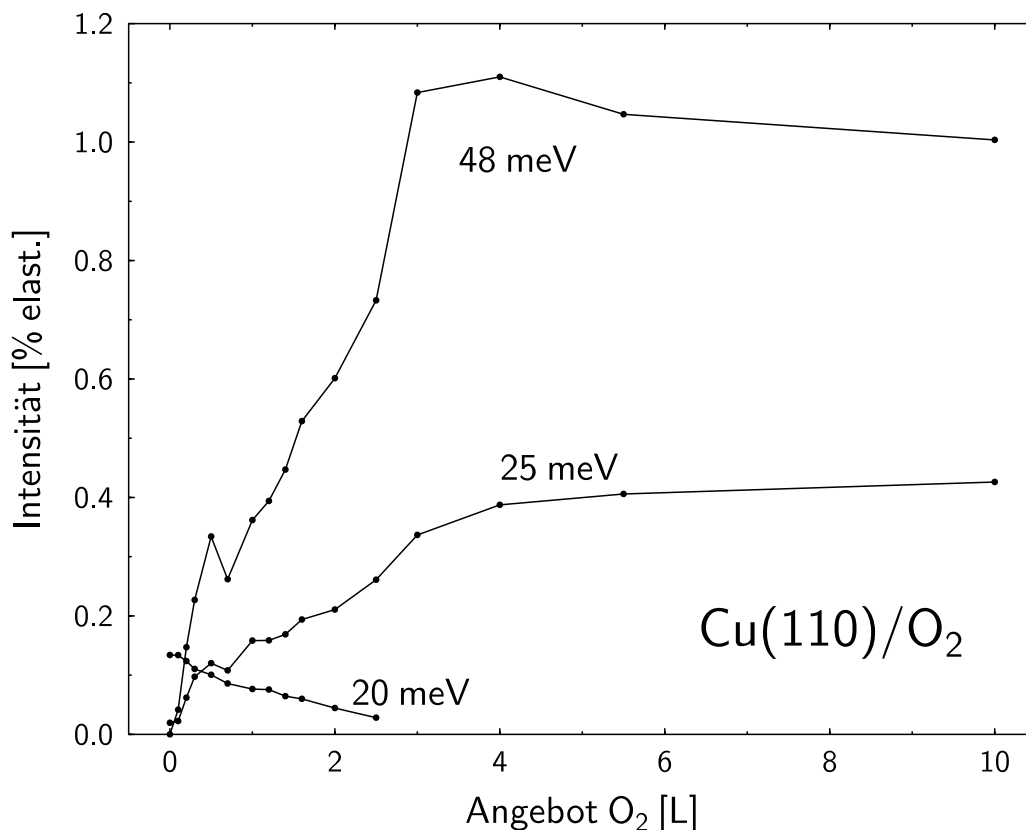


Abbildung 4.9.: Die Intensitäten der Linien bei 20, 25 und 48 meV in Prozent der Intensität der Linie der elastisch gestreuten Elektronen. Auf der Abszisse ist das den einzelnen Messungen zugrunde liegende Sauerstoffangebot aufgetragen.

Linie einer Energie $\hbar\omega$ ist nach Gleichung 2.5

$$q = \left(\frac{I_{\text{gew}}}{I_{\text{verl}}} \right) \cdot e^{\hbar\omega/kT}, \quad (4.1)$$

wobei hier I_{gew} und I_{verl} die gemessenen Intensitäten von Gewinn- bzw. Verlustlinien bezeichnen. In Abbildung 4.8 ist dieser Quotient für die Linien bei 20, 25 und 48 meV dargestellt. Auf der Abszisse sind die der jeweiligen Messung zugrunde liegenden Sauerstoffangebote aufgetragen. Ist der Quotient q also größer als eins, ist die relative Intensität der Energiegewinnlinie im gemessenen Spektrum größer als berechnet.

Der Vergleich von Abbildung 4.8 mit den Spektren zeigt, daß größere Abweichungen zwischen berechnetem und gemessenem Intensitätsverhältnis dann auftreten, wenn die Intensitäten der jeweiligen Linien gering sind. Die Abweichungen sind mit den geschätzten Fehlern für die Intensität verträglich. Eine Ausnahme hiervon ist die deutliche Abweichung der 48 meV-Linien nach einem

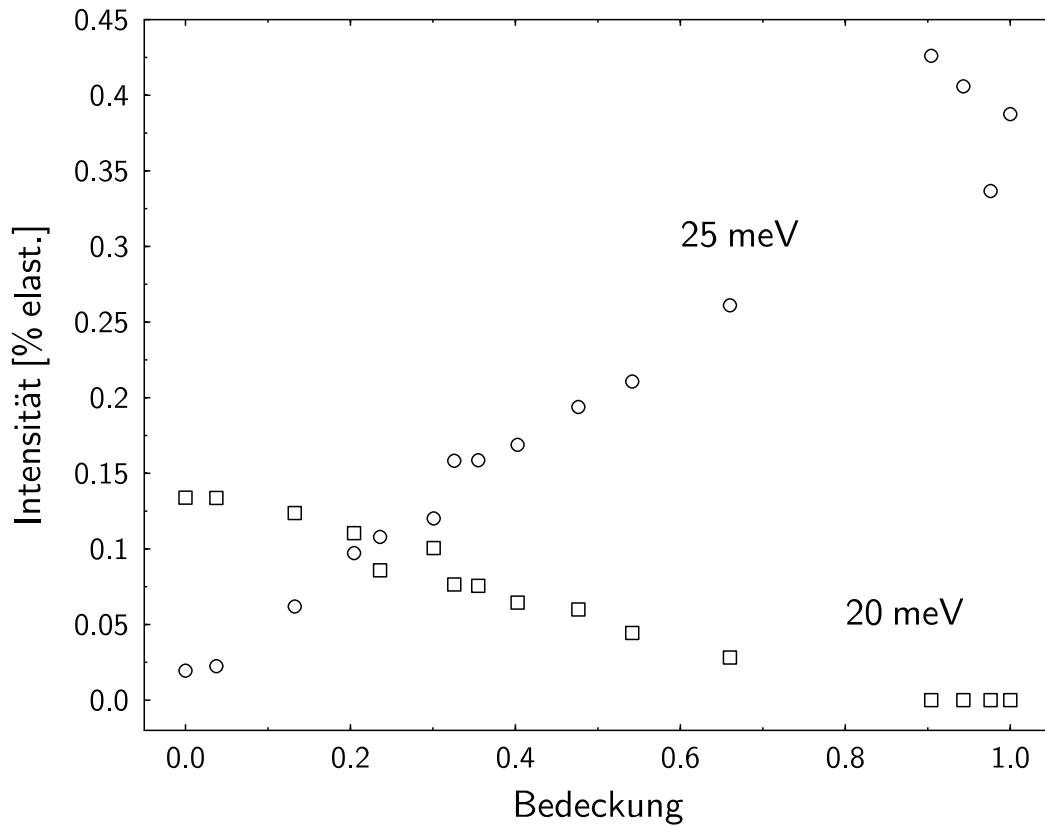


Abbildung 4.10.: Die Intensitäten der Linien bei 20 meV (□) bzw. 25 meV (○) als Funktion der Bedeckung. Die Bedeckung der Probe wurde aus der Intensität der Linie der Sauerstoffstrettschwingung bei 48 meV gewonnen.

Sauerstoffangebot von 1 Langmuir.

4.1.6. Intensitäten und Bedeckung

In Abbildung 4.9 ist die Intensität der Linien für die einzelnen Messungen aufgetragen. Die Intensitäten sind angegeben in Prozent der Intensität der Linie der elastisch gestreuten Elektronen. Deutlich zu sehen ist die Zunahme der Intensitäten der Linien bei 25 und bei 48 meV. Diese beiden Linien verlaufen nahezu proportional zueinander. Beide weisen auch eine Abweichung vom monotonen Anstieg bei 0,7 Langmuir auf. Dieses weist auf folgende Problematik hin: Der Zusammenhang zwischen Sauerstoffangebot und Bedeckung der Probe mit Sauerstoff ist nur schwer quantitativ anzugeben. Das hat mehrere Gründe: Zunächst ist bei kleinen Angeboten die Genauigkeit der Angebotsangabe nur gering, da bei geringem Druck (d.h. nicht sehr viel mehr als der Basisdruck des Systems) für kurze Zeit Sauerstoff angeboten wird. Das tatsächliche Angebot ist der Druck

4. Ergebnisse und Diskussion

$p(t)$ des Gases integriert über die Zeit t des Angebots und kann von den Angaben besonders bei kleinen Angeboten abweichen. Weiterhin verändert sich mit der Zeit der Haftkoeffizient der Rezipientenwände. Ist schon mehrfach mit Sauerstoff präpariert worden, sind die Wände gesättigt und weniger Sauerstoff adsorbiert am Rezipienten. Die Bedeckung der Probe nach vermeintlich gleichem Sauerstoffangebot wird also höher sein. Auch der Einfluß von Ort und Stellung der Probe zum Einlaßventil ist unbekannt. Doch selbst wenn alle diese Größen genügend genau ermittelt werden könnten, wäre der Zusammenhang zwischen Angebot und Bedeckung nur für die benutzte Apparatur brauchbar.

Aus dieser Problematik folgt das Bestreben, die Bedeckung der Probe mit Sauerstoff auf andere Weise ermitteln zu können. Geeignete Methoden sind unter anderen

- Rastertunnelmikroskopie [1, 14], hier sind die genauesten Aussagen möglich;
- XPS-Messungen;
- Messung der Austrittsarbeit. Diese erhöht sich mit zunehmender Bedeckung der Probe mit Sauerstoff [28];
- Messung der Periodizität der Streifen mit LEED bzw. SPALEED oder Atomstreuung unter Verwendung des Zusammenhangs von Periodizität und Bedeckung [1, 31];
- Messung der Intensität der Sauerstoffadsorbatschwingung mit HREELS [34].

Die letzte Möglichkeit ist aus den vorhandenen Spektren direkt zugänglich. Die Messung der Austrittsarbeit durch Photoelektronenspektroskopie ist auch möglich und wurde zum Vergleich durchgeführt, s. dazu Abschnitt 4.2.

In [34] wird Proportionalität zwischen Bedeckung der Probe mit Sauerstoff und der Intensität der durch die Sauerstoffstreckschwingung hervorgerufenen Verlustlinie bei 48 meV gezeigt. Dem folgend wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit die maximale Intensität der 48 meV-Linie mit der vollständigen Bedeckung der Probe mit Cu-O-Ketten gleichgesetzt. Es kann so jeder Messung eine Bedeckung zugeordnet werden. Aus der Streuung der Intensität der 48 meV-Linie nach Sauerstoffangeboten von über 4 Langmuir, die alle einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche entsprechen sollten, kann ein Fehler für diese Bedeckungsbestimmung von mindestens 15% abgeleitet werden.

Abbildung 4.10 zeigt die Intensitäten der Linien bei 20 und bei 25 meV als Funktion der so berechneten Bedeckung, wobei hier und im folgenden die vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Cu-O-Ketten mit 1 bezeichnet wird. Wie schon in Abbildung 4.9 zu erkennen, steigt die Intensität der 25 meV-Linie an, während die 20 meV-Linie mit zunehmender Bedeckung schwächer wird.

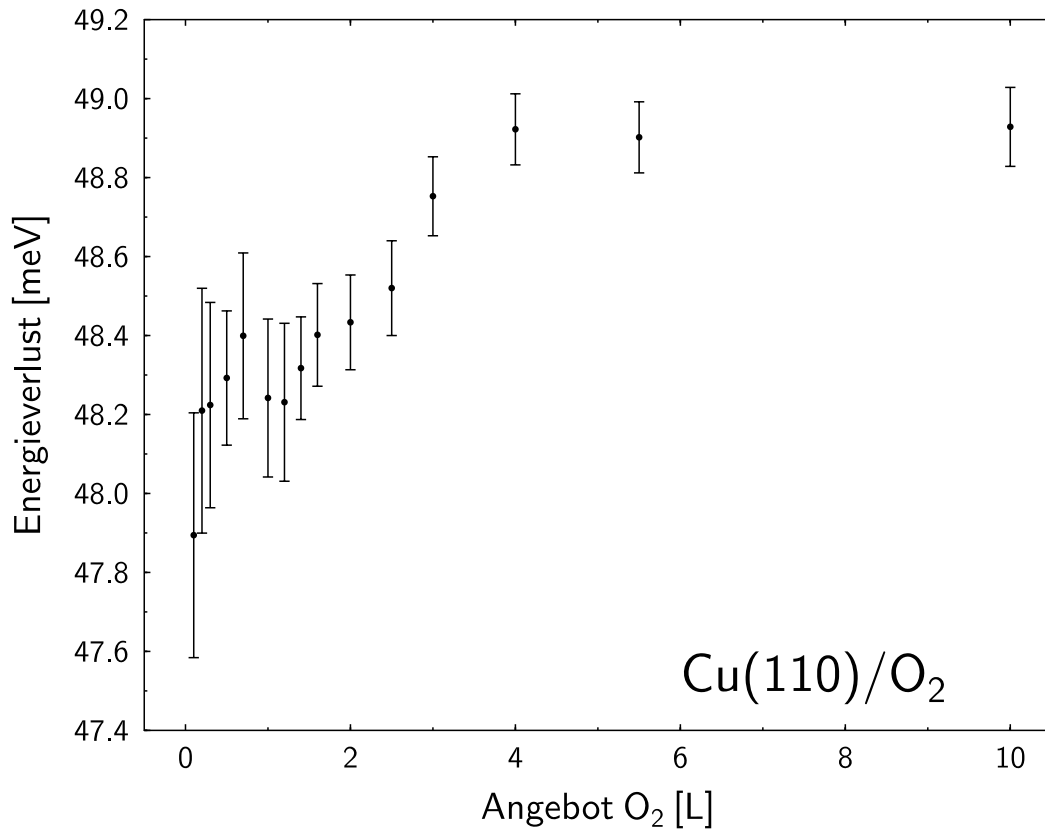


Abbildung 4.11.: Die Energie der Sauerstoffadsorbatschwingung nach verschiedenen Sauerstoffangeboten. Nach Angeboten von mehr als 4 Langmuir ist die Probe vollständig mit Cu-O-Ketten bedeckt.

4.1.7. Die Energie der Adsorbatschwingung

Wertet man die Energie der 48 meV-Linie aus, gelangt man zu dem in Abbildung 4.11 gezeigten Verhalten: Mit zunehmendem Sauerstoffangebot steigt die Energie der Sauerstoffadsorbatschwingung von etwa 47,8 meV auf 48,9 meV an. In Abbildung 4.12 ist der gleiche Sachverhalt als Funktion der Bedeckung dargestellt. Hier wird deutlich, daß der Anstieg der Energie nahezu linear mit der Bedeckung verläuft. Diese Linie war schon in [34] untersucht worden, wobei eine nahezu lineare Verschiebung der Energie der Sauerstoffstretschwingung von 47,2 meV zu 48,9 meV beobachtet wurde. Der Wert an der vollbedeckten Oberfläche ist mit dem hier bestimmten identisch; an der gering bedeckten Oberfläche jedoch ist eine deutlich Abweichung vorhanden. Diese wird vor allem darauf zurückgeführt, daß in [34] die Probe nach der Präparation mit Sauerstoff nicht mehr erwärmt wurde. Diese Interpretation wird durch die in Abbildung 4.1 schwach sichtbare Linie der Sauerstoffadsorbatschwingung unterstützt: Die Energie dieser durch Kontamination der Probe mit Sauerstoff bei Raumtemperatur entstandenen Linie liegt bei

4. Ergebnisse und Diskussion

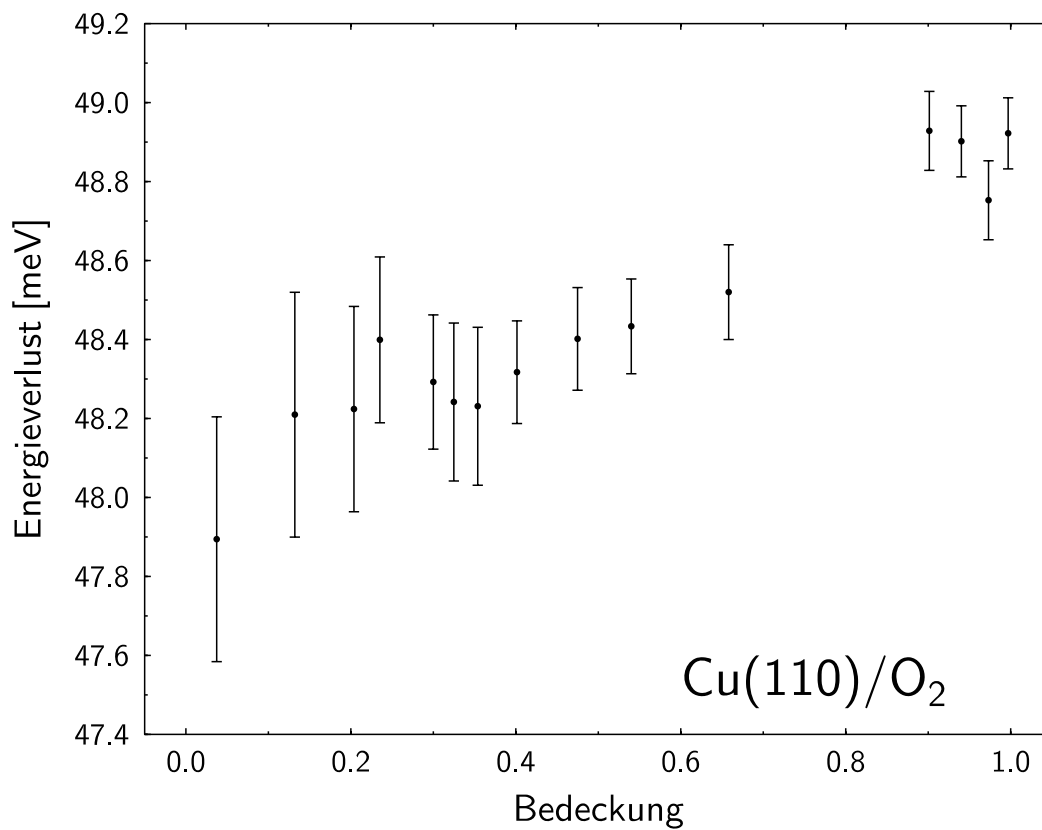


Abbildung 4.12.: Die Energie der Sauerstoffadsorbatschwingung als Funktion der Bedeckung. Die Energie steigt um etwa 1 meV an. Die Bedeckung ist als proportional zur Intensität dieser Linie angenommen.

47,0 meV. Dadurch sind die Streifen aus Cu-O-Ketten nicht so gut ausgeprägt wie nach einer Erwärmung, und es sind mehr Sauerstoffatome in Ketten vorhanden, die nicht an Streifen angelagert sind. Es befinden sich dann mehr Sauerstoffatome in Randlagen. Wenn diese Position mit einer niedrigeren Schwingungsenergie verbunden ist, wird die Überlagerung der Schwingungen an den verschiedenen Positionen zu einer breiteren Linie bei niedrigerer Energie führen. Diese Überlegung paßt zu der beobachteten Linienbreite an der nicht erhitzten Probe: Die Halbwertsbreite von 6,2 meV bei einer Auflösung von 3,9 meV in [34] entspricht einer intrinsischen Linienbreite von etwa 4,8 meV und ist damit deutlich größer als die hier beobachtete Linienbreite von 3,5 bis 4 meV bei einer Auflösung von 2,2 bis 2,5 meV, was einer intrinsischen Linienbreite von etwa 3,1 meV entspricht. Diese Abhängigkeit der Linienbreite von der Präparationstemperatur ist auch aus der Literatur bekannt [39, 9].

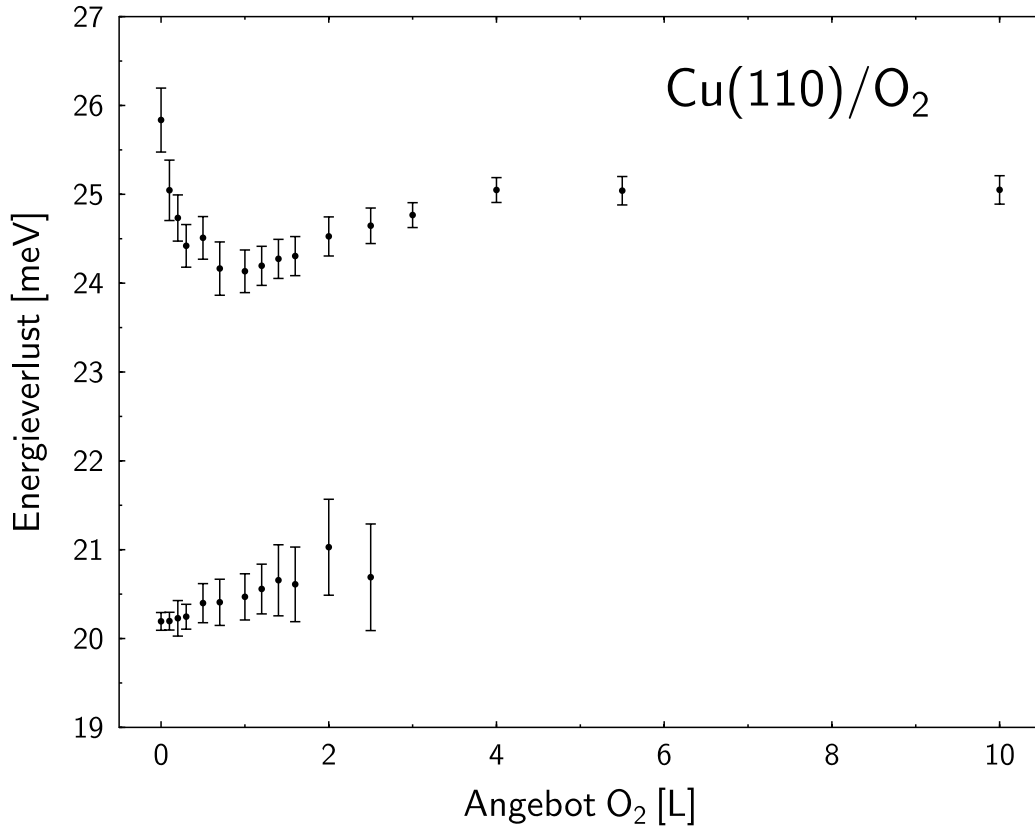


Abbildung 4.13.: Die Energien der Linien bei 20 meV und bei 25 meV. Beide Linien ändern ihre Energie nach verschiedenen Sauerstoffangeboten. Auf der sauberen Oberfläche (links) ist die Linie bei 26 meV als Schulter der Linie bei 20 meV zu sehen (vgl. Abbildung 4.2).

4.1.8. Die Energie der Oberflächenschwingungen

In Abbildung 4.13 ist die Energie der Linien bei 20 meV bzw. 25 meV nach verschiedenen Sauerstoffangeboten dargestellt. Die Linie bei 20 meV zeigt eine Tendenz zu größerer Energie bei zunehmendem Sauerstoffangebot, wobei mit abnehmender Intensität (s. Abbildung 4.9) die Fehlerbalken größer werden. Nach Sauerstoffangeboten über 2,3 Langmuir ist eine Auswertung dieser Linie nicht mehr sinnvoll. Die Linie um 25 meV ist in Spektren der sauberen Probe als Schulter der 20 meV-Linie bei 25,8 meV zu finden (s. Abbildung 4.1). Nach größeren Angeboten sinkt ihre Energie, bis sie nach etwa 0,7 Langmuir bei 24 meV ein Minimum erreicht. Nach noch größeren Angeboten steigt die Energie wieder bis 25 meV an der vollständig bedeckten Probe an. Abbildung 4.15 zeigt die gleichen Linien als Funktion der Bedeckung. Die Tendenzen in der Änderung der Energie der Linie bei 25 meV sind durch die gestrichelten Linien a und b angedeutet. Ebenfalls angegeben ist die Breite der Bereiche sauberen Kupfers und die der Streifen aus

4. Ergebnisse und Diskussion

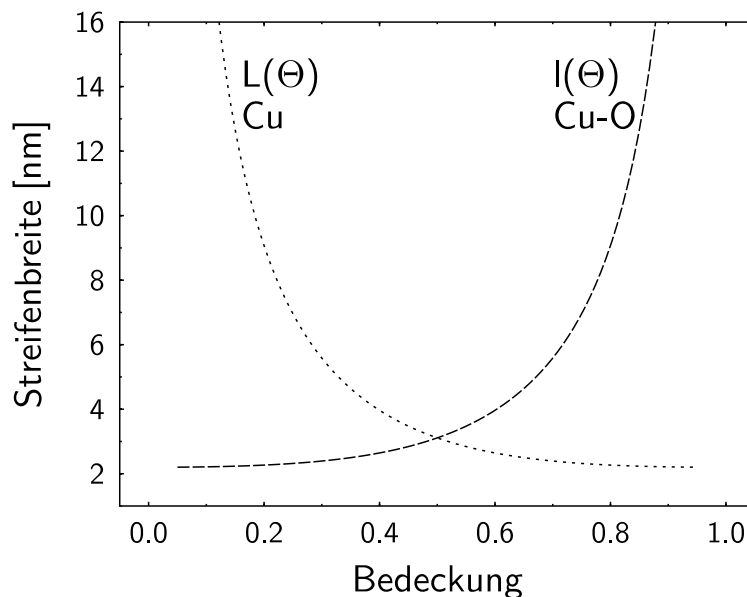


Abbildung 4.14.: Breite der Streifen aus Cu-O-Ketten ($l(\Theta)$) und Breite der Bereiche sauberen Kupfers ($L(\Theta)$) als Funktion der Bedeckung nach Gleichung 2.7. Die Summe $L + l$ gibt die Periodizität $D(\Theta)$ an, vgl. Abbildung 2.12.

Cu-O-Ketten, deren Abhängigkeit von der Bedeckung der Oberfläche nach Gleichung 2.7 in Abbildung 4.14 dargestellt ist. Zur Deutung der in Abbildung 4.15 dargestellten Sachverhalte sollen die folgenden Überlegungen dienen.

In Abschnitt 2.2 wurde auf die unterschiedliche Relaxation der sauberen und der bedeckten Oberfläche hingewiesen. Es ist von der Adsorption von Wasserstoff an der Cu(110)-Oberfläche bekannt, daß die Relaxation durch die adsorbierten Wasserstoffatome kompensiert wird und die Geometrie der Oberflächenlage des Kristalls sich wieder der im Inneren annähert [19]. Ein ähnliches Verhalten bei der Adsorption von Sauerstoff ist zu erwarten, wenn bei Bedeckungen unterhalb einer halben Monolage Sauerstoff sich Relaxationen einstellen, die zwischen den Werten für die saubere und die vollständig bedeckte Oberfläche liegen. Weiterhin ist bekannt, daß die Anharmonizität der bedeckten Oberfläche sich den Werten für das Kristallinnere annähert, während sie an der sauberen Oberfläche 4-5fach größer ist. Das beobachtete Verhalten der Linie bei 20 meV kann so gedeutet werden: Mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche ändern sich Geometrie, Kräfte- und Massenverhältnisse an der Oberfläche. Gleichzeitig steigt die Energie der Oberflächenresonanz und nähert sich dabei dem Rand der „Pseudobandlücke“, in der sie existiert. Wenn die Energie in Bereichen hoher Zustandsdichte des Volumenphonons liegt, kann die Schwingung sich ins Innere des Kristalls fortsetzen und tritt nicht mehr als Oberflächenresonanz in Erscheinung. Die in Abbildung 4.2 dargestellte „Schulter“ der Linie bei 20 meV ist durch eine Linie bei 26 meV

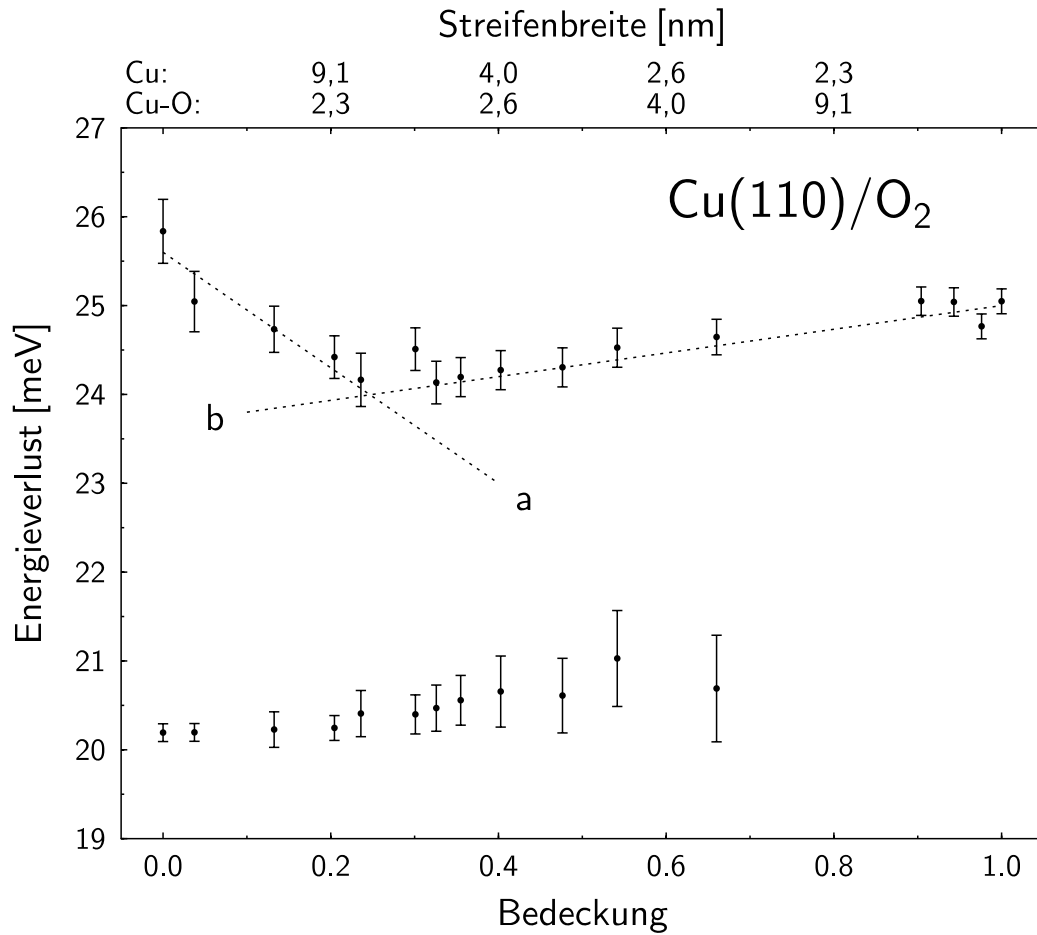


Abbildung 4.15.: Die Energien der Oberflächenschwingungen als Funktion der Bedeckung. Die gestrichelten Linien a und b sollen die Veränderung der Energie der Linie bei 25 meV verdeutlichen. Oben ist die Breite der sauberen Bereiche der Oberfläche und der Streifen aus Cu-O-Ketten angegeben (vgl. Abbildung 4.14).

4. Ergebnisse und Diskussion

angepaßt worden. Die Energie dieser Linie ist durch Linie a angedeutet. Hier ist ein Sinken der Energie mit ansteigender Bedeckung der Oberfläche zu sehen.

Ganz ähnliche Argumente wie für die Linie bei 20 meV bei steigender Bedeckung können für die Linie bei 25 meV bei sinkender Bedeckung geltend gemacht werden. Eine Oberflächenresonanz, die auf der vollständig bedeckten Oberfläche bei 25,0 meV existiert [29], verringert mit abnehmender Breite der Domänen ihre Energie, wie in Abbildung 4.15 durch Linie b angedeutet ist. Gleichzeitig sinkt die Intensität der zugehörigen Linie im HREEL-Spektrum (Abbildung 4.10).

Aus dem Gesagten wird geschlossen, daß es sich an der sauberen und an der vollständig bedeckten Oberfläche um verschiedene Schwingungszustände handelt, die bei geringerer Bedeckung nicht ineinander übergehen, sondern jeweils auf bzw. zwischen den Streifen existieren. Demnach ist die an der sauberen Oberfläche beobachtete Linie bei 26 meV der bekannten Oberflächenresonanz mit dem Maximum der Zustandsdichte bei 20 meV zuzuordnen, während die Linie bei 25 meV auf der vollständig bedeckten Oberfläche einer dort vorhandenen Oberflächenresonanz zugeordnet wird. Bei geringeren Bedeckungen überlagern sich beide Linien.

In Abbildung 4.15 ist zusätzlich zur Bedeckung die Breite der Bereiche der sauberen Oberfläche und die Breite der Streifen aus Cu-O-Ketten angegeben, wie sie Abbildung 4.14 entnommen werden können. Es zeigt sich, daß bei einer Breite der jeweiligen Streifen von etwa 2,5 nm die dort existierende Oberflächenresonanz verschwindet.

4.1.9. Linienbreiten

In Abbildung 4.16 sind die Halbwertsbreiten der diskutierten Linien dargestellt. Die Linie der elastisch gestreuten Elektronen weist Halbwertsbreiten von 1,9 meV auf der sauberen Oberfläche bis 2,5 meV auf der vollständig bedeckten Oberfläche auf. Die für die Auflösung relevanten Werte des Spektrometers (Pass-Energien in Monochromator und Analysator) wurden für alle Spektren festgehalten. Die Schwankungen in der Linienbreite sind durch Abhängigkeiten von der Justierung des Spektrometers, die trotz des vorher gesagten vorhanden sind, und durch Linienverbreiterung an der Oberfläche zu erklären. Welche Effekte hier dominieren, ist nicht bekannt.

Die Halbwertsbreiten der Linien bei 20, 25 und 48 meV zeigen im wesentlichen, d.h. da, wo sie eine nennenswerte Intensität haben, ein ähnliches Verhalten wie das der Linie der elastisch gestreuten Elektronen. Die intrinsische Breite dieser Linien verändert sich also nicht wesentlich bei veränderter Präparierung. Hieraus kann man schließen, daß die Bereiche, auf denen ein Schwingungszustand existiert, keine wesentlichen Inhomogenitäten aufweisen. So ist z.B. die Oberflächenresonanz bei 25 meV auf der bedeckten Oberfläche nach einem Sauerstoffangebot von 2 Langmuir deutlich zu niedrigerer Energie verschoben (Abbildung

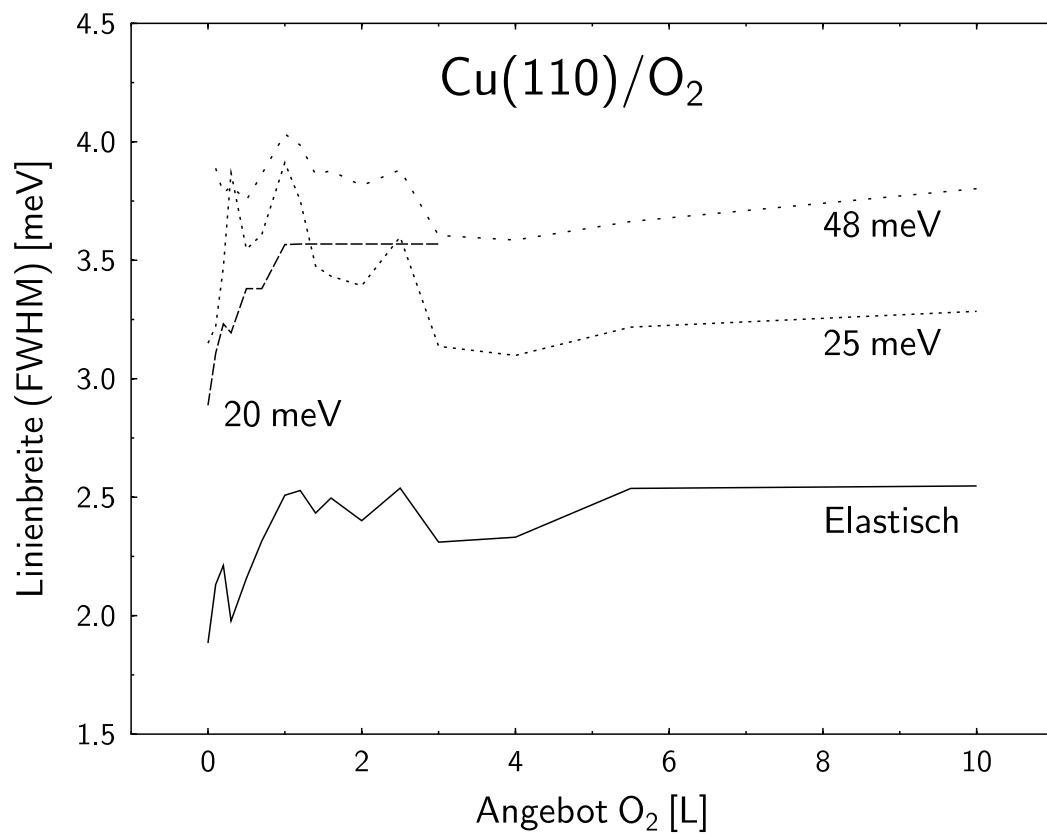


Abbildung 4.16.: Die Halbwertsbreiten der ausgewerteten Linien. Die Breite der Linie der elastisch gestreuten Elektronen schwankt zwischen 1,9 meV und 2,5 meV. Um einen ähnlichen Betrag variiert auch die Breite der anderen Linien.

4. Ergebnisse und Diskussion

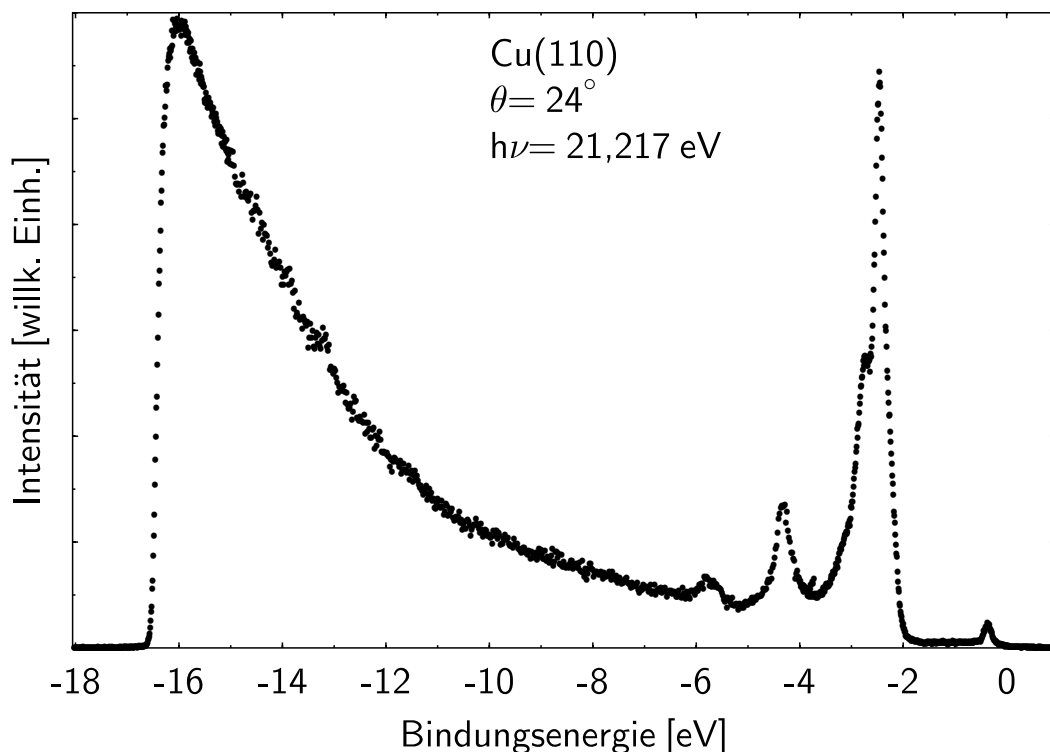


Abbildung 4.17.: UPS-Spektrum des sauberen Cu(110) am $\bar{Y}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone. Gemessen wurde mit der He(I)-Linie bei Raumtemperatur; die Probe war auf ein Potential von $U_{Pr} = -9,866$ V gelegt, um den Sekundärelektroneneinsatz abbilden zu können. Deutlich zu sehen ist der Oberflächenzustand nahe der FERMİ-Energie.

4.13), die Linienbreite jedoch nicht signifikant größer geworden. Dieses wäre jedoch zu erwarten, wenn in den einzelnen Streifen lokal verschiedene Energien vorhanden wären, beispielsweise in der Mitte der Streifen eine höhere Energie als in der Nähe ihrer Ränder.

4.2. UPS-Messungen

Die folgenden Photoelektronenspektren wurden mit einer Photonenenergie $\hbar\omega = 21,22$ eV (HeI) aufgenommen. Der Emissionswinkel war 24° zur Probennormalen in der Γ KLUX-Ebene, das entspricht dem $\bar{Y}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone. Die Einstellungen des Spektrometers sind in Abschnitt 2.3 angegeben. Photoemissionsspektren von Cu(110) und Cu(110)(2×1)O sind ausführlich beschrieben worden [17, dort weitere Literaturangaben], so daß, da hier nur die Austrittsarbeit gemessen werden soll, auf die Details der elektronischen Struktur nicht eingegangen wird.

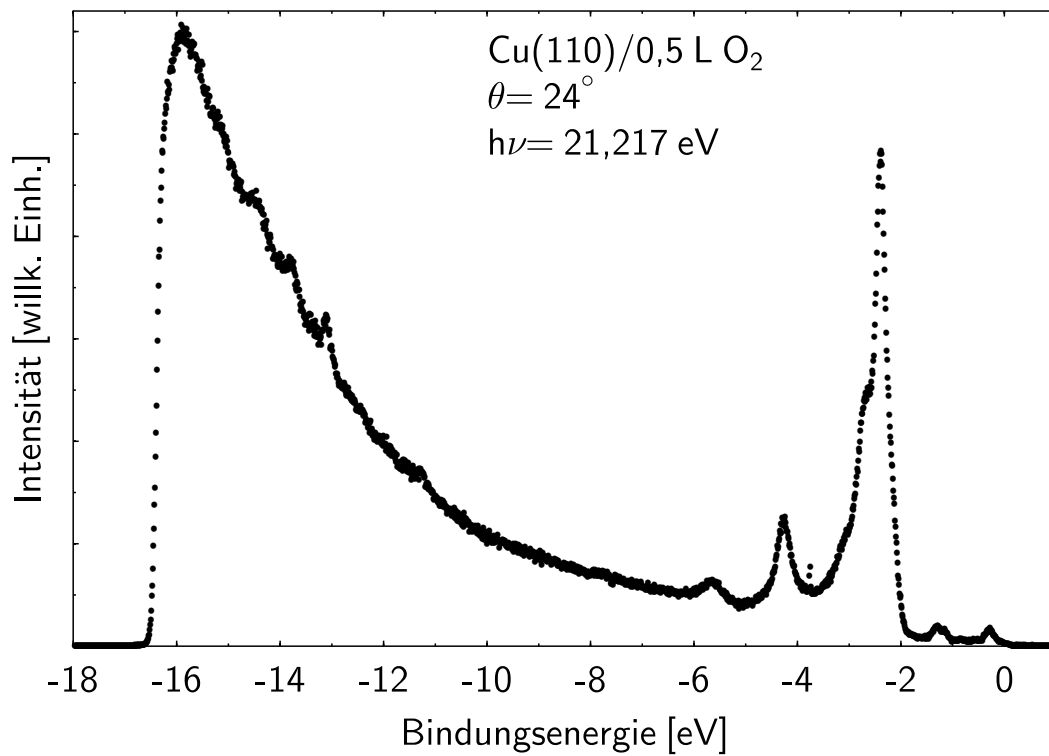


Abbildung 4.18.: Photoelektronenspektrum der Cu(110)-Oberfläche nach Sauerstoffangebot von 0,5 Langmuir. Der Oberflächenzustand ist im Vergleich zur sauberen Oberfläche etwas schwächer geworden. Ein antibindender Sauerstoffzustand ist bei $-1,5 \text{ eV}$ Bindungsenergie zu sehen. Deutlich sind Strukturen im Bereich der Sekundärelektronen zu erkennen.

4. Ergebnisse und Diskussion

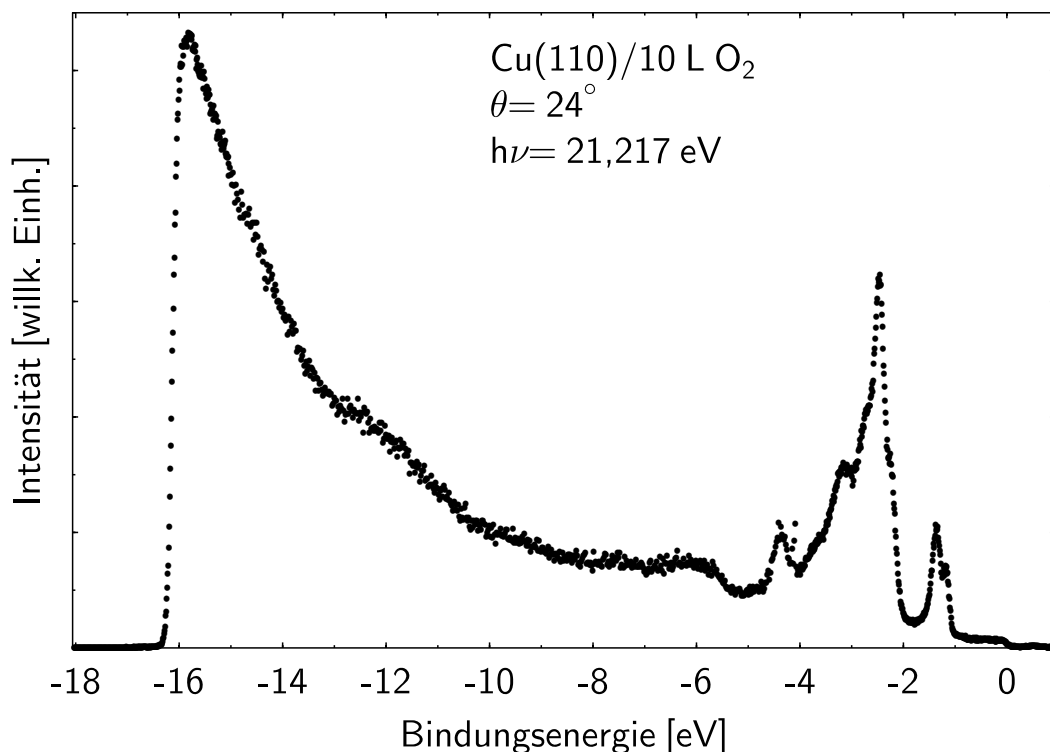


Abbildung 4.19.: Photoelektronenspektrum nach 10 Langmuir Sauerstoffangebot. Deutlich ist die Abnahme der vom Kupfer herrührenden Linien und die Zunahme der sauerstoffinduzierten Linien zu erkennen. Der Oberflächenzustand ist nicht mehr zu sehen.

Abbildung 4.17 zeigt ein vollständiges Photoelektronenspektrum der sauberen (110)-Oberfläche des Kupfers am $\bar{Y}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone. Um den Sekundärelektroneneinsatz messen zu können, wurde die Probe auf ein Potential $U_{Pr} = -9,866$ V gelegt. Das FERMI-Niveau befindet sich bei 0 eV Bindungsenergie. Bei etwa $-0,4$ eV ist ein Oberflächenzustand der sauberen Cu(110)-Oberfläche zu erkennen. Zwischen -2 eV und -3 eV Bindungsenergie sind Linien von Elektronen aus den d-Bändern des Kupfers zu sehen. Bei zunehmender Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff in $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion verändert sich das Spektrum, wie die Abbildungen 4.18 und 4.19 zeigen: Der Oberflächenzustand verschwindet, zugleich treten vom Sauerstoff induzierte Linien bei $-1,5$ eV, -2 eV und (nur schwach zu erkennen) zwischen -6 eV und -8 eV auf. Das nach einem Sauerstoffangebot von 0,5 Langmuir aufgenommene Spektrum (Abbildung 4.18) weist Strukturen im Bereich der Sekundärelektronen (zwischen -12 eV und -15 eV) auf, die mit wechselnder Ausgeprägtheit bei allen Bedeckungen und Emissionswinkeln gesehen werden konnten. Die Herkunft dieser Linien ist unklar; weitere Spektren dazu werden im Anhang A vorgestellt.

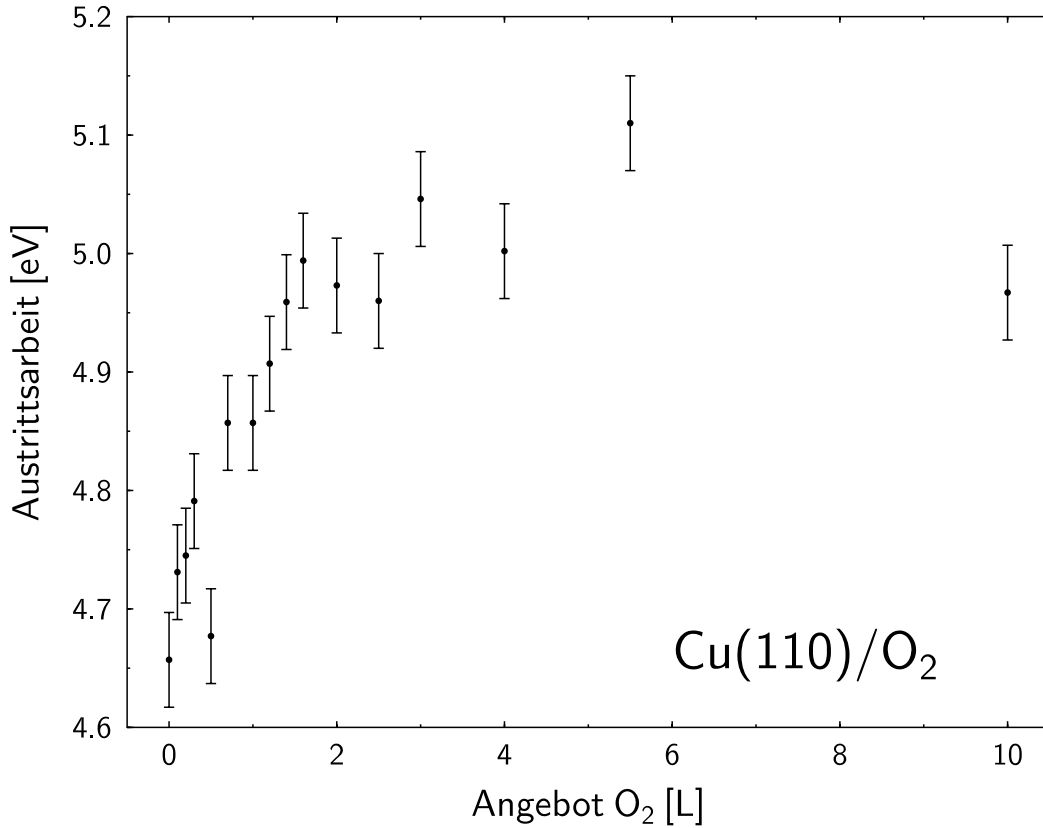


Abbildung 4.20.: Die durch UPS-Messungen bestimmte Austrittsarbeit an der Cu(110)-Oberfläche nach verschiedenen Sauerstoffangeboten. Der Anstieg um 0,4 eV ist mit früheren Messungen verträglich. Nach [28] ist die Austrittsarbeit etwa proportional zur Bedeckung

4.2.1. Bestimmung der Austrittsarbeit

Die Austrittsarbeit ϕ kann durch Photoelektronenspektroskopie gemessen werden, indem man die FERMI-Energie und die Sekundärelektroneneinsatzenergie bestimmt. Der Einsatz der Sekundärelektronen (in Abbildung 4.17 an der linken Seite des Spektrums) wird durch die Elektronen verursacht, deren kinetische Energie gerade eben ausreicht, die Austrittsarbeit zu überwinden. Elektronen solcher Energie entstehen im wesentlichen aus Photoelektronen, die durch mehrmalige Streuung fast ihre gesamte Energie verloren haben. Um diese Elektronen, die nach Überwindung der Austrittsarbeitsbarriere eine kinetische Energie von nahezu Null haben, im Analysator nachweisen zu können, werden sie durch ein negatives Probenpotential U_{Pr} nachbeschleunigt. Hat man einen Analysator, der die Bestimmung der absoluten kinetischen Energie am Sekundärelektroneneinsatz E_{SE} erlaubt, so kann die Austrittsarbeit durch

$$\phi = eU_{Pr} - E_{SE}$$

4. Ergebnisse und Diskussion

bestimmt werden. Da die FERMI-Energie E_{Fermi} der Oberfläche unverändert bleibt, gilt auch

$$\phi = h\nu - (E_{\text{Fermi}} - E_{\text{SE}}), \quad (4.2)$$

wobei $h\nu$ die Energie der Photonen des einfallenden Lichtes ist. Hierbei reicht die relative Bestimmung der kinetischen Energie E_{Fermi} und E_{SE} aus.

In der vorliegenden Arbeit wurden Photoemissionsspektren verwendet, die jeweils nach der Beendigung der HREELS-Messungen aufgenommen wurden. Die Präparation war jeweils etwa 20 Stunden alt. Da am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone gemessen wurde, wo an der sauberen und wenig bedeckten Oberfläche ein Oberflächenzustand zu sehen ist und die Bestimmung der FERMI-Energie behindert, wurde die FERMI-Energie an den Spektren bestimmt, an denen der Oberflächenzustand nicht mehr zu sehen ist. Dabei handelt es sich um die Spektren nach Präparationen mit 1,6 Langmuir bis 10 Langmuir Sauerstoffangebot. Die der FERMI-Energie entsprechende kinetische Energie wurde jeweils direkt aus den Spektren abgelesen. Der Mittelwert aus sieben Werten beträgt (mit Standardabweichung) $E_{\text{kin Fermi}} = (23,19 \pm 0,03) \text{ eV}$. Die Energie des Sekundärelektroneneinsatzes wurde ebenfalls aus dem jeweiligen Spektrum abgelesen. Die Austrittsarbeit wurde dann nach Gleichung 4.2 bestimmt. Die so berechneten Werte sind in Abbildung 4.20 dargestellt. An der sauberen Probe wurde eine Austrittsarbeit von $(4,65 \pm 0,04) \text{ eV}$ gemessen; mit zunehmender Bedeckung stieg der Wert auf $(5,11 \pm 0,04) \text{ eV}$ an. Das ist verträglich mit dem in Abschnitt 2.2.1 angeführten Wert aus [16] von $(4,48 \pm 0,3) \text{ eV}$ für die saubere Cu(110)-Oberfläche. Diese Messungen wurden 1979 veröffentlicht. Es ist anzunehmen, daß die Qualität der Probe, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, besser ist in Bezug auf Orientierung und Ordnung der Oberfläche, was zu einer höheren Austrittsarbeit führen würde. Ebenfalls verträglich sind diese Ergebnisse mit den in [28] angeführten.

4.2.2. Bedeckung

In [28] ist der Zusammenhang zwischen Austrittsarbeit und Bedeckung der Oberfläche mit Cu-O-Ketten untersucht worden. Dabei zeigte sich, daß die Austrittsarbeit bei zunehmender Bedeckung linear von 4,55 eV an der sauberen Oberfläche bis 4,9 eV an der vollständig bedeckten Oberfläche anstieg. Die ermittelten Werte streuen jedoch um bis zu 100 meV. Die nun ermittelten und in Abbildung 4.20 dargestellten Werte steigen von 4,65 eV an der sauberen Oberfläche bis zu maximal 5,11 eV an der vollständig bedeckten Oberfläche an. An der Abbildung fällt zum einen der Wert bei 0,5 Langmuir auf. Die tatsächliche Bedeckung weicht jedoch nicht so stark von den benachbarten Werten ab, wie es die Austrittsarbeit vermuten läßt; dies zeigen die HREEL-Spektren in den Abbildungen 4.4, 4.6 und 4.7. Zum anderen streuen die Werte bei der vollständig bedeckten Oberfläche

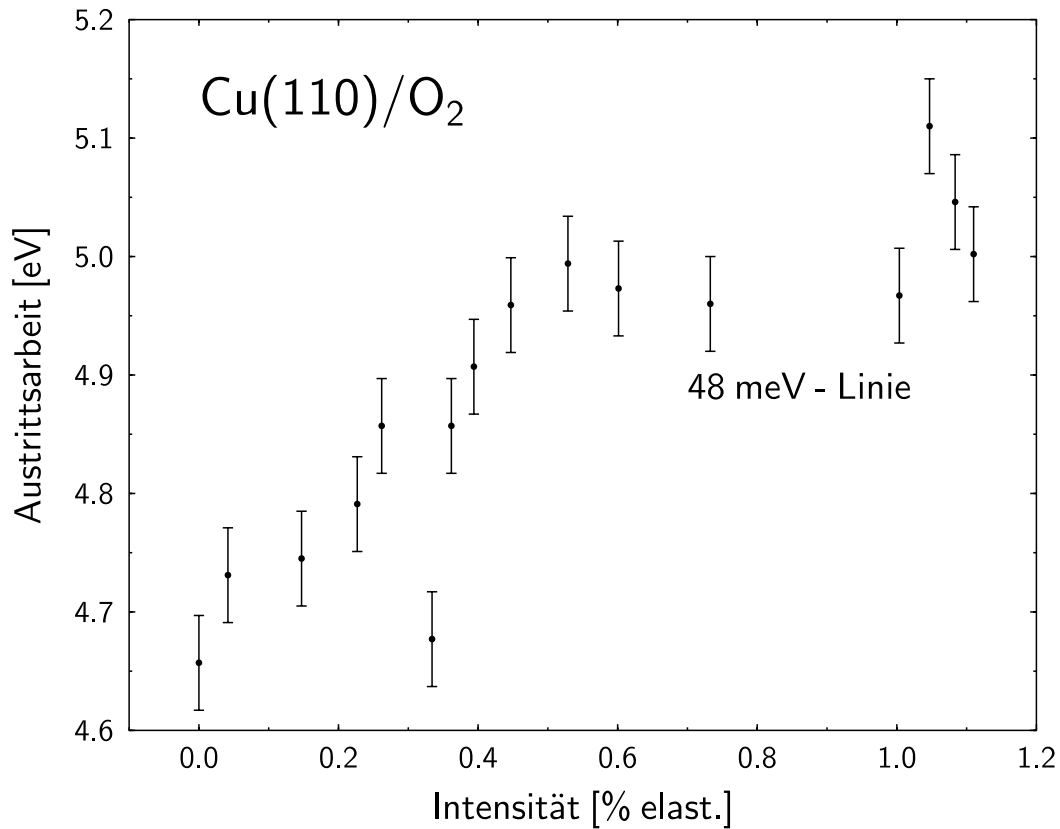


Abbildung 4.21.: Die Austrittsarbeit als Funktion der Intensität der Linie bei 48 meV aus den HREEL-Spektren. Beide Größen sollten proportional zur Bedeckung der Probe mit Cu-O-Streifen sein.

recht stark. In Abbildung 4.21 ist die Austrittsarbeit gegen die Intensität der 48 meV-Linie der HREEL-Spektren aufgetragen, die ebenfalls proportional zur Bedeckung sein soll. Deutliche Abweichungen von der Geraden, die idealerweise zu erwarten wäre, zeigen sich bei Intensitäten über 0,6%. Der abweichende Wert bei 0,33% Intensität war schon in Abbildung 4.20 bei 0,5 Langmuir zu sehen und ist wahrscheinlich durch einen Meßfehler oder eine andere Störung verursacht und soll hier ignoriert werden. Die Tatsache, daß die Austrittsarbeit schon bei einer Intensität der 48 meV-Linie von etwa 0,5% einen Sättigungswert erreicht, d.h. nach etwa 1,6 Langmuir, wo die Oberfläche mit großer Wahrscheinlichkeit noch nicht vollständig bedeckt ist, läßt sie für eine Bedeckungsbestimmung in diesem Fall ungeeignet erscheinen. Es scheinen hier systematische Schwächen der Messung vorzuliegen, so daß die ermittelte Genauigkeit von $\pm 0,04$ eV wohl nicht realistisch ist.

5. Zusammenfassung und Ausblick

HREELS-Messungen

In der vorliegenden Arbeit wurden die Ergebnisse von Messungen mit hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie an der sauberen und an der teilweise bzw. gänzlich mit Sauerstoff bedeckten Cu(110)-Oberfläche vorgestellt.

An der sauberen Oberfläche konnten die aus der Literatur bekannten Ergebnisse reproduziert und präzisiert werden. Die Energie der Oberflächenresonanz MS_7 wurde auf

$$E_{MS_7} = (20,2 \pm 0,1) \text{ meV}$$

bestimmt. Daneben konnte eine weitere Linie bei $(25,9 \pm 0,4) \text{ meV}$ identifiziert werden. Diese wird ebenfalls der Oberflächenresonanz MS_7 zugeordnet. Es zeigt sich eine gute qualitative Übereinstimmung des gemessenen HREEL-Spektrums mit der in [6] berechneten Zustandsdichte für die Oberflächenresonanz am $\bar{\Gamma}$ -Punkt.

An der mit einer halben Monolage Sauerstoff (vollständig) bedeckten Oberfläche wurde die Energie der Sauerstoffadsorbatschwingung mit

$$E_{\text{Ox}} = (48,9 \pm 0,1) \text{ meV}$$

bestimmt. Eine Oberflächenresonanz wird bei

$$E = (25,1 \pm 0,2) \text{ meV}$$

gefunden.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß bei zunehmender Bedeckung der Oberfläche die auf der sauberen Oberfläche vorhandene Oberflächenresonanz ihre Energie nicht kontinuierlich von 20 meV auf 25 meV erhöht, sondern daß auf der sauberen und auf der bedeckten Oberfläche zwei verschiedene Schwingungszustände bei 20 meV und 25 meV vorhanden sind. Auf der mit Streifen von bedeckten und sauberen Bereichen präparierten Oberfläche sind beide Zustände gleichzeitig nachweisbar. Beide Schwingungen weisen Veränderungen der Energie auf, wenn die Ausdehnung des jeweiligen Existenzbereichs geringer wird. Die

Energie der Oberflächenresonanz bei 20 meV steigt bei schmaler werdenden Streifen sauberen Kupfers um etwa 0,5 meV an; die Energie des auf der bedeckten Oberfläche meßbaren Schwingungszustandes bei 25 meV sinkt mit Abnahme der Breite der Sauerstoffstreifen um etwa 0,9 meV ab. Gleichzeitig sinken die Intensitäten der Linien im Spektrum.

Die Beobachtungen werden als das Auftreten zweier verschiedener Schwingungszustände auf der sauberen und auf der bedeckten Oberfläche gedeutet, die jeweils bei schmaler werdenden Streifen ihre Energie verändern und Intensität verlieren.

Die Energie der Sauerstoffadsorbatschwingung steigt bei zunehmender Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff um etwa 1 meV von $(47,9 \pm 0,3)$ meV auf $(48,9 \pm 0,1)$ meV an.

UPS-Messungen

Photoelektronenspektroskopie mit Licht der HeI-Linie wurde benutzt, um die Austrittsarbeit der Cu(110)-Oberfläche bei verschiedenen Sauerstoffbedeckungen zu messen. Die Austrittsarbeit steigt von $\phi = (4,66 \pm 0,04)$ eV an der sauberen Probe bis auf $\phi = (5,11 \pm 0,04)$ eV nach 5,5 Langmuir Sauerstoffangebot an. Unstimmigkeiten im Vergleich mit den HREELS-Messungen lassen einzelne systematische Fehler bei einigen Messungen vermuten. Die ermittelte Austrittsarbeitsänderung befindet sich in Übereinstimmungen mit den Werten aus der Literatur.

Ausblick

Die neuen Ergebnisse der HREELS-Messungen sind zum einen der besseren Auflösung des Spektrometers im Vergleich zu früheren Messungen zu verdanken, zum anderen wahrscheinlich aber auch der früher nicht erfolgten Erwärmung der Probe nach der Präparation mit Sauerstoff [7, 34]. Die Aufklärung des Einflusses der Temperatur – und damit der Ordnung der Streifen auf der Oberfläche – auf die Energien und Linienbreiten sowohl der Oberflächenresonanzen als auch der Sauerstoffadsorbatschwingung wäre von Interesse. Eine weitere offene Frage ist die geometrische Struktur in den Oberflächenschichten der „gestreiften“ Oberfläche. Die deutlich verschiedenen Abstände der Oberflächenatomlagen voneinander an der sauberen und an der bedeckten Oberfläche¹ werfen die Frage auf, ob sich auf der teilweise bedeckten Oberfläche globale Zwischenwerte einstellen oder ob sich die Periodizität der Streifen hier widerspiegelt.

In dieser Arbeit sind lediglich dipolaktive Schwingungen der Oberfläche untersucht worden. Das Verhalten bzw. Vorhandensein von Phononen neben dem

¹Zur Begriffsklärung: Die „added rows“ aus Cu-O-Ketten befinden sich in der ersten Netzebene der (110)-Oberfläche. Das hat zur Folge, daß die 2. Lage der mit Sauerstoff bedeckten Bereiche und die 1. Lage der sauberen Bereiche identisch sind.

5. Zusammenfassung und Ausblick

$\bar{\Gamma}$ -Punkt und deren Dispersion als Funktion der Streifenbreite ist ebenfalls ein interessantes Forschungsgebiet, welches mit Elektronenenergieverlustspektroskopie und anderen Methoden, insbesondere mit Heliumatomstreuung, untersucht werden sollte.

Einen unabsehbar großen Bereich für zukünftige Experimente bietet die mit Sauerstoffstreifen präparierte Oberfläche als Substrat für andere Adsorbate. Diese können zwischen oder auf den Streifen adsorbiert werden; ihre elektronischen und vibronischen Eigenschaften können in Abhängigkeit von der Streifenbreite und der Periodizität untersucht werden.

A. Weitere Photoemissionsspektren im Sekundärelektronenbereich

Die in Abschnitt 4.2 erwähnten und in Abbildung 4.18 gezeigten Strukturen im Bereich der Sekundärelektronen waren Anlaß, einige Kontrollmessungen dazu durchzuführen. Da keine Spektren mit solchen Strukturen in der Literatur gefunden wurden, werden auch diese Messungen hier gebracht. Nicht abgebildet sind Messungen mit verschiedenen Probenpotentialen. Es zeigte sich, daß die im Bereich der Sekundärelektronen sichtbaren Linien sich relativ zur Sekundärelektroneneinsatzenergie nicht verschoben wenn die Probenspannung geändert wurde. Es handelt sich also nicht um einen durch den Analysator erzeugten Effekt. Die Herkunft der Linien ist unklar. Die nächsten besetzten Zustände im Kupfer sind die p-Elektronen mit mehr als 70 eV Bindungsenergie, die mit dem benutzten Licht nicht zugänglich waren.

Die Daten zur Analysatorauflösung sind wie in Abschnitt 2.3 beschrieben.

A.1. Die Cu(110)-Oberfläche

Abbildung A.1 zeigt Photoelektronenspektren an der sauberen Cu(110)-Oberfläche in verschiedenen Emissionswinkeln in der Γ KLUX-Ebene bei Raumtemperatur. Dabei entspricht $\theta = 0^\circ$ der Normalemission. Die Probe war auf ein Potential $U_{Pr} = 4,001$ V gelegt.

Abbildung A.2 zeigt die Oberfläche in Normalemission bei verschiedenen Temperaturen. Das Probenpotential war ebenfalls $U_{Pr} = 4,001$ V.

A.2. Die bedeckte Oberfläche

Abbildung A.3 zeigt den Bereich der Sekundärelektronen aus den zur Ermittlung der Austrittsarbeit verwendeten Spektren (s. Abschnitt 4.2). Alle Spektren waren am $\bar{Y}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone aufgenommen worden. Das der jeweiligen Präparation zugrunde liegende Sauerstoffangebot ist auf der rechten

A. Weitere Photoemissionsspektren im Sekundärelektronenbereich

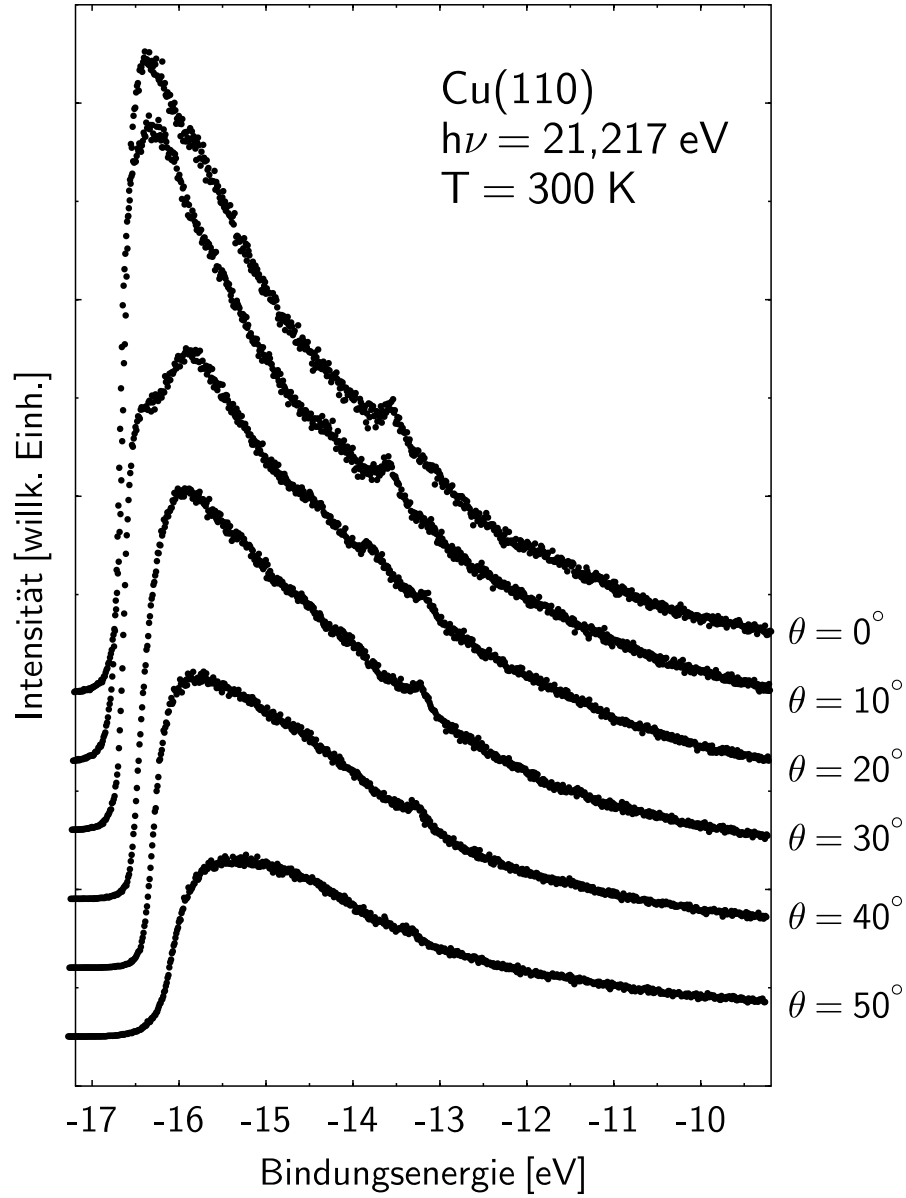


Abbildung A.1.: Photoemissionsspektren der sauberen Probe im Bereich der Sekundärelektronen bei verschiedenen Emissionswinkeln entlang der $\overline{\Gamma Y}$ -Linie. $\theta = 0^\circ$ entspricht dabei der Emission in Richtung der Probennormalen.

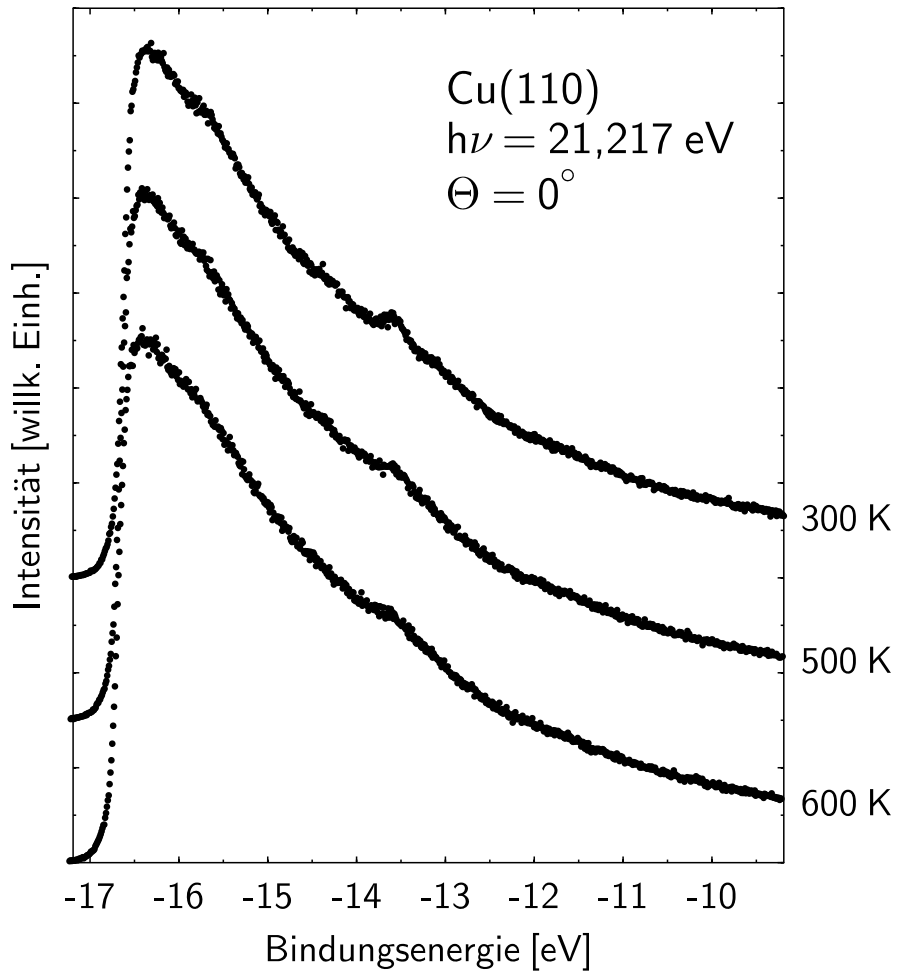


Abbildung A.2.: Photoemissionsspektren der sauberen Oberfläche im Bereich der Sekundärelektronen in Normalemission bei verschiedenen Temperaturen.

A. Weitere Photoemissionsspektren im Sekundärelektronenbereich

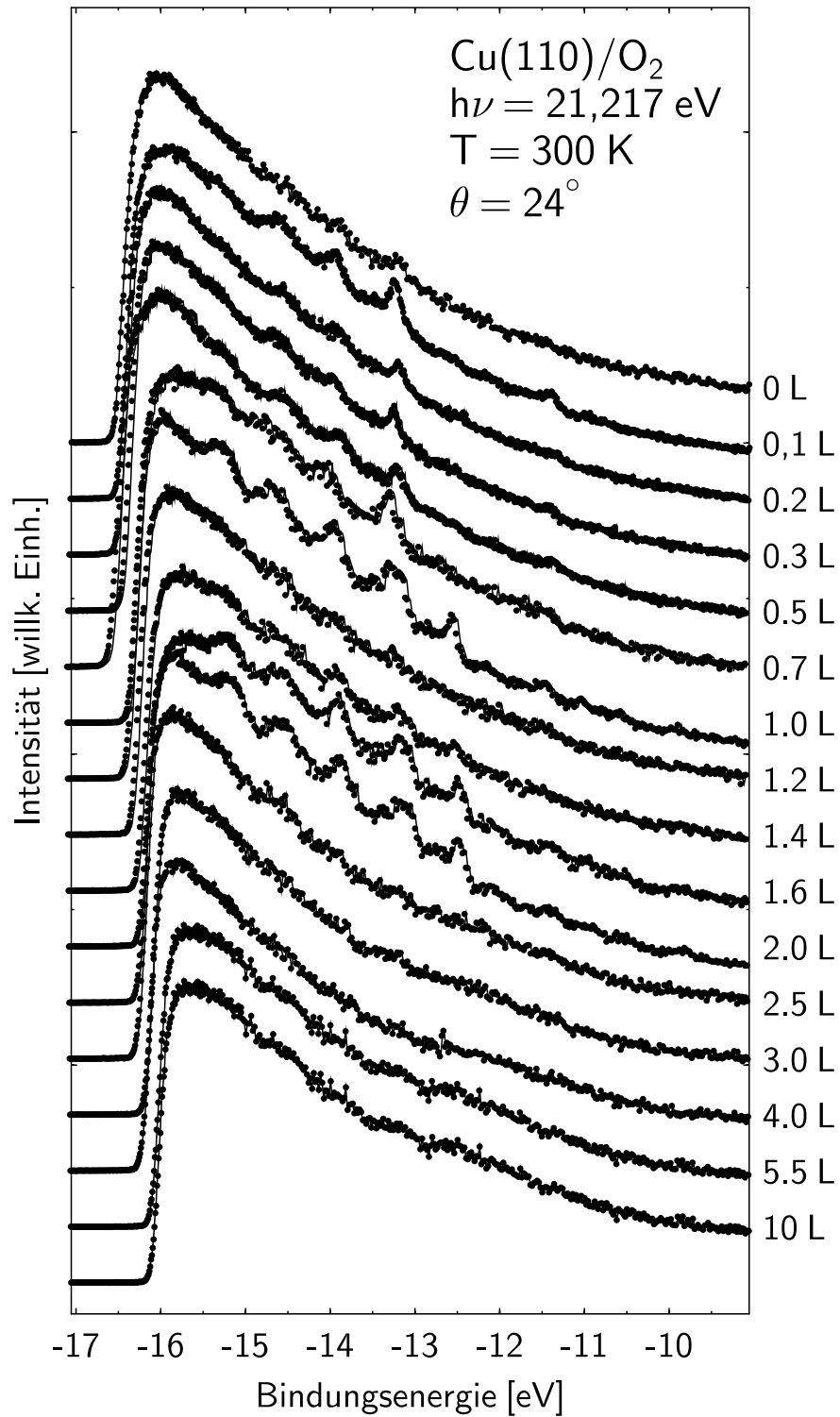


Abbildung A.3.: Photoemissionsspektren im Bereich der Sekundärelektronen am $\bar{\text{Y}}$ -Punkt nach verschiedenen Sauerstoffangeboten.

A.2. *Die bedeckte Oberfläche*

Seite angegeben. Kleinere Unterschiede in der Intensität der Spektren von bis zu 20% wurden hier der besseren Darstellbarkeit wegen ausgeglichen.

B. Zur Justierung des HREEL-Spektrometers

In Abschnitt 3.4 ist ein Überblick über die Funktionsweise des HREEL-Spektrometers gegeben worden. Eine ausführliche Erklärung der Wirkweise von Linsensystemen, Monochromator und Analysator findet man in [5] und [35]. Hier sollen lediglich die bei den Messungen für diese Arbeit gesammelten Erfahrungen zusammengetragen werden, um nachfolgenden Experimentatoren einen Leitfaden an die Hand zu geben.

B.1. Prinzipien

Die Komponenten eines HREEL-Spektrometers haben zwei verschiedene Aufgaben: Den Elektronenstrahl zu monochromatisieren (bzw. zu analysieren) und ihn zu fokussieren. Dabei können diese Funktionen nicht unabhängig voneinander erfüllt werden; jedes monochromatisierende Potential beeinflusst auch die Elektrooptik, und jede elektronische Linse hat eine chromatische Aberration. Doch ist es nützlich, sich zu vergegenwärtigen, welche primäre Funktion die einzelnen Komponenten des Spektrometers haben.

Der Kathodenraum

Die **Kathode** aus Lanthanhexaborid (LaB_6) emittiert Elektronen schon bei relativ geringer Temperatur aus einer kleinen Fläche¹. Das Kathodenpotential P_k soll die Austrittsarbeit am Kathodenmaterial kompensieren und wird auf $P_k = -1,8 \text{ V}$ festgehalten². Der Strom zur Kathodenheizung I_k sollte zwischen 1,4 A und 1,6 A liegen. Die aus der Kathode austretenden Elektronen werden im Feld zwischen **Repeller** R und der ersten Blende A_1 beschleunigt. Der Repeller hat üblicherweise ein negatives Potential von einigen Volt.

¹Dieses ist realisiert, indem ein LaB_6 -Einkristall verwendet wird, aus dem Elektronen (bei geeigneter Temperatur) nur aus dem Oberflächenbereich mit der geringsten Austrittsarbeit austreten (das ist die (100)-Oberfläche). Dieser kann sehr klein gehalten werden.

²Das ist die Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Kathodenmaterial und Graphitbeschichtung der Umgebung.

Es folgt ein **Linsensystem** aus drei Linsen A_1 bis A_3 , die stark unterschiedliche Potentiale haben. Dadurch wird eine große chromatische Aberration erreicht. Diese wirkt sich monochromatisierend aus, weil das Bild der Kathodenspitze für verschiedene kinetische Energien an verschiedenen Orten liegt. Die Energieverteilung der Elektronen, die auf den Eingangsspalt des Vormonochromators abgebildet werden, ist dadurch schmaler als die ursprüngliche.

Der Monochromator

Durch das Potential des **Vormonochromators**, d.h. durch den Mittelwert der Potentiale der beiden zylindrischen Kondensatorplatten, wird die kinetische Energie der Elektronen in diesem Teil des Spektrometers bestimmt. Bei fester Geometrie ist die Ablenkspannung, die nötig ist um die Elektronen durch den Monochromator zu lenken, proportional zur kinetischen Energie der Elektronen (s. Gleichung 3.2). Diese Energie wird Pass-Energie genannt. Wie in Abschnitt 3.4 erläutert, wird die Breite der Energieverteilung der Elektronen, die den Monochromator passieren, mit abnehmender Pass-Energie geringer, wobei jedoch gleichzeitig deren Anzahl abnimmt. Durch Boden- und Deckelplatte werden die Elektronen in Richtung der Zylinderachse „komprimiert“.

Da die Elektronen selbst Ladungsträger sind, fangen sie ab einer gewissen Dichte an, sich gegenseitig zu beeinflussen. Effekte dieser Art heißen **Raumladungseffekte**. Sie sind meist nichtlinear und daher schwer berechenbar. Erst beim Design von Geräten der letzten Generation konnten Raumladungseffekte berücksichtigt werden, wodurch das Auflösungsvermögen der Spektrometer erheblich verbessert wurde. Bis zum Ausgang des Vormonochromators ist der Strom so groß, daß Raumladungseffekte eine nennenswerte Rolle spielen, Dies führt – um einen weiteren Begriff aus der Optik zu entlehnen – zu einem „unscharfen“ Bild des Eintrittsspalt des Vormonochromators; d.h. die scheinbare Elektronenquelle (der Eintrittsspalt) kann eine bestimmte Größe nicht unterschreiten. Dadurch ist die minimal zu erreichende Energieverteilung begrenzt.

Aus diesem Grund wird ein zweiter Monochromator, der **Hauptmonochromator**, hinter den Vormonochromator gesetzt. Dieser hat typischerweise eine um die Hälfte geringere Pass-Energie als jener und eine etwas andere Geometrie, die den Raumladungseffekten Rechnung trägt, ist sonst aber identisch.

Die Streukammer

Nach dem Austrittsspalt des Hauptmonochromators folgt ein weiteres System aus zwei **Linsen** B_1 und B_2 . Diese haben mit den Linsen B_3 und B_4 am Eingang des Analysators die Aufgabe, die aus dem Monochromator kommenden Elektronen auf den Eingangsspalt des Hauptanalysators abzubilden. Diese Abbildung kann mit oder ohne reflektierende Probe im Strahlengang erfolgen. Das Potential der Streukammer bestimmt die kinetische Energie der Elektronen. Das Proben-

B. Zur Justierung des HREEL-Spektrometers

potential wird auf das Streukammerpotential bezogen eingestellt und dient zum Ausgleich von Austrittsunterschieden zwischen der Probe und den graphitisierten Spektrometerteilen.

Der Analysator

Der Aufbau des Analysators gleicht dem des Monochromators. Dabei ist sinnvollerweise die Auflösung des Analysators mindestens so gut zu wählen wie die des Monochromators. Hier würde eigentlich ein einstufiger Analysator ausreichen, wie es bei neueren Geräten auch realisiert wurde, da Raumladungseffekte aufgrund der geringen Ströme keine nennenswerte Rolle mehr spielen. Jedoch können Elektronen mit „falschen“ Energien durch Reflexionen an den Bauteilen des Spektrometers durch den Monochromator bzw. **Hauptanalysator** gelangen und als Linie im Spektrum auftreten. Der **Nachanalysator** vermindert solche Artefakte. Durch eine Retardierungsspannung kann der Analysator bei unveränderter Auflösung für Elektronen mit verschiedenen Energien passierbar gemacht werden, so daß Spektren der Energieverteilung aufgenommen werden können.

Der Detektor

Zwischen Nachanalysator und Elektronendetektor befindet sich die **Blende CBL**. Durch Wahl eines geeigneten Potentials für diese und den **Eingang des Channeltrons** kann die Zahl der durch unbeabsichtigte Streuung in den Detektor gelangenden Elektronen minimiert werden.

B.2. Fehlerquellen

Die Empfindlichkeit des HREEL-Spektrometers gegenüber elektrischen und magnetischen Feldern sowie geometrischen Änderungen wurde bereits in Abschnitt 3.4 erwähnt. Die sorgfältige Vermeidung von Störungen der genannten Art ist deshalb für ein erfolgreiches Justieren des Spektrometers und einen stabilen Betrieb insbesondere bei guter Auflösung empfehlenswert.

Elektrische Felder

Störungen bzw. Instabilitäten durch elektrische Felder können im Wesentlichen durch zwei Mechanismen auftreten: Aufladungen durch Elektronen oder Ionen und Raumladungseffekte.

Elektronen können nicht nur aus der Kathode des HREEL-Spektrometers kommen, sondern auch aus anderen Quellen wie dem LEED-System, der Druckmeßröhre oder dem Heizdraht einer Widerstandsheizung. Positiv geladene **Ionen** treten bei der Ionenstoßreinigung der Probe auf. Es ist während der Erstellung der vorliegenden Arbeit beobachtet worden, daß im justierten Spektrometer

nach dem Ausgasen der Druckmeßröhre, die etwa 20 cm oberhalb des HREEL-Spektrometers liegt, die Zählrate bis zum Verschwinden abgesunken war. Erst nach kurzem Angebot von Argonionen aus der Sputtergun (bei ausgeschalteter Kathode!) stieg die Zählrate wieder auf nahezu die vorherigen Werte an. Ebenfalls ist beobachtet worden, daß die Zählrate nach starken kurzen Dejustierungen des Spektrometers besonders im Bereich des Vormonochromators nach Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes nicht wieder den ursprünglichen Wert annahm. In beiden Fällen scheinen Aufladungen mit Elektronen stattgefunden zu haben, im ersten Fall aus der beim Ausgasen mit hohem Strom betriebenen Druckmeßröhre, im anderen Fall vom abgelenkten Elektronenstrahl des Spektrometers. Was genau aufgeladen wurde, ist unbekannt.

Raumladungseffekte machen sich vor allem im Vormonochromator bemerkbar. Die starke Nichtlinearität dieser Effekte kann verschiedene Folgen haben: Es kann abhängig von der Abfolge, in der die Potentiale auf die Zielwerte gebracht werden, unterschiedliche Strahlengänge bei gleicher Einstellung des Spektrometers geben. Ein so scheinbar stabil justierter Strahl ist nach Ab- und Wiedereinschalten der Kathode oft nicht mehr vorhanden. Auch kann es meta-stabile Zustände geben, die erst nach längerer Zeit (bis zu Stunden) in wirklich stabile Zustände übergehen.

Welche Effekte im Einzelnen gerade wirksam sind, ist meistens schwer auszumachen. Auch ist es oft nicht praktikabel, die Elektronen- und Ionenquellen im Rezipienten außer Betrieb zu nehmen. Deshalb hat sich die Berücksichtigung folgender Anweisungen als zweckmäßig erwiesen:

- Das System möglichst wenig verändern. Die Potentiale am Spektrometer sollten möglichst *immer* anliegen, d.h. das Versorgungsgerät für das Spektrometer sollte eingeschaltet bleiben. Die Kathode sollte vor Beginn einer Messung einige Zeit in Betrieb sein³.
- Die Emission von Ladungen nach dem Justieren des Spektrometers möglichst gering und gleichmäßig halten (Druckmeßröhren nicht ausgasen, den Draht der Widerstandsheizung nicht extrem erhitzen (Glühemission) usw.).
- Alle nötigen Prozeduren im Rezipienten sollten möglichst immer in gleicher Reihenfolge ablaufen, damit nicht zu vermeidende Aufladungen möglichst konstant sind.
- Schwankungen des Probenpotentials, die durch die Anschlüsse der Heizung oder des Thermoelements übertragen werden könnten, sollten vermieden werden.

³Hier haben sich einige Stunden als zweckmäßig erwiesen. In den meisten Fällen muß die Kathode während der Präparation der Probe ohnehin ausgeschaltet werden; ist dieses nicht nötig, ist auch gegen einen Dauerbetrieb der Kathode bei nicht zu hohem Strom nichts einzuwenden[40].

B. Zur Justierung des HREEL-Spektrometers

ΔE [meV]	D_{vm} [V]	D_m [V]	D_a [V]	D_{na} [V]
5,2 (Durchschuß)	4,1	0,82	0,74	0,68
3,2	2,3	0,47	0,42	0,37
2,5	1,72	0,35	0,3	0,3
1,9	0,6	0,3	0,25	0,15
2,0 (Reflektion)	0,48	0,19	0,165	0,15
1,0	0,3	0,15	0,15	0,07

Tabelle B.1.: Mögliche Auflösung ΔE des Spektrometers bei verschiedenen Spannungsdifferenzen in Vormonochromator (D_{vm}), Hauptmonochromator (D_m), Hauptanalysator (D_a) und Nachanalysator (D_{na}). Die oberen vier Werte sind im Durchschuß, die unteren beiden in Reflexion an einem Kristall erreicht worden [41].

Magnetfelder

Zur Vermeidung von Magnetfeldern im Spektrometer sollte auf eine gute Abschirmung von außen und auf eine vollständige Kompensation der statischen Felder *im Rezipienten* geachtet werden. Ferromagnetische Substanzen sollten sich nicht am Probenhalter befinden. Das Heizen der Probe mit einer Widerstandsheizung während einer Messung ist wegen des damit verbundenen Magnetfeldes nicht sinnvoll.

B.3. Die Justierung

Im folgenden soll eine Anleitung zur Justierung des Spektrometers gegeben werden. Es geht darum, die aus der Kathode emittierten Elektronen durch das Spektrometer zu „fädeln“ und mit dem Channeltron bzw. einem Galvanometer nachzuweisen. Anschließend soll der Elektronenstrahl bezüglich seiner energetischen Breite und der Intensität optimiert werden. Wegen der starken Abnahme der Transmission des Spektrometers bei geringer werdender Pass-Energie ist es zweckmäßig, den Elektronenstrahl zunächst mit großer Energiebreite ΔE durchzufädeln. Eine Übersicht über die Spannungsdifferenzen in den dispersiven Komponenten und die resultierenden Auflösungen gibt Tabelle B.1. Während der „Durchfädellung“ des Elektronenstrahls sollten die für die Auflösung relevanten Potentiale nicht verändert werden. Das Kathodenpotential P_k sollte auf etwa $-1,85$ V festgehalten werden. Die Größe *Scan* sollte zunächst auf 0 eV eingestellt sein (zu dieser Funktion mehr unten). Die im folgenden verwendeten Abkürzungen für die verschiedenen Potentiale sind Tabelle B.2 zu entnehmen.

B.3. Die Justierung

Komponente	Potential	Beispiel [V]	Bezug
Repeller	R	-3,2104	Erde
Kathode	P_k	-1,8554	Erde
Linsen	$A_1/A_2/A_3$	53,9/6,52/-1,59	Erde
Differenz zwischen Linsenhälften	$D_{a1}/D_{a3}/D_{a3}$	-0,19/0,38/-0,07	Differenz
Eingang Vormonochromator	E_{vm}	0,8484	U_{vm}
Vormonochromator	U_{vm}	-0,5093	Erde
Diff. Vormonochromator	D_{vm}	0,3000	Diff.
Deckel Vormonochromator	U_{dv}	-0,5035	U_{vm}
Diff. Deckel Vormonochromator	D_{dv}	0,0116	Diff.
Hauptmonochromator	U_m	-0,6966	Erde
Diff. Hauptmonochromator	D_m	-0,1510	Diff.
Deckel Hauptmonochromator	U_{dm}	0,0655	U_m
Diff. Deckel Hauptmonochromator	D_{dm}	0,3311	Diff.
Ausgang Hauptmonochromator	A_{m2}	0,2470	U_m
1. Linse und Diff.	B_1/D_{b1}	-0,7059/0,0169	Erde
2. Linse	B_2	0,2758	Erde
Streukammer	E_0	2,6460	s.u.
Probenpotential	D_{phi}	0,5595	E_0
3. Linse	B_3	0,1375	Erde
4. Linse und Diff.	B_4/D_{b4}	-0,7405/0,0368	Erde
Hauptanalysator u. Diff.	U_a/D_a	-0,6428/0,1561	Erde
Deckel Hauptanalysator u. Diff.	U_{da}/D_{da}	-0,0515/0,1427	U_a
Nachanalysator u. Diff.	U_{na}/D_{na}	-0,7320/0,1061	Erde
Deckel Nachanalysator u. Diff.	U_{dn}/D_{dn}	-0,0210/0,2055	U_{na}
Channeltronblende	Cbl	-0,9618	Erde
Channeltroneingang	Che	-0,7449	Erde

Tabelle B.2.: Auflistung der Komponenten des HREEL-Spektrometers. In der zweiten Spalte stehen die von der Datenerfassungs-Software verwendeten Abkürzungen des an der jeweiligen Komponente anliegenden Potentials, daneben Beispielpotentiale, wie sie für das in Abbildung 4.4 gezeigte Spektrum mit einer Auflösung von 2,1 meV verwendet wurden. In der rechten Spalte ist angegeben, worauf bezogen das jeweilige Potential angegeben wird. Das Potential der Streukammer E_0 gibt die kinetische Energie der Elektronen an. Es ist auf die Pass-Energie im Hauptmonochromator bezogen. Der Kathodenstrom betrug $I_k = 1,5540$ A.

B. Zur Justierung des HREEL-Spektrometers

Voreinstellungen

Vor dem Einschalten der Kathode und dem Beginn des „Durchfädels“ des Elektronenstrahls durch das Spektrometer sollten die Parameter auf „plausible“ Werte eingestellt werden. Damit sind Einstellungen gemeint, die möglichst nahe an denen des justierten Systems liegen. Tabelle B.2 zeigt die Einstellungen, mit denen das Spektrum in Abbildung 4.4 gemessen wurde. Es ist zweckmäßig, von solchen „bewährten“ Einstellungen ausgehend das System neu zu justieren. Die von A. PANTFÖRDER entwickelte Steuerungs-Software erlaubt es, die Spannungsdifferenzen in den Monochromatoren und Analysatoren zu verändern, wobei die Spannungen der jeweiligen Deckel folgen. So kann zunächst eine schlechtere Energieauflösung als die letztlich erwünschte voreingestellt werden (z.B. den Angaben in Tabelle B.1 folgend).

An vier Punkten des Spektrometers (außer dem Channeltron) kann der Strom der einfallenden Elektronen gemessen werden⁴: Am Eingang des Vormonochromators, am Eingang des Hauptmonochromators, am Ausgang des Hauptmonochromators und am Eingang des Analysators. Dadurch sind Abschnitte der Justierung vorgegeben. Wegen der gegenseitigen Abhängigkeit der Einstellungen vieler Parameter voneinander ist es notwendig, beim Optimieren iterativ vorzugehen, d.h. immer wieder alle betroffenen Potentiale nachjustieren und erst, wenn sich keine Verbesserung mehr erzielen läßt, zum nächsten Meßpunkt zu wechseln.

Wenn die Voreinstellung der Potentiale durchgeführt ist, kann die Kathode eingeschaltet werden. Der Kathodenstrom soll im Dauerbetrieb 1,6 A nicht überschreiten.

Eingang Vormonochromator

Hier sollte sofort ein Strom von einigen μA zu messen sein. Ist kein Strom vorhanden, sollte die Funktion der Kathode überprüft werden. Weiteres Nachjustieren ist an dieser Stelle nicht angebracht.

Eingang Hauptmonochromator

Es wird der Strom auf die den Vormonochromator abschließende Blendenplatte gemessen. Die Blendenöffnung mißt $0,3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$. Zunächst wird das Potential des Vormonochromators E_{vm} variiert, bis sich ein Strom messen läßt. Dann können der Repeller R und die Linsen $A_{1,2,3}$ nachjustiert werden. Die Differenzen der Linsen sollten kaum verändert werden. Stark asymmetrische Einstellungen der Linsen sollten insgesamt vermieden werden.

⁴Die Anschlüsse zum Abgriff der Ströme befinden sich an der Rückseite des Steuergeräts des Spektrometers.

Ausgang Hauptmonochromator

Die Spannung U_m wird verändert, bis sich am Ausgang des Hauptmonochromators ein Strom messen läßt. Dann werden justiert: R , $A_{1,2,3}$, $D_{a1,a2,a3}$ (wenig), E_{vm} , U_{vm} , U_{dv} , D_{dv} und U_m . Es sollten (je nach gewählter Auflösung) etwa 10^{-9} A meßbar sein.

Die an den Deckeln des Vormonochromators anliegende Spannung U_{dv} „komprimiert“ den Elektronenstrahl, so daß er sich nicht in Richtung senkrecht zur Bahnebene aufweitert. Eine Veränderung von U_{dv} führt zu einer Dejustierung des Strahls, die mit einer etwas veränderten Vormonochromatorspannung U_{vm} wieder kompensiert werden kann. Es gilt nun, die optimale Kombination beider Werte zu finden. Es muß also einer der beiden Werte etwas aus dem Strommaximum heraus verstellt und der andere nachgeregelt werden, bis sich ein neues Maximum ergibt. Der Vergleich mit dem vorherigen gibt die Richtung der weiteren Suche vor. Besonders im Vormonochromator kann es lange dauern, bis das gefundene „echte“ Maximum stabil bleibt. Nach einigen Iterationen sollten alle vorher justierten Potentiale noch einmal nachgeregelt werden. Die Justierung der abhängigen Potentiale von Deckelspannung und Monochromatorspannung wiederholt sich in dieser Art in jeder der vier Monochromator- und Analysatorkomponenten.

Streukammer

Als zusätzlicher Meßpunkt kann der Probenhalter dienen, indem er in den Strahlengang in der Streukammer gebracht wird. Das Potential der Streukammer E_0 , welches die kinetische Energie der Elektronen in der Streukammer festlegt, sollte vor der weiteren Justierung eingestellt werden. Es können nun zusätzlich zu den bisherigen Komponenten U_{dm} und D_{dm} justiert werden. Für diese gilt ebenfalls die oben angeführte Abhängigkeit. Der Strom am Probenhalter beträgt zwischen 10^{-11} A und 10^{-10} A.

Eingang Analysator

Das Spektrometer wird in einen Winkel von 0° eingestellt, so daß der Elektronenstrahl aus dem Austrittsspalt des Monochromators auf den Eintrittsspalt des Analysators abgebildet werden kann. Die Linsen $B_{1,2,3,4}$ können nun (nach vorheriger Festlegung von E_0) justiert werden, wobei die Einstellungen möglichst symmetrisch sein sollen⁵ ($B_1 \approx B_4$ und $B_2 \approx B_3$). In Tabelle B.3 sind einige weitere Richtwerte für die Linsen $B_{1,2,3,4}$ bei verschiedenen kinetischen Energien angegeben. Wenn ein Strom gemessen wird, kann auch der Spektrometerwinkel vorsichtig mit in die Justierung einbezogen werden. Wieder können alle bisher justierten Potentiale nachjustiert werden. Der Strom sollte einen der Stromstärke in der Streukammer (am Probenhalter) vergleichbaren Wert haben.

⁵Unter der Voraussetzung, daß $D_m \approx D_a$ ist.

B. Zur Justierung des HREEL-Spektrometers

E_0 [V]	B_1 [V]	B_2 [V]
100	4,1	45
60	3,6	24,6
25	1,8	11
10	1,1	4,1
5	0,58	1,5
3,5	0,46	0,72

Tabelle B.3.: Typische Einstellungen der Linsen in der Streukammer nach [41]. Die Potentiale von B_3 und B_4 sollten B_2 und B_1 gleichen. Die Spannung E_0 mit der Elektronenladung multipliziert entspricht der kinetischen Energie der Elektronen.

An dieser Stelle ist ein gründliches Vorgehen und eine häufige Wiederholung der Justierung der bisher einbezogenen Potentiale lohnend, weil dadurch Fehlversuche beim „Durchfädeln“ des Strahls durch den Analysator vermieden werden können.

Channeltron

Der folgende Schritt erfordert besonders viel Geduld, da sich zwischen dem Eingang des Analysators und dem Channeltron kein weiterer Meßpunkt befindet. Der Elektronenstrahl muß also nun durch den gesamten Analysator gebracht werden. Die Potentiale Cbl und Che sollten bei 0 V stehen, um den Elektronenstrahl nicht zu reflektieren.

Die kinetische Energie der Elektronen am Eingang des Analysators gleicht der am Ausgang des Monochromators. Daher ist es sinnvoll, zunächst sowohl Hauptanalysator als auch Nachanalysator wie den Hauptmonochromator einzustellen. Nun muß versucht werden, durch Verändern von U_a Elektronen durch den Analysator zu „fädeln“. Da die Einstellung von U_{na} zunächst nicht stimmen wird, sind die Zählraten bei guten Werten von U_a im Bereich von wenigen Elektronen pro Sekunde. Um solche Zählraten nicht zu übersehen, müssen die Potentiale entsprechend langsam verändert werden. Sobald sich Elektronen am Channeltron nachweisen lassen, kann U_{na} eingestellt werden. Es folgen die anderen Potentiale des Analysators, daraufhin das vollständige Spektrometer (immer ohne die anfangs ausgenommen Größen). Es können jetzt Spektren aufgenommen werden um zu sehen, ob Elektronen verschiedener Energien durch das Spektrometer gelangen, die möglicherweise Nebenlinien oder starke Asymmetrien zur Folge haben. Wenn die Zählrate am Channeltron mehr als 10^6 s^{-1} beträgt⁶, fangen

⁶Solche Zählraten sollten dem Channeltron natürlich nicht zugemutet werden. Durch Reduktion der am Channeltron anliegenden Hochspannung kann die Empfindlichkeit deutlich gesenkt werden, so daß die gemessene Zählrate nicht mehr als 10^5 s^{-1} beträgt. Die obige Angabe beinhaltet eine ungefähre Rückrechnung auf den Arbeitswert der Hochspannung.

Sättigungseffekte⁷ an, sich bemerkbar zu machen. Es muß dann mit einem Galvanometer am Channeltron-Eingang weitergemessen werden. Bei gut justiertem Spektrometer betragen die Stromstärken bis zu 50% von denen in der Streukammer. Spektren können mit dem Galvanometer manuell aufgenommen werden, indem der Wert *Scan* verändert wird. Es wird hier die Änderung der Energie, die die den Analysator passierenden Elektronen haben können, in eV angegeben.

Wenn der Strom am Channeltron und die Linienform im Spektrum zufriedenstellend sind, kann damit begonnen werden, die Auflösung des Spektrometers auf den gewünschten Wert zu bringen. Zunächst wird D_{vm} soweit verringert, daß sich am Channeltron gerade noch ein Strom messen läßt. Dann werden die übrigen Potentiale wieder angepaßt; das betrifft vor allem U_{vm} . Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis der gewünschte Wert von D_{vm} erreicht ist. Bei größeren Veränderungen der Auflösung kann auch in mehreren Stufen vorgegangen werden. Ganz analog werden die Werte für den Hauptmonochromator und die beiden Analysatoren eingestellt.

Ist die Einstellung für die gewünschte Auflösung erreicht, sollte sehr gründlich, d.h. in vielen Iterationen nachjustiert werden. Besonders die voneinander abhängigen Werte U_{vm} und U_{dv} sind gründlich und häufig nachzuregeln. In diesem Bereich sind Instabilitäten – vermutlich durch Raumladungseffekte – besonders häufig. Es soll hier nochmals auf die in Abschnitt B.2 angeführten Fehlerquellen hingewiesen werden. Insbesondere nach starken Veränderungen der Potentiale sind mehrfach Instabilitäten beobachtet worden.

Reflexion

Um in Reflexion an der Probe zu messen, wird zunächst das richtige Probenpotential ermittelt. Da das Innere der Streukammer möglichst feldfrei sein soll, wird mit dem Probenpotential die Differenz der Austrittsarbeiten der Probenoberfläche und der graphitierten Oberfläche⁸ des Spektrometers kompensiert. Das Spektrometer wird auf den gewünschten Winkel eingestellt, und die Probe vorsichtig positioniert. Durch Verändern der Probenposition wird nun versucht, im Channeltron reflektierte Elektronen zu finden. Sobald der Elektronenstrahl im Channeltron gefunden wurde, werden wieder alle „freien“ Potentiale in die Justierung mit einbezogen. Dazu kommen nun noch die Position und Winkel der Probe. Wenn die Vorgabe für die kinetische Energie der Elektronen es zuläßt, sollte auch E_0 in die Justierung mit einbezogen werden. Es ist sinnvoll, regelmäßig auch die Linienform durch das Aufnehmen eines Spektrums zu überprüfen.

⁷Die eintreffenden Elektronen werden dann nicht mehr einzeln gezählt und die Zählrate sinkt bei weiter ansteigendem Strom, so daß in so gemessenen Spektren anstelle des Maximums der Linie ein lokales Minimum zwischen zwei Nebenmaxima entsteht.

⁸Die Austrittsarbeit von Graphit beträgt $(4,7 \pm 0,1)$ eV.

C. Erklärung der Abkürzungen

EELS, HREELS *(High Resolution) Electron Energy Loss Spectroscopy* ((Hochauflösende) Elektronenenergieverlustspektroskopie)

IRAS Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie

AIS *Atom Inelastic Scattering* (inelastische Streuung von Atomen)

ISS *Ion Scattering Spectroscopy* (Ionenstreuung) (→ LEIS)

LEIS *Low Energy Ion Scattering Spectroscopy* (Streuung langsamer Ionen) (→ ISS)

TSP Titansublimationspumpe

ML Monolage

LEED *Low Energy Electron Diffraction* (Beugung langsamer Elektronen)

SPALEED *Spot Profile Analysis LEED* (LEED mit der Möglichkeit, Intensität und Winkel der Beugungsreflexe genauer auszuwerten).

UPS Ultraviolett-Photoemissionsspektroskopie

XPS *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Röntgen-Photoemissionsspektroskopie)

UHV Ultrahochvakuum

STM *Scanning Tunnel Microscopy* (Rastertunnelmikroskopie)

Literaturverzeichnis

- [1] K. Kern, H. Niehus, A. Schatz, P. Zeppenfeld, J. Goerge, and G. Comsa. Long-range spatial self-organisation in the adsorbate-induced restructuring of surfaces: Cu(110)-(2×1)O. *Phys. Rev. Lett.*, 67(7):855–858, 1991.
- [2] V.I. Marchenko. Domain structure in oxygen on a Cu(110) surface. *JEPT Lett.*, 55(1):73–76, 1992.
- [3] D. Vanderbilt. Phase segregation and work-function variations on metal surfaces: spontaneous formation of periodic domain structures. *Surf. Sci. Lett.*, 268:L300–L304, 1992.
- [4] E. Bertel. Mesoscopic self-structuring on metal surfaces: geometry and electronic structure. *Prog. Surf. Sci.*, 59(1-4):207–253, 1998.
- [5] H. Ibach and D.L. Mills. *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*. Academic Press, New York, 1982.
- [6] J.A. Stroscio, M. Persson, Siman R. Bare, and W Ho. Observation of structure-induced surface vibrational resonances on metal surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 54(13):1428–1431, 1985.
- [7] A.P. Baddorf, J.M. Mundenar, and E.W. Plummer. Intrinsic and adsorbate-modified vibrations of the copper (110) surface. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 38:219–228, 1986.
- [8] J.A. Stroscio, M. Persson, and W Ho. Surface vibrations and (2×1) superstructures on fcc (110) metal surfaces. *Phys. Rev. B*, 33(10):6758–6770, 1986.
- [9] J.M. Mundenar, A.P. Baddorf, E.W. Plummer, and L.G. Sneddon. Oxygen chemisorption on copper (110). *Surf. Sci.*, 188:15–31, 1987.
- [10] H. Ibach. Electron energy loss spectroscopy: the vibration spectroscopy of surfaces. *Surf. Sci.*, 299/300:116–128, 1994.
- [11] H. Ibach, editor. *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*, volume 4 of *Topics in Current Physics*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977.

Literaturverzeichnis

- [12] Ch. Gerthsen, H.O. Kneser, and H. Vogel. *Physik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 15 edition, 1986.
- [13] Ch. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag, München Wien, 10 edition, 1993.
- [14] N. Hartmann and R.J. Madix. Growth and ordering of Cu-O islands during oxygen adsorption on Cu(110) at 470 K. *Surf. Sci.*, 488:107–122, 2001.
- [15] M. Henzler and W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1991.
- [16] J. Hölzl, F.K. Schulte, and H. Wagner. Work function of metals. In *Solid Surface Physics*, volume 85 of *Springer Tracts Mod. Phys.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1979.
- [17] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer-Verlag, 1996.
- [18] J.E. Black, A. Franchini, V. Bortolani, G. Santoro, and R.F. Wallis. Surface-phonon dispersion on Cu(110): A comparison of experiment and theory. *Phys. Rev. B*, 36(6):2996–3001, 1987.
- [19] A.P. Baddorf, I.-W. Lyo, E.W. Plummer, and H.L. Davis. Removal of surface relaxation of Cu(110) by hydrogen adsorption. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5(4):782–786, 1987.
- [20] H. Lüth. *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Springer-Verlag, 3. edition, 1995.
- [21] M. Persson, J.A. Strosio, and W. Ho. Structure-induced surface vibrational resonances on metal surfaces. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 38:11–19, 1986.
- [22] A.P. Baddorf and E.W. Plummer. Enhanced surface anharmonicity observed in vibrations on Cu(110). *Phys. Rev. Lett.*, 66(21):2770–2773, 1991.
- [23] L. Yang and T.S. Rahman. Enhanced anharmonicity on Cu(110). *Phys. Rev. Lett.*, 67(17):2327–2330, 1991.
- [24] P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David, K. Kuhnke, and G. Comsa. Lattice dynamics of Cu(110): high-resolution He-scattering study. *Phys. Rev. B*, 38(17):12329–12337, 1988.
- [25] S. Narasimham. Ab initio dynamics of Ag(110). *Surf. Sci.*, 469:331–344, 2002.
- [26] F. Besenbacher and J.K. Nørskov. Oxygen chemisorption on metal surfaces: general trends for Cu, Ni and Ag. *Progress in Surface Science*, 44:5–66, 1993.

- [27] D. J. Coulman, J. Wintterlin, R. J. Behm, and G. Ertl. Novel mechanism for the formation of chemisorption phases: The $(2\times 1)\text{O-Cu}(110)$ “added row” reconstruction. *Phys. Rev. Lett.*, 64:1761–1764, 1990.
- [28] P. Straube. Präparation und Charakterisierung selbstorganisierter Nanostrukturen von Sauerstoff auf Cu(110). Diplomarbeit, Universität Gesamthochschule Kassel, 2001.
- [29] H. Dürr and A.P. Baddorf. Anharmonicity on the Cu(110)- $(2\times 1)\text{O}$ surface. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, pages 691–696, 1993.
- [30] H.A. Engelhardt and D. Menzel. Adsorption of oxygen on silver single crystal surfaces. *Surf. Sci.*, 57:591–618, 1976.
- [31] P. Zeppenfeld, M. Krzyzowski, C. Romainczyk, G. Comsa, and M.G. Lagally. Size relation for surface systems with long-range interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 72(17):2737–2740, 1994.
- [32] P. Zeppenfeld and M. Hohage. Nanostrukturierte Oberflächen. *Physikalische Blätter*, 56(11):33–38, November 2000.
- [33] A. Pantförder. *Untersuchungen zur Stöchiometrie von $\text{Pt}_{25}\text{Ni}_{75}(110)$ im Bereich der Oberfläche mit Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie und Photoelektronenspektroskopie*. Dissertation, Universität Kassel, 1994.
- [34] A. Pantförder, K. Stietz, A. Goldmann, and R. Courths. Coverage-dependent shifts of adsorbate features on the Cu(110)/oxygen surface. *J. Phys.: Condens. Matter*, 7:5281–5288, 1995.
- [35] H. Ibach. *Electron Energy Loss Spectrometers, The Technology of High Performance*, volume 63 of *Springer Series in Optical Science*. Springer Verlag, Berlin, 1991.
- [36] B. Krenzer. *Schwingungsspektroskopische Untersuchungen der Adsorption und Reaktion von CO_2 und O_2 auf Ag(110) und Ru(0001)*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2000.
- [37] F. Theilmann. *Experimentelle Untersuchungen zum Einfluß von Oberflächenmodifikationen auf höchst aufgelöste Photoemission*. Dissertation, Universität Kassel, 1998.
- [38] P. Straube, F. Pforte, T. Michalke, K. Berge, A. Gerlach, and A. Goldmann. Photoemission study of the surface state at $\bar{Y}$ on Cu(110): bandstructure, electron dynamics and relevance for surface optical properties. *Phys. Rev. B*, 61(20):14072–14077, 2000.

Literaturverzeichnis

- [39] T. Sasaki, T. Sueyoshi, and Y. Iwasawa. A reactive oxygen adlayer on Cu(110) at 100 K. *Suf. Sci. Lett.*, 316:L1081–L1087, 1994.
- [40] D. Bruchmann. Mündliche Mitteilung.
- [41] S. Lehwald. Telefax an die Arbeitsgruppe, 1992.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. A. Goldmann für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die ermutigende Unterstützung.

Herrn Dr. G. Meister danke ich für viele anregende Gespräche und hilfreiche Hinweise.

Den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Herrn K. Berge, Herrn M. Bürgener und Herrn Dr. A. Gerlach danke ich für ihre Betreuung und beständige Hilfsbereitschaft. Bei Herrn G. Lauff und Herrn R. Hennig bedanke ich mich für ihre Unterstützung bei technischen Problemen.

Herrn Dr. D. Bruchmann vom Forschungszentrum Jülich danke ich für die freundliche Beratung zu den Feinheiten der Spektrometerjustierung, durch die die vorliegenden Messungen möglich wurden.

Bei meinen Eltern bedanke ich mich besonders für ihre geduldige Unterstützung, die mir das Physikstudium ermöglichte.