

**MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK**  
**GARCHING BEI MÜNCHEN**

Untersuchung von Adsorptionssystemen mittels  
Ionenstreuung

A Study of Adsorption Systems using Low-Energy Ion  
Scattering

Martin Beckschulte

IPP 9/89

März 1992

*Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem  
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über die  
Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.*

March 1992

**Abstract**

Three adsorption systems were studied by low-energy ion scattering: CO on Ni(100), Cs on Ni(100) and CO on Cs/Ni(100). These adsorption systems, especially the coadsorption, are of interest in heterogeneous catalysis.

The neutralisation of noble gas ions scattered from CO/Ni(100) is of an Auger type, while alkali ions are neutralised by a resonant charge exchange. This resonant charge transfer is shown to be not only dependent on the ion velocity perpendicular to the surface but also on the distance of closest approach. The adsorption site and bonding length of CO on Ni(100) are determined with noble gas ions ( $\text{Ne}^+$ ) since alkali ions ( $\text{Li}^+$ ) yield a high background from deeper substrate layers. We found CO in a four fold hollow site with a bonding length of 3.15 Å between O and the Ni atoms of the second layer.

In a similar experiment Cs is shown to adsorb in an on top site, the bonding length between Cs and Ni being 3.6 Å in agreement with sum of the covalent radii. The resonance neutralisation between the cesiated Ni surface and scattered alkali ions is highly effective. Noble gas ions scattered from Cs atoms are reionised and subsequently neutralised resonantly with the same dependence on the distance of closest approach. The charge exchange of noble gas ions scattered from Ni atoms is dominated by Auger neutralisation but additional resonant charge transfer is possible due to the large work function change.

For CO/Cs/Ni(100) we found CO adsorption with the molecular axis parallel to the surface under certain conditions.

\* This report is identical with a thesis under the same title which was submitted to the Technische Universität München in January 1992.

März 1992

### Zusammenfassung

Drei Adsorptionssysteme, CO auf Ni(100), Cs auf Ni(100) und CO auf Cs/Ni(100) wurden durch Streuung niederenergetischer Ionen untersucht.

Edelgasionen, die an CO/Ni(100) gestreut werden, unterliegen der Augerneutralisation, während Alkaliionen resonant neutralisiert werden. Es wird gezeigt, daß dieser resonante Ladungsaustausch nicht nur von der Ionengeschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche abhängt sondern auch vom kleinsten Abstand beim Stoß. Der Adsorptionsplatz und die Bindungslänge von CO auf Ni(100) wurden mit Edelgasionen ( $\text{Ne}^+$ ) bestimmt, da Alkaliionen ( $\text{Li}^+$ ) einen hohen Signaluntergrund von tieferen Substratlagen hervorrufen. CO adsorbiert in einem vierfach koordinierten Muldenplatz mit einer Bindungslänge von  $3.15 \text{ \AA}$  zwischen dem O-Atom und dem darunterliegenden Ni-Atom der zweiten Lage.

In einem ähnlichen Experiment ergibt sich für Cs auf Ni(100) eine on-top-Position. Die Bindungslänge zwischen den Cs- und Ni-Atomen beträgt  $3.6 \text{ \AA}$ . Die Resonanzneutralisation zwischen der cäsiierten Ni-Oberfläche und gestreuten Alkaliionen ist sehr effektiv. Edelgasionen, die an einem Cs-Atom gestreut werden, werden reionisiert und anschließend, mit der gleichen Abhängigkeit vom kleinsten Abstand beim Stoß, resonant neutralisiert. Der Ladungsaustausch zwischen Edelgasionen und Ni-Atomen wird von der Augerneutralisation dominiert, wobei zusätzlich ein resonanter Ladungsaustausch stattfindet, auf Grund der starken Absenkung der Austrittsarbeit.

Für CO/Cs/Ni(100) ergibt sich, unter bestimmten Bedingungen, eine CO-Adsorption mit der Molekülachse parallel zur Oberfläche.

\* Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im Januar 1992 bei der Technischen Universität München eingereicht wurde.

Meinen Eltern

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Kinematik der Streuung . . . . .	5
2.2	Ladungsaustausch langsamer Ionen mit einer Metalloberfläche . . . . .	9
2.2.1	Augerneutralisation . . . . .	11
2.2.1.1	Hagstrum-Modell . . . . .	11
2.2.1.2	Hagstrum-ähnliche Modelle . . . . .	12
2.2.2	Resonanzneutralisation und -ionisation . . . . .	15
2.2.2.1	Halbklassisches Modell . . . . .	15
2.2.2.2	Quantenmechanischer Ansatz . . . . .	18
2.2.2.3	Experimentelle Arbeiten . . . . .	23
2.2.3	Reionisation . . . . .	25
2.3	Streuintensität . . . . .	26
2.4	Der Schattenkegel und seine Anwendungen . . . . .	28
2.5	Simulationsrechnungen . . . . .	33
2.6	Austrittsarbeit . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Die Apparatur SORBAS</b>	<b>37</b>
3.1	Überblick . . . . .	37
3.2	Ionenquelle und Strahlführung . . . . .	38
3.3	Streukammer . . . . .	39
3.3.1	Manipulator mit Ni-Probe . . . . .	39
3.3.2	Kelvinsonde . . . . .	40
3.3.3	LEED-System . . . . .	41
3.4	Cs-Quelle . . . . .	42
3.5	Datenerfassung und -auswertung . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Das System CO auf Ni(100)</b>	<b>45</b>
4.1	Einführung . . . . .	45
4.2	Probenpräparation und ein erstes Ergebnis . . . . .	48
4.3	Ergebnisse der He <sup>+</sup> -Ionenstreuung . . . . .	52

4.3.1	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	52
4.3.2	Vergleich der Ergebnisse mit dem Hagstrum-Modell . . . . .	54
4.4	Ergebnisse der Li <sup>+</sup> -Ionenstreuung . . . . .	58
4.4.1	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	58
4.4.2	Vergleich mit He <sup>+</sup> -Streuung . . . . .	61
4.4.3	Vergleich der Meßergebnisse mit bestehenden Theorien zum resonanten Ladungsaustausch . . . . .	64
4.4.4	Interpretation der Abhängigkeiten beim Ladungsaustausch . . . . .	71
4.5	Bestimmung des Adsorptionsplatzes und der Bindungslänge . . . . .	74
<b>5</b>	<b>Das System Cs auf Ni(100)</b>	<b>83</b>
5.1	Einführung . . . . .	83
5.2	Ergebnisse der Li <sup>+</sup> -Ionenstreuung . . . . .	86
5.3	Ergebnisse der Edelgasionenstreuung . . . . .	90
5.4	Ladungsaustausch der Ne <sup>+</sup> -Ionen mit der Cs-bedeckten Ni-Oberfläche . . . . .	95
5.4.1	Ladungsaustausch bei der Streuung von Ne <sup>+</sup> an Ni . . . . .	97
5.4.2	Ladungsaustausch bei der Streuung von Ne <sup>+</sup> an Cs . . . . .	101
5.5	Bestimmung des Adsorptionsplatzes und der Bindungslänge . . . . .	106
<b>6</b>	<b>Die Koadsorption von CO und Cs auf Ni(100)</b>	<b>117</b>
6.1	Einführung . . . . .	117
6.2	Ergebnisse der He <sup>+</sup> -Ionenstreuung und der Messung der Austrittsarbeit . . . . .	121
6.2.1	Ergebnisse für $\Theta_{Cs} = 0.25$ ML . . . . .	125
6.2.2	Ergebnisse für $\Theta_{Cs} = 0.5$ ML . . . . .	128
6.2.3	Ergebnisse für $\Theta_{Cs} = 1$ ML . . . . .	131
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>135</b>
<b>8</b>	<b>Literatur</b>	<b>139</b>
<b>9</b>	<b>Danksagung</b>	<b>149</b>

## 1 Einleitung

Die Untersuchung von Adsorptionssystemen ist eines der Kernthemen der Oberflächenphysik. Das Ziel solcher Untersuchungen ist es, ein detailliertes Verständnis der Vorgänge bei der Adsorption, einer Wechselwirkung von Atomen oder Molekülen mit Festkörperoberflächen, zu gewinnen. Dieser Problemkreis taucht in vielen Bereichen der Wissenschaft und Technik auf, in der Katalyse und der Halbleitertechnologie ebenso wie in der Korrosionsforschung, bei der Beschichtung von optischen Gläsern oder bei der Oberflächenveredelung von Kunststoffen.

Um ein mikroskopisches Verständnis der Prozesse an der Oberfläche zu gewinnen, werden Adsorptionssysteme mit einfachen Molekülen auf wohldefinierten Oberflächen gewählt. Dabei ist die Untersuchung der Adsorptionsgeometrie — also die Frage, ob es für adsorbierte Atome oder Moleküle auf wohldefinierten, einkristallinen Oberflächen bevorzugte Adsorptionsplätze gibt und mit welchen Bindungslängen die Spezies adsorbieren — von zentraler Bedeutung.

Für derartige Untersuchungen gibt es mittlerweile eine Vielzahl etablierter Methoden, wobei die Elektronenspektroskopien im allgemeinen indirekte Aussagen entweder im Impulsraum oder mittels Auswahlregeln und Symmetrieüberlegungen machen. Unter der Annahme von Adsorptionsgeometrien sind mit Hilfe umfangreicher aber routinemäßiger Rechnungen theoretische Vorraussagen möglich, die experimentell überprüft werden können. Eine Aussage im Ortsraum ermöglicht das Rastertunnelmikroskop, das in der Regel zur Aufklärung der Nahordnung auf mikroskopischen Bereichen der Oberfläche eingesetzt wird. Es bildet die elektronische Zustandsdichte an der Oberfläche ab, wobei die Frage nach dem Zusammenhang von Elektronendichte und Atomposition oft schwer zu beantworten ist.

Eine vorteilhafte Ergänzung zu diesen Methoden ist die Streuung niederenergetischer Ionen (ISS oder LEIS), bei der sich manche Nachteile der Elektronenspektroskopien umgehen lassen. Verwendet man Edelgasionen, so handelt es sich dabei um eine massen- und absolut oberflächenempfindliche Methode, die im Ortsraum Aussagen über die Nahordnung macht und dabei über makroskopische Bereiche der Oberfläche mittelt. Insbesondere eine jüngere Variante der Ionenstreuung, ICISS genannt, hat sich als ein leistungsfähiges Instrument zur Bestimmung von Abständen an geordneten Oberflächen erwiesen; mit ihr kann die Oberfläche auch, falls es erforderlich ist, mehrere Atomlagen tief untersucht werden.

In dieser Arbeit wurde der Frage nachgegangen, inwieweit sich die niederenergetische Io-

nenstreuung im allgemeinen, und ICISS im speziellen, zur Bestimmung von Bindungslängen und Adsorptionsplätzen bei Adsorbaten, auch mehratomigen, eignet. Hierfür wurde als Modellfall das System CO auf Ni(100) gewählt, bei dem die Adsorptionsgeometrie noch nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte, obwohl es sich um eines der meist untersuchten Systeme der Oberflächenphysik handelt.

Von zentraler Bedeutung ist in diesem Zusammenhang, wie bei fast allen Untersuchungen mit der Ionenstreuung, die Neutralisation der Ionen an der Oberfläche. Sie bestimmt wesentlich die gemessene Intensität und hängt von der elektronischen Struktur der Probe und der gewählten Ionenart ab. Eingriffe in die elektronische Struktur der Oberfläche, wie sie durch eine Adsorption vorgenommen werden und sich durch die Änderung der Austrittsarbeit makroskopisch äußern, können die Überlebenswahrscheinlichkeit der Ionen folglich verändern. Die Zusammenhänge werden im Rahmen dieser Arbeit sowohl bei der Adsorption von CO auf Ni(100) untersucht, als auch am System Cs/Ni(100). Während im ersten Fall die Austrittsarbeit des Substrates durch das Adsorbat um bis zu 1 eV erhöht wird, kann sie beim System Cs/Ni(100) um bis zu 4 eV abgesenkt werden. Eine starke Absenkung der Austrittsarbeit wird bei der Adsorption aller Alkalimetalle beobachtet. Für die vorliegende Arbeit wurde Cs gewählt, da es deutlich schwerer ist als Ni. Dieser Vorteil kommt bei der Alkaliionenstreuung zum Tragen und wird bei der Einleitung zum System Cs/Ni(100) im Lichte der Ergebnisse für CO/Ni(100) näher erläutert.

Zum Verständnis der Zusammenhänge zwischen der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit und der elektronischen Struktur der Oberfläche gibt es bereits einige Theorien, die im zweiten Kapitel über die physikalischen Grundlagen vorgestellt werden. Sie gehen jedoch zum Teil von stark vereinfachenden Annahmen aus, so daß ihre Voraussagen nur teilweise mit dem Experiment übereinstimmen, oder ihr Ansatz ist sehr komplex, so daß Voraussagen für ein konkretes System nur schwer abgeleitet werden können. Ziel dieser Arbeit war es daher auch, experimentelle Daten für die genannten Systeme zu gewinnen und sie mit den Voraussagen bestehender Theorien zu vergleichen und, soweit nötig, eigene, phänomenologische Ansätze zu formulieren, die als Ausgangspunkt für weitergehende theoretische Überlegungen dienen können.

Da für das System Cs/Ni(100) bisher keine Strukturbestimmung vorlag, wurden im Rahmen dieser Arbeit die bereits ausgeführten, spezifischen Vorteile der Ionenstreuung bei derartigen Problemstellungen ausgenutzt, um auch für dieses System den Adsorptionsplatz und



die Bindungslänge zu bestimmen. Wegen der besonderen Verhältnisse beim Ladungsaustausch der Ionen mit der Cs-bedeckten Oberfläche konnte die ICISS-Methode jedoch nicht verwendet werden. Unter Ausnutzung des Schattenkegels wurde hier eine neue Variante der Strukturbestimmung mit Ionenstreuung entwickelt und angewandt.

Nachdem die Adsorption von CO und Cs auf Ni(100) einzeln untersucht war, bot sich ein Experiment zur Koadsorption von CO und Cs auf Ni(100) an. Die Koadsorption von CO mit einem Alkalimetall ist eine Fragestellung, die sich aus der Katalyse-Forschung ableitet. Dort werden Alkalimetalle als Promotoren bei der CO-Hydrogenierung (u.a. Fischer-Tropsch-Synthese) eingesetzt, wobei die Promotorwirkung in einer Schwächung der C-O-Bindung besteht. Dabei soll sich das mit der Molekülachse auf reinen Metalloberflächen senkrecht gebundene CO auf alkalivorbedeckten Oberflächen stark zur Oberfläche neigen und im Extremfall liegend adsorbieren. Auch hier wurden die bisherigen Aussagen auf indirektem Wege gewonnen und eine Überprüfung für das System CO/Cs/Ni(100) mit der Ionenstreuung, die bei derartigen Fragen einen direkten Zugang bietet, war naheliegend.

Den einzelnen Hauptkapiteln ist jeweils eine spezielle Einführung in das betreffende Adsorptionssystem vorangestellt.

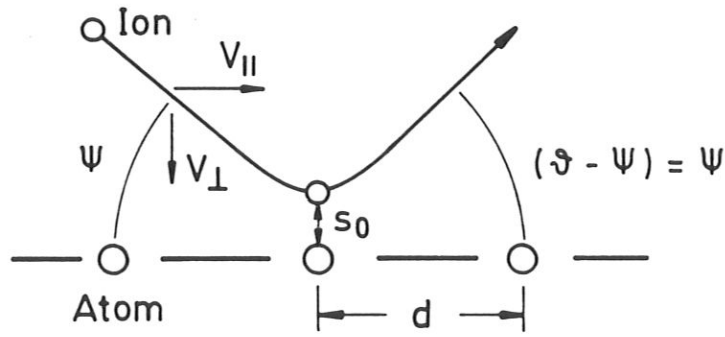


Abb. 1: Streuung eines Ions mit der Masse  $m_{Ion}$  und der Energie  $E_0$  an einem einzelnen Targetatom der Masse  $m_{Target}$ , mit  $v_{||}$  = Geschwindigkeit parallel zur Oberfläche und  $v_{\perp}$  = Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche [5]

## 2 Physikalische Grundlagen

### 2.1 Kinematik der Streuung

Die Streuung niederenergetischer Ionen, kurz LEIS (low energy ion scattering) oder ISS (ion scattering spectroscopy), ist ein leistungsfähiges und erprobtes Instrument zur Untersuchung von Oberflächen [1, 2, 3, 4]. Dabei wird ein monoenergetischer Edelgas- oder Alkaliionenstrahl (200 – 5000 eV) auf eine Probe gerichtet und die an der Oberfläche gestreuten Ionen werden energie- und winkelaufgelöst nachgewiesen. Die Spektren zeigen im allgemeinen Intensitätsmaxima, deren energetische Lage und Größe von der streuenden Oberfläche abhängen. Werden lediglich Ionen nachgewiesen, so trägt bei Edelgasionen im wesentlichen die oberste Atomlage zum Signal bei. Bei Alkaliionen kann die Informationstiefe größer sein. Die Beschränkung auf die obersten Lagen hängt zum einen mit dem relativ großen Wirkungsquerschnitt in diesem Energiebereich zusammen (Größenordnung  $0.1 \text{ \AA}^2/\text{Sr}$ ), der nur ein geringes Eindringen der Ionen in die Oberfläche erlaubt, zum anderen werden die Ionen an der Oberfläche neutralisiert. In der Neutralisation besteht der wesentliche Unterschied zwischen Edelgas- und Alkaliionen: Edelgasionen haben an Metalloberflächen eine Überlebenswahrscheinlichkeit von typisch einigen Prozent, während sie bei Alkaliionen bei ca. 80 % liegt. Edelgasionen können daher beim Eindringen in tiefere Lagen nicht als Ionen überleben. Die Modellvorstellungen zum Themenkreis der Neutralisation werden im folgenden Kapitel dargestellt.

Im betrachteten Energiebereich wird die Streuung der Ionen an der Oberfläche von der

Wechselwirkung mit einem einzelnen Oberflächenatom dominiert, so daß die Streuung als elastischer Zweierstoß betrachtet werden kann (Abb. 1). Da die typischen Wechselwirkungszeiten in der Größenordnung von  $10^{-15}$  s, typische Gitterschwingungszeiten jedoch bei  $10^{-13}$  s liegen, kann das streuende Targetatom in der Oberfläche als ruhend angesehen werden. Mit Hilfe der klassischen Mechanik läßt sich der elastische Energieverlust berechnen [6], Energie- und Impulssatz ergeben:

$$\frac{E_i}{E_0} = \left[ \frac{1}{1+A} \left( \cos \vartheta \pm \sqrt{A^2 - \sin^2 \vartheta} \right) \right]^2$$

mit  $E_i$  = Energie des Ions nach dem Stoß  
 $E_0$  = Primärenergie des Ions  
 $A$  =  $m_{Target}/m_{Ion}$   
 $\vartheta$  = Streuwinkel

(1)

Die Energie des Ions nach dem Stoß hängt also von der Masse des Stoßpartners an der Oberfläche und vom Streuwinkel ab, so daß bei festem Streuwinkel eine Analyse der Oberflächenzusammensetzung möglich ist. Das positive Vorzeichen in Gl. 1 gilt für  $A \geq 1$ . Für den Fall  $A < 1$  sind zwei Streueignisse möglich, deren Energien durch das positive und das negative Vorzeichen in Gl. 1 gegeben sind.

In Abb. 2 ist Gl. 1 für verschiedene  $A$  graphisch dargestellt. Das Bild zeigt die nichtlineare Abhängigkeit der Streuenergie von  $\vartheta$  und die Energien der beiden Streueignisse für  $A < 1$ . Der maximale Streuwinkel ist in diesem Fall gegeben durch den Wurzelausdruck in Gl. 1:

$$\vartheta_{max} = \arcsin A$$
(2)

Abb. 3 zeigt ein typisches Spektrum für eine saubere Ni-Probe. Die nach dem einfachen Zweierstoßmodell berechnete Peaklage für die Streuung von Ne an Ni ist durch einen senkrechten Strich gekennzeichnet. Die kleine Abweichung kann mit geringfügigen Streubeiträgen durch weitere Oberflächenatome erklärt werden. Der höherenergetische Peak in Abb. 3 ist eine Folge der nichtlinearen Abhängigkeit der Streuenergie von  $\vartheta$ . Bei der Streuung von schweren Ionen gibt es Streueignisse, die nicht mehr von der Wechselwirkung mit einem einzigen Oberflächenatom dominiert werden. In dem oben gezeigten Fall werden  $Ne^+$ -Ionen zweimal um den halben Streuwinkel abgelenkt, wodurch sie einen kleineren Energieverlust erleiden als bei einer einmaligen Streuung um den gesamten Streuwinkel. Das Auftreten solcher Mehrfachstreueignisse ist von den beteiligten Stoßpartnern, dem Abstand der Streuzentren

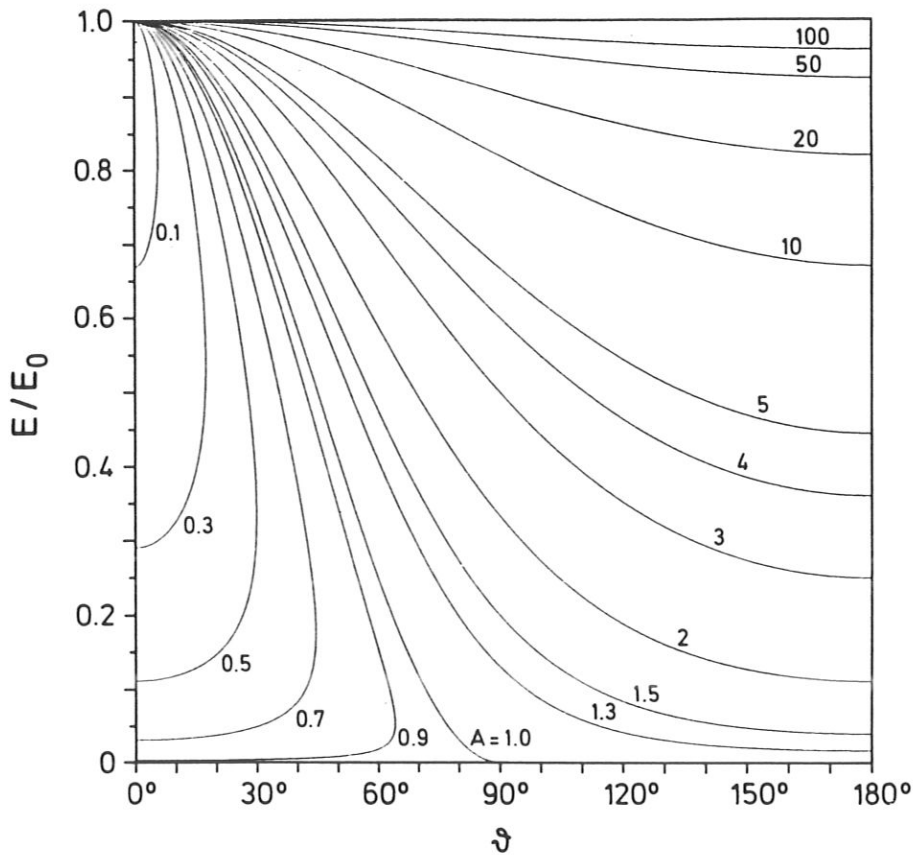


Abb. 2: elastische Rückstreuenergie  $E_i/E_0$  für verschiedene Streuwinkel und Massenverhältnisse  $A = m_{Target}/m_{Ion}$

und der Streugeometrie abhängig.

Bei der Streuung der Ionen werden auf die Streuzentren direkt und indirekt ebenfalls Energie und Impuls übertragen, daher verläßt ein Teil der Targetatome die Oberfläche. Diesen Prozeß nennt man Zerstäubung. Die zerstäubten Atome, die die Oberfläche als Ionen verlassen liefern ein Signal im niederenergetischen Teil des Spektrums. Erfolgt der Energie- und Impulsübertrag in einem direkten Stoß mit dem Projektil, so kann die Energie der Rückstoßteilchen (engl.: recoil) auch hier mit Hilfe der entsprechenden Erhaltungssätze bestimmt werden:

$$\frac{E_r}{E_0} = \frac{4A}{(1+A)^2} \cos^2 \vartheta$$

mit  $E_r$  = Energie des Rückstoßions

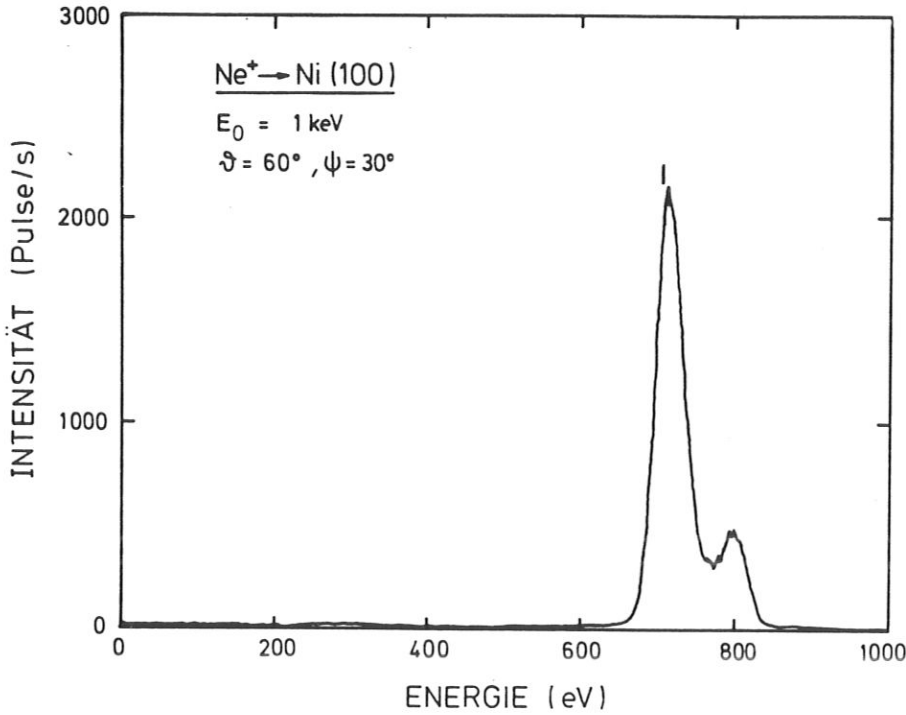
$E_0$  = Primärenergie des Projektils

$A = m_{Target}/m_{Ion}$

$\vartheta$  = Streuwinkel

(3)

Für eine detailliertere Betrachtung der beteiligten Streueignisse ist es notwendig, die



**Abb. 3:** typisches Spektrum für die Streuung von 1 keV  $\text{Ne}^+$ -Ionen an einer Ni-Oberfläche

Trajektorie eines Projektils mit Hilfe weiterer Parameter zu charakterisieren. Der Einfallswinkel  $\psi$  und der Streuwinkel legen die Asymptoten der Flugbahn des Teilchens und damit die Streuebene fest, während der Azimutwinkel  $\varphi$  die Lage der Streuebene zu einer der Kristallachsen innerhalb der Oberfläche festlegt. Für die Berechnung des Trajektorienverlaufs zwischen den Asymptoten, wie sie z.B. in die Berechnung des Wirkungsquerschnitts eingeht, wird die Streuung zurückgeführt auf die Streuung eines Teilchens an einem Zentralpotential  $V(r)$  im Schwerpunktsystem. In dem hier verwendeten Energiebereich ist der Ansatz eines abgeschirmten Coulombpotentials am weitesten verbreitet.

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a} \frac{1}{\left(\frac{r}{a}\right)} \Phi\left(\frac{r}{a}\right)$$

mit  $Z_1, Z_2 =$  Kernladungszahlen des Streuzentrums und des Projektils (4)

$\Phi\left(\frac{r}{a}\right) =$  Abschirmfunktion

Für die Abschirmlänge  $a$  in Å gilt nach Firsov [7]

$$a_F = 0.468 \left( \sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2} \right)^{-\frac{2}{3}} \quad (5)$$

Beim Vergleich mit experimentellen Daten der Ionenstreuung zeigt sich, daß  $a_F$  im allgemei-

nen zu groß ist und mit einem Korrekturfaktor versehen werden muß. Er liegt bei verschiedenen Autoren zwischen 0.7 und 0.8 [8, 9, 10, 11].

Für die Abschirmfunktion wird üblicherweise das Thomas-Fermi-Modell zu Grunde gelegt, wonach die Elektronen die Kernladungen abschirmen. In der Näherung von Molière [12] findet es Anwendung unter Bezeichnung Thomas-Fermi-Molière-Potential (TFM):

$$\Phi_{TFM}(x) = 0.35 e^{-0.3x} + 0.55 e^{-1.2x} + 0.10 e^{-6.0x} \quad (6)$$

Dieser Potentialansatz hat sich in zahlreichen Arbeiten bewährt [13, 14, 15]. Andere gleichwertige Potentialansätze, wie etwa das Ziegler-Biersack-Littmark-Potential [16] zeigen im Rahmen der Meßgenauigkeit keine wesentlichen Unterschiede [10, 17].

## 2.2 Ladungsaustausch langsamer Ionen mit einer Metalloberfläche

Werden Ionen an einer Oberfläche gestreut, so überlebt nur ein Teil von ihnen die Streuung positiv geladen. Dieser Anteil wird im folgenden mit  $P$  bezeichnet und heißt Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit. Bei Metalloberflächen unterscheidet man grundsätzlich zwischen der Streuung von Edelgasionen, wobei  $P$  einige Prozent beträgt, und von Alkaliionen, die die Streuung zu 70 – 80 % positiv geladen überleben. Die Unterscheidung gründet sich auf die unterschiedlichen Mechanismen der Neutralisation, die ihrerseits von den stark verschiedenen Ionisierungsenergien der beiden Ionensorten abhängen und sich zahlenmäßig in der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit ausdrücken.

Die energetischen Verhältnisse sind in Abb. 4 dargestellt. Wegen ihrer großen Ionisierungsenergie dominiert bei Edelgasionen die Augerneutralisation (AN). Bei Alkaliionen mit Ionisierungsenergien in der Größenordnung der Austrittsarbeit der Metalle hingegen, tritt nur die Resonanzneutralisation (RN) auf. Diese gängige Vorstellung wird von Moyer und Orvek [18] in Frage gestellt. Sie wählen einen störungstheoretischen Ansatz in einem Mehrelektronenmodell. In diesem Fall zeigt sich, daß die Niveaus über einen Bereich von mehreren eV verbreitert werden können und damit normalerweise geschlossene Neutralisationskanäle während des Stoßes geöffnet werden können. Bei ihrer Rechnung für die Streuung von  $\text{He}^+$  an W finden sie eine absolute Resonanzneutralisationswahrscheinlichkeit von 0.2 bei einer Primärenergie von 200 eV. Demnach wäre besonders in größeren Entfernungen von der Oberfläche der Einfluß der Resonanzneutralisation auch bei Edelgasionen nicht zu vernachlässigen.

Bei der quasiresonanten Neutralisation (qRN) kommt es zwischen dem jeweiligen Edelgas-Grundniveau und einem tiefliegenden Targetniveau zum resonanten Ladungsaustausch [20,

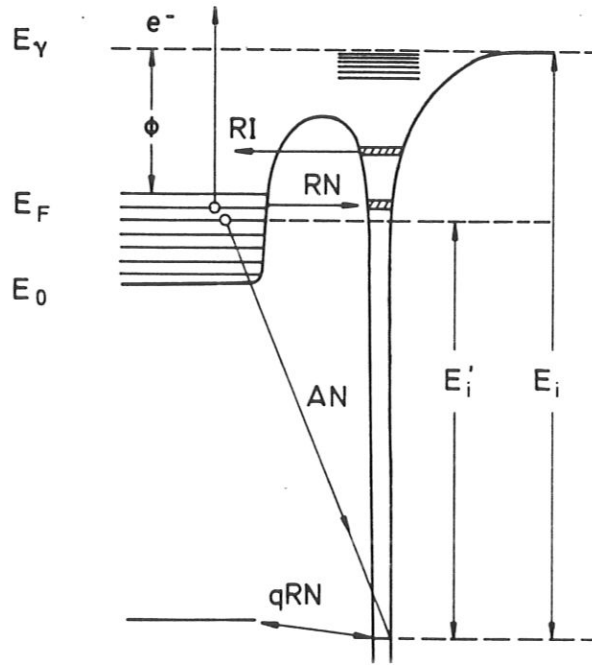


Abb. 4: Ladungsaustauschprozesse zwischen einem Ion und einer Metalloberfläche [5, 27, 28]

mit  $AN$  = Augerneutralisation mit Emission eines zweiten Elektrons  
 $RN, RI$  = Resonanzneutralisation und -ionisation  
 $qRN$  = quasiresonante Neutralisation  
 $E_i$  = Ionisierungsenergie des Projektils  
 $E'_i$  = effektive Ionisierungsenergie des Projektils

(7)

21]. Dabei ergeben sich mit der Geschwindigkeit des Projektils oszillierende Ionenausbeuten. Elemente mit Energieniveaus in der Nähe des 1s-Niveaus von He beispielsweise, sind In, Sn und Pb. Für alle drei Elemente wurde das charakteristische Neutralisationsverhalten beobachtet [20, 22, 23]. Ni hat keine Energieniveaus, die für einen quasiresonanten Ladungsaustausch in Frage kommen, so daß der Prozeß für die vorliegende Arbeit ohne Bedeutung ist.

Auf die einzelnen Prozesse sowie die Reionisation, ein Effekt, der in Abb. 4 nicht eingezeichnet ist, soll im folgenden genauer eingegangen werden. Einen guten Überblick zu diesem Themenkreis bieten die Arbeiten von Woodruff [24], Aono und Souda [25] und Eckstein [26].

### 2.2.1 Augerneutralisation

Ist die effektive Ionisierungsenergie eines Ions (in Abb. 4 mit  $E'_i$  bezeichnet) größer als die Austrittsarbeit  $\Phi$  des Metalls, so kann die bei der Neutralisation freiwerdende Energie  $E'_i$

an ein Elektron im Leitungsband übertragen werden, das anschließend das Metall als Augerelektron verläßt. Dieser Prozeß heißt Augerneutralisation und ist in Abb. 4 mit AN gekennzeichnet. Das erste quantitative Modell stammt von Hagstrum [27, 28, 29] und wird im nächsten Abschnitt beschrieben. In der Vergangenheit hat es dazu einige Erweiterungen und neue Gesichtspunkte gegeben, die in dem daran anschließenden Abschnitt ebenfalls kurz vorgestellt werden sollen.

**2.2.1.1 Hagstrum-Modell** Maßgebend für die Übergangswahrscheinlichkeit des Elektrons vom Leitungsband des Metalls in den Grundzustand des neutralisierten Edelgasatoms ist das dazugehörige Matrixelement. Die Wellenfunktionen, die hier eingehen, haben die Form  $e^{-\lambda s}$  mit  $\lambda = \sqrt{2mE}/\hbar^2$  und  $s$  als Abstand des Teilchens von der Oberfläche. Für das Atom gilt  $E = E_i$  und für die Leitungsbandelektronen  $\Phi < E < E_0$ . In großer Entfernung von der Oberfläche ( $s > 0.7 \text{ \AA}$ ) liefert der Edelgasgrundzustand vernachlässigbare Beiträge, so daß man eine Übergangsrate der Form

$$R(s) = A e^{-as} \quad (8)$$

ansetzen kann. In diese Übergangsrate geht die Wellenfunktion quadratisch ein, so daß gilt:

$$a = 2 \lambda = 2 \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (9)$$

Wie an dem Ansatz für  $R(s)$  (Gl. 8) zu sehen ist, wird hier von einer isotropen Oberfläche ausgegangen. Daher spielt im folgenden auch nur die Teilchengeschwindigkeitskomponente senkrecht zur Oberfläche  $v_{\perp}$  eine Rolle.

Wenn  $P(s, v_{\perp})$  die Wahrscheinlichkeit des Ions ist, einen Ort im Abstand  $s$  von der Oberfläche geladen zu erreichen, so gilt auf dem Wegelement  $ds$ :

$$dP(s, v_{\perp}) = P(s, v_{\perp}) \frac{R(s)}{v_{\perp}} ds \quad (10)$$

Integriert man Gl. 10 für die ein- und auslaufende Trajektorie, so erhält man

$$\begin{aligned} P_{\text{ein}}(0, v_{\perp}) = P_{\text{aus}}(\infty, v_{\perp}) &= e^{-A/av_{\perp}} \\ &= e^{-v_0/v_{\perp}} \end{aligned} \quad (11)$$

Die Konstante  $v_0 = A/a$  hat die Dimension einer Geschwindigkeit und charakterisiert den betreffenden Übergang.



Bei näherer Betrachtung muß bei der Bestimmung von  $P$  der ein- und auslaufende Trajektorienast berücksichtigt werden, so daß gilt:

$$P = e^{-v_0(1/v_{i\perp} + 1/v_{f\perp})}$$

mit  $v_{i\perp}$  = senkrechte Geschwindigkeit des Teilchens vor dem Stoß (12)

$v_{f\perp}$  = senkrechte Geschwindigkeit des Teilchens nach dem Stoß

Bertrand et al. haben diese Sichtweise zwar bestätigt [30], doch es gibt auch eine große Zahl von Experimenten, die mit der Berücksichtigung der auslaufenden Trajektorie allein erklärt werden können [31, 32, 33, 34, 35]. MacDonald und O'Connor [32] betonen jedoch, daß ihre Ergebnisse eine Interpretation im Rahmen des resonanten Ladungsaustausches (s. Kapitel 2.2.2) nahelegen, bei dem sich für eine entsprechende Lage der beteiligten Energieniveaus die gleiche Geschwindigkeitsabhängigkeit der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit ergibt wie hier.

Obwohl  $v_0$  lediglich von der Projektil-Target-Paarung abhängen soll, zeigt sich experimentell eine Abhängigkeit sowohl von der Streugeometrie [31, 34, 35] als auch von der Primärenergie [32, 36]. Diese Tatsache ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Voraussetzungen dieses Modells für eine allgemeine Beschreibung der Augerneutralisation nicht ausreichen. Die Unzulänglichkeiten liegen in der Annahme einer unstrukturierten Oberfläche mit isotroper Elektronendichte (Jellium-Modell) und in einer Vereinfachung der beteiligten elektronischen Prozesse. Diese Punkte werden im folgenden aufgegriffen.

**2.2.1.2 Hagstrum-ähnliche Modelle** Ein interatomares Modell von Kishinevsky et al. [37], bei dem nicht nur die Wechselwirkung mit dem exponentiell abfallenden Teil der Elektronenverteilung am Metall berücksichtigt wird, führt auf eine Elektronenübergangsrate der Form:

$$R(r) = \begin{cases} A_M & r \leq r_a \\ A_M e^{-a(r-r_a)} & r \geq r_a \end{cases} \quad (13)$$

mit  $r$  = Abstand Ion - Oberflächenatom

$r_a$  = fester Abstand, legt Form von  $R(s)$  fest

Diese Übergangsrate  $R(r)$  benutzten Engelmann et al. [5, 38] und berücksichtigten die Beiträge der verschiedenen Oberflächenatome, die jeweils zu einem Zeitpunkt in verschiedenem Abstand zum Ion liegen. Die Näherung für einen bestimmten Azimut, bei dem die Stoßprozesse mit einzelnen Oberflächenatomen dominieren, liefert in einer Hagstrum-ähnlichen Gleichung für  $P$  ein  $v_0$ , das nunmehr von der Primärenergie und der Streugeometrie

abhängt:

$$P = e^{-v_0/v_{\perp}} \quad (14)$$

mit

$$v_0 = A \left[ \left( 1 + \frac{v_i}{v_f} \right) \left\{ s_a - s_0^* \left( \frac{1}{v_i}, \vartheta \right) \right\} + \frac{1}{a} \left( \frac{1}{\sin \psi} + \frac{v_i}{v_f \sin(\vartheta - \psi)} \right) \right]$$

mit  $v_i$  = Geschwindigkeit des Ions vor dem Stoß  
 $v_f$  = Geschwindigkeit des Ions nach dem Stoß  
 $s_0^*$  = effektiver kleinster Abstand beim Stoß

(15)

Durch einen Vergleich mit dem Experiment können die Größen  $A, a, s_a$  bestimmt werden. Engelmann erhielt für die Streuung von  $\text{Ne}^+$  an Cu:  $A = 0,56 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ;  $s_a = 1,5 \text{ \AA}$ ;  $a = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$ . Das Modell wurde von Chang et al. [39] aufgegriffen, um simulierte ICISS-Spektren (s. Kapitel 2.4) an experimentelle Daten anzupassen.

Das Modell hat den Vorteil, daß sowohl die Primärenergie als auch die Streugeometrie (allerdings ohne Azimut) eingehen, trotzdem beschränken sich die Unterschiede zum klassischen Hagstrum-Modell letztlich auf Feinheiten [5, 39].

Ein anderes Modell, das die Struktur der Oberfläche mit einbezieht, ist jenes von Godfrey und Woodruff [40], die eine Übergangsrate  $Ae^{-ar}$  annehmen, bei dem der Abstand des Ions von dem neutralisierenden Atom (nicht von der Oberfläche) eingeht. Für die Integration wird die Trajektorie durch eine Gerade mit konstanter Geschwindigkeit angenähert, was schließlich auf eine Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit  $P$  führt, die jener von Hagstrum (Gl. 11 strukturell ähnlich ist:

$$P = e^{-\left(\frac{2A}{av}\right) ab K_1(ab)} \quad (16)$$

Dabei sind  $a$  und  $A$  Konstanten,  $v$  die Geschwindigkeit des Projektils,  $b$  der Stoßparameter bzw. der Abstand der Geraden vom Streuzentrum und damit gleichzeitig der kleinste Abstand beim Stoß und  $K_1$  ist eine modifizierte Besselfunktion der ersten Art. Die Autoren haben eine gute Übereinstimmung zwischen diesem lokalen Neutralisationsmodell und ihren Messungen zur Streuung von  $\text{He}^+$ -Ionen an O-bedecktem Ni und Cu gefunden [40, 41]. Eschenbacher [42] hat auf etwas anderem Weg die gleiche Abhängigkeit gefunden, offenbar ohne von der Arbeit von Godfrey und Woodruff gewußt zu haben. Er konnte damit seine Ergebnisse der  $\text{Ne}^+$ -Streuung an GaAs erklären, wo sich bei zunehmender Primärenergie abnehmende Ionenüberlebenswahrscheinlichkeiten ergeben.

Dieses lokale Modell von Godfrey und Woodruff wurde später von Beuken et al. [43] und Verbist et al. [44] aufgegriffen. Beide Gruppen haben versucht, die Ergebnisse von Souda et al.

[45] für die Streuung von 1 keV He<sup>+</sup> an NaCl(001) zu erklären, indem sie die Neutralisationswirkung mehrerer Oberflächenatome berücksichtigen. Beuken et al. beschränken sich dabei auf eine Deutung der Ergebnisse von Souda et al.. Unter Zuhilfenahme der NaCl-Struktur und einer Übergangsrate, die für Cl<sup>-</sup> aus zwei Termen besteht, einer hohen, kurzreichweitigen und einer kleinen, langreichweitigen Rate, bestimmen sie die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit durch eine Multiplikation von  $P$  an einem Atom mit den Beiträgen der jeweiligen Nachbarn. Eine Bestimmung der Konstanten ist hier nur möglich durch eine rechnerisch aufwendige Anpassung der Theorie an die experimentellen Ergebnisse. Der Ansatz von Verbist et al. geht weiter. Ihr Anliegen war es, ein verbindendes Modell zu entwickeln, unabhängig von einer speziellen Struktur. Sie summieren über die Übergangsraten an den einzelnen Oberflächenatomen und berechnen daraus schließlich ein integrales  $P$ , wobei die Trajektorie durch ihre Asymptoten angenähert wird. Auch hier ist eine Anpassung der Theorie an das Experiment rechnerisch sehr aufwendig.

Eine Arbeit von von Gemmingen und Sizmann [46] befaßt sich mit der Streuung von verschiedenen positiven Wasserstoffionen (H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub><sup>+</sup>) an Ni und Cu unter streifendem Einfall. Bei einem Vergleich des gemessenen positiven Ionenanteils im Streusignal mit einer Theorie zur Berechnung der absoluten Neutralisationswahrscheinlichkeit finden sie eine gute Übereinstimmung mit einem Ansatz, der die übliche, mit dem Abstand von der Oberfläche exponentiell abfallende, Übergangsrate bei der größten Annäherung beim Stoß stark wichtet.

$$P = e^{-0.30 \frac{s_0}{a_0} \frac{v_0}{v_1}} \exp\left[-\frac{s_0}{a_0}\right] \quad (17)$$

Dabei ist  $s_0$  der kleinste Abstand beim Stoß. Da der Verlauf der modifizierten Besselfunktion  $K_1(x)$  einer abfallenden Exponentialfunktion ähnlich ist [47], besteht eine Ähnlichkeit zwischen Gl. 16 und Gl. 17. Nachdem es sich bei dem Ansatz von von Gemmingen und Sizmann ebenfalls um ein lokales Neutralisationsmodell handelt, war die Ähnlichkeit zu erwarten. In dem Parameterbereich des Experiments ist der kleinste Abstand jedoch konstant, so daß diese Abhängigkeit nicht überprüft werden konnte.

Deutlich erkennbar liegen allen genannten Erweiterungen des Hagstrum-Modells weiterhin noch grobe Vereinfachungen zu Grunde. Erkennbar ist aber auch, daß sich die Verhältnisse mit jedem Schritt zu realistischeren Annahmen verkomplizieren. Analytische Lösungen können dann nicht mehr gewonnen werden und man ist auf den Einsatz von leistungsfähigen Rechnern angewiesen.

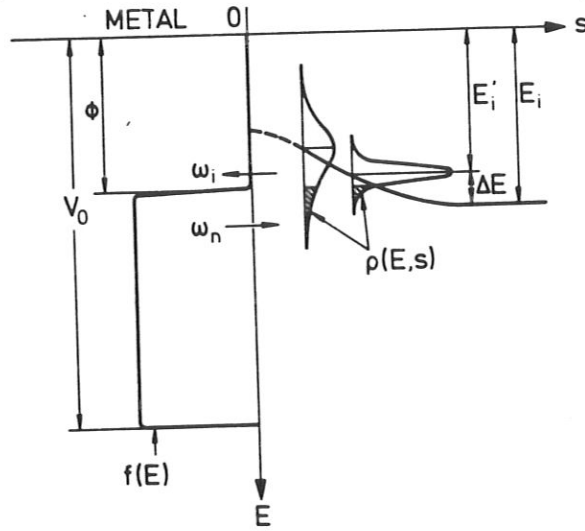
## 2.2.2 Resonanzneutralisation und -ionisation

Wie bereits erwähnt, sind die Prozesse der Resonanzneutralisation und -ionisation (in Abb. 4 mit RN und RI bezeichnet) konkurrierende Prozesse zur Augerneutralisation. Während der resonante Ladungsaustausch grundsätzlich ein Hin- und Rückprozeß ist, ist die Augerneutralisation dagegen ein Einwegprozeß. Die Lage der jeweils beteiligten Energieniveaus macht den Unterschied aus (s. Abb. 4). Im Gegensatz zur Augerneutralisation, besteht beim resonanten Ladungsaustausch kein oder nur ein geringer Energieunterschied. Dadurch ist bei der Resonanzneutralisation und -ionisation der jeweilige Rückprozeß grundsätzlich immer möglich. Im Laufe der letzten Jahre wurden in zahlreichen Arbeiten Vorstellungen zum resonanten Ladungsaustausch entwickelt, auf die im folgenden eingegangen wird. Im Rahmen dieser Einführung sollen nur die Grundgedanken des halbklassischen und des quantenmechanischen Modells vorgestellt werden. Ein dritter Abschnitt geht auf die experimentellen Ergebnisse ein, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit von Bedeutung sind. Zwei umfangreiche Übersichtsartikel zum resonanten Ladungsaustausch sind von Brako und Newns [48] sowie von Los und Geerlings [49] erschienen.

**2.2.2.1 Halbklassisches Modell** Ausgangspunkt der Überlegungen zum resonanten Ladungsaustausch war die Arbeit von Gurney [50], dessen Gedanken später von Gadzuk [51] aufgegriffen wurden. Sie behandeln ein adsorbiertes Alkaliatom auf einer Metalloberfläche, wobei es durch Tunnelprozesse zum Ladungsaustausch zwischen dem Leitungsband des Metalls und dem Valenzniveau des Alkaliatoms kommt. Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist abstandsabhängig und führt zu einer Verbreiterung des Valenzniveaus. Zusätzlich zu der Verbreiterung tritt eine Verschiebung des Niveaus zu kleineren Bindungsenergien durch das Bildkraftpotential auf: das Valenzelektron erfährt ein abstoßendes Potential durch die Bildladung des Alkaliatomkerns in der Oberfläche in Höhe von  $\delta E[\text{eV}] = 3,6/s[\text{Å}]$ . Die anziehende Wechselwirkung des Elektrons mit seiner eigenen Bildladung ist nur etwa halb so groß. Damit stellt sich eine effektive Ionisierungsenergie ein, die mit der Annäherung des Ions an die Oberfläche abnimmt. Die Verhältnisse, die sich auf Grund des Bildkraftpotentials und der Valenzniveauverbreiterung ergeben, zeigt Abb. 5.

Algra et al. [52] verwenden für ihr Modell die abstandsabhängige Übergangsrate von Overbosch et al. [53],

$$w(s) = w_0 e^{-as} \quad (18)$$



**Abb. 5:** Schema der Elektronenverteilung  $f(E)$  im Metall und der Zustandsdichte  $\rho(E, s)$  des verschobenen und verbreiterten Valenzniveaus eines Alkaliatoms in der Nähe der Oberfläche;  $E_i'$  ist die effektive Ionisierungsenergie [52]

die zwar nur für Abstände größer als  $4 \text{ \AA}$  gilt, von Algra et al. jedoch auch für kleinere Abstände eingesetzt wird. Im Gleichgewicht soll die Besetzung des Valenzniveaus  $n(s)$  (in Abb. 5 schraffiert) durch die Wichtung der Zustandsdichte des Alkaliatomvalenzniveaus  $\rho(E, s)$  mit der Besetzungswahrscheinlichkeit im Leitungsband des Metalls  $f(E)$  gegeben sein:

$$n(s) = \int_{-\Phi - E_F}^0 f(E) \rho(E, s) dE \quad (19)$$

Die Zustandsdichte hat ihr Maximum bei  $E_i' = E_i - \Delta E$  und auf Grund der Übergangsrates eine Halbwertsbreite  $\Gamma(s) = \hbar\omega(t)$ . Für  $f(E, T)$  wurde die Fermi-Dirac-Verteilung bei  $T = 0 \text{ K}$  eingesetzt, da die Abweichung bei  $T = 540 \text{ K}$  nicht ins Gewicht fällt. Die so bestimmte Gleichgewichtsbesetzung wird zur Bestimmung des Anteils rückgestreuter Ionen mit einer Funktion  $F(s)$  gewichtet,

$$\eta^+(s) = 1 - \int_{s(t=-\infty)}^{s(t=\infty)} n(s') F(s') ds' \quad (20)$$

da der Streuvorgang  $10^{-15} \text{ s}$  dauert, die Umladung aber in  $10^{-18} - 10^{-16} \text{ s}$  stattfinden kann. In Oberflächennähe ist das Projektil folglich im Ladungsgleichgewicht mit dem Metall, es hat seinen Anfangszustand vergessen. Auf der auslaufenden Trajektorie jedoch, senkt sich der Energieschwerpunkt der Zustandsdichte und gleichzeitig fällt die Übergangsrates (Gl. 18) mit

dem Abstand des Teilchens von der Oberfläche ab, bis die Übergangsrate kleiner ist als die Rate, mit der das Teilchen die Oberfläche verläßt. An diesem Punkt reißt das Ladungsgleichgewicht zwischen Projektil und Oberfläche ab und der Zustand wird bei dem sogenannten Einfrierabstand (engl.: freezing distance)  $s^*$  eingefroren [53], wobei:

$$w(s^*) = av_{\perp} \quad (21)$$

bzw.

$$s^* = \frac{1}{a} \ln \frac{w_0}{av_{\perp}} \quad (22)$$

Die Werte für  $s^*$  liegen bei einigen Å. Mathematisch fließt die zeitliche Entwicklung der Gleichgewichtsbedingung in Gl. 20 ein, indem  $F(s')$  durch eine Deltafunktion  $\delta(s' - s^*)$  angenähert wird. Die Integration liefert damit:

$$\eta^+ = 1 - n(s^*) \quad (23)$$

Dieses Modell konnte den Trend in den Experimenten der beiden Autorengruppen [52, 53], nämlich abnehmende Ionenausbeuten mit zunehmender Energie, gut wiedergeben.

**2.2.2.2 Quantenmechanischer Ansatz** Neben dem Ansatz von Algra et al. hat es einige Arbeiten gegeben, die das Problem des resonanten Ladungsaustauschs quantenmechanisch behandeln. Dabei wird die zeitabhängige Schrödingergleichung mit einem Newns-Anderson-Hamiltonoperator gelöst. Dieser Hamiltonoperator hat die Form:

$$H(z) = \sum_k \varepsilon_k n_k + \varepsilon_a(z) n_a + \sum_k \left[ V_{ak}(z) c_a^\dagger c_k + V_{ak}^*(z) c_k^\dagger c_a \right] \quad (24)$$

Die Größen  $c_a, c_k$  sind die Vernichtungsoperatoren für die elektronischen Zustände  $|a\rangle$  und  $|k\rangle$ . Der Besetzungszahloperator  $n = c^\dagger c$  zählt die Elektronen in einem bestimmten Zustand. Der erste Term in Gl. 24 beschreibt das Leitungsband des Metalls, der zweite das Valenzband des Atoms und der dritte die Kopplung zwischen beiden. Die Parameter des Hamiltonoperators sind, wegen der Bewegung des Ions, zeitabhängig und erfassen die Breite des Leitungsbandes, die Austrittsarbeit der Oberfläche, die Energieverschiebung und -verbreiterung des Valenzniveaus etc. Der Vorteil besteht darin, daß hier ein lokaler Zustand, wie etwa das Valenzniveau eines Alkaliatoms, mit einem Kontinuum, also dem Leitungsband des Metalls, in Wechselwirkung gebracht werden kann und dabei alle Elektronen berücksichtigt werden können. Der Spin und damit die inneratomare Coulombwechselwirkung wird hier in der Regel vernachlässigt [48, 49, 54, 55, 56].

Das allgemeine Ergebnis dieser Rechnungen ist ein Erwartungswert für die Besetzung des Valenzniveaus des Projektils. Er besteht aus zwei Termen: der erste ist ein Gedächtnisterm, der das Abklingen des Anfangszustands, also den Übergang in den Gleichgewichtszustand wiedergibt, der zweite Term beschreibt den resonanten Ladungsaustausch. Die beiden Terme werden durch die Größe  $\delta E = \varepsilon_i - E_F$  gegeneinander gewichtet, wobei  $\varepsilon_i$  die Energie des Valenzniveaus und  $E_F$  die Fermienergie ist. Ist der Betrag von  $\delta E$  groß, liegen also Valenzniveau und Fermienergie weit auseinander, so dominiert der Gedächtnisterm, d.h. das Abklingen des Anfangszustandes. Die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit weist mit  $P = e^{-v_0/v_\perp}$  in diesem Fall die gleiche exponentielle Abhängigkeit auf, wie bei der Augerneutralisation. Wenn  $\delta E$  hingegen klein ist, so kann sich im Bereich der größten Annäherung beim Stoß ein Ladungsgleichgewicht einstellen und die weitere Entwicklung des Systems hängt von den Parametern des Experiments ab, also von der Projektil-Target-Kombination (Lage der Niveaus sowie die genaue Form ihrer Verbreiterung und Verschiebung) und den Streubedingungen.

Theoretische Voraussagen lassen sich daher nur für konkrete Systeme unter Zuhilfenahme von Näherungsformeln zur Niveaubreiterung und -verschiebung machen, oder es wird auf stark vereinfachende Modellannahmen zurückgegriffen. Hier soll zunächst kurz auf die Arbeit von Muda und Hanawa [54] eingegangen werden und anschließend die Arbeiten von Brako und Newns [48, 55, 56] sowie einige Folgearbeiten [57, 58, 59, 60] vorgestellt werden.

Muda und Hanawa [54] verwenden einen Newns-Anderson-Hamiltonoperator und lösen die zeitabhängige Schrödergleichung für die Streuung eines Ions an einer eindimensionalen Atomkette mit einem Adsorbatatom. Dabei wird eine sehr große Anzahl von Lagen — eine genaue Zahl wird nicht angegeben — berücksichtigt, um die Konvergenz bei der Berechnung der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit zu erreichen. Dieser Umstand deutet ihrer Meinung nach auf die große Reichweite des Neutralisationsprozesses hin. Dort zeigt sich auch, wie kritisch die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit  $P$  vom Verhältnis der beteiligten Raten (engl.: timing) abhängt, wenn das Ion die Oberfläche verläßt. So oszilliert  $P$  als Funktion von  $v_\perp$  bzw. der Primärenergie, wenn die Atomkette die Länge 0 hat, das Energieband nicht existiert und das Ion nur mit dem Niveau des Adsorbatatoms wechselwirkt. Solche Oszillationen in der Ionenausbeute wurden im Fall der quasiresonanten Neutralisation (s. Abb. 4) bereits mehrfach beobachtet [20, 22, 23], wo das Grundzustandsniveau der gestreuten Edelgasionen mit tiefliegenden (und daher nicht verbreiterten) Atomniveaus des Targets wechselwirkt. Schwache Oszillationen von  $P$  um  $P = e^{-v_0/v_\perp}$  ergeben sich auch bei einer Kettenlänge von 99

Atomen. Die Rechnung zeigt, daß die endliche Breite des Substratbandes hierfür verantwortlich ist. MacDonald und O'Connor [32] haben ihre Experimente zur Neutralisation bei der Streuung von  $\text{He}^+$ - und  $\text{Ne}^+$ -Ionen an Ag im Rahmen dieser Rechnungen interpretiert und darauf hingewiesen, daß allein aus der exponentiellen  $1/v_{\perp}$ -Abhängigkeit von  $P$  noch nicht auf eine Augerneutralisation geschlossen werden kann.

Bei der größten Annäherung des Ions an die Oberfläche stellt sich im Rahmen der Rechnungen von Muda und Hanawa bei großer Kettenlänge ein Ladungsgleichgewicht zwischen dem Projektil und der Oberfläche ein. Das Gleichgewicht ist unabhängig von der Fermienergie, die durch die Anzahl der Elektronen in der Kette modelliert wird. Das Schicksal der Ionen entscheidet sich auf der auslaufenden Trajektorie: je mehr Elektronen in der Kette sind, d.h. je höher  $E_F$  ist, desto kleiner wird  $P$ . Für den Fall, daß die Fermienergie 2.3 eV oberhalb des Valenzniveaus des Projektils liegt, finden die Autoren ein  $P$ , das mit der Primärenergie zunimmt. Allerdings findet sich bei Muda und Hanawa kein Hinweis auf eine Niveaubreiterung oder -verschiebung.

Im folgenden soll auf zwei Modellfälle von Brako und Newns [55, 56, 48] eingegangen werden, deren Ausgangspunkt ein Valenzniveau  $\varepsilon_i$  vor dem Leitungsband einer Metalloberfläche ist. Das Ladungsgleichgewicht am Ion im Unendlichen hängt von der Lage von  $\varepsilon_i$  relativ zu  $E_F$  ab. Liegt  $\varepsilon_i$  unter  $E_F$ , ist das Gleichgewicht durch ein besetztes Valenzniveau gegeben, d.h.  $P = 0$ . Liegt umgekehrt  $\varepsilon_i$  oberhalb von  $E_F$ , ist das Gleichgewicht durch das Ion vor der Oberfläche bereits gegeben. Durch die endliche, von Null verschiedene, Geschwindigkeit des Ions kommt es zu Abweichungen vom Gleichgewicht, die näher betrachtet werden sollen.

Im ersten Fall, ist das Projektil bereits an der Oberfläche, das Valenzniveau  $\varepsilon_i$  ist in der Nähe des Fermienergielevels und gleichzeitig im Gleichgewicht mit der Oberfläche; Temperatureffekte werden vernachlässigt, d.h.  $T = 0$  K. Diese Situation ist zum Beispiel bei der Zerstäubung gegeben. Verläßt das Atom die Oberfläche, so fällt die Übergangsrates und damit die Breite des Niveaus schnell ab. Mit  $E_F$  als Energienullpunkt ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit, im Unendlichen ein positives Ion zu finden:

$$P = \begin{cases} 1 - \frac{2}{\pi} e^{-\frac{\pi \varepsilon_i}{\alpha v_{\perp}}} & \text{für } \varepsilon_i > 0 \\ \frac{2}{\pi} e^{\frac{\pi \varepsilon_i}{\alpha v_{\perp}}} & \text{für } \varepsilon_i < 0 \end{cases} \quad (25)$$

Für die Energieniveaubreiterung wurde hier eine exponentielle Abhängigkeit vom Ab-



stand zur Oberfläche angenommen,  $\Delta(z) = \Delta_0 e^{-\alpha z}$ . Die Niveaushiftung von  $\varepsilon_i$  wurde vernachlässigt. In diesen beiden Gleichungen zeigt sich die geschwindigkeitsabhängige Abweichung vom Ladungsgleichgewicht eines ruhenden Ions. Berücksichtigt man das Vorzeichen von  $\varepsilon_i$ , ergibt sich für  $\varepsilon_i > 0$  ein  $P$ , das mit zunehmendem  $v_\perp$  abnimmt, während  $P$  bei  $\varepsilon_i < 0$  mit zunehmendem  $v_\perp$  zunimmt. Der Anteil der Atome mit einer Nichtgleichgewichtsladung hängt folglich exponentiell von  $-1/v_\perp$  ab.

Brako und Newns verweisen darauf, daß es hier insbesondere für den Fall  $\varepsilon_i > E_F$  keine überzeugende halbklassische Interpretation gibt. Obwohl zunächst nur für die Zerstäubung diskutiert, ist dieses Modell nach Brako und Newns auch für Streuexperimente von Bedeutung, wenn das gestreute Teilchen zum Zeitpunkt der Annäherung an die Oberfläche im Ladungsgleichgewicht mit der Oberfläche ist. Eine Anwendung dieses Modells wird für den Fall der Streuung von Na-Atomen an W(110) weiter unten diskutiert.

Der zweite Modellfall, den Brako und Newns diskutieren, ist der für hohe Temperaturen  $k_B T > |\varepsilon_i - E_F|$ . Hier kann eine thermische Anregung von  $E_F$  nach  $\varepsilon_i$  und damit ein Übergang in das Valenzniveau stattfinden. Nimmt man eine leichte Änderung von  $\varepsilon_i$  mit dem Abstand zur Oberfläche an, so ergibt sich für den Erwartungswert der Besetzungszahl eine Wichtung der Fermiverteilung bei der Energie  $\varepsilon_i$  am Ort  $z$  mit einer Wahrscheinlichkeitsfunktion  $P(z)$ :

$$\langle n_a(\infty) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon_i(z), T) P(z) dz \quad (26)$$

mit

$$P(z) = \frac{2}{v_\perp} \Delta(z) \exp \left[ -\frac{2}{v_\perp} \int_z^{\infty} \Delta(x) dx \right] \quad (27)$$

Für den Fall hoher Temperaturen erhält man also das gleiche Ergebnis wie mit dem halbklassischen Ansatz (vgl. Gl. 20).

Die Ergebnisse dieser Modellbetrachtungen bestätigen sich bei einer Rechnung von Brako und Newns für den konkreten Fall der Streuung von Na-Atomen an W(110), für den Overbosch et al. den Anteil der Neutralen im gestreuten Strahl in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen haben [53]. Hier liegt  $\varepsilon_i$  bei niedriger Temperatur geringfügig oberhalb  $E_F$ , bei  $T = 2000$  K jedoch etwas unterhalb der Fermikante. Bei Abständen mit nennenswertem Ladungsaustausch liegt  $\varepsilon_i$  wegen des Bildkraftpotentials wiederum oberhalb von  $E_F$ . Die Rechnung gibt die Abhängigkeiten im Experiment gut wieder, ein quantitativer Vergleich ist allerdings schwierig, da die experimentellen Daten willkürlich normiert wurden. Die Rech-

nung zeigt einen steilen Anstieg des Anteils der Neutralen ab etwa 1000 K. Unabhängig von der Temperatur ist, in Übereinstimmung mit Gl. 26, der Anteil der Neutralen jedoch umso größer, je größer die Energie. Im Experiment kreuzen sich jedoch die Kurven, da sie bei 1600 K normiert wurden, so daß im Experiment bei Temperaturen über 1600 K der Strahl mit der kleinsten Energie den relativ höchsten neutralen Anteil aufweist.

Rechnungen zu denselben Messungen haben auch Nakanishi et al. [58] durchgeführt, aufbauend auf eine vorausgegangene Arbeit der gleichen Gruppe [57]. Auch sie arbeiten mit dem Newns-Anderson-Hamiltonoperator, ergänzen jedoch gegenüber dem Ansatz von Brako und Newns einen Term, der die inneratomare Coulombwechselwirkung für zwei Elektronen am Projektil erfaßt. Die Abbildungen in der Arbeit von Nakanishi et al. veranschaulichen die zeitliche Entwicklung des Ladungszustands der Projektile. Unabhängig davon, ob positive oder negative Ionen oder Neutralteilchen eingeschossen werden, auch unabhängig von der betrachteten Primärenergie, erreichen alle Projektile im Bereich der größten Annäherung dasselbe Ladungsgleichgewicht. Auch in diesen Rechnungen wird der Ladungszustand auf der auslaufenden Trajektorie festgelegt. Die Autoren erhalten, ähnlich den Ergebnissen von Muda und Hanawa, einen Anteil positiver Ionen nach der Streuung, der umso geringer ist, je tiefer das Valenzniveau unterhalb der Fermikante liegt und je geringer die Primärenergie ist. Bei ihren Rechnungen zu den temperaturabhängigen Messungen von Overbosch et al. [53] finden sie dagegen, in Übereinstimmung mit dem Experiment, bei niedrigen Temperaturen einen höheren Anteil von Neutralen bei höherer Primärenergie, wenn sie ihre Ergebnisse, wie bei den experimentellen Kurven geschehen, auf 1600 K normieren. Die Umkehrung der Abhängigkeit von der Primärenergie bei niedrigen Temperaturen entsteht durch die unterschiedliche Steigung der Kurven für die jeweils verschiedenen Primärenergien. Die von Nakanishi et al. in Anspruch genommene größere Übereinstimmung ihrer Rechnung mit den experimentellen Daten von Overbosch et al. läßt sich an Hand der gezeigten Abbildungen jedoch nicht nachvollziehen.

Schließlich sei hier noch auf die Arbeit von Sulston et al. [59] verwiesen. Sie betrachten, ebenfalls von einem Newns-Anderson-Hamiltonoperator ausgehend, den Fall, daß zwei Kanäle für den resonanten Ladungsaustausch offenstehen. Diese Möglichkeit besteht, wenn Alkaliionen an Oberflächen mit sehr kleiner Austrittsarbeit gestreut werden und nicht nur das s-Niveau des jeweiligen gestreuten Alkaliions, sondern auch dessen p-Niveau unterhalb der Fermikante des Metalls liegt. Die Ergebnisse ihrer Rechnungen für die Streuung von  $\text{Li}^+$

an W zeigen klare Abhängigkeiten.

Ist die Austrittsarbeit mit 5 eV hoch, so liegt das Li(2s)-Niveau mit einer Bindungsenergie von 5.39 eV knapp unter der Fermienergie und wird bei Annäherung des Ions an die Oberfläche durch das Bildkraftpotential über die Fermikante gehoben und es findet nur ein geringer Ladungsaustausch durch die Niveauverbreiterung statt. Die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit ist hoch und nimmt mit steigender Primärenergie ab, gleichzeitig nimmt der Anteil der Neutralen im gestreuten Strahl entsprechend zu.

Wird die Austrittsarbeit abgesenkt, so daß das Li(2s)-Niveau beim Stoß nicht mehr über die Fermikante gehoben werden kann, kehrt sich die Abhängigkeit um. Während des gesamten Stoßvorgangs ist das Gleichgewicht durch ein neutrales Projektil gegeben, ähnlich der Situation bei der Augerneutralisation. Je länger das Projektil in Oberflächennähe verweilt, desto höher ist seine Neutralisationswahrscheinlichkeit, so daß die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit mit steigender Energie zunimmt. Umgekehrt fällt jetzt der Anteil der Neutralen mit steigender Primärenergie.

Bei einer weiteren Absenkung der Austrittsarbeit bis auf 1.5 eV bleiben die Abhängigkeiten von der Energie erhalten. Die hochliegende Fermienergie ermöglicht in diesem Fall allerdings auch die Besetzung des Li(2p)-Niveaus und im gestreuten Strahl findet sich ein  $\text{Li}^-$ -Anteil, der in der Größenordnung des  $\text{Li}^+$ -Anteils liegt. Bei ihren Darstellungen der verschiedenen Ladungszustände in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit zeigt sich das abrupte Einsetzen der Neutralisation, wenn das Li(2s)-Niveau nicht mehr über die Fermikante gehoben wird. Sinkt die Austrittsarbeit von 5 eV auf 4 eV, verringert sich der positive Ionenanteil von 90 % auf 30 %.

Die Rechnungen von Sulston et al. vereinen damit teilweise die Ergebnisse von Brako und Newns einerseits und Nakanishi et al. andererseits. Wenn das Valenzniveau in der Nähe der Fermienergie liegt, so erhalten Sulston et al. die gleiche Energie- bzw. Geschwindigkeitsabhängigkeit wie Brako und Newns. Gleichzeitig zeigen ihre Ergebnisse eine ähnliche Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Austrittsarbeit wie bei Nakanishi et al.

In einer jüngeren Arbeit von Burrows et al. [60] aus derselben Gruppe wird versucht, den elektronischen Eigenschaften der Probe besser Rechnung zu tragen. Wenn die Orbitale der verschiedenen Bänder realistisch berücksichtigt werden sollen, müssen große Cluster von  $n_1 \cdot n_2 \cdot n_3$  Atomen mit der entsprechenden Anzahl von Orbitalen berechnet werden. Wegen der großen Zahl von Gleichungen (Größenordnung  $n_1 n_2 n_3$ ), die dafür gelöst werden müssen,

werden in der Regel nur kleine Werte von  $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$  gewählt. Burrows et al. sehen einen Ausweg darin, den Satz von Gleichungen für das Gesamtsystem aufzustellen, und diesen durch einen kleineren Satz von  $p + 1$  Gleichungen zu approximieren. Die  $p + 1$  Gleichungen sollen das Verhalten von Pseudozuständen widerspiegeln, die ihrerseits das Verhalten einer wesentlich größeren Zahl von realen Bänderzuständen des Substrates modellieren. Allgemeine Aussagen zu  $P$  lassen sich aus diesem Ansatz nicht ableiten, jedes System muß individuell berechnet werden. Die Systeme, die Burrows et al. betrachtet haben, sind jedoch für die vorliegende Arbeit nicht von Bedeutung, daher wird auf sie auch nicht weiter eingegangen.

**2.2.2.3 Experimentelle Arbeiten** Hier kann nur ein kleiner, exemplarischer Ausschnitt der Arbeiten auf dem Gebiet des resonanten Ladungsaustauschs vorgestellt werden. Es sollen an dieser Stelle lediglich Tendenzen und Abhängigkeiten aufgezeigt werden, sofern sie für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind.

Die Arbeit von Overbosch et al. [53] wurde bereits erwähnt, bei der ein Na-Atomstrahl an einer W-Oberfläche gestreut und der neutrale Anteil unter den gestreuten Teilchen temperaturabhängig gemessen wurde. Ihr Ansatz des Einfrierabstands konnte die eigenen experimentellen Ergebnisse gut wiedergeben, ebenso wie die experimentellen Ergebnisse von Algra et al. [52], die Alkaliionen mit mehreren keV an einer Cu-Oberfläche gestreut und den Ionenanteil im gestreuten Signal bestimmt haben. Auf der Basis des Modells von Algra hat auch Englert [34] seine Ergebnisse zur Streuung von  $\text{Li}^+$ -Ionen an Ni(110) interpretiert und eine schwache Energieabhängigkeit von  $P$  festgestellt. Mit zunehmendem  $v_{\perp}$  ergibt sich im Modell und im Experiment eine Abnahme der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit. Das Modell zeigt darüberhinaus eine starke Abnahme von  $P$  bei sinkender Austrittsarbeit  $\Phi$ .

Eine große Zahl von Experimenten zum Ladungszustand von  $\text{Li}^+$ -,  $\text{K}^+$ - und  $\text{Cs}^+$ -Ionen, die an einer Cs-bedeckten W-Oberfläche gestreut wurden, haben Geerlings et al. [61] unternommen. Der nicht energieaufgelöste Ionenanteil zeigt eine starke Abhängigkeit von der Austrittsarbeit, allerdings ist die Abnahme des Ionenanteils nicht so steil wie theoretisch vorausgesagt [49, 61]. Der Ionenanteil bei gestreuten  $\text{Li}^+$ -Ionen, die auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, sinkt bei einer Abnahme der Austrittsarbeit um nur 1 eV von 100 % auf unter 10 %, wobei Ionen höherer Energie eine höhere Überlebenswahrscheinlichkeit haben. Ähnliche Experimente wurden von Kimmel et al. [62] durchgeführt. Bei der Streuung von  $\text{K}^+$ - und  $\text{Li}^+$ -Ionen an Cu finden sie die gleichen Abhängigkeiten wie Geerlings et al. Bei einer Abnahme der Austrittsarbeit fällt der Ionenanteil steil ab, wobei die Ionen mit höherem

$v_{\perp}$  eine größere Überlebenswahrscheinlichkeit haben. Sie zeigen gleichzeitig, daß eine Gleichung, die die Austrittsarbeit explizit mitberücksichtigt, die Abnahme der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit bei einer Abnahme der Austrittsarbeit besser wiedergeben kann [62, 63]. Bei zwei Arbeiten von van Slooten et al. [64, 65] nimmt ebenfalls der Anteil an Ag gestreuter, positiver  $\text{Na}^+$ -Ionen mit zunehmender Cs-Bedeckung kontinuierlich ab. Das Signal verliert durch die Abnahme der Austrittsarbeit auch die ursprünglich stark ausgeprägte azimutale Abhängigkeit. Schließlich seien auch die Arbeiten von Schall et al. und Brenten et al. aus derselben Gruppe erwähnt [66, 67]. Sie stellen fest, daß bei der Resonanzneutralisation von  $\text{Li}^+$ -Ionen an einer Cs-bedeckten W-Oberfläche nicht nur das 2s-Grundniveau, sondern auch angeregte Niveaus bis zum 3d-Niveau resonant besetzt werden können, wenn die Austrittsarbeit entsprechend niedrig ist. Da sie Photonen und Elektronen spektroskopieren, können sie darüber hinaus zeigen, daß diese angeregten Zustände über einen Augerabregungsprozeß zerfallen. Außerdem finden sie Ionenstreusignale, die anfangs mit der Bedeckung zunehmen und ab etwa 0.3 ML mit zunehmender Bedeckung wieder abnehmen; ein deutliches Zeichen, daß hier die Neutralisation wichtiger als die Streuzentrendichte ist.

Es sei darauf hingewiesen, daß Veröffentlichungen dieser experimentellen Arbeiten, insbesondere der Übersichtsartikel von Los und Geerlings [49], weitere, zum Teil umfangreiche, Literaturhinweise enthalten.

### 2.2.3 Reionisation

Bei der Streuung von Ionen an Metalloberflächen werden die Ionen nicht nur neutralisiert, sondern es kann auch zur Reionisation von neutralisierten Ionen kommen. Erste Beobachtungen dazu wurden von Luitjens et al. gemacht [33, 68]. Später haben Souda et al. [69, 70] die Reionisation von 1 keV  $\text{He}^+$ -Ionen an verschiedenen Targetelementen systematisch untersucht. In den Spektren der rückgestreuten Ionen findet man zwei Peaks, die um  $\Delta E = 20$  eV separiert sind und in der Regel mit A und B bezeichnet werden. Der höherenergetische A-Peak hat die Energie, wie sie durch den elastischen Zweierstoß bestimmt ist (Gl. 1). Die Ionen, die den B-Peak bilden, haben an der Oberfläche einen inelastischen Energieverlust  $\Delta E$  erlitten, durch den sie, nach der Neutralisation auf der einlaufenden Trajektorie, beim harten Stoß, also bei der größten Annäherung, reionisiert wurden. Ein Kontrollexperiment von Souda et al. mit der Streuung von He-Atomen zeigt ein rückgestreutes Ionenspektrum, das lediglich den B-Peak enthält. Es bestätigt damit die Interpretation des A- und B-Peaks.

Die Reionisation ist möglich, da die Kurven für die Gesamtenergie des Systems  $\text{He}^0$ -Metall einerseits und  $\text{He}^+$ -Metall andererseits vom Abstand der Stoßpartner abhängen und sich bei kleinen Abständen schneiden können. Bei diesen kleinen Abständen wird ein Quasimolekül  $\text{HeM}$  gebildet, bei dem die Atomorbitale der Stoßpartner in Molekülorbitale übergehen und einige Elektronen angeregte Molekülorbitale besetzen. Diese angeregten Molekülorbitale sind zum Teil autoionisierend, so daß bei der Trennung des Quasimoleküls ein positiv geladenes Projektil aus dem Stoß hervorgehen kann. Bildlich gesprochen geht das System auf der niederenergetischen  $\text{He}^0$ -Metall-Kurve in den Stoß hinein und auf der höherenergetischen  $\text{He}^+$ -Metall-Kurve aus dem Stoß hervor [70, 71].

Die Interpretation und Bezeichnung des Prozesses als (engl.:) „electron promotion“ ist Experimenten zu Atomstößen entlehnt, in denen sich die Schalen der Atome in harten Stößen (engl.: violent collision) tief durchdringen. Die Theorie des Prozesses geht im wesentlichen auf Arbeiten von Fano und Lichten [72] sowie Barat und Lichten [73] zurück. In der Literatur findet sich daher auch die Bezeichnung „Fano-Lichten-Prozeß“. Neben dieser Bezeichnung wird im folgenden der Begriff Stoßionisation gleichwertig verwendet, um den Prozeß begrifflich eindeutig von der Resonanzionisation zu unterscheiden.

Bei den Experimenten von Souda et al. hat sich gezeigt, daß die Wahrscheinlichkeit einer Reionisation stark von den beteiligten Stoßpartnern abhängt. Die Autoren geben eine Tabelle von Schwellenenergien an, für das Auftreten des B-Peaks bei der Streuung von  $\text{He}^+$ -Ionen an verschiedenen Proben. Ab der Schwellenenergie soll die Durchdringung der Schalen ausreichend sein, um die Fano-Lichten-Anregung zu ermöglichen. Die Werte für die Schwellenenergie liegen beispielsweise für einige Alkaliatome unter 200 eV, während sie für die Übergangsmetalle über 2000 eV liegen.

Tsuneyuki et al. und Tsukada et al. [74, 75] haben zu den Messungen von Souda et al. die Orbitalenergie der Quasimoleküle als Funktion des Abstands zwischen dem Targetatom und dem He-Atom berechnet. Aus dem Verlauf der jeweiligen Niveaus bei der Annäherung werden die Schwellenenergien für die Stoßionisation gewonnen. Die theoretischen Werte stimmen in der Größenordnung mit den Ergebnissen von Souda et al. überein und geben teilweise sogar genaue Zahlen in Fällen an, wo Souda et al. lediglich Grenzwerte angeben. So liegt z.B. für die Streuung von  $\text{He}^+$ -Ionen an Na die theoretische Schwellenenergie bei 80 eV, während Souda et al. <200 eV angeben.

Für die Streuung von  $\text{Ne}^+$ -Ionen an Ni(100) hat Fauster [10] gezeigt, daß die Reionisation

erst bei etwa 3 keV einsetzt. An Cu(110) findet Fauster für die gleichen Ionen, mit ca. 3.5 keV, eine etwas höhere Schwellenenergie.

Für einige Ionenstreuexperimente ist die Reionisation eine notwendige Voraussetzung, worauf in Kapitel 2.4 näher eingegangen wird.

### 2.3 Streuintensität

Bei der Streuung niederenergetischer Ionen ist die winkel- und energieaufgelöste Streuintensität die eigentliche Meßgröße. Wie in Kapitel 2.1 bereits beschrieben, ist ISS massenspezifisch, d.h. es läßt sich grundsätzlich jedem Peak im Spektrum eine Masse und damit eine Atomsorte  $i$  zuordnen. Für die Zählrate im Peak  $i$  gilt:

$$I_i = T(E_i) F(\psi, \vartheta) I_P n_i \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) (E_0, \vartheta) \Delta\Omega P_i(E_i, \vartheta, \psi, \varphi) \quad (28)$$

Die Faktoren  $T$ ,  $F$  und  $\Delta\Omega$  sind Apparategrößen,  $I_P$  ist der Primärstrom der Ionen,  $n_i$  die Streuzentrendichte, also die Oberflächendichte der Atomsorte  $i$ , und  $(d\sigma/d\Omega)(E_0, \vartheta)$  ist deren differentieller Wirkungsquerschnitt. Die Größe  $P_i(E_i, \vartheta, \psi, \varphi)$  erfaßt die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit, wie sie im vorigen Kapitel beschrieben wurde.

Die Apparategröße  $F(\psi, \vartheta)$  ist das Verhältnis zwischen der Primärintensität, die die Probe erreicht, und jenem Teil der gestreuten Intensität, der vom Spektrometer gesehen wird. Da die Akzeptanzellipse des Spektrometers größer ist als die Primärstrahlellipse, kann bei sorgfältiger Justierung (s. Kapitel 3.3 in [8]) die Größe  $F = 1$  gesetzt werden.

Die Konstante  $T(E_i)$  enthält die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors und die Transmission des Spektrometers. Mit der Transmission beinhaltet sie auch, daß die Streueignisse in einer Umgebung  $\Delta E$  um die Energie  $E_i$  erfaßt werden. Da für elektrostatische Analysatoren  $\Delta E/E_i = const.$  gilt, also  $\Delta E$  proportional  $E_i$ , stellt die gemessene Intensität von Gl. 28 eine Faltung der physikalischen Energieverteilung  $S(E) = dN/dE$  mit einer Spektrometerfunktion dar. Die physikalische Verteilung  $S(E)$  hängt von der Unschärfe der Primärenergie und der Unschärfe des elastischen Energieverlusts bei der Streuung ab und hat an der Apparatur SORBAS eine Breite, die proportional  $E_i$  ist. Vorausgesetzt, daß  $S(E)$  die Breite des experimentellen Peaks bestimmt, gibt das Zählratenmaximum die wahren Intensitätsverhältnisse wieder, da das mit der Energie wachsende Spektrometerfenster  $\Delta E$  aus der gleichermaßen breiter werdenden Energieverteilung  $S(E)$  stets den gleichen Teil um die eingestellte Energie herauschneidet [3, 5, 34]. Alle Messungen dieser Arbeit wurden daher durch die

Bestimmung des Zählratenmaximums ausgewertet.

Ist die Probe durch ein Adsorbat ganz oder teilweise bedeckt, so können die Substratome abgeschattet werden. Die Abschattung ist ein Grund für die in Kapitel 2.1 erwähnte Oberflächenempfindlichkeit der Ionenstreuung. Bei der Verwendung von Edelgasionen wird durch die sehr effiziente Neutralisation und den großen Wirkungsquerschnitt nur die oberste Atomlage gesehen. Dagegen ist bei Alkaliionen die Neutralisation weniger wirksam und man sieht auch tiefere Lagen. Adsorbatbedeckte Oberflächen zeigen daher ein deutlich herabgesetztes Substratsignal: die Substratome sind durch die Streuung mit großem Wirkungsquerschnitt für den Ionenstrahl nicht zugänglich (s.a. Kapitel 2.4), oder die Ionen können durch einen längeren Aufenthalt in einer elektronenreichen Umgebung leichter neutralisiert und damit nicht mehr nachgewiesen werden. Obwohl die Effekte manchmal schwer zu trennen sind, wird zwischen ihnen unterschieden und allein die Tatsache, daß Substratome hinter bzw. unter einem Adsorbat für den Ionenstrahl unsichtbar sind, als Abschattung bezeichnet. Für das abgeschattete Substratsignal gilt:

$$I_S = T F I_P \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \Delta\Omega P_S (n_S - \alpha n_A) \quad (29)$$

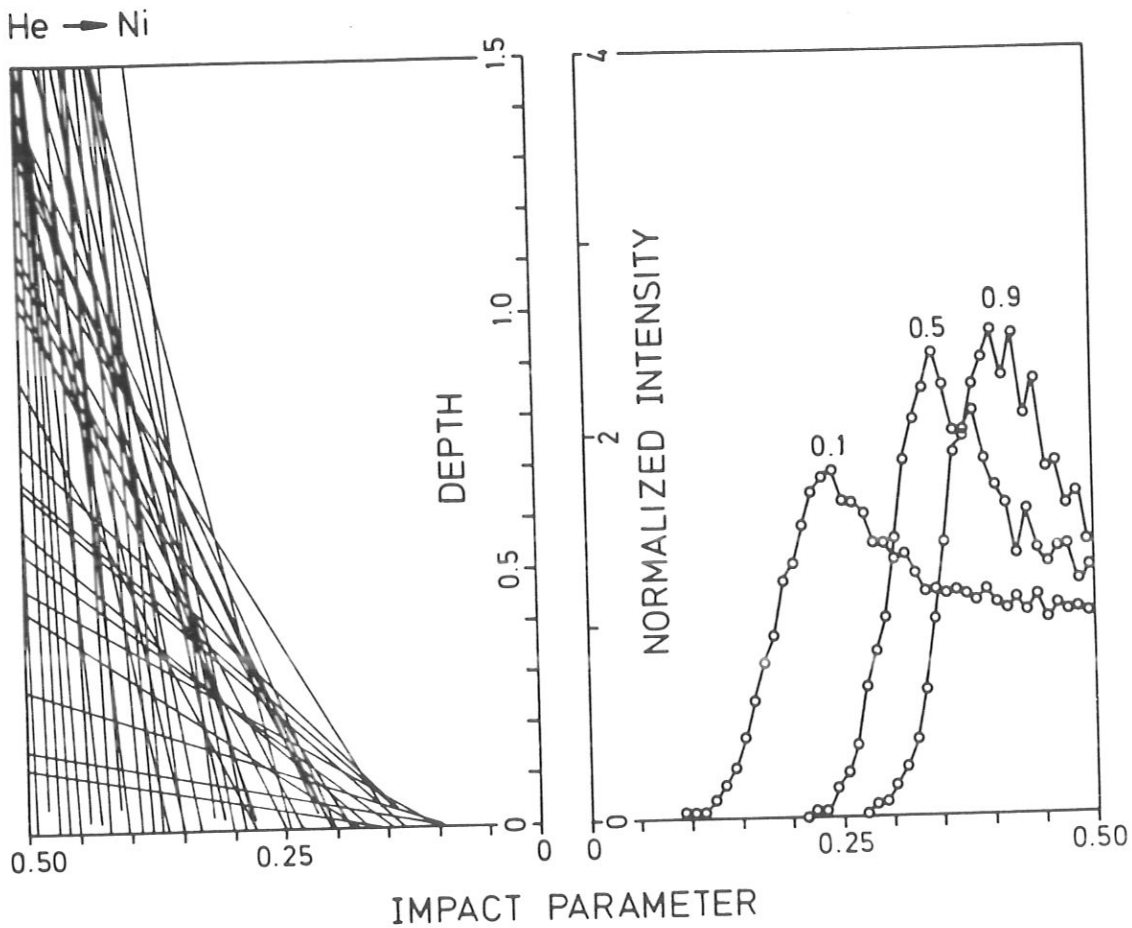
wobei  $n_S$  und  $n_A$  die Oberflächenatomdichte des Substrats und des Adsorbats sind und der Abschattungskoeffizient  $\alpha$  die Zahl der Substratome angibt, die durch ein Adsorbatteilchen abgeschattet werden.

## 2.4 Der Schattenkegel und seine Anwendungen

Die Abschattung von Atomen, die hinter einem Streuzentrum liegen, soll in diesem Kapitel näher betrachtet werden. Wird ein Ionenstrahl mit gleichverteilten Stoßparametern an einem Atom gestreut, so entsteht hinter dem Atom ein trajektorienfreier Raum. Dieser Raum wird von einer parabolähnlichen Fläche umschlossen, die man Schattenkegel nennt. Potentielle Streuzentren innerhalb des Schattenkegels werden vom Ionenstrahl nicht gesehen.

Die Verdrängung des Ionenflusses aus dem Bereich innerhalb des Kegels führt zu einer Trajektorienverdichtung am Kegelfrand. Die in Abb. 6 dargestellte Rechnung [34] vermittelt einen Eindruck dieses Effektes. Sie zeigt eine Simulation der Streuung von 600 eV He<sup>+</sup>-Ionen an einem Ni-Atom bei endlicher Temperatur ( $T > 0$  K), zufälliger Stoßparameterverteilung und einer Statistik von 10 000 Teilchen. Im linken Teil des Bildes ist der gerade Teil der Trajektorien zu sehen. Deutlich ist der trajektorienfreie Raum hinter dem Streuzentrum und





**Abb. 6:** Simulationsrechnung für die Streuung von  $\text{He}^+$ -Ionen an einem Ni-Atom, Längeneinheit  $3.52 \text{ \AA}$ ; links: gerader Teil der Trajektorien; rechts: normierte Intensität als Funktion des Stoßparameters für drei verschiedene Abstände hinter dem Streuzentrum [34]

die Trajektorienverdichtung am Rand des Schattenkegels zu erkennen. Der rechte Teil der Abbildung zeigt die normierte Intensität als Funktion des Stoßparameters für drei verschiedene Abstände hinter dem streuenden Ni-Atom. Hier ist die Trajektorienverdichtung als Flußüberhöhung bzw. als Intensitätsmaximum ebenfalls deutlich zu erkennen.

Das Konzept des Schattenkegels wurde von de Wit et al. [76] in den ISS-Energiebereich eingeführt. Es hat sich, wegen seiner Anschaulichkeit, schnell durchgesetzt und zu neuen Varianten der Ionenstreuung geführt, die die Leistungsfähigkeit der Ionenstreuung, gerade bei der Bestimmung der Oberflächengeometrie, wesentlich erhöht haben.

Bedingung für die Anwendungen ist jedoch die genaue Kenntnis der Schattenkegelform. Neben der Möglichkeit einer empirischen Bestimmung (ICISS-Methode s.u.) kann der Schattenkegel auch berechnet werden. Oen [77] hat in Impulsnäherung und unter Verwendung des

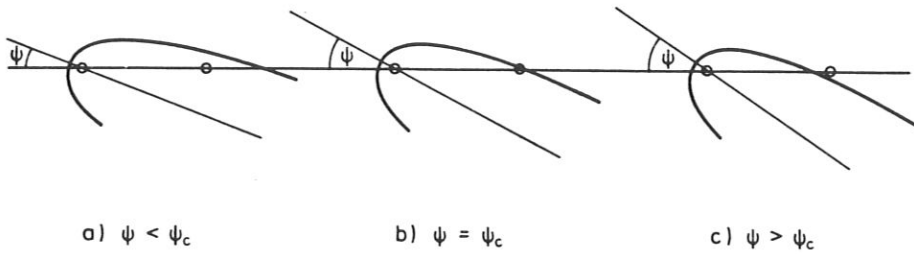


Abb. 7: Lage des Schattenkegels für verschiedene Einfallswinkel

Thomas-Fermi-Molière-Potentials eine Formel für den Schattenkegelradius  $r_c$  im Abstand  $l$  hinter dem Streuzentrum angegeben, die von dem dimensionslosen Parameter

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{E} \quad (30)$$

und der Abschirmlänge  $a$  abhängt:

$$\frac{r_c}{2\sqrt{bl}} = \begin{cases} 1.0 - 1.2\alpha + 0.01\alpha^2 & 0 \leq \alpha \leq 4.5 \\ 0.924 - 0.182 \ln \alpha + 0.0008\alpha & 4.5 \leq \alpha \leq 100 \end{cases} \quad (31)$$

mit

$$\alpha = \frac{2\sqrt{bl}}{a} \quad (32)$$

Die Genauigkeit der Formel ist besser als 1 % [77] und, da sie gut zu programmieren ist, wurde sie im Rahmen dieser Arbeit benutzt, um den Schattenkegel für die verschiedenen Projektile und Primärenergien zu berechnen. Für die Abschirmlänge  $a$  wurde die mit einem Faktor 0.8 reduzierte Abschirmlänge von Firsov (Gl. 5) eingesetzt, die sich in einer vorausgegangenen Arbeit als zweckmäßig erwiesen hatte [8].

Bei der Streuung von Ionen an einer Oberfläche kann die Lage des Schattenkegels relativ zu den benachbarten Oberflächenatomen durch die Streugeometrie festgelegt werden. Wird der Einfallswinkel bei der Streuung so gewählt, daß die Nachbaratome genau auf dem Rand des Schattenkegels ihres jeweiligen Nachbarn liegen, so spricht man von dem kritischen Winkel  $\psi_c$  (s. Abb. 7). Liegt ein Atom auf dem Schattenkegelrand, so kommt es durch die Flußüberhöhung am Schattenkegelrand zu einer erhöhten Streuintensität.

Das Phänomen des Schattenkegels kann in verschiedener Weise experimentell genutzt werden. Zum einen, wie bereits im vorigen Kapitel angesprochen, werden Substratome durch Adsorbate abgeschattet und die Intensität des Substrates entsprechend Gl. 29 vermindert.

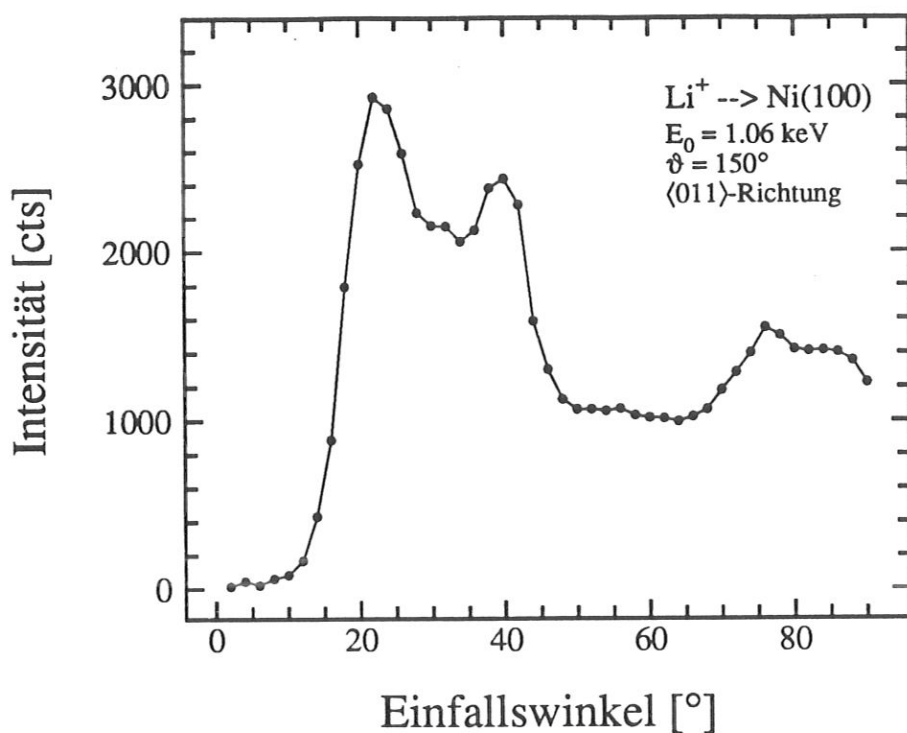


Abb. 8: Intensitätsverlauf durch Variation des Einfallswinkels bei großem Streuwinkel und konstantem Azimut

Zum anderen konnte Engelmann [5] mit Hilfe des Schattenkegels Aussagen über die thermodynamischen Eigenschaften der Oberfläche machen. Durch die Wahl des Einfallswinkels in der Nähe des kritischen Winkels  $\psi_c$  konnte er die thermischen Schwingungen als Auftauchen der Atome am Schattenkegelrand beobachten und daraus eine Oberflächen-Debyetemperatur bestimmen.

Sehr große Bedeutung hat der Schattenkegel bei der Bestimmung der Oberflächengeometrie. Aono et al. haben hier eine Variante der Ionenstreuung entwickelt, die sie ICISS (impact collision ion scattering spectroscopy) nennen [78]. Unter möglichst großem Streuwinkel, idealerweise  $180^\circ$ , wird der Einfallswinkel in kleinen Schritten zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  durchfahren. Dieses Experiment entspricht einem Drehen des Schattenkegels in die Oberfläche hinein. Unter einem bestimmten kritischen Einfallswinkel  $\psi_c$  trifft der Schattenkegelrand mit seiner Flußüberhöhung ein Nachbaratom und es kommt zu einem Maximum in der rückgestreuten Intensität. Ein typisches Spektrum zeigt Abb. 8.

Hier wurden Alkaliionen verwendet, da ICISS-Experimente mit Edelgasen wegen der starken Neutralisation in der Regel erst bei Energien über 3 keV gemacht werden können. In diesem Energiebereich setzt bei den meisten Metallen die Reionisation (Fano-Lichten-Prozeß,

vgl. Kapitel 2.2.3) ein und die Ionenausbeute bei der Streuung steigt deutlich an. Bei kleineren Energien überdeckt die trajektorienabhängige Neutralisation den Effekt der Flußüberhöhung und Intensitätsmaxima im Spektrum bleiben aus [8, 30] (Spektren bei verschiedenen Energien finden sich in einem Übersichtsartikel von Fauster [10]). Die Schwierigkeiten im Zusammenhang mit der Neutralisation und Reionisation können umgangen werden, in dem Alkaliionen oder Neutralteilchen nachgewiesen werden. Man spricht hier von ALICISS bzw. NICISS [79].

Aus den Maxima der Spektren, wie z.B. Abb. 8, kann die Struktur der Oberfläche bestimmt werden, da diese Maxima bei den kritischen Winkeln  $\psi_c$  liegen, unter denen der Schattenkegel die Nachbaratome in der jeweiligen Kristallrichtung trifft. Kennt man die Form des Schattenkegels, so ergibt sich der Abstand der Atome in der Oberfläche als die Strecke zwischen dem Schattenkegelursprung und dem Schnittpunkt des Schattenkegels mit einer Geraden, die unter dem Winkel  $\psi_c$  zur Schattenkegelachse durch den Ursprung des Schattenkegels geht. Fauster gibt eine Formel an für den Zusammenhang zwischen dem kritischen Winkel  $\psi_c$  und dem Abstand  $d$  der Atome in der Oberfläche [10]:

$$\ln \psi_c = 4.6239 + \ln \left( \frac{d}{a} \right) (-0.0403 \ln A - 0.6370) + \ln A (-0.0158 \ln A + 0.4647) \quad (33)$$

mit  $A = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 E a}$   
 $a =$  Abschirmlänge

Es gibt auch die Möglichkeit, den Schattenkegel mit der Formel von Oen zu berechnen und den Abstand  $d$  graphisch zu bestimmen. In der Auswertung der Spektren von Einfallswinkelvariationen besteht eine gewisse Freiheit bezüglich der Wahl des kritischen Winkels  $\psi_c$ . Während beispielsweise Dürr [80]  $\psi_c$  beim halben Anstieg der Flanke zum Intensitätsmaximum auswertet, Aono [81] den Wert bei 70 % und Hetterich et al. [82] den Wert bei 80 % der Höhe des Maximums auslesen, wurde in der vorliegenden Arbeit der Einfallswinkel zum Intensitätsmaximum direkt ausgewertet. Diese Auswertung hatte sich in der vorausgegangenen Arbeit bewährt [8].

Die Wahl der Bedingung für  $\psi_c$  ist jedoch nicht entscheidend, sofern der Korrekturfaktor für die Abschirmlänge entsprechend gewählt und der Schattenkegel an einer bekannten Oberfläche geeicht wird. Einmal geeicht, ist ICISS eine Methode, mit der Abstände in der Oberfläche sehr genau (Genauigkeit unter 0.1 Å) im Ortsraum vermessen werden können. Dürr et al. konnten beispielsweise eine Rekonstruktion der Cu(110)-Oberfläche unter O-

Adsorption auf  $0.1 \text{ \AA}$  genau vermessen [80, 83]. Hetterich hat die Rekonstruktion einer Ir(110)-Oberfläche vermessen und die Abstände in der Oberfläche ebenfalls auf  $0.1 \text{ \AA}$  genau bestimmen können [84]. Eine ähnliche Genauigkeit erreichten Fauster et al. bei der Bestimmung der Bindungslänge von S auf verschiedenen Ni-Oberflächen [85].

Im Rahmen der ICISS-Methode kann auch bei fest eingestelltem, kleinem Einfallswinkel der Azimut variiert werden. Diese Variation entspricht einem Drehen des Schattenkegels über die Oberfläche. Hier ergeben sich Intensitätsmaxima in bestimmten Kristallrichtungen, bei denen ein Atom am Schnittpunkt des Schattenkegels mit der Oberfläche liegt. So können Symmetrieachsen in der Oberfläche schnell und präzise gefunden werden. Für die vorliegende Arbeit wurde der Azimut der Probe auf diese Weise eingestellt und anschließend mit einer Einfallswinkelvariation kontrolliert.

## 2.5 Simulationsrechnungen

Für ein tieferes Verständnis der Ionenstreuung sowie die Deutung von Ergebnissen aus der Ionenstreuung und die Planung von Experimenten ist es oft unerlässlich, die Streuung am Rechner zu simulieren. Hier können beispielsweise die Beiträge verschiedener Trajektorienklassen separiert und einzeln studiert werden. Auch Aussagen zur Neutralisation sind möglich, wenn man Unterschiede zwischen Rechnung und Experiment der Neutralisation zuschreibt.

Im allgemeinen sind für derartige Analysen dreidimensionale Monte-Carlo-Simulationen nötig. Das Programm MARLOWE simuliert den Festkörper einschließlich thermischer Schwingungen sowie den Analysator mit endlicher Auflösung und Winkelunschärfe. Die Streuung der Projektile wird durch eine Reihe von Zweierstößen modelliert, wobei elastische und inelastische Energieverluste berücksichtigt werden [86, 87]. MARLOWE-Simulationen von ICISS-Kurven, wie sie für die vorliegende Arbeit gebraucht wurden, sind jedoch außerordentlich aufwendig. Für eine gesicherte Statistik sind Rechenzeiten von mehreren Stunden auf einem CRAY-Rechner nötig.

Einige Vorteile bietet hier der ARGUS-Code von Jackson [88]. Der Code verwendet das TFM-Potential und weist alle obengenannten Eigenschaften auf. Der Vorteil gegenüber MARLOWE besteht in der Schnelligkeit, die auf hoher Rechenökonomie beruht und die Implementierung auf einem PC erlaubt. Die Streuintensität von wenigen Atomanlagen kann in verschiedene Trajektorienklassen eingeteilt werden, so daß Beiträge aus tieferen Lagen oder von Mehrfachstreuungen und Fokussierungseffekten analysiert werden können. Leider

können mit dem ARGUS-Code derzeit noch keine Adsorbatsysteme simuliert werden [89]. Ein Einsatz im Rahmen dieser Arbeit war daher nicht möglich.

Eine jüngere Arbeit von Daley et al. [90] bietet einen guten Überblick über die Anstrengungen, die unternommen wurden, um insbesondere für ICISS-Messungen geeignete Simulationen zu entwickeln und stellt gleichzeitig ein neues zweidimensionales Modell vor.

In diesem Modell wird die relative Wahrscheinlichkeit berechnet, daß ein Atom in einem Fluß von Projektilen getroffen wird, die zuvor von einem anderen Atom abgelenkt worden sind. Dazu wird ausgerechnet, um wieviel das Atom aus der Gleichgewichtslage ausgelenkt werden muß, um von dem Projektil getroffen zu werden, das zuvor mit dem Stoßparameter  $b$  an einem abschattenden Streuzentrum abgelenkt worden ist. Die Wahrscheinlichkeit ist in der harmonischen Näherung durch eine Gaußfunktion bestimmt, deren Breite der mittleren Schwingungsamplitude der Atome im Kristall entspricht. Die totale Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom getroffen wird, nachdem das Projektil am Atom  $i$  abgelenkt wurde, ist das Integral  $S_{ij}$  der Gaußfunktion über den Stoßparameterbereich, bezogen auf das erste Streuzentrum. Für die Simulation von ICISS-Experimenten muß dieses Integral für jeden Einfallswinkel gelöst werden. In der Regel ist außerdem die Abschattungswirkung zwischen verschiedenen Atompaaren an der Oberfläche zu berücksichtigen. Für die berechnete Streuintensität ergibt sich damit:

$$I(\psi) = \frac{1}{\sin \psi} \sum_j \prod_i S_{ij}(\psi) \quad (34)$$

Die Division durch  $\sin \psi$  ist den Autoren zufolge notwendig, um der Verkürzung der Atomreihen an der Oberfläche, bezogen auf die Richtung des Ionenstrahls, Rechnung zu tragen.

Grundsätzlich kann bei ICISS-Experimenten zusätzlich zur Abschattung auch ein Blockeffekt (engl.: blocking) auftreten. Projektilen, die an tieferen Lagen gestreut wurden, können auch auf der auslaufenden Trajektorie gestreut werden, so daß der Detektor, bildlich gesprochen, im Schattenkegel eines Streuzentrums liegt. Der Weg in den Detektor ist abgeblockt. Die Simulation von Daley et al. kann auch diesen Effekt berücksichtigen. Da er aber für die vorliegende Arbeit nicht von Bedeutung ist, wurde der entsprechende Faktor in Gl. 34 eingesetzt. Die Simulation wurde auf einem PC programmiert [91] und läuft im Vergleich zu der dreidimensionalen Simulation sehr schnell (auf einem schnellen Rechner mit mathematischem Koprozessor einige Minuten pro Atompaar). Das Programm wurde in der vorliegenden Arbeit für die Positionsbestimmung von CO auf Ni(100) verwendet. Da die Simulation und

damit das Programm für die Streuung an Adsorbaten nicht ausgelegt ist, gab es hier einige Schwierigkeiten, auf die bei der Darstellung der Ergebnisse näher eingegangen werden soll.

## 2.6 Austrittsarbeit

In diesem Kapitel soll nur eine knappe Einführung in die Grundgedanken der Austrittsarbeit gegeben werden. Ausführlichere Darstellungen finden sich im Lehrbuch von Ashcroft und Mermin [92], bei Woodruff und Delchar [93] sowie bei Hölzl und Schulte [94].

Die Austrittsarbeit ist definiert als diejenige Arbeit, die aufgewendet werden muß, um ein Elektron aus dem Volumen eines Festkörpers an einen Ort gerade außerhalb des Festkörpers zu bringen. „Gerade außerhalb“ soll hier eine Entfernung sein, die groß ist auf einer atomaren Skala, jedoch klein bezüglich der Ausdehnung des Kristalls. Herrscht an der Oberfläche die gleiche Ladungsverteilung wie im Volumen, so ist die Austrittsarbeit  $W$  gegeben durch

$$W = -\varepsilon_F \quad (35)$$

Diese Bedingung ist im allgemeinen nicht erfüllt. Auf Grund der fehlenden Nachbarn an der Oberfläche fallen die Ladungsschwerpunkte des Elektronengases und der Ionenrümpfe auseinander und ein elektronisches Dipolfeld entsteht, das die Austrittsarbeit erhöht.

$$W = -\varepsilon_F + W_{Dipol} \quad (36)$$

Bei der Adsorption von Gasen auf der Oberfläche werden Bindungen eingegangen und durch den Ladungstransfer stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. Dadurch ändert sich in der Regel das Dipolfeld und damit auch die Austrittsarbeit. In erster Näherung gilt für die Änderung der Austrittsarbeit

$$\Delta W = -\frac{1}{\varepsilon_0} D e \Theta_{Ads} n_{Sub} \quad (37)$$

Hier sind  $\varepsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante,  $e$  die Elementarladung,  $\Theta_{Ads}$  die Bedeckung und  $n_{Sub}$  die Oberflächenatomdichte des Substrates. Das Dipolmoment pro Adsorbateilchen  $D$  wird hier als bedeckungsunabhängig angenommen. Insbesondere in der Nähe der Sättigungsbedeckung, ist diese Bedingung nicht erfüllt und es hat verschiedene Ansätze gegeben, der Depolarisation Rechnung zu tragen [94].

Für die vorliegende Arbeit wurde die adsorptionsbedingte Änderung der Austrittsarbeit mit der Kelvinmethode gemessen, die die Kontaktpotentialdifferenz mißt. Das Kontaktpotential baut sich auf, wenn zwei Metalle in elektrischen Kontakt gebracht werden. Um im thermischen Gleichgewicht zu sein, müssen die Elektronen in beiden Metallen auf demselben chemischen Potential liegen. Das wird erreicht, indem Ladung zwischen den Metallen fließt, bis ein Potential aufgebaut ist, das die Volumenniveaus so verschiebt, daß das chemische Potential ausgeglichen ist. Das Kontaktpotential zwischen zwei Metallen ist

$$\Delta\Phi = \Phi - \Phi' = \frac{1}{e}(W - W') \quad (38)$$

Die Kelvinsonde bestimmt also den Unterschied der Austrittsarbeiten zwischen zwei Metallen. Findet eine Adsorption auf der Probenoberfläche statt, so ändert sich die Austrittsarbeit der Probe und damit das Kontaktpotential. Diese Differenz des Kontaktpotentials wird von der Kelvinsonde gemessen. Ohne eine Referenzprobe läßt sich mit der Kelvinsonde folglich nur die Änderung der Austrittsarbeit bestimmen. Da der absolute Wert der Austrittsarbeit einer reinen Ni(100)-Oberfläche von 5.22 eV der Literatur [94, 95] entnommen werden kann, war die Bestimmung der Austrittsarbeitsänderung für die vorliegende Arbeit ausreichend.



## 3 Die Apparatur SORBAS

### 3.1 Überblick

Die UHV-Apparatur SORBAS ist an anderer Stelle bereits mehrfach ausführlich beschrieben worden [5, 8, 34, 35, 96], daher wird hier lediglich eine zusammenfassende Beschreibung gegeben; Einzelheiten lassen sich den obengenannten Referenzen entnehmen. Auf einige Verbesserungen sowie experimentelle Details, die wesentlich zum Erfolg der vorliegenden Arbeit beigetragen haben, soll jedoch näher eingegangen werden. Dazu gehören:

- die Cs-Quelle
- ein neuer Kelvinsondentyp
- ein neues LEED-System

Darüberhinaus wurde die Apparatur mit einem neuen Ionenquellennetzgerät für größere Primärenergien sowie einer Infrarotlampe zum Ausheizen versehen. Ein weiterer wichtiger Teil der Apparatur ist das Gaseinlaßsystem, mit dem sich das Gasangebot auf die Probe sehr genau bestimmen läßt. Da es im wesentlichen unverändert geblieben ist, wird auf eine Beschreibung in der Diplomarbeit von D.Mehl [97] verwiesen.

Einen schematischen Überblick über die Apparatur bietet Abb. 9. Die Apparatur läßt sich in drei Abschnitte unterteilen: die Ionenquelle mit 90°-Ablenkmagnet, die Strahlführung und die Streukammer mit den Diagnostiken. Jeder dieser Abschnitte wird mit einer Ionenzerstäuberpumpe (IZP) gepumpt, wobei im Falle der Ionenquelle und der Streukammer der IZP vakuumseitig jeweils eine Titansublimationspumpe (TSP) vorgeschaltet ist. Nach dem Ausheizen der Apparatur bei ca. 180°C wurde mit den mit flüssigem Stickstoff gekühlten TSP ein Enddruck von unter  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar erreicht. Für die Druckmessung steht in jedem der drei Abschnitte eine Bayard-Alpert-Röhre zur Verfügung. Im allgemeinen wurde die Apparatur nach Öffnungen bei etwa 180°C ausgeheizt. Wenn jedoch nur kleinere Reparaturarbeiten anfielen, so hat es sich als ausreichend erwiesen, die Apparatur mit der Infrarotlampe auszuheizen. Voraussetzung war eine kurze Öffnung (max. einige Minuten), während der die Apparatur ständig mit Stickstoff gespült wurde. Nach dem Ausheizen wurde stets darauf geachtet, daß in der Streukammer keine der Einbauten bewegt wurden bevor die Apparatur vollständig erkaltet war, andernfalls waren die beweglichen Teile nach dem Ausheizen äußerst schwergängig.

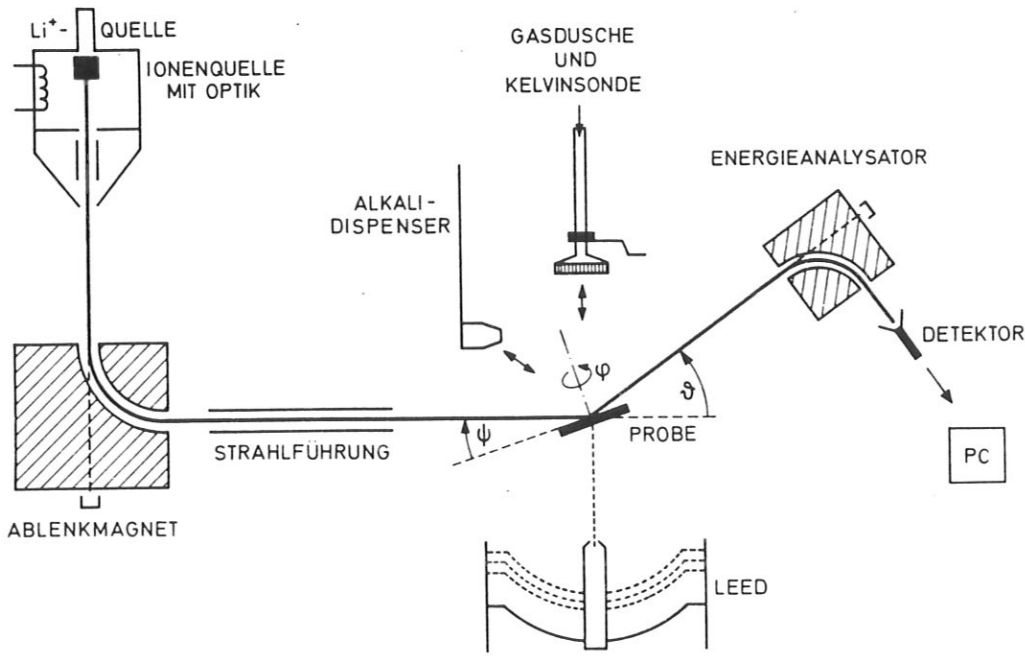


Abb. 9: Schematischer Aufbau der Apparatur SORBAS

### 3.2 Ionenquelle und Strahlführung

Die Ionenquelle geht in ihren Grundzügen auf Grundner [98] zurück und ist für die Erzeugung von Edelgasionen und Alkaliionen gleichermaßen geeignet.

Beim Betrieb als Edelgasionenquelle werden die IZP ausgeschaltet und die Apparatur mit  $(1 - 4) \cdot 10^{-6}$  mbar He oder Ne gefüllt. Die Primärenergie wird durch die Spannung  $U_Q$  vorgegeben, mit der die Ionenquelle gegenüber der geerdeten Probe hochgelegt wird. Mit einem neuen Versorgungsgerät sind jetzt Primärenergien im Bereich von 400 – 2500 eV zugänglich. Der Druck und die Spannung  $U_Q$  bestimmen den Ionenstrom: je größer der Druck und je größer die Primärenergie, desto größer ist auch der Strom. Typischerweise benötigt man einen Druck von  $2.5 \cdot 10^{-6}$  mbar, um, bei einer Primärenergie von 1 keV, einen Strom von 7 nA auf der Probe zu erzeugen. Wegen der TSP erhöht sich auch bei ausgeschalteten IZP der Partialdruck unedler Gase im Restgas nur um einige Prozent.

Der Einbau einer thermischen Li-Quelle der Fa. Spectra-Mat ermöglicht bei ohmscher Heizung (Heizleistung ca. 40 W) einen  $\text{Li}^+$ -Ionenstrahl von maximal einigen nA. In diesem Fall wurden die IZP nicht ausgeschaltet, um den störenden Einfluß der freiwerdenden Edelgase bei der Einstellung des Alkaliionenstrahls zu minimieren. Da die Li-Quelle mit einer eigenen zusätzlichen Versorgung ebenfalls hochgelegt wird und diese nicht erneuert werden

konnte, blieb die Primärenergie bei Alkaliionen auf maximal 1800 eV beschränkt. Diese Einschränkung hat sich für die vorliegende Arbeit jedoch nicht nachteilig ausgewirkt.

Der Weg der Ionen von der Quelle durch die einzelnen Elemente der Ionenoptik und die Streuung an der Probe in den Detektor sind in Abb. 9 dargestellt. Der 90°-Umlenkmagnet dient der Massenseparation. Zwischen den um 90° abgelenkten Teilchen der Masse  $m$ , der Energie  $qU_Q$  und dem Magnetstrom, besteht ein fester Zusammenhang:

$$I_M[\text{A}] = 6.45 \cdot 10^{-2} \sqrt{\frac{e}{m} U_Q[\text{V}]} \quad (39)$$

Die Strahlführung nach dem Magneten soll den Ionenstrahl mit größtmöglicher Stromdichte auf die Targetmitte fokussieren. Im Experimentierbetrieb wurde der Ionenstrahl so eingestellt, daß der Ni-Peak der reinen Oberfläche maximal war. Eine saubere Probe vorausgesetzt, war damit bei maximaler Stromdichte der größte Überlapp von Brennfleck des Strahls und Quellfleck des Detektors gegeben. Durch eine sorgfältige Justierung der einzelnen Komponenten in der Streukammer vor dem Schließen der Anlage war sichergestellt, daß der Quellfleck des Detektors in der Mitte der Probe lag. Daher lag bei der genannten Ionenstrahleinstellung auch der Brennfleck in der Probenmitte (s.a. [8]).

### 3.3 Streukammer

Die Schemazeichnung Abb. 9 zeigt die wesentlichen Elemente der Streukammer, die in [8] ausführlich beschrieben sind. Auf die Erweiterungen und Verbesserungen im Rahmen dieser Arbeit soll im folgenden näher eingegangen werden.

#### 3.3.1 Manipulator mit Ni-Probe

Der Manipulator erlaubt eine horizontale Positionierung der Probe mit zwei Mikrometerschrauben im Bereich von  $\pm 5$  mm mit einer Genauigkeit von 1/100 mm. Mit der Drehung der Probe um die Manipulatorachse wird der Einfallswinkel des Ionenstrahls auf die Oberfläche ( $\psi = 90^\circ$  entspricht senkrechtem Einfall) festgelegt, oder die Probe für LEED, die Gasdusche oder die Kelvinsonde in Position gedreht. Der Manipulator bietet auch die Möglichkeit der Azimutverstellung (Drehachse senkrecht zur Probenoberfläche). Die Einstellung war jedoch sehr schwergängig und nicht reproduzierbar (s.a. [8]), so daß Meßreihen mit einer Variation des Azimuts nur einen geringen Aussagewert hatten. Für die Messungen wurden daher zwei

Azimute, die  $\langle 001 \rangle$ - und die  $\langle 011 \rangle$ -Richtung, ausgewählt und jeweils mit ALICISS bestimmt, da sich diese Methode als wesentlich empfindlicher erwiesen hat, als das LEED-Bild (s.a. Kapitel 3.3.4).

Wie in [8] ausführlich beschrieben, kann die Probe am Manipulator geheizt und gekühlt werden, davon wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch kein Gebrauch gemacht. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Nickelchrom-Nickel-Thermoelement, das an einen Edelstahlring punktgeschweißt ist, der seinerseits hinter die Probe in einen Rahmen geklemmt wird. Über diesen Rahmen besteht auch eine elektrische Verbindung zur Probe. Damit kann über das Thermoelement zusätzlich der Probenstrom bei der Ionenstreuung und das Meßsignal bei der Bestimmung der Austrittsarbeitsänderung abgegriffen werden. Wegen der Kelvinsonde wurde im Laufe der Arbeit das Thermoelement mit einer Kupferlitze abgeschirmt, da sonst eine Bestimmung der Austrittsarbeitsänderung nicht möglich war. Genaueres findet sich in Kapitel 3.3.2. Die ebenfalls im Zusammenhang mit der Kelvinsonde aufgetretenen Schwierigkeiten in vorangegangenen Arbeiten [8, 97], wo sich offensichtlich eine Keramikhalterung am Manipulator bei der Ionenstreuung aufgeladen hatte, konnten beseitigt werden, indem die Keramikteile mit kleinen Blechen abgedeckt wurden.

Bei der Probe handelt es sich um einen Ni-Einkristall mit einem Durchmesser von 10 mm, dessen Oberfläche eine (100)-Orientierung aufweist. Vor dem Einbau wurde die Probe mit Diamantschleifpasten (feinste Körnung  $0.25 \mu\text{m}$ ) poliert und mittels einer Laue-Aufnahme auf die richtige Orientierung hin überprüft. Die Abweichung der Oberfläche von der (100)-Fläche betrug ca.  $0.5^\circ$ .

### 3.3.2 Kelvinsonde

Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise der Kelvinsonde findet sich in [97]. Wertvolle Hinweise zum Betrieb von Kelvinsonden finden sich bei Ritty et al. [99] und Höfer et al. [100].

Der bei D.Mehl beschriebene Kelvinsondentyp besteht im wesentlichen aus einem vergoldeten Edelstahlblatt, das an einem Ende zusammen mit einer piezokeramischen Folie in ein Gehäuse geklemmt wird. Das andere Ende dient als Referenzelektrode und wird vor die Probe geschwenkt. Dort wird die Referenzelektrode mit Hilfe der Folie in Schwingung versetzt. Grundsätzlich hat dieser Sondentyp den Nachteil, daß die Austrittsarbeitsänderung während des Heizens nicht dynamisch verfolgt werden kann. Die Gründe sind, daß einerseits

das Meßsignal an der Probe abgegriffen wird, die ihrerseits zum Heizen hochgelegt werden muß und daß die Adsorbatteilchen, die die Oberfläche verlassen, von dem Blatt reflektiert werden und nicht sofort ins Vakuum entkommen können. Der Einfluß des Kelvinsondenblatts auf das Desorptionsverhalten dürfte hier nur klein sein, da die Kelvinsonde in makroskopischen Abständen vor der Oberfläche schwingt.

Zu Beginn dieser Arbeit wurde daher ein neuerer Kelvinsondentyp eingebaut, bei dem das Blatt durch zwei feine Drähte ersetzt ist, die über zwei keramische Isolatoren die Referenzelektrode halten. Die Referenzelektrode besteht in diesem Fall aus einem Drahring, der ein feinmaschiges Netz aufspannt. Damit ist gewährleistet, daß auch während des Heizens die Änderung der Austrittsarbeit gemessen werden kann, da zum einen die Teilchen durch das Netz ins Vakuum entkommen können und zum anderen das Meßsignal an der Referenzelektrode abgegriffen werden kann, die durch die beiden Isolatoren von den Drahrträgern elektrisch getrennt ist.

In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, daß die Hochfrequenz, die an die piezokeramische Folie angelegt wird, um die Sonden in Schwingung zu versetzen, bei beiden Sondentypen in die Meßleitung (Thermoelement) einstrahlt. Die Bestimmung der Austrittsarbetsänderung war damit unmöglich. Da eine Abschirmung der Meßleitung bei dem Netzsondentyp nicht möglich ist, wurde auf den Blattsondentyp zurückgegriffen. Wie im vorigen Kapitel bereits angedeutet, wurde dazu das Thermoelement mit Keramikperlen für die Hochspannung (zur Heizung der Probe) isoliert und zusätzlich mit einem Refrasil Schlauch und einer Kupferlitze überzogen. Die Kupferlitze dient als Abschirmung gegen die Hochfrequenz und der Refrasil Schlauch sollte beim Auseinandergleiten der Keramikperlen einen Kurzschluß zwischen dem Thermoelement und der Abschirmung verhindern. Mit dieser Anordnung konnte in der Folge problemlos gemessen werden.

### 3.3.3 LEED-System

Im Laufe dieser Arbeit wurde in die Streukammer auch ein neues Vier-Gitter-LEED-System der Firma OMICRON eingebaut. Da der LEED-Schirm aber nur schräg durch ein Fenster beobachtet werden kann, und darüberhinaus der Manipulator, besonders bei schräggestelltem Azimut, größere Bereiche des Schirms verdeckt, sind genauere LEED-Untersuchungen nicht möglich. Das LEED-System wurde zur Grobeinstellung der Azimute verwendet, die Feineinstellung wurde mit der Ionenstreuung (ALICISS) vorgenommen. Bei der Adsorption

von CO und Cs konnten die aus der Literatur bekannten Muster jeweils bestätigt werden.

### 3.4 Cs-Quelle

Zu Beginn der Arbeit wurde ein Alkalibedampfer gebaut, der es ermöglicht, die Probe mit einem Alkalimetall zu belegen. Wegen der schwierigen, beengten Verhältnisse in der Streukammer mußte eine Schwenkvorrichtung gewählt werden, die, ähnlich der Gasdusche (vgl. [97]), im Bedarfsfall vor die Probe bewegt werden kann. Am Ende des Schwenkarms ist der Dispenser (Fa. SAES-Getters) auf einer kleinen Platte befestigt. Der Dispenser hat die Form eines kleinen Schiffchens, das am vorderen und hinteren Ende Kontaktflaschen hat und über eine Längsseite einen Spalt aufweist, der mit einem Draht verschlossen ist. In dem Schiffchen befindet sich eine Keramik, die das Alkalimetall enthält. Für die Bedampfung der Probe wird das gesamte Schiffchen über die Kontaktflaschen mit einem Strom von 4 – 5 A aufgeheizt. Da der Draht über dem Spalt einen hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten hat, gibt er den Spalt frei, über den jetzt das Alkalimetall aus der Keramik ausdampfen kann. Auf die Platte, auf der der Dispenser befestigt ist, ist außerdem ein heizbarer Glaskonus aufgesteckt und festgeschraubt. Sein vorderer Durchmesser entspricht in etwa dem Probendurchmesser. Der Konus soll eine Verunreinigung des Vakuums und unerwünschte Bedampfungen von isolierenden Teilen am Manipulator verhindern. Um auch den Niederschlag von Alkalimetall auf der Innenseite des Glaskonus auszuschließen, wird dieser von außen geheizt.

Die Dispenser, die für diese Arbeit verwendet wurden, enthielten Cs und wurden vor der ersten Bedampfung eine Stunde mit 5 A ausgeheizt.

Wurde nach der Inbetriebnahme eines Dispensers die Apparatur geöffnet, so wurde der Dispenser stets durch einen neuen ersetzt. Die Erfahrung anderer Gruppen [101] hat gezeigt, daß der Draht den Spalt des Schiffchens offensichtlich nicht wieder komplett verschließt, so daß die Keramik Verunreinigungen aufnimmt und bei nachfolgenden Bedampfungen wieder freigibt [101, 102].

### 3.5 Datenerfassung und -auswertung

Die Datenerfassung an der Apparatur SORBAS ist ebenfalls in [8] ausführlich beschrieben. Wie dort bereits erwähnt, verlangt der Vergleich verschiedener Spektren Intensitätsgrößen, die unabhängig vom Primärstrom  $I_p$  sind, d.h. die Peakhöhen müssen durch den Primärstrom dividiert werden. Nachdem der Primärstrom an der Apparatur nicht direkt meßbar ist, wird

die Peakhöhe üblicherweise durch den Probenstrom  $I_T$  dividiert, der mit dem Primärstrom zusammenhängt:

$$I_T = I_P (1 - PR + \gamma)$$

mit  $P$  = Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit  
 $R$  = Reflexionskoeffizient  
 $\gamma$  = Sekundärelektronenausbeute

(40)

Da der Klammerausdruck winkel- und primärenergieabhängig ist, kann ein Vergleich unter verschiedenen Experimentierbedingungen schwierig sein.

Es zeigt sich jedoch, daß Spektren, die mit verschiedener Primärenergie aufgenommen wurden, durch eine Normierung auf den Probenstrom gut vergleichbar sind. Eine Änderung des Probenstroms mit dem Einfallswinkel  $\psi$  hingegen, ist auf den Klammerausdruck in Gl. 40 zurückzuführen und bedeutet nicht notwendigerweise eine Änderung des Primärstroms. Insbesondere bei den ICISS-Messungen wurde diese Abhängigkeit beobachtet. Bei der bekannten zeitlichen Konstanz der Ionenquelle konnte daher in der Folgezeit auf das parallele Einlesen des Probenstroms verzichtet werden. Der Probenstrom wurde bei einem festen  $\psi$  bestimmt und für die Dauer einer Messung als konstant angenommen. Die anfangs durchgeführte Kontrolle des Probenstroms nach einer ICISS-Messung, sowie die gute Reproduzierbarkeit der Spektren, bestätigen die zeitliche Konstanz des Ionenstrahls und damit die Vorgehensweise.

Besonders schwierig erwiesen sich die Verhältnisse bei der Ionenstreuung an der Cs-bedeckten Oberfläche. Die Variation der Austrittsarbeit bedingt eine starke Änderung der Sekundärelektronenausbeute  $\gamma$  und damit des Probenstroms (vgl. Gl. 40), ohne daß sich der Primärstrom ändert. Um dennoch Spektren und Meßergebnisse aus verschiedenen Meßreihen miteinander vergleichen zu können, wurde der Probenstrom zu Anfang einer Meßreihe an der reinen Oberfläche bestimmt und im folgenden als konstant angenommen. Gelegentliche Überprüfungen des Probenstroms an der gereinigten Oberfläche nach einer Belegung der Probe haben auch hier gezeigt, daß sich der Strom in der typischen Meßzeit nur unwesentlich (ca. 1 %) ändert.

Für die Datenerfassung und -auswertung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein neuer, schnellerer Rechner (IBM AT) angeschafft und die Datenerfassung sowie die Auswertung der Spektren verfeinert. Auf den Erfahrungen in der vorausgegangenen Arbeit [8] aufbauend, wurden für die ICISS-Messungen neue Programme geschrieben, die die Intensität bei lediglich einer vorgegebenen Energie über einen vorgegebenen Zeitraum integrieren.

Die Ergebnisse der Messungen werden dann als Funktion des Einfallswinkels- oder Azimutwinkels dargestellt. Diese Vorgehensweise bedeutet eine deutliche Vereinfachung und Zeitersparnis gegenüber jener in [8] beschriebenen.

Teilweise wurden bei der Cs-bedeckten Oberfläche Teilspektren aufgezeichnet und nachträglich mit neugeschriebenen Programmen eingelesen und automatisch ausgewertet. Die Ergebnisse wurden in Dateien geschrieben, die ihrerseits mit einem im Haus verfügbaren Plotprogramm [103] eingelesen und dargestellt werden konnten.



## 4 Das System CO auf Ni(100)

### 4.1 Einführung

Untersuchungen zur Adsorption von CO auf verschiedenen Ni-Oberflächen haben eine lange Tradition, so daß eine umfangreiche Literatur zu diesem Thema existiert. Das erste theoretische Modell zur Bindung von CO an Übergangsmetallen im allgemeinen und Ni im speziellen stammt von Blyholder [104, 105]. Dieses Molekülorbitalmodell dient auch heute noch als Grundlage für die Diskussion der Bindung. Eine gute Einführung zu diesem Thema findet sich in den Arbeiten von N. Memmel [106, 107]. Für die vorliegende Arbeit beschränken wir uns hier jedoch auf eine Zusammenfassung der Arbeiten zur Struktur von CO auf Ni(100).

Eine erste umfassende Darstellung zu diesem Thema stammt von Tracy [108]. Er findet bei Raumtemperatur und kleinen Bedeckungen eine  $p(1 \times 1)$ -LEED-Struktur, die bei größeren Bedeckungen in eine  $c(2 \times 2)$ -Struktur übergeht. Bei weiterer Erhöhung des Gasangebots weist er schließlich eine komprimierte hexagonale Phase nach. Die  $c(2 \times 2)$ -Struktur wurde in zahlreichen weiteren LEED-Experimenten bestätigt [108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116], während die hexagonale Phase von einigen Gruppen nicht erwähnt wird [110, 114, 115] und von anderen explizit nicht gefunden wurde [112, 113, 116]. Uvdal et al. [117] zeigen in einer detaillierten LEED-Analyse bei Raumtemperatur, daß neben der  $c(2 \times 2)$ - eine  $c(5\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur existiert, die einer Bedeckung von  $\Theta = 0.6$  entspricht.

Akimoto et al. [113] beweisen mit Hilfe der Augerpeaks von C und O, daß bei Raumtemperatur lediglich eine Monolage CO auf Ni(100) adsorbiert, ein Ergebnis, das sich auch einem Phasendiagramm von Tracy entnehmen läßt. Dort finden sich jedoch keine bedeckungsabhängigen Intensitäten in Abhängigkeit vom Gasangebot. In einer Arbeit, die der hier vorliegenden vorausgegangen ist, konnte mittels Ionenstreuung ebenfalls gezeigt werden, daß nach Erreichen der Monolage kein weiteres CO adsorbiert [8, 118]. D'Evelyn et al. [119] haben in einer Arbeit über die Wahrscheinlichkeit der Chemisorption den Haftkoeffizienten von CO auf Ni(100) in Abhängigkeit von der Bedeckung und Temperatur bestimmt. Er nimmt bei Raumtemperatur bereits bei einer halben Monolage deutlich ab und hat kurz vor einer kompletten Monolage einen Wert von unter 0.03.

Der Adsorptionsplatz und die Bindungslängen wurden in einigen Arbeiten mit verschiedenen Methoden bestimmt. In allen Arbeiten wird davon ausgegangen, daß die CO-Moleküle

mit der Molekülachse senkrecht auf der Oberfläche stehen und mit dem C-Atom an das Metall gebunden sind. Uvdal et al. [117] vergleichen EELS-Messungen an der CO-bedeckten Ni(100)-Oberfläche mit schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an Carbonylen und bestimmen daraus, mit Hilfe von Symmetrieargumenten, die Adsorptionsplätze. Sie finden bei der  $c(2 \times 2)$ -Struktur on-top-gebundenes CO und bei der von ihnen gefundenen  $c(5\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur sind  $2/3$  der Moleküle on-top- und  $1/3$  auf einer Brückenposition gebunden.

Von den genannten LEED-Untersuchungen enthalten vier Arbeiten  $I(V)$ -Kurven, die durch einen Vergleich mit Rechnungen Rückschlüsse auf den Adsorptionsplatz und die Bindungslängen zulassen. Passler et al. [110] finden bei 100 K die größte Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment, wenn sie ein on-top-gebundenes CO annehmen. Sie geben den Abstand Ni-C mit  $1.72 \text{ \AA}$  und den Abstand C-O mit  $1.15 \text{ \AA}$  an. Denselben Adsorptionsplatz und ähnliche Werte von  $1.80 \text{ \AA}$  und  $1.10 \text{ \AA}$  geben auch Andersson und Pendry bei ebenfalls tiefer Temperatur an [111]. Auch Heinz et al. [112] finden das CO in einer on-top-Position, ihre Bindungslängen betragen  $1.80 \text{ \AA}$  und  $1.15 \text{ \AA}$ . Gibbs et al. [115] schließen aus einer SIMS-Untersuchung ebenfalls auf ein on-top-gebundenes CO, wohingegen sie die Bindungslängen nicht bestimmen konnten. Bei der Interpretation mußten die Autoren jedoch eine bildladungsbedingte Trajektorienveränderung für die neutralisierten Projektile annehmen.

Neben den experimentellen, gibt es auch einige theoretische Arbeiten, die zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen. Ellis et al. [120] haben, von einem  $\text{Ni}_5$ -Cluster ausgehend, Bindungsenergien von Elektronen in Abhängigkeit von den Bindungslängen berechnet. Aus einem Vergleich mit experimentellen Werten schließen sie auf eine aufrechte Adsorption des CO in einer Muldenposition zwischen vier Ni-Atomen der obersten Atomlage. Eine zweite Arbeit der gleichen Gruppe [121] zitiert eine Reihe weiterer theoretischer Arbeiten, die mit ab-initio- oder halbempirischen Rechnungen das adsorbierte CO ebenfalls in einer Muldenposition sehen. Die Autoren selbst berechnen Bindungsenergien und Schwingungsfrequenzen jedoch auch für on-top-gebundenes CO und stellen einen Vergleich mit experimentellen Werten an. Die Bindungsenergien sind demnach zur Bestimmung des Adsorptionsplatzes wenig geeignet, wie auch die Schwingungsfrequenzen keinen endgültigen Aufschluß geben können.

Eine ähnliche Arbeit ist die von Maruca et al. [122], die ebenfalls berechnete Bindungsenergien und Schwingungsenergien mit dem Experiment vergleichen. Ihrer Rechnung liegen große Cluster mit 42 oder 43 Ni-Atomen zu Grunde, so daß sie mehrere CO-Moleküle

gleichzeitig „adsorbieren“ und verschiedene Adsorptionsgeometrien berechnen können. Hier kommen die Autoren zu dem Schluß, daß bei kleiner Bedeckung die Muldenplätze besetzt werden, während bei höherer Bedeckung das CO on-top-gebunden wird. Als Grund geben sie den bindungsbedingten Ladungstransfer vom Metall auf das CO-Molekül an, der für ein on-top-gebundenes CO am geringsten ist. So ist das CO in der Mulde zwar am stärksten gebunden, doch bei größerer Bedeckung wird eine intermolekulare Coulombabstoßung wirksam, der die CO-Moleküle begegnen, indem sie auf die on-top-Plätze ausweichen, auf denen der Ladungstransfer vom Metall zum CO-Molekül und damit auch die Coulombabstoßung geringer ist.

Eine umfangreiche theoretische Arbeit zur Adsorption von CO auf Ni(100) und anderen Metalloberflächen von Drakova und Doyen [123] geht lediglich von einem on-top-gebundenen CO aus, ohne andere mögliche Adsorptionsplätze in Betracht zu ziehen oder Bindungslängen durch Vergleich mit experimentellen Ergebnissen zu bestimmen.

Zur Bestimmung des CO-Adsorptionsplatzes auf anderen Ni-Oberflächen gibt es ebenfalls einige Arbeiten. Zur geometrischen Struktur von CO/Ni(110) sei auf die Arbeit von Memmel [107] verwiesen, die zahlreiche weitere Referenzen enthält. Auf dieser Oberfläche adsorbiert das CO auf den dicht gepackten Reihen, wobei die Moleküle gegeneinander verkippt sind. Der Adsorptionsplatz selbst, ob Brückenplatz oder on-top-gebunden, ist bisher nicht eindeutig geklärt. Zur Adsorption auf der Ni(111)-Oberfläche sei hier exemplarisch auf zwei Arbeiten von Campuzano et al. [124] und Surnev et al. [125] hingewiesen, die beide das CO-Molekül auf dieser Oberfläche in einem dreifach koordinierten Platz sehen.

Allen hier aufgeführten Arbeiten zur Bestimmung der Adsorptionsgeometrie ist gemeinsam, daß ihre Ergebnisse auf indirektem Weg gefunden wurden, durch einen Vergleich mit, wengleich routinemäßigen, so doch aufwendigen und zeitintensiven Rechnungen oder über Auswahlregeln und Symmetriebetrachtungen. Versuche zur Strukturbestimmung mit ICISS, jener Variante der Ionenstreuung, die bei der Strukturaufklärung von reinen Oberflächen außerordentlich erfolgreich war und direkte Aussagen im Ortsraum macht, sind bisher noch nicht unternommen worden. Nach den Erfahrungen, die in der vorausgegangenen Arbeit [8], an der reinen Ni-Oberfläche mit ALICISS gewonnen wurden, war der Versuch naheliegend, an einem System wie CO/Ni(100), zu dem eine umfangreiche Literatur existiert, die Möglichkeiten einer Adsorptionsplatzbestimmung mit der ICISS-Methode auszuloten.

## 4.2 Probenpräparation und ein erstes Ergebnis

Nach dem Einbau wurde die Probe in mehreren Heiz- und Zerstäubungszyklen gereinigt. Eine ausführliche Beschreibung der Reinigungsprozeduren findet sich in [8]. Trotz intensiver Reinigung konnte eine Restverunreinigung durch O von ca. 3 % nicht beseitigt werden. Die Probe galt im folgenden als sauber, wenn das Spektrum jenem in Abb. 3 glich, mit einem gut ausgebildeten Doppelstreupeak als Beleg einer intakten Kristallstruktur. Zusätzlich wurde die O-Verunreinigung mit einem Spektrum bei  $\vartheta = 40^\circ$  kontrolliert, da diese Streugeometrie wegen des größeren Wirkungsquerschnitts für O empfindlicher ist. Nach der Reinigung wurde die Probe mit Hilfe der Gasdusche mit CO belegt. Ein Spektrum der CO-belegten Oberfläche zeigt Abb. 10. Der Peak mit der höchsten Energie entsteht durch die Streuung am Ni und der mittlere Peak bei 530 eV durch Streuung am O. Die experimentellen Peakpositionen stimmen gut mit den theoretischen, nach Gl. 1 berechneten, überein. Der Peak im vorderen, niederenergetischen Bereich des Spektrums wird durch Adsorbatteilchen hervorgerufen, die von Projektilen auf deren auslaufender Trajektorie getroffen werden und die daraufhin die Oberfläche ionisiert verlassen. Bei 422 eV, der Energie eines möglichen C-Peaks, ist keine Intensität zu sehen. Da CO aufrecht, mit dem C-Atom an das Metall gebunden, adsorbiert und mit der Edelgasionenstreuung nur die oberste Atomlage gesehen wird, ist eine C-Intensität auch nicht zu erwarten [8].

Die Abhängigkeit der ISS-Intensitäten und der Austrittsarbeitsänderung vom Gasangebot sind in Abb. 11 dargestellt. Bei einem kleinen Gasangebot steigen die O-Intensität und  $\Delta\Phi$  steil an, während die Ni-Intensität auf Grund der Abschattung steil abfällt. Ab etwa 5 L zeigen alle Kurven ein Sättigungsverhalten, so daß man davon ausgehen kann, daß hier die Sättigungsbedeckung, also eine Monolage, erreicht ist. Mit den Kurven in Abb. 11 wird deutlich, daß im Falle der  $\text{He}^+$ -Streuung an einer CO bedeckten Ni-Oberfläche die ISS-Intensität ein eindeutiges, bedeckungsabhängiges Signal liefert. Die Erhöhung der Austrittsarbeit um 1 eV hat offenbar keinen Einfluß auf die Neutralisation.

Für die folgenden Experimente zum System CO/Ni(100) wurden der Probe nach der Reinigung stets 6 L CO angeboten. Um die Adsorption einer kompletten Monolage zu gewährleisten, wurde 1 L mehr angeboten als nach Abb. 11 erforderlich wäre. Da bei Raumtemperatur nicht mehr als eine Monolage adsorbiert, ist ein eventuelles Mehrangebot für die Bedeckung ohne Nachteil.

Da mit dem LEED-System die in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Schwierigkeiten verbunden

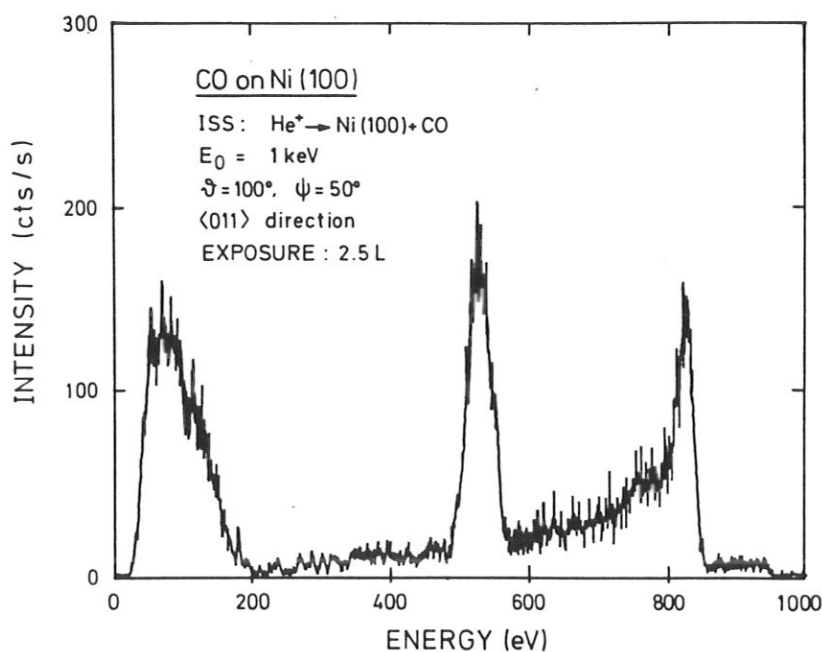


Abb. 10:  $\text{He}^+$ -Spektrum der CO-bedeckten Ni-Oberfläche bei  $T = 300 \text{ K}$  [8]

waren, war eine detaillierte LEED-Analyse nicht möglich. Die Bilder waren trotz sorgfältiger Probenpräparation unscharf und zum Teil durch den Manipulator verdeckt. Dennoch konnte die  $c(2 \times 2)$ -Struktur bestätigt werden. Ob die unscharfen Bilder apparativ bedingt waren oder die Adsorptionsphase teilweise ungeordnet war, konnte mit den LEED-Untersuchungen nicht geklärt werden.

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel bereits erwähnt, sollte ein Versuch zur Bestimmung der Adsorptionsgeometrie von CO/Ni(100) mit ALICISS unternommen werden, nachdem sich diese Methode an der reinen Ni-Oberfläche bewährt hatte. Dazu ist es notwendig, die O- und Ni-Intensität bei einer Monolage CO unter einem großen Streuwinkel ( $\vartheta = 150^\circ$ ) bestimmen zu können. Hier ergeben sich bereits bei deutlich kleineren Streuwinkeln erhebliche Schwierigkeiten.

Abb. 12 zeigt ein  $\text{Li}^+$ -Spektrum der Ni-Oberfläche mit einer Monolage CO, aufgenommen unter einem Streuwinkel von  $\vartheta = 60^\circ$ . Die Strichmarkierung für Ni gibt die Energie an, bei der das Maximum im Fall der reinen Ni-Oberfläche liegt. Das Ni-Signal wird zwar um etwa einen Faktor drei abgeschwächt und der Peak ein wenig zu kleineren Energien verschoben, dennoch bleibt er selbst im Spektrum der CO-bedeckten Oberfläche dominant. Das O-Signal ist bei der  $\text{Li}^+$ -Streuung lediglich ein kleiner Peak, der auf einem großen Untergrund sitzt. Bei dem Untergrund handelt es sich um  $\text{Li}^+$ -Ionen, die in den obersten Lagen der Oberfläche

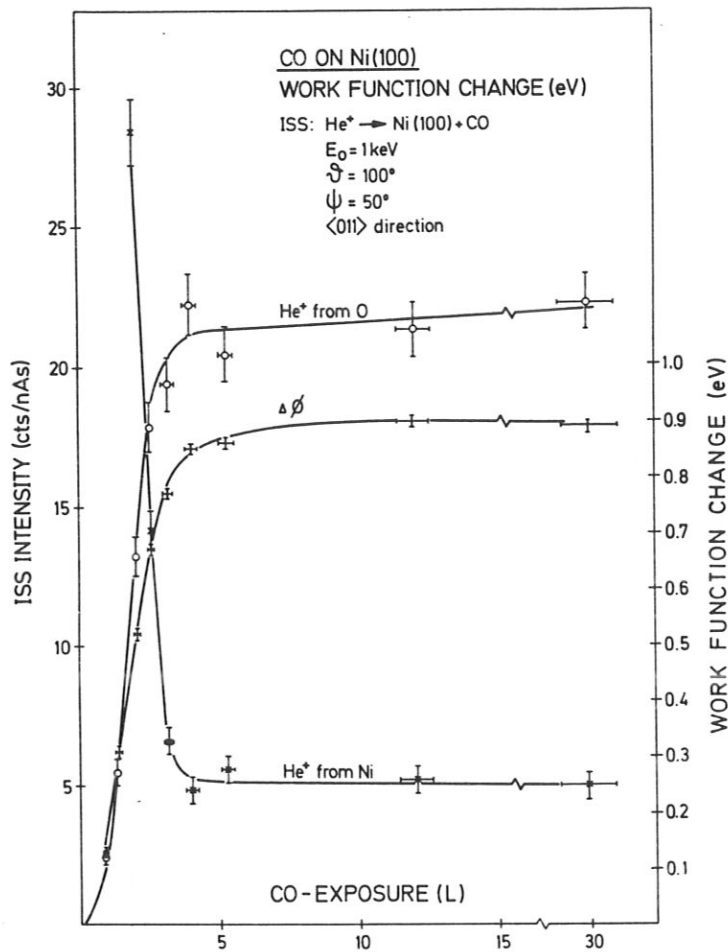


Abb. 11: Ni- und O-Intensität sowie Austrittsarbeitsänderung in Abhängigkeit vom Gasangebot bei  $T = 300\text{ K}$  [8]

mehrere Stöße erlitten haben und zufällig in die Richtung des Detektors fliegen. Da bei der Resonanzneutralisation der Ladungszustand erst beim Verlassen der Oberfläche festgelegt wird, können die Projektile die Mehrfachstöße als Ionen überleben und im Spektrum einen beträchtlichen niederenergetischen Untergrund hervorrufen. Bei der Energie des C-Peaks, findet sich ebenfalls eine kleine Intensität, die bei der Edelgasionenstreuung nicht zu sehen ist. Dieser Befund ist ein weiterer Beleg für die senkrechte Adsorption von CO auf Ni(100), da die Edelgasionen lediglich einen Beitrag aus der obersten Atomlage liefern, während bei Alkaliionen auch in tieferen Lagen gestreute Ionen zum Signal beitragen können (daher auch der hohe Anteil inelastisch gestreuter Ionen, s.o.).

Abb. 13 zeigt ein  $\text{Li}^+$ -Spektrum bei derselben Primärenergie von derselben Oberfläche, lediglich der Streuwinkel wurde um  $20^\circ$  und der Einfallswinkel um  $10^\circ$  vergrößert. Der O-

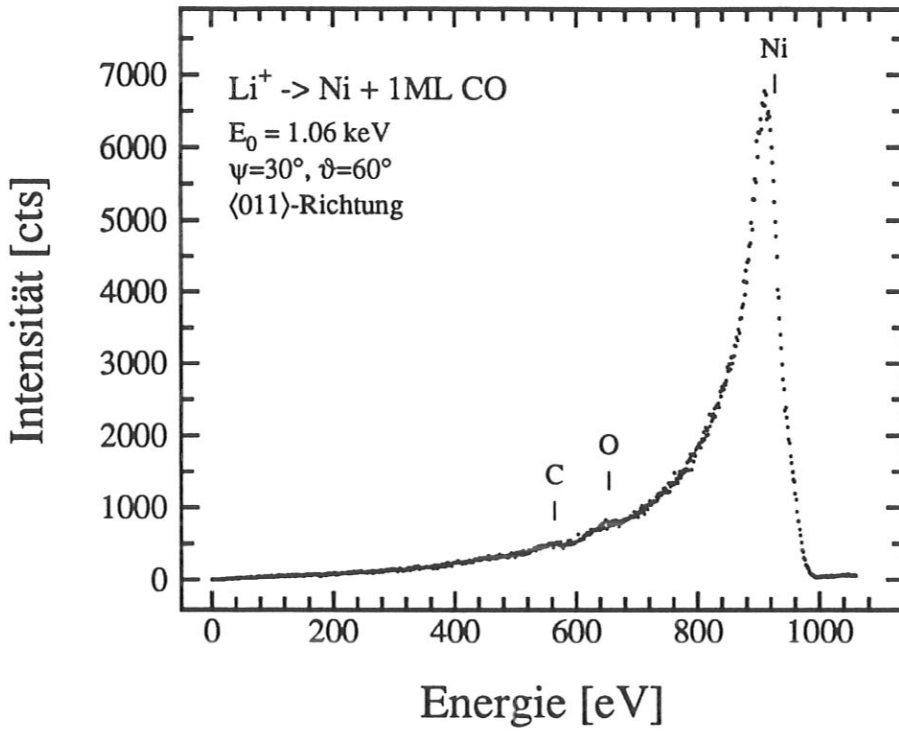


Abb. 12:  $\text{Li}^+$ -Spektrum der CO-bedeckten Ni-Oberfläche aufgenommen bei  $\vartheta = 60^\circ$

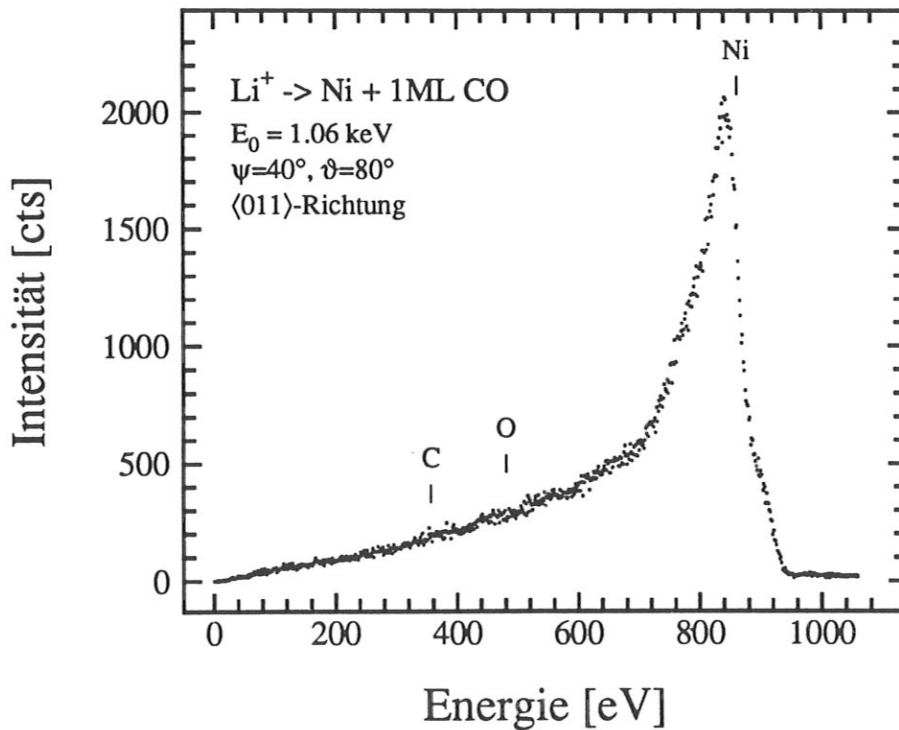


Abb. 13:  $\text{Li}^+$ -Spektrum der CO-bedeckten Ni-Oberfläche aufgenommen bei  $\vartheta = 80^\circ$

Peak ist hier kaum zu sehen. Wenn der Streuwinkel weiter erhöht wird, steigt der Anteil der inelastisch gestreuten relativ zum elastischen Ni-Zweierstoßpeak weiter an und der Beitrag des O-Peaks im Spektrum nimmt ab.

Hier zeichnen sich große Schwierigkeiten bei der Auswertung der Intensitäten für ALICISS-Experimente ab. Die nächsten Kapitel sollen daher in einem Vergleich von  $\text{Li}^+$ - und  $\text{He}^+$ -Streuung die Abhängigkeiten der O- und der Ni-Intensität von den Streubedingungen untersuchen.

### 4.3 Ergebnisse der $\text{He}^+$ -Ionenstreuung

#### 4.3.1 Experimentelle Ergebnisse

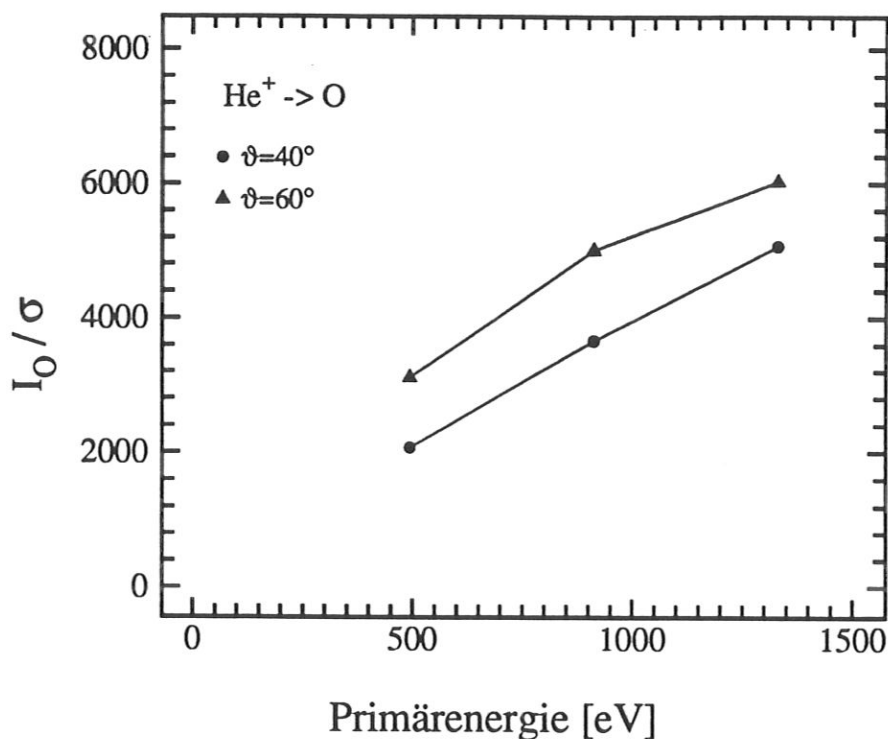
Für den Vergleich zur  $\text{Li}^+$ -Streuung wurden  $\text{He}^+$ -Spektren von der CO-bedeckten Oberfläche unter verschiedenen Streubedingungen ausgewertet. Wegen der Schwierigkeiten mit der Auswertung der O-Intensität in den  $\text{Li}^+$ -Spektren, wurden zwei kleine Streuwinkel,  $\vartheta = 40^\circ$  und  $60^\circ$  mit  $\psi = \vartheta/2$ , ausgewählt. Die Versuche wurden mit Primärenergien von  $E_0 = 600$  eV, 1000 eV und 1400 eV unternommen, wobei die tatsächliche Primärenergie deutlich unter den eingestellten Werten der Beschleunigungsspannung liegen kann (vgl. [8]). Durch die Annahme, daß die Energie des Ni-Peaks durch den Energieverlust beim elastischen Zweierstoß (Gl. 1) bestimmt ist, konnte aus der Peakposition die tatsächliche Primärenergie berechnet werden. Die Richtigkeit der Annahme wurde in der vorausgegangenen Arbeit [8] gezeigt. Alle Versuche zum Vergleich zwischen  $\text{He}^+$ - und  $\text{Li}^+$ -Streuung wurden in  $\langle 011 \rangle$ -Richtung durchgeführt.

Im folgenden wurde im Spektrum stets die Peakhöhe im Maximum ausgewertet und der Wert durch den Targetstrom dividiert, um primärstromunabhängige Werte zu erhalten. Außerdem wurden die dargestellten Werte durch den Wirkungsquerschnitt dividiert, der als energie- und streuwinkelabhängige Größe ebenfalls in die Intensität eingeht.

Der Fehler liegt hier bei etwa 3 % und ist gegeben durch den statistischen Fehler in der Zählrate. Die Änderung des Primärstroms über die Meßzeit ist vernachlässigbar.

Abb. 14 stellt die O-Intensität in Abhängigkeit von der Primärenergie für  $\vartheta = 40^\circ$  und  $60^\circ$  dar. Die beiden Kurven zeigen das erwartete Verhalten. Sie steigen mit der Primärenergie an und die Werte für  $\vartheta = 60^\circ$  liegen über jenen für  $\vartheta = 40^\circ$ , d.h.: die Ionen mit einer größeren Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche,  $v_\perp$ , haben eine größere Überlebenswahrscheinlichkeit. Bei zunehmender Primärenergie verringert sich der Wirkungsquerschnitt in dem hier



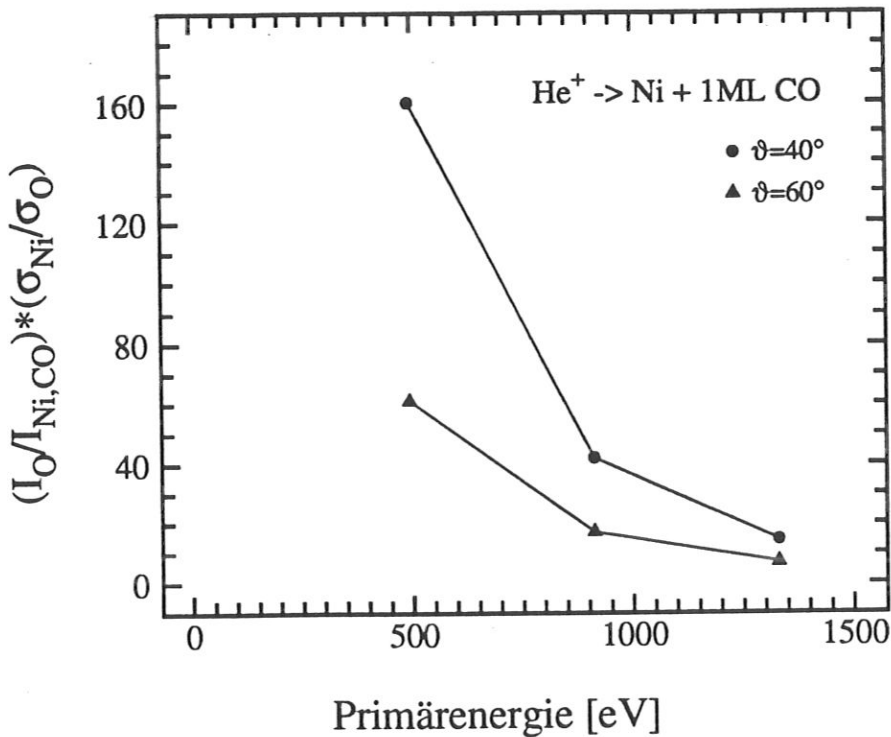


**Abb. 14:** Abhängigkeit der Wirkungsquerschnitt-bereinigten O-Intensität von der Primärenergie, in  $\langle 011 \rangle$ -Richtung bei  $T = 300\text{ K}$

verwendeten Bereich für beide Streuwinkel etwa um einen Faktor drei. Die Intensitäten im Spektrum nehmen also mit der Energie leicht ab, da die Abnahme des Wirkungsquerschnitts größer ist als die Zunahme der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit auf Grund der größeren Geschwindigkeit  $v_{\perp}$ .

Entscheidend für einen Vergleich von  $\text{He}^+$ - und  $\text{Li}^+$ -Streuung ist jedoch nicht allein die O-Intensität, sondern das Verhältnis der O-Intensität zur Ni-Intensität bei der CO-bedeckten Oberfläche. Abb. 15 zeigt das Verhältnis, das ebenfalls Wirkungsquerschnitt-bereinigt ist. Beide Kurven fallen im gezeigten Energiebereich steil, etwa um einen Faktor zehn, ab. Die Kurve für  $\vartheta = 60^\circ$  liegt hier unter derjenigen für  $\vartheta = 40^\circ$ .

Das Verhalten der Kurven ist in diesem Fall nicht durch die Neutralisation, sondern durch die Abschattung bestimmt. Bei niedriger Energie ist der Schattenkegel sehr breit und damit die abschattende Wirkung auf das Substrat sehr hoch. Der schmalere Schattenkegel verdeckt bei höherer Energie weniger Substratome, d.h. je höher die Energie ist, desto mehr Substratome sieht man pro Adsorbatteilchen. Das Verhältnis von Adsorbat- zu Substratstreucentren nimmt daher ab (Abb. 15). Unter einem größeren Einfallswinkel deckt der Schattenkegel, bei gleicher Energie, einen kleineren Teil der Substratome ab und das



**Abb. 15:** Änderung des Verhältnisses von O-Intensität zu Ni-Intensität mit der Primärenergie in  $\langle 011 \rangle$ -Richtung bei  $T = 300\text{ K}$

Verhältnis von Adsorbat- und Substratstreuzentren wird geringer. Diese Winkelabhängigkeit des Verhältnisses von Adsorbat- zu Substratsignal wurde auch von Godfrey und Woodruff bei der Streuung von He<sup>+</sup>-Ionen an O-bedecktem Cu beobachtet [41].

Der Einfluß der Neutralisation ist hier schwer zu beurteilen. Grundsätzlich haben Edelgasionen bei höherer Energie eine höhere Überlebenswahrscheinlichkeit. Für das Verhältnis der Intensitäten in Abb. 15 ist entscheidend, ob die energiebedingte Zunahme der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit für die Streuung am Ni oder an O größer ist. Entsprechend würde die Neutralisation den Verlauf der Kurven abschwächen oder verstärken. Eine genauere Untersuchung der Neutralisationsverhältnisse ist deshalb notwendig.

#### 4.3.2 Vergleich der Ergebnisse mit dem Hagstrum-Modell

Als Edelgasionen unterliegen die He<sup>+</sup>-Ionen im allgemeinen der Augerneutralisation. Das einfachste Modell zur Augerneutralisation stammt von Hagstrum und wurde in Kapitel 2.3.1.1 beschrieben. Um die Übereinstimmung der Ergebnisse mit dem Modell zu überprüfen, muß die Intensität durch den Wirkungsquerschnitt dividiert werden und gegen die Komponente der Geschwindigkeit nach dem Stoß, die senkrecht zur Oberfläche steht,  $v_{f,1}$ , aufgetragen

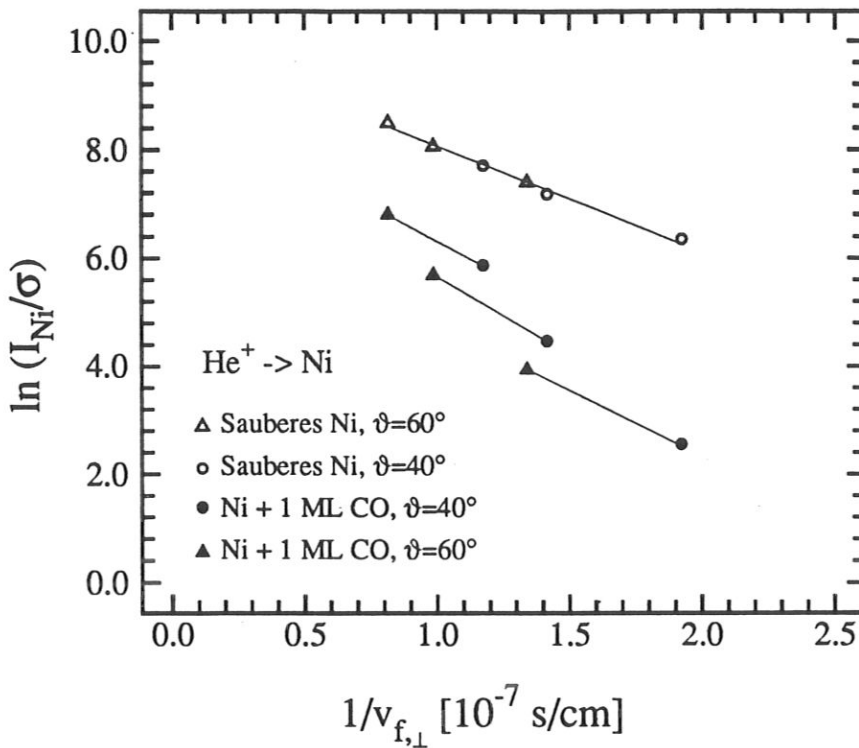


Abb. 16: Abhängigkeit der Ni-Intensität von der Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche für die saubere und die CO-bedeckte Ni-Oberfläche

werden. Im Rahmen des Modells müssen sich bei dieser Auftragung abfallende Geraden ergeben, deren Steigung die charakteristische Geschwindigkeit  $v_0$  ist.

Eine Betrachtung in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche nach dem Stoß hat sich in zahlreichen Fällen als ausreichend erwiesen (s. Kapitel 2.2.1.1). Abweichungen vom  $e^{-v_0/v_{f,\perp}}$ -Verhalten wurden im Rahmen der Hagstrum-ähnlichen Modelle als Beitrag des unmittelbaren Stoßes (engl.: violent collision) zum Ladungsaustausch gedeutet. Dieser Beitrag drückt sich in allen Modellen, die in Kapitel 2.2.1.2 vorgestellt wurden, als Abhängigkeit der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit vom kleinsten Abstand beim Stoß aus. Bei der größten Annäherung der Stoßpartner wird demnach für den endgültigen Ladungszustand des Projektils eine Ausgangsposition geschaffen, die von der einlaufenden Trajektorie weitgehend unabhängig ist und die auf der auslaufenden Trajektorie, je nach senkrechter Geschwindigkeit des Projektils zur Oberfläche, mit  $e^{-v_0/v_{f,\perp}}$  erhalten bleibt. Die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit auf der einlaufenden Trajektorie wird daher im folgenden vernachlässigt und mit  $v_\perp$  lediglich die senkrechte Geschwindigkeitskomponente nach dem Stoß bezeichnet.

Abb. 16 zeigt die Abhängigkeit der Ni-Intensität von  $v_\perp$ . Die leeren Dreieck- und Kreis-

symbole zeigen die Datenpunkte für die saubere Ni-Oberfläche. Sie liegen sehr gut auf einer Geraden, d.h. das Hagstrum-Modell beschreibt das Neutralisationsverhalten in diesem Fall sehr gut. Die Steigung der Kurve beträgt  $v_0 = 2.05 \cdot 10^7$  cm/s. Für die Streuung von  $^3\text{He}^+$ -Ionen an einer sauberen Ni(111)-Oberfläche haben Englert et al. [126]  $v_0 = 2.9 \cdot 10^7$  cm/s und für die Streuung von  $^4\text{He}^+$ -Ionen an einer sauberen Ni(110)-Oberfläche hat Englert [34]  $v_0 = 1.785 \cdot 10^7$  cm/s gefunden. Die ausgefüllten Symbole für die bedeckte Oberfläche liegen nicht auf einer Geraden, sie fallen für die beiden Streuwinkel in zwei Gruppen. Hier wäre es möglich, jeweils die Dreiecksymbole und die Kreissymbole untereinander mit einer Geraden zu verbinden. Die Frage, warum die Punkte dann zwei Geraden bilden, muß zunächst offen bleiben. Außerdem erscheint es wenig plausibel, daß sich die CO-Adsorption so stark auf die Neutralisation auswirken sollte. Derartige Änderungen im Neutralisationsverhalten hätten sich in den bedeckungsabhängigen Signalen (vgl. Abb. 11 und [8]) niederschlagen müssen.

Bei Abb. 16 erscheint es daher sinnvoll, jeweils ein Dreieck- und ein Kreissymbol miteinander zu verbinden, wie es in der Abbildung bereits vorgenommen wurde. Die miteinander verbundenen Symbole gehören jeweils zu einer Primärenergie. Die Geraden haben Steigungen, die der für die saubere Oberfläche ähnlich sind. In der Abbildung ergeben sich von oben nach unten:  $v_0 = 2.63 \cdot 10^7$  cm/s,  $2.83 \cdot 10^7$  cm/s und  $2.35 \cdot 10^7$  cm/s. Die Streuung der Werte liegt zwar außerhalb des angegebenen Fehlers der Meßpunkte von 3 %, dennoch ist damit eine Abhängigkeit des  $v_0$ -Wertes von der Primärenergie wohl nicht gegeben. Der Mittelwert der drei Werte von  $v_0 = 2.60 \cdot 10^7$  cm/s liegt jedoch deutlich über dem Wert für die saubere Ni-Oberfläche. Mit dem Auge läßt sich die Änderung in Abb. 16 kaum wahrnehmen. Die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit ist bei der CO-bedeckten Oberfläche demnach etwas stärker ausgeprägt als bei der sauberen Oberfläche. Das Ergebnis erscheint plausibel, da die Ionen bei der Streuung an Substratomen bei der adsorbatbedeckten Oberfläche eine größere Aufenthaltsdauer in Bereichen großer Elektronendichten haben. Es ist denkbar, daß die Geschwindigkeit der Ionen dadurch stärker ins Gewicht fällt.

Verbindet man die ausgefüllten Symbole, wie in Abb. 16 geschehen, so läßt sich auch das Auftreten von mehreren Geraden erklären. Die oberste dieser drei Geraden verbindet die Punkte mit der größten Primärenergie. Je größer die Primärenergie ist, desto schmaler ist der Schattenkegel und desto mehr Substratome werden von dem Ionenstrahl gesehen. Neben der Neutralisation ist also auch die Abschattung als energieabhängige Größe wirksam. Abb. 16 macht jedoch deutlich, daß hier für die Streuung in  $\langle 011 \rangle$ -Richtung eine Änderung des

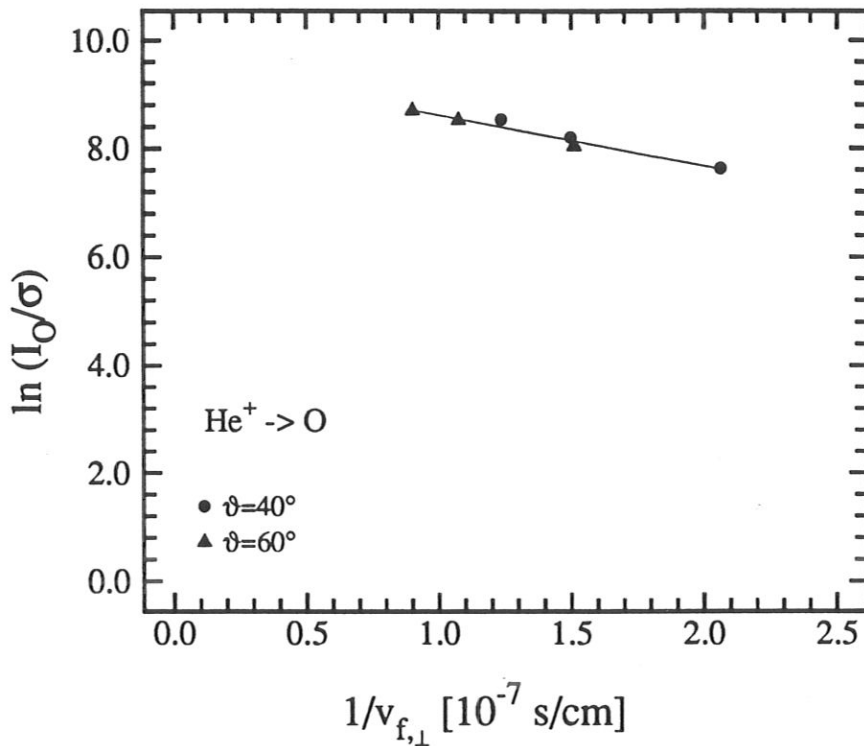


Abb. 17: Abhängigkeit der O-Intensität von der Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche

Einfallswinkels um  $10^\circ$  weniger Einfluß hat als die Änderung der Primärenergie. Es ist anzunehmen, daß der schmale Schattenkegel bei hoher Energie die seitliche Abschattung deutlich vermindert. Bildlich gesprochen ist der Weg zwischen den adsorbierten CO-Molekülen zum Substrat offener. Eine Änderung des Einfallswinkels um lediglich  $10^\circ$  dürfte diese energieabhängige seitliche Abschattung kaum beeinflussen.

Will man die sicherlich sehr geringe Änderung der Abschattung durch den größeren Einfallswinkel berücksichtigen, so würde das bedeuten, daß die hier angegebenen Werte für  $v_0$  für die bedeckte Oberfläche Maximalwerte darstellen. Die tatsächlichen Werte könnten kleiner sein, da der steilere Einfallswinkel die  $60^\circ$ -Werte nach oben verschiebt und damit die Steigung vergrößert. Hier zeigt sich, daß die Bestimmung von  $v_0$  für die Streuung am Substrat einer adsorbatbedeckten Oberfläche schwierig ist. Eine Variation der Primärenergie alleine wird in der Regel zu zweifelhaften Ergebnissen führen. Einem solchen Experiment würde hier das Verbinden der Kreis- und Dreieckssymbole in Abb. 16 untereinander entsprechen. Wie oben dargelegt wurde, führt diese Interpretation der Daten in Abb. 16 jedoch zu falschen Ergebnissen.

Abb. 17 zeigt eine der Abb. 16 entsprechende Darstellung der O-Intensität. Ähnlich der Ni-Intensität an der sauberen Oberfläche in Abb. 16, liegen auch hier alle Punkte in guter

Näherung auf einer Geraden. Die Neutralisation der  $\text{He}^+$ -Ionen am O läßt sich daher im Rahmen des Hagstrum-Modells verstehen. Die charakteristische Geschwindigkeit ergibt sich in diesem Fall zu  $v_0 = 1.03 \cdot 10^7$  cm/s. Verglichen mit Werten aus der Literatur ist der Wert klein. Für die Neutralisation von  $^3\text{He}^+$ -Ionen an adsorbiertem O auf Ni(111) finden Englert et al. [126]  $v_0 = 2.56 \cdot 10^7$  cm/s und bei adsorbiertem CO auf Ni(111)  $v_0 = 2.89 \cdot 10^7$  cm/s. Für die Neutralisation von  $^4\text{He}^+$ -Ionen an adsorbiertem O auf Ni(110) ergeben sich bei Englert [34] je nach Azimut Werte von  $v_0 = 2.5 \cdot 10^7$  cm/s oder  $v_0 = 3.2 \cdot 10^7$  cm/s. Da die Schwankung der  $v_0$ -Werte auf derselben Oberfläche in dieser Größenordnung liegen, erscheint der hier bestimmte  $v_0$ -Wert für eine anders orientierte Oberfläche möglich.

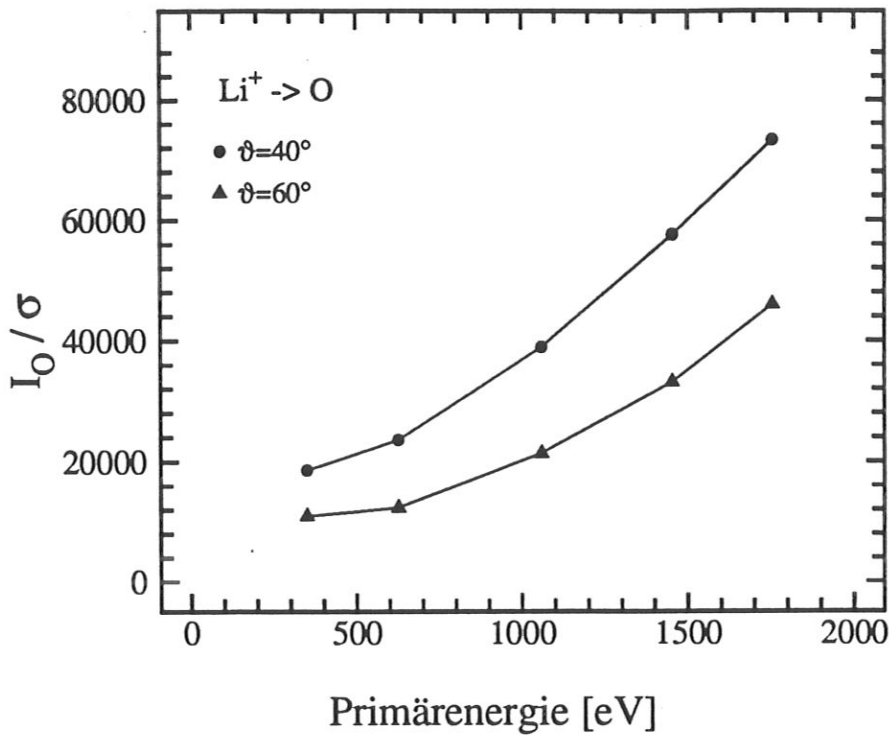
Da  $v_0$  für O kleiner ist als für Ni, ist die energiebedingte Zunahme der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit bei Ni größer. Für die Diskussion von Abb. 15 bedeutet das, daß die Neutralisation die Steigung der Kurve vergrößert bzw. daß der Abschattungseffekt etwas geringer ist, als es der Verlauf der Kurve suggeriert.

## 4.4 Ergebnisse der $\text{Li}^+$ -Ionenstreuung

### 4.4.1 Experimentelle Ergebnisse

Zum Vergleich mit der  $\text{He}^+$ -Ionenstreuung wurden  $\text{Li}^+$ -Spektren von der sauberen und der CO-bedeckten Oberfläche bei  $\vartheta = 40^\circ$  und  $60^\circ$  in  $\langle 011 \rangle$ -Richtung aufgenommen. Wie zuvor war der Einfallswinkel jeweils der halbe Streuwinkel. Wegen der erwarteten Schwierigkeiten bei der Auswertung wurden Versuche mit fünf verschiedenen Primärenergien unternommen: 300 eV, 600 eV, 1000 eV, 1400 eV und 1700 eV. Da der Alkaliionen-Emitter stets etwas höher gelegt werden muß als der Rest der Ionenquelle (s. Kapitel 3.2), wurden die tatsächlichen Primärenergien, ähnlich den  $\text{He}^+$ -Experimenten, nachträglich aus den Spektren bestimmt. Dazu wurde angenommen, daß die Ni-Peaklage im Spektrum der reinen Oberfläche durch die Zweierstoßformel (Gl. 1) bestimmt ist und daraus die Primärenergie berechnet.

Für die Intensitäten wurden auch hier die Peakmaxima manuell ausgewertet. Im Fall des Ni-Peaks an der sauberen Oberfläche, wurde, wie bereits erwähnt, der Peak im Spektrum ausgewertet. Im Spektrum der bedeckten Oberfläche war der Peak ca. 20 eV zu kleineren Energien verschoben. Es wurde jedoch die Intensität bei derselben Energie ausgewertet, wie bei der reinen Oberfläche, um stets dasselbe Streuereignis zu untersuchen. Für die O-Intensität auf einem hohen Untergrund, insbesondere in den Spektren für  $\vartheta = 40^\circ$ , wo der Peak im unteren Bereich der Flanke des Ni-Peaks liegt, ist der Fehler in der O-Intensität

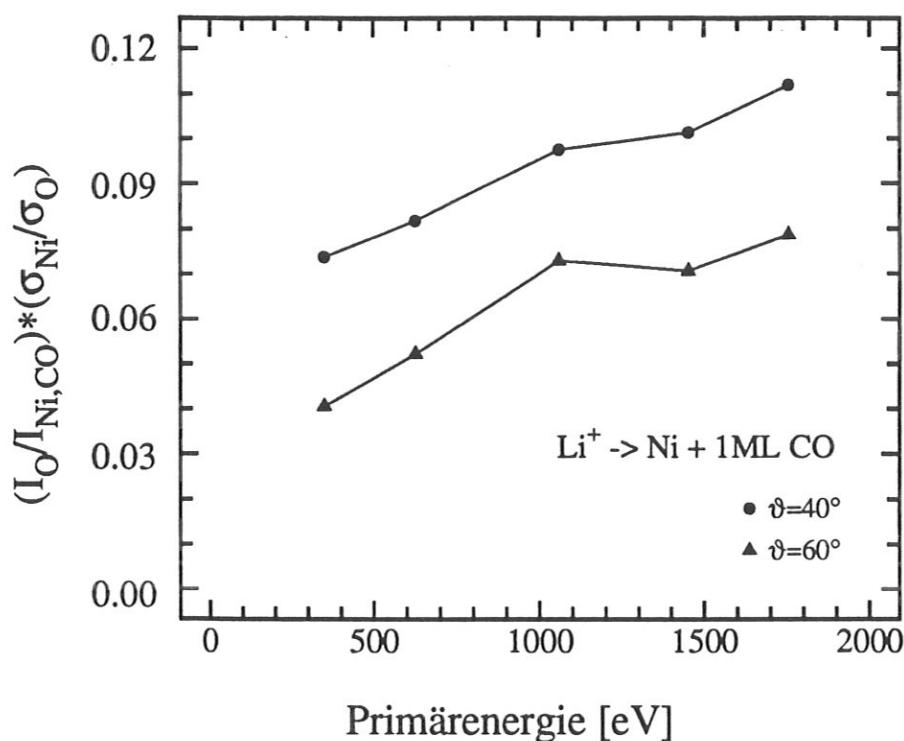


**Abb. 18:** Abhängigkeit der Wirkungsquerschnitt-bereinigten O-Intensität von der Primärenergie in  $\langle 011 \rangle$ -Richtung bei  $T = 300 \text{ K}$

schwer abzuschätzen. Er dürfte etwa bei 10 % liegen.

Abb. 18 zeigt die O-Intensität dividiert durch den Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit von der Primärenergie der  $\text{Li}^+$ -Ionen. Ähnlich den Ergebnissen für die  $\text{He}^+$ -Streuung in Abb. 14 steigen beide Kurven mit der Primärenergie an, d.h. bei höherer Energie haben die Ionen eine höhere Überlebenswahrscheinlichkeit. Im Gegensatz zu Abb. 14 liegen hier jedoch die Datenpunkte für die Streuung bei  $\vartheta = 60^\circ$  unter denjenigen für  $\vartheta = 40^\circ$ . Bei einer größeren Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche ist die Überlebenswahrscheinlichkeit folglich kleiner. Der Verlauf der Kurven steht also in einem gewissen Widerspruch zu ihrer Lage in dem Diagramm. Die Mechanismen, die hier dem Ladungsaustausch zu Grunde liegen, werden unten (Kapitel 4.4.3 und 4.4.4) diskutiert.

Im Vergleich zur Streuung mit  $\text{He}^+$  (Abb. 14) steigen beide Kurven in Abb. 18 steiler an. Zwischen 627 eV und 1453 eV ändert sich der Wirkungsquerschnitt etwa um einen Faktor 2.4 für  $\vartheta = 40^\circ$  und um einen Faktor 2.6 für  $\vartheta = 60^\circ$ . Diese Werte liegen geringfügig unter der Zunahme der Kurven im entsprechenden Energiebereich in Abb. 18. Im Gegensatz zur  $\text{He}^+$ -Streuung ist hier die Zunahme der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit, auf Grund der höheren Energie, größer als die Abnahme des Wirkungsquerschnitts.



**Abb. 19:** Änderung des Wirkungsquerschnitt-bereinigten Verhältnisses von O-Intensität zu Ni-Intensität mit der Primärenergie

Der wesentliche Unterschied zur  $He^+$ -Ionenstreuung ist in Abb. 19 ausgedrückt. Dort ist das Verhältnis der O- zur Ni-Intensität, multipliziert mit dem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte, gegen die Primärenergie aufgetragen. Im Gegensatz zur entsprechenden Abb. 15, steigen hier beide Kurven an. Beiden Abbildungen gemeinsam ist, daß die Datenpunkte für  $\vartheta = 40^\circ$  über denen von für  $\vartheta = 60^\circ$  liegen. Hier wirkt sich die Abschattung des Substrates aus, die bei  $\psi = 20^\circ$  wirksamer ist als bei  $\psi = 30^\circ$ . Der Verlauf der Kurven zeigt, daß bei der  $Li^+$ -Streuung die energiebedingte Änderung des Schattenkegelradius' von der zunehmenden Neutralisation der Ionen kompensiert wird. Die Steigung der Kurven in Abb. 18 wird zwar etwas abgeschwächt — d.h. die Änderung der Ni-Intensität durch die Energieabhängigkeit des Schattenkegels ist etwas größer als durch die Neutralisation — aber eine Umkehrung der Steigung wie im Fall der  $He^+$ -Streuung (Abb. 15) wird hier nicht erreicht.

Neben dem Verlauf der Kurven unterscheiden sich die aufgetragenen Werte in Abb. 19 und Abb. 15 auch zahlenmäßig. Während bei der  $He^+$ -Streuung das aufgetragene Verhältnis stets größer als fünf ist, beträgt es bei der  $Li^+$ -Streuung 0.1 und weniger. Um den Wert eins in Abb. 19 zu erreichen, müßten bei der vorgegebenen Steigung der Kurve für  $\vartheta = 40^\circ$   $Li^+$ -Ionen mit einer Energie von ca. 36 keV verwendet werden. Ein kleinerer Streuwinkel



würde die Schwierigkeiten bei der Auswertung vergrößern, da der O-Peak noch näher an den Ni-Peak heranrückt und außerdem würde er die erforderliche Vergrößerung des aufgetragenen Verhältnisses um einen Faktor zehn kaum herbeiführen können.

Den Kurven in Abb. 19 läßt sich entnehmen, daß ICISS-Kurven mit den erforderlichen hohen Streuwinkeln mit  $\text{Li}^+$ -Ionen nicht aufgenommen werden können. Offensichtlich ist der Beitrag der Ionen, die an tieferen Lagen gestreut werden, zu groß. Im nächsten Kapitel soll versucht werden, diesen Beitrag abzuschätzen.

#### 4.4.2 Vergleich mit $\text{He}^+$ -Streuung

Aus einem Vergleich der Ergebnisse der  $\text{He}^+$ -Streuung mit denen der  $\text{Li}^+$ -Streuung für  $\vartheta = 40^\circ$  soll hier eine Abschätzung der Tiefeninformation versucht werden.

Als Ausgangspunkt dienen die O-Intensität bei der  $\text{He}^+$ -Streuung und die Ni-Intensität bei der  $\text{Li}^+$ -Streuung an der sauberen Oberfläche. Aus ihnen soll eine O-Intensität für die  $\text{Li}^+$ -Streuung berechnet werden, in die das Verhältnis der Neutralisation und der Wirkungsquerschnitte für die beiden Ionensorten eingeht. Die berechnete  $\text{Li}^+$ -O-Intensität soll dann mit der gemessenen verglichen werden. Die Wirkungsquerschnitte können berechnet werden, die Neutralisation muß jedoch mit Hilfe von Literaturwerten abgeschätzt werden. Für die  $\text{He}^+$ -Streuung wurde  $P_{\text{He}} = 7\%$  und für die  $\text{Li}^+$ -Streuung  $P_{\text{Li}} = 80\%$  angenommen. Der Wert  $P_{\text{Li}}$  stammt von Englert [34] und der  $P_{\text{He}}$ -Wert wurde der vorausgegangenen Arbeit [8] entnommen. Die Energieabhängigkeit der Neutralisation wurde hier vernachlässigt, da es sich hier lediglich um eine Abschätzung der Größenordnung handelt.

Für die Berechnung der  $\text{Li}^+$ -O-Intensität werden zwei Ansätze verwendet. Der erste Ansatz geht davon aus, daß das Verhältnis der O-Intensitäten bei der  $\text{He}^+$ - und bei der  $\text{Li}^+$ -Streuung durch das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte und der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeiten gegeben ist:

$$\frac{I_{O,th}^{\text{Li}}}{I_{O}^{\text{He}}} = \frac{\sigma_{O}^{\text{Li}} P_{O}^{\text{Li}}}{\sigma_{O}^{\text{He}} P_{O}^{\text{He}}} \quad (41)$$

Mit dieser Annahme lassen sich  $I_{O,th}^{\text{Li}}$ -Werte berechnen, die in Tabelle 1 in der dritten Spalte zu finden sind. Der zweite Ansatz geht von einer  $c(2 \times 2)$ -Struktur für CO auf Ni(100) aus, bei der  $\Theta_{\text{CO}}$ , die Anzahl der CO-Moleküle pro Substratom,  $1/2$  ist. Aus diesem Verhältnis lassen sich mit den Wirkungsquerschnitten  $\text{Li}^+$ -O-Intensitäten berechnen,

**Tab. 1:** Vergleich der experimentellen  $\text{Li}^+$ -O-Intensitäten mit  $\text{Li}^+$ -O-Werten, die mit Hilfe zweier Ansätze aus den  $\text{He}^+$ -O-Intensitäten berechnet wurden

Energie	$I_{O,exp}^{\text{He}}$	$I_{O,th}^{\text{Li}} = \frac{\sigma_O^{\text{Li}}}{\sigma_{\text{He}}^{\text{He}}} \frac{P_{\text{Li}}}{P_{\text{He}}} I_O^{\text{He}}$	$I_{O,th}^{\text{Li}} = \frac{1}{2} \frac{\sigma_O^{\text{Li}}}{\sigma_{\text{Ni}}^{\text{Li}}} I_{\text{Ni},sauber}^{\text{Li}}$	$I_{O,exp}^{\text{Li}}$
[eV]	$\left[\frac{\text{cts}}{\text{nAs}}\right]$	$\left[\frac{\text{cts}}{\text{nAs}}\right]$	$\left[\frac{\text{cts}}{\text{nAs}}\right]$	$\left[\frac{\text{cts}}{\text{nAs}}\right]$
600	169	2140	38400	2148
1000	158	2218	29900	2066
1400	143	2178	27600	2172

$$I_{O,th}^{\text{Li}} = \frac{1}{2} \frac{\sigma_O^{\text{Li}}}{\sigma_{\text{Ni}}^{\text{Li}}} I_{\text{Ni},sauber}^{\text{Li}} \quad (42)$$

die in Tabelle 1 in die vierte Spalte eingetragen sind.

Zum Vergleich mit den Werten aus den zwei Ansätzen finden sich in der fünften Spalte die experimentellen  $\text{Li}^+$ -O-Intensitäten. Die experimentellen Werte stimmen mit den Werten aus dem ersten Ansatz in Spalte drei sehr gut überein, lediglich der Wert für 1000 eV weicht um etwa 7 % ab. Angesichts der sehr groben Abschätzung, ist jedoch auch diese Abweichung klein. Daran zeigt sich, daß die experimentelle  $\text{Li}^+$ -O-Intensität in dem Bereich liegt, in dem man sie erwarten kann.

Ganz anders verhält es sich bei einem Vergleich der experimentellen Werte mit jenen aus dem zweiten Ansatz (Spalte vier). Hier liegt etwa ein Faktor zehn zwischen den Werten, d.h. es ist nicht möglich, aus der Ni-Intensität auf eine O-Intensität hochzurechnen. Obwohl klar ist, daß die  $\text{Li}^+$ -Ionenstreuung auch Beiträge aus tieferen Lagen liefert — ein Faktor zwei oder drei wäre zu erwarten gewesen —, ist der Faktor zehn überraschend. Eine ähnliche Neutralisationswahrscheinlichkeit für die Streuung an O und Ni vorausgesetzt, bedeutet dieses Ergebnis zunächst, daß die Ionen bis zu zehn Lagen tief in den Kristall eindringen und nach einem einzelnen Stoß als Ionen entkommen können. Da der Ladungszustand des Projektils erst auf der auslaufenden Trajektorie, beim Verlassen der Oberfläche, bestimmt wird, spielt die Eindringtiefe für die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit eine untergeordnete Rolle. Der Faktor zehn ist daher nicht im Hinblick auf die Neutralisation überraschend, sondern im Hinblick auf die Abschattung. Der Wirkungsquerschnitt und damit der Schattenkegelradius ist in dem hier verwendeten Bereich so groß, daß es einem Ion bei der gegebenen Streugeome-

trie unmöglich ist, ohne Ablenkung zehn Lagen tief in den Kristall einzudringen, dort einen einzelnen Zweierstoß zu erleiden und anschließend den Kristall ohne weitere Ablenkung zu verlassen. Wegen der flachen Winkel bei der verwendeten Streugeometrie verlängern sich die Wege im Kristall und ein solches Streueignis wird noch unwahrscheinlicher.

Dieses Bild gründet auf der zu Beginn gemachten Voraussetzung, daß der Peak im  $\text{Li}^+$ -Spektrum der sauberen Oberfläche durch jene Ionen hervorgerufen wird, die an der Oberfläche einen einfachen Zweierstoß erlitten haben. Offensichtlich leisten nicht nur einzelne Zweierstoßereignisse einen Beitrag zu dem Peak, sondern auch andere Streueignisse. Wie man in Arbeiten von Englert [34] und Taglauer [3] sehen kann, zeigen Simulationsrechnungen mit dem ARGUS-Code für die Streuung an einer  $\text{Ni}(110)$ -Oberfläche drei weitere Klassen von Streueignissen, die energetisch sehr nahe am reinen Zweierstoß liegen. Sie werden Zick-Zack 1, Zick-Zack 2 und Kette 1,2 genannt. Die Zahl 2 bedeutet hier, daß mindestens ein Atom aus der zweiten Lage an dem Streuprozess beteiligt ist, wobei Atome aus der ersten Lage zusätzlich zur Streuung beitragen können. Die Klasse 1 erfaßt die Teilchen, die lediglich an der ersten Lage gestreut werden. Bei der Kategorie Kette 1,2 handelt es sich um Teilchen, die Mehrfachstöße innerhalb der Streuebene und dadurch einen geringeren Energieverlust erleiden als bei Einfachstößen. Der Doppelstreupeak in Abb. 3 fällt in diese Kategorie, die in den Arbeiten von Englert und Taglauer, unter einem Streuwinkel von  $60^\circ$  und einem Winkel von  $15^\circ$  zu den Gräben, die gleiche Wahrscheinlichkeit hat wie die Einfachstreueignisse. Die Klasse Zick-Zack 1 liefert hier einen vernachlässigbaren Beitrag, anders als die Zick-Zack-2-Klasse. Sie ist bei der genannten Simulation etwa vier Mal wahrscheinlicher als die Einfachstreueignisse. Bei der Edelgasionenstreuung können die Ionen, wegen ihrer großen Neutralisationsrate, die Mehrfachstreuung nicht geladen überleben, wohingegen die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit bei der Alkaliionenstreuung wesentlich höher ist und alle Streuklassen zum Streusignal beitragen können.

Der Beitrag von Mehrfachstreuungen zur O-Intensität ist vernachlässigbar, da die Verdopplung der Abstände ( $c(2 \times 2)$ -Struktur) die Mehrfachstreuung sehr unwahrscheinlich werden läßt. Der Faktor zehn zwischen Spalte vier und fünf in Tabelle 1 entsteht demnach durch Beiträge aus tieferen Lagen des Substrats und durch Mehrfachstreuungen, die für das Substrat eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit haben, für das Adsorbat jedoch ausgeschlossen sind.

Die hier durch einen Vergleich mit  $\text{He}^+$ -Spektren gezeigte Eigenschaft der Alkaliionen,

Mehrfachstreuungen überleben zu können, ist auch die Ursache für den hohen Untergrund des O-Peaks in den  $\text{Li}^+$ -Spektren. Die Ergebnisse des Vergleichs mit  $\text{He}^+$ -Spektren zeigen die Richtigkeit der Vermutung im vorigen Kapitel, daß es sich um Ionen handelt, die in den obersten Lagen der Oberfläche mehrfach gestreut werden und zufällig in die Richtung des Detektors fliegen. Je größer die Anzahl der Streuprozesse, desto geringer wird die Wahrscheinlichkeit, den Detektor zu erreichen, und desto geringer wird auch die Energie der Ionen. Daher nimmt der Untergrund zu niedrigen Energien ab. Außerdem können die Ionen nach mehreren Streuprozessen in den ersten Lagen leichter in eine Richtung senkrecht zur Oberfläche als parallel dazu entkommen. Der relative Anteil des Untergrunds steigt daher in Spektren der hier gezeigten Art mit dem Streuwinkel an, wie man auch vergleichend in Abb. 12 und Abb. 13 sieht.

Die Auswertung der O-Intensität für ICISS-Versuche ist daher bei  $\text{Li}^+$ -Spektren prinzipiell unmöglich.

#### 4.4.3 Vergleich der Meßergebnisse mit bestehenden Theorien zum resonanten Ladungsaustausch

Ein Überblick über die theoretischen und experimentellen Arbeiten zum resonanten Ladungsaustausch wurde in Kapitel 2.2.2 gegeben. Die dort vorgestellten Arbeiten zeigen alle eine Energie- oder  $v_{\perp}$ -Abhängigkeit der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit  $P$ . Insbesondere bei Brako und Newns [55, 56], Sulston et al. [59] und Englert [34] ist die Lage des entsprechenden Atomniveaus relativ zur Fermienergie des Metalls ein wichtiger Aspekt beim resonanten Ladungsaustausch. Für den hier betrachteten Fall beträgt die Austrittsarbeit der sauberen Oberfläche  $\Phi = 5.22$  eV, wobei das  $\text{Li}(2s)$ -Niveau mit 5.39 eV nur knapp unter  $E_F$  liegt. Man kann annehmen, wie Sulston et al. es auch tun, daß das  $\text{Li}(2s)$ -Niveau bei Abständen (von der Oberfläche) mit einem nennenswerten Ladungsaustausch auf Grund des Bildkraftpotentials über  $E_F$  liegt. Durch die Adsorption von CO erhöht sich die Austrittsarbeit um  $\Delta\Phi = 0.9$  eV (s. Abb. 11), so daß das  $\text{Li}(2s)$ -Niveau in diesem Fall deutlich (0.7 eV) oberhalb  $E_F$  liegt.

In Abb. 20 und Abb. 21 sind die Ni- und O-Intensitäten der sauberen und CO-bedeckten Oberfläche in Abhängigkeit von  $1/v_{\perp}$  dargestellt. Alle fünf Kurven fallen mit steigendem  $1/v_{\perp}$  ab, d.h. sie weisen auf ein mit  $v_{\perp}$  bzw. der Energie zunehmendes  $P$  hin.

Dieses Verhalten ist der Augerneutralisation ähnlich, widerspricht jedoch den meisten Ergebnissen und Voraussagen bisheriger Arbeiten, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben. Weder

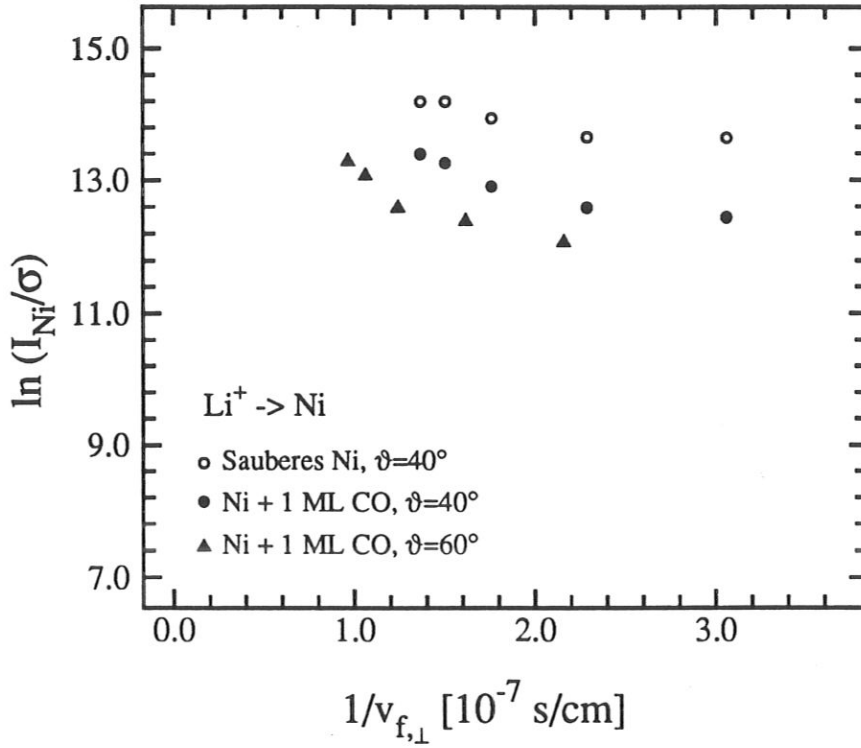


Abb. 20: Ni-Intensität der sauberen und CO-bedeckten Oberfläche in Abhängigkeit von  $1/v_{\perp}$

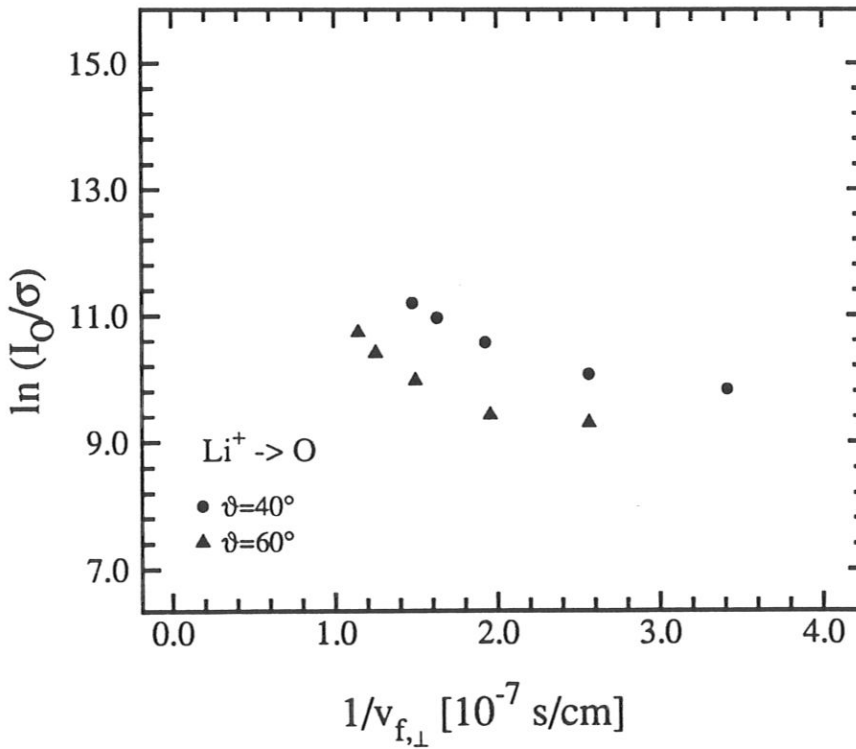


Abb. 21: O-Intensität der CO-bedeckten Ni-Oberfläche in Abhängigkeit von  $1/v_{\perp}$

Rechnungen auf der Basis des Algra-Modells [34, 53, 52], noch die quantenmechanischen Rechnungen von Brako und Newns [55, 56] und Sulston et al. [59] können, bei der gegebenen Lage der Energieniveaus zueinander, einen Verlauf wie in den Abbildungen 20 und 21 erklären. Lediglich die theoretischen Arbeiten von Muda und Hanawa [54] sowie Nakanishi et al. [58] zeigen Ionenausbeuten, die mit der Energie zunehmen. Beide gehen allerdings von einem Ionenniveau aus, das im Unendlichen 0.9 eV [58] und 0.1 eV [54] unter der Fermikante liegt. Wie in Kapitel 2.2.2 bereits erwähnt, berücksichtigen Muda und Hanawa [54] jedoch die Niveauverschiebung nicht. Bei den experimentellen Arbeiten ergibt sich eine Übereinstimmung mit Geerlings et al. [61] und Kimmel et al. [62].

Um das Neutralisationsverhalten im vorliegenden Fall genauer zu untersuchen, sollen die Kurven in den Abbildungen 20 und 21 näher betrachtet werden. Bei allen fünf Kurven ist das Verhalten im Bereich großer Geschwindigkeiten, d.h. bei kleinen  $1/v_{\perp}$ -Werten, linear, doch für kleine Geschwindigkeiten weichen die Punkte deutlich von der Geraden ab. Um das zu vermeiden, könnten die Kurven auch durch jeweils zwei Geraden für den unteren und den oberen Geschwindigkeitswert angenähert werden. Ein lineares Verhalten ist jedoch keineswegs zwingend. So zeigen die Rechnungen von Englert [34] beispielsweise keine lineare Abhängigkeit, weder von  $1/v_{\perp}$  noch von  $v_{\perp}$ .

Unabhängig vom genauen Verlauf der Kurven überrascht es, daß sich für die beiden Streuwinkel  $\vartheta = 40^{\circ}$  und  $\vartheta = 60^{\circ}$  getrennte Kurven ergeben. Die Kurven für die Ni-Intensität der CO-bedeckten Oberfläche liegen, wegen der Abschattung des Substrats, unter der Kurve für die saubere Oberfläche. Wäre die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit lediglich von  $v_{\perp}$  abhängig, müßten die ausgefüllten Kreis- und Dreieckssymbole auf einer Kurve liegen. Obwohl sich die Ionen mit dem gleichen  $v_{\perp}$  von der Oberfläche entfernen, haben sie verschiedenen Überlebenswahrscheinlichkeiten, je nachdem, in welchen Winkel sie gestreut werden. Offensichtlich gibt es hier einen weiteren Parameter, der mit dem Streueignis zusammenhängt.

Ausgehend von dem Modell der lokalen Neutralisation von Godfrey und Woodruff [40], wurde neben der  $v_{\perp}$ -Abhängigkeit auch die Abhängigkeit von  $v$ , also jener Geschwindigkeit, mit der sich das Ion vom Streuzentrum entfernt, überprüft. Für kleine  $1/v$ -Werte konvergieren die Punkte zwar, doch für große  $1/v$ -Werte divergieren die Kurven stärker als in den Abbildungen 20 und 21. Im folgenden wird daher von einer  $1/v_{\perp}$ -Abhängigkeit ausgegangen. Auch für die Streuung an O erscheint die Abhängigkeit plausibel, da hier an einer Monolage CO auf Ni gestreut wurde.

Bei der Beschreibung des resonanten Ladungsaustausches in Kapitel 2.2.2 wurde die Bedeutung von  $v_{\perp}$  erläutert. Die Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche legt den Zeitpunkt und damit den Abstand von der Oberfläche fest, bei dem nach dem halbklassischen Modell das Ladungsgleichgewicht eingefroren wird, s. Gl. 22. Die Verbreiterung und Anhebung des Alkaliniveaus bei der Annäherung eines Ions an eine Metalloberfläche veranschaulicht Abb. 5. Sowohl die Verbreiterung als auch die Anhebung werden größer, wenn sich die Stoßpartner nähern. Die größte Annäherung bzw. der kleinste Abstand beim Stoß legt damit eine Gleichgewichtssituation fest, die als Ausgangspunkt für die weitere Entwicklung des Systems dient. Es lag daher nahe, den Einfluß zu untersuchen, den der kleinste Abstand beim Stoß, im folgenden mit  $s$  bezeichnet, auf die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit hat. Ansätze, die den kleinsten Abstand  $s$  berücksichtigen, haben außerdem im Bereich der Augerneutralisation zu Modellen geführt, die eine größere Übereinstimmung mit experimentellen Daten aufweisen (s. Kapitel 2.2.1.2).

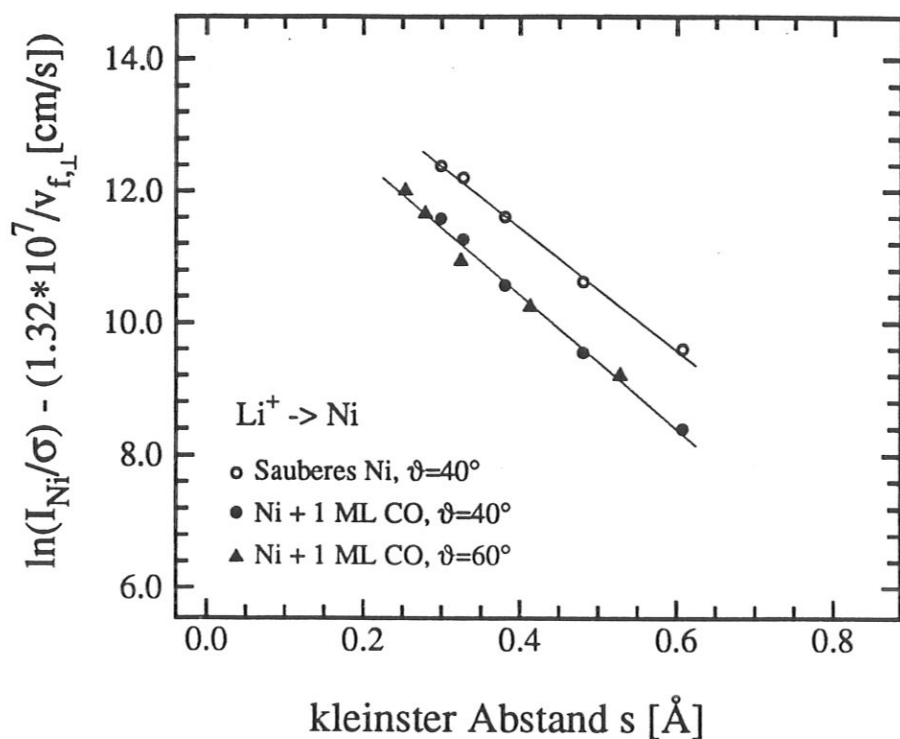
Der Einfluß des kleinsten Abstands bei den vorliegenden Messungen soll untersucht werden, indem die  $v_{\perp}$ -Abhängigkeit aus der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit  $P$  bzw.  $\ln(I/\sigma)$  herausgerechnet und das Ergebnis als Funktion von  $s$  aufgetragen wird. Ausgangspunkt ist der Ansatz:

$$P = \frac{I}{\sigma} = f(s)e^{\frac{-k}{v_{\perp}}} \quad (43)$$

$k$  ist hier eine Konstante, die die  $v_{\perp}$ -Abhängigkeit charakterisiert. Logarithmiert man Gl. 43 und addiert man anschließend  $k/v_{\perp}$ , so ergibt sich:

$$\ln\left(\frac{I}{\sigma}\right) + \frac{k}{v_{\perp}} = \ln f(s) \quad (44)$$

Um die linke Seite von Gl. 44 gegenüber  $s$  auftragen zu können, muß die Konstante  $k$  bestimmt werden. Für die O- und Ni-Intensität der CO-bedeckten Oberfläche wurde  $k$  als Fitparameter benutzt. In einem gewissen Bereich überlappen sich die kleinsten Abstände bei den Kurven für die beiden Streuwinkel. In diesem Bereich des Überlapps wurde die linke Seite von Gl. 44 für zwei Punkte eines Streuwinkels und einen Punkt des anderen Streuwinkels ausgewertet, wobei  $k$  variabel bleibt. Durch die beiden Punkte des einen Streuwinkels wurde eine Gerade  $g(s) = ms + t$  gelegt, deren Parameter  $m$  und  $t$  von  $k$  abhängen. Der eine Punkt des anderen Streuwinkels war so ausgewählt worden, daß sein kleinster Abstand zwischen den kleinsten Abständen der ersten beiden Punkte liegt, die die Gerade bilden. Die Freiheit in der Wahl von  $k$  wurde nun genutzt, um den einen Punkt auf die Gerade zwischen die beiden ersten



**Abb. 22:** Abhängigkeit der  $v_{\perp}$ -bereinigten Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit vom kleinsten Abstand beim Stoß für die Streuung an Ni

Punkte zu legen. Mit Hilfe von  $k$  wurden also die Kurven für die zwei Streuwinkel an einem Punkt angepaßt. Die  $k$ -Werte für die O- und Ni-Kurven ergaben sich zu  $k_O = -3.93 \cdot 10^7$  cm/s und  $k_{Ni} = -1.32 \cdot 10^7$  cm/s.

Die Abbildungen 22 und 23 zeigen die Auswertung der linken Seite von Gl. 44 für die O- und Ni-Intensität in Abhängigkeit vom kleinsten Abstand  $s$ . Wie man sieht, fallen die Punkte der verschiedenen Streuwinkel für beide Intensitäten jeweils auf eine Gerade. Die Punkte für die Ni-Intensität der sauberen Oberfläche wurden mit derselben Konstanten berechnet, wie die der bedeckten Oberfläche. Die Ausgleichsgerade für die Intensität der sauberen Oberfläche hat eine Steigung von  $-10.1 \text{ \AA}^{-1}$  und für die bedeckte Oberfläche ergibt sich  $-9.2 \text{ \AA}^{-1}$ . Der Unterschied in den Steigungen von 10 % liegt hier innerhalb des Fehlers. Die Steigung der Ausgleichsgeraden durch die O-Punkte ist deutlich verschieden und beträgt  $-35.8 \text{ \AA}^{-1}$ .

Die Tatsache, daß die Punkte der beiden Streuwinkel jetzt auf einer glatten Kurve liegen, ist ein erster Hinweis, daß der Ansatz in Gl. 43 gut gewählt ist. Die Konstanten  $k$  waren so bestimmt worden, daß die Kurven für verschiedene Streuwinkel in Abb. 22 und 23 in einem Punkt zusammenfallen. Unter dieser Bedingung hätten sich die beiden Kurven auch an dem betreffenden Punkt schneiden können, oder, sofern eine Kurve entsteht, an der Stelle der



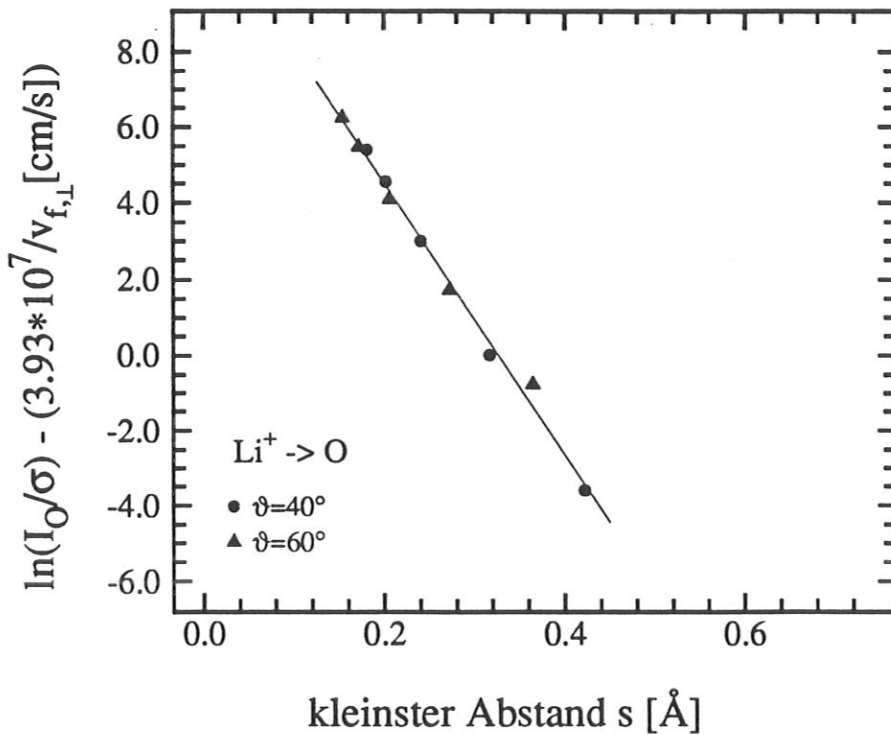


Abb. 23: Abhängigkeit der  $v_{\perp}$ -bereinigten Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit vom kleinsten Abstand beim Stoß für die Streuung an O

Anpassung einen Knick aufweisen können.

Das Ergebnis des Ansatzes ist in zweierlei Hinsicht bedeutungsvoll. Überraschend sind zunächst die Vorzeichen der Anpassungskonstanten  $k$ . Sowohl für die O- als auch für die Ni-Intensität ergibt sich ein negatives  $k$ . Setzt man ein negatives  $k$  in Gl. 43 ein, so ergibt sich ein  $P$ , das mit zunehmendem  $v_{\perp}$  abnimmt, entgegen den Kurvenläufen in den Abbildungen 20 und 21. Berücksichtigt man den kleinsten Abstand beim Stoß, kehrt sich folglich die Abhängigkeit von  $v_{\perp}$  um. Diese neue Abhängigkeit, abnehmendes  $P$  bei steigendem  $v_{\perp}$ , ist andererseits in besserer Übereinstimmung mit der Literatur und war daher zu erwarten. Es bestätigt die experimentellen Ergebnisse und halbklassischen Rechnungen von Overbosch et al. [53], Algra et al. [52] und Englert [34] sowie die quantenmechanischen Voraussagen für ein System mit der hier gegebenen Lage des Valenzniveaus relativ zur Fermikante des Metalls. Gl. 25 von Brako und Newns hat zwar eine andere Form, die Abhängigkeit von  $v_{\perp}$  geht jedoch in die gleiche Richtung. Die numerischen Ergebnisse von Sulston et al. [59] zeigen unter diesen Bedingungen ebenfalls eine abnehmende Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit bei steigender Primärenergie.

Überraschend ist auch, daß sich in den Abbildungen 22 und 23 in guter Näherung drei

Geraden ergeben, im Fall der Ni-Intensität mit nahezu gleicher Steigung, unabhängig von der Bedeckung. Aus den Abbildungen und dem Ansatz von Gl. 43 läßt sich eine neue phänomenologische Formel für die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit beim resonanten Ladungsaustausch angeben:

$$P = A e^{v_0/v_{\perp} - s/s_0} \quad (45)$$

Die Konstante  $v_0$  ist die negative Anpassungskonstante  $k$  und  $s_0$  ist eine charakteristische Länge, die sich aus der Steigung in den Abbildungen 22 und 23 ergibt. Für den hier beschriebenen Fall der Streuung von  $\text{Li}^+$ -Ionen an sauberen und CO-bedecktem Ni(100) lauten die Konstanten:

$$\begin{aligned} v_0^{\text{Ni}} &= 1.32 \cdot 10^7 \text{ cm/s} \\ s_0^{\text{Ni}} &= 0.103 \text{ \AA} \\ v_0^{\text{O}} &= 3.93 \cdot 10^7 \text{ cm/s} \\ s_0^{\text{O}} &= 0.0279 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der Fehler wurde für den  $s_0^{\text{Ni}}$ -Wert der Mittelwert zwischen den beiden Werten für die saubere und die CO-bedeckte Oberfläche gewählt.

Der in Gl. 45 angegebene, hier entdeckte Zusammenhang stellt eine Erweiterung bisheriger Formeln zum resonanten Ladungsaustausch dar, da der kleinste Abstand beim Stoß  $s$  in der Vergangenheit lediglich bei der Augerneutralisation berücksichtigt wurde.

Eine Anwendung des lokalen Neutralisationsmodells von Godfrey und Woodruff, das eine Abhängigkeit von  $s$  aufweist, ist bei den vorliegenden Meßergebnissen nicht möglich. Wegen der grundsätzlich verschiedenen zu Grunde liegenden Prozesse, kann das auch nicht erwartet werden. Im Gegensatz zur Resonanzneutralisation ist die Augerneutralisation, wegen der Energiedifferenz der beteiligten Niveaus, ein Einwegprozeß. Daher muß hier die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit mit zunehmendem  $v_{\perp}$  wachsen. In dem lokalen Neutralisationsmodell von Goodfrey und Woodruff nimmt  $P$  zwar mit  $s$  zu, aber  $s$  nimmt mit der Energie ab, d.h. die  $s$ -Abhängigkeit führt hier bei höherer Energie zu kleinerem  $P$ . Eine Erhöhung der Energie kann daher im Rahmen des lokalen Neutralisationsmodells sowohl zu einer  $v_{\perp}$ -bedingten Erhöhung von  $P$  oder zu einer  $s$ -bedingten Verringerung von  $P$  führen, je nach Gewichtung

der Prozesse. Ein größeres Gewicht der  $s$ -Abhängigkeit zeigen beispielsweise die Ergebnisse von Eschenbacher [42] (s. Kapitel 2.2.1.2).

Im Vergleich zu dem lokalen Neutralisationsmodell weist Gl. 45, die die Meßergebnisse der vorliegenden Arbeit beschreibt, eine umgekehrte Abhängigkeit von den Parametern  $v_{\perp}$  und  $s$  auf. Eine höhere Energie führt in Gl. 45 zu einer  $s$ -bedingten Erhöhung von  $P$  und zu einer  $v_{\perp}$ -bedingten Verringerung von  $P$ . Eine Untersuchung der Resonanzneutralisation durch Variation der Energie allein erscheint angesichts der vorliegenden Ergebnisse nicht ausreichend, da mit der Energie stets beide Parameter,  $v_{\perp}$  und  $s$ , variiert werden und das Vorzeichen der  $v_{\perp}$ -Abhängigkeit a priori nicht festliegt.

#### 4.4.4 Interpretation der Abhängigkeiten beim Ladungsaustausch

In diesem Kapitel soll eine Interpretation von Gl. 45 gegeben werden, die neben der oft beobachteten Abhängigkeit von  $v_{\perp}$  auch eine Abhängigkeit vom kleinsten Abstand beim Stoß zeigt. Es gibt bei der Resonanzneutralisation folglich zwei Beiträge: einen Beitrag, der über die Oberfläche mittelt und durch die Abhängigkeit von  $v_{\perp}$  eingeht und einen zweiten, lokalen Beitrag, der sich durch die  $s$ -Abhängigkeit äußert. Bei der physikalischen Deutung der beiden Beiträge im Hinblick auf den Streuvorgang wird zunächst auf die Abhängigkeit von  $v_{\perp}$  eingegangen.

Obwohl Brako und Newns [56] bemerken, daß es insbesondere für den Fall eines oberhalb der Fermikante liegenden Valenzniveaus  $\varepsilon_i$  keine überzeugende klassische Interpretation von Gl. 25 gibt, erleichtert eine halbklassische Betrachtung das Verständnis der Ergebnisse, wie sie in Gl. 45 formuliert wurden. Da das Valenzniveau  $\varepsilon_i$ , in dem vorliegenden Fall das Li(2s)-Niveau, nur 0.17 eV unter  $E_F$  liegt, kann man annehmen, daß  $\varepsilon_i$  bei allen Abständen mit endlichem Ladungsaustausch, auf Grund des Bildkraftpotentials, oberhalb von  $E_F$  liegt [59]. Damit sollte die obere der beiden Formeln von Gl. 25 die Abhängigkeit von  $v_{\perp}$  wiedergeben, die eine Abnahme des Ionenanteils mit zunehmendem  $v_{\perp}$  voraussagt.

Eine Abnahme des Ionenanteils mit  $v_{\perp}$  ist verständlich, wenn man — ähnlich Abb. 5 — von einem Valenzniveau  $\varepsilon_i$  ausgeht, das im Unendlichen über der Fermikante liegt. Bei der Annäherung an das Metall soll die Niveauverschiebung vernachlässigt und lediglich die Niveauverbreiterung berücksichtigt werden, ähnlich den Voraussetzungen zu Gl. 25. Auf dem einlaufenden Trajektorienast tritt das Ion mit dem Metall in eine Wechselwirkung, die

zunimmt bis zur größten Annäherung, bei der das Ion mit stark verbreitertem Niveau im Gleichgewicht mit der Oberfläche sein soll. Entfernt sich das Ion von der Oberfläche, nimmt die Tunnelwahrscheinlichkeit des Elektrons und damit die Niveaubreiterung ab. Geht man davon aus, daß sich das Ion mit konstanter Geschwindigkeit bewegt, gibt es einen Abstand von der Oberfläche, an dem die Rate des Ladungsaustauschs kleiner wird als die Rate, mit der sich das Projektil von der Oberfläche entfernt. In diesem Bereich wird der Ladungszustand des Projektils bestimmt. Quantenmechanisch gesehen, liefert das Integral über den Ladungsaustausch auf der gesamten Trajektorie hier seinen größten Beitrag. Im halbklassischen Modell wird der Punkt der Ratengleichheit als Einfrierabstand  $s^*$  bezeichnet und das Integral wird mit einer Deltafunktion nur an diesem Punkt ausgewertet (Gl. 20 – 23). Der Einfrierabstand hängt dabei explizit von der Geschwindigkeit ab (Gl. 22). Je höher also die Geschwindigkeit ist, desto eher ist die Ratengleichheit erreicht und desto kleiner ist  $s^*$ .

Da die Breite mit dem Abstand abnimmt, führt eine große Geschwindigkeit zu einem Einfrieren des Ladungsgleichgewichts bei einer großen Niveaubreite, also bei einem großen Überlapp des Valenzniveaus mit besetzten Zuständen im Leitungsband des Metalls. Ein größerer Überlapp bei  $s^*$  bewirkt eine stärkere Besetzung von  $\varepsilon_i$  und somit eine kleinere Ionenausbeute. Liegt  $\varepsilon_i$  oberhalb von  $E_F$ , so führt ein höheres  $v_{\perp}$  auf Grund der Niveaubreiterung daher zu einem kleineren  $P$ . Bei dieser Betrachtung ist die Niveaushiftung vernachlässigt worden. Das Bildkraftpotential und damit die Verschiebung des Valenzniveaus  $\varepsilon_i$  führt zu einer kleineren Besetzung des Niveaus (s. Abb. 5), also zu einem größeren Ionenanteil unter den gestreuten Teilchen. Die genaue Form der Niveaushiftung hängt dabei von den beteiligten Stoßpartnern ab.

Die Abhängigkeit des Ionenanteils  $P$  vom kleinsten Abstand  $s$  beim Stoß (s. Gl. 45) kann als Einfluß des Bildkraftpotentials auf den Ladungszustand des Ions interpretiert werden. Das Bildkraftpotential entsteht zwar durch die Wechselwirkung des Ions mit der homogenen Oberfläche, während der kleinste Abstand die Wechselwirkung zwischen dem Ion und einem einzelnen Oberflächenatom erfaßt; betrachtet man jedoch nur die Stöße mit der obersten Atomlage, so ist der kleinste Abstand beim Stoß gleichzeitig der kleinste Abstand von der Oberfläche, die sich durch die Atomkerne der obersten Lage legen läßt. Je näher sich die Stoßpartner kommen, d.h. je kleiner  $s$  wird, desto größer wäre demnach das Bildkraftpotential und desto kleiner wäre die Besetzung des Valenzniveaus  $\varepsilon_i$ .

Gl. 45 zeigt, daß bei zwei Ionen, die mit gleicher Geschwindigkeit  $v_{\perp}$  die Oberfläche

verlassen, dasjenige ein höheres  $P$  aufweist, das aus einem Stoß mit einem kleineren  $s$  hervorgegangen ist. Zum Zeitpunkt der größten Annäherung eines Ions an seinen Stoßpartner ist die Geschwindigkeit  $v_{\perp} = 0$  und ein Ladungsgleichgewicht kann sich einstellen. Dieses Gleichgewicht dient als Ausgangspunkt für den auslaufenden Trajektorienast. Wegen der Absenkung des Niveaus  $\varepsilon_i$  (und der abnehmenden Verbreiterung) ändert sich dabei die Gleichgewichtsbedingung ständig. Zugleich fällt, wegen des zunehmenden Abstands zwischen Ion und Oberfläche, die Tunnelwahrscheinlichkeit und damit die Ladungsaustauschrate, die die neue Gleichgewichtsbedingung erfüllen könnte, ab. Bei einem zweiten Ion, das sich mit gleichem  $v_{\perp}$  von der Oberfläche entfernt, aber einen Stoß bei einem kleineren  $s$  erlitten hat, war das Ladungsgleichgewicht zu einem früheren Zeitpunkt und bei einer kleineren Besetzung (größere Verschiebung) gegeben. Wenn es auf seiner auslaufenden Trajektorie den größeren  $s$ -Wert des ersten Ions erreicht, bewegt es sich bereits mit wesentlich größerer Geschwindigkeit und der Ladungsaustausch hinkt bereits hinter der sich ständig ändernden Gleichgewichtsbedingung hinterher.

Eine einfache Abschätzung soll die Interpretation stützen und veranschaulichen. Betrachtet man die Streuung von  $\text{Li}^+$ -Ionen mit  $E_0 = 627$  eV unter  $\vartheta = 60^\circ$  einerseits und mit  $E_0 = 1060$  eV unter  $\vartheta = 40^\circ$  andererseits, so ist  $v_{\perp}$  in beiden Fällen nur wenig verschieden. Der kleinste Abstand beim Stoß beträgt im ersten Fall  $0.40 \text{ \AA}$  und im zweiten Fall  $0.38 \text{ \AA}$ . Geht man von der üblichen Gleichung für das Bildkraftpotential aus,  $\delta E[\text{eV}] = 3.6/s[\text{\AA}]$ , dann ergeben sich bei den kleinsten Abständen Werte von  $8.78$  eV und  $9.47$  eV, d.h. die Verschiebung von  $\varepsilon_i$  ist demnach auf dem Wegstück  $\Delta s$  zwischen den kleinsten Abständen beträchtlich und daher mit verschiedenen Gleichgewichtsbedingungen verbunden. Die Zeit, die das Ion braucht, um das Wegstück  $\Delta s$  zurückzulegen, beträgt bei der gegebenen Ionen- geschwindigkeit etwa  $5 \cdot 10^{-17}$  s. Diese Zeit liegt in der Größenordnung der Zeiten für den Ladungsaustausch, die bei  $10^{-16} - 10^{-18}$  s liegen [52, 53, 54].

Obwohl diese Interpretation den Trend in den Experimenten und in Gl. 45 erklärt, ist es fraglich, ob sich die Einflüsse der Niveauverbreiterung und -verschiebung so einfach separieren lassen, bzw. ob diese Interpretation die tatsächliche Bedeutung der  $v_{\perp}$ - und der  $s$ -Abhängigkeit wiedergibt. Eine Klärung kann nur eine grundlegende theoretische Untersuchung der  $s$ -Abhängigkeit bringen. Da in den bisherigen Experimenten stets nur ein Parameter, die Energie oder der Streuwinkel, variiert wurde, ist die  $s$ -Abhängigkeit bisher nicht aufgefallen und daher auch theoretisch nicht untersucht.

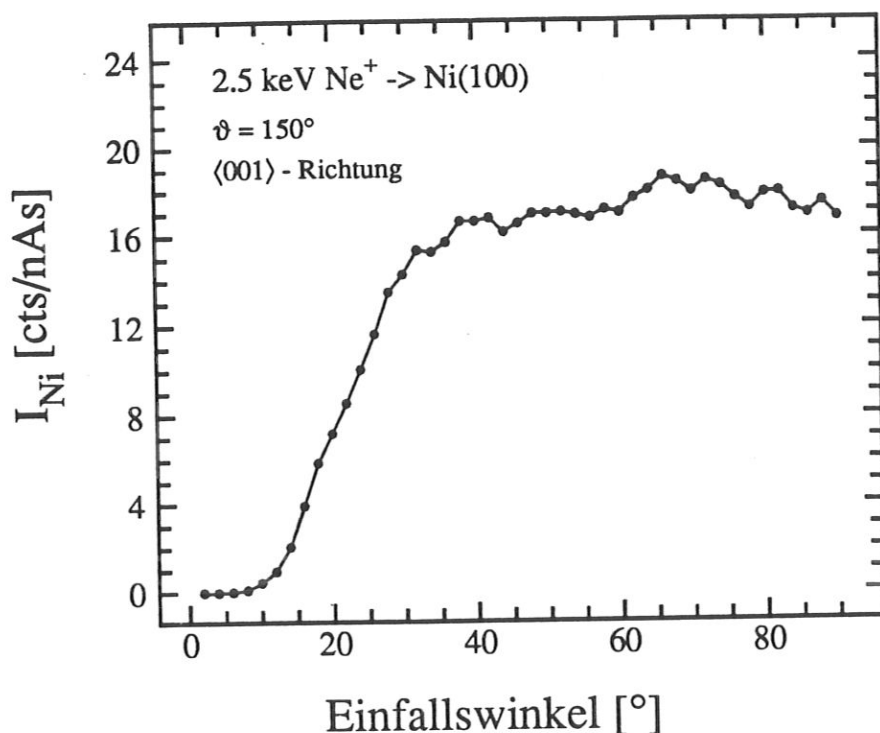


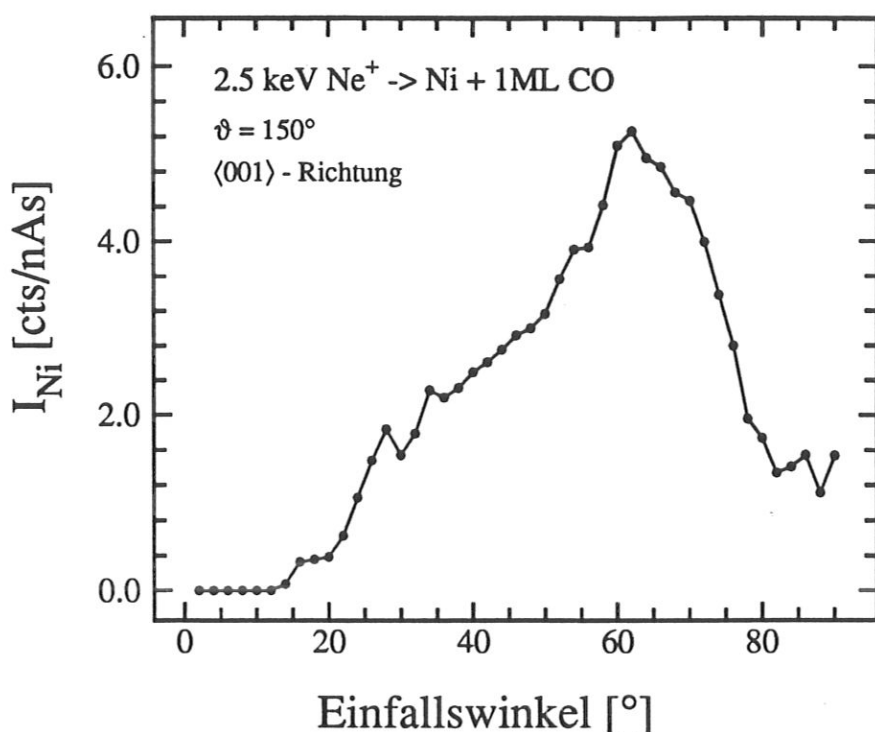
Abb. 24: Variation der Ni-Intensität mit dem Einfallswinkel (ICISS-Spektrum) für die saubere Ni(100)-Oberfläche

#### 4.5 Bestimmung des Adsorptionsplatzes und der Bindungslänge

Da die Bestimmung der Adsorptionsgeometrie mit ALICISS aus prinzipiellen Gründen unmöglich ist (s. Kapitel 4.4), wurden ICISS-Versuche mit Edelgasionen unternommen. Wie in Kapitel 2.4 bereits dargestellt, muß dazu die Primärenergie bei Ni größer als 3 keV gewählt werden. Für die vorliegende Arbeit wurde die maximal verfügbare Primärenergie von 2.5 keV gewählt, mit der ICISS-Spektren mit He<sup>+</sup>- und Ne<sup>+</sup>-Ionen in <001>- und in <011>-Richtung aufgezeichnet wurden. Eines der beiden Spektren mit Ne<sup>+</sup>-Ionen zeigt Abb. 24.

Da die Energie für die Reionisation nicht ausreicht, zeigt das Spektrum keine ausgeprägten ICISS-Peaks, wie z.B. Abb. 8. Die Bestimmung des kritischen Winkels  $\psi_c$  ist hier sehr schwierig und wurde bereits in der vorausgegangenen Arbeit [8] diskutiert. An gleicher Stelle wurde gezeigt, daß sich eine solche Kurve jedoch deutlich ändert, wenn CO adsorbiert und die Änderung der O-Intensität mit dem Einfallswinkel gemessen wird. Der Abstand der CO-Moleküle auf der Ni(100)-Oberfläche konnte bestimmt werden und war in guter Übereinstimmung mit einem Abstand, den man bei einer c(2×2)-Struktur erwartet.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob sich durch die CO-Adsorption auch eine Änderung der Ni-Intensität ergibt und ob sich daraus der Abstand des O-Atoms von der



**Abb. 25:** Variation der Ni-Intensität mit dem Einfallswinkel für die CO-bedeckte Oberfläche. Die Messung ist direkt mit Abb. 24 vergleichbar

Oberfläche angeben läßt. Da die O-Atome 2 – 4 Å über der Oberfläche stehen, muß der Schattenkegel weiter in die Oberfläche hineingedreht werden, um auf das erste Ni-Atom zu treffen, so daß die Ni-Intensität der CO-bedeckten Oberfläche — im Vergleich zur sauberen Oberfläche — ihren ersten Anstieg bei deutlich größeren Einfallswinkeln zeigen sollte.

Ein ICISS-Spektrum der CO-bedeckten Oberfläche mit  $Ne^+$ -Ionen, bei der die Ni-Intensität gemessen wurde, zeigt Abb. 25. Vor der Messung wurden der Oberfläche 6 L CO angeboten, so daß man von einer Monolage ausgehen kann (s. Abb. 15). Die Bedeckung wurde mit der Kelvinsonde überprüft. Im Verlauf der Messung wurden der Oberfläche vor jedem Meßpunkt 4 L CO angeboten, um den Abtrag auf Grund der ioneninduzierten Desorption auszugleichen. Die Zählrate wurde bei einer festen Energie akkumuliert und damit ein statistischer Fehler von weniger als 2 % erreicht. Er entspricht der Größenordnung des Fehlers bei der Targetstrommessung, die zu Beginn und Ende der Meßreihe bei  $\psi = 20^\circ$  vorgenommen wurde. Die Messung ist direkt mit Abb. 24 zu vergleichen und zeigt das erwartete Verhalten.

Um die Ergebnisse mit einer Simulation vergleichen zu können, wurde bei allen gezeigten Spektren ein konstanter Untergrund abgezogen, der bei  $\psi = 4^\circ$  bestimmt wurde. Bei diesem flachen Einfallswinkel liegen alle Atome im Schattenkegel ihrer Nachbarn und die Intensität

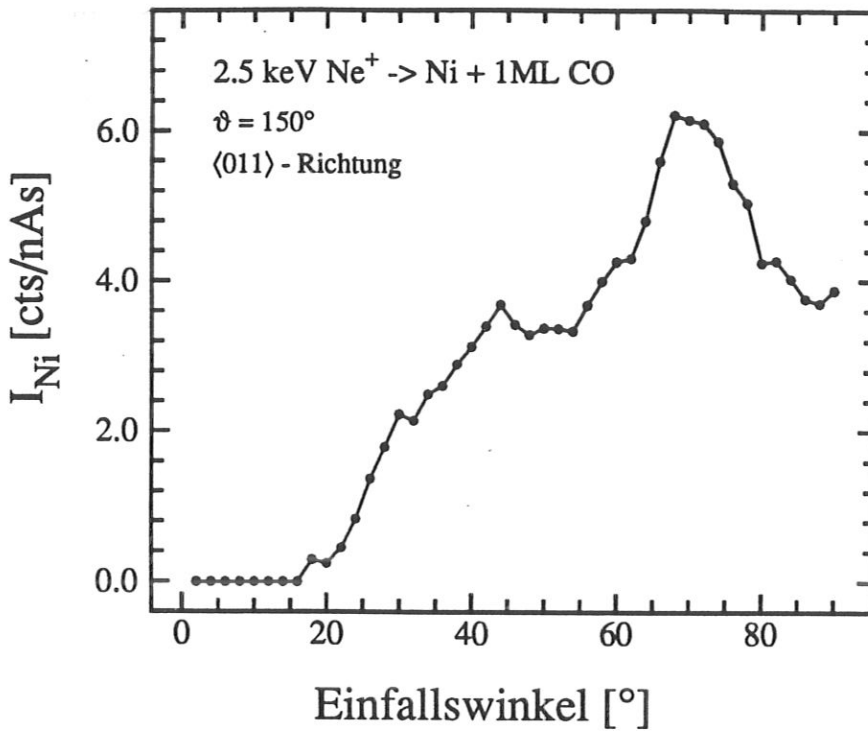


Abb. 26: Variation der Ni-Intensität mit dem Einfallswinkel für die CO-bedeckte Oberfläche in <011>-Richtung

muß Null sein. Abweichungen deuten hier auf Stufen und Adatome hin, die für das Weitere jedoch unwesentlich sind, so daß ihr Beitrag vom Signal abgezogen werden kann.

Der erste starke Anstieg der Intensität beginnt bei etwa  $\psi = 20^\circ$ , also bei einem deutlich größeren Einfallswinkel als bei der sauberen Oberfläche. Während bei der sauberen Oberfläche der erste Anstieg bis in die Sättigung führt, geht der erste Anstieg bei der CO-bedeckten Oberfläche nur bis zu einem Zwischenplateau. Ein weiterer, bei  $\psi = 28^\circ$  zunächst etwas schwächerer, Intensitätsanstieg führt schließlich auf das Maximum der gesamten Kurve bei  $\psi = 62^\circ$ . Im Unterschied zur Kurve der sauberen Oberfläche fällt die Intensität hier für große Einfallswinkel wieder ab.

Ein ähnliches Verhalten zeigt Abb. 26 mit der Kurve für das gleiche Experiment wie Abb. 25, hier jedoch in <011>-Richtung. Der erste Anstieg beginnt ebenfalls bei einem wesentlich größeren Einfallswinkel als bei der sauberen Oberfläche. Trotz eines ähnlichen Verlaufs wie in Abb. 25, sind die Details etwas verschieden. Von dem kleinen Peak bei  $\psi = 18^\circ$  abgesehen, zeigt Abb. 26 drei Peaks bei  $\psi = 30^\circ$ ,  $44^\circ$  und  $68^\circ$ . Das Kurvenmaximum ist also gegenüber der <001>-Richtung um  $6^\circ$  verschoben.

Nimmt man an, daß die Anstiege bzw. Peaks in den Kurven von Abbildungen 25 und 26



dadurch entstehen, daß der Schattenkegel des O die Ni-Atome der Oberfläche trifft, so kann aus den Peaks die Höhe des O-Atoms über der Oberfläche bestimmt werden. Bei bekannter Form des Schattenkegels (Gl. 31) kann durch einfache geometrische Überlegungen eine implizite Gleichung aufgestellt werden, die den Zusammenhang beschreibt zwischen der Höhe des Schattenkegelursprungs über der Oberfläche und dem lateralen Abstand (parallel zur Oberfläche) des Schattenkegelursprungs von einem getroffenen Ni-Atom. Die Lösung dieser Gleichung für die Peaks bzw. Anstiege aus den beiden Kurven in Abb. 25 und Abb. 26 ergibt insgesamt fünf Kurven mit den Koordinaten der Schattenkegelursprünge. Die Position des O-Atoms ist durch den Schnittpunkt der fünf Kurven gegeben. Im vorliegenden Fall liegen die Schnittpunkte der Kurven in einem Bereich von  $\pm 0.1 \text{ \AA}$  oberhalb einer Mulde, die von jeweils vier Ni-Atomen gebildet wird, bzw. oberhalb eines Ni-Atoms der zweiten Lage. Der Abstand des O-Atoms zum Ni-Atom der zweiten Lage beträgt als Mittelwert aller Schnittpunkte der Kurven  $3.2 \text{ \AA}$ .

Das Ergebnis dieser ersten Auswertung der Kurven wurde als Ausgangspunkt für eine Simulationsrechnung mit dem Code nach Daley et al. [90] verwendet (s. Kapitel 2.5). Das Modell und damit das eingesetzte Programm ist für Adsorbate nicht ausgelegt. Die Adsorbate bilden die oberste Atomlage, hier sollten jedoch die Intensitätsanstiege und -maxima simuliert werden, die durch die (adsorptionsbedingt) tieferliegenden Ni-Atome der ersten Substratatomlage hervorgerufen werden. Erhöht man im Experiment den Einfallswinkel und dreht damit den Schattenkegel in die Oberfläche hinein, so werden die Ni-Atome in einer Reihenfolge getroffen, die durch ihre Entfernung von dem O-Atom bestimmt ist: die Ni-Atome, die am weitesten entfernt sind, werden als erste getroffen. Für die Simulation wurde eine imaginäre Oberfläche durch das O-Atom und jenes Ni-Atom gelegt, von dem angenommen wurde, daß es bei der Einfallswinkelvariation als erstes getroffen wird. Die Ni-Atome, die bei größeren Einfallswinkeln getroffen werden, bilden für die Simulation entsprechend tiefere Lagen. Das Simulationsergebnis wurde anschließend um den Winkel korrigiert, den die imaginäre Oberfläche mit der tatsächlichen Oberfläche einschließt. Zur Verbesserung der Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment wurde in Gl. 34 der Faktor  $1/\sin \psi$  entfernt, da es keinen physikalischen Grund gibt, weshalb im vorliegenden Fall die Intensität bei größeren Streuwinkeln kleiner sein sollte.

Die Simulation wurde für verschiedene Abstände des O-Atoms von der Oberfläche vorgenommen und anschließend mit der einfallswinkelabhängigen Neutralisationsformel nach En-

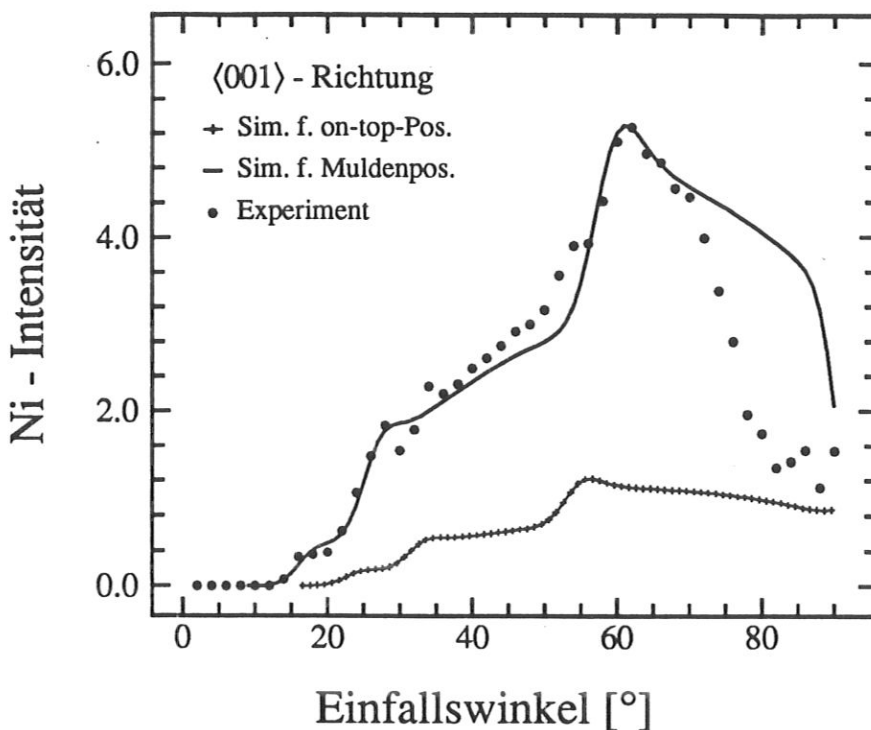
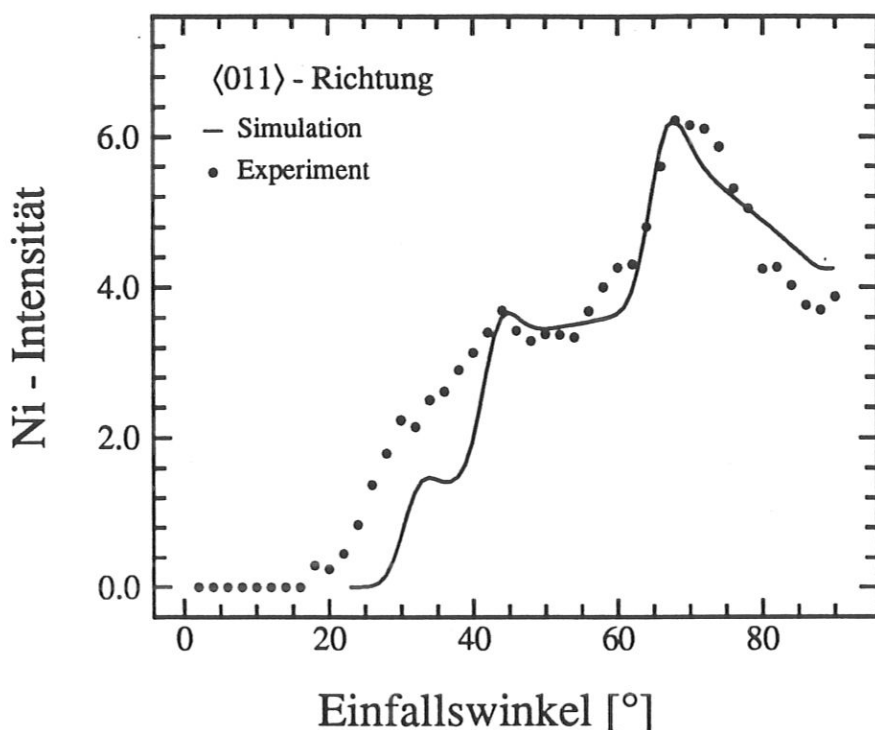


Abb. 27: Experimentelle Werte und Simulationsergebnisse für die Änderung der Ni-Intensität bei Variation des Einfallswinkels in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung

gelmann et al. [5, 38] (s. Kapitel 2.2.1.2) multipliziert und mit einer Gaußfunktion gefaltet, um die Spektrometerauflösung in die Simulation einzubringen. Auf die einzelnen Schritte der gesamten Simulation wird im folgenden näher eingegangen. Sie sind in sehr guter Näherung voneinander unabhängig: die Ausgangsrechnung der Trefferwahrscheinlichkeit nach Daley et al. (Gl. 34) bestimmt die Einfallswinkel der Anstiege bzw. Peaks. Die Multiplikation mit der Neutralisationsformel nach Engelmann legt das Verhältnis der Peakhöhen zueinander fest und die Faltung mit der Gaußfunktion verbreitert die Peaks. Zwar findet durch die Multiplikation und Faltung eine kleine Peakverschiebung statt, die aber im betrachteten Parameterbereich bei ca.  $0.5^\circ$  lag und daher unerheblich ist.

Die Simulationsrechnungen mit der größten Übereinstimmung mit den experimentellen Kurven sind in den Abbildungen 27 und 28 dargestellt. Die Ionenstreuung kann nur in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung zwischen einer Mulden- und einer on-top-Position unterscheiden. In der  $\langle 011 \rangle$ -Richtung dagegen sind die on-top-Position und die Muldenposition für die Ionenstreuung äquivalent, da ein CO-Molekül auf einem Muldenplatz direkt oberhalb (on-top) eines Ni-Atoms der zweiten Lage sitzt. Daher wurde nur für die  $\langle 001 \rangle$ -Richtung zusätzlich eine Simulationsrechnung für die on-top-Position gemacht. Das Ergebnis ist ebenfalls in Abb.



**Abb. 28:** Experimentelle Werte und Simulationsergebnisse für die Änderung der Ni-Intensität bei Variation des Einfallswinkels in  $\langle 011 \rangle$ -Richtung

27 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die on-top-Simulation verkleinert eingezeichnet, da es in diesem Fall lediglich auf die Peakpositionen ankommt.

Wie man sieht, bestätigt sich hier das Ergebnis der einfachen geometrischen Überlegungen von oben. Die Peakpositionen und Anstiege werden insbesondere in der  $\langle 001 \rangle$ -Richtung gut reproduziert. In  $\langle 011 \rangle$ -Richtung stimmen zwei Peakpositionen sowie der Anstieg zum Hauptpeak gut überein. Der erste Peak und die Anstiege zum ersten und zweiten Peak sind weniger gut reproduziert. Vermutlich trifft der Schattenkegel hier ein benachbartes CO-Molekül und nicht, wie für die Simulation angenommen, ein weiter entfernt liegendes Ni-Atom. Die zusätzliche Abschattung durch das zweite CO-Molekül kann jedoch mit dem vorliegenden Programm nicht simuliert werden.

Die Abweichung ist in beiden Richtungen in den Fällen guter Übereinstimmung  $< 1^\circ$ . Der Abstand zwischen Ni-Atom der zweiten Lage und O-Atom, der für diese Simulation benutzt wurde, betrug  $3.15 \text{ \AA}$ . Der Fehler bei der Bestimmung des Abstands liegt, wegen des Fehlers im Einfallswinkel, bei ca.  $0.1 \text{ \AA}$ .

In Abb. 27 erkennt man auch, daß die Simulationspeaks für die on-top-Position gut zu den Abweichungen der experimentellen Kurve von der Simulation für die Muldenposition passen.

Es liegt daher der Schluß nahe, daß der größte Teil der CO-Moleküle auf einer Muldenposition adsorbiert und ein kleiner Anteil von CO-Molekülen auf einer on-top-Position. Diesen Anteil genauer zu quantifizieren, ist nicht möglich. Die Peakverhältnisse müßten dazu genau ausgewertet und mit der Simulation verglichen werden. In der Simulation ist das Verhältnis der Peakhöhen aber abhängig von den Parametern der Neutralisationsformel, so daß die Zahl der Unbekannten zu groß ist. Eine grobe Abschätzung ergibt einen Anteil von  $30\% \pm 10\%$  auf on-top-Plätzen. Dieser Wert liegt in der Größenordnung des Minderheitenanteils, den Uvdal et al. [117] auf Brückenplätzen sehen. Der Anteil der CO-Moleküle auf on-top-Plätzen könnte ein weiterer Grund für die unbefriedigende Übereinstimmung zwischen der Simulation und dem Experiment bei kleinem Einfallswinkel in  $\langle 011 \rangle$ -Richtung sein (Abb. 28).

Die Abweichung der Simulation für die Muldenposition von der experimentellen Kurve ab etwa  $70^\circ$  in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung (Abb. 27) ist auf einen Blockeffekt zurückzuführen (s. Kapitel 2.4), bei dem die CO-Moleküle den Weg in den Detektor blockieren. Da gegenwärtig in dem Programm verschiedene Massen nicht berücksichtigt werden können, konnte dieser Effekt hier nicht simuliert werden.

Um die relativen Höhen der Simulation an das Experiment anzupassen, wurde, wie bereits beschrieben, das Ergebnis von Gl. 34 mit der Neutralisationsformel von Engelmann et al. (s. Kapitel 2.2.1.2) multipliziert. Die Parameter, die für die vorliegende Rechnung eingesetzt wurden, sind:  $A = 0.2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ,  $s_a = 1.5 \text{ \AA}$ ,  $a = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ .  $A$  ist damit etwa um einen Faktor drei kleiner als der entsprechende Wert, den Engelmann et al. [5, 38] für die Streuung von  $\text{Ne}^+$ -Ionen an Cu gefunden haben. Der Wert für  $s_a$  ist mit jenem von Engelmann identisch und der Wert für  $a$  ist fast um einen Faktor zwei kleiner. Die Parameter konnten für das hier vorliegende Ergebnis in einem gewissen Bereich variiert werden, daher ist der Fehler relativ groß. Er beträgt für  $A$  etwa  $0.03 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ , für  $s_a$  etwa  $0.1 \text{ \AA}$  und für  $a$  etwa  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ .

Das Ergebnis der Multiplikation mit der Neutralisationsformel wurde anschließend mit einer Gaußfunktion gefaltet, um die Detektorauflösung zu berücksichtigen. Für das vorliegende Ergebnis wurde  $\sigma = 2^\circ$  gesetzt, was in guter Übereinstimmung mit dem Öffnungswinkel des verwendeten Detektors ist, der  $3.1^\circ$  beträgt [8]. Der Wert für  $\sigma$  muß kleiner sein als der Öffnungswinkel, da  $\sigma$  bei der halben Höhe der Gaußkurve gemessen wird, während der Öffnungswinkel die Breite der Gaußkurve bei einer geringeren Höhe „mißt“.

Das Ergebnis der vorliegenden Experimente und Simulationen — die Adsorption von CO auf Ni(100) auf Muldenplätzen — steht im Widerspruch zum größten Teil der Literatur zu

diesem Thema (s. Kapitel 4.1). Lediglich die theoretische Arbeit von Ellis et al. [120] geht von einer Muldenposition des CO aus. Eine Folgearbeit von Ros en et al. [121] zitiert darüber hinaus einige weitere theoretische Arbeiten, die ebenfalls eine Muldenposition bevorzugen. Zur Adsorption von CO auf Ni(111) gibt es eine Untersuchung von Surnev et al. [125], die mittels IRAS (infrared reflection absorption spectroscopy) linear gebundenes CO auf dieser Oberfläche ausschließt. Zu dem gleichen Ergebnis kommen Campuzano et al. [124], so daß hier eine on-top-Position unwahrscheinlich erscheint.

Wie in Kapitel 4.1 bereits dargestellt, wurde bisher keine der Aussagen zur Position von CO auf Ni(100) mit einer Methode gewonnen, die, wie die Ionenstreuung, direkte Aussagen im Ortsraum macht. Die Ergebnisse dieser ersten ICISS-Untersuchung an einem mehratomigen Adsorbat lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Bei einer Sättigungsbedeckung von CO auf Ni(100)

- adsorbiert CO auf einer Muldenposition
- gibt es einen kleinen Anteil von CO-Molekülen auf einem on-top-Platz.
- beträgt der Abstand zwischen dem O-Atom und dem Ni-Atom in der zweiten Lage  $d_{Ni-O} = 3.15 \text{ \AA} \pm 0.1 \text{ \AA}$ .

Offensichtlich kann die ICISS-Methode auch für Strukturuntersuchungen an mehratomigen Adsorbaten eingesetzt werden, wenn problemlos reproduzierbare Bedeckungen erzeugt werden können und wenn ein Simulationsprogramm zur Verfügung steht, das schnell ist und eine einfache Handhabung erlaubt. Ein geeignetes Neutralisationsmodell kann die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment verbessern.

Die im ganzen Kapitel 4 vorgelegten Ergebnisse zeigen darüberhinaus, daß die Alkaliionenstreuung, wegen der neutralisationsbedingten, geringen Oberflächenempfindlichkeit, für Strukturuntersuchungen an Adsorbaten nicht geeignet ist. Werden Ionen nachgewiesen, muß hier auf die Edelgasionenstreuung zurückgegriffen werden und eine höhere Ionendosis auf die Probe, mit dem Nachteil einer erhöhten ioneninduzierten Desorption, in Kauf genommen werden. Eine problemlose Probenpräparation ist daher für diese Untersuchungen besonders wichtig.

## 5 Das System Cs auf Ni(100)

### 5.1 Einführung

Die Adsorption kleiner Mengen eines Alkalimetalls hat einen starken Einfluß auf die katalytische Wirkung von Übergangsmetallen. Alkalimetalle ändern sowohl die Kinetik als auch die Selektivität bei der Methanisierung, der Fischer-Tropsch-Synthese und der Ammoniak-Synthese [127]. Daher rührt ein großes technologisches Interesse an Untersuchungen von alkalibedeckten Oberflächen.

Für die vorliegende Arbeit standen zwei Fragen im Mittelpunkt. Die erste Frage betrifft die Neutralisation der gestreuten Ionen. Die Adsorption von Alkalimetallen bewirkt einen starken Eingriff in die elektronische Struktur der Oberfläche, der sich durch ein Absenken der Austrittsarbeit um mehrere eV makroskopisch äußert. Adsorptionsbedingte Änderungen der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit sind denkbar und würden zu einem Verlauf der bedeckungsabhängigen Intensitäten führen, der sich von jenem bei der CO-Adsorption unterscheidet. In der Literatur gibt es Hinweise, daß derartige Änderungen im Neutralisationsverhalten tatsächlich auftreten [49, 61, 128, 129].

Die zweite Frage, der nachgegangen werden soll, ist die nach dem Adsorptionsplatz und der Bindungslänge. Nach den Erfahrungen mit den niedrigen Intensitäten von adsorbiertem CO bei der Alkaliionenstreuung wurde das Alkaliadsorbat Cs gewählt. Cs ist ein schweres Alkalimetall und hat daher einen hohen Wirkungsquerschnitt für die Ionenstreuung. Außerdem ist Cs schwerer als Ni und wird daher einen Peak hervorrufen, der bei einer höheren Energie liegt als der Ni-Peak. Folglich entfallen die Schwierigkeiten, den bei Alkaliionen sehr hohen Untergrund subtrahieren zu müssen und die Methode ALICISS könnte zur Strukturbestimmung eingesetzt werden.

Die Literatur zeigt jedoch, daß Alkaliionen an einer alkalibedeckten Oberfläche stark neutralisiert werden. Geerlings et al. [61] haben die Ionenausbeute in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit bestimmt. Der Ionenanteil, der bei der sauberen W(110)-Oberfläche bei 100 % liegt, sinkt auf 2 % – 20 %, wenn die Austrittsarbeit um 1 eV abgesenkt wird. Ähnliche Ergebnisse finden sich bei Kimmel et al. [62] für die Streuung von  $K^+$ -Ionen an Cu(110). Van Slooten et al. [64, 65] zeigen, daß die Strukturempfindlichkeit des Ionensignals verloren geht, wenn 1/9 ML Cs auf Ag(111) adsorbiert wird. Eine Strukturbestimmung mit Alkaliionen ist daher in Frage gestellt. Unabhängig von den sich andeutenden Schwierigkeiten bei

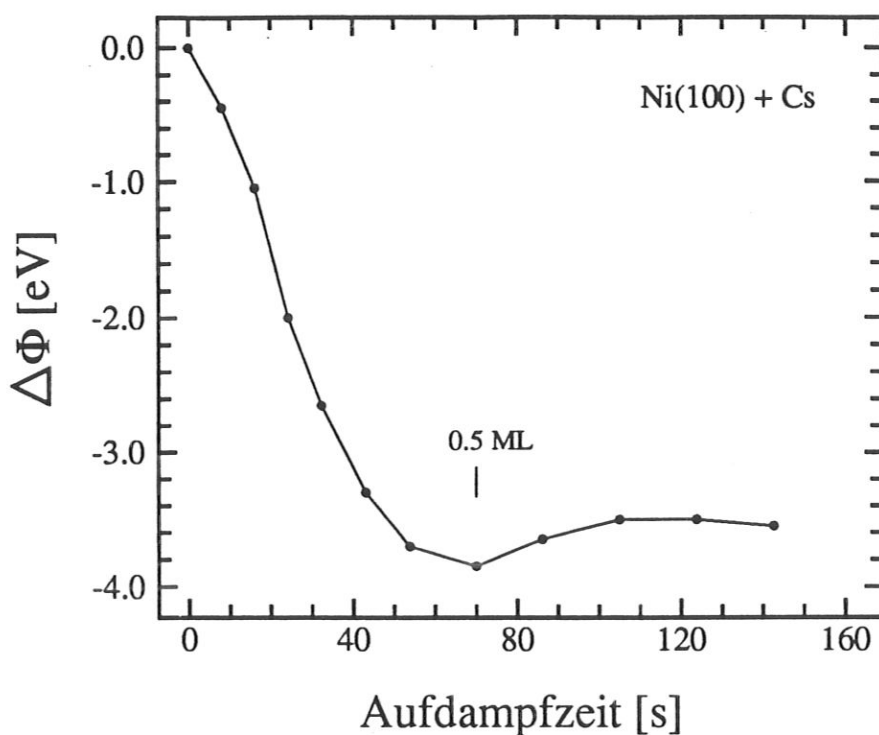


Abb. 29: Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit bzw. der Bedeckung

der Untersuchung alkalibedeckter Oberflächen mit Alkaliionenstreuung, bleiben die spezifischen Vorteile des Cs gegenüber anderen adsorbierten Alkalimetallen, nämlich ein Peak ohne Untergrund und ein hoher Wirkungsquerschnitt, auch für die Streuung mit Edelgasionen erhalten.

Die sehr umfangreiche Literatur, die zum Thema Alkaliadsorption erschienen ist, kann hier nicht zusammengefaßt werden. Eine gute Übersicht bieten die Artikel von Bonzel [127] und das Buch von Bonzel et al. [130]. An dieser Stelle soll nur auf ausgewählte Arbeiten eingegangen werden, soweit sie die vorliegende Arbeit betreffen.

Die Adsorption von Cs auf Ni(100) bewirkt eine starke Abnahme der Austrittsarbeit. Den Verlauf der Austrittsarbeitsänderung in Abhängigkeit von der Bedeckung zeigt Abb. 29. Hier und im folgenden wird angenommen, daß die Bedeckung linear mit der Aufdampfzeit zusammenhängt. Da der Strom durch den Cs-Dispenser etwa 20 min. vor der Bedampfung eingeschaltet wurde, konnte von einer konstanten Temperatur und Emission ausgegangen werden. Außerdem bestätigt die Reproduzierbarkeit von Bedeckungen in gleichen Aufdampfzeiten die Annahme.

Der Verlauf der Kurve stimmt gut mit jener Kurve von Papageorgopoulos und Chen

[131] für das gleiche System überein. Grundsätzlich haben alle Kurven, die die Änderung der Austrittsarbeit auf Grund der Alkaliadsorption auf Übergangsmetallen zeigen, den gleichen Verlauf. Sie fallen steil ab, durchlaufen ein Minimum, steigen wieder leicht an und gehen schließlich in die Sättigung über. Der Wiederanstieg wird auf die Metallisierung der Schicht zurückgeführt und die Sättigung ist mit der Komplettierung der Monolage verbunden [94, 127, 131, 132, 133]. Das Austrittsarbeitsminimum zeigt daher die halbe Monolage,  $\Theta = 0.5 \text{ ML}$ , an. Der Wert von  $\Delta\Phi_{\min} = -3.85 \text{ eV}$  in Abb. 29 stimmt bis auf 10 % mit dem Wert von Papageorgopoulos und Chen [131] überein, die 3.5 eV angeben. Sie haben jedoch die Austrittsarbeit direkt bestimmt, während in der vorliegenden Arbeit die Kontaktpotentialdifferenz gemessen wurde. Hier könnte ein Grund für die Abweichung liegen [94], darüberhinaus gehen sie von einer Austrittsarbeit von 4.95 eV für die saubere Ni(100)-Oberfläche aus, die um 0.27 eV unter dem Wert liegt, der in der Regel für diese Oberfläche angenommen wird (s. Kapitel 2.6). Diese Abweichung entspricht in etwa der Diskrepanz zwischen den beiden Werten für die Austrittsarbeitsänderung.

Eine Monolage Cs entspricht nach Papageorgopoulos und Chen [131] und Kiskinova [134] einer Bedeckung von  $\Theta = 0.29$ , bezogen auf die Dichte der Ni-Atome auf der Oberfläche. Der Wert von Luftman et al. [135] für adsorbiertes K auf Ni(100) ist mit 0.38 zwar etwas größer, aber wegen der kleineren K-Atome nicht im Widerspruch zu den obengenannten 0.29. Für das System Cs/Ni(111) geben Chandavarkar et al. [136] für die Sättigungsbedeckung  $\Theta = 0.26$ , bezogen auf die Dichte der Substratome, an, was mit dem Wert für die (100)-Oberfläche gut übereinstimmt. Im folgenden wird daher von einer Monolagenbedeckung von 0.29 bezogen auf die Ni-Atome der ersten Lage, ausgegangen.

Die LEED-Bilder der Cs-bedeckten Ni-Oberfläche zeigen bei kleinen Bedeckungen eine Zunahme des Hintergrunds sowie Ringstrukturen um die Substratreflexe und bei größeren Bedeckungen ( $\Theta \approx 1 \text{ ML}$ ) strukturierte Ringe um die Substratreflexe [131, 136]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte lediglich bei kleinen Bedeckungen ein hellerer Hintergrund beobachtet werden. Aus den LEED-Bildern wird darauf geschlossen, daß sich bei Raumtemperatur und kleinen Bedeckungen eine ungeordnete Schicht ausbildet, die sich bei zunehmender Bedeckung hexagonal inkommensurabel ordnet. An (110)-Oberflächen von mehreren Metallen, u.a. Ni, haben einige Autoren bei der Adsorption von Alkalimetallen eine Rekonstruktion beobachtet. Zum Teil umfangreiche Literaturhinweise dazu finden sich bei Bonzel [127], Memmel [107], Müller et al. [137] und Behm [138].



Zum Adsorptionsplatz von Alkaliatomen auf Ni(100) gibt es zwei Veröffentlichungen von Andersson und Pendry [139] sowie von Demuth et al. [140]. Beide Gruppen vergleichen experimentelle LEED- $I(V)$ -Kurven mit eigenen Rechnungen für die Adsorption einer Monolage Na. Sie kommen übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß Na in einem Muldenplatz adsorbiert und daß die Bindungslänge zur Oberfläche, gegeben durch die oberste Lage von Ni-Atomen, 2,2 Å beträgt. Eine Arbeit von Smith et al. [141] konnte dieses Ergebnis mit Photoelektronen-Beugung bestätigen. Für die Adsorption von Cs auf Rh(100) haben von Egging et al. [142] LEED-Experimente und -Rechnungen durchgeführt und finden Cs ebenfalls auf einem Muldenplatz. Die Bindungslänge beträgt in diesem Fall 2,87 Å.

Zur Edelgasionenstreuung an alkalibedeckten Metalloberflächen gibt es bisher lediglich zwei Veröffentlichungen von Ashwin und Woodruff [128, 129]. Sie finden bei der He<sup>+</sup>-Streuung an alkalibedecktem Cu(110) eine abfallende Ionenausbeute mit sinkender Austrittsarbeit und spekulieren, daß mit der Änderung der Austrittsarbeit ein resonanter Ladungsaustausch ermöglicht wird. Damit öffnet sich ein zusätzlicher Neutralisationskanal zur Augerneutralisation. Außerdem finden sie eine Energieverschiebung des Alkali-Peaks, wie sie typisch ist für die Reionisation (vgl. Kapitel 2.2.3).

## 5.2 Ergebnisse der Li<sup>+</sup>-Ionenstreuung

Zur Alkaliionenstreuung an alkalibedeckten Metalloberflächen gibt es bereits zahlreiche Arbeiten, auf die zum Teil in Kapitel 2.2.2.3 eingegangen und verwiesen wurde. Sie zeigen alle einen steilen Abfall der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit durch die Abnahme der Austrittsarbeit. Die Theorie, die eine Abhängigkeit von der Austrittsarbeit aufweist, sagt jedoch einen noch steileren Verlauf voraus. Für die vorliegende Arbeit wurde daher eine starke Neutralisation der gestreuten Li<sup>+</sup>-Ionen erwartet.

Ein Li<sup>+</sup>-Spektrum der Cs-bedeckten Ni-Oberfläche zeigt Abb. 30. Wie erwartet, ist die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit sehr gering. Selbst der Ni-Peak, der bei der CO-bedeckten Oberfläche dominant war (Abbildungen 12 und 13), ist hier fast verschwunden. Die Peakpositionen im Spektrum stimmen gut mit den theoretischen, nach Gl. 1 berechneten, überein. Bei den gegebenen und erwarteten Intensitätsverhältnissen erkennt man den Vorteil, den die Wahl von Cs als Alkaliadsorbat versprach. Andere Alkalimetalle hätten durch ihren kleineren Wirkungsquerschnitt zu noch kleineren Intensitäten geführt, wobei die Peaks außerdem einen Untergrund in der Größenordnung des Peaks gehabt hätten und vermutlich schwer auf-

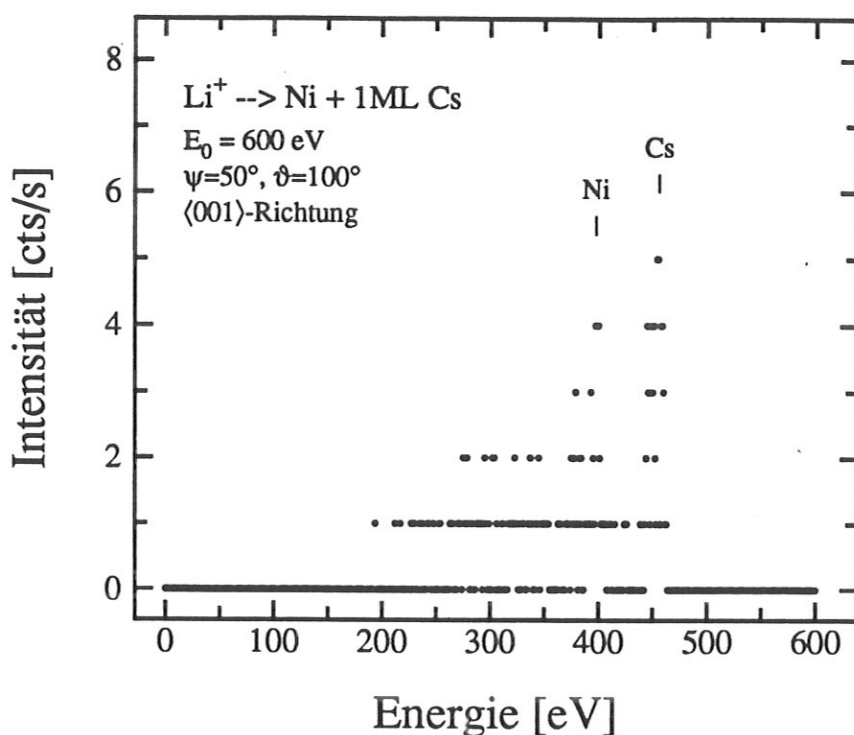


Abb. 30:  $\text{Li}^+$ -Spektrum der Cs-bedeckten Ni(100)-Oberfläche bei  $T = 300 \text{ K}$

zulösen gewesen wären. Neben dem hier gezeigten Spektrum bestätigen auch die Ergebnisse von Ashwin und Woodruff [129], diese Befürchtungen.

Die bedeckungsabhängigen Intensitäten zeigen Abb. 31 und Abb. 32. Die Linien in den Bildern dienen dazu, das Auge zu führen. Wegen der geringen Intensitäten wurden die Pulse akkumuliert und die Peaks über einen Bereich von 10 eV integriert sowie anschließend durch die Integrationszeit und die Anzahl der Kanäle dividiert, um die Peakhöhen zu erhalten. Diese Intensität wurde für die Abbildungen 31 und 32 schließlich durch den Probenstrom dividiert. Der Fehler liegt auf Grund dieser Vorgehensweise zwischen 10 % und 15 %.

Trotz der umfangreichen Literatur zu diesem Problemkreis sind Bilder, wie jene in den Abbildungen 31 und 32, bisher noch nicht gezeigt worden. Der erste Datenpunkt der Cs-Intensität in Abb. 31 wurde ohne Cs-Bedeckung gemessen und stellt den Untergrund des Spektrums für die saubere Oberfläche bei der Energie des Cs-Peaks dar. Wie man sieht, liegt die Cs-Intensität bereits nach der zweiten Bedampfung (24 s) unterhalb dieses Untergrundes. Das Ni-Signal fällt gleichzeitig sehr steil ab (bei 24 s um einen Faktor 10) und erreicht nach einer Aufdampfzeit von 36 s bereits die Sättigung. Eine Aufdampfzeit von 36 s entspricht etwa 1/4 ML, wie man in Abb. 29 erkennen kann. Beide Intensitäten zeigen ein völlig anderes Verhalten als die  $\text{He}^+$ -Ionenstreuung an der CO-bedeckten Oberfläche (Abb. 11), bei der

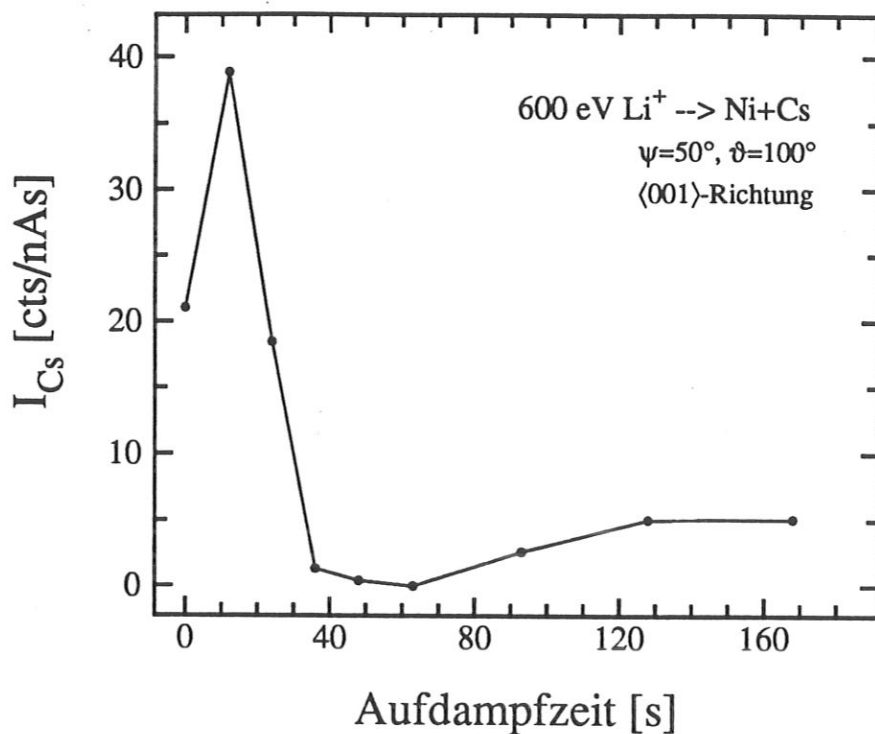


Abb. 31: Cs-Intensität in Abhängigkeit von der Bedeckung bei  $T = 300\text{ K}$

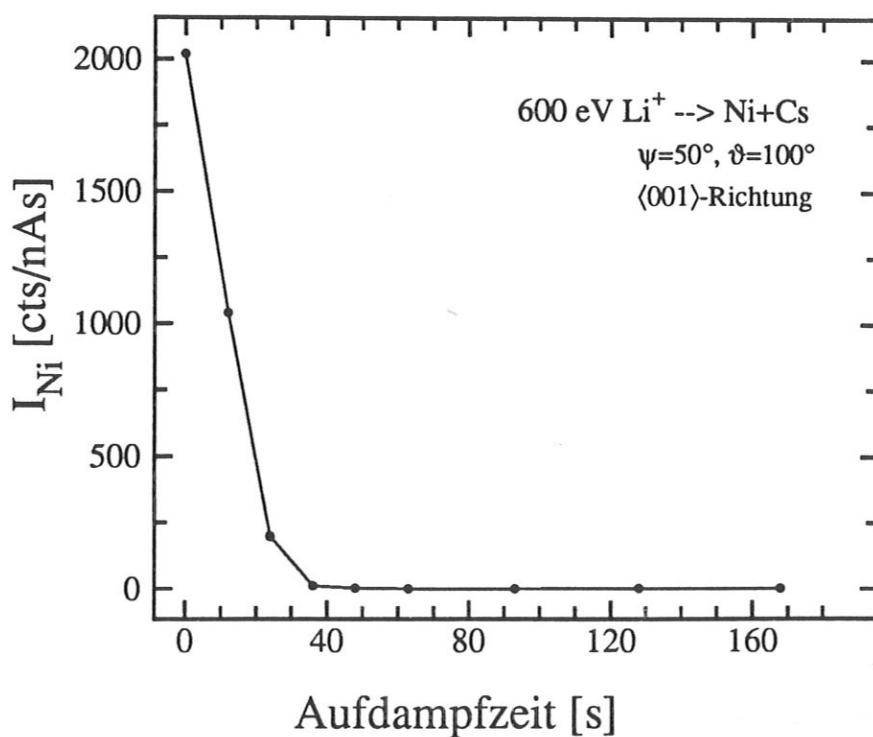


Abb. 32: Ni-Intensität in Abhängigkeit von der Cs-Bedeckung bei  $T = 300\text{ K}$

die Intensitäten erst bei Erreichen der Monolage in die Sättigung gehen. Die Ni-Intensität verschwindet ab einer Aufdampfzeit von 48 s, während die Cs-Intensität, in der Nähe des Austrittsarbetsminimums, ebenfalls ein Minimum durchläuft und bei größerer Bedeckung, ähnlich der Austrittsarbeit, wieder ansteigt. Der gesamte Kurvenverlauf der Cs-Intensität ist mit der Kurve für die Austrittsarbetsänderung fast deckungsgleich.

Scheinbar bietet es sich hier, wie in der vorausgegangenen Arbeit [8, 118], an, das ISS-Adsorbatsignal gegen die Austrittsarbetsänderung aufzutragen. Dort wurde die Austrittsarbetsänderung  $\Delta\Phi$  als Maß für die Bedeckung verwendet und der lineare Zusammenhang zwischen dem ISS-Signal und  $\Delta\Phi$  als Beweis für ein bedeckungsabhängiges ISS-Adsorbatsignal aufgefaßt. Dieser lineare Zusammenhang drückt sich in Abb. 11 als paralleler Verlauf der Austrittsarbetsänderung und der O-Intensität aus. Die Abbildung zeigt aber auch, daß  $\Delta\Phi$  eine monotone Funktion des Gasangebots ist. Daher kann der lineare Zusammenhang mit dem ISS-Signal als Beweis für die Proportionalität von  $\Delta\Phi$  und der CO-Bedeckung gesehen werden.

Betrachtet man Abb. 29, so erkennt man, daß die Proportionalität von  $\Delta\Phi$  und der Bedeckung bei der Alkaliadsorption nur für sehr kleine Bedeckungen ( $\Theta < 0.3$  ML) gegeben ist. Daher kann die Austrittsarbetsänderung hier nur für sehr kleine Cs-Bedeckung als Maß für die Bedeckung verwendet werden. Der Bereich in Abb. 31, der eine Auftragung gegen  $\Delta\Phi$  nahelegt, ist jedoch der Bereich hoher Bedeckung, in dem die Austrittsarbeit wieder zunimmt, bzw.  $\Delta\Phi$  trotz zunehmender Bedeckung betragsmäßig wieder abnimmt. Bei einer Darstellung der ISS-Intensität in Abhängigkeit von  $\Delta\Phi$  würden folglich Datenpunkte, die zu verschiedenen Bedeckungen gehören, bei demselben Abszissenwerten angetragen.

Die Ergebnisse in den Abbildungen 31 und 32 lassen sich nur mit den Ergebnissen von Ashwin und Woodruff [129] vergleichen, da andere bedeckungsabhängige Intensitäten für Alkaliionenstreuung an alkalibedeckten Oberflächen derzeit nicht vorliegen. Ashwin und Woodruff haben die Streuung von  $\text{Li}^+$ -Ionen an alkalibedecktem Cu(110) untersucht und konnten aus obengenannten Gründen nur bei der Adsorption von Cs ein Adsorbatsignal messen. Ihr Adsorbatsignal ändert sich nur wenig mit der Bedeckung. Es steigt für kleine Bedeckung an, durchläuft ein Plateau und steigt weiter an, wobei die Bedeckung nur bis zu einer halben Monolage variiert wurde. Im betrachteten Bereich führt die Adsorption zu einer Verdopplung der Cs-Intensität, eine Zunahme, die deutlich unter der Zunahme der Bedeckung liegt. Die Autoren schließen daraus, daß das ISS-Signal hier weniger durch die Bedeckung, im Sinne der

Streuzentrendichte, als vielmehr durch die Ladungsaustauschprozesse bestimmt wird. Diese Vermutung wird durch die hier vorgelegten Ergebnisse bestätigt. Wären die Adsorbatsignale in erster Linie bedeckungsabhängig durch die Zahl der Streuzentren, so müßte die bedeckungsabhängige Intensität in Abb. 31 einen ähnlichen Verlauf zeigen wie bei Ashwin und Woodruff. Da sich das Adsorbatsignal in Abb. 31 jedoch anders verhält, muß man schließen, daß sich das Adsorbat hier überwiegend durch seinen Einfluß auf die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit auswirkt.

Der Verlauf der Substratsignale ist in der vorliegenden Arbeit (Abb. 32) und bei Ashwin und Woodruff ähnlich. Beide fallen steil ab und gehen in die Sättigung über, deutlich vor dem Erreichen des Austrittsarbeitsminimums. Auch hier dominiert der Einfluß auf die Neutralisation, da das Substratsignal bei einer halben Monolage noch nicht so stark abgeschattet werden kann (vgl. Abb. 11, bei der auch bei einer Monolage CO noch ein Substratsignal zu sehen ist). Da sich die Substratsignale jedoch ähnlich verhalten, ist offensichtlich der Einfluß des Adsorbats auf die Neutralisation ähnlich, was man bei der fast gleich starken Absenkung der Austrittsarbeit erwarten kann. Da die Neutralisation bei der Alkaliionenstreuung an alkalibedeckten Oberflächen die dominierende Größe ist und zu diesem Thema bereits zahlreiche Arbeiten existieren (s. Kapitel 2.2.2), wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet vorgenommen. Das Ziel, den Adsorptionsplatz von Cs auf Ni(100) zu bestimmen, erscheint wegen der niedrigen Intensitäten mit der Alkaliionenstreuung nicht erreichbar. Bei der Alkaliionenstreuung an der CO-bedeckten Oberfläche war die Intensität des Substrates so hoch, daß das Adsorbatsignal bei großen Streuwinkeln nicht ausgewertet werden konnte.

### 5.3 Ergebnisse der Edelgasionenstreuung

Da die Edelgasionenstreuung bei der CO-Adsorption eindeutige, bedeckungsabhängige Signale liefert und die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit von der Erhöhung der Austrittsarbeit unberührt bleibt (s. Kapitel 4.2 und [8, 118]), waren Experimente zur Edelgasionenstreuung an der Cs-bedeckten Oberfläche naheliegend.

Abb. 33 zeigt oben ein Spektrum der sauberen Ni(100)-Oberfläche und unten ein Spektrum derselben Oberfläche mit 1 ML Cs. Die Skala der beiden Spektren ist gleich. Darüberhinaus ist das Spektrum der Cs-bedeckten Oberfläche unter den gleichen Streubedingungen aufgenommen wie Abb. 10, so daß die beiden Bilder direkt vergleichbar sind. Die Intensität

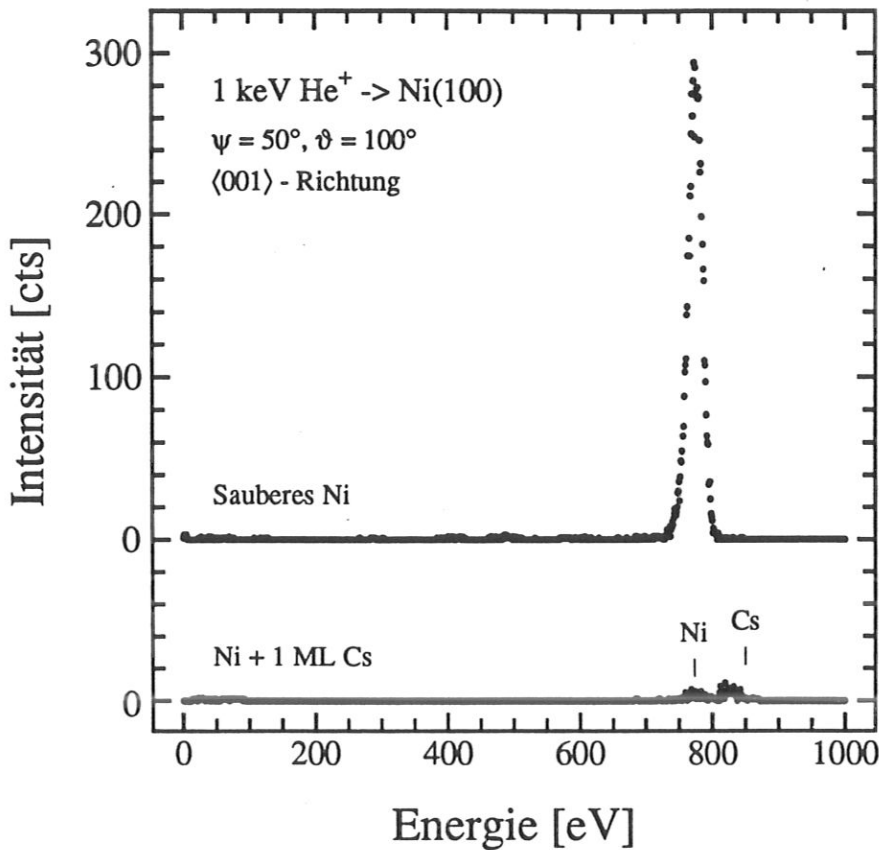


Abb. 33: Spektren der sauberen (oben) und Cs-bedeckten (unten) Ni-Oberfläche mit 1 keV  $\text{He}^+$ -Ionen bei  $T = 300 \text{ K}$ ; die Skala ist bei beiden Spektren gleich; das untere Spektrum ist mit Abb. 10 zu vergleichen

der bedeckten Oberfläche ist hier zwar deutlich höher als in Abb. 30, jedoch deutlich niedriger als in Abb. 10. Offensichtlich werden auch die Edelgasionen an der Cs-bedeckten Oberfläche sehr effizient neutralisiert. Die Peakposition der Ni-Intensität stimmt zwar gut mit der, nach der Zweierstoßformel (Gl. 1) berechneten, überein, im Fall der Cs-Intensität ergibt sich jedoch eine Abweichung um etwa 20 eV zu kleineren Energien.

Wie in Abb. 34 zu sehen ist, ist die Cs-Intensität bei der  $\text{Ne}^+$ -Ionenstreuung an der gleichen Oberfläche deutlich höher als bei der  $\text{He}^+$ -Ionenstreuung. Die Ni-Intensität ist hingegen kleiner, was vermutlich mit der Abschattung zusammenhängt. Durch den größeren Wirkungsquerschnitt bzw. den größeren Schattenkegelradius sind, bei einer Monolage Cs, weniger Ni-Atome für den Ionenstrahl zugänglich als bei der  $\text{He}^+$ -Streuung. Bei kleineren Bedeckungen ergibt sich jedoch, ebenfalls wegen des Wirkungsquerschnitts, mit  $\text{Ne}^+$ -Ionen eine etwas höhere Ni-Intensität als mit  $\text{He}^+$ -Ionen. Die Bedeckungsabhängigkeit der ISS-Intensität wurde daher mit  $\text{Ne}^+$ -Ionen untersucht.

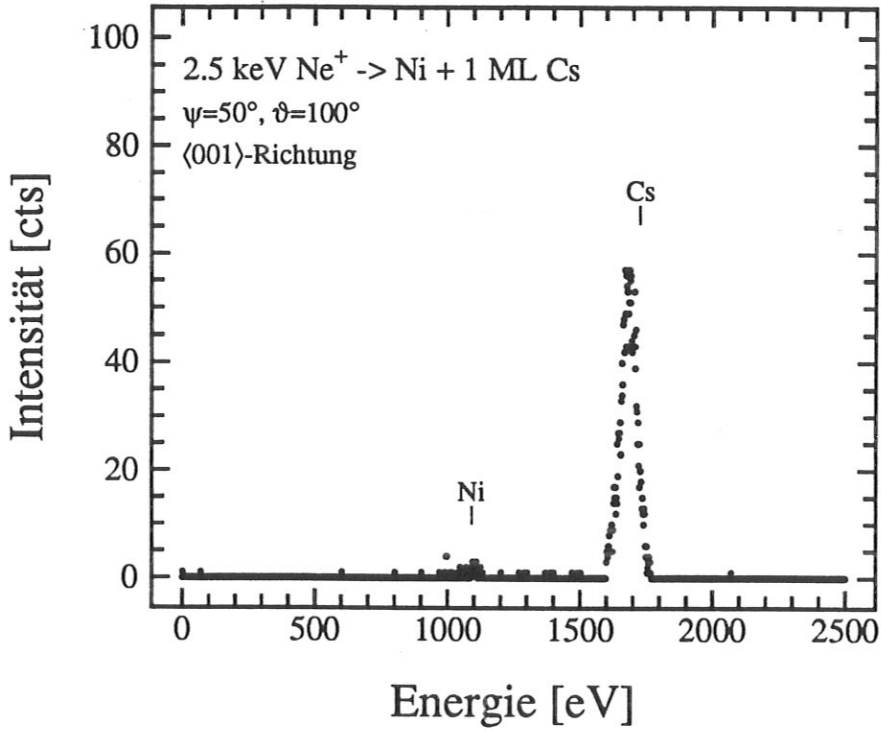


Abb. 34: Spektrum der Cs-bedeckten Ni-Oberfläche mit 2.5 keV  $\text{Ne}^+$ -Ionen

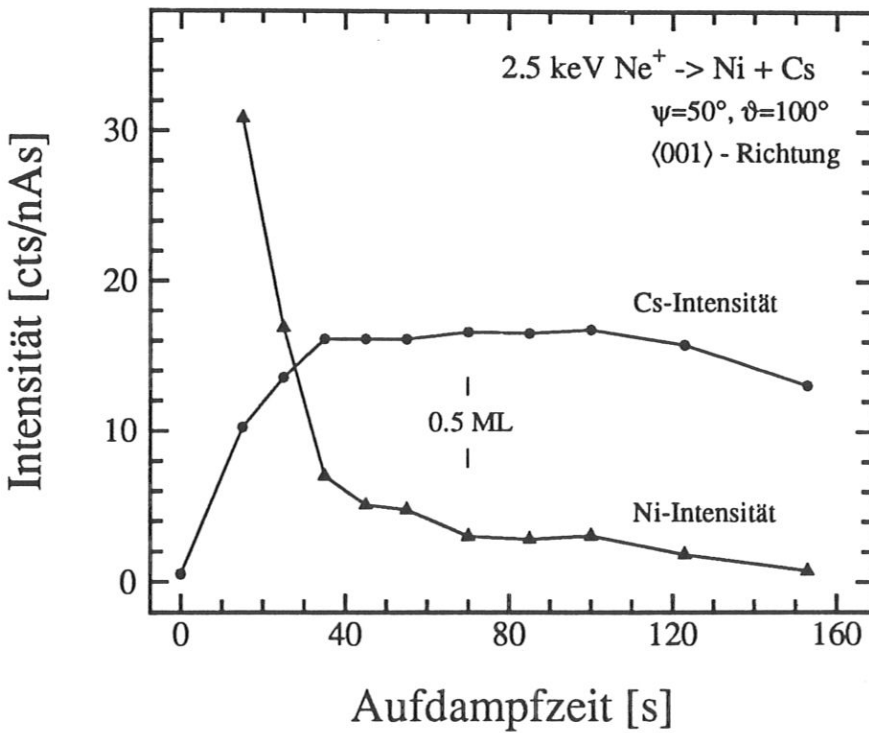


Abb. 35: ISS-Intensitäten in Abhängigkeit von der Bedeckung bei  $E_0 = 2.5 \text{ keV}$ ,  $\psi = 50^\circ$ ,  $\vartheta = 100^\circ$  und  $T = 300 \text{ K}$ ; die Kurven sind zu vergleichen mit jenen in Abb. 11

Um die bedeckungsabhängigen Intensitäten bei der Adsorption von Cs mit jenen bei der Adsorption von CO vergleichen zu können, wurde die gleiche Streugeometrie wie in Abb. 11 verwendet. Lediglich der Azimut ist verschieden. Für die Untersuchung der Bedeckungsabhängigkeit der ISS-Intensitäten spielt der Azimut jedoch eine untergeordnete Rolle. Die Ionensorte sowie die höhere Energie wurden, wie bereits erwähnt, aus Intensitätsgründen gewählt. Bei der Aufzeichnung der Intensitäten wurde experimentell genauso vorgegangen wie bei der Alkaliionenstreuung. Die Peaks wurden zeitlich und energetisch über 10 eV integriert und anschließend durch die Integrationszeit und die Kanalzahl dividiert, um die übliche Zählrate pro Targetstrom als Intensitätsgröße zu erhalten. Der Fehler liegt damit trotz der geringen Intensitäten bei etwa 5 %.

Auf den ersten Blick sind die Kurven in Abb. 35 und Abb. 11 sehr ähnlich. Die Ni-Intensität fällt steil ab und läuft in eine Sättigung, während das Adsorbatsignal mit der Bedeckung wächst und bei der gleichen Bedeckung wie das Substratsignal in die Sättigung übergeht. Wie bereits in der vorausgegangenen Arbeit [8] bei der Adsorption von H<sub>2</sub>O auf Ni(100) gezeigt, ist auch hier die Bestimmung der Austrittsarbeitsänderung eine vorteilhafte Ergänzung zur Ionenstreuung. Der  $\Delta\Phi$ -Messung in Abb. 29 kann entnommen werden, daß die Monolage erst nach einer Aufdampfzeit von 140 s erreicht ist und nicht, wie man nach Abb. 35 vermuten könnte, nach 40 s. Bei näherer Betrachtung zeigen die bedeckungsabhängigen Intensitäten bei der Cs-Adsorption also ein völlig anderes Verhalten als bei der CO-Adsorption. Sowohl die Adsorbat- als auch die Substratintensität gehen bereits bei 1/4 ML in die Sättigung. Bei einer 3/4 ML nimmt das Adsorbatsignal trotz zunehmender Bedeckung sogar leicht ab. Weder das Austrittsarbeitsminimum noch das Erreichen der Monolage sind in Abb. 35 ausgezeichnete Punkte.

Um den Einfluß der Streubedingungen auf die Bedeckungsabhängigkeit der Intensitäten zu untersuchen und einen Eindruck von dem Neutralisationsverhalten zu gewinnen, wurde ein Versuch bei einem deutlich kleineren Streuwinkel,  $\vartheta = 40^\circ$  mit  $\psi = 20^\circ$ , und bei einer kleineren Primärenergie von 1 keV unternommen. Die bedeckungsabhängigen Intensitäten zeigt Abb. 36. Unter diesen Bedingungen fällt das Substratsignal steiler ab als in Abb. 35 und erreicht den Wert Null bereits vor dem Austrittsarbeitsminimum, also vor  $\Theta = 0.5$  ML. Der steilere Abfall bei kleinerem Einfallswinkel und Streuwinkel könnte an der Abschattung liegen, die bei flacherem Einschub wirkungsvoller ist. Gegen diese Interpretation spricht die flachere Steigung des Substratsignals zwischen den ersten beiden Meßpunkten. Möglicherweise ist



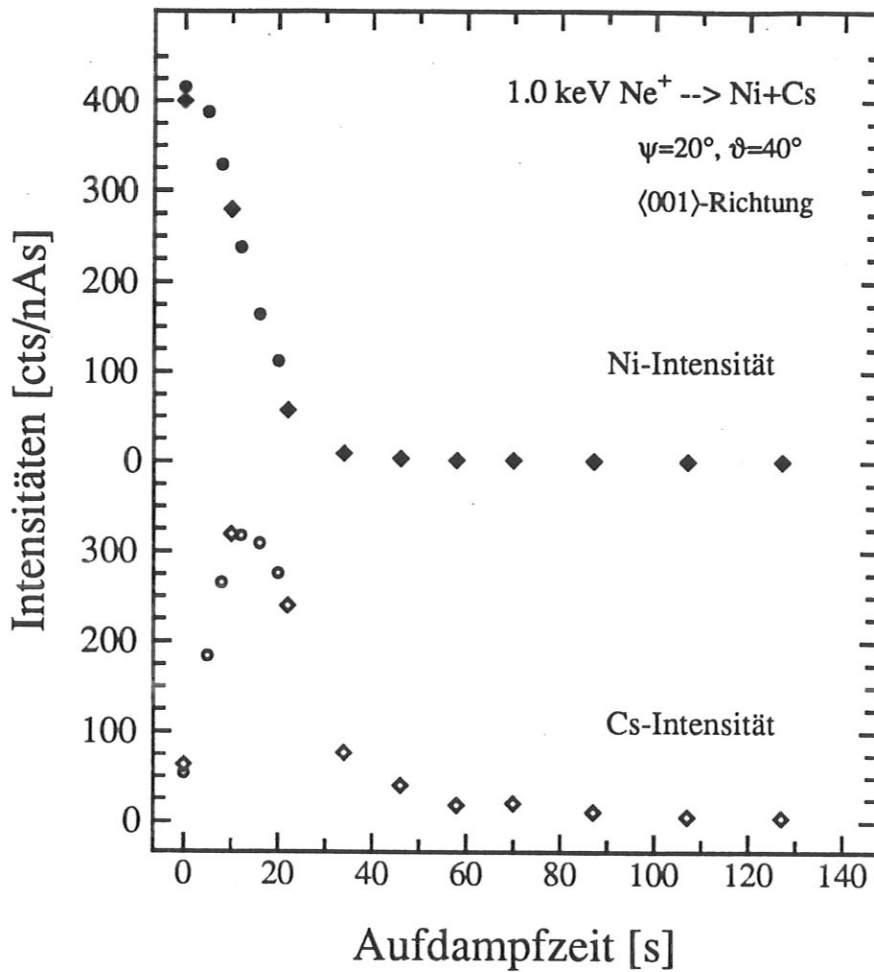


Abb. 36: ISS-Intensitäten in Abhängigkeit von der Bedeckung bei  $E_0 = 1 \text{ keV}$ ,  $\psi = 20^\circ$ ,  $\vartheta = 40^\circ$  und  $T = 300 \text{ K}$ ; die verschiedenen Symbole kennzeichnen verschiedene Meßreihen

ab einer bestimmten, hier sehr kleinen, Bedeckung die elektronische Struktur so verändert, daß sich neue Neutralisationskanäle öffnen. Auf diesen Punkt wird in Kapitel 5.4.1 näher eingegangen.

Ein deutlicher Unterschied zwischen Abb. 35 und Abb. 36, besteht im Verhalten des Cs-Signals. Bei der Streuung um  $\vartheta = 40^\circ$  steigt die Intensität zunächst steil an, erreicht trotz sehr kleiner Bedeckung ( $\Theta \approx 0.07 \text{ ML}$ ) den Wert der Ni-Intensität, fällt danach ebenso steil wieder ab und läuft schließlich ab dem Austrittsarbetsminimum ( $\Theta = 0.5 \text{ ML}$ ) in die Sättigung. Die Tatsache, daß die Cs-Intensität bei sehr kleiner Bedeckung größer wird als die Ni-Intensität, ist überraschend und kann nur durch eine entsprechend hohe Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit erklärt werden. Den Ladungsaustauschprozessen bei der Streuung von  $\text{Ne}^+$  an Cs und Ni wird jedoch ein eigenes Kapitel (Kapitel 5.4) gewidmet, auf das in diesem Zusammenhang verwiesen wird. Unerwartet ist auch der steile Abfall des Cs-Signals,

trotz zunehmender Bedeckung. Hier besteht eine Parallele zu Abb. 35, bei der, allerdings erst in der Nähe einer Monolage, die Cs-Intensität ebenfalls abnimmt, obwohl die Bedeckung zunimmt. Man kann Abb. 36 auch als Beweis auffassen, daß es sich in Abb. 35 nicht um statistische Schwankungen handelt.

Eckstein et al. [143] zeigen in einem Spektrum einer Cs-bedeckten polykristallinen Ni-Oberfläche, bei Streuung mit 3 keV Ne<sup>+</sup>-Ionen unter  $\vartheta = 30^\circ$ , einen Peak von zerstäubten Cs-Ionen (Cs<sup>+</sup>-Recoil). Für den dort gezeigten Fall eines dicken Cs-Films, ist der Cs<sub>rec</sub><sup>+</sup>-Peak in der gleichen Größenordnung, wie die Intensität der an Ni gestreuten Ne<sup>+</sup>-Ionen. Da die Ne<sup>+</sup>-Ni-Intensität unter den hier gegebenen Bedingungen bei großen Bedeckungen ( $\Theta \approx 1$  ML) sehr klein ist (s. Abb. 36) und da die Cs-Bedeckung hier wesentlich kleiner ist als bei Eckstein et al., kann man einen Cs<sub>rec</sub><sup>+</sup>-Peak auch nicht erwarten.

Abnehmende Cs-Intensität trotz zunehmender Bedeckung wurde auch von Neumann [144] gefunden, der die Lichtemission bei der Streuung von Ionen an einer Cs-bedeckten Ni(111)-Oberfläche untersucht und die Bedeckung mittels ISS geeicht hat. Auch bei Ashwin und Woodruff [129], die die Cs-Adsorption auf Cu(110) mit He<sup>+</sup>-Ionenstreuung untersucht haben, deutet sich bei etwa 1/4 ML eine leichte Abnahme der Cs-Intensität an, bei größerer Bedeckung steigt das Signal jedoch wieder an. Ein weiteres Beispiel für unerwartete Verläufe von ISS-Intensitäten zeigt eine Arbeit von Overbury et al. [145]. Sie haben den Einfluß der O-Adsorption auf die Neutralisation von He<sup>+</sup>-, Li<sup>+</sup>- und K<sup>+</sup>-Ionen, die an einer Mo(001)-Oberfläche gestreut wurden, untersucht. Die Substratintensitäten der Alkaliionenstreuung zeigen dabei mit zunehmender Bedeckung ein oszillatorisches Verhalten. Die Arbeit von Overbury et al. soll hier nur zeigen, daß in der Literatur einige Fälle mit exotischen Intensitätsverläufen beschrieben sind. Seine Interpretation der Ergebnisse für die Alkaliionenstreuung ist auf die Edelgasionenstreuung im vorliegenden Fall nicht übertragbar. Neumann gibt für sein Ergebnis lediglich pauschal Neutralisationsgründe an, da das Ziel seiner Arbeit ein anderes war. Auf die Interpretation von Ashwin und Woodruff wird im folgenden Kapitel eingegangen, in dem die Ladungsaustauschprozesse bei der Streuung von Ne<sup>+</sup>-Ionen an der Cs-bedeckten Oberfläche näher untersucht werden sollen.

#### 5.4 Ladungsaustausch der Ne<sup>+</sup>-Ionen mit der Cs-bedeckten Ni-Oberfläche

Im vorigen Kapitel wurde an Hand der bedeckungsabhängigen ISS-Intensitäten gezeigt, daß sich die Adsorption von Cs auf Ni (100) mehr durch ihren Einfluß auf die Neutralisations-

wahrscheinlichkeit als durch die Zahl der Streuzentren bzw. deren Abschattung auswirkt. Für die Edelgasionenstreuung war der Effekt in dieser Größenordnung unerwartet. Im Laufe der vorliegenden Arbeit erschien die Veröffentlichung von Ashwin und Woodruff [129], die auch einige Spekulationen zum Ladungsaustausch, sowohl der gestreuten Alkali- als auch der Edelgasionen, enthält.

In diesem Kapitel soll eine Interpretation der Neutralisationserscheinungen bei der  $\text{Ne}^+$ -Streuung gegeben werden. Es erscheint zweckmäßig, bei der Betrachtung zwischen den Streuzentren an der Oberfläche zu unterscheiden, da der Ladungsaustausch für die Streuung an Ni und Cs sehr verschieden ist. Für beide Stoßpartner wurde, ausgehend von Abb. 36, die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit als Funktion der Cs-Bedeckung berechnet und die Abhängigkeit der Signale von  $1/v_{\perp}$  betrachtet. Die Geschwindigkeitsabhängigkeit wurde untersucht, indem für eine konstante Bedeckung bei zwei verschiedenen Primärenergien, 1 keV und 2 keV, der Streuwinkel zwischen  $\vartheta = 40^{\circ}$  und  $\vartheta = 120^{\circ}$  in  $20^{\circ}$ -Schritten variiert wurde. Der Einfallswinkel  $\psi$  war stets der halbe Streuwinkel. Als Bedeckung wurde diejenige gewählt, die sich bei einer Aufdampfzeit von 18 s einstellt und zu  $\Delta\Phi = -1.9$  eV führt. Bei dieser Aufdampfzeit ist das Maximum der Cs-Intensität in Abb. 36 gerade überschritten und die Ni-Intensität hat etwa auf die Hälfte abgenommen. Man kann daraus schließen, daß hier jener Neutralisationsmechanismus einsetzt, der in der Folge die Zunahme an Streuzentren überdeckt. Bei einem Streuwinkel von  $\vartheta = 100^{\circ}$  (Abb. 35) setzt die Abflachung der Kurven erst bei einer etwas größeren Bedeckung ein. Möglicherweise wirkt sich hier die Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche  $v_{\perp}$  aus, die, wegen des größeren Streuwinkels und der höheren Energie, größer ist als in Abb. 36. Da der Effekt der einsetzenden Neutralisation in Abb. 36 ausgeprägter ist, wurde bei der Entscheidung über die Bedeckung von diesen Kurven ausgegangen.

Für die Experimente wurde die Probe nach der Reinigung mit Cs bedampft und die Bedeckung mit der Kelvinsonde überprüft. In einem Vorversuch waren die Peakenergien bei den verschiedenen Streuwinkeln bestimmt worden, so daß die Peaks bei der Untersuchung der Neutralisation in einem schmalen Energiefenster von 10 eV für Ni und 15 eV für Cs aufgezeichnet werden konnten. Damit konnte der Beschuß der Probe gering gehalten werden. Die Messung bei einer Primärenergie für die verschiedenen Streuwinkel dauerte ca. 6 min. Die ioneninduzierte Desorption führte in dieser Zeit zu einer Zunahme der Austrittsarbeit von 0.1 eV, d.h. die Bedeckung nahm um etwa 5 % ab. Die Abnahme war in der Größenordnung des statistischen Fehlers in den Intensitäten und wurde daher toleriert.

Eine Unsicherheit in der gewählten experimentellen Vorgehensweise besteht darin, daß sich bei der Änderung der Streugeometrie die Abschattung ändert und die gefundene Abhängigkeit möglicherweise nicht allein auf der Änderung von  $v_{\perp}$  beruht, sondern auch auf Abschattungseffekten. Zum einen ist jedoch die Bedeckung bei der Untersuchung sehr klein ( $\Theta \approx 0.15$  ML), so daß Abschattungseffekte eine untergeordnete Rolle spielen, zum anderen verspricht die andere mögliche Experimentführung keine Verbesserung. Sie besteht in einer Variation der Primärenergie bei fester Streugeometrie. Da sich jedoch der Schattenkegelradius mit der Energie ändert, können auch in diesem Vorgehen reine Abschattungseffekte nicht ausgeschlossen werden.

#### 5.4.1 Ladungsaustausch bei der Streuung von $\text{Ne}^+$ an Ni

Um ein Bild von der Neutralisation der  $\text{Ne}^+$ -Ionen bei der Streuung am Ni zu erhalten, wurde die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit  $P$  als Funktion der Bedeckung berechnet. In die Substratintensität einer adsorbatbedeckten Oberfläche, geht, neben der Substratatomdichte der sauberen Oberfläche, auch die Oberflächenatomdichte des Adsorbats und ein Abschattungsfaktor  $\alpha$  ein (s. Gl. 29). Die Größe  $\alpha$  wurde unter der Annahme bestimmt, daß sich bei der ersten Adsorption in Abb. 36 die Neutralisationswahrscheinlichkeit der  $\text{Ne}^+$ -Ionen nicht ändert. Die Annahme scheint gerechtfertigt, da in Abb. 36 der steile Abfall des Ni-Signals erst mit dem zweiten Meßpunkt (Aufdampfzeit 8 s) beginnt. Die Steigung zwischen den Meßpunkten der sauberen Oberfläche und der ersten Bedampfung ist deutlich verschieden von der Steigung zwischen den Punkten jeder ersten und zweiten Bedampfung. Der Abschattungsfaktor ergab sich damit zu  $\alpha = 3.9$ . Dieser Wert wurde im folgenden eingesetzt, um die Ni-Atomdichte auf der Oberfläche zu ermitteln, die dem Ionenstrahl zugänglich ist und daraus schließlich die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit  $P$  berechnet. Das Ergebnis zeigt Abb. 37.

Wie man leicht erkennt, fällt  $P$  von etwa 0.8 % für die saubere Oberfläche auf etwa 0.01 % bei einer halben Monolage, entsprechend dem Austrittsenergieminimum, ab. Der Wert von 0.8 % für die saubere Ni-Oberfläche erscheint zwar klein, ist jedoch, wenn man das niedrige  $v_{\perp}$  berücksichtigt, realistisch und in Übereinstimmung mit der Literatur. Engelmann [5, 38] hat für die Streuung von  $\text{Ne}^+$  an Cu(110) in ähnlicher Streugeometrie  $P = 2.4$  % gefunden und Taglauer [4] und Heiland [146] haben bei Ni eine um den Faktor drei geringere Ionenausbeute als bei Cu gemessen. Bei dem entsprechenden Versuch von Heiland waren eine jeweils

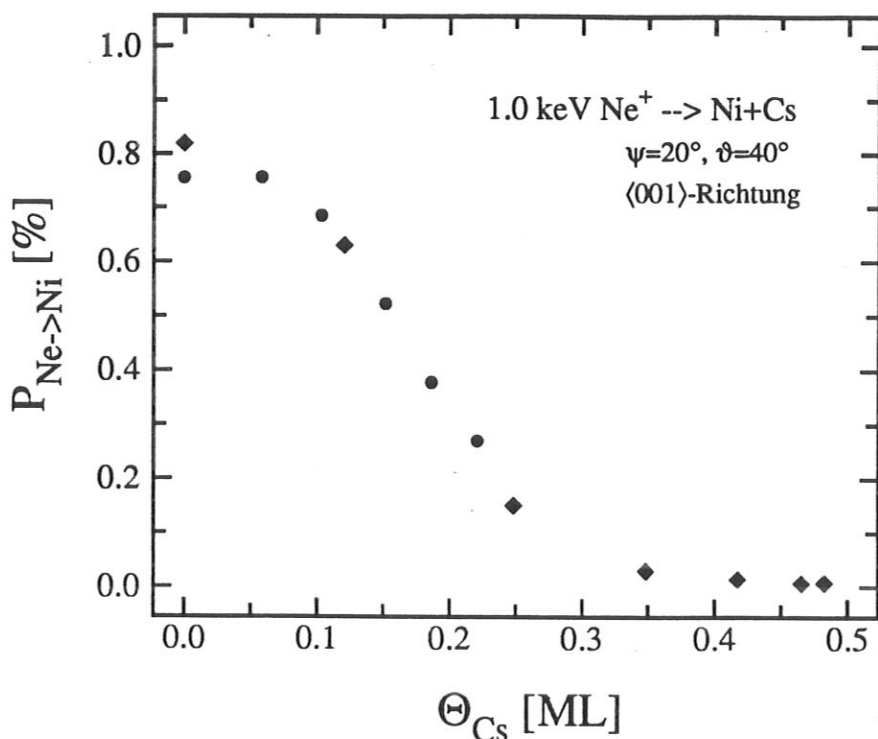


Abb. 37: Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit  $P$  für die Streuung von  $\text{Ne}^+$ -Ionen an Ni-Atomen der Cs-bedeckten Ni-Oberfläche; die verschiedenen Symbole kennzeichnen verschiedene Meßreihen

gleichorientierte Cu- und Ni-Probe auf demselben Manipulator übereinander montiert, so daß die Messung unter identischen Bedingungen vorgenommen wurde. Eine Erklärung für den Unterschied zwischen Cu und Ni wurde jedoch nicht gefunden. Der steile Abfall von  $P$  erfolgt in Abb. 37 zwischen 0.1 und 0.28 ML, was einem  $\Delta\Phi$  zwischen  $-0.6$  eV und  $-3$  eV entspricht. Ab dieser Bedeckung bzw. bei einer weiteren Absenkung der Austrittsarbeit ändert sich  $P$  nur noch wenig. Die bereits angesprochene Untersuchung zur Geschwindigkeitsabhängigkeit von  $P$  wurde bei  $\Delta\Phi = -1.9$  eV vorgenommen, was einer Bedeckung von  $\Theta \approx 0.15$  ML entspricht. Man erkennt in Abb. 37, daß bei dieser Bedeckung die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit auf die Hälfte abgenommen hat und die veränderte Neutralisation bereits sehr effektiv ist.

In Abb. 38 ist die Ni-Intensität in Abhängigkeit von  $1/v_\perp$  dargestellt. Wie man sieht, liegen die Punkte in guter Näherung auf einer Geraden, d.h. es gilt:  $P = e^{-v_0/v_\perp}$  mit  $v_0 = 1.03 \cdot 10^7$  cm/s. Für die saubere Ni-Oberfläche ergibt sich  $v_0 = 0.99 \cdot 10^7$  cm/s. Der Unterschied zwischen der sauberen und der Cs-bedeckten Oberfläche bewegt sich im Rahmen des Fehlers.

Da in der Geschwindigkeitsabhängigkeit keine Änderung eintritt, kann man vermuten, daß entweder der gleiche Neutralisationsmechanismus mit höherer Effizienz wirksam wird oder daß der dominante Mechanismus unverändert geblieben ist und ein zusätzlicher Neutra-

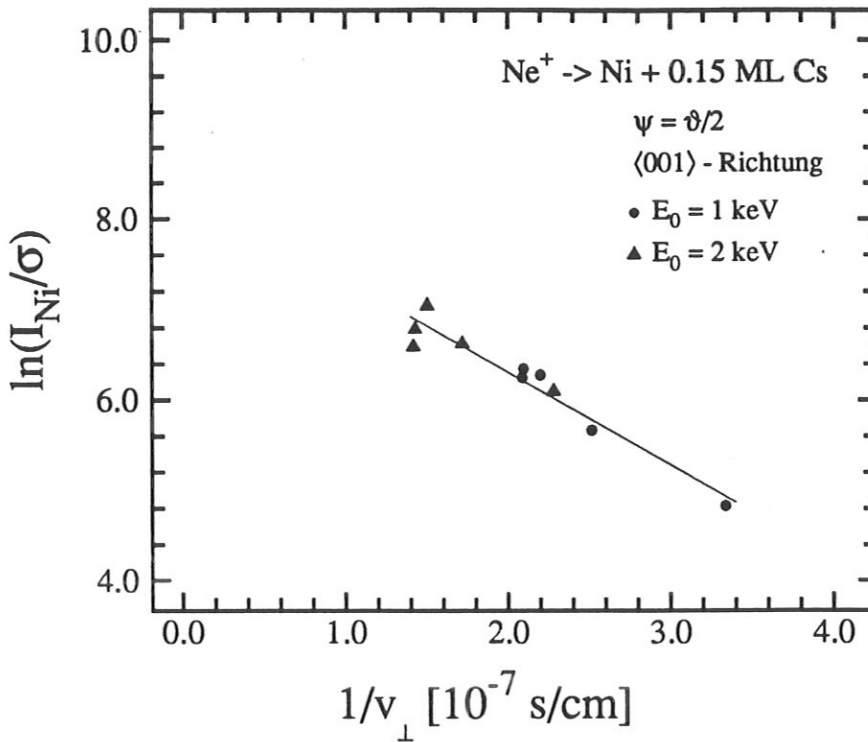


Abb. 38: Ni-Intensität in Abhängigkeit von  $1/v_{\perp}$

lisationskanal durch die Änderung der Austrittsarbeit geöffnet wird. Ashwin und Woodruff [129] verweisen auf diese Möglichkeit bei der He<sup>+</sup>-Streuung an alkalibedecktem Cu(110), wo die Absenkung der Austrittsarbeit zu einem Überlapp des Leitungsbandes mit angeregten He-Niveaus führt und so zusätzlich einen resonanten Ladungsaustausch ermöglicht. Die Resonanzneutralisation führt in solchen Fällen zu angeregten Atomen, die über einen Augerabregungsprozeß in den Grundzustand übergehen. Der Augerabregungsprozeß ist der Augerneutralisation ähnlich: das angeregte Elektron geht in das Grundzustandsniveau über und die freiwerdende Energie wird von einem Elektron des Leitungsbandes aufgenommen, das anschließend den Metallverband verläßt. Der Abregungsprozeß ist also nur in der Nähe des Metalls möglich.

In der Vergangenheit wurde der Augerabregungsprozeß auch direkt genutzt, um zu zeigen, daß es auf der alkalibedeckten Oberfläche örtlich verschiedene Austrittsarbeiten gibt [147, 148]. Bei der Wechselwirkung von metastabilen He-Atomen thermischer Energie mit einer Metalloberfläche können die He-Atome auf zweierlei Weise abregert werden: entweder durch eine Augerabregung, wie beschrieben, oder durch eine Resonanzionisation mit anschließender Augerneutralisation des Ions. Experimentell können die beiden Prozesse durch die verschiedenen Energieverteilungen der emittierten Elektronen unterschieden werden. Der

Weg der Abregung hängt von der lokalen Austrittsarbeit ab. Ist die Austrittsarbeit kleiner als die Ionisierungsenergie, so ist die Resonanzionisation nicht möglich und die Augerabregung ist dominant. Wenn dagegen die Austrittsarbeit größer ist, wird der Weg über die Resonanzionisation bevorzugt, da die Resonanzionisation als Einelektronprozeß wesentlich schneller ist als die Zwei-Elektronen-Augerabregung. Mit diesen Experimenten wurde folglich gezeigt, daß ein resonanter Ladungsaustausch zwischen einem angeregten Edelgasniveau und dem Leitungsband eines Metalls möglich ist und empfindlich von der Austrittsarbeit abhängt.

Für die hier betrachtete Neutralisation der gestreuten Edelgasionen wäre umgekehrt die Resonanzneutralisation vom Leitungsband in angeregte Niveaus der entscheidende Schritt. Nach Ashwin und Woodruff ist der Augerabregungsprozeß schnell, so daß die Wahrscheinlichkeit der Reionisierung sehr klein ist.

Die relative Lage der Niveaus bei Ni und Ne läßt einen resonanten Ladungsaustausch möglich erscheinen. Das 3s-Niveau des Ne liegt mit einer Bindungsenergie von 4.9 eV nur wenig über der Fermikante des Ni. Das 3p-Niveau hat eine Bindungsenergie von 3 eV und liegt damit etwa 2.2 eV oberhalb der Fermienergie [149]. Wie bereits erwähnt, beginnt der steile Abfall von  $P$  bei 0.1 ML mit  $\Delta\Phi = -0.6$  eV. Die gemittelte Austrittsarbeit beträgt dann 4.6 eV und die Fermienergie liegt etwas oberhalb des 3s-Niveaus, so daß die Resonanzneutralisation möglich wird. Wie oben bei der Beschreibung der Streuung von metastabilem He erwähnt, spielt die Resonanzneutralisation erst dann eine Rolle, wenn das angeregte Niveau unterhalb der Fermikante liegt. Dieser Effekt ist in Abb. 37 zu sehen:  $P$  fällt auf Grund der einsetzenden Resonanzneutralisation steil ab, sobald die Fermikante durch Absenkung der Austrittsarbeit über das angeregte Niveau gehoben wird.

Die Abhängigkeit der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit von  $1/v_{\perp}$  bleibt von der einsetzenden Resonanzneutralisation unberührt. Der Grund liegt darin, daß die Augerneutralisation unabhängig von der Resonanzneutralisation der dominierende Prozeß bleibt, da das System auf diese Weise direkt in den Grundzustand übergehen kann. Wegen des Energieunterschieds der beteiligten Niveaus, der hier etwa 15 eV beträgt, ändert auch eine relative Verschiebung des Leitungsbandes um wenige eV die Wahrscheinlichkeit für die Augerneutralisation nur unmerklich. Bei der Resonanzneutralisation hingegen, können kleine Verschiebungen der Niveaus die Resonanz wesentlich verbessern und den Ladungsaustausch stark ansteigen lassen, wie man in Abb. 37 erkennen kann. Entscheidend ist aber die Gewichtung der Neutralisationsprozesse gegeneinander. An der sauberen Oberfläche spielt die Resonanz-

neutralisation keine Rolle, da die Resonanzionisation ein wesentlich schnellerer Prozeß ist als die Augerabregung. Unter dieser Voraussetzung kann man aus Abb. 37 schließen, daß 99 % der eingeschossenen  $\text{Ne}^+$ -Ionen durch die Augerneutralisation neutralisiert werden. Nur etwa 1 % der Ionen überleben und können bei der Cs-Adsorption resonant neutralisiert werden. Die Ionenausbeute ist damit im wesentlichen durch die Augerneutralisation und die  $e^{-v_0/v_{\perp}}$ -Abhängigkeit bestimmt. Änderungen in der Wahrscheinlichkeit für die Resonanzneutralisation, die aus veränderten Streubedingungen resultieren, betreffen nur 1 % der eingeschossenen Ionen und treten daher nicht in Erscheinung. Daher zeigt sich in Abb. 38 das typische Augerverhalten. Da der Peak im Spektrum jedoch durch die verbleibenden 1 % der Ionen entsteht, wirkt sich ein zusätzlicher, resonanter Neutralisationskanal auf die gemessene Intensität sehr wohl aus.

#### 5.4.2 Ladungsaustausch bei der Streuung von $\text{Ne}^+$ an Cs

Analog zur Vorgehensweise im vorigen Kapitel wurde zunächst aus der Cs-Intensität in Abb. 36 die Überlebenswahrscheinlichkeit der Ionen bestimmt. Da die Cs-Intensität für kleine Bedeckungen größer als die Ni-Intensität ist — obwohl die Streuzentrendichte für Ni wesentlich größer ist als für Cs —, kann man ein hohes  $P$  erwarten. Mit zunehmender Bedeckung nimmt die Cs-Intensität im weiteren Verlauf wieder ab, so daß  $P$  mit der Bedeckung abnehmen sollte.

Das Ergebnis der Rechnung zeigt Abb. 39. Die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit verhält sich wie erwartet. Sie hat für kleine Bedeckungen hohe Werte (maximal 16 %) und nimmt mit der Bedeckung ab. Obwohl Abb. 36 Werte in dieser Größenordnung nahelegt, sind sie dennoch für Edelgasionen außergewöhnlich. Rabalais et al. [150] haben für die Streuung von 3 keV  $\text{Ar}^+$ -Ionen an Cs in einem CsBr-Kristall einen Wert von 22 % für  $P$  erhalten. Die ersten Punkte von  $P$  in Abb. 39 liegen, in guter Näherung, auf einer Geraden. Extrapoliert man die Gerade zu  $\Theta_{\text{Cs}} = 0$ , ergibt sich ein  $P$  von 20 %. Die letzten Punkte liegen ebenfalls auf einer Geraden, die jedoch flacher verläuft. Der Schnittpunkt der beiden Geraden charakterisiert die Bedeckung von  $\Theta = 0.31$  ML, entsprechend  $\Delta\Phi = -3$  eV, bei der  $P$  in die Sättigung übergeht. Bei einer halben Monolage beträgt  $P$ , ähnlich der Streuung am Ni, etwa 0.02 %.

Ionenüberlebenswahrscheinlichkeiten, wie sie hier für kleine Bedeckungen gefunden wurden, sind bei der Streuung von Edelgasionen an Metalloberflächen nur möglich, wenn die Ionen beim Stoß in einem Fano-Lichten-Prozeß reionisiert werden (s. Kapitel 2.2.3). Eine entsprechende Energieverschiebung der Cs-Intensität ist in Abb. 33 zu sehen und wurde auch



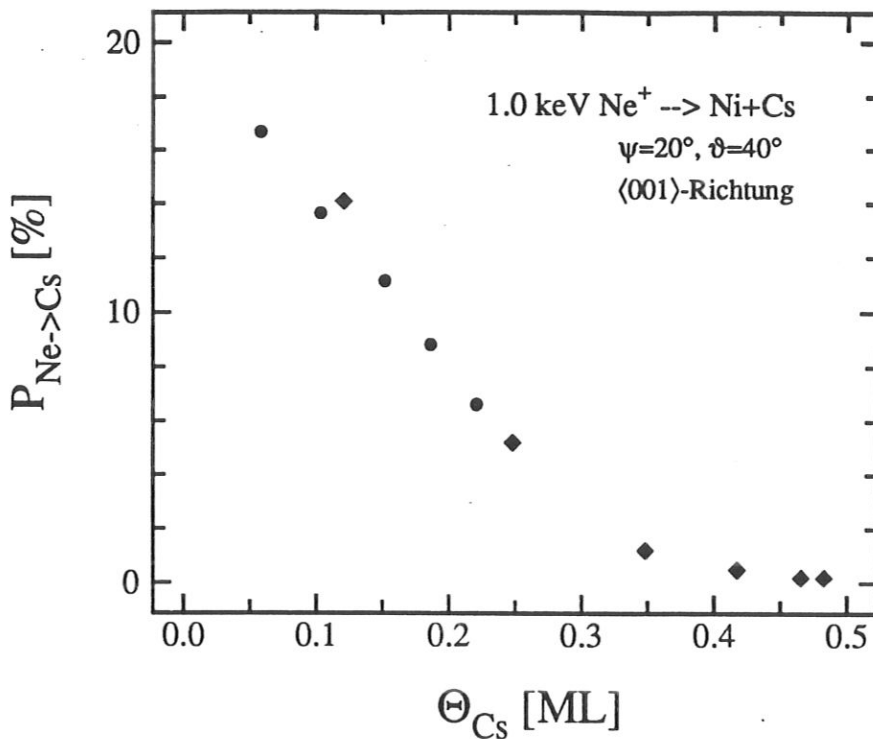


Abb. 39: Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit  $P$  für die Streuung von  $Ne^+$ -Ionen an adsorbierten Cs-Atomen; die verschiedenen Symbole kennzeichnen verschiedene Meßreihen

von Ashwin und Woodruff [129] bei ihren Experimenten beobachtet. Die Wahrscheinlichkeit für die Reionisation ist vermutlich sehr hoch, in der Größenordnung von eins. Die Rechnung von Tsuneyuki und Tsukada [75] ergibt für Stöße zwischen He und Na eine Schwellenenergie von 80 eV. Aono und Souda [25] haben die Schwellenenergie experimentell bestimmt und geben für Stöße zwischen He und Na sowie He und K als obere Grenze  $< 200$  eV an. In der vorliegenden Arbeit wurden Energien von 1 keV und 2 keV verwendet, die deutlich über den obengenannten Schwellenwerten liegen. Die Lebensdauern der autoionisierenden Zustände sind mit  $10^{-14} - 10^{-15}$  s im allgemeinen größer als die typischen Wechselwirkungszeiten beim Stoß, so daß die Wahrscheinlichkeit für eine Reneutralisation von der speziellen Lebensdauer sowie der Geschwindigkeit auf der auslaufenden Trajektorie abhängt [151].

Wie Abb. 39 zeigt, haben die  $Ne^+$ -Ionen trotz der Reionisation nur eine begrenzte Überlebenswahrscheinlichkeit, die mit zunehmender Cs-Bedeckung abnimmt. Durch das Energiefenster im Spektrum wurden diejenigen  $Ne^+$ -Ionen ausgewählt, die nur am Cs gestreut wurden. Mögliche Einflüsse der Oberfläche müssen daher sehr langreichweitig sein, da sie über den Abstand des Cs von der Oberfläche und den Abstand, den das Ion während der Lebensdauer des autoionisierenden Zustands zurücklegt, wirksam sein müssen.

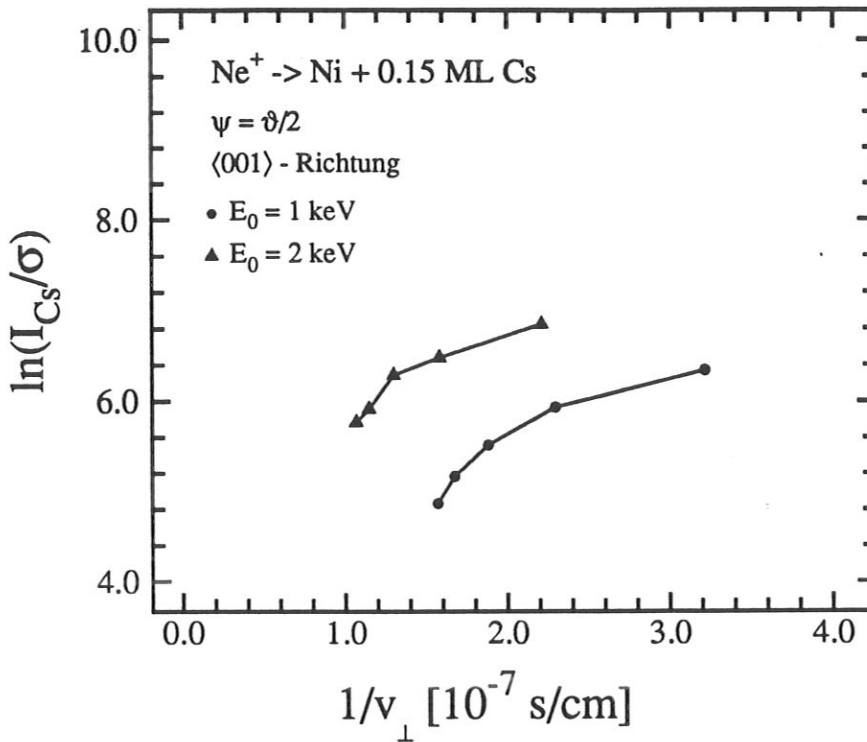


Abb. 40: Cs-Intensität in Abhängigkeit von  $1/v_{\perp}$

Für eine genauere Betrachtung der Neutralisation wurde auch hier bei  $\Theta = 0.15 \text{ ML}$  ( $\Delta\Phi = -1.9 \text{ eV}$ ) eine Versuchsreihe zur Variation von  $1/v_{\perp}$  durchgeführt. Die Messungen sind in Abb. 40 dargestellt. Es ergibt sich ein völlig anderes Bild als in Abb. 38. Die Kurven zeigen, daß  $P$  mit steigendem  $v_{\perp}$  abnimmt. Dieses Verhalten deutet auf einen resonanten Ladungsaustausch hin. Obwohl es sich um ein Edelgasion handelt, findet keine Augerneutralisation statt.

Wie in Abb. 4 skizziert, ist die Augerneutralisation ein Zweielektronenprozeß. Ein Elektron füllt das Loch im Grundzustandsniveau des Projektils, das zweite Elektron nimmt die freiwerdende Energie auf und verläßt das Metall. Der Energieunterschied zwischen dem Ursprungs- und dem Zielniveau des ersten Elektrons muß dabei größer sein als die Bindungsenergie des zweiten Elektrons, andernfalls kann der Prozeß nicht stattfinden. Ein geeignetes Elektronenpaar steht aber am adsorbierten Cs-Atom nicht zur Verfügung. Darüberhinaus ist in den Abständen von der Oberfläche, in denen die Augerneutralisation wirksam ist, vermutlich ein großer Teil der Projektile noch in dem autoionisierenden Zustand (Lebensdauer  $10^{-14} - 10^{-15} \text{ s}$ ), also neutral. Entscheidend für den endgültigen Ladungszustand der Projektile ist daher die langreichweitige Resonanzneutralisation. Damit ist gezeigt, daß die Neutralisation eine lokale Erscheinung auf Oberflächen sein kann und daß dieselben Io-

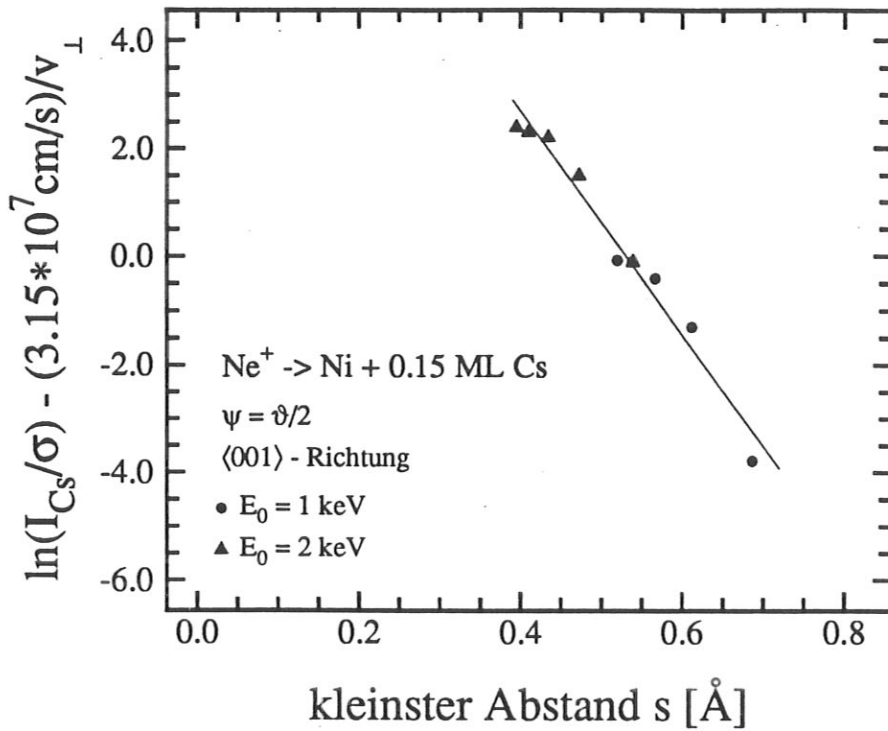


Abb. 41: Abhängigkeit der  $v_{\perp}$ -bereinigten Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit vom kleinsten Abstand  $s$  beim Stoß

nen an derselben Oberfläche je nach Stoßpartner verschiedenen Neutralisationsmechanismen unterliegen können.

Neben dem Verlauf der Kurven in Abb. 40 und ihrem Unterschied zu Abb. 38 ist auch die Tatsache unerwartet, daß es zwei Kurven gibt. In Abb. 38 lagen die Punkte, trotz der verschiedenen Energien, auf einer Kurve. Hier ergeben sich jedoch zwei Kurven. Da die Messungen auf den Probenstrom normiert sind, wurde zunächst vermutet, daß es sich hier um eine ungeeignete Eichung handelt. Aber auch andere Eichungen, etwa auf die Ni-Intensität der sauberen Oberfläche vor der Bedampfung, ergaben keine Verbesserung. Da es sich bei der gegebenen Abhängigkeit von  $1/v_{\perp}$  nur um einen resonanten Ladungsaustausch handeln kann, wurde schließlich eine ähnliche Vorgehensweise gewählt, wie bei der Neutralisation von Li<sup>+</sup>-Ionen an der sauberen und CO-bedeckten Ni-Oberfläche (s. Kapitel 4.4.3 und 4.4.4). Die Geschwindigkeitsabhängigkeit wurde aus der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit herausgerechnet und das Ergebnis wurde als Funktion vom kleinsten Abstand  $s$  dargestellt. Die Konstante der  $1/v_{\perp}$ -Abhängigkeit wurde analog Gl. 41 und Gl. 42 als Fitparameter benutzt, um die beiden Kurven in einem Punkt anzupassen.

Das Ergebnis der Rechnung zeigt Abb. 41. Auch hier liegen die Punkte in guter Näherung

auf einer Geraden. Nachdem es sich hier um andere Stoßpartner handelt als in Kapitel 4.4.3 und außerdem auch experimentell anders vorgegangen wurde (in Kapitel 4 wurde bei zwei festen Winkeln die Energie variiert, während hier bei zwei festen Energien die Winkel variiert wurden), bedeutet Abb. 41 eine ausgezeichnete Bestätigung für den Ansatz in Gl. 41 und das Ergebnis in Gl. 43. Es gilt folglich auch für die Streuung von  $\text{Ne}^+$  an adsorbiertem Cs:

$$P = e^{v_0/v_{\perp} - s/s_0}$$

mit  $v_0^{Cs} = 3.15 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$  (46)

$$s_0^{Cs} = 0.0483 \text{ \AA}$$

Die Werte für  $v_0^{Cs}$  und  $s_0^{Cs}$  liegen zwischen den Werten für O und Ni in Kapitel 4.4.3. Auf Grund der Größe des Cs-Atoms könnte man erwarten, daß  $s_0^{Cs}$  größer ist als  $s_0^{Ni}$ . Vermutlich spielt hier die Lebensdauer des autoionisierenden Zustands eine Rolle, so daß die Werte nicht direkt vergleichbar sind.

Das Ergebnis von Abb. 41 kann umgekehrt auch als Bestätigung für die Resonanzneutralisation des reionisierten  $\text{Ne}^+$  angesehen werden. Für einen solchen resonanten Ladungsaustausch kommt beim Cs lediglich das 6s-Niveau mit einer Bindungsenergie von 3.89 eV in Frage. Es gibt zwar weitere Niveaus, die oberhalb des Ne-Grundzustandsniveaus liegen, doch es ist schwierig, mit diesen tieferliegenden Niveaus die Bedeckungsabhängigkeit von  $P_{\text{Ne} \rightarrow \text{Cs}}$  in Abb. 39 zu erklären. Das 6s-Niveau hingegen ist maßgeblich an der Bindung des Cs an das Ni beteiligt. Mit der Diskussion der Besetzung des 6s-Niveaus des adsorbierten Cs ist eine der Kernfragen der Alkaliadsorption berührt. Im allgemeinen wird von einer ionischen Bindung oder einem polarisierten Alkaliatom mit einer metallischen Bindung zur Oberfläche ausgegangen. Der ionische Charakter der Bindung bzw. die Polarisierung nimmt mit zunehmender Bedeckung ab, da die größere Adsorbatdichte zu einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung und damit zu einem depolarisierenden Feld führt [132, 152, 153]. Der Ladungsschwerpunkt des äußersten s-Elektrons verlagert sich in das Zentrum des Alkaliatoms zurück. Makroskopisch drückt sich dieses Phänomen in einer Abflachung der Austrittsarbeitsänderung aus.

Der Effekt der Depolarisation der Cs-Atome zeigt sich auch in Abb. 39. Mit zunehmender, hier allerdings schon mit sehr kleiner, Bedeckung nimmt der resonante Ladungsaustausch zwischen dem 6s-Niveaus des Cs und dem 3s-Niveaus des  $\text{Ne}^+$  zu. Die Zunahme in der Neutralisation kann nur dadurch erklärt werden, daß das 6s-Elektron des Cs zunehmend für den resonanten Ladungsaustausch zur Verfügung steht. Wie hoch die Besetzung des

Niveaus bei infinitesimaler Bedeckung ist, läßt sich aus den vorliegenden Ergebnissen kaum ableiten. Die Extrapolation einer Geraden durch die ersten Meßpunkte in Abb. 39 läßt vermuten, daß die Besetzung des 6s-Niveau des Cs auch bei kleinster Bedeckung deutlich von Null verschieden ist, da die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit mit 20 % bereits eine starke Neutralisation anzeigt.

## 5.5 Bestimmung des Adsorptionsplatzes und der Bindungslänge

Wie in dem einleitenden Kapitel 5.1 bereits dargelegt, gibt es zum Adsorptionsplatz und der Bindungslänge von adsorbierten Alkaliatomen auf Ni(100) lediglich zwei Veröffentlichungen. In beiden werden experimentelle LEED- $I(V)$ -Kurven mit Rechnungen verglichen. Übereinstimmend sehen die Autorengruppen [139, 140] Na, das in einer Monolage auf Ni(100) adsorbiert ist, in einem Muldenplatz. Die Arbeiten unterscheiden sich in den Ergebnissen für die Bindungslänge, die zwischen 2.2 Å und 2.87 Å liegt.

Da sowohl der Adsorptionsplatz des CO als auch die Bindungslänge des O-Atoms bei der CO-Adsorption auf Ni(100) mit der Ionenstreuung bestimmt werden konnten, lag es nahe, auch im Falle der Cs-Adsorption einen Versuch zur Strukturbestimmung zu unternehmen.

In Kapitel 4 wurde gezeigt, daß die Alkaliionenstreuung für die Untersuchung von Adsorptionsgeometrien grundsätzlich wenig geeignet erscheint, da mehrere Streuklassen zum Signal beitragen. Die Bestimmung der Bindungslänge eines Adsorbats setzt ein Substrat-signal voraus, das von Einzelstößen in einer bekannten Substratomlage herrührt. Dann kann mit einfachen geometrischen Überlegungen der Abstand des Adsorbats zu dem jeweils getroffenen Substratom bestimmt werden. Tragen mehrere getroffene Substratome zum Signal bei, so können sich etwa bei Einfallswinkelvariationen nicht die bekannten ICISS-Peaks ausbilden. Aus diesem Grund wurde bereits bei der Bestimmung des Adsorptionsplatzes und der O-Bindungslänge an der CO-bedeckten Oberfläche auf die Edelgasionenstreuung zurückgegriffen, bei der die hohe Neutralisationsrate allein Beiträge aus der obersten Atomlage gewährleistet.

Bei der Adsorption von Cs ergibt sich, wie im vorigen Kapitel 5.4 dargestellt, eine besonders hohe Neutralisationsrate, die mit steigender Bedeckung zunimmt. Die Abbildungen 35 und 36 zeigen daher Streusignale, die bei einer Monolage Cs sehr niedrig sind. Um den Adsorptionsplatz und die Bindungslänge zu bestimmen, muß — analog zu Kapitel 4.5 — jene Ni-Intensität ausgewertet werden, die, beispielsweise bei  $\vartheta = 100^\circ$  und einer Cs-Monolage,

unter 1 cts/nAs fällt. Für ICISS-Experimente beträgt der Streuwinkel  $\vartheta = 150^\circ$ , so daß die Intensität noch kleiner wird, da die Abnahme des Wirkungsquerschnitts durch die  $v_\perp$ -bedingte Zunahme der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit nicht kompensiert wird. Bei einer Änderung des Streuwinkels von  $40^\circ$  auf  $120^\circ$  fällt der Wirkungsquerschnitt um einen Faktor 17 – 19, je nach Primärenergie. Wie man Abb. 38 entnehmen kann, nimmt die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit bei derselben Streuwinkeländerung nur um einen Faktor 2 zu, d.h., zwischen den Streuwinkeln  $40^\circ$  und  $120^\circ$  fällt die Intensität um einen Faktor 10. Bei noch größeren Streuwinkeln nimmt der Faktor entsprechend zu.

Für ICISS-Messungen mit einer aussagekräftigen Statistik müßte die Probe daher einer hohen Ionendosis ausgesetzt werden, was mit einer entsprechend hohen ioneninduzierten Desorption verbunden ist. Die Variation des Einfallswinkels führt außerdem zu einer großen Zahl von Meßpunkten, für die jeweils die gleichen Bedingungen eingestellt werden müssen. Bei der CO-Adsorption waren konstante Meßbedingungen problemlos zu erreichen, in dem der Oberfläche nach jedem Meßpunkt eine gewisse Menge CO angeboten wurde. Da nur eine Monolage CO adsorbiert, waren selbst bei einem Überangebot von CO stets die gleichen Bedingungen gewährleistet. Hier dagegen, bei der Cs-Adsorption, sind die Verhältnisse schwieriger, weil Cs auch bei Raumtemperatur Multilagen bilden kann. Daher wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die Struktur unter Bedingungen zu bestimmen, die nach Abb. 35 und Abb. 36 günstige Intensitätsverhältnisse erwarten lassen, nämlich kleine Bedeckungen und kleine Streuwinkel.

Als kleine Bedeckung wurde diejenige gewählt, die sich bei einer Aufdampfzeit von 18 s einstellt und zu  $\Delta\Phi = -1.9$  eV führt, analog den Verhältnissen bei der Neutralisationsuntersuchung im vorigen Kapitel. Für die Strukturuntersuchung selbst wurde von der Überlegung ausgegangen, daß das Cs-Atom auf der Oberfläche einen Schattenkegel bildet, der die Substratoberfläche an einem Punkt schneidet, an dem sich, je nach Einfallswinkel, mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ein Ni-Atom befindet. Je kleiner der Einfallswinkel ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit ein Ni-Atom zu treffen, da der Abstand der Ni-Atome senkrecht zum Ionenstrahl zu kleineren Einfallswinkeln mit  $\sin\psi$  abnimmt. Weist man nun die Ionen unter verschiedenen Streuwinkeln nach, so kann daraus die Intensitätsverteilung  $I(\vartheta)$  bestimmt werden. Unter Berücksichtigung des Wirkungsquerschnitts und der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit, läßt sich  $I(\vartheta)$  in eine Intensitätsverteilung über einen Stoßparameterbereich des getroffenen Ni-Atoms,  $I(b)$ , umrechnen. Die Verteilung  $I(b)$  entspricht einem

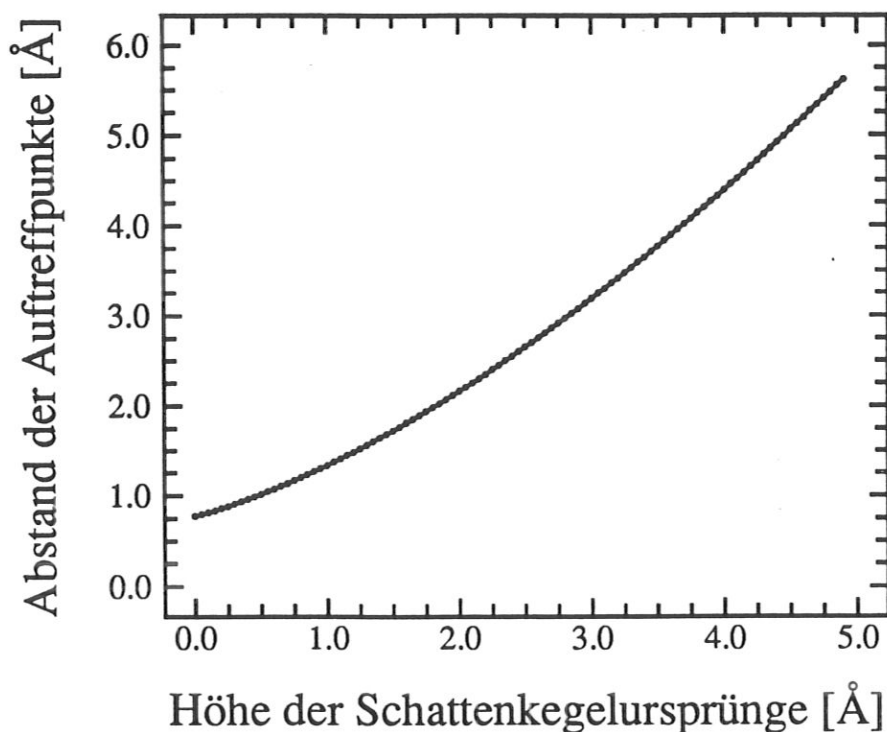
Schnitt durch den Schattenkegel, ähnlich dem rechten Teilbild in Abb. 6.

Der Stoßparameter mit der höchsten Intensität bestimmt den rechnerischen Schnittpunkt des Schattenkegels mit der Substratoberfläche (als geometrische Fläche durch die oberste Lage von Substratatomen) und zwar relativ zu dem getroffenen Ni-Atom. Bei bekannter Form des Schattenkegels (Gl. 31) kann dann, entsprechend dem Vorgehen bei der CO-Adsorption in Kapitel 4.5, durch einfache geometrische Überlegungen eine implizite Gleichung aufgestellt werden, die den Zusammenhang zwischen der Höhe des Schattenkegelursprungs über der Oberfläche und dem lateralen Abstand des Schattenkegelursprungs von dem berechneten Schnittpunkt beschreibt.

Die Lösung der Gleichung ergibt eine Kurve mit möglichen Koordinaten des Schattenkegelursprungs, wobei der Ursprung des Koordinatensystems, durch eine Korrektur um den Stoßparameter, von dem erwähnten Schnittpunkt in das getroffene Ni-Atom verlegt werden kann. Wie der Abschattungsfaktor  $\alpha = 3.9$  (s. Kapitel 5.4.1.) andeutet, ist der Abstand zwischen dem Cs-Atom als Schattenkegelursprung und dem getroffenen Ni-Atom in der Größenordnung von  $10 \text{ \AA}$ . Im Vergleich dazu liegen die Unsicherheiten in der Bestimmung der Stoßparameter, die von dem Schattenkegelrand getroffen werden, in der Größenordnung von  $0.1 \text{ \AA}$  und können daher vernachlässigt werden.

Der Unterschied zur ICISS-Methode besteht darin, daß dort der Detektor feststeht und nur eine Streuung mit dem Stoßparameter  $b = 0$  ein Signal hervorruft. Dort wird der Einfallswinkel bzw. die Lage des Schattenkegels verändert bis der Schattenkegel den Stoßparameter  $b = 0$  eines Nachbaratoms trifft. Hier dagegen liegt der Schattenkegel fest und seine Lage wird über den Stoßparameter am getroffenen Nachbaratoms bzw. durch die Änderung des Streuwinkels abgetastet. Da bei der ICISS-Methode mit dem Stoßparameter  $b = 0$  gearbeitet wird, sind der Schnittpunkt des Schattenkegels mit der Oberfläche und die Position eines getroffenen Atoms identisch und die hier notwendigen Korrekturen zur Verlegung des Koordinatensystems können dort entfallen.

Für die vorliegende Arbeit wurde der Einfallswinkel  $\psi = 20^\circ$  gewählt und die gestreuten Ionen wurden unter  $\vartheta = 40^\circ, 60^\circ, 80^\circ, 100^\circ$  und  $120^\circ$  nachgewiesen. Analog der Situation bei der CO-Adsorption ergeben sich auch hier der Adsorptionsplatz und die Bindungslänge als Schnittpunkt von mindestens zwei Kurven mit möglichen Koordinaten des Schattenkegelursprungs. Daher wurde die Messung bei zwei verschiedenen Primärenergien,  $E_0 = 1 \text{ keV}$  und  $2 \text{ keV}$ , vorgenommen. Zunächst ist jedoch nicht bekannt, ob in beiden Fällen der Schat-



**Abb. 42:** Abstand der Schnittpunkte der beiden Schattenkegel für 1 keV und 2 keV mit der Substratoberfläche als Funktion der Höhe des Cs-Atoms über der Oberfläche

tenkegel des Cs-Atoms dasselbe Ni-Atom trifft. Die beiden Kurven mit möglichen Koordinaten können folglich, mit Einschränkungen, um ganzzahlige Vielfache der Gitterkonstanten (parallel zur Oberfläche) gegeneinander verschoben werden, so daß eine neue Unbekannte hinzukommt.

Die Verschiebung darf jedoch nur so groß sein, wie es dem Unterschied der Schattenkegelradien entspricht. Zur Kontrolle wurde der Abstand der Auftreffpunkte berechnet, bei denen die beiden Schattenkegel (1 keV und 2 keV Schattenkegel eines Cs-Atoms) die Substratoberfläche schneiden, wenn die Cs-bedeckte Oberfläche unter einem Einfallswinkel von  $\psi = 20^\circ$  mit  $\text{Ne}^+$ -Ionen beschossen wird. Der Abstand hängt von der Höhe des Cs-Atoms bzw. der Höhe des gemeinsamen Ursprungs der Schattenkegel von der Oberfläche ab und ist in Abb. 42 in dieser Abhängigkeit dargestellt. Die Kurve wird im folgenden benötigt, um die Verschiebung der Kurven mit möglichen Koordinaten, entsprechend dem unterschiedlichen Schattenkegelradius für die beiden Primärenergien zu vorzunehmen.

Um alle möglichen Adsorptionsplätze überprüfen zu können, wurde die Messung außer in  $\langle 001 \rangle$ - auch in  $\langle 011 \rangle$ -Richtung durchgeführt, so daß insgesamt vier Kurven vorliegen. Die experimentellen Intensitätsverteilungen  $I(b)$  sind in Abb. 43 als Funktion des Stoßparameters



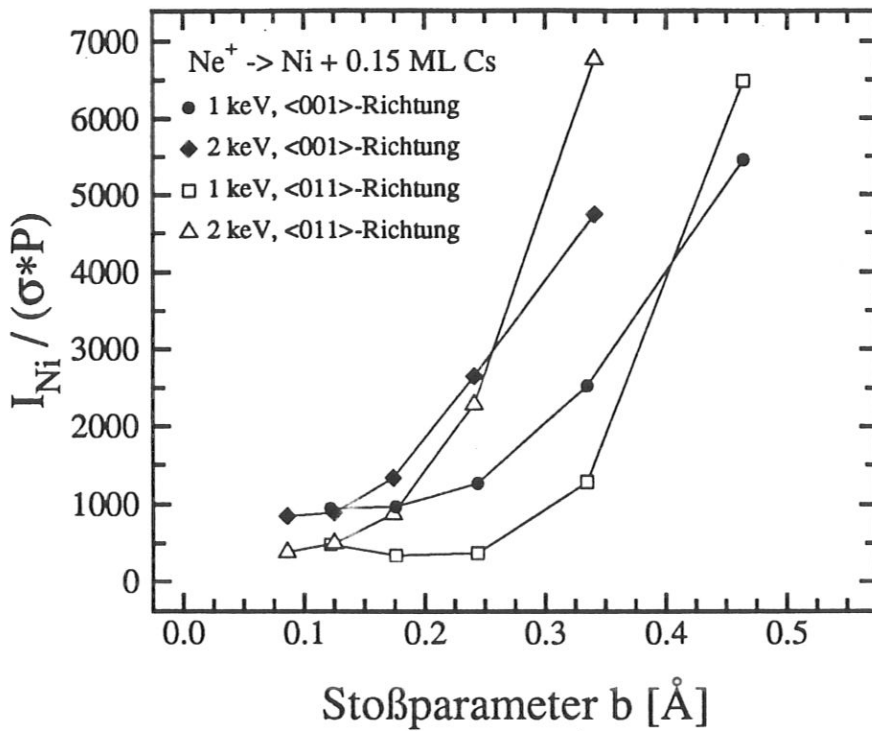


Abb. 43: Intensitätsverteilungen als Funktion des Stoßparameters des getroffenen Atoms, wie sie sich aus der Winkelabhängigkeit der Spektren ergibt

des getroffenen Atoms gezeigt. Ausgewertet wurden Spektren mit zwei Primärenergien für Streuwinkel zwischen  $\vartheta = 40^\circ$  und  $120^\circ$  in Schritten von  $20^\circ$  und für zwei Azimute. Aus den Streuwinkeln kann der Stoßparameter bestimmt werden, mit dem das Ni-Atom getroffen wurde. Die Intensität bei dem jeweiligen Streuwinkel wurde durch den Wirkungsquerschnitt und die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit  $P$  für die jeweilige Streuung dividiert. Die Winkel- bzw.  $v_\perp$ -Abhängigkeit von  $P$  ist in Kapitel 5.4.1 bestimmt worden.

Man erkennt in Abb. 43, daß die Intensitätsverteilungen für alle vier Meßreihen bei großen Stoßparametern ansteigen. Ein ähnliches Verhalten ist auch in den Kurven des rechten Teils von Abb. 6 zu sehen. Dort durchlaufen die Kurven jedoch ein Maximum, was in Abb. 43 nicht gegeben ist. Der Rand des Cs-Schattenkegels trifft folglich die Ni-Atome in dem abgetasteten Stoßparameterbereich nicht genau. Aus dem steilen Anstieg für die größeren Stoßparameter kann man schließen, daß der kritische Stoßparameter, der vom Schattenkegelrand getroffen wird, nur knapp außerhalb des abgetasteten Bereichs liegt. Wie oben erwähnt, ist der Fehler, der durch die Unsicherheit in der Bestimmung des kritischen Stoßparameters entsteht, nicht entscheidend, da der Schnittpunkt des Schattenkegels mit der Substratoberfläche einfallswinkelbedingt etwa  $10 \text{ \AA}$  vom Cs-Atom entfernt liegt.

Bei einem Vergleich der Intensitätsverteilungen für die verschiedenen Richtungen erkennt man, daß die Verläufe in  $\langle 011 \rangle$ -Richtung steiler sind. Hier nimmt die Intensität von kleinen zu großen Stoßparametern um den Faktor 13 zu. In  $\langle 001 \rangle$ -Richtung ist der Anstieg mit dem Faktor 7 zwar nur halb so groß, aber deutlich größer als Anstiege, die man bei der Adsorption auf einem Brückenplatz erwarten würde. Sollte das Cs-Atom auf einem Brückenplatz adsorbieren, so fällt der Schattenkegel nur in  $\langle 011 \rangle$ -Richtung auf eine gerade Reihe von darunterliegenden Substratatomten. In  $\langle 001 \rangle$ -Richtung dagegen, bildet die oberste Lage von Substratatomten eine Zick-Zack-Reihe, die nur von einer seitlichen Flanke des Schattenkegels getroffen werden kann. In diesem Fall wäre keine oder nur eine geringe Variation der Intensitätsverteilungen  $I(b)$  mit dem Stoßparameter zu erwarten. Der Brückenplatz kann somit auf Grund der Intensitätsverteilung am teilweise abgeschatteten Ni-Atom ausgeschlossen werden.

Der kritische Stoßparameter wurde bei den vier Meßserien bei derselben Intensität ausgewertet. Die höchste Intensität,  $I_{Ni}/(\sigma \cdot P) = 6800$ , zeigt die Meßserie für eine Primärenergie von 2 keV in  $\langle 011 \rangle$ -Richtung bei einem Stoßparameter von  $b = 0.34 \text{ \AA}$ . Da die Primärintensität auf diesen Stoßparameter jener am Schattenkegelrand am ähnlichsten ist, wurden die verbleibenden drei Meßserien ebenfalls bei der Intensität von  $I_{Ni}/(\sigma \cdot P) = 6800$  ausgewertet. Dazu wurde der Verlauf der Meßpunkte der betreffenden Serie mit einem Kurvenlineal verlängert und bei der genannten Intensität ausgewertet. Mit der Auswertung ergeben sich die vier kritischen Stoßparameter zu  $b = 0.34 \text{ \AA}$ ,  $0.47 \text{ \AA}$ ,  $0.42 \text{ \AA}$  und  $0.52 \text{ \AA}$ .

Mit den kritischen Stoßparametern ergeben sich vier Kurven mit möglichen Koordinaten der Schattenkegelsprünge. Da der Brückenplatz bereits ausgeschlossen werden konnte, muß an Hand der Kurven zwischen der Muldenposition und der on-top-Position entschieden werden. Der größte Teil der Literatur geht, wie in der Einführung beschrieben, von einer Muldenposition der Alkaliadsorbate auf Übergangsmetalloberflächen aus. Daher wurden die Kurven mit möglichen Koordinaten des Cs-Atoms an Abständen von den getroffenen Ni-Atomen ausgewertet, die denen von Muldenpositionen entsprechen.

Wenn das Cs-Atom auf der Ni(100)-Oberfläche in einer Muldenposition adsorbiert, dann müssen die Höhen in allen vier Kurven übereinstimmen, wobei von der Höhe in den Kurven der  $\langle 011 \rangle$ -Richtung eine halbe Gitterkonstante abgezogen werden muß, da die Rechnung die Höhe über Atomen der zweiten Lage angibt, die von dem Cs-Schattenkegel unter diesem Azimut getroffen wird. Außer den Höhen müssen auch die Abstände für die jeweiligen Azi-

mute gleich sein und bei einer Übertragung der Kurven von einem Azimut auf den anderen — in Einheiten von Atomabständen — müssen die Abstände auch bei verschiedenen Azimuten gleich sein. Eine entsprechende Auswertung der Kurven ergibt jedoch keinen Punkt, an dem sich alle vier Kurven gleichzeitig schneiden. Nur eine Verschiebung der Kurven kann hier zu einem gemeinsamen Schnittpunkt der vier Kurven führen.

Wie oben bereits ausgeführt, ist es möglich, daß die Kurven gegeneinander verschoben werden müssen, da der Radius des Schattenkegels für die beiden verwendeten Primärenergien verschieden ist und daher verschiedene Ni-Atome der Oberfläche von dem Schattenkegel getroffen werden können. Gegebenenfalls wird der Abstand (für den die Höhe berechnet wird) von einem davor oder dahinter liegenden Ni-Atom aus angegeben und der Abstand muß entsprechend korrigiert werden, was einer Verlegung des Koordinatenursprungs oder der Verschiebung einer der Kurven entspricht. Abb. 42 zeigt, daß der Abstand der Auftreffpunkte an der Oberfläche gerade einer Gitterkonstanten für Ni entspricht, wenn das Cs-Atom in einer Höhe von etwa 3 Å adsorbiert.

Bei der Auswertung wurden daher die Kurven gegeneinander verschoben, um nach einem gemeinsamen Schnittpunkt für alle Kurven zu suchen. War ein Schnittpunkt gefunden, so wurde überprüft, ob die Verschiebung der Kurven, die nötig war, um den Schnittpunkt zu erzeugen, nach Abb. 42 für die Höhe des Cs-Atoms erlaubt ist, die sich aus dem Schnittpunkt ergibt. Da grundsätzlich nur Verschiebungen um ein oder zwei Gitterkonstanten in Frage kommen (s. Abb. 42), ist die Zahl der Möglichkeiten klein und schnell überprüft. Die einzige Lösung, bei der sich die Kurven annähern und die Verschiebung mit Abb. 42 verträglich erscheint, zeigt Abb. 44.

Für Abb. 44 wurde die Kurve der Messung mit einer Primärenergie von 2 keV in  $\langle 011 \rangle$ -Richtung (die unausgefüllten Dreiecksymbole) um einen Substratomabstand (2.49 Å) nach rechts, zu größeren Abständen, verschoben. Es wäre auch möglich gewesen, die anderen drei Kurven nach links zu verschieben. Entscheidend ist, daß die Kurven jeweils nur in eine Richtung verschoben werden dürfen. Im vorliegenden Fall wurde das Ni-Atom, das von dem Schattenkegel bei 1 keV in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung getroffen wird, als Koordinatennullpunkt bei der Abstandsberechnung gewählt. Da der Schattenkegel mit zunehmender Primärenergie schmaler wird, liegt der Schnittpunkt des Schattenkegels mit der Oberfläche, im Falle höherer Primärenergie, bei kleineren Abständen und ein vorderes Substratom kann getroffen werden. Gegebenenfalls muß hier ein Atomabstand addiert werden, um von dem gleichen

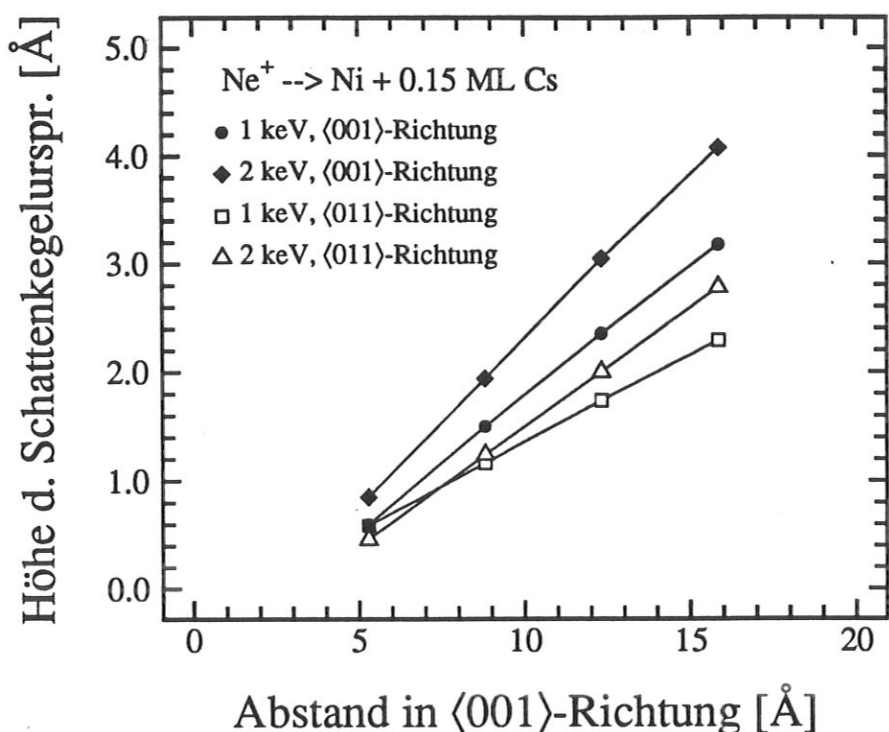


Abb. 44: Auswertung der Kurven mit möglichen Schattenkegelursprüngen für eine Muldenposition; die Ergebnisse für die  $\langle 011 \rangle$ -Richtung wurden zur besseren Übersicht auf die  $\langle 001 \rangle$ -Richtung abgebildet

Koordinatennullpunkt auszugehen.

Die Annäherung der vier Kurven in Abb. 44 ergibt für das Cs-Atom eine Muldenposition, die 5.29 Å vom Koordinatennullpunkt (Ni-Atom, das vom Schattenkegel für 1 keV in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung getroffen wird) entfernt liegt. Die gemittelte Höhe des Cs-Atoms über der obersten Ni-Atomlage beträgt 0.63 Å, wobei sich die Kurven in einem Bereich von 0.39 Å schneiden, d.h. die Konvergenz ist nicht sehr gut.

Abb. 42 zeigt, daß die Verschiebung der 2-keV-Kurve für die  $\langle 011 \rangle$ -Richtung gerechtfertigt ist. Da der Schattenkegel in  $\langle 011 \rangle$ -Richtung die Atome der zweiten Ni-Lage trifft, muß zur Überprüfung die Subtraktion, die zur Vergleichbarkeit der Höhenwerte für die beiden Azimute durchgeführt worden ist, rückgängig gemacht werden. Zu dem gemittelten Höhenwert von 0.63 Å muß eine halbe Gitterkonstante addiert werden, um die Höhe über jener Atomlage zu erhalten, die, bei einer Muldenposition des Cs, von dem Schattenkegel in  $\langle 011 \rangle$ -Richtung getroffen wird. Der Abstand der Auftreffpunkte der beiden Schattenkegel beträgt bei einer Höhe von 2.39 Å über der zweiten Substratatomlage 2.51 Å. Der Abstand entspricht dem Atomabstand für diesen Azimut (2.49 Å).

**Tab. 2:** atomare Radien für Ni und Cs

Radius	Ni	Cs
atomar	1.24 Å	2.67 Å
kovalent	1.15 Å	2.35 Å
ionisch	0.72 Å	1.69 Å

Bei näherer Betrachtung der Bindungsverhältnisse, wie sie sich hier ergeben, muß der Muldenplatz jedoch ausgeschlossen werden. Da die Höhe, die sich aus Abb. 44 ergibt, sehr klein wirkt, wurde für diese Höhe der Abstand des Cs-Atoms zu den seitlich darunter liegenden Ni-Atomen der ersten Lage berechnet, die die Mulde bilden. Der Abstand liegt bei 1.87 Å und ist damit kleiner als die Summe der ionischen Radien für Ni und Cs, die unter den atomaren Radien die kleinsten Werte haben (s. Tabelle 2). Die Auswertung der Kurven für die Muldenposition ergibt hier folglich eine Bindungslänge für das Cs-Atom, die unvereinbar ist mit den atomaren Radien von Cs und Ni.

Nachdem sowohl der Brücken- als auch der Muldenplatz ausgeschlossen werden müssen, kann Cs auf Ni(100) nur in einer on-top-Position adsorbieren. Die vier Kurven wurden zur Verifizierung dieser Schlußfolgerung und zur Bestimmung der Bindungslänge unter der Annahme einer on-top-Position ausgewertet. Als Referenzkurve dient hier, ähnlich der Auswertung für die Muldenposition, die 1-keV-Kurve in der <001>-Richtung. Von den Höhenwerten in den Kurven für die <011>-Richtung wird hier, entgegen der Auswertung für die Muldenposition, die halbe Gitterkonstante nicht subtrahiert. Bei einer on-top-Position trifft der Schattenkegel auch in <011>-Richtung auf die Ni-Atome der obersten Lage, so daß die Höhenkorrektur nicht notwendig ist. Mit dem Verfahren, wie es bereits für die Betrachtungen zur Muldenposition erläutert wurde, ergeben sich schließlich die Kurvenverläufe, die in Abb. 45 dargestellt sind.

Die beiden 2-keV-Kurven, sowohl für die <001>-Richtung als auch für die <011>-Richtung, wurden um jeweils einen Atomabstand in der dazugehörigen Richtung verschoben. Damit wurde erreicht, daß sich alle vier Kurven in einem Bereich von 0.26 Å schneiden. Drei der Kurven schneiden sich sogar in einem wesentlich kleineren Bereich von 0.08 Å.

Die Konvergenz ist hier also deutlich besser als bei dem Ansatz zur Muldenposition. Der Mittelwert der vier Höhenwerte beträgt 3.60 Å. Der Abstand der Auftreffpunkte der

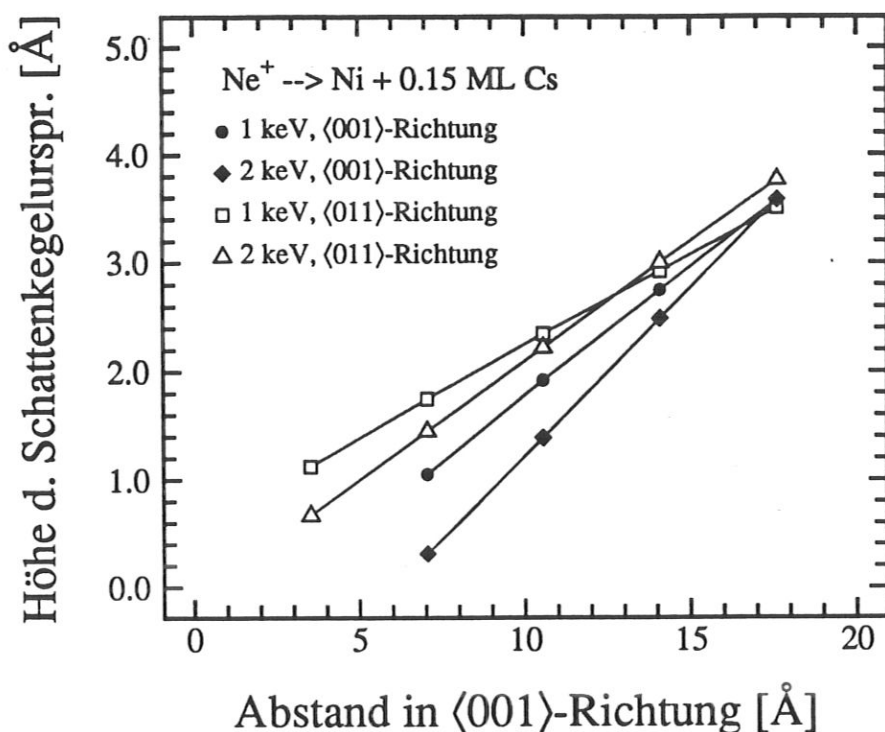


Abb. 45: Auswertung der Kurven mit möglichen Schattenkegelursprüngen für eine on-top-Position; die Ergebnisse in <011>-Richtung wurden zur besseren Übersicht auf die <001>-Richtung abgebildet

Schattenkegel beträgt für diese Bindungslänge  $3.88 \text{ \AA}$  (s. Abb. 42), eine Verschiebung der Kurven ist folglich für beide Azimute notwendig. Ein Vergleich der Bindungslänge von  $3.60 \text{ \AA}$  mit den atomaren Radien in Tabelle 2 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der Summe der kovalenten Radien für Cs und Ni, die  $3.50 \text{ \AA}$  beträgt. Der Fehler in der Bestimmung der Bindungslänge ist hier so groß wie der Bereich, in dem sich die Kurven schneiden, d.h.  $\pm 0.17 \text{ \AA}$ .

Da die Kurven in Abb. 45 sehr gut konvergieren, zudem die Verschiebung der Kurven in guter Übereinstimmung mit Abb. 42 ist und sich ein realistischer Wert für die Bindungslänge ergibt, muß für die Adsorption von Cs auf Ni(100) von einem on-top-Platz ausgegangen werden. Obwohl das Ergebnis der Bestimmung der Adsorptionsgeometrie im Widerspruch zu bisher veröffentlichten Arbeiten steht, ist eine andere Deutung der hier vorgelegten Ergebnisse nicht möglich. Lediglich mit einer Arbeit von Kerkar et al. [154] besteht eine gewisse Übereinstimmung. Sie stellen mit Röntgenabsorption eine on-top-Position von Cs auf Cu(111) fest. An gleicher Stelle wurde eine Arbeit von Schmalz et al. [155] präsentiert, in der die Autoren für Na auf Al(111) einen „fast substitutionellen“ Adsorptionsplatz angeben. Ein

solcher Adsorptionsplatz kann für Cs auf Ni(100) ausgeschlossen werden, da er mit dem berechneten Abschattungsfaktor  $\alpha = 3.9$  (s. Kapitel 5.4.1) unvereinbar ist.

Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß bei einer anderen Bedeckung ein anderer Adsorptionsplatz eingenommen wird. Alle bisherigen Bestimmungen des Adsorptionsplatzes wurden für eine komplette Monolage des Alkalimetalls vorgenommen, während in der vorliegenden Arbeit die Untersuchungen, aus Intensitätsgründen, bei etwa 0.15 ML durchgeführt wurden. Da ab etwa einer halben Monolage die Metallisierung der Schicht einsetzt und sich der Bindungscharakter zum Substrat ändert — wie an der Abhängigkeit der Austrittsleistungsänderung von der Bedeckung (s. Abb. 29) abgelesen werden kann —, wäre es denkbar, daß bei größeren Bedeckungen andere Bindungsplätze eingenommen werden. Eine Änderung des Adsorptionsplatzes mit der Bedeckung ist im Zusammenhang mit der Adsorption von CO auf Ni bereits von Maruca et al. [122] vorgeschlagen worden (s. Kapitel 4.1). Bei Alkaliadsorbaten wurde bisher, bei einer Variation der Bedeckung, lediglich von verschiedenen Bindungslängen berichtet [154, 156].

## 6 Die Koadsorption von CO und Cs auf Ni(100)

### 6.1 Einführung

An Hand der Koadsorption von CO mit Alkalimetallen auf Übergangsmetalloberflächen werden grundlegende Reaktionsschritte der Methanisierung und der Fischer-Tropsch-Synthese (CO-Hydrogenierung) studiert. Die Alkalimetalle dienen dabei — als sogenannte Promotoren — der Selektivitätssteuerung und der Erhöhung der katalytischen Aktivität, indem sie die Dissoziation von CO katalysieren und die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte beeinflussen.

Um ein grundlegendes, mikroskopisches Verständnis der vielfältigen und komplexen Vorgänge in der industriellen Katalyse zu entwickeln, ist es notwendig die Systeme zunächst zu reduzieren und sich auf die Untersuchung von Koadsorptionen unter wohldefinierten Bedingungen zu beschränken. Die Lücke zwischen der großtechnischen Anwendung einerseits und der reinen Grundlagenforschung andererseits, wird mehr und mehr geschlossen durch Studien, die in dem Zwischenbereich angesiedelt sind. Der Übersichtsartikel von Bonzel [127] und das Buch von Bonzel et al. [130] enthalten einige Kapitel über derartige Untersuchungen. Speziell wurden K-bedeckte Ni-Einkristalle unter erhöhtem Druck (160 mbar) und erhöhter Temperatur (500 K) [157] oder auch Fe-Pulverkatalysatoren unter realistischen Reaktionsbedingungen (7 bar, 540 K) [158] sowohl auf ihre katalytische Aktivität als auch auf ihre Oberflächenzusammensetzung hin analysiert. Durch die Alkalibedeckung ergab sich ein höherer Anteil an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und an Reaktionsprodukten mit größerem Molekulargewicht, wobei während der Reaktion KOH- und Carbonatspezies nachgewiesen wurden. Offensichtlich besteht der Einfluß des Alkalimetalls also in einer verstärkten Dissoziation des CO, in Verbindung mit vorübergehenden chemischen Bindungen zwischen dem Alkalimetall und adsorbierten Atomen und Molekülen [127].

Ein detailliertes Verständnis der Mechanismen und Prozesse, die diesem ersten Schritt der Synthese zu Grunde liegen, kann jedoch unter Reaktionsbedingungen nicht entwickelt werden. Daher ist die Koadsorption von CO mit verschiedenen Alkalimetallen auf diversen Übergangsmetalloberflächen Gegenstand zahlreicher oberflächenphysikalischer Untersuchungen [127, 130], bei denen der Einfluß einer geringen Alkalibedeckung auf die CO-Adsorption studiert wird. Im Mittelpunkt steht hier die Frage nach einer möglichen Dissoziation des



CO. Neben der Dissoziation besteht auch die Möglichkeit einer Adsorption des CO mit der Molekülachse parallel zur Oberfläche, bei der der Übergang zur Dissoziation durch Lockerung der C-O-Bindung fließend ist. Die Untersuchungen zum C-O-Bindungscharakter, zur Bindung des CO zum Substrat und zum damit verbundenen Ladungstransfer zwischen den beiden haben in ihren diversen Abhängigkeiten zu einer umfangreichen Literatur geführt. Im folgenden wird nur auf solche Veröffentlichungen eingegangen, die für die vorliegende Arbeit von unmittelbarer Bedeutung sind. Darüberhinaus bieten die Zusammenstellungen von Bonzel et al. [127, 130] einen guten Überblick.

Eine der ältesten Arbeiten zur Koadsorption ist jene von Kiskinova [134], die die CO-Adsorption auf Na-, K- und Cs-bedeckten Ni(100) untersucht hat. Mit Hilfe der Thermodesorption findet sie auf der alkalibedeckten Oberfläche mehrere Zustände von stärker gebundenem CO und aus einer veränderten Augerpeakform schließt sie auf einen Zerfall des CO-Moleküls an der Oberfläche. Der Anteil an dissoziiertem CO nimmt dabei mit der Anzahl an Alkaliatomen zu und bei gleicher Alkalibedeckung vermutet sie eine Zunahme der Dissoziation mit der Ordnungszahl des Alkalimetalls.

Luftman et al. [135] haben die Thermodesorption von CO auf K-bedecktem Ni(100) detaillierter untersucht. Sie finden zwei Zustände, wobei der für die niedrigere Temperatur der molekularen Desorption zugeschrieben wird. Sein Peak wandert mit zunehmender K-Bedeckung zu höheren Temperaturen, was als Hinweis auf eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen K und CO gewertet wird. Mit zunehmender CO-Bedeckung wandert der Peak zu kleineren Temperaturen. Daraus schließen die Autoren, daß zunächst Adsorptionsplätze in der Nähe der K-Atome und daß erst mit zunehmendem Gasangebot auch weiter entfernt liegende besetzt werden. Der zweite Desorptionspeak bei höherer Temperatur wird der gemeinsamen Desorption von C- und O-Atomen zugeschrieben. Für  $\Theta_K < 0.2$  ML ist die Besetzung dieses Zustands bei gleichem CO-Gasangebot proportional zu  $\Theta_K$ . In einer zweiten Veröffentlichung derselben Autoren [159] sind die Ergebnisse von Photoelektronenspektroskopien (XPS und UPS), der Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) sowie Messungen der Austrittsenergieänderung dargestellt. Es zeigt sich, daß die antibindenden CO-Orbitale energetisch etwas abgesenkt werden. Die  $\Delta\Phi$ -Messung ergibt ein größeres effektives Dipolmoment für CO bei kleinen  $\Theta_K$  im Vergleich zur sauberen Ni-Oberfläche. Für  $\Theta_K > 0.2$  ML nimmt die Austrittsenergie mit der CO-Adsorption weiter ab, im Gegensatz zum sonstigen Verhalten der Austrittsenergie bei der CO-Adsorption, s.a. Abb. 11. An Hand der Ergebnisse

schließen die Autoren auf einen Ladungstransfer vom K zum Ni-Substrat, eine Abschwächung der K-K-Abstoßung durch adsorbiertes CO, eine Verschiebung der CO-Orbitale relativ zum Fermi-niveau des Kristalls und, damit verbunden, auf einen verstärkten Ladungstransfer vom Ni in das  $2\pi^*$ -Orbital des CO-Moleküls.

Uram et al. [160] haben mit IRAS (IR reflection-absorption spectroscopy) schwingungsspektroskopische Messungen am System CO/K/Ni(111) vorgenommen. Ähnlich Luftman et al. schließen auch hier die Autoren auf eine langreichweitige und eine kurzreichweitige Wechselwirkung. Letztere führt möglicherweise zu einer Komplexverbindung der Art  $K_x^{\delta+}(\text{CO})_y^{\delta-}$ . Die langreichweitige Wechselwirkung hat einen Radius von etwa 9 Å und beeinflusst ca. 25 CO-Moleküle pro K-Atom, wie eine Abschätzung aus der Abnahme der C-O-Streckfrequenz ergibt. Bei kleinen K-Bedeckungen schließlich, finden die Autoren eine Abnahme von linear gebundenem CO und statt dessen das CO in einer Brückenbindung. Aus einer Zusammenstellung von Ergebnissen mehrerer Gruppen für verschiedene Oberflächen, schließt auch Heskett [161] auf die Existenz von zwei Wechselwirkungsbereichen. Die Promotorwirkung des Alkalimetalls liegt auch seiner Meinung nach in der kurzreichweitigen Wechselwirkung.

Dieser Auffassung widersprechen Wimmer et al. [162]. Sie haben Rechnungen nach der lokalen Dichtefunktionaltheorie durchgeführt und stellen fest, daß die K-induzierten Änderungen in der elektronischen Struktur von chemisorbiertem CO auf Ni(100) sehr komplex sind. Eine einfache Klassifizierung nach Reichweiten wird nach Meinung der Autoren durch die Rechnungen nicht gestützt. Die experimentellen Ergebnisse und Interpretationen von Luftman et al. [135, 159] spiegeln sich in den Rechnungen jedoch gut wieder: die Promotorwirkung besteht demnach in einer elektrostatischen Wechselwirkung, die die Bindungsenergie der Molekülorbitale erhöht und damit zu einer verstärkten Besetzung des antibindenden  $2\pi^*$ -Orbitals führt und die Dissoziation des CO erleichtert. Eine direkte Wechselwirkung zwischen dem Alkalimetall und adsorbiertem CO, mit einer stärkeren Besetzung des  $2\pi^*$ -Orbitals, zeigen auch die Rechnungen von MacLaren et al. [163]. Ob die Besetzung des  $2\pi^*$ -Orbitals ausreicht, das Molekül zu dissoziieren, läßt sich beiden Rechnungen jedoch nicht entnehmen. Auch die genannten Experimente von Kiskinova [134] und Uram et al. [161] können diese Frage nicht sicher entscheiden, da sie für die Fragestellung unspezifisch sind.

In diesem Zusammenhang sind experimentelle Arbeiten interessant, in denen der Austausch von Atomen zwischen adsorbierten CO-Molekülen direkt untersucht wurde. Lee et al. [164] haben einer sauberen und einer K-bedeckten Ni(111)-Oberfläche ein CO-Isotopengemisch

aus  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  angeboten. In den thermischen Desorptionsspektren der K-bedeckten Oberfläche haben sie auch Produkte eines Atomaustauschs,  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  und  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  nachgewiesen. Im Desorptionsspektrum der K-freien Oberfläche tauchen die Massen 28 und 31 nicht auf, d.h. hier findet kein Austausch von Atomen statt. Die Autoren sind auch der Frage nachgegangen, ob die CO-Moleküle auf der K-bedeckten Oberfläche dissoziieren, indem sie metastabil angeregte He-Atome an der Oberfläche gestreut haben. Damit lassen sich die Bindungsenergien von Elektronen im Adsorbat bestimmen. Die Energieverteilung der Ionen zeigt die charakteristischen Peaks von molekularem CO und gibt keinen Hinweis auf atomares C oder O an der Oberfläche. Die Autoren gehen daher von einem konzertierten Austausch aus, und halten eine Dissoziation für ausgeschlossen.

Ein ähnliches Experiment haben Sinniah et al. [165] durchgeführt. Auch sie haben einer K-bedeckten Ni(111)-Oberfläche ein CO-Isotopengemisch aus  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  angeboten und unter den desorbierten Molekülen einen Anteil mit ausgetauschten Atomen nachweisen können, der ca. 30 % beträgt. Über den Austauschmechanismus oder das Vorhandensein von atomarem C oder O machen die Autoren keine Aussage.

Die sehr niedrigen C-O-Streckfrequenzen, die von Luftman et al. [159] und Uram et al. [160] gefunden und von letzteren im Rahmen einer Komplexbildung zwischen K und CO an der Oberfläche erklärt wurden, ergeben sich auch auf anderen Metalloberflächen (s. Zusammenstellung bei Bonzel [127]). Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit ist insbesondere eine Arbeit von dePaola et al. [166] über die Koadsorption von K und CO auf Ru(001) interessant. Die Autoren schließen aus der starken Frequenzabnahme der C-O-Streckschwingung bei kleinen CO-Bedeckungen auf eine CO-Adsorption mit der Molekülachse parallel zur Oberfläche. Die Vermutung wird bestätigt durch Messungen der winkelaufgelösten Ionenausbeute bei elektronenstimulierter Desorption (ESDIAD) am System CO/Na/Ru(001) durch Netzer et al. [167]. Die Autoren interpretieren einen hellen Ring durch  $\text{O}^+$ -Intensität, zusätzlich zur senkrechten Emission von  $\text{O}^+$ , an der Na-bedeckten Oberfläche als Hinweis auf eine Neigung des CO-Moleküls zur Oberfläche. Von Madey und Benndorf [168] hingegen, wurde für CO/K/Ru(001) eine Abnahme der senkrechten Emission von  $\text{O}^+$  und kein Intensitätsring gesehen. Hier bieten die Autoren zwei Erklärungen an: entweder CO adsorbiert mit einer starken Neigung der Molekülachse zur Oberfläche oder der Ladungsaustausch ändert sich durch das koadsorbierte K, so daß die senkrecht desorbierenden  $\text{O}^+$ -Ionen stärker neutralisiert werden. Für das gleiche System haben Wurth et al. [169]

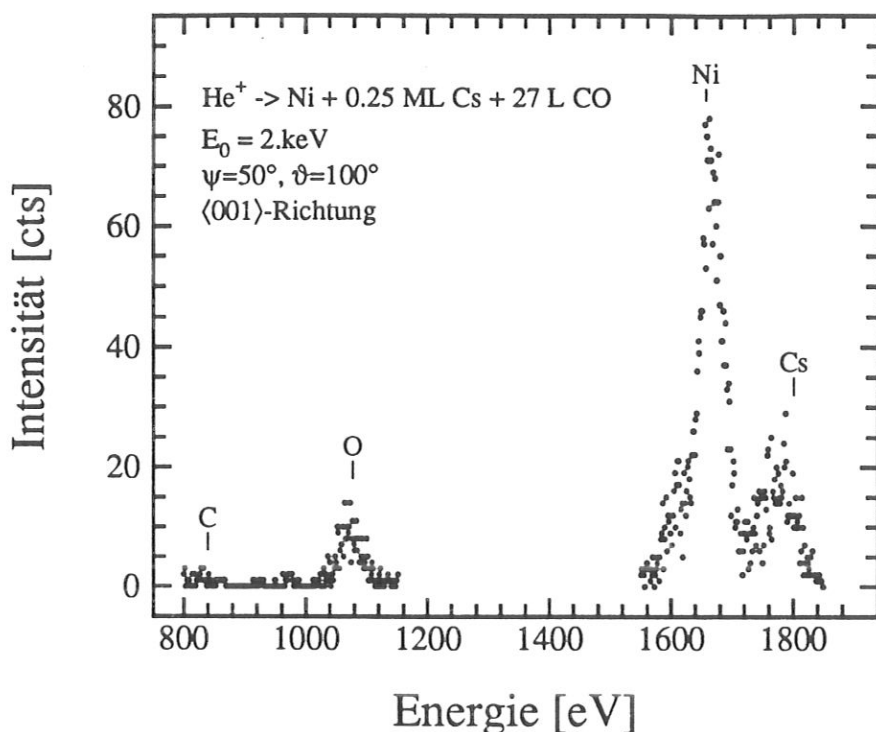


Abb. 46:  $\text{He}^+$ -Spektrum einer mit CO und Cs bedeckten Ni(100)-Oberfläche bei  $T = 300\text{ K}$

gereinigt und auf Sauberkeit und intakte Kristallstruktur hin überprüft. Die Vorgehensweise dazu ist in Kapitel 4.2 beschrieben. Anschließend wurde der  $\text{He}^+$ -Ionenstrahl eingestellt und ein Referenzspektrum aufgenommen. Dadurch konnte an der bedeckten Oberfläche sofort, ohne Strahloptimierung, gemessen werden. Außerdem bietet das Referenzspektrum eine Möglichkeit den allgemeinen Probenzustand auch über größere Zeiträume zu verfolgen. Mit dem Referenzspektrum wurde gleichzeitig der Probenstrom gemessen, der für die nachfolgende Meßserie als konstant angenommen wurde. Die Problematik der primärstromunabhängigen Intensitäten und der Änderung des Probenstroms durch die Änderung der Austrittsarbeit wurde in Kapitel 3.5 dargestellt. Zur Bestimmung der Bedeckungsabhängigkeit der Intensitäten wurden die Pulse in schmalen Teilbereichen des Spektrums akkumuliert und die Peaks über eine Breite von  $\Delta E = 10\text{ eV}$  integriert. Die ISS-üblichen Zählraten wurden ermittelt, indem die integrierte Intensität durch die Integrationszeit und die Anzahl der Energiekanäle dividiert und anschließend auf den Probenstrom an der sauberen Oberfläche normiert wurde.

Ein Teilspektrum der Ni(100)-Oberfläche mit koadsorbiertem CO und Cs zeigt Abb. 46. Die Probe wurde zunächst mit Cs bedampft, so daß die Austrittsarbeit um  $\Delta\Phi = -2.9\text{ eV}$ , entsprechend 0.25 ML Cs, abnahm. Anschließend wurden der Probe 27.4 L CO angeboten.

Man erkennt deutlich drei Peaks, deren energetische Lage mit den theoretisch (nach der Zweierstoßformel, Gl. 1) berechneten Peakpositionen für Cs, Ni und O gut übereinstimmen. Die Peakposition des Cs weicht auch bei der  $\text{He}^+$ -Streuung wegen der Reionisation (s. Kapitel 5.4.2) um etwa 20 eV von der theoretischen Lage ab. Bei der Energie des C-Peaks ist ebenfalls eine kleine Intensität zu sehen. Ob es sich dabei tatsächlich um eine C-Intensität handelt, ist, wegen der allgemein sehr kleinen Intensität im Spektrum, schwer zu entscheiden. In dem Energiebereich zwischen der C- und der O-Peaklage ist die Intensität jedoch deutlich geringer als in der Nähe der C-Peakposition, daher kann hier wohl von einer, wenn auch extrem kleinen, Intensität gesprochen werden.

In Abb. 10 ist bei der Energie eines möglichen C-Peaks (422 eV) keine Intensität festzustellen, die über den Untergrund hinausgeht. Im Unterschied zu Abb. 46 ist dort, bereits bei einer halben Monolage CO, der O-Peak im Spektrum dominant. Hier dagegen bleibt der Ni-Peak dominant, obwohl die Monolage komplett ist — was noch gezeigt wird. Selbst der Cs-Peak ist trotz einer wesentlich kleineren Zahl von Streuzentren größer als der O-Peak. Neben dem größeren Wirkungsquerschnitt kommt hier die höhere Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit bei einer Streuung am Cs zum Tragen.

Die bedeckungsabhängigen Intensitäten wurden bei drei verschiedenen Cs-Bedeckungen gemessen: bei 0.25 ML ( $\Delta\Phi = -2.9$  eV), 0.5 ML ( $\Delta\Phi = -3.8$  eV) und 1 ML ( $\Delta\Phi = -3.4$  eV). In Abb. 47 sind die Austrittsarbeitänderungen in Abhängigkeit vom CO-Gasangebot für die drei Cs-Bedeckungen dargestellt. Für  $\Theta_{\text{Cs}} = 0.25$  ML steigt die Austrittsarbeit zunächst bis 2.6 L steil und anschließend mit abnehmender Steigung weiter an. Insgesamt bewirkt das CO eine Anhebung der Austrittsarbeit um 0.9 eV, was genau dem Wert in Abb. 11 entspricht. Dort wurde der Sättigungswert nach 6 L CO erreicht. Hier dagegen könnte man bei 7 L CO von einer Sättigung sprechen, da die weitere Änderung um 0.05 eV innerhalb des Fehlers liegt. Nachdem die letzten drei Meßwerte jedoch sehr konstant sind, könnte man den Sättigungswert auch einem Gasangebot von 12 L zuordnen.

Das Verhalten der Kurve für  $\Theta_{\text{Cs}} = 0.5$  ML ist ähnlich. Sie steigt zunächst steil und dann flacher an und erreicht bei 11.5 L die Sättigung. Die Zunahme der Austrittsarbeit beträgt in diesem Fall jedoch nur 0.6 eV und damit zwei Drittel der Werte für die Adsorption bei  $\Theta_{\text{Cs}} = 0.25$  ML und an der sauberen Ni-Oberfläche. Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen von Luftman et al. [159] überein, bei denen die Zunahme der Austrittsarbeit bei der CO-Adsorption an einer K-bedeckten Ni-Oberfläche mit wachsender K-Bedeckung

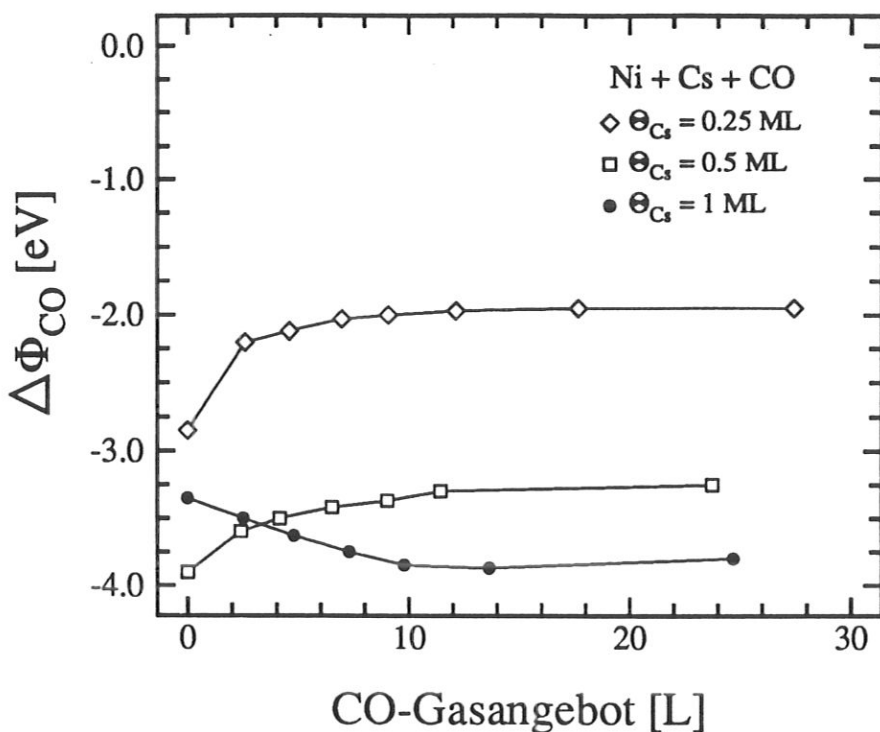


Abb. 47: Änderung der Austrittsarbeit durch Koadsorption von CO und Cs auf Ni(100) bei  $T = 300$  K

ebenfalls kleiner wird. Ab  $\Theta_K = 0.75$  ML schließlich, nimmt bei ihnen die Austrittsarbeit durch CO-Adsorption weiter ab. Dieses Verhalten zeigt auch die Kurve für  $\Theta_{Cs} = 1$  ML in Abb. 47. Die Austrittsarbeit sinkt mit dem Gasangebot um insgesamt 0.5 eV und erreicht bei 10 L die Sättigung. Der Wiederanstieg bei größeren Gasangeboten liegt im Rahmen des Fehlers.

Eine Erklärung der CO-bedingten Austrittsarbeitsänderung bei einer großen Cs-Bedeckung ist im Rahmen der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Cs-Adatome möglich. Bei sehr kleinen Cs-Bedeckungen sind die Adatome an der Oberfläche weit voneinander entfernt und stark polarisiert. Mit zunehmender Bedeckung nimmt der Abstand der Cs-Adatome zueinander ab und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung setzt ein, die zu einem Depolarisationsfeld führt und das Dipolmoment des Cs-Adsorbats verringert [132, 153]. Adsorbiert man CO bei einer hohen Cs-Bedeckung — also depolarisierten Cs-Adatomen —, so können die CO-Moleküle, durch die Adsorption zwischen den Cs-Adatomen, die Dipol-Dipol-Wechselwirkung verringern und das Depolarisationsfeld herabsetzen. Dadurch nimmt die Polarisierung der Cs-Adatome zu und die Austrittsarbeit kann abnehmen, obwohl CO im allgemeinen die Austrittsarbeit erhöht [159].

Abb. 47 zeigt, daß die CO-bedingte Austrittsarbeitsänderung einer Cs-bedeckten Ni-Oberfläche, unabhängig von der Cs-Bedeckung, bei 10 – 12 L in die Sättigung geht. Das Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit Kiskinova [134]. Sie gibt für das Gasangebot, das ausreicht, eine stationäre CO-Bedeckung auf einer alkalibedeckten Ni(100)-Oberfläche einzustellen, einen Wert von 10 L an, der unabhängig ist vom verwendeten Alkalimetall und dessen Bedeckung des Ni-Substrats.

Im folgenden werden die Ergebnisse der Ionenstreuung vorgestellt. Die Intensitäten werden in Abhängigkeit vom Gasangebot dargestellt, wobei jeweils die O- und die C-Intensität als Adsorbatsignale in einem Bild und die Cs- und die Ni-Intensität als Substratsignale in einem weiteren Bild abgebildet sind. Die Darstellung ist in drei Kapitel gegliedert, entsprechend den drei Cs-Bedeckungen. Trotz der beschriebenen Akkumulation und Integration, ist der Fehler wegen der geringen Zählraten hoch. Im Fall der C-Intensität liegt er bei 10 – 12 %, für die O-Intensität bei 8 – 10 % und für die Cs- und Ni-Intensität 4 – 7 %, je nach Zählrate.

### 6.2.1 Ergebnisse für $\Theta_{Cs} = 0.25$ ML

Die Abbildungen 48 und 49 zeigen die vier ISS-Intensitäten in Abhängigkeit vom CO-Gasangebot für  $\Theta_{Cs} = 0.25$  ML. Die O-Intensität in Abb. 48 steigt zunächst steil und im weiteren Verlauf mit abnehmender Steigung an. Ob die Kurve in die Sättigung läuft, ist nicht eindeutig. Berücksichtigt man den Fehler, könnte man davon ausgehen, daß zwischen 7 und 9 L ein Sättigungswert erreicht wird, der sich im weiteren Verlauf im Rahmen des Fehlers ändert. Von dem Wert bei 9 L abgesehen steigt die Kurve jedoch bis 30 L weiter an. Der Verlauf der Ni-Intensität in Abb. 49 unterstützt die Annahme, daß bei etwa 7 L eine komplette Monolage CO erreicht ist. Bis zu diesem Gasangebot nimmt die Ni-Intensität durch die Abschattung ab und bleibt danach fast konstant. Der Verlauf der Austrittsarbeit, die sich für diese Cs-Bedeckung (s. Abb. 47) ab 7 L lediglich im Rahmen des Fehlers ändert, unterstützt die Interpretation ebenfalls. Der Wert 7 L ist nur wenig verschieden von dem Gasangebot (5 L), mit dem auf der sauberen Ni(100)-Oberfläche eine Monolage CO erreicht wird (s. Kapitel 4.2 und [8]).

Die Frage, ob die O-Intensität in Abb. 48 für größere Gasangebote kontinuierlich weiter ansteigt oder einen Sättigungswert erreicht hat, muß im Zusammenhang mit der Ni- und der Cs-Intensität diskutiert werden. Ein weiterer Anstieg würde eine Mehrlagenadsorption von CO auf der Cs-bedeckten Ni-Oberfläche bedeuten, und man würde eine, wenn auch

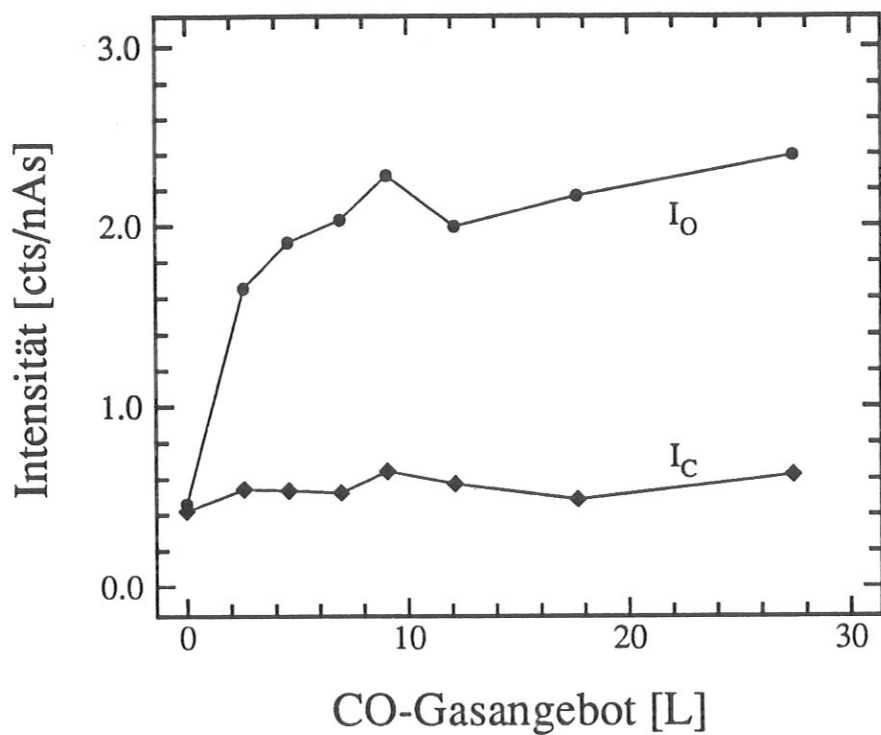


Abb. 48: O- und C-Intensität in Abhängigkeit vom CO-Gasangebot bei  $\Theta_{Cs} = 0.25 \text{ ML}$  und  $T = 300 \text{ K}$

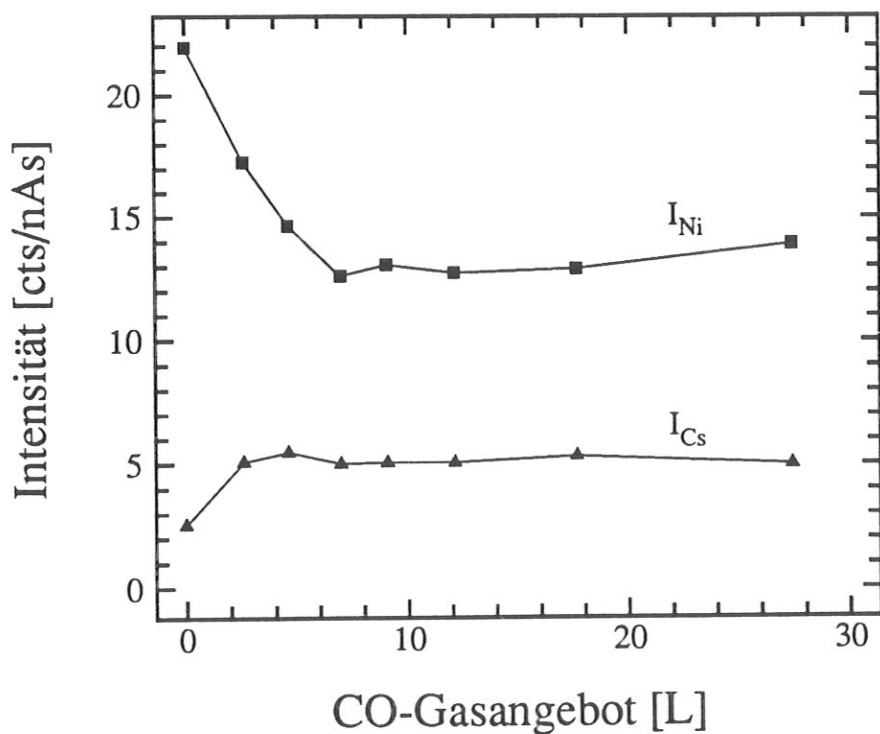


Abb. 49: Cs- und Ni-Intensität in Abhängigkeit vom CO-Gasangebot bei  $\Theta_{Cs} = 0.25 \text{ ML}$  und  $T = 300 \text{ K}$



geringfügige, weitere Abnahme des Ni- und Cs-Signals erwarten. Das Ni-Signal steigt jedoch für größere CO-Gasangebote wieder leicht an und das Cs-Signal (Abb. 49) bleibt im Rahmen des Fehlers konstant. Eine Multilagenadsorption erscheint daher unwahrscheinlich.

Am Cs-Signal ist der erste Anstieg das Interessanteste. Die Intensität nimmt zu, obwohl die Cs-Bedeckung konstant ist. Das Phänomen läßt sich im Rahmen der Interpretation des Ladungsaustauschs von Edelgasionen bei der Streuung an Cs verstehen. In Kapitel 5.4.2 wurde dargelegt, daß die  $\text{Ne}^+$ -Ionen beim Stoß reionisiert und die reionisierten Ionen resonant neutralisiert werden, durch einen Übergang vom 6s-Niveau des Cs-Atoms in das 3s-Niveau des  $\text{Ne}^+$ -Ions. Je stärker das 6s-Niveau besetzt ist bzw. je weniger das Cs-Atom polarisiert ist, desto größer ist die Neutralisationsrate. Das 2s-Niveau des He-Atoms liegt bei einer ähnlichen Energie wie das 3s-Niveau des Ne-Atoms, daher werden die Verhältnisse bei der  $\text{He}^+$ -Streuung vergleichbar sein. Wenn durch die CO-Adsorption die Austrittsarbeit erhöht und die Depolarisation der Cs-Adatome vermindert wird, verlagert sich der Ladungsschwerpunkt des 6s-Niveaus des Cs stärker zum Metallsubstrat als es einer reinen Cs-Bedeckung entspräche. Damit steht weniger Ladung für einen resonanten Ladungsaustausch mit dem reionisierten  $\text{He}^+$ -Ion zur Verfügung, so daß die Ionen eine höhere Überlebenswahrscheinlichkeit haben, was zu einer höheren Intensität führt. — Ab 5 L nimmt das Cs-Signal zwar leicht ab, die Abnahme ist jedoch in der Größenordnung des Fehlers und wird daher nicht weiter diskutiert.

Wesentliche Motivation für die Untersuchung der Koadsorption war die Frage nach dem Bindungszustand des CO auf der Oberfläche. Im Hinblick darauf wurde bereits das Spektrum in Abb. 46 betrachtet, da eine C-Intensität bei der Edelgasionenstreuung ein starker Hinweis auf dissoziiertes oder liegend adsorbiertes CO wäre. Von der C-Intensität würde man erwarten, daß sie eine ähnliche Abhängigkeit von der Bedeckung aufweist wie die O-Intensität. Abgesehen von einem kleinen Anstieg am Anfang ist das C-Signal in Abb. 48 jedoch konstant, die Schwankungen liegen innerhalb des Meßfehlers. Der kleine Anstieg nach dem ersten CO-Gasangebot deutet zwar auf eine C-Intensitätszunahme hin, es könnte sich jedoch auch um einen Neutralisationseffekt im Untergrund des Spektrums handeln, obwohl der Untergrund abgezogen wurde. Außerdem liegt der erste Punkt nur knapp außerhalb der Fehlerschranke des Mittelwerts der übrigen Punkte, so daß eine bedeckungsabhängige C-Intensität hier nicht gegeben scheint. Da die Austrittsarbetsänderung mit 0.9 eV genau dem Wert des Systems CO/Ni(100) entspricht, sind ähnliche Bindungsverhältnisse (elektronische und geometrische

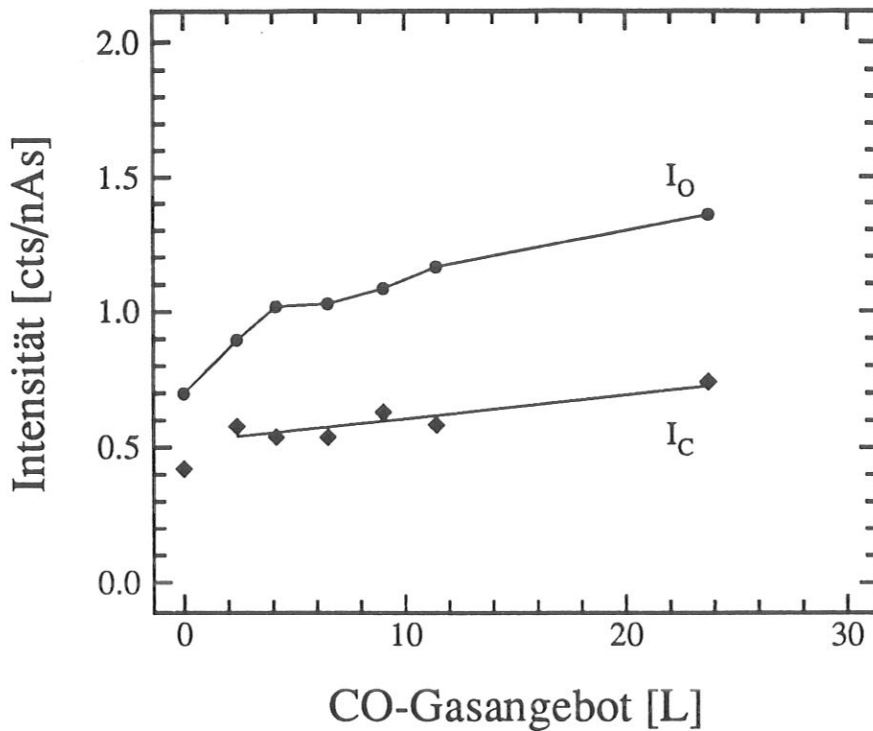


Abb. 50: O- und C-Signal in Abhängigkeit vom CO-Gasangebot bei  $\Theta_{Cs} = 0.5 \text{ ML}$  und  $T = 300 \text{ K}$

Struktur) wie beim System CO/Ni(100) naheliegend und eine C-Intensität unerwartet.

In den Arbeiten, die in Kapitel 6.1 erwähnt wurden, gibt es mehrere Hinweise auf zwei Wechselwirkungsbereiche an alkalibedeckten Oberflächen. Es wäre denkbar, daß lediglich die CO-Moleküle in der Nähe eines Alkali-Adatoms, im Bereich einer intensiven Wechselwirkung, liegend adsorbieren, während die restlichen CO-Moleküle, die nur eine kleine Wechselwirkung spüren, ihre Adsorptionsgeometrie kaum ändern. Möglicherweise ist bei  $\Theta_{Cs} = 0.25 \text{ ML}$  die Cs-Bedeckung zu klein, um bei einer ausreichenden Zahl von CO-Molekülen eine liegende Adsorption zu induzieren und damit eine signifikante C-Intensität hervorzurufen.

### 6.2.2 Ergebnisse für $\Theta_{Cs} = 0.5 \text{ ML}$

Die Abbildungen 50 und 51 zeigen die gleichen Abhängigkeiten wie die vorigen beiden, jedoch für  $\Theta_{Cs} = 0.5 \text{ ML}$ . Bereits auf den ersten Blick unterscheiden sich die Kurven deutlich von jenen für die kleinere Cs-Bedeckung. Die O-Intensität hat zwar einen ähnlichen Verlauf wie in Abb. 48, die Intensität ist jedoch um etwa 1/3 kleiner, genauso wie die Änderung des Signals über den Bereich des Gasangebots (Faktor 1.9 gegenüber 2.7). Die Steigung ist dabei, vom ersten Punkt abgesehen, sehr konstant, so daß die O-Intensität hier keinen Rückschluß auf

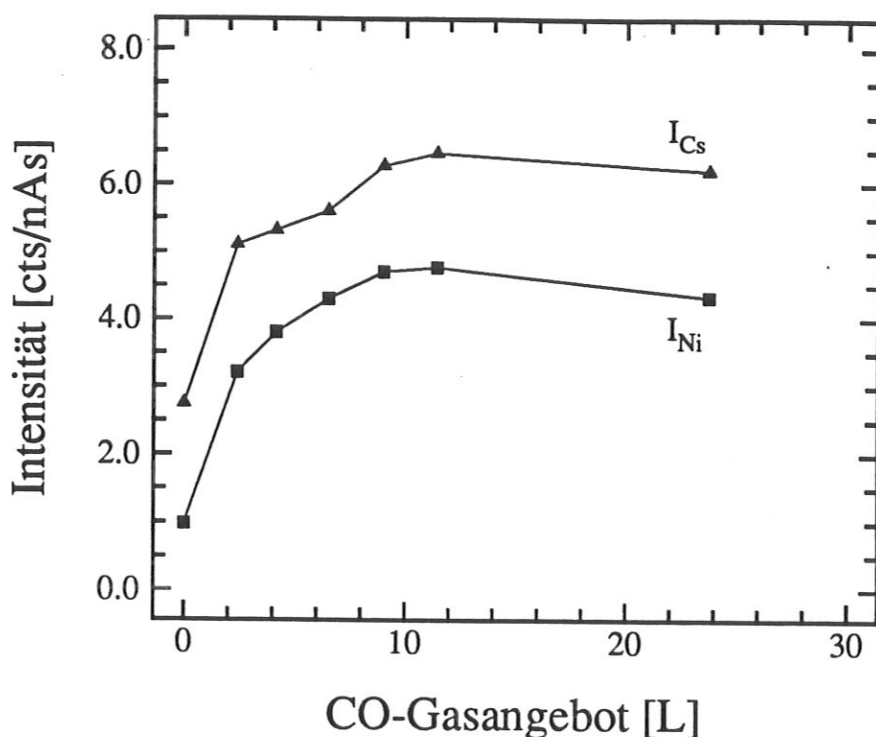


Abb. 51: Cs- und Ni-Intensität in Abhängigkeit vom CO-Gasangebot bei  $\Theta_{Cs} = 0.5$  ML und  $T = 300$  K

das Erreichen der Monolage zulässt. Beide Substratsignale hingegen, gehen bei etwa 10 L in die Sättigung, also bei einem Gasangebot, bei dem auch die Austrittsarbeitsänderung in die Sättigung geht (s. Abb. 47).

Der Verlauf des Cs-Signals ist dem Verlauf für  $\Theta_{Cs} = 0.25$  ML sehr ähnlich. Auch der Ausgangswert ohne CO-Belegung ist trotz verschiedener Cs-Bedeckung fast identisch. Der Grund ist in Abb. 35 beim Cs-Intensitätsverlauf für  $Ne^+$ -Ionenstreuung zu sehen. Im Bereich mittlerer Bedeckung ist die Intensität trotz zunehmender Bedeckung konstant. Die  $He^+$ -Streuung verhält sich hier ähnlich wie die  $Ne^+$ -Streuung. Im Gegensatz zu  $\Theta_{Cs} = 0.25$  ML steigt das Cs-Signal in Abb. 51 etwas weiter an, obwohl die Austrittsarbeitserhöhung nur 0.6 eV beträgt. Dieser Wert stellt lediglich einen Mittelwert dar. Die lokale Austrittsarbeitserhöhung bei den Cs-Adatomen ist vermutlich kleiner, da sich die Cs-Atome durch die CO-Moleküle stärker polarisieren können. Dennoch ist die Polarisierung offenbar nicht so stark wie bei  $\Theta_{Cs} = 0.25$  ML, da die doppelte Anzahl von Streuzentren hier nicht zu einer Verdopplung des Cs-Signals führt.

Im Fall der Ni-Intensität dominiert bei dieser Cs-Bedeckung ebenfalls die Neutralisation. Der Abschattungseffekt, der die Ni-Intensitätskurve für kleine CO-Gasangebote in Abb. 49

geprägt hatte, tritt hier nicht in Erscheinung. Durch die Anhebung der Austrittsarbeit, ändert sich die Resonanzneutralisation der am Ni gestreuten  $\text{He}^+$ -Ionen (s. Kapitel 5.4.1), anscheinend in ähnlicher Weise, wie der resonante Ladungsaustausch der  $\text{He}^+$ -Ionen mit den Cs-Adatomen. Die Abschattung durch die CO-Moleküle spielt dabei eine untergeordnete Rolle.

Deutlich verschieden vom Fall der kleinen Cs-Bedeckung ist auch das Verhalten der C-Intensität in Abb. 50. Für kleine CO-Bedeckungen ist sie zwar ähnlich niedrig wie in Abb. 48, steigt jedoch mit der Bedeckung leicht an. Die eingezeichnete Ausgleichsgerade wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet und soll das Auge führen. Sie nimmt im Bereich zwischen 2.4 L bis 23.7 L um 35 % zu. Da auch die Zunahme in den Meßwerten selbst über der Fehlergrenze liegt, scheint hier ein leicht bedeckungsabhängiges Signal vorzuliegen. Die Tatsache, daß sich bei der Energie, die der Streuung am C entspricht, eine kleine Intensität findet, die eine, wenn auch geringe, Abhängigkeit vom CO-Gasangebot bzw. von der CO-Bedeckung aufweist, läßt keinen anderen Schluß zu, als das es sich bei der Intensität um ein C-Signal handelt.

Ein C-Signal bedeutet bei der Verwendung der Edelgasionenstreuung, die hier nur Beiträge aus der obersten Lage liefern kann, daß CO in Koadsorption mit 0.5 ML Cs liegend, möglicherweise dissoziiert, adsorbiert. Die kleine Intensität könnte damit zusammenhängen, daß wahrscheinlich nur solche CO-Moleküle auf der Oberfläche liegen, die in der Nähe eines Cs-Adatoms adsorbieren. Im Vergleich zur O-Intensität weist die C-Intensität in Abb. 50 eine kleinere Steigung auf, die zwei Gründe haben kann: Wegen der stärkeren Wechselwirkung werden die Adsorptionsplätze in Cs-Nähe zuerst besetzt und führen zu einer liegenden Adsorption mit entsprechender C-Intensität. Mit zunehmendem Gasangebot sinkt die Wahrscheinlichkeit, einen Adsorptionsplatz mit starker Wechselwirkung zu finden, und die Plätze mit kleinerer Wechselwirkung werden besetzt. Auf diesen Plätzen adsorbiert das CO jedoch nicht liegend und trägt damit auch nicht zur C-Intensität bei. Als Folge müßte die C-Intensität gegebenenfalls bei großen Gasangeboten in die Sättigung gehen. Da ein solches Verhalten in Abb. 50 nicht erkennbar ist, kann der Effekt, sofern er eine Rolle spielt, nicht allein bestimmend sein. Die zweite mögliche Erklärung besteht darin, daß die Neutralisation bei der Streuung an C vermutlich größer als bei der Streuung an O ist. Denkbar ist auch die Überlagerung der beiden Effekte.

Zwischen der liegenden Adsorption und der Dissoziation des CO kann an Hand der vor-

liegenden Ergebnisse nicht unterschieden werden. Kiskinova [134] hatte zwar aus der Augerpeaklinienform auf eine Dissoziation geschlossen, vermutlich hat aber die Bestimmung der Bindungsenergie der Elektronen im Adsorbat durch Lee et al. [164] (s.a. Kapitel 6.1) für CO/K/Ni(111) eine größere Aussagekraft. Sie finden nur Peaks, wie sie von molekularem CO bekannt sind. Eine Dissoziation scheint daher nicht gegeben. Andererseits ist die C-O-Bindung aber stark geschwächt, wie die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von Luftman et al. [159] und Uram et al. [160] ergeben. Im übrigen deutet das Vorhandensein der C-O-Streckfrequenz ebenfalls auf eine intakte C-O-Bindung hin.

Der Atomaustausch zwischen verschiedenen CO-Molekülen, wie er in den Isotopenexperimenten von Lee et al. [164] und Sinniah et al. [165] beobachtet wurde, muß demnach bei intakter oder nur kurz unterbrochener C-O-Bindung erfolgen. Im Rahmen einer Komplexbildung zwischen einzelnen Alkaliatomen und adsorbiertem CO (Uram et al. [160]), ist ein Austausch mit dieser Bedingung vorstellbar. Dabei sollte die Wechselwirkung zwischen dem Substrat (Ni mit Cs) und dem C-Atom einerseits und dem Substrat und dem O-Atom andererseits ähnlich stark sein, da die einzelnen Atome sonst, nach dem Aufbrechen der Bindung, desorbieren oder auf der Oberfläche diffundieren könnten. — Gegebenenfalls müßte atomares C oder O auf der Oberfläche nachweisbar sein, was nicht gefunden wurde.— Bei liegender Adsorption des CO könnte die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und O sowie dem Substrat und C in der gleichen Größenordnung sein. Dann wäre ein Atomaustausch möglich, ohne die Gefahr, den alten und den neuen Bindungspartner während des Austauschprozesses zu verlieren.

Das Ergebnis einer CO-Adsorption mit der Molekülachse parallel zur Oberfläche ist daher in guter Übereinstimmung mit bisherigen Arbeiten über ähnliche Koadsorptionssysteme und im Rahmen der dort entwickelten Vorstellungen plausibel.

### 6.2.3 Ergebnisse für $\Theta_{Cs} = 1$ ML

Die bedeckungsabhängigen ISS-Intensitäten für eine hohe Cs-Bedeckung,  $\Theta_{Cs} = 1$  ML, sind in den Abbildungen 52 und 53 gezeigt. Die O-Intensität steigt zunächst nur sehr langsam, ab 5 L jedoch steiler an. Innerhalb des dargestellten Bereichs verdoppelt sich das Signal etwa, ähnlich dem Verhalten für  $\Theta_{Cs} = 0.5$  ML. Da sich die Austrittsarbeit für  $\Theta_{Cs} = 1$  ML in Abb. 47 bereits mit dem ersten Gasangebot ändert, muß man davon ausgehen, daß CO auch bei kleinen Gasangeboten adsorbiert wird. Offensichtlich überdeckt die Neutralisation

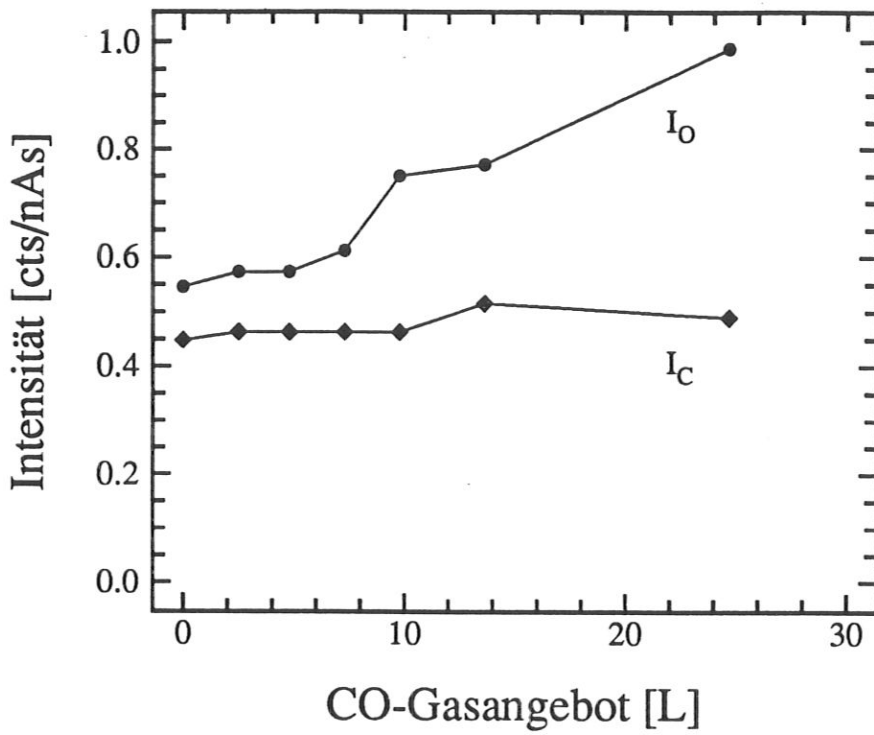


Abb. 52: O- und C-Intensität in Abhängigkeit vom CO-Gasangebot bei  $\Theta_{Cs} = 1$  ML und  $T = 300$  K

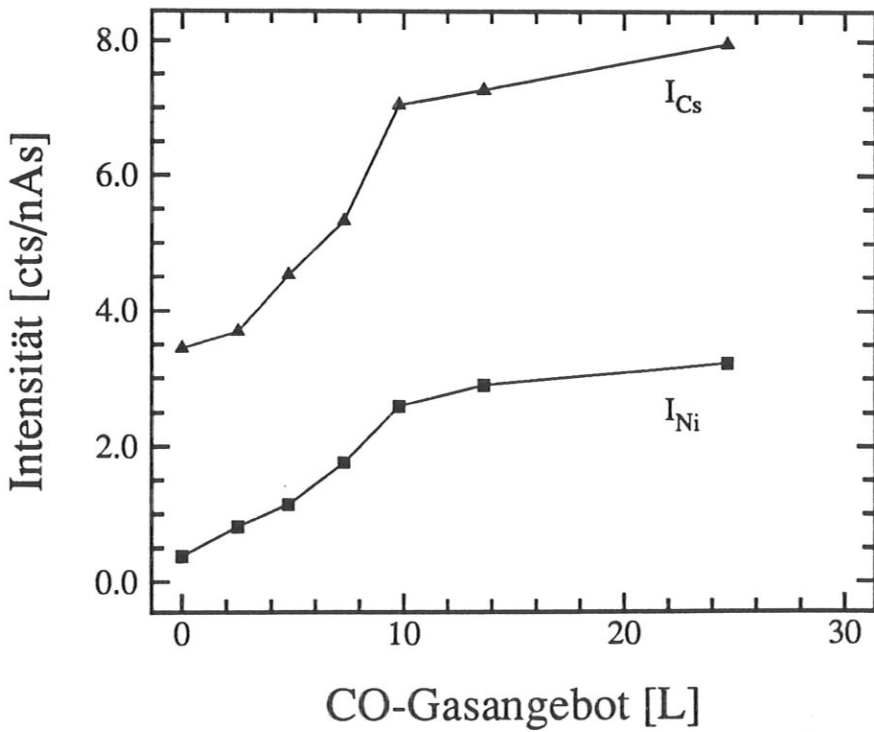


Abb. 53: Cs- und Ni-Intensität in Abhängigkeit vom CO-Gasangebot bei  $\Theta_{Cs} = 1$  ML und  $T = 300$  K

die Bedeckungsabhängigkeit des Signals. Aus der Austrittsarbetsänderung kann geschlossen werden, daß bei 10 L eine Monolage erreicht ist. Die O-Intensität gibt darauf keinen Hinweis, da die Steigung zwischen 5 L und 25 L konstant ist, wenn der Meßpunkt für 10 L als Fehlmessung betrachtet wird. Die Substratsignale des Cs und des Ni hingegen, gehen bei etwa 10 L in die Sättigung. Der Verlauf der beiden Intensitäten ist eigentlich charakteristisch für ein Adsorbat- und nicht für ein Substratsignal.

Die abschattende Wirkung der CO-Moleküle ist nicht zu erkennen. Daran wird wieder der große Einfluß des Ladungsaustauschs auf die Intensität deutlich. Ähnlich dem Verhalten der Substratsignale für  $\Theta_{Cs} = 0.5$  ML steigen die Intensitäten als Folge der höheren Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit an. Die Austrittsarbeit nimmt jedoch durch die CO-Adsorption ab, da die CO-Moleküle die Depolarisierung der Cs-Atome rückgängig machen. Die gemittelte Austrittsarbeit nimmt damit zwar ab, offensichtlich wird aber lokal die Austrittsarbeit auch erhöht, so daß sich die Überlebenswahrscheinlichkeit für einige am Ni gestreute Ionen deutlich erhöht. Für die Streuung am Cs gilt hier dasselbe wie für  $\Theta_{Cs} = 0.5$  ML: die größere Polarisierung erhöht die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit. Die Abschattung der Ni-Atome, die sich in Abb. 51 durch eine leichte Intensitätsabnahme bei großen Gasangeboten geäußert hatte, tritt bei  $\Theta_{Cs} = 1$  ML nicht in Erscheinung.

Die C-Intensität in Abb. 52 verläuft bis zu 10 L, wo vermutlich die Monolage erreicht ist, erstaunlich konstant. Die letzten beiden Meßpunkte liegen bei etwas größeren Werten. Es könnte sein, daß bei dieser hohen Cs-Bedeckung die Adsorptionsplätze nicht genügend Platz für eine liegende Adsorption bieten. Das Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Literatur, da an verschiedenen Stellen [127, 135, 159, 163] darauf hingewiesen wird, daß es kleine Mengen eines Alkalimetalls sind, die die promotierende Wirkung haben. Sofern es sich bei den letzten beiden C-Meßpunkten tatsächlich um einen Intensitätsanstieg handelt, kann man spekulieren, ob CO in einer zweiten Lage liegend adsorbiert. Dafür gibt es gegenwärtig jedoch keine weiteren Hinweise.

## 7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit sind drei Adsorptionssysteme durch die Streuung niederenergetischer Ionen untersucht worden, nämlich CO auf Ni(100), Cs auf Ni(100) sowie CO auf Cs/Ni(100). Das Neutralisationsverhalten verschiedener Ionen an der Oberfläche wurde studiert und bei der Resonanzneutralisation eine Abhängigkeit der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit vom kleinsten Abstand beim Stoß entdeckt. Für die Systeme CO/Ni(100) und Cs/Ni(100) konnten der Adsorptionsplatz und die Bindungslänge bestimmt werden. Bei dem System CO/Cs/Ni(100) zeigt die Ionenstreuung unter bestimmten Bedingungen eine CO-Adsorption mit der Molekülachse parallel zur Oberfläche.

Das Adsorptionssystem CO/Ni(100) wurde sowohl mit He<sup>+</sup>- als auch mit Li<sup>+</sup>-Streuung untersucht. Die Winkel- und Energieabhängigkeit der Streuintensitäten verhalten sich bei der He<sup>+</sup>-Ionenstreuung wie erwartet. Die Neutralisation der an Ni gestreuten Ionen wird durch die CO-Adsorption unmerklich beeinflusst, die Intensitätsänderungen können im Rahmen der Abschätzung erklärt werden. Die Li<sup>+</sup>-Ionenstreuung ergibt sehr kleine C- und O-Intensitäten. Selbst bei einer Monolagenbedeckung wird das Spektrum durch den Ni-Peak dominiert. Eine Abschätzung der zu erwartenden Li<sup>+</sup>-O-Intensität mit Hilfe der He<sup>+</sup>-O-Intensität und der Li<sup>+</sup>-Ni-Intensität zeigt, daß eine höhere Li<sup>+</sup>-O-Intensität nicht erwartet werden kann und daß mehrere Lagen und Streuklassen zum Li<sup>+</sup>-Ni-Signal beitragen. Die Auswertung der Li<sup>+</sup>-O-Intensität für Strukturuntersuchungen unter großem Streuwinkel ist damit prinzipiell unmöglich.

Die Neutralisation von Li<sup>+</sup>-Ionen an der CO-bedeckten Oberfläche wurde durch die Variation der Ionengeschwindigkeit nach dem Stoß senkrecht zur Oberfläche,  $v_{\perp}$ , untersucht und zwar durch die Änderung sowohl der Energie als auch des Streuwinkels. Es zeigt sich, daß eine konsistente Darstellung der Ergebnisse nur möglich ist, wenn der kleinste Abstand beim Stoß,  $s$ , berücksichtigt wird. Physikalisch bedeutet dies, daß bei der nächsten Annäherung der Stoßpartner ein Ladungszustand im Projektil erzeugt wird, der auf der auslaufenden Trajektorie mit einem bestimmten Anteil erhalten bleibt. Daraus ergab sich eine neue, empirische Formel zur Beschreibung der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit beim resonanten Ladungsaustausch:  $P = Ae^{v_0/v_{\perp} - s/s_0}$ . Eine solche Beschreibung war bisher für den resonanten Ladungsaustausch nicht bekannt, in Theorien zur Augerneutralisation gibt es ähnliche Betrachtungen.

Bei der Bestimmung des Adsorptionsplatzes und der Bindungslänge von CO auf Ni(100)



wurde von der ICISS-Methode Gebrauch gemacht, einer Variante der Ionenstreuung, die sich besonders zur Aufklärung von Oberflächengeometrien eignet. Da bei der Alkaliionenstreuung mehrere Streuklassen zum Signal beitragen, bei der Bestimmung der Adsorptionsgeometrie jedoch eine kleine Zahl eindeutiger Bezugspunkte auf der Oberfläche erforderlich ist, wurde auf die Edelgasionenstreuung zurückgegriffen. Die Variation des Einfallswinkels eines  $\text{Ne}^+$ -Ionenstrahls und der Nachweis der unter großem Streuwinkel an Ni gestreuten Ionen ermöglicht eine Positionsbestimmung des O-Atoms relativ zu den getroffenen Ni-Atomen. Die Auswertung der Meßkurven mit Hilfe einfacher geometrischer Überlegungen sowie ein Vergleich der Meßkurven mit einer Simulationsrechnung ergibt eine Muldenposition für adsorbiertes CO auf Ni(100). Der Abstand zwischen dem O-Atom und dem darunterliegenden Ni-Atom der zweiten Lage beträgt 3.15 Å. An Hand der Simulation konnte auch gezeigt werden, daß ein kleinerer Anteil der CO-Moleküle (ca. 30 %) on-top-Plätze einnimmt.

Die Adsorption eines Alkalimetalls auf einer Übergangsmetalloberfläche ist gekennzeichnet durch eine starke Abnahme der Austrittsarbeit. Im Fall von Cs/Ni(100) beträgt sie bis zu  $-3.85$  eV. Für die Experimente zur Cs-Adsorption wurde im Laufe der Arbeit ein Alkalibedampfer gebaut, der bei Bedarf vor die Probe geschwenkt werden kann. Die Kelvinsonde für die Bestimmung der Austrittsarbeitsänderung hat sich bei diesen Versuchen als unverzichtbares Hilfsmittel erwiesen. Im Gegensatz zur CO-Adsorption hat die Austrittsarbeitsänderung hier einen starken Einfluß auf die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit. Bei der  $\text{Li}^+$ -Streuung werden die Ionen sehr effizient neutralisiert. Die Bedeckungsabhängigkeit der Intensitäten gibt keinen Hinweis auf das Erreichen der Monolage. Die Cs-Intensität fällt hier unter den Intensitätsuntergrund an der sauberen Oberfläche ab.

Verwendet man Edelgasionen, so sind die Intensitätsverhältnisse günstiger, wobei  $\text{Ne}^+$ -Ionen die Vorteile eines höheren Wirkungsquerschnitts und einer besseren Massenseparation haben. Der Verlauf der bedeckungsabhängigen Intensitäten hängt von den Streubedingungen ab. Eindeutig bedeckungsabhängige Adsorbatintensitäten ergeben sich nur für sehr kleine Bedeckungen ( $\Theta_{\text{Cs}} < 0.25$  ML). Für  $\Theta_{\text{Cs}} > 0.25$  ML ist das Cs-Signal bei großem Streuwinkel bedeckungsunabhängig, bei kleinem Streuwinkel fällt es mit zunehmender Bedeckung steil ab. Das Ni-Signal geht in beiden Fällen deutlich früher in die Sättigung als man bei der gegebenen Abschätzung erwarten würde.

Die Untersuchung des Ladungsaustauschs der  $\text{Ne}^+$ -Ionen mit der Cs-bedeckten Ni-Oberfläche ergibt, daß die Neutralisation hier stark lokalisiert ist. Je nach Stoßpartner unterliegen

dieselben Ionen an derselben Oberfläche unterschiedlichen Ladungsaustauschprozessen. Wie Messungen bei festen Primärenergien und variabler Streugeometrie zeigen, bleibt bei der Streuung an den Ni-Atomen die Augerneutralisation dominierend und die charakteristische Abhängigkeit der Intensität von der Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche,  $v_{\perp}$ , bleibt bestehen. Durch die Absenkung der Austrittsarbeit können die wenigen überlebenden Ionen hier jedoch zusätzlich resonant neutralisiert werden. Das Einsetzen der Resonanzneutralisation als zusätzlicher Neutralisationskanal konnte mit der Austrittsarbeitsänderung korreliert werden.

Bei der Streuung am adsorbierten Cs zeigen die  $\text{Ne}^+$ -Ionen eine Energieverschiebung von etwa 20 eV gegenüber der Energie, die nach dem klassischen Zweierstoß berechnet ist. Die Energieverschiebung wird durch eine Reionisation bewirkt. Die Untersuchung der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Neutralisation ergab eine höhere Ionenausbeute bei einem kleineren  $v_{\perp}$ , so daß es sich nur um einen resonanten Ladungsaustausch handeln kann. Die Ergebnisse können mit dem gleichen Ansatz wie bei der  $\text{Li}^+$ -Streuung an der CO-bedeckten Oberfläche beschrieben werden. Hier bestätigt sich folglich, bei anderen Stoßpartnern und anderem experimentellen Vorgehen, die Abhängigkeit des resonanten Ladungsaustauschs vom kleinsten Abstand beim Stoß.

Der Ladungsaustausch erfolgt zwischen dem 6s-Niveau des Cs-Adatoms und dem 3s-Niveau des Ne-Atoms. Die abnehmende Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit mit zunehmender Cs-Bedeckung zeigt die stärkere Besetzung des 6s-Niveaus bei größeren Cs-Bedeckungen. Eine Extrapolation der Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit zu  $\Theta_{\text{Cs}} = 0$  deutet auf eine spürbare Besetzung des 6s-Niveaus, auch bei kleinsten Bedeckungen, hin. Die Cs-Adsorption in rein ionischer Form erscheint daher selbst bei kleinsten Bedeckungen unwahrscheinlich.

Unter Ausnutzung des Schattenkegelkonzepts konnten auch für Cs auf Ni(100) der Adsorptionsplatz und die Bindungslänge bei einer Bedeckung von  $\Theta_{\text{Cs}} = 0.15$  ML bestimmt werden. Wegen der schwierigen Intensitätsverhältnisse wurde ein konstanter, kleiner Einfallswinkel gewählt und die Lage des Schattenkegels mit Hilfe der Intensitätsverteilung über einen Stoßparameterbereich abgetastet. Die Auswertung ergab zwei mögliche Adsorptionsplätze, von denen der Muldenplatz, wegen einer zu kleinen Bindungslänge zu den seitlichen Nachbarn, ausgeschlossen werden konnte. Es muß daher für Cs/Ni(100) bei  $\Theta = 0.15$  ML von einer on-top-Position mit einer Bindungslänge von  $3.6 \text{ \AA}$  ausgegangen werden. Diese Bindungslänge ist in guter Übereinstimmung mit der Summe der kovalenten Radien für Ni und

Cs.

Die komplexen Prozesse beim Ladungsaustausch von gestreuten Ionen an einer alkalibedeckten Oberfläche zeigen sich auch bei der Koadsorption von CO/Cs/Ni(100). Das Ziel der Untersuchung war es, die Orientierung des CO-Moleküls auf der Cs-bedeckten Ni-Oberfläche zu überprüfen. Ein eindeutiges und bedeckungsabhängiges C-Signal, das als Hinweis auf eine CO-Adsorption mit der Molekülachse parallel zur Oberfläche dient, wurde bei einer Bedeckung von  $\Theta_{Cs} = 0.5$  ML beobachtet. Bei der kleineren Bedeckung  $\Theta_{Cs} = 0.25$  ML ist die Zahl der Cs-Adatome möglicherweise zu klein, als daß eine ausreichende Anzahl von CO-Molekülen liegend adsorbiert und zur C-Intensität beiträgt. Eine sehr große Bedeckung ( $\Theta_{Cs} = 1$  ML) andererseits erlaubt, vermutlich aus Platzgründen, keine liegende Adsorption des CO.

In der Arbeit wird auch gezeigt, daß Strukturbestimmungen für Adsorptionssysteme mit deutlicher Absenkung der Austrittsarbeit nur möglich sind unter gleichzeitiger genauer Untersuchung der Neutralisationsprozesse. Experimente mit weniger Neutralisationseinfluß, d.h. mit Alkaliionen und insbesondere der Nachweis von Neutralteilchen, bringen, wie hier gezeigt, wenig Vorteil, da die Empfindlichkeit auf die oberste Atomlage nicht mehr gegeben ist und die Signale von leichten Adsorbaten im Untergrund der Vielfachstreuung nur schwer nachzuweisen sind.

## 8 Literatur

- [1] D.P.Smith, J.Appl.Phys. **38** (1967) 340 und Surf.Sci. **25** (1971) 171
- [2] E.Taglauer, W. Heiland, Appl. Phys. **9** (1976) 261
- [3] E.Taglauer, Appl. Phys. **38** (1985) 161
- [4] E.Taglauer, Ion Scattering Spectroscopy, eds. A.W.Czanderna, D.M.Hercules, Plenum Press, New York (1991)
- [5] G.Engelmann, Dissertation, TU München (1986) und IPP Report **9/62** (1987)
- [6] L.D.Landau, E.M.Lifschitz, Theoretische Physik, Bd. 1 Mechanik, Akademie-Verlag, Berlin, 1970
- [7] O.B.Firsov, Zh. Experm. Teor. Fys. **33** (1951) 696 und Sov.Phys.JETP **6** (1958) 534
- [8] M.Beckschulte, Diplomarbeit, TU München (1988) und IPP Report **9/68** (1988)
- [9] Th.Fauster, M.H.Metzner, Surf.Sci. **166** (1986) 29
- [10] Th.Fauster, Vac. **38** (1988) 129
- [11] eine große Zahl weiterer Referenzen findet sich in [10]
- [12] G.Molière, Z.Naturf. **2A** (1947) 133
- [13] W.Heiland, E.Taglauer, M.T.Robinson, Nucl.Instr.Meth. **132** (1976) 655
- [14] D.P.Jackson, W.Heiland, E.Taglauer, Phys.Rev. **B24** (1981) 4198
- [15] H.H.Brongersma, T.M.Buck, Surf.Sci. **53** (1975) 649
- [16] J.F.Ziegler, J.P.Biersack, U.Littmark, ORNL Report Nr. CONF-820131 (unveröffentlicht) und J.P.Biersack, J.F.Ziegler, Springer Series in Electrophysics, Bd.10, Springer-Verlag, Berlin (1982) p.122
- [17] W.Hetterich, Diplomarbeit, Universität Osnabrück (1987)
- [18] C.A.Moyer, K.Orvek, Surf.Sci. **114** (1982) 295

- [19] Inelastic Ion-Surface Collisions, eds. N.H.Tolk, J.C.Tully, W.Heiland, C.W.White, Academic Press, New York (1977)
- [20] T.W.Rusch, R.L.Erickson in [19]
- [21] J.C.Tully, N.H.Tolk in [19]
- [22] A.Zartner, Dissertation, TU München (1979) und IPP Report **9/31** (1979)
- [23] A.Zartner, E.Taglauer, W.Heiland, Phys.Rev.Lett. **34** (1975) 297
- [24] D.P.Woodruff, Nucl.Instr.Meth. **194** (1982) 639
- [25] M.Aono, R.Souda, Nucl.Instr.Meth.Phys.Res. **B27** (1987) 55
- [26] W.Eckstein in Inelastic Particle-Surface Collisions, eds. E.Taglauer, W.Heiland, Springer-Verlag, Berlin (1980) 157
- [27] H.D.Hagstrum, Phys.Rev. **96** (1954) 336
- [28] H.D.Hagstrum in [19]
- [29] H.D.Hagstrum, Phys.Rev. **96** (1954) 325
- [30] P.Bertrand, F.Delannay, C.Bulens, J.M.Streydio, Surf.Sci. **68** (1977) 108
- [31] H.H.Brongersma, T.M.Buck, Nucl.Instr.Meth. **149** (1978) 569
- [32] R.J.MacDonald, D.J.O'Connor, Surf.Sci. **124** (1983) 423
- [33] S.B.Luitjens, A.J.Algra, E.P.Th.M.Suurmeijer, A.L.Boers, Surf.Sci. **99** (1980) 631
- [34] W.Englert, Dissertation, TU München (1983)
- [35] W.Englert, Diplomarbeit, TU München (1978)
- [36] R.J.MacDonald, D.J.O'Connor, Nucl.Instr.Meth.Phys.Res. **B2** (1984) 418
- [37] L.M.Kishinevsky, E.S.Parilis, V.K.Verleger, Rad.Eff. **29** (1976) 215
- [38] G.Engelmann, E.Taglauer, D.P.Jackson, Nucl.Instr.Meth.Phys.Res. **B13** (1986) 240
- [39] C.S.Chang, T.L.Porter, I.S.T.Tsong, Vac. **39** (1989) 1195

- [40] D.J.Godfrey, D.P.Woodruff, Surf.Sci. **105** (1981) 438
- [41] D.J.Godfrey, D.P.Woodruff, Surf.Sci. **105** (1981) 459
- [42] H.Eschenbacher, Dissertation, Universität Würzburg (1984)
- [43] J.-M.Beuken, E.Pierson, P.Betrand, Surf.Sci. **223** (1989) 201
- [44] G.Verbist, J.T.Devreese, H.H.Brongersma, Surf.Sci. **233** (1990) 323
- [45] R.Souda, M.Aono, C.Oshima, S.Otani, Y.Ishizawa, Nucl.Instr.Meth.B **15** (1986) 138
- [46] U.von Gemmingen, R.Sizmann, Surf.Sci. **114** (1982) 445
- [47] I.N.Bronstein, K.A.Semendjajew, Taschenbuch der Mathematik, Verlag Harri Deutsch, Thun (1980)
- [48] R.Brako, D.M.Newns, Rep.Prog.Phys. **52** (1989) 655
- [49] J.Los, J.J.C.Geerlings, Phys.Rep. **190** No.3 (1990) 133
- [50] R.W.Gurney, Phys. Rev. **47** (1935) 479
- [51] J.W.Gadzuk, Surf.Sci. **6** (1967) 133;159
- [52] A.J.Algra, E.van Loenen, E.P.Th.M.Suurmeijer, A.L.Boers, Rad.Eff. **60** (1982) 173
- [53] E.G.Overbosch, B.Rasser, A.D.Tenner, J.Los, Surf.Sci. **92** (1980) 310
- [54] Y.Muda, T.Hanawa, Surf.Sci. **97** (1980) 283
- [55] R.Brako, D.M.Newns, Surf.Sci. **108** (1981) 253
- [56] R.Brako, D.M.Newns, Vac. **32** (1982) 39
- [57] H.Kasai, A.Okiji, Surf.Sci. **183** (1987) 147
- [58] H.Nakanishi, H.Kasai, A.Okiji, Surf.Sci. **197** (1988) 515
- [59] K.W.Sulston, A.T.Amos, S.G.Davison, Surf.Sci. **224** (1989) 543
- [60] B.L.Burrows, K.W.Sulston, A.T.Amos, S.G.Davison, Surf.Sci. **253** (1991) 365
- [61] J.J.C.Geerlings, L.F.Tz.Kwakman, J.Los, Surf.Sci. **184** (1987) 305

- [62] G.A.Kimmel, D.M.Goodstein, B.H.Cooper, J.Vac.Sci.Technol. **A7** (1989) 2186
- [63] M.L.Yu, N.D.Lang, Phys.Rev.Lett. **50** (1983) 127
- [64] U.van Slooten, T.C.M. Horn, A.W.Kleyn, Vac. **41** (1990) 366
- [65] U.van Slooten, T.C.M.Horn, A.W.Kleyn, Surf.Sci. **243** (1991) 12
- [66] H.Schall, W.Huber, H.Hoermann, W.Maus-Friedrichs, V.Kempter, Surf.Sci. **210** (1989) 163
- [67] H.Brenten, H.Müller, K.H.Knorr, D.Kruse, H.Schall, V.Kempter, Surf.Sci. **243** (1991) 309
- [68] S.B.Luitjens, A.J.Algra, E.P.Th.M.Suurmeijer, A.L.Boers, Surf.Sci. **99** (1980) 652
- [69] R.Souda, M.Aono, C.Oshima, S.Otani, Y.Ishizawa, Surf.Sci. **150** (1985) L59
- [70] R.Souda, M.Aono, Nucl.Instr.Meth.B **15** (1986) 114
- [71] M.Shi, O.Grizzi, J.W.Rabalais, Surf.Sci. **235** (1990) 67
- [72] U.Fano, W.Lichten, Phys.Rev.Lett. **14** (1965) 627
- [73] M.Barat, W.Lichten, Phys.Rev. **A6** (1972) 211
- [74] M.Tsukada, S.Tsuneyuki, N.Shima, Surf.Sci. **164** (1985) L811
- [75] S.Tsuneyuki, M.Tsukada, Phys.Rev.B **34** (1986) 5758
- [76] A.G.J.de Wit, R.P.N.Bronckers, J.M.Fluit, Surf.Sci. **82** (1979) 177
- [77] O.S.Oen, Surf.Sci. **131** (1983) L407
- [78] M.Aono, C.Oshima, S.Zaima, S.Otani, Y.Ishizawa, Jpn.J.Appl.Phys. **20** (1981) L829
- [79] H.Niehus, G.Comsa, Nucl.Instr.Meth.Phys.Res. **B15** (1986) 122
- [80] H.Dürr, Dissertation, Universität Bayreuth (1990) und IPP Report **9/80** (1990)
- [81] M.Aono, Nucl.Instr.Meth.B **2** (1984) 374
- [82] W.Hetterich, H.Derks, W.Heiland, Appl.Phys.Lett. **52** (1988) 371

- [83] H.Dürr, Th.Fauster, R.Schneider, Surf.Sci. **244** (1991) 237
- [84] W.Hetterich, Dissertation, Universität Osnabrück (1991)
- [85] Th.Fauster, H.Dürr, D.Hartwig, Surf.Sci. **178** (1986) 657
- [86] M.T.Robinson, I.A.Torrens, Phys.Rev.B **9** (1974) 5008
- [87] O.S.Oen, M.T.Robinson, Nucl.Instr.Meth. **132** (1976) 647
- [88] D.P.Jackson, W.Heiland, E.Taglauer, Phys.Rev.B **24** (1981) 4198
- [89] D.P.Jackson, private Mitteilung
- [90] R.S.Daley, J.H.Huang, R.S.Williams, Surf.Sci. **215** (1989) 281
- [91] Programmentwicklung durch R.Drube, A.Liegl, J.Schulz
- [92] N.W.Ashcroft, N.D.Mermin, Solid State Physics, Holt-Saunders, Tokyo (1981)
- [93] D.P.Woodruff, T.A.Delchar, Modern Techniques of Surface Science, Cambridge University Press, Cambridge (1986)
- [94] J.Hölzl, F.K.Schulte in: Solid Surface Physics, eds. G.Höhler, E.A.Niekisch, Springer Tracts in Modern Physics Vol.85, Springer Verlag, Berlin (1979)
- [95] H.B.Michaelson, J.Appl.Phys. **48** (1977) 4729
- [96] E.Taglauer, W.Melchior, F.Schuster, W.Heiland, J.Phys.E **8** (1975) 768
- [97] D.Mehl, Diplomarbeit, TU München (1988)
- [98] M.Grundner, W.Heiland, E.Taglauer, IPP Report **9/8** (1973)
- [99] B.Ritty, F.Wachtel, R.Manquenouille, F.Ott, J.B.Donnet, J.Phys.E: Sci.Instr. **15** (1982) 310
- [100] M.Höfer, S.Hillig, H.-W.Wassmuth, Vac. **41** (1990) 102
- [101] N.Memmel, E.Bertel, private Mitteilung
- [102] D.Mehl, private Mitteilung
- [103] Plotprogramm geschrieben und erweitert von R.Drube, N.Memmel und C.Linsmeier



- [104] G.Blyholder, J.Phys.Chem. **68** (1964) 2772
- [105] G.Blyholder, J.Phys.Chem. **79** (1975) 756
- [106] N.Memmel, Diplomarbeit, Universität Würzburg (1986)
- [107] N.Memmel, Dissertation, Universität Bayreuth (1990)
- [108] J.C.Tracy, J.Chem.Phys. **56** (1972) 2736
- [109] S.Andersson, J.B.Pendry, Surf.Sci. **71** (1978) 75
- [110] M.Passler, A.Ignatiev, F.Jona, D.W.Jepsen, P.M.Marcus, Phys.Rev.Lett. **43** (1979) 360
- [111] S.Andersson, J.B.Pendry, Phys.Rev.Lett. **43** (1979) 363
- [112] K.Heinz, E.Lang, K.Müller, Surf.Sci. **87** (1979) 595
- [113] K.Akimoto, Y.Sakisaka, N.Nishijima, M.Onchi, Surf.Sci. **88** (1979) 109
- [114] C.L.Allyn, T.Gustafsson, E.W.Plummer, Sol.St.Comm. **28** (1978) 85
- [115] R.A.Gibbs, S.P.Holland, K.E.Foley, B.J.Garrison, N.Winograd, J.Chem.Phys. **76** (1982) 684
- [116] B.E.Koel, D.E.Peebles, J.M.White, Surf.Sci. **125** (1983) 709
- [117] P.Uvdal, P.-A.Karlsson, C.Nyberg, S.Andersson, N.V.Richardson, Surf.Sci. **202** (1988) 167
- [118] M.Beckschulte, D.Mehl, E.Taglauer, Vac. **41** (1990) 67
- [119] M.D'Evelyn, H.-P.Steinrück, R.J.Madix, Surf.Sci. **180** (1987) 47
- [120] D.E.Ellis, E.J.Baerends, H.Adachi, F.W.Averill, Surf.Sci. **64** (1977) 649
- [121] A.Rosèn, E.J.Baerends, D.E.Ellis, Surf.Sci. **82** (1979) 139
- [122] R.Maruca, T.Kusuma, V.Hicks, A.Companion, Surf.Sci. **236** (1990) 210
- [123] D.Drakova, G.Doyen, Surf.Sci. **226** (1990) 263
- [124] J.C.Campuzanu, R.G.Greenler, Surf.Sci. **83** (1979) 301

- [125] L.Surnev, Z.Xu, J.T.Yates, jun., Surf.Sci. **201** (1988) 1 und 14
- [126] W.Englert, W.Heiland, E.Taglauer, Surf.Sci. **83** (1979) 243
- [127] H.P.Bonzel, Surf.Sci.Rep. **8** (1987) 43
- [128] M.J.Ashwin, D.P.Woodruff, Vac. **38** (1988) 291
- [129] M.J.Ashwin, D.P.Woodruff, Surf.Sci. **244** (1991) 247
- [130] H.P.Bonzel, A.M.Bradshaw, G.Ertl, Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption, Elsevier, Amsterdam (1989)
- [131] C.A.Papageorgopoulos, J.M. Chen, Surf.Sci. **52** (1975) 40
- [132] J.Hölzl, L.Fritsche, Surf.Sci. **247** (1991) 226
- [133] G.E.Read, Surf.Sci. **203** (1988) 203
- [134] M.P.Kiskinova, Surf.Sci. **111** (1981) 584
- [135] H.S.Luftman, Y.-M.Sun, J.M.White, Appl.Surf.Sci. **19** (1984) 59
- [136] S.Chandavarkar, R.D.Riehl, A.Faké, J.Jupille, Surf.Sci. **211/212** (1989) 432
- [137] K.Müller, G.Besold, K.Heinz in [130]
- [138] R.J.Behm in [130]
- [139] S.Andersson, J.B.Pendry, Sol. St. Comm. **16** (1975) 563
- [140] J.E.Demuth, D.W.Jepson, P.M.Marcus, J.Phys.C: Sol.St.Phys. **8** (1975) L25
- [141] N.V.Smith, H.H.Farrell, M.M.Traum, D.P.Woodruff, D.Norman, M.S.Woolfson, B.W.Holland, Phys.Rev. B **21** (1980) 3119
- [142] C.von Eggeling, G.Schmidt, G.Besold, L.Hammer, K.Heinz, K.Müller, Surf.Sci. **221** (1989) 11
- [143] W.Eckstein, H.Verbeek, R.S.Bhattacharya, Surf.Sci. **99** (1980) 356
- [144] J.Neumann, Diplomarbeit, Universität Osnabrück (1986)
- [145] S.H.Overbury, B.M.Dekoven, P.C.Stair, Nucl.Instr.Meth.Phys.Res. **B2** (1984) 384

- [146] W.Heiland, private Mitteilung
- [147] M.Woratschek, W.Sesselmann, J.Küppers, G.Ertl, H.Haberland, Phys.Rev.Lett. **55** (1985) 1231
- [148] J.Lee, C.Hanrahan, J.Arias, R.M.Martin, H.Metiu, Surf.Sci. **161** (1985) L543
- [149] S.Bashkin, J.O.Stoner, Jr., Atomic Energy Levels and Grotrian Diagrams I, North-Holland, Amsterdam (1975)
- [150] J.W.Rabalais, J.A.Schultz, R.Kumer, P.T.Murray, J.Chem.Phys. **78** (1983) 5250
- [151] M.Shi, O.Grizzi, J.W.Rabalais, Surf.Sci. **235** (1990) 67
- [152] D.M.Riffe, G.K.Wertheim, P.H.Citrin, Phys.Rev.Lett. **64** (1990) 571
- [153] H.Ishida, Surf.Sci. **242** (1991) 341
- [154] M.Kerkar, D.Fisher, D.P.Woodruff, R.G.Jones, R.Diehl, C.F.McConville, B.Cowie, ECOSS 12, Stockholm (1991)
- [155] A.Schmalz, S.Aminpirooz, L.Becker, J.Haase, D.R.Batchelor, D.L.Adams, E.B.Bøgh, ECOSS 12, Stockholm (1991)
- [156] G.M.Lamble, R.S.Brooks, D.A.King, Phys.Rev.Lett. **61** (1988) 1112
- [157] C.T.Campbell, D.W.Goodman, Surf.Sci. **123** (1982) 413
- [158] D.J.Dwyer in [130]
- [159] H.S.Luftman, Y.-M.Sun, J.M.White, Surf.Sci. **141** (1984) 82
- [160] K.J.Uram, L.Ng, M.Folman, J.T.Yates, jun., J.Chem.Phys. **84** (1986) 2891
- [161] D.Heskett, Surf.Sci. **199** (1988) 67
- [162] E.Wimmer, C.L.Fu, A.J.Freeman, Phys.Rev.Lett. **55** (1985) 2618
- [163] J.M.MacLaren, D.D.Vvedensky, J.B.Pendry, R.W.Joyner, J.Chem.Faraday Trans. 1 **83** (1987) 1945
- [164] J.Lee, J.Arias, C.P.Hanrahan, R.M.Martin, H.Metiu, Phys.Rev.Lett. **51** (1983) 1991

- [165] K.Sinniah, W.D.Sands, J.Hrbek, J.T.Yates, jun., K.C.Janda, Surf.Sci. **243** (1991) L67
- [166] R.A.dePaola, J.Hrbek, F.M.Hoffmann, J.Chem.Phys. **82** (1985) 2484
- [167] F.P.Netzer, D.L.Doering, T.E.Madey, Surf.Sci. **143** (1984) L363
- [168] T.E.Madey, C.Benndorf, Surf.Sci. **164** (1985) 602
- [169] W.Wurth, J.J.Weimer, E.Hudeczek, E.Umbach, Surf.Sci. **173** (1986) L619
- [170] W.Wurth, C.Schneider, E.Umbach, D.Menzel, Phys.Rev. **B34** (1986) 1336

## 9 Danksagung

Herrn Prof. Dr. K. Pinkau danke ich für die akademische Betreuung der Arbeit und Herrn Prof. Dr. V. Dose für die Aufnahme in die Abteilung und seine Unterstützung, das System CO/Cs/Ni(100) mit der Ionenstreuung zu untersuchen.

Es ist mir eine Freude mich bei Herrn Dr. E. Taglauer für die Betreuung während der letzten Jahre zu bedanken. Seine Anregungen, seine hilfreiche Kritik und seine freundliche, tolerante Art erzeugen ein Klima, in dem selbständiges wissenschaftliches Arbeiten mit großen Freiräumen möglich und Lachen erwünscht ist.

Herrn Franz Schuster und Herrn Klaus Gehringer danke ich für ihre geduldige, ideenreiche und stets hilfsbereite Unterstützung bei allen technischen Problemen.

Frau Dr. Roswitha Margraf, Frau Anita Liegl und den Herren Jürgen Schulz, Dieter Voges und Christian Linsmeier möchte ich für die gute Laboratmosphäre und ihre Diskussionsbereitschaft danken. Anita, Roswitha und Christian haben mir außerdem geholfen, die kleinen Fehler zu finden, die bei der Erstellung eines Manuskripts unausweichlich sind. Bei Christian habe ich darüberhinaus bei etlichen Rechnerproblemen Unterstützung gefunden.

Die lesbare Form des Manuskripts verdanke ich in erster Linie meiner Mutter. Ihr Engagement, aber auch das meines Vaters, bedeuteten eine wirkliche Entlastung. Beide boten mir den sicheren Rückhalt, der freies Arbeiten erst ermöglicht.

Ich möchte auch meinem Bruder danken, der mich in den vergangenen Jahren in vielen Kleinigkeiten unterstützt hat und schließlich auch das kritische Auge eines Germanisten über das Manuskript wandern ließ. Frau Monika Steinberger danke ich für den Einsatz ihrer flinken Finger und ihre Geduld und Fürsorge beim Abschluß dieser Arbeit.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Bereichs Oberflächenphysik für die kollegiale Zusammenarbeit bedanken.