MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK

GARCHING BEI MÜNCHEN

Geometrische Struktur und Dynamik der reinen und sauerstoffbedeckten Cu(110) Oberfläche

Geometric Structure and Dynamics of the Clean and Oxygen Covered Cu(110) Surface

Hermann Dürr

IPP 9/80 August 1990

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.

IPP 9/80

Hermann Dürr

Geometric Structure and Dynamics of the Clean and Oxygen Covered Cu(110) Surface ¶

August 1990

Abstract:

In this work the surface geometry and dynamics of the clean Cu(110) surface and the Cu(110)-(2x1)-O structure were studied with low- energy ion scattering. From the shadowing behavior of surface atoms during ion bombardment it was possible to deduce the short range order of surface atoms. By comparing the measured spectra with Monte-Carlo simulations the mean square displacements of surface atoms could be determined.

On the clean Cu(110) surface a reduction of the distance between the first two layers was found compared to the bulk value. This makes the surface instable which could be shown by the observation of anharmonic atom vibrations at temperatures above 550 K. In this temperature region adatoms on top of the surface could be detected. Both effects indicate a roughening transition above 1000 K.

The observed adatoms are important for the growth of the (2x1)O structure. As could be shown the growth of this structure proceeds via copper-oxygen rows on top of the clean surface. The geometry of the (2x1) structure is of the missing row type with additional reconstructions of subsurface layers. The oxygen adsorbs in long bridge sites slightly below the first layer. The oxygen induced (2x1) reconstruction stabilizes the surface resulting in harmonic atom vibrations for all measured temperatures.

¶ This report is identical to a thesis of the same title which was submitted to the Universität Bayreuth in May 1990.

IPP 9/80

Hermann Dürr

Geometrische Struktur
und Dynamik der reinen
und sauerstoffbedeckten
Cu(110) Oberfläche ¶

August 1990

Zusammenfassung:

In dieser Arbeit wurden Oberflächengeometrie und Dynamik der reinen Cu(110) Oberfläche sowie der Cu(110)-(2x1)-O Struktur mit niederenergetischer Ionenstreuung untersucht. Aus dem Abschattungsverhalten der Oberflächenatome bei Ionenbeschuß konnte die kurzreichweitige Ordnung der Oberflächenatome ermittelt werden. Durch Vergleich der gemessenen Spektren mit Monte-Carlo-Simulationen ließen sich die mittleren quadratischen Auslenkungen der Oberflächenatome bestimmen.

Die Messungen auf der reinen Cu(110) Oberfläche zeigten eine Verringerung des Abstandes der ersten beiden Atomlagen gegenüber den Werten im Volumen. Dadurch wird die Oberfläche instabil. Dies zeigte sich durch das Auftreten von anharmonischen Atomschwingungen bei Temperaturen oberhalb 550 K. In diesem Temperaturbereich sind Adatome auf der Oberfläche nachweisbar. Beide Ergebnisse deuten auf einen Rauhigkeitsübergang oberhalb 1000 K hin.

Die beobachteten Adatome sind für die Ausbildung der (2x1)O Struktur von Bedeutung. Es wurde gezeigt, daß sich diese Struktur über das Wachstum von Kupfer - Sauerstoffketten auf der reinen Cu(110) Oberfläche ausbildet. Die Geometrie der (2x1) Struktur ist vom 'missing row' Typ mit zusätzlicher Rekonstruktion tieferer Atomlagen. Der Sauerstoff adsorbiert in den langen Brückenpositionen knapp unterhalb der ersten Lage. Die sauerstoffinduzierte (2x1) Rekonstruktion stabilisiert die Oberfläche, so daß die Oberflächenatome nun im ganzen gemessenen Temperaturbereich harmonisch schwingen.

¶ Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im Mai 1990 bei der Universität Bayreuth eingereicht wurde.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

2. Grundlagen 3
- 2.1 Niederenergetische Ionenstreuung 3
- 2.2 Oberflächenstrukturbestimmung mit ICISS 4
- 2.3 Thermische Atomschwingungen 7

3. Experiment 8
- 3.1 Die Apparatur 8
- 3.2 Probenpositionierung und Präparation 10
- 3.3 Messung und Auswertung der ICISS Spektren 13

4. Geometrische Struktur von Oberflächen 16
- 4.1 Die reine Cu(110) Oberfläche 16
- 4.2 Substrat-Rekonstruktion der Cu(110)-(2x1)-O Struktur 20
- 4.3 Position des Sauerstoffs 29
- 4.4 Wachstum der (2x1) Sauerstoffstruktur 33

5. Dynamik von Oberflächen 38
- 5.1 Monte-Carlo-Rechnungen 38
- 5.2 Schwingungsverhalten der reinen Cu(110) Oberfläche 41
- 5.3 Rauhigkeitsübergang auf Cu(110) 47
- 5.4 Schwingungsverhalten der sauerstoffbedeckten Oberfläche 54

6. Zusammenfassung 59

7. Anhang 61
- Anhang A: ICISS Spektren im $[3\bar{3}2]$ umd $[1\bar{1}1]$ Azimuth 61
- Anhang B: Vergleich der temperaturabhängigen Messungen auf Cu(110), Cu(100) und Cu(111) 63

Literaturverzeichnis 65

1.Einleitung

Das Interesse an Festkörperoberflächen ist in den letzten Jahrzehnten rasant angestiegen. Die zunehmende Miniaturisierung mikroelektronischer Bauteile, die Bedeutung von Oberflächen in optischen und magnetischen Speichermaterialien, Beschichtungsverfahren für Korrosionsschutz und Oberflächenvergütung und der Einsatz als Katalysatoren in vielen großtechnisch relevanten chemischen Reaktionen sind einige Beispiele. Für das Verständnis und die Weiterentwicklung dieser Prozesse ist es notwendig, die beobachteten makroskopischen Phänomene, wie z.B. elektrische Leitfähigkeit, Magnetisierung, Reaktivität und Passivierung der Oberfläche auf einer mikroskopischen Basis zu erklären. Dies kann durch das Studium von geordneten, wohldefinierten Einkristalloberflächen geschehen, die gezielt modifiziert werden. Dabei gilt es Fragen nach der geometrischen und elektronischen Struktur, sowie der Dynamik der Oberfläche zu beantworten. Eine solche Aufteilung ist natürlich willkürlich und die Antworten der verschiedenen Teilbereiche bedingen einander gegenseitig. Durch die geometrische Anordung der Atome auf einer Oberfläche sind Ladungsverteilung und damit chemische Bindungen zwischen den Atomen festgelegt. Daraus ergibt sich das Schwingungsverhalten der Atome. Umgekehrt beeinflußt die chemische Bindung der Atome natürlich Geometrie und Schwingungsverhalten. Leider sind Ladungsverteilung und Bindungsstärke dem Experiment nur sehr indirekt zugänglich. Eine Änderung dieser Parameter z.B. durch Adsorption von Fremdatomen führt meist jedoch auch zu Änderungen im Schwingungsverhalten und in der geometrischen Anordnung der Oberflächenatome.

Ziel dieser Arbeit war es, diese beiden letzten Eigenschaften, nämlich Geometrie und Dynamik, sowohl auf der reinen als auch auf der durch Sauerstoffadsorption modifizierten Cu(110) Oberfläche zu untersuchen. Die (110) Oberfläche von Kupfer ist eine relativ instabile Fläche. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, äußert sich die Instabilität der reinen Oberfläche im dynamischen Verhalten. Bei Temperaturen über 500 K treten stark anharmonische Schwingungen auf und es bilden sich Adatome auf der Oberfläche. Dies und die Ergebnisse anderer Gruppen deutet auf einen Rauhigkeitsübergang oberhalb 1000 K hin. Durch Adsorption von Sauerstoff (*Bronkers und de Wit (1981)*), Wasserstoff (*Rieder und Stocker (1986)*), Stickstoff (*Heskett et al. (1988)*) und Alkaliatomen (*Copel et al. (1985)*) ändert sich die Oberflächenstruktur und es ergeben sich energetisch günstigere Konfigurationen. Insbesondere unter Sauerstoffadsorption bildet sich eine extrem stabile (2x1) Phase.

Die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Methode war die niederenergetische Ionenstreuung. Dies ist eine extrem oberflächenempfindliche Methode, mit der die chemische Zusammensetzung und die geometrische Ordnung der obersten zwei bis drei Atomlagen bestimmt werden kann. Durch Vergleich der Messungen mit Monte-Carlo-Simulationsrechnungen können zusätzlich die mittleren quadratischen Auslenkungen der Oberflächenatome bestimmt werden. In den ersten beiden Kapiteln werden kurz die Grundlagen der Meßmethode und die experimentellen Anforderungen erläutert. Geometrische Struktur und Dynamik der reinen Cu(110) Oberfläche sowie deren Modifikation bei Sauerstoffadsorption werden in den Kapiteln 4 und 5 vorgestellt und diskutiert.

2. Grundlagen

2.1 Niederenergetische Ionenstreuung

Die Streuung niederenergetischer Edelgasionen an Oberflächen im Energiebereich zwischen etwa 100 eV und 10 keV kann als Folge elastischer Stöße der Ionen mit einem oder mehreren Oberflächenatomen beschrieben werden (*Smith (1971), Taglauer und Heiland (1976)*). Die Stoßdauer ist klein verglichen mit der Periodendauer von Gitterschwingungen. Das bedeutet, daß Wechselwirkungen mit Nachbaratomen während des Stoßes vernachlässigt werden können. Detektiert man elastisch rückgestreute Teilchen bei einem Streuwinkel nahe 180°, so müssen die Projektile ein Oberflächenatom nahezu zentral getroffen haben. Da die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachstöße mit Oberflächenatomen mit zunehmendem Streuwinkel kleiner wird (*Mashkova und Molchanov (1968)*), vereinfacht sich die Interpretation der Rüchstreuspektren dementsprechend. Die Energie E_1 der unter einem Streuwinkel ϑ rückgestreuten Teilchen, läßt sich nach Abb. 1 berechnen zu

$$\frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{\cos\vartheta + (m_2^2 / m_1^2 - \sin^2\vartheta)^{1/2}}{1 + m_2 / m_1} \right)^2 \qquad (2.1)$$

Die Masse des Projektils m_1, der Streuwinkel ϑ und die Primärenergie E_0 der Ionen sind im Experiment vorgegeben. Damit kann nun aus der Energie der gestreuten Ionen direkt auf die Masse m_2 der Oberflächenatome geschlossen werden. Ein Beispiel für diese sogenannten Ionenstreuspektroskopie (ISS) ist in Abb. 2 gezeigt. Die Cu(110) Probe war mit einer halben Monolage Sauerstoff bedeckt. Eine Monolage ist definiert als die Zahl der Kupferatome in der obersten Lage auf der reinen Oberfläche. Das dargestellte Spektrum der gestreuten Ionen zeigt dementspechend zwei Peaks an den nach (2.1) erwarteten Energiepositionen für Sauerstoff und Kupfer. Aus dem Peakverhältnis in Abb. 2 läßt sich die Zahl der

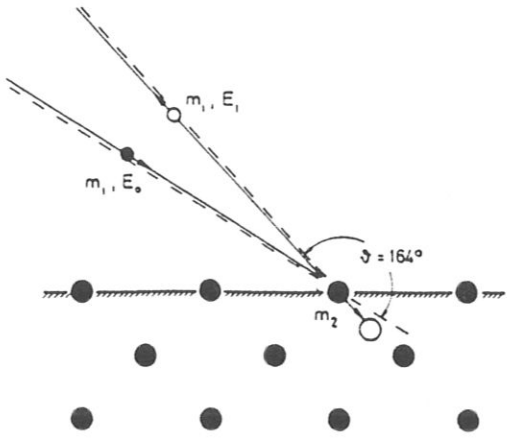


Abb. 1 Ein Ion mit Masse m_1 und Energie E_0 wird an einem Oberflächenatom der Masse m_2 mit einem Streuwinkel ϑ gestreut. Nach dem Stoß besitzt es die Energie E_1.

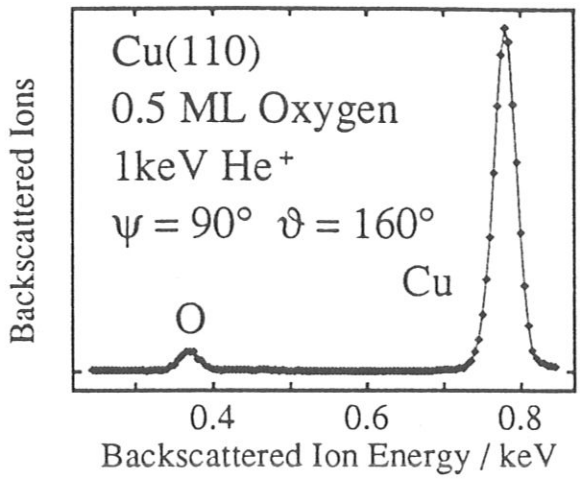


Abb. 2 ISS Spektrum der an einer sauerstoffbedeckten Kupferoberfläche unter einem Streuwinkel von 160° rückgestreuten Heliumionen. Der Einfallswinkel des Ionenstrahls ψ betrug relativ zur Probenoberfläche 90°.

Oberflächenatome nicht quantitativ bestimmen. Probleme verursacht vor allem die Neutralisation der Edelgasionen während des Stoßes. Durch Neutralteilchennachweis (*Buck et al. (1978)*) oder durch Verwendung von Alkaliionen, deren Neutralisationswahrscheinlichkeit kleiner ist als die der Edelgasionen, (*Taglauer et al. (1980)*) werden Neutralisationsprobleme weitgehend vermieden. Es können sich allerdings Oberflächenatome gegenseitig abschatten. Dadurch ist das Rückstreuvermögen abhängig von der gewählten experimentellen Geometrie. Es ist nun gerade dieser scheinbare Nachteil, der zur Strukturbestimmung ausgenutzt wird.

2.2 Oberflächenstrukturbestimmung mit ICISS

Infolge der abstoßenden Wechselwirkung zwischen Projektil und Target bildet sich hinter jedem Targetatom ein Gebiet aus, in das keine Projektile eindringen können. Die Begrenzung wird als Schattenkegel bezeichnet. Ein solcher Schattenkegel ist in Abb. 3 dargestellt. Eingezeichnet sind die Asymptoten der Projektiltrajektorien im Koordinatensystem, in dem das Target vor dem Stoß ruht. Zur Trajektorienberechnung wurde ein abgeschirmtes Coulombpotential verwendet

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \chi(R/a) \tag{2.2}$$

Als Abschirmfunktion $\chi(x)$ wurde die Molière Näherung zum Thomas-Fermi-Modell gewählt (*Molière* (1947))

$$\chi(x) = 0.35 \exp(-0.3\,x) + 0.55 \exp(-1.2\,x) + 0.1 \exp(-6.0\,x) \tag{2.3}$$

Für die sogenannte Abschirmlänge a ist der Ansatz von Firsov (*Firsov (1951)*) benutzt,

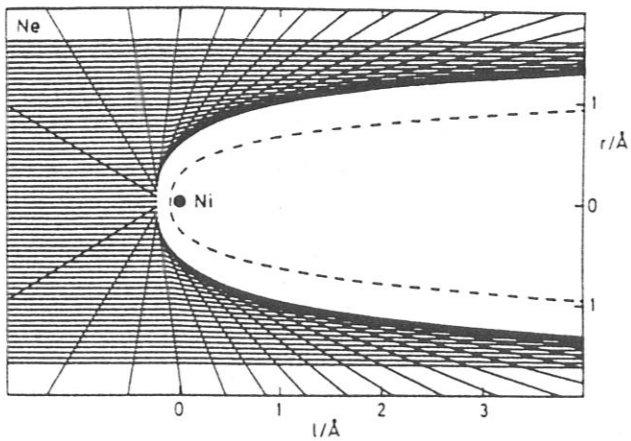
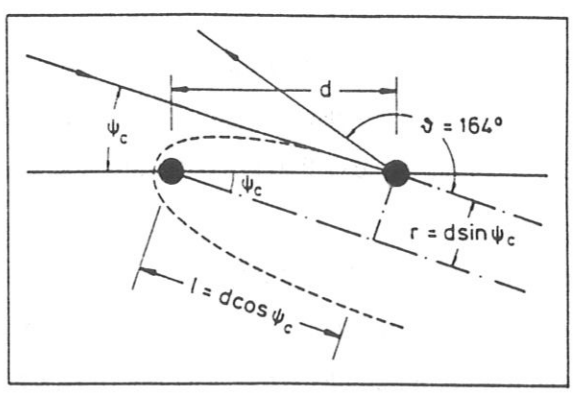


Abb. 3 Asymptoten der Projektiltrajektorien im Laborsystem für die Streuung von 1keV Neonionen an einem Nickeltargetatom. Die Darstellung ist rotationssymmetrisch bezüglich der Einfallsrichtung der Projektile. Die Trajektorienberechnung erfolgte nach (2.2) mit einer um $\xi = 0.7$ reduzierten Abschirmlänge (2.4). Gestrichelt ist der Schattenkegel für Neonionen mit 5keV Primärenergie gezeichnet.

modifiziert durch einen Fitparameter ξ.

$$a = \xi\, 0.4685\ \text{Å}\ (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{-2/3} \tag{2.4}$$

Bei ICISS (Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy) wird der Schattenkegel zur Strukturbestimmung ausgenutzt (*Aono et al. (1981)*). Abb. 4 zeigt schematisch einen Schnitt durch eine Oberfläche. Hinter jedem Oberflächenatom bildet sich ein Schattenkegel, dessen Rand in Abb. 4 gestrichelt eingezeichnet ist. Für sehr kleine Einfallswinkel ψ befindet sich jedes Atom im Schatten seines Nachbarn und kann nicht mehr zentral getroffen werden. Es werden keine rückgestreuten Ionen detektiert. Erst oberhalb eines kritischen Einfallswinkels ψ_c, wenn die Targetatome gerade aus dem Schatten ihrer Nachbarn treten, werden Ionen zurückgestreut.



Bei bekannter Form des Schattenkegels r(l) kann nun aus dem kritischen Winkel ψ_c der Abstand d der Oberflächenatome berechnet werden. Die Form des Schattenkegels r(l) ist durch das Wechselwirkungspotential zwischen Projektil und Target festgelegt. Umgekehrt kann mit ICISS für bekannte Atomabstände d der Schattenkegel bzw der Potentialparameter

Abb. 4 Schematische Darstellung der ICISS Methode. Das rechte Oberflächenatom befindet sich beim kritischen Winkel ψ_c gerade am Rand des Schattenkegels seines linken Nachbarn. Für kleinere Einfallswinkel kann das Atom nicht mehr zentral getroffen werden und die Rückstreuintensität sinkt auf Null. Bei bekannter Form des Schattenkegels r(l) kann aus ψ_c der Atomabstand d berechnet werden.

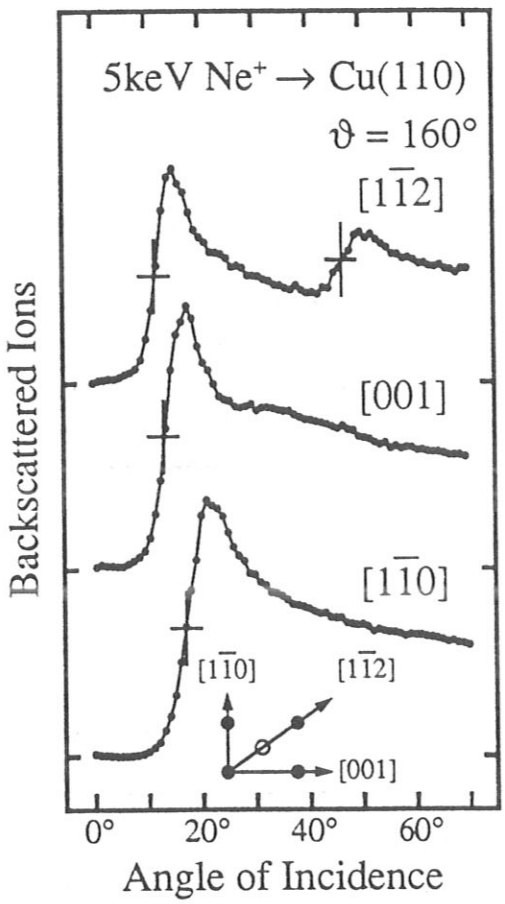


Abb. 5 ICISS Spektren für die Streuung von 5keV Neonionen unter einem Streuwinkel $\vartheta = 160°$ an einer Cu(110) Oberfläche entlang dreier Azimuthrichtungen. Gezeigt ist die Zahl der elastisch an Kupferatomen gestreuten Ionen als Funktion des Einfallswinkels. Die Oberflächengeomtrie ist schematisch dargestellt. Ausgefüllte bzw. offene Kreise kennzeichnen Atome der ersten bzw. zweiten Lage.

ξ bestimmt werden. Hierfür existieren gute Approximationsformeln in der Literatur (*Oen (1983), Fauster et al. (1988)*).

Abb. 5 zeigt typische experimentelle ICISS Spektren für drei Azimuthrichtungen auf einer Cu(110) Oberfläche. Das experimentelle Verfahren zur Aufnahme der Spektren wird in Kap. 3 genauer beschrieben. In allen drei Spektren erkennt man bei Einfallswinkeln zwischen 10° und 20° den Anstieg des Rückstreusignals am kritischen Winkel ψ_c und ein Maximum oberhalb ψ_c. Dieses wird durch eine Verdichtung der Projektiltrajektorien am Rand des Schattenkegels bewirkt (vgl. Abb. 3). Gewöhnlich wird ψ_c beim halben Anstieg der Flanke ausgelesen. Manche Autoren wählen aber auch 70% der Flanke (*Aono (1984)*) bzw 80% (*Hetterich et al. (1988)*). In dieser Arbeit wurde der kritische Winkel bei 50% der Flankenhöhe abgelesen. Die genaue Wahl ist letzten Endes auch nicht von Belang, solange die Bestimmung des Potentialparameters ξ konsistent erfolgt.

Das Spektrum in [1$\bar{1}$2] Richtung zeigt eine weitere Abschattung, nun aber auf ein Atom der zweiten Lage. Damit kann auf einfache Weise der Abstand zwischen erster und zweiter Lage bestimmt werden. Für einen Kristall mit Atomen in ihren idealen Gitterpositionen ist in [1$\bar{1}$2] Richtung der Abstand zwischen den Atomen der ersten und der zweiten Lage gleichgroß wie in [1$\bar{1}$0] Richtung der Abstand zwischen Atomen der ersten Lage. Das bedeutet, daß die Differenz zwischen den entsprechenden kritischen Winkeln 30° betragen sollte, dem Winkel zwischen Oberfläche und der Verbindungslinie der Atome in [1$\bar{1}$2] Richtung. Da die gemessene Differenz jedoch nur 29° beträgt, muß der Abstand der beiden Atomlagen um

etwa 4% des idealen Abstandes reduziert sein (vgl. Kap. 4).

2.3 Thermische Atomschwingungen

Für ruhende Oberflächentome ist der Anstieg bei ψ_c nur durch die experimentelle Auflösung, also im wesentlichen durch die Divergenz des Ionenstrahls (ca. 1°), bestimmt. Thermische Schwingungen der Atome bewirken eine Verbreiterung dieser Flanke und eine Verschiebung zu kleineren Einfallswinkeln. Das Schwingungsverhalten von Oberflächenatomen wird ausführlicher in Kapitel 5 diskutiert. Ein für die Strukturbestimmung wichtiges Ergebnis kann jedoch vorweggenommen werden. Für die Verschiebung des kritischen Winkels ψ_c als Funktion der Schwingungsamplitude ergibt sich (*Fauster et al. (1988)*).

$$\psi_c = \psi_c^\circ - \arctan(\sqrt{2}\,\sigma / d) \tag{2.5}$$

ψ_c° ist der kritische Winkel für ruhende Atome. Dieses Ergebnis ist unmittelbar einsichtig. Schwingen die Atome harmonisch mit einer Varianz σ, so befinden sich die Atome am kritischen Winkel für die halbe Schwingungsperiode außerhalb des Schattenkegels ihrer Nachbarn. Schwingungen senkrecht zum Schattenkegel, d.h. in der Streuebene liefern den größten Beitrag. Die anderen Schwingungskomponenten können in guter Näherung unberücksichtigt bleiben. Dadurch verschiebt sich der kritische Winkel um σ / d. Da relative Schwingungen zwischen zwei Atomen berücksichtigt werden müssen, vergrößert sich σ^2 um den Faktor 2. Für harmonisch schwingende Atome ergibt sich für σ^2 ein Temperaturverhalten das durch das Debyemodell beschrieben wird (*Reissland (1973)*)

$$\sigma^2 = \frac{3\,\hbar^2}{m_2 k_B \theta_D^{\,2}}\,T \tag{2.6}$$

Hierbei ist m_2 die Masse des Targetatoms, k_B die Boltzmann Konstante, θ_D die Debyetemperatur und T die Probentemperatur. θ_D ist für viele Materialien bekannt und beträgt für Kupfer 343 K (*Kittel (1971)*). Es ist aber zu berücksichtigen, daß aufgrund der geringeren Zahl von Nachbaratomen an der Oberfläche gegenüber dem Volumen erhöhte Schwingungsamplituden auftreten können (*Copel et al. (1986)*). Auf der (110) Fläche von Kupfer beträgt diese Erhöhung etwa 1.5, d.h. die Debyetemperatur sinkt auf $\theta_D = 224$ K (vgl. Kap. 5). Mit (2.5) und (2.6) kann nun der theoretisch erwartete kritische Winkel berechnet und mit dem Experiment verglichen werden.

3. Experiment

3.1 Die Apparatur

Damit unkontrollierte Verunreinigungen der zu untersuchenden Oberflächen vermieden werden, sind Ultrahochvakuum (UHV) Bedingungen notwendig. In Abb. 6 ist schematisch ein Schnitt durch die verwendete UHV Apparatur gezeigt. Die Meßkammer wird mit einer Ionengetterpumpe (Saugvermögen 200 l/s), die Ionenquelle für die ISS Experimente mit einer Turbomolekularpumpe (Saugvermögen 50 l/s) auf einem Basisdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ Pa gehalten. Beide Teile der Apparatur sind durch Blenden und ein Ventil voneinander getrennt. Die Meßkammer ist ausgerüstet mit den üblichen Methoden zur Probenreinigung und Probencharakterisierung: einer Argonionenquelle zur Probenreinigung, einem LEED (Low Energy Electron Diffraction) System zur Charakterisierung des Probenzustandes und einem Quadrupolmassenspektrometer zur Restgasanalyse. Der Probenzustand wurde außerdem mit einem ISS System mit Ionen- und Neutralteilchennachweis überwacht. Für Messungen der unbesetzten elektronischen Zustände war ein Spektrometer für Inverse Photoemission,

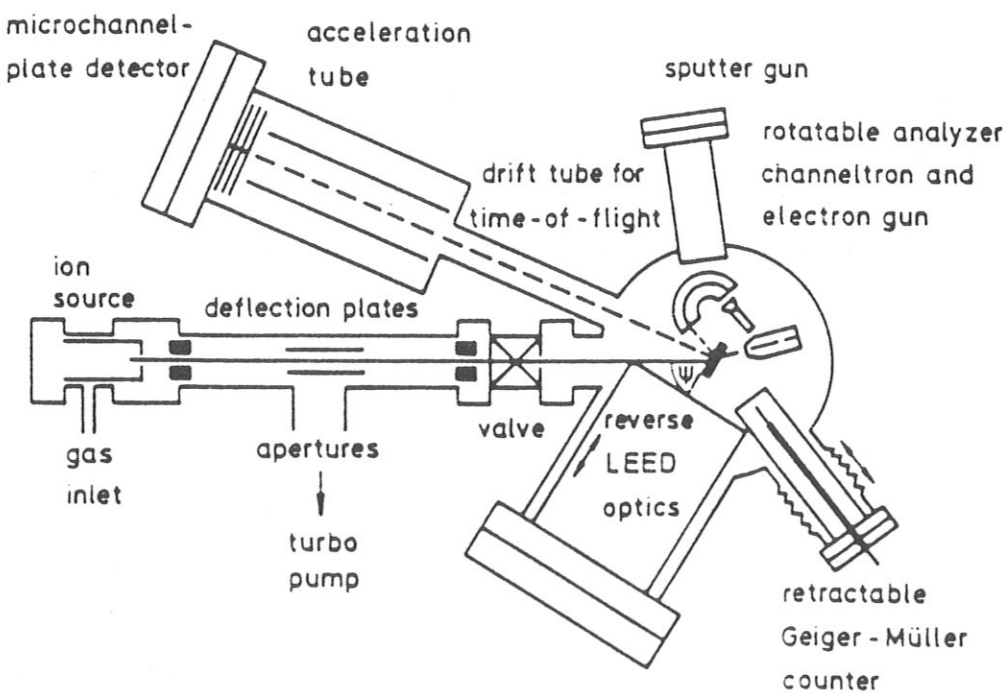


Abb. 6 Schematische Darstellung der Apparatur mit differentiell gepumpter Edelgasionenquelle und Systemen zur Probenpräparation und Probencharakterisierung. Der schwenkbare Energiealysator erlaubt Streuwinkel zwischen 0° und 160°. Das Flugzeitspektrometer mit Mikrokanalplattendetektor und Nachbeschleunigungsrohr ist bei einem Streuwinkel von 157° fest montiert.

bestehend aus einem energieselektiven Geiger-Müller-Zählrohr (*Dose (1977)*) und einer drehbar angebrachten Elektronenkanone (*Schneider (1989)*), eingebaut.

Der Edelgasionenstrahl für die Rückstreuexperimente wird in einer Elektronenstoßionisationsquelle produziert, die von der Hauptkammer durch eine differentielle Pumpstufe zwischen zwei 40 mm langen Blenden mit 1x5 mm^2 Querschnitt getrennt ist. Dazwischen sind Ablenkplatten angebracht, um den Strahl durch die beiden Blenden zu fädeln. Um zu verhindern, daß Umladungsneutralteilchen aus der Ionenquelle die Probe erreichen, ist die Strecke Quelle-Ablenkplatten um etwa 5° gegenüber der Strecke Ablenkplatten-Probe verdreht. Bei eingeschalteten Ionenstrahl bleibt der Druck in der Meßkammer im 10^{-8} Pa Bereich. Zur Erzeugung des Ionenstrahls wurden isotopenreine Edelgase (^{20}Neon und ^{3}Helium) verwendet. Der Ionenstrahldurchmesser (1x5 mm^2) und die Strahldivergenz (1.0°) wird durch die beiden Blenden bestimmt. Der Ionenstrom auf der Probe beträgt typischerweise 0.1 - 1 nA. Durch den großen Strahlquerschnitt und die niedrige Ionendosis werden Strahlenschäden an der Oberfläche gering gehalten.

Die Probe ist auf einen computergesteuerten Manipulator um drei zueinander senkrechte Achsen drehbar angebracht (*Dürr et al. (1990)*). Zusätzlich sind noch drei Translationsfreiheitsgrade vorhanden. Der zugängliche Winkelbereich beträgt für Polardrehungen ψ (Drehung in der Streuebene des Ionenstrahls) 360°, für Verkippungen γ mit der Drehachse in der Streuebene ± 30° und für Azimuthdrehungen φ (Drehungen um die Probennormale) ± 180°. Die Einstellgenauigkeit für alle drei Achsen beträgt 0.2°. Die Probe kann mit flüssigem Stickstoff auf 100 K abgekühlt und mit Widerstandsheizung auf 1150 K erwärmt werden. Die Probentemperatur wird mit Thermoelementen gemessen mit einer Genauigkeit von etwa 10 K.

Rückgestreute Ionen können mit einem elektrostatischen, hemisphärischen Energieanalysator detektiert werden. Dieser ist schwenkbar montiert und erlaubt Streuwinkel zwischen 0° und 160° einzustellen. Da die Peaks der elastisch gestreuten Teilchen eine Halbwertsbreite von bis zu 100 eV aufweisen (*Dürr (1986)*), wurde während der Aufzeichnung von ICISS Winkelspektren der Analysator mit niedriger Auflösung (ca. 40 eV) betrieben. Dadurch ergab sich eine Erhöhung des Rückstreusignals.

Rückgestreute Ionen und Neutralteilchen können alternativ mit Mikrokanalplatten bei einem festen Streuwinkel von 157° detektiert werden. Durch Messen der Flugzeit wird die Energie dieser Teilchen bestimmt. Der Ionenstrahl kann durch Anlegen eines elektrostatischen Feldes an den Ablenkplatten bis zur Probe gefädelt werden. Zur Messung der Flugzeit muß der

Strahl gepulst werden. Das geschieht durch kurzzeitiges Einschalten des elektrischen Felds an den Ablenkplatten. Mit jedem Puls wird ein Zähler (40 MHz) gestartet. Das erste Teilchen, das den Detektor erreicht, hält den Zähler an. Der Zählerstand wird vom Meßrechner ausgelesen und ist ein direktes Maß für die Flugzeit (*Dose und Richard (1981)*). Bei der gewählten Geometrie und den Ionendosen ist die Wahrscheinlichkeit, daß zwei Teilchen während eines Pulszyklus den Detektor erreichen etwa 0.2%. Die Vernachlässigung solcher Doppelereignisse beinhaltet also keine Einschränkung der Methode. Die Gesamtlänge der Flugzeitstrecke beträgt 940 mm mit Teilchenflugzeiten von 1 - 10 µs. Der für die Auflösung bestimmende Parameter ist die Länge der Primärionenpulse. Diese Pulslänge wurde so gewählt, daß sich eine dem reinen Ionennachweis vergleichbare Energieauflösung ergab. Bei Pulslängen von typischerweise 150 ns und einer Primärenergie von 5 keV beträgt für die Streuung von Neonionen an Kupfer die Flugzeit 6.6 µs und damit die Energieauflösung ca. 50 eV. Ionen können von den Neutralteilchen durch Nachbeschleunigung in einem Rohr (Länge 430 mm) auf dem Weg von der Probe zum Detektor zeitlich getrennt werden.

3.2 Probenpositionierung und Präparation

Für Ionenstreuexperimente ist eine möglichst exakte Positionierung der Probe relativ zum Ionenstrahl wichtig. Durch Einsatz eines Dreiachsenmanipulators läßt sich eine leicht verkippte Probenmontierung bzw. eine eventuelle Fehlorientierung der Kristalloberfläche nachkorrigieren. Die Positionierung der Probe relativ zum Ionenstrahl kann mit Hilfe der niederenergetischen Ionenstreuung selbst erfolgen. Verwendet man leichte Edelgasionen, wie z.B. Helium, so beinhaltet das Spektrum der rückgestreuten Neutralteilchen hauptsächlich Informationen über tiefere Atomlagen (*Patterson und Buck (1989)*). Entlang niedrig-indizierter Kristallrichtungen treten wie bei Hochenergie-Ionenstreuung (HEIS) Channeling-Minima auf (*Feldman et al. (1982)*). Diese sind bei hohen Primärenergien naturgemäß am ausgeprägtesten und wurden unter Verwendung von 3 keV Heliumionen zur Absoluteichung des Polarwinkels ψ relativ zu den Kristallebenen benutzt. Abb. 7 zeigt ein solches Rückstreuspektrum. Der Einfallswinkel ψ wurde entlang des $[1\bar{1}0]$ Azimuths eines Cu(110) Kristalls variiert (vgl. Abb. 8). Von den vier auftretenden Minima sind zwei der [110] und der [100] Kristallrichtung zuzuordnen. Die beiden anderen Minina sind jeweils um genau 23°, also um den Winkel zwischen Ionenstrahl und Detektor, zu kleineren Einfallswinkeln verschoben. Es handelt sich hierbei demnach um Teilchen, die Atome

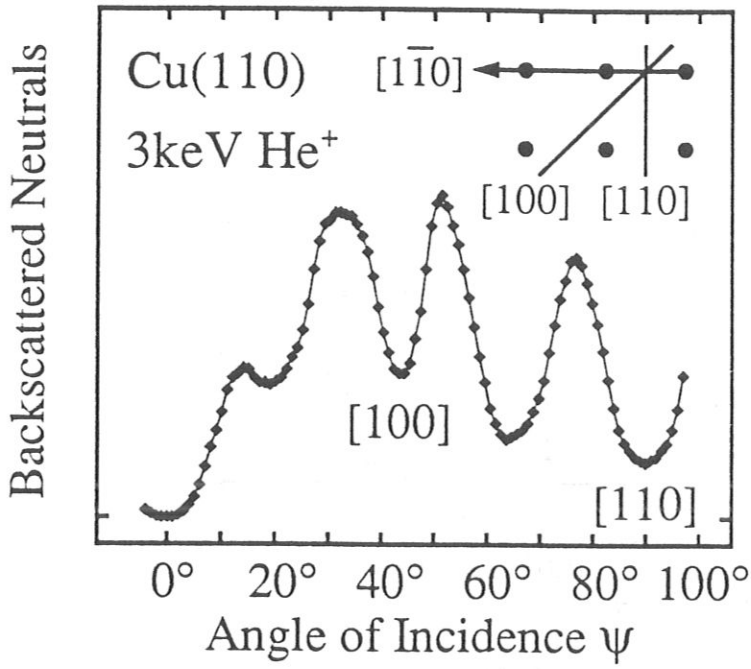


Abb. 7 Rückgestreute Heliumneutralteilchen in Abhängigkeit des Einfallswinkels ψ eines Heliumionenstrahls der Energie 3 keV entlang des [1$\bar{1}$0] Azimuths der Cu(110) Oberfläche. Zu sehen sind Channeling-Minima entlang den [110] und [100] Kristallrichtungen, sowie die um jeweils 23° verschobenen Blocking-Minima in diesen Richtungen.

tieferer Lagen getroffen haben und den Kristall entlang der Channeling-Richtung aber nicht mehr verlassen können, da sie von Atomen der darüber liegenden Lagen abgeblockt werden. Die Festlegung des Polarwinkels ψ erfolgte zusätzlich über den gemessenen Ionenstrom. Dieser zeigt für paralleles Auftreffen des Ionenstrahls auf die Oberfläche ein Minimum (*Metzner (1985)*). Mit diesen Methoden konnte eine Genauigkeit von etwa 0.3° erzielt werden. Die Festlegung des Kippwinkels γ geschah ebenfalls durch Auswertung der Channeling-Minima, die bei Variation von γ auftraten. Die Genauigkeit betrug etwa 0.5°.

Zur Azimutheichung wurde ein anderes Verfahren angewandt (*Aono et al. (1982)*). Entlang der niedrigindizierten Kristallrichtungen der Oberfläche sind die lateralen Atomabstände kleiner, d.h. die kritischen Winkel sind größer, als entlang einer beliebigen Oberflächenrichtung. Variiert man nun bei festem Einfallswinkel ψ des Ionenstrahls den Azimuthwinkel φ, so tritt entlang dieser Kristallrichtungen früher Abschattung ein als für eine willkürliche Azimuthorientierung. In Abb. 8 ist ein solches Azimuthspektrum für einen Ioneneinfallswinkel von 9° gezeigt. Aus den auftretenden Rückstreuminima lassen sich die Kristallrichtungen auf 0.5° genau festlegen. Aus den experimentellen ICISS Spektren kann auch eine Fehlorientierung der Oberfläche festgestellt werden (*Fauster (1988)*). Für den verwendeten Cu(110) Einkristall betrug die Abweichung der Probennormale von der idealen [110] Richtung 0.5°.

Die Oberfläche wurde durch Zyklen von Argonionenbeschuß (600 eV Ionenenergie, 3 μA Probenstrom) und von anschließendem Ausheilen bei 700 K bis 800 K solange gereinigt, bis

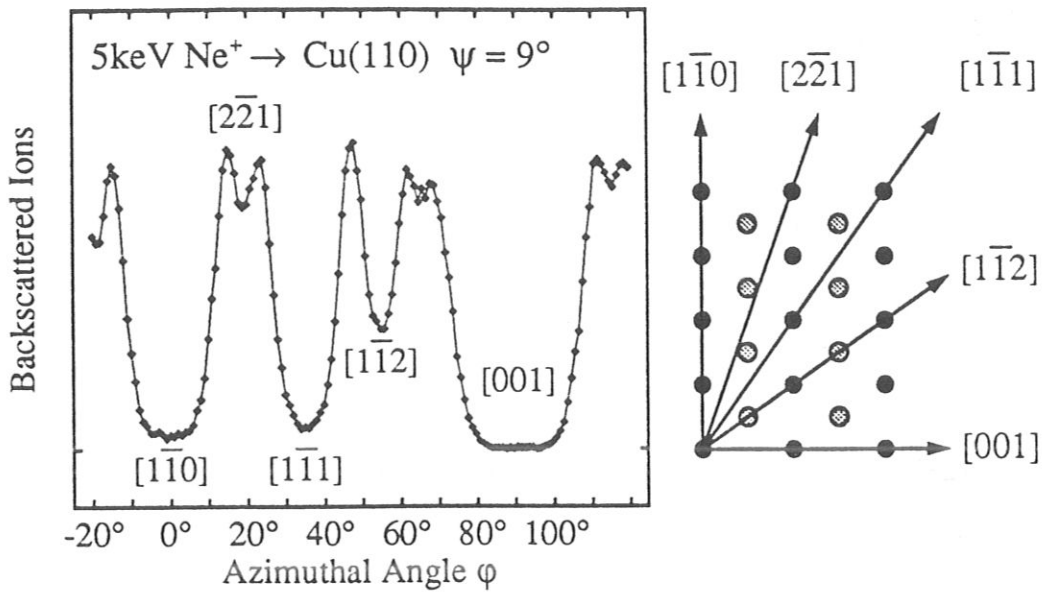


***Abb. 8** Elastisch an Kupfer gestreute Ionen als Funktion des Azimuthwinkels φ. Der Einfallswinkel ψ des Ionenstrahls betrug 9°. Die Rückstreuminima lassen sich Kristallrichtungen zuordnen, entlang denen Abschattung der dort dichtgepackten Oberflächenatome eintritt. Die Oberflächengeometrie ist schematisch dargestellt. Die ausgefüllten (schraffierten) Symbole bezeichnen Atome der ersten (zweiten) Lage.*

keine Oberflächenverunreinigungen mit ISS mehr festgestellt werden konnten. Die laterale Ordnung der Oberfläche wurde durch Beugung langsamer Elektronen (LEED) überwacht. Die beste Überprüfung für eine wohlgeordnete Oberfläche waren jedoch die ICISS Messungen selbst.

Sauerstoffadsorption wurde bei einem Sauerstoffdruck von $6 \cdot 10^{-7}$ bis $8 \cdot 10^{-6}$ Pa durchgeführt. Spektren der gesättigten (2x1) Sauerstoffstruktur wurden nach einem Angebot von 20 L (1 Langmuir = 10^{-6} Torr·s = $1.33 \cdot 10^{-4}$ Pa·s) aufgenommen. Diese Sauerstoffstruktur entspricht nach Messungen mit Hochenergieionenstreuung von *Feidenhans'l und Stensgaard (1983)* einer Sauerstoffbedeckung von $\theta = 0.51 \pm 0.06$ ML und erwies sich bei den ISS Messungen als extrem stabil. Thermische Desorption des Sauerstoffs konnte bis zu Temperaturen oberhalb 800 K nicht nachgewiesen werden. Verunreinigung durch Adsorption aus dem Restgas wurde nicht festgestellt. Die sauerstoffbedeckte Oberfläche zeigte auch keinerlei Strahlenschäden durch Ionenbeschuß bei Raumtemperatur. Lediglich oberhalb 800 K war ioneninduzierte Desorption des Sauerstoffs nachweisbar (siehe Kap. 4, 5).

3.3 Messung und Auswertung der ICISS Spektren

Die Messung von Winkelspektren mit dem elektrostatischen Energieanalysator geschah folgendermaßen. Zunächst wurde mit ISS die Energie der elastisch reflektierten Ionen bestimmt. Bei der anschließenden Variation des Einfallswinkels ψ des Ionenstrahls wurde der Analysator fest auf diesen Wert eingestellt. Aus den so erhaltenen Spektren konnte sofort die Position der auftretenden kritischen Winkel abgelesen werden (siehe Kap. 2.2). Eine Energieverschiebung der elastisch gestreuten Ionen bei Variation des Einfallswinkels wurde nicht beobachtet.

Bei Flugzeitspektren ist die Vorgehensweise anders. Hier wird bei jedem Einfallswinkel eine vollständige Flugzeitverteilung der rückgestreuten Teilchen in verschiedenen Ladungszuständen aufgenommen. Aus der sich ergebenden Datenfülle müssen die Anteile der elastisch getreuten Ionen und Neutralteilchen erst herauspräpariert werden. Abb. 9 zeigt ein solches Flugzeitwinkelspektrum für 5 keV Neonionen, die entlang des $[1\bar{1}2]$ Azimuths der Cu(110) Oberfläche mit einem Streuwinkel $\vartheta = 157°$ gestreut wurden. Der Ionenstrom auf die Oberfläche betrug 0.1 nA und die Meßzeit etwa eine Stunde. Da das Tastverhältnis, also

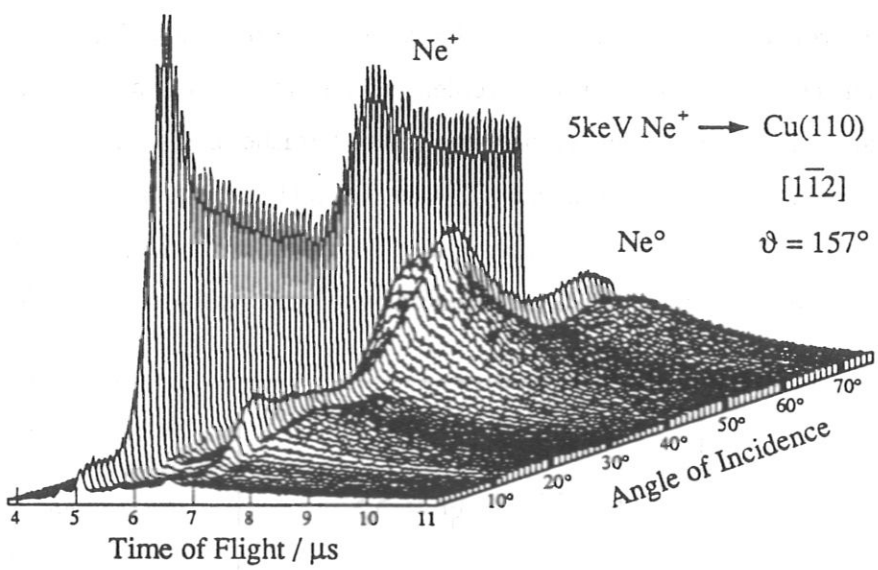


Abb. 9 Flugzeitwinkelspektrum für Neonionen mit 5 keV Primärenergie im $[1\bar{1}2]$ Azimuth von Cu(110). Die Zahl der um 157° gestreuten Teilchen ist in Abhängigkeit ihrer Flugzeit und des Einfallswinkels des Ionenstrahls dargestellt. Gestreute Ionen werden durch eine Spannung von -2.5 keV am Beschleunigungsrohr (vgl. Abb. 6) nachbeschleunigt und bei kürzeren Flugzeiten detektiert. Zusätzlich ist ein breiter Untergrund inelastisch gestreuter Neutralteilchen zu sehen.

das Verhältnis von Pulslänge zu maximaler Flugzeit, typischerweise 100 betrug, der Ionenstrom aus der Quelle gegenüber normalen Ionenstreumessungen aber nur um einen Faktor 10 gesteigert werden konnte, war die Meßzeit bei vergleichbaren Zählraten etwa 10 mal so lang.

Zur Verdeutlichung der auftretenden Strukturen ist in Abb. 10 zusätzlich eine einzelne Flugzeitverteilung für einen Einfallswinkel $\psi = 55°$ dargestellt. Gestreute Ionen und Neutralteilchen wurden durch Anlegen einer Spannung von -2.5 kV an das Beschleunigungsrohr getrennt. In den Spektren erkennt man deutlich zwei Peaks, bei 5.0 µs bzw. 6.6 µs. Für elastisch reflektierte Teilchen erwartet man nach dem Zweierstoßmodell (2.1) eine Flugzeit von 6.57 µs, d.h. der Peak bei größeren Flugzeiten besteht aus den Neutralteilchen. Die Lage des zweiten Peaks ist abhängig von der angelegten Beschleunigungspannung und besteht demnach aus den gestreuten Ionen. Beide Peaks sitzen auf einem breiten Untergrund. Dieser besteht für Flugzeiten größer als ca. 5.5 µs aus Neutralteilchen, die Vielfachstöße mit Atomen insbesondere aus tieferen Lagen erfahren haben. Hierbei sind durchaus auch höhere Energien als bei den elastisch gestreuten Teilchen möglich (*Niehus und Preuss (1982)*). In Abb. 9 erkennt man eine deutliche Variation dieses Untergrundes mit dem Einfallswinkel des Ionenstrahls. Die hierin enthaltenen Strukturinformationen sind jedoch nur durch rechenzeitintensive Trajektorensimulationen zugänglich (*Derks et al. (1987)*) und werden deshalb im weiteren nicht berücksichtigt. Der Untergrund bei etwa 5 µs Flugzeit hat eine andere Ursache. Er kommt durch Lichtemission beim Auftreffen gestreuter Teilchen auf das Beschleunigungsrohr zustande, wobei die ausgelösten Photonen detektiert werden. Die Apparaturgeometrie läßt genau diese Flugzeiten erwarten. Außerdem konnte die Untergrundzählrate durch Adsorption von CO an der Wand

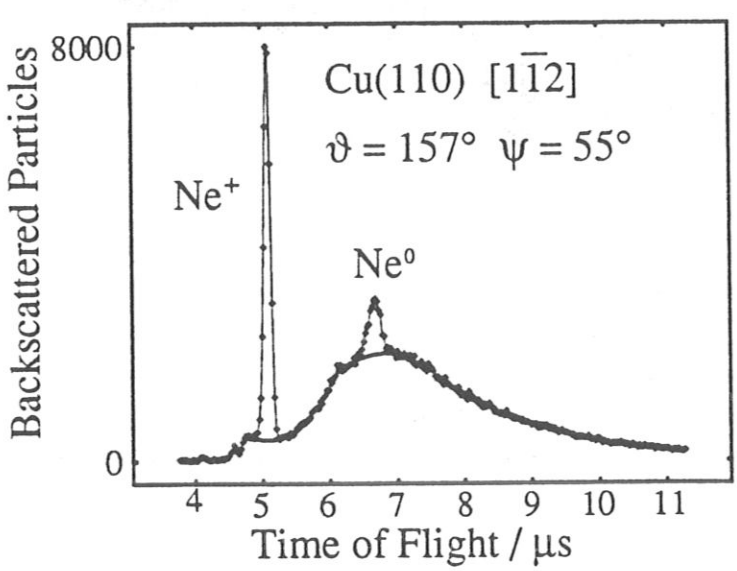


***Abb. 10** Einzelne Flugzeitverteilung aus Abb. 9 bei einem Einfallswinkel des Ionenstrahls von 55°. Die elastisch gestreuten Ionen bzw. Neutralen sind bei Flugzeiten von 5.0 µs bzw. 6.6 µs zu sehen. Zur weiteren Auswertung wird in der Umgebung der beiden Peaks ein parabelförmiger Untergrund (durchgezogene Linie) abgezogen.*

der Apparatur erhöht werden. Zur weiteren Auswertung mußten also Ionen- und Neutralteilchenintensitäten um den Untergrund korrigiert werden. Das geschah, wie in Abb. 10 angedeutet, durch Abzug eines parabelförmigen Untergrunds in der Umgebung der elastischen Rückstreupeaks.

Aus Messungen von *Niehus und Comsa (1986b)* an Platin ist bekannt, daß der Ionenanteil an der gestreuten Gesamtteilchenzahl für große Streuwinkel nur einige Prozent beträgt. Der extrem hohe Ionenanteil in Abb. 9 und 10 überrascht deshalb sehr. Es gibt allerdings einige Effekte, die zu einer Erhöhung führen können. Die Benutzung der Nachbeschleunigungsmethode führt zu einer Linsenwirkung des verwendeten Beschleunigungsrohrs für die ankommenden Ionen. Bei der obigen Anordnung wird dadurch die Ionenintensität um einen Faktor 3.8 überhöht, in guter Übereinstimmung mit geometrischen Abschätzungen. Zusätzlich dazu ist die Detektionswahrscheinlichkeit für Ionen höher als für Neutralteilchen. Das hängt mit dem Betriebsmodus des Mikrokanalplattendetektors zusammen. Gewöhnlich lag die der Probe zugewandte Seite auf einem Potential von -2 kV, während die Anode geerdet war, um die weitere Signalverarbeitung zu erleichtern. Das führt zu einer Beschleunigung der Ionen in Richtung des Detektors und zu einer 1.5 fach höheren Nachweiswahrscheinlichkeit, wie durch Erdung der Detektorvorderseite überprüft werden konnte. Trotz dieser beiden Effekte beträgt der Ionenanteil jedoch immer noch zwischen 40% und 60%, je nach Einfallswinkel des Ionenstrahls (vgl. Kap. 4), in guter Übereinstimmung mit Messungen von *van de Riet et al. (1989)*. Die Erklärung hierfür liefert die Beobachtung von Reionisationsprozessen bei der Rückstreuung von Neon an Kupfer und anderen Übergangsmetallen (*Dürr (1986), Fauster (1988)*).

4. Geometrische Struktur von Oberflächen

Während die Struktur der reinen Cu(110) Oberfläche gut bekannt ist, gibt es noch Kontroversen über die Geometrie der saustoffbedeckten Oberfläche. Sowohl die Art der Substrat-Rekonstruktion wie auch die genaue Position des Sauerstoffs sind noch umstritten. In diesem Kapitel sollen die Messungen und Ergebnisse mit ICISS zu diesen Problemen vorgestellt werden. Zunächst wird auf der reinen Fläche der Schattenkegel ausgemessen und die Relaxation der ersten zwei Atomlagen bestimmt. Im weiteren wird dann für die Cu(110)-(2x1)-O Struktur die Substratgeometrie, die Position des Sauerstoffs und das Wachstum der (2x1) Struktur bestimmt. Alle in diesem Kapitel gezeigten Spektren wurden bei Raumtemperatur gemessen.

4.1 Die reine Cu(110) Oberfläche

Wie in Kap. 2.2 erläutert besitzt die ICISS Methode den Vorteil, daß der zur Strukturbestimmung ausgenutzte Schattenkegel an bekannten Oberflächengeometrien kalibriert werden kann. Dafür bietet sich die reine Cu(110) Oberfläche an. Das LEED Bild dieser Oberfläche zeigt eine (1x1) Struktur. Genauere Untersuchungen mit LEED (*Davis und Noonan (1983), Adams et al. (1983)*) und Ionenstreuung (*Stensgaard et al. (1983), Copel et al. (1986), Yarmoff et al. (1986), van de Riet et al. (1989)*) bestätigen, daß die Atome lateral an den idealen Gitterpositionen sitzen. Diese Untersuchungen der Oberfläche zeigen außerdem, daß lediglich der Abstand zwischen den ersten beiden Atomlagen leicht kontrahiert ist. Die Literaturwerte dafür liegen zwischen 3% und 10% des idealen Lagenabstands von 1.276 Å.

In Abb. 11 ist die laterale Ordnung der Oberfläche dargestellt. Die verschiedenen Symbole kennzeichnen Atome der ersten beiden Lagen. Atome tieferer Lagen haben lateral die gleichen Positionen. Entlang der eingezeichneten Azimuthrichtungen wurden ICISS Winkelspektren aufgenommen. Als Beispiele sind

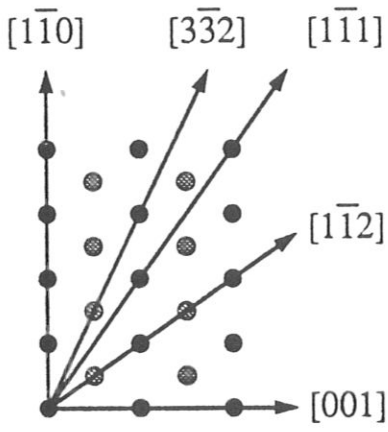


Abb. 11 Schematische Darstellung der Oberflächengeometrie der Cu(110) Oberfläche mit einigen Kristallrichtungen. Die ausgefüllten (schraffierten) Symbole kennzeichnen Atome der ersten (zweiten) Lage.

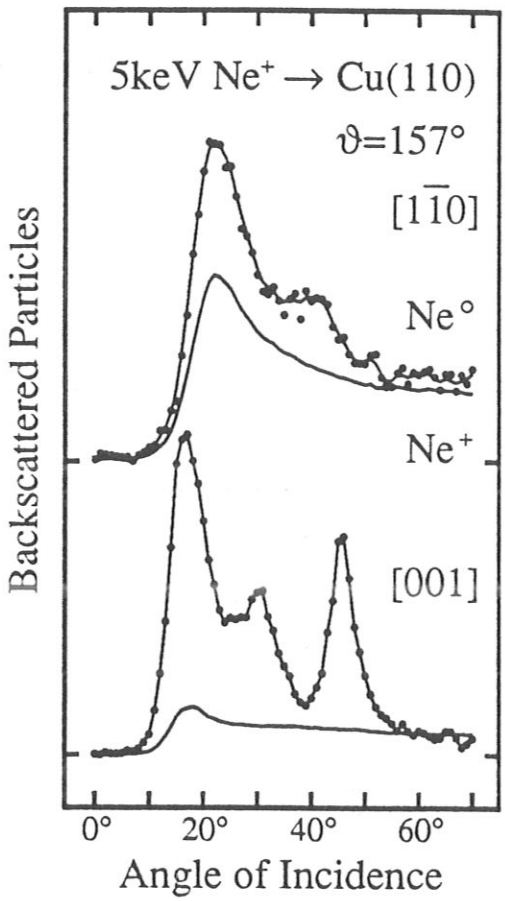


Abb. 12 ICISS Spektren der reinen Cu(110) Oberfläche entlang der [1$\bar{1}$0] und [001] Oberflächenrichtungen. Aufgetragen ist die Zahl der unter 157° gestreuten Neonneutralteilchen (Linien und Punkte) und Neonionen (Linien) in Abhängigkeit vom Einfallswinkel. Die Primärenergie des Ionenstrahls betrug 5 keV.

in Abb. 12 Spektren für die [1$\bar{1}$0] bzw. [001] Richtung gezeigt. Es handelt sich um Flugzeitspektren für Neonionen mit 5 keV Primärenergie. Die Datenreduktion erfolgte wie in Kap. 3.3 beschrieben. Gezeigt sind die rückgestreuten Ionen und Neutralteilchen, jeweils auf gleiche Detektorempfindlichkeit normiert. Die Spektren sind für jede Richtung auf Maximum-Minimum normiert. Es ergaben sich jedoch für senkrechte Inzidenz in allen Richtungen gleiche Zählraten, so daß die Spektren auch absolut miteinander verglichen werden können. In allen Spektren erkennt man deutlich die kritischen Winkel für die Abschattung der lateralen Nachbaratome mit einer ausgeprägten Fokussierungsüberhöhung oberhalb ψ_c. Die kritischen Winkel für Ionen und Neutrale sind wie erwartet gleich. In Tab. 1 sind die abgelesenen Werte der kritischen Winkel ψ_c^{exp} entlang der Richtungen aus Abb. 12, sowie entlang anderer Oberflächenrichtungen (siehe Abb. 13 und Anhang A) zusammengefaßt. In diese Tabelle sind der Vollständigkeit halber auch die Daten für 600 eV ^{3}He Projektile mit aufgenommen. Die Parameter des Schattenkegels von Helium werden in 4.3 noch benötigt. Die Fehler der kritischen Winkel wurden für Neon (Helium) mit 0.5° (1.0°) berücksichtigt und beinhalten hauptsächlich systematische Fehler aus der Ungenauigkeit der Absoluteichung des Einfallswinkels sowie der Unsicherheit bei Festlegung von Anfang und Ende der Flanke. Der statistische Fehler der kritischen Winkel ist allerdings deutlich kleiner. Zur Anpassung des Potentialparameters ξ wurden aus den bekannten lateralen Atomabständen kritische Winkel ψ_c^{th} für T = 0 K nach *Fauster et al. (1988)* berechnet und thermische Schwingungen mit Gl. (2.4) und (2.5) berücksichtigt. Die Debyetemperatur θ_D kann aus temperaturabhängigen ICISS Messungen

(siehe Kap. 5) bestimmt werden. Für Atomschwingungen der ersten Lage wurde ein Wert von $\theta_D = 224$ K benutzt. Der Parameter ξ wurde dann durch Minimierung der quadratischen Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten kritischen Winkeln zu 0.77 ± 0.03 für 5 keV Neon und zu 0.67 ± 0.03 für 600 eV Helium bestimmt. Die optimierten Werte von ψ_c^{th} sind in Tab. 1 mit aufgenommen.

Der jetzt bekannte Schattenkegel kann nun dazu benutzt werden, aus Abschattungen von Atomen der ersten Lage auf solche in tieferen Lagen die Lagenabstände zu ermitteln. In der oberen Hälfte von Abb. 13 sieht man entlang des $[1\bar{1}2]$ Azimuths neben der Abschattung in der ersten Lage bei $11.1° \pm 0.5°$ Einfallswinkel einen zweiten kritischen Winkel bei $46.0° \pm 0.5°$, der einer Abschattung von erster auf zweiter Lage zuzuordnen ist. Eine Abschattung von zweiter auf dritter Lage ist bei diesem Einfallswinkel zwar prinzipiell auch möglich. Eine genauere Rechnung zeigt jedoch, daß die an Atomen der dritten Lage gestreuten Projektile durch die genau darüberliegenden Atome der ersten Lage abgeblockt werden, d.h. so abgelenkt werden, daß sie den Detektor nicht mehr erreichen. In Abb. 13 ist außerdem ein Schnitt durch die Oberfläche entlang der $[1\bar{1}2]$ Richtung mit den Trajektorien für die gekennzeichneten Einfallswinkel dargestellt. Für die Trajektorie B ist die Laufzeit durch den Kristall und damit die Neutralisation der Ionen höher als bei Trajektorie A. Dies drückt sich auch in einer deutlich geringeren Ionenausbeute aus. Eine ähnliche Geometrie liegt entlang der $[3\bar{3}2]$ Richtung vor. Der kritische Winkel für Trajektorie B beträgt hier $27.3° \pm 0.7°$ (siehe Anhang A). Aus diesen beiden Werten kann nun der Lagenabstand zu 1.22 Å ± 0.03 Å bestimmt werden. Die Kontraktion der ersten beiden Lagen ergibt sich dann

	$[1\bar{1}0]$	[001]	$[1\bar{1}2]$	$[1\bar{1}1]$	$[3\bar{3}2]$
5 keV ^{20}Ne					
ψ_c^{exp}	17.0°	13.1°	11.1°	8.5°	7.4°
ψ_c^{th}	17.0°	13.2°	11.4°	8.9°	7.1°
600 eV ^{3}He					
ψ_c^{exp}	20.0°		13.0°	10.0°	
ψ_c^{th}	19.8°		13.1°	10.1°	
Distance	2.55 Å	3.61 Å	4.42 Å	6.25 Å	8.47 Å

Tab. 1 Eichung des Schattenkegels auf der reinen Cu(110) Oberfläche. Die experimentellen und die für ein optimiertes Potential berechneten kritischen Winkel sind für die Sreuung von Neon- und Heliumionen in den entspechenden Azimuthen angegeben. Zusätzlich ist der Abstand nächster Nachbarn entlang dieser Richtungen angegeben.

zu 4.4% ± 3.0% in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Als Debyetemperatur der zweiten Lage wurde $\theta_D = 286$ K aus einer Phononenrechnung von *Schneider (1989)* (siehe Kap. 5.2) benutzt. Verwendet man den Wert für die erste Lage von 224 K bzw. den Volumenwert von 343 K so beträgt die Abweichung jeweils etwa 0.1° und ist somit vernachlässigbar.

Man könnte nun versuchen, den Abstand zwischen erster und dritter Lage auf die gleiche Weise zu bestimmen. Entlang der $[1\bar{1}0]$ und der [001] Richtung sind in den Spektren (siehe Abb. 12) oberbalb 20° Einfallswinkel auch Strukturen zu erkennen, die durch Abschattung auf die dritte Lage herrühren. Aus Abb. 11 erkennt man jedoch, daß in diesen Richtungen auch Atome der zweiten Lage für die einfallenden Ionen bei allen Einfallswinkeln sichtbar sind. Die beobachteten kritischen Winkel sind demnach Überlagerungen der Abschattung von erster auf dritter Lage und von zweiter auf vierter Lage. Es ist also nicht möglich den Abstand zur dritten Atomlage zu messen. Für solche tieferen Lagen ergibt sich außerdem das prinzipielle Problem, daß die Trajektorien rückgestreuter Teilchen sehr leicht von darüberliegenden Atomen beeinflußt werden können und das einfache Schattenkegelmodell nur bedingt anwendbar ist.

Ein Hinweis darauf ist auch das stark unterschiedliche Verhältnis von gestreuten Ionen und Neutralteilchen der $[1\bar{1}0]$ und [001] Richtungen in Abb. 12. In beiden Azimuthen ist die dreidimensionale Atomgeometrie recht ähnlich. Es befinden sich Ketten von Atomen in der zweiten Lage jeweils zwischen solchen der ersten Lage. Das Verhältnis von Ionen zu Neutralteilchen am Fokussierungspeak ist allerdings stark unterschiedlich und beträgt im $[1\bar{1}0]$ Azimuth etwa 1:2 gegenüber 1:5 im [001] Azimuth. Bei senkrechter Inzidenz ist in beiden Fällen das Verhältnis etwa 1:1. Die plausibelste Erklärung ist eine dreidimensionale Fokussierung der an Atomen der zweiten Lage gestreuten Ionen durch Atome der ersten Lage außerhalb der Streuebene (*Mashkova und Molchanov (1985)*). Der analoge Prozeß kann natürlich auch für die Primärionen auftreten, ist aber wegen der größeren Projektilenergie entsprechend kleiner. Da in [001] Richtung der Abstand zwischen benachbarten Atomreihen der ersten Lage kleiner und damit die 'Oberflächenkanäle' enger sind als in $[1\bar{1}0]$ Richtung, ist die Fokussierung in diesem 'Kanal' stärker. Durch die engeren 'Kanäle' steigt auch die Neutralisation an und die Fokussierung durch sogenannte Zickzackstöße ist dementsprechend in den Ionenspektren nicht zu sehen. Auf das Vorhandensein solcher Zickzackstreuung deutet auch die um 2° kleinere Flankenbreite am kritischen Winkel in den Neutralteilchenspektren gegenüber den Ionenspektren hin.

4.2 Substrat-Rekonstruktion der Cu(110)-(2x1)-O Struktur

Die ICISS Methode kann nach obigen Vorüberlegungen nun auf die mit Sauerstoff bedeckte Cu(110) Oberfläche angewandt werden. Bei Adsorption von Sauerstoff auf Cu(110) bilden sich je nach Gasangebot verschiedene Strukturen aus (*Ertl (1967)*). Nach einem Sauerstoffangebot von bis zu 10^3 L (1 Langmuir = $1.33 \cdot 10^{-4}$ Pa·s) ist ein (2x1) LEED Bild zu sehen (*Hupkens und Fluit (1984)*), d.h. die Oberfläche besitzt doppelte Periodizität in $[1\bar{1}0]$ Richtung. Bei weiterem Gasangebot bildet sich eine c(6x2) Struktur (*Hupkens et al. (1986)*), die jedoch bei Heizen der Probe in die stabilere (2x1) Phase übergeht. In dieser Arbeit wird nur diese (2x1) Struktur behandelt.

In Abb. 13 sind Flugzeitwinkelspektren für den $[1\bar{1}2]$ Azimuth der reinen und adsorbatbedeckten Fläche miteinander verglichen. Entlang dieses Azimuths läßt sich relativ einfach zeigen, was bei Sauerstoffadsorption geschieht. Während sich der kritische Winkel B der Abschattung auf die zweite Lage lediglich um +3° verschiebt, findet man statt der Abschattung von Atomen in der ersten Lage (Trajektorie A) zwei vollkommen neue kritische Winkel bei Einfallswinkeln von 6.9° und 21.3°. Das zeigt, daß die Cu(110)-(2x1)-O Oberfläche rekonstruiert sein muß. Der kritische Winkel 6.9° entspricht gerade der Abschattung auf übernächste Nachbarn entlang dieses Azimuths. Solche Trajektorien werden im wesentlichen durch zwei Rekonstruktionsmodelle ermöglicht, wie sie auch in der Literatur diskutiert werden.

Zunächst ist es möglich, daß jede zweite [001] Atomreihe entlang der Probennormale verschoben ist. Dies ist das sogenannte 'Buckling Row' (BR) Modell. Eine solche Form der Rekonstruktion wird von Messungen mit Hochenergieionenstreuung (*Feidenhans'l und Stensgaard (1983)*), mit winkelaufgelöster Photoemission (*Didio et al. (1984)*), Röntgenbeugung (*Liang et al. (1985)*) und durch neueste Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop (*Chua et al. (1989)*) favorisiert.

Die zweite Möglichkeit ist, daß jede zweite [001] Atomreihe ganz fehlt. Für das einfache 'Missing Row' (MR) Modell sprechen Messungen mit ICISS (*Bronckers und de Wit (1981), Niehus und Comsa (1984), Yarmoff et al. (1986), Van de Riet et al. (1989)*), mit SEXAFS (Surface Extended X-ray Absorption Fine Strukture) von *Döbler et al. (1984) und Bader et al. (1986)* und mit Heliumbeugung (*Lapujoulade et al. (1980), (1982)*). Ein weiteres Rekonstruktionsmodell dieses Typs ist das sogenannte Sägezahnmodell, in dem zusätzlich zur ersten eine weitere [001] Reihe der zweiten Lage fehlt. Dieses Model sagt jedoch gerade

für den betrachteten [1$\bar{1}$2] Azimuth mehr kritische Winkel vorher als tatsächlich beobachtet werden und wurde deshalb bereits von *Niehus und Comsa (1984)* ausgeschlossen. Im folgenden sollen nur noch die beiden anderen Modelle, das MR und das BR Modell diskutiert werden.

Für beide Rekonstruktionsarten sind in Abb. 13 zusätzlich die Atomgeometrien und kritischen Trajektorien in [1$\bar{1}$2] Richtung dargestellt. Entlang des [1$\bar{1}$2] Azimuths können für beide Modelle die wesentlichen Strukturparameter der obersten zwei Lagen bestimmt werden. Durch Vergleich der vorhergesagten Abschattungen mit den Messungen entlang verschiedener Oberflächenrichtungen kann zwischen MR und BR Modell differenziert

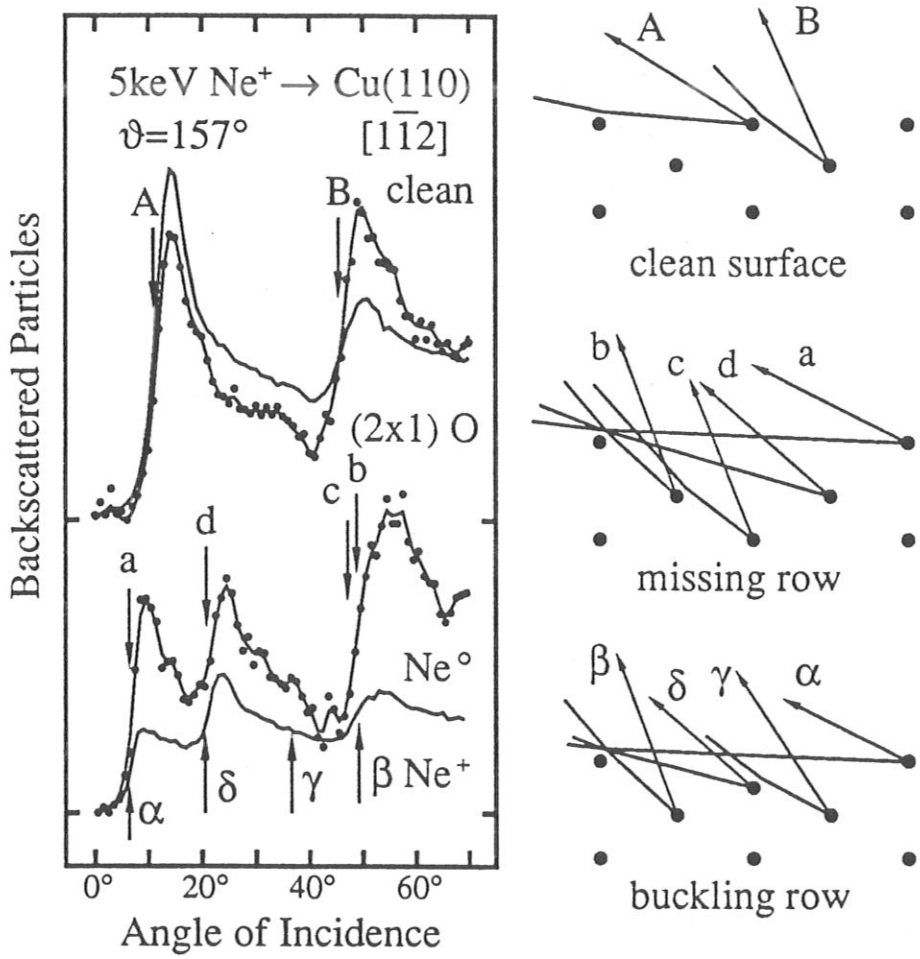


Abb. 13 ICISS Spektren der gestreuten Ionen (Linien) und Neutralteilchen (Linien und Punkte) auf der reinen (oben) und sauerstoffbedeckten (unten) Fläche in [1$\bar{1}$2] Richtung. Rechts sind Schnitte durch die Oberfläche in [1$\bar{1}$2] Richtung für die verschiedenen Rekonstruktionsmodelle gezeigt. Die erwarteten Abschattungen sind als die Teilchentrajektorien bei den kritischen Einfallswinkel eingezeichnet. Die berechneten kritischen Winkel sind in den Spektren mit Pfeilen markiert.

werden. Für die weitere Diskussion der beiden Modelle werden zunächst unrekonstruierte tiefere Lagen angenommen. Da der Streuquerschnitt für Kupferatome deutlich größer ist als für den Sauerstoff, kann man davon ausgehen, daß hauptsächlich Kupfer-Kupfer-Abschattungen auftreten und Sauerstoffabschattungen zunächst einmal vernachlässig werden können (*Niehus und Comsa (1985)*).

Die Verschiebung des kritischen Winkels bei 46.0° um 3° zu höheren Einfallswinkeln bedeutet eine Vergrößerung des Abstandes zwischen erster und zweiter Atomlage auf der sauerstoffbedeckten Fläche. Für das BR Modell kann dieser Abstand aus dem kritischen Winkel β berechnet werden. Für das MR Modell ist dies nur mit dem kritischen Winkel d möglich, da sich die Abschattung bei 49.0° aus den Beiträgen von zweiter Lage b und dritter Lage c , die im Gegensatz zur reinen Oberfläche jetzt ebenfalls zur Rückstreuung beiträgt, zusammensetzt. Für beide Modelle ergibt sich jeweils ein Lagenabstand von 1.50 Å. Auf der rekonstruierten Oberfläche ändert sich das Schwingungsverhalten der Oberflächenatome bei Raumtemperatur gegenüber der reinen Fläche nicht (vgl. Kap. 5.4). Die Schwingungskorrekturen der berechneten kritischen Winkel kann also durch die in 4.1 benutzten Debyetemperaturen beschrieben werden. Für das MR Modell werden damit alle experimentellen kritischen Winkel reproduziert. Im BR Model muß noch die Position der bisher nicht verschobenen [001] Reihen bestimmt werden. Bei einem Abstand zwischen den beiden [001] Atomreihen von 0.76 Å ist der kritische Winkel δ in guter Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert von 21.3°. Dadurch ist aber auch der kritische Winkel γ festgelegt und es ergibt sich ein Wert von 37.0°. Bei diesem Einfallswinkel ist aber im Experiment keine Abschattung zu sehen.

Auch in anderen Azimuthrichtungen ergeben sich Diskrepanzen zwischen Experiment und BR Modell. Zur Übersicht sind in Tab. 2 alle gemessenen und die nach den beiden Rekonstruktionsmodellen vorhergesagten kritischen Winkel der adsorbatbedeckten Oberfläche zusammengefaßt. Der Unterschied zwischen MR und BR Modell ist am deutlichsten im $[1\bar{1}0]$ Azimuth. In Abb. 14 sind Spektren in dieser Richtung und die möglichen kritischen Trajektorien beider Rekonstruktionsmodelle zusammengestellt. Für einen Streuwinkel von 157° ist ein Spektrum der rückgestreuten Neutralteilchen gezeigt. Die übrigen Spektren zeigen gestreute Ionen, die mit dem elektrostatischen Analysator bei Streuwinkeln von 160°, 140° und 130° aufgenommen wurden. Die Abschattung in der ersten Lage bei 10.3° werden natürlich von beiden Rekonstruktionsmodellen (Trajektorie a im MR und Trajektorie α im BR Modell) reproduziert.

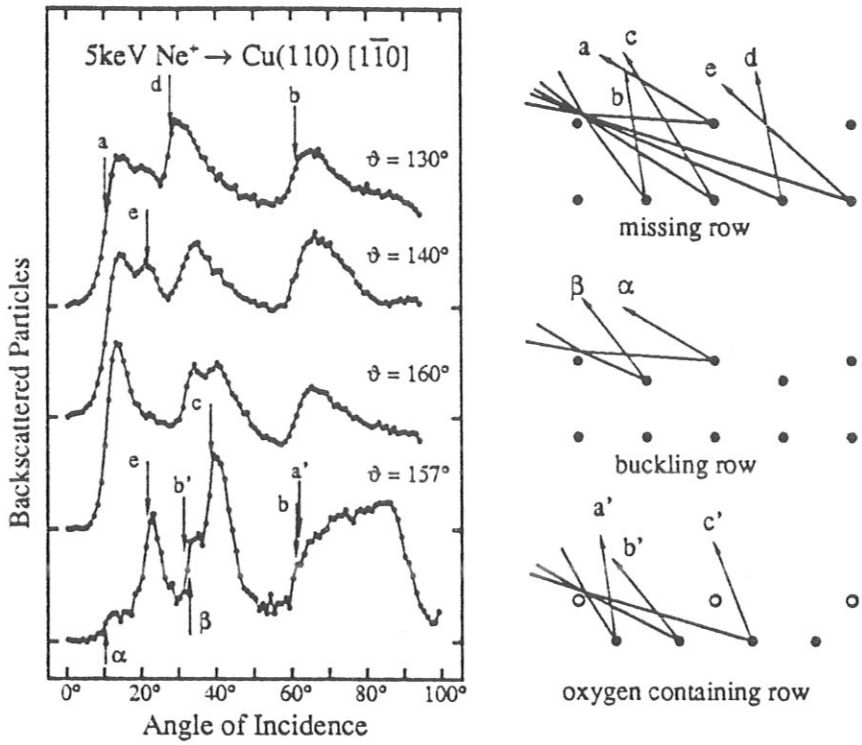


Abb. 14 ICISS Spektren der gestreuten Ionen im [1$\bar{1}$0] Azimut der sauerstoffbedeckten Fläche für verschiedene Streuwinkel. Für ϑ = 157° ist ein Spektrum der gestreuten Neutralteilchen gezeigt. Rechts daneben ist die Atomanordnung für die beiden Rekonstruktionsmodelle dargestellt. Für beide Modelle ergeben sich Abschattungen der Sauerstoffatome (offene Kreise) in [001] Brückenpositionen auf Kupferatome (ausgefüllte Kreise) der zweien Lage.

Für größere Einfallswinkel zeigt sich eine Vielzahl von neuen kritischen Winkeln. Bei einer unrekonstruierten zweiten Lage kann dafür nur eine Abschattung von erster auf dritter Lage verantwortlich sein (vgl. Abb. 12). Die Form der Fokussierungsüberhöhungen bei 20.5° und 38.0° im Neutralteilchenspektrum deutet auf Blocking-Effekte bei den Abschattungen auf Atome tieferer Lagen hin (*Niehus und Comsa (1986a), Yarmoff et al. (1986)*). Hierbei findet zwar Abschattung statt, bei geringfügig größerem Einfallswinkel werden jedoch die Trajektorien der Projektile durch Atome der Umgebung so stark beeinflußt, daß entweder das abzuschattende Atom gar nicht mehr erreicht wird oder die Projektile nach der Streuung den Kristall nicht mehr in Richtung Detektor verlassen. Dadurch wird der steile Intensitätsabfall für größere Einfallswinkel verursacht.

Von diesen beiden Strukturen ist in den Ionenspektren ist bei ϑ = 160° nur die Abschattung bei 38.0° zu erkennen. Diese Struktur verschwindet bei Verkleinerung des Streuwinkels, was auf Blocking der Projektile beim Verlassen des Kristalls durch Atome der ersten Lage

	ψ_c^{exp} (deg)	ψ_c^{MR} (deg)	ψ_c^{BR} (deg)	ψ_c^{Oxygen} (deg)
$[1\bar{1}0]$	10.3 ± 0.5	10.3	10.3	
	20.5 ± 1.5	21.3		19.5
	27.0 ± 1.5	27.3		
	31.5 ± 1.0		33.0	31.2
	38.0 ± 1.5	38.0		
	61.0 ± 1.5	60.3		61.8
$[3\bar{3}2]$	5.5 ± 1.0	4.3	4.3	
	31.0 ± 1.0	31.4	30.2	
	50.0 ± 1.5			49.8 zz
$[1\bar{1}1]$	8.5 ± 0.5	8.9	8.9	
	50.5 ± 1.5			50.7
$[1\bar{1}2]$	6.9 ± 0.5	6.9	6.9	
	21.3 ± 0.8	21.3	21.0	
			37.0	
	49.0 ± 1.5	49.3	49.7	
		47.8		
[001]	13.6 ± 0.5	13.2	13.2	14.0

Tab. 2 Vergleich der experimentell ermittelten kritischen Winkel der rekonstruierten Fläche mit den nach BR und MR Modell erwarteten. Die kritischen Winkel der Sauerstoffabschattungen wurden für ein Sauerstoff-Neon-Potential mit $\xi = 0.68$ berechnet. Dieser Wert ergab sich durch Eichung des Sauerstoffschattenkegels bei einer Sauerstoffposition 0.08 Å unterhalb der ersten Lage. Kritische Winkel, die durch Zickzackstreuung entstehen, sind mit zz gekennzeichnet.

hindeutet. Für $\vartheta = 140°$ ist auch der Fokussierungspeak bei $\psi_c = 20.5°$ sichtbar. Beide Peaks sind im Vergleich zum Neutralteilchennachweis allerdings deutlich schwächer ausgebildet, ein weiterer Hinweis, daß es sich um Streuung an tieferen Atomlagen mit einer entsprechend höheren Neutralisationswahrscheinlichkeit handelt. Bei $\vartheta = 130°$ ist ein neuer Fokussierungspeak mit $\psi_c = 27.0°$ voll entwickelt, der sich vorher durch Verbreiterung der Flanke eines weiteren kritischen Winkels bei 31.5° bemerkbar macht. Ob dieser Peak mit einem kritischen Winkel $\psi_c = 31.5°$ bei $\vartheta = 130°$ noch vorhanden ist, kann nicht eindeutig geklärt werden. Zusätzlich sieht man bei allen Streuwinkeln für Ionen- und Neutralteilchennachweis eine Abschattung bei $\psi_c = 61.0°$.

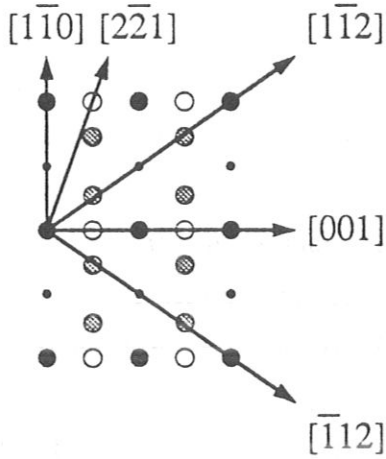
Das BR Modell kann in diesem Azimuth neben der Abschattung in der ersten Lage α nur noch einen weiteren kritischen Winkel β bei 33.0° Einfallswinkel erklären. Analog zur reinen Oberfläche treten für das BR Modell Abschattungen auf Atome der dritten Lage entlang der noch immer dicht gepackten $[1\bar{1}0]$ Atomreihen durch starkes Blocking sowohl vor als auch nach der Großwinkelstreuung nicht auf (vgl. Abb. 12). Wegen der hohen Neutralisation ist das Auftreten solcher Abschattungen in den Ionenspektren nach dem BR Modell noch unwahrscheinlicher.

Für das MR Modell ist die erste Lage weniger dicht gepackt und Atome der dritten Lage sind für die einfallenden Ionen viel leichter erreichbar. Durch die Trajektorien c, d und e lassen sich die kritischen Winkel bei 20.5°, 27.0° und 38.0°, sowie deren Abhängigkeit vom Streuwinkel ϑ zwanglos erklären. Der kritische Winkel bei 61.0° wird hauptsächlich durch die Abschattung b auf die dritte Lage beschrieben. Das MR Modell ist dem BR Modell also vorzuziehen. Lediglich der kritische Winkel bei 31.5° kann durch keines von beiden Modellen beschrieben werden. Wie im nächsten Kapitel genauer diskutiert wird, handelt es sich dabei um die Abschattung b' eines Sauerstoffatoms in einer [001] Brückenposition auf ein Atom der zweiten Lage.

Im $[1\bar{1}0]$ Azimuth kann nun mit Hilfe der kritischen Winkel b, c, d und e der Abstand zwischen erster und dritter Lage bestimmt werden. Die kritische Trajektorie b ist leider durch eine weitere Sauerstoffabschattung a' überlagert, c bis e sind Trajektorien, die wie oben diskutiert starke Blocking-Effekte zeigen. Deshalb wurden die experimentellen Fehler zu 1.5° angenommen und schließen auch eventuelle systematische Abweichungen ein. Eine laterale Verschiebung der Atome in dieser Lage wurde wegen der relativ großen experimentellen Unsicherheit nicht versucht, ist aber auch sehr unwahrscheinlich, da die Position der Atome mit zunehmender Tiefe der Lage sich immer mehr dem Volumenwert annähert (*Foiles (1987)*). Damit ergibt sich ein Abstand von erster und dritter Lage von 2.79 Å ± 0.10 Å in guter Übereinstimmung mit neueren LEED Analysen von *Wever (1989)* und *Parkin et al. (1990)* (siehe Tab. 3).

Im Folgenden soll noch gezeigt werden, daß bei der vorliegenden (2x1) Struktur auch die zweite Atomlage lateral leicht rekonstruiert ist. Abb. 15 zeigt schematisch die nach dem MR Modell angeordnete Cu(110) Oberfläche mit den Sauerstoffatomen (offene Kreise) in [001] Brückenplätzen (vgl. Kap. 4.3). Die ausgefüllten Symbole stellen Kupferatome in verschiedenen Lagen dar. Die (2x1) Symmetrie schränkt eine mögliche Rekonstruktion der zweiten Atomlage stark ein. Der allgemeinste Fall besteht aus einer Verschiebung der beiden

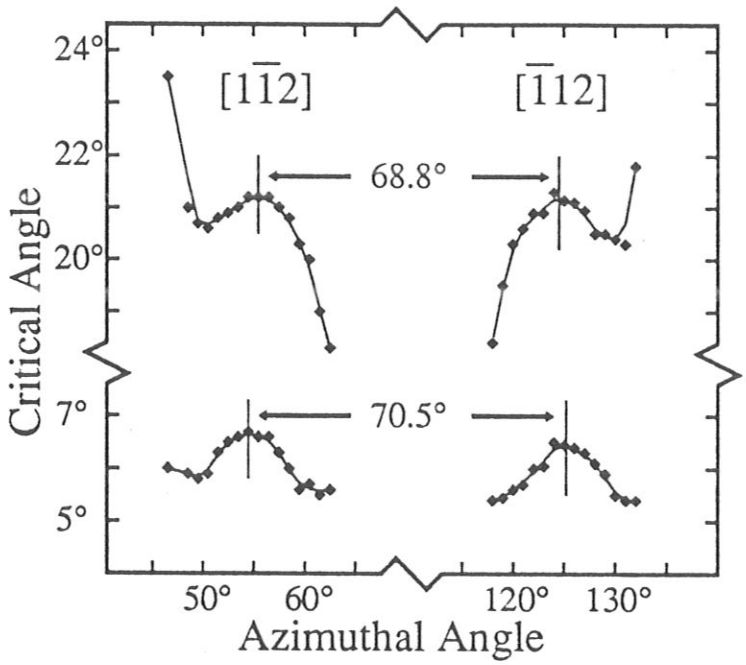
Abb. 15 Oberflächengeometrie der (2x1) rekonstruierten Fläche. Dargestellt sind Kupferatome der ersten Lage (große ausgefüllte Kreise), der zweiten Lage (graue Kreise) und der dritten Lage (kleine ausgefüllte Kreise), sowie Sauerstoffatome (offene Kreise) in [001] Brückenplätzen.



Atome der Einheitszelle in der zweiten Lage entlang der [1$\bar{1}$0] Richtung und einer zusätzlichen BR ähnlichen Verschiebung entlang der Probennormalen. Eine so verursachte Welligkeit in der zweiten Lage analog dem BR Modell führt zu zwei Oberflächendomänen und würde lediglich die Flanke für die beobachtete Abschattung auf diese Lage verbreitern, d.h. die Unsicherheit des gemessenen Lagenabstandes vergrößern. Im Rahmen der experimentellen Unsicherheit ergibt sich keine solche Verbreiterung für die Abschattung d in Abb. 13 auf die zweite Lage verglichen mit Abschattung a. In beiden Fällen ist das abschattende und das abgeschattete Atom etwa gleich weit entfernt und die Breite des Anstiegs am kritischen Winkel sollte gleich groß sein. Eine Differenz der Breiten beider Anstiege aufgrund des unterschiedlichen Schwingungsverhaltens der Atome wäre kleiner 0.1°. Eine BR Rekonstruktion der zweiten Atomlage ist also auszuschließen.

Zur Bestimmung einer eventuellen lateralen Rekonstruktion kann folgender Effekt ausgenutzt werden. Liegt die Verbindungslinie zwischen abschattendem und abgeschattetem Atom nicht in der Streuebene, die durch einfallenden Ionenstrahl und Detektor festgelegt wird, sondern schließt mit dieser einen Winkel ε ein, so können Ionen seitlich am abschattenden Atom vorbei das zweite Atom erreichen. Das bedeutet, daß der beobachtete kritische Winkel für $\varepsilon > 0$ stets kleiner ist als für $\varepsilon = 0$. Variiert man nun den Azimuthwinkel der Probe, d.h. im wesentlichen den Winkel ε, dann entspricht der maximal auftretende kritische Winkel dem Azimuth mit beiden Atomen in der Streuebene. In Abb. 16 ist das Ergebniss einer solchen Azimuthvariation dargestellt. Es wurden die kritischen Winkel für die Abschattung in der ersten Lage (Trajektorie a in Abb. 13) und für die Abschattung auf die zweite Lage (Trajektorie d in Abb. 13) als Funktion des Azimuthwinkels gemessen. Für die Abschattung a ergibt sich eine Differenz der größen auftretenden kritischen Winkel zwischen [1$\bar{1}$2] und [$\bar{1}$12] Azimuth von 70.5° ± 1.0°. Das ist genau der Wert wie er für Atome in den idealen Gitterpositionen erwartet wird und wie er auch auf der reinen Oberfläche gemessen wurde (vgl. Kap. 3.2). Der Wert für die Abschattung d auf die zweite Lage beträgt 68.8° ± 1.0° und

Abb. 16 Die kritischen Winkel für die Abschattung von Atomen in der ersten Lage auf Atome der ersten Lage (unten) und zweiten Lage (oben) ist in Abhängigkeit des Azimuthwinkels (vgl. Abb. 15) dargestellt. Die markierten Maxima entsprechen der Situation, daß sich abschattendes und abgeschattetes Atom in der Streuebene befinden. Aus den unterschiedlichen Differenzwinkeln kann auf eine laterale Verschiebung der Atome in der zweiten Lage geschlossen werden (siehe Text).



ist damit deutlich kleiner. Der ungleichförmige Untergrund bei dieser zweiten Messung mag diesen Wert etwas verfälschen, eine entsprechende Korrektur würde jedoch den Unterschied noch vergrößern. Eine Beeinflussung der einfallenden Ionen durch Sauerstoffatome als nächste Nachbarn ist auszuschließen, da deren Abstand zu groß ist und eine Ablenkung der Projektile kleiner als 0.5° wäre.

Die Messung zeigt somit, daß die Atome der zweiten Lage lateral verschoben sind und zwar entlang der [1$\bar{1}$0] Richtung um 0.12 Å ± 0.07 Å auf die fehlenden [001] Reihen der ersten Lage zu. Mit diesem Wert läßt sich nun der Abstand zwischen erster und zweiter Lage präziser bestimmen. Aus den kritischen Winkeln der [1$\bar{1}$2] Richtung von 21.3 ± 0.8° bzw. von 49.0° ± 1.5° und der [3$\bar{3}$2] Richtung von 31.0° ± 1.0° (siehe Anhang A) ergibt sich der Lagenabstand zu 1.51 Å ± 0.04 Å.

In Tab. 3 sind die ermittelten Strukturparameter sowie alle verfügbaren Literaturwerte zusmmengefaßt. Die Lagenabstände sind in guter Übereinstimmung mit ICISS Messungen von *van de Riet et al. (1989)* sowie LEED Untersuchungen von *Wever (1989)* und *Parkin et*

Tab. 3 Zusammenstellung der Strukturparameter für die rekonstruierte Fläche und Vergleich mit Literaturwerten. Aufgeführt sind die Abstände d der jeweiligen Atomlagen, die laterale Verschiebung Δ der Atome in der zweiten Lage in Richtung der fehlenden [001] Reihen und der vertikale Abstand d_{Oxygen} des Sauerstoffs zur ersten Kupferlage.

	d_{12}	d_{23}	Δ	d_{Oxygen}
Bronckers, de Wit (1981)				-0.60 ± 0.20 Å
Yarmoff et al. (1986)	1.60 ± 0.13 Å	1.15 ± 0.06 Å		
Van de Riet et al. (1989)	1.51 ± 0.04 Å			-0.10 ± 0.10 Å
Feidenhans'l et al. (1990)	1.65 ± 0.05 Å		0.031 ± 0.005 Å	-0.34 ± 0.17 Å
Parkin et al. (1990)	1.49 ± 0.03 Å	1.21 ± 0.03 Å	0.03 ± 0.03 Å	+0.04 ± 0.03 Å
Wever (1989)	1.50 ± 0.02 Å	1.29 ± 0.02 Å	0.08 ± 0.02 Å	+0.03 ± 0.02 Å
this work	1.51 ± 0.04 Å	1.28 ± 0.10 Å	0.12 ± 0.07 Å	-0.08 ± 0.15 Å

al. (1990). Studien mit Röntgenbeugung von *Feidenhans'l et al. (1990)* und ICISS von *Yarmoff et al. (1986)* ergeben einen leicht größeren Abstand zwischen erster und zweiter Lage. Die laterale Verschiebung der zweiten Lage variiert in den verschiedenen Untersuchungen zwischen 0.03 Å und 0.08 Å und ist damit etwas kleiner als der in dieser Arbeit bestimmte Wert.

In diesem Kapitel hat sich gezeigt, daß ein MR Modell mit modifizierten Lagenabständen und zusätzlicher lateraler Verschiebung der Atome in der zweiten Lage die Rekonstruktion der sauerstoffbedeckten Fläche am besten beschreibt. Eine Rekonstruktion nach dem BR Modell kann ausgeschlossen werden, da in $[1\bar{1}2]$ Richtung eine vorhergesagte Abschattung nicht beobachtet wird und in $[1\bar{1}0]$ Richtung drei kritische Winkel nicht erklärt werden können. Mit dem MR Modell konnten alle experimentellen Abschattungen (siehe Tab. 2), bis auf drei Ausnahmen, sowohl in den kritischen Winkeln als auch im Blocking-Verhalten bei Änderung des Streuwinkels, reproduziert werden. Die weder mit dem MR noch mit dem BR Modell erklärbaren kritischen Winkel, sowie die bisher unverständliche Verschiebung der Abschattung in [001] Richtung von 12.1° auf 13.6° werden im nächsten Kapitel zur Lokalisierung der Sauerstoffatome benutzt.

4.3 Position des Sauerstoffs

In der Literatur besteht weitgehend Einigkeit über die laterale Position der adsorbierten Sauerstoffatome. Unabhängig von der Substrat-Rekonstruktion wird er in den Brückenplätzen entlang jeder zweiten [001] Atomreihe positioniert. Damit ergibt sich für die (2x1) Struktur eine Sättigungsbedeckung mit Sauerstoff von 0.5 ML in Übereinstimmung mit Ionenstreumessungen von *Feidenhans'l und Stensgaard (1983)* Es besteht jedoch keine Übereinstimmung über die vertikale Lage des Sauerstoffs, d.h. über die Position entlang der Probennormalen. Nach *de Wit et al. (1979), Bronckers und de Wit (1981)* bzw. *van de Riet et al. (1989)* befindet sich der Sauerstoff 0.6 Å ± 0.2 Å bzw. 0.1 Å ± 0.1 Å unterhalb der ersten Lage. SEXAFS (Surface Extended X-ray Absorption Fine Strukture) Messungen von *Döbler et al. (1984)* und von *Bader et al. (1986)* bestimmten die Bindungsabstände des Sauerstoffs zu seinen nächsten Kupfernachbarn. Döbler und Mitarbeiter positionierten den Sauerstoff daraufhin 0.35 Å oberhalb der ersten Kupferlage.

Ungeachtet ihrer genauen Position sollten die Sauerstoffatome Abschattungseffekte auf Kupferatome zumindest der zweiten oder dritten Atomlage hervorrufen. Gute Kandidaten für sauerstoffinduzierte Abschattungen auf Kupferatome tieferer Lagen sind die drei kritischen Winkel in Tab. 2, die durch das MR Modell nicht erklärt werden können. Befindet sich der Sauerstoff in einer [001] Brückenposition, so sollte in dieser [001] Richtung keine oder zumindest nur eine kleine Änderung im Abschattungsverhalten auftreten falls sich der Adsorptionsplatz unterhalb der ersten Atomlage befindet. Tatsächlich ist nur eine Verschiebung des kritischen Winkels bei 13.1° um 0.5° ± 0.3°, knapp oberhalb der Nachweisgrenze, zu größeren Einfallswinkeln feststellbar. Es ist nicht eindeutig zu klären ob diese Verschiebung durch die Sauerstoffadsorption hervorgerufen wird. Ein Adsorptionsplatz 0.1 Å unterhalb der Oberfläche liefert einen kritischen Winkel von 14.0°. Dadurch daß auch für die rückgestreuten Neutralteilchen eine gleiche Verschiebung des kritischen Winkels auftritt, ist eine Überlagerung durch Rückstreuung aus tieferen Lagen ebenfalls möglich (siehe Kap. 4.1). Die anderen drei auftretenden kritischen Winkel lassen sich nur durch die Abschattung von Sauerstoff in [001] Brückenplätzen erklären. Diese Abschattungen werden im weiteren genauer diskutiert und liefern auch eine Abschätzung für die vertikale Adsorbatposition. Die genauere Bestimmung erfolgt dann mit Hilfe direkt am Sauerstoff rückgestreuter Heliumatome.

Für den $[1\bar{1}0]$ Azimuth sind alle möglichen kritischen Trajektorien für eine Abschattung von

Sauerstoff in [001] Brückenplätzen auf Atome der zweiten Lage in Abb. 14 gezeigt. Die Abschattung b' erklärt den kritischen Winkel bei 31.5°, Abschattung a' überlagert den bereits vorhandenen kritischen Winkel b. Teilchen der Trajektorie c' werden nach der Großwinkelstreuung an der zweiten Lage durch die darüberliegenden Sauerstoffatome abgeblockt. Peak c' ist normalerweise nicht sichtbar. Das bedeutet, daß alle Adsorptionsplätze mit Sauerstoffatomen besetzt sind. Bei geschädigter (2x1) Struktur tritt aber diese Abschattung im $\vartheta = 160°$ Spektrum deutlich hervor. Eine Schädigung der (2x1) Adsorbatstruktur trat z.B. durch ionenstrahlinduzierte Desorption der Sauerstoffatome bei Probentemperaturen oberhalb 800 K auf. Im $[1\bar{1}1]$ Azimuth kann der kritische Winkel bei 50.5° (siehe Anhang A) durch die Abschattung von Sauerstoff auf Kupferatome der dritten Lage erklärt werden. Der kritische Winkel bei 50.0° im $[3\bar{3}2]$ Azimuth (siehe Anhang A) wird vermutlich durch Zickzackstreuung mit Atomen der dritten Lage außerhalb der Streuebene hervorgerufen. Rechnungen dazu berücksichtigen leider thermische Schwingungen der Atome nur näherungsweise und sind relativ ungenau.

Die Bestimmung der vertikalen Sauerstoffposition aus den eben beschriebenen kritischen Winkeln ist problematisch, da das genaue Neon-Sauerstoff-Potential nicht bekannt ist und auch nicht wie in Kap. 4.1 der Schattenkegel des Sauerstoffs geeicht werden kann. Verwendet man für das Wechselwirkungspotential jedoch den gleichen Abschirmparameter $\xi = 0.77$ wie für das Kupfer-Neon-Potential, so ergibt sich gute Übereinstimmung der berechneten kritischen Winkel, 19.7°, 31.5°, 62.6° in $[1\bar{1}0]$ Richtung , 51.2° in $[1\bar{1}1]$ Richtung und 47.5° in $[3\bar{3}2]$ Richtung, mit den experimentellen Werten bei einer Sauerstoffposition 0.12 Å unterhalb der obersten Kupferlage. Die Schwingungsamplitude der Sauerstoffatome wurde hierbei gleich der der Kupferatome, d.h. mit einer Debyetemperatur von $\theta_D = 446$ K (vgl. Kap. 5.4), angenommen. Die Hauptunsicherheit der Positionsbestimmung besteht aber in der Unkenntniss des Potentialparameters ξ des Sauerstoff-Neon-Potentials.

Diese Unsicherheit läßt sich vermeiden, wenn die Abschattung von Kupferatomen auf den Sauerstoff ausgenutzt wird. Der Schattenkegel ist dann durch das Projektil-Kupfer-Potential festgelegt und kann aus den normalen Kupfer-Kupfer Abschattungen bestimmt werden. Für dieses Verfahren ist es jedoch notwendig, direkt vom Sauerstoff rückgestreute Projektile zu detektieren. Nach Gl. (2.1) muß dazu die Projektilmasse kleiner als die Targetatommasse sein. Es bietet sich die Verwendung des leichtesten Edelgases, Helium an. Wegen des höheren Ionisationspotentials sind für Helium die auftretenden Neutralisationsprozesse allerdings stärker als für Neon und ein Neutralteilchennachweis ist unerlässlich. Wie in Kap. 3.2 bereits

erwähnt ist bei den leichten Heliumprojektilen allerdings ein extrem starker Beitrag durch inelastische Streuung aus tieferen Atomlagen zu erwarten, der die Rückstreuspektren der ersten Lage bis zur Unkenntlichkeit überlagern kann (*Patterson und Buck (1989)*). Man ist bei dieser Methode analog zur Hochenergie-Ionenstreuung nur oberflächensensitiv entlang Channeling- oder Blocking-Richtungen des Kristalls oder, je nach Primärenergie, für Einfallswinkel kleiner etwa 20°.

Aus diesen Gründen wurde zur vertikalen Positionsbestimmung des Sauerstoffs der $[2\bar{2}1]$ Azimuth (vgl. Abb. 15), mit möglichst langen Atomabständen und einer Abschattung von Kupfer in der ersten Lage auf die [001] Brückenposition, ausgewählt. In Abb. 17 sind Flugzeitverteilungen der gestreuten Heliumneutralteilchen für verschiedene Einfallswinkel dargestellt. Die Primärenergie wurde mit 600 eV möglichst niedrig gewählt, um einerseits den Wirkungsquerschnitt für Rückstreuung am Sauerstoff zu vergrößern und um andererseits die Eindringtiefe der Projektile in den Kristall, also den inelastischen Untergrund, zu verringern. Da sich für Teilchenenergien unter ca. 1 keV die Detektionswahrscheinlichkeit

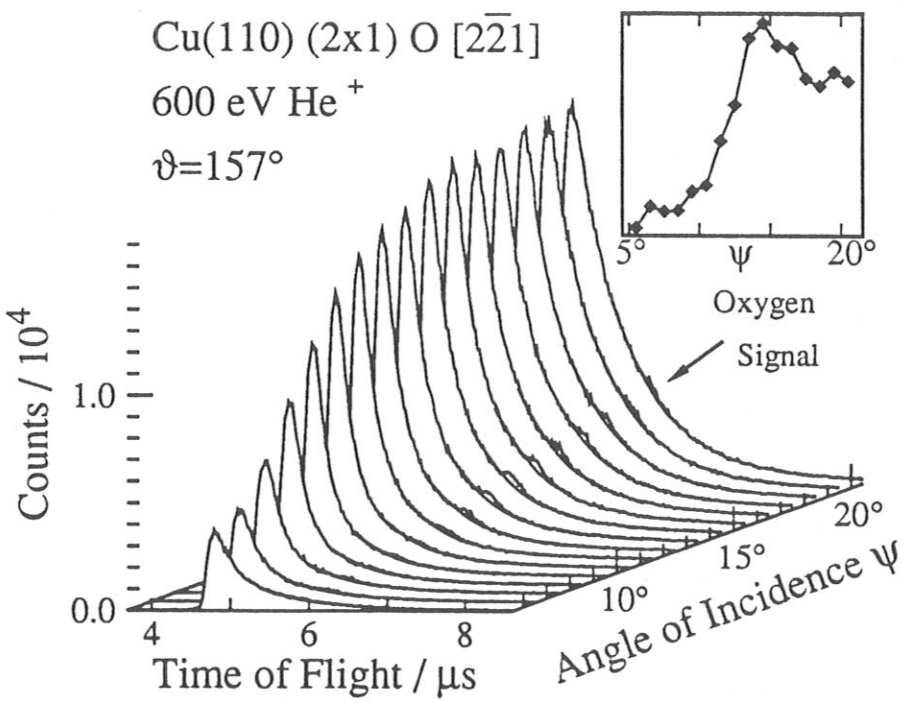


***Abb. 17** Flugzeitverteilungen der unter 157° gestreuten Heliumneutralteilchen für verschiedene Einfallswinkel im $[2\bar{2}1]$ Azimuth der Cu(110)-(2x1)-O Fläche. Die am Sauerstoff gestreuten Neutralteilchen werden bei 6 µs detektiert. Das integrale Sauerstoffsignal ist rechts oben gezeigt. Ein parabelförmiger Untergrund von inelastisch am Kupfersubstrat gestreuten Neutralteilchen wurde abgezogen. Aus dem kritischen Winkel der Abschattung von Kupfer auf Sauerstoff kann dessen vertikale Position bestimmt werden.*

der Mikrokanalplatten sehr stark mit der Energie verringert, wurden Heliumprojektile der Atommasse 3 benutzt, um die Energie und die Geschwindigkeit der gestreuten Heliumprojektile nach Gl. (2.1) möglichst groß zu machen. Zur Verbesserung der Zählstatistik wurden die Spektren in Abb. 17 durch Addition von mehreren Einzelspektren gewonnen. Die effektive Messzeit betrug 200 s bei einem Probenstrom von 0.1 nA.

Bei einer Flugzeit von etwa 6 µs ist in fast allen Spektren ein Peak von elastisch an Sauerstoff gestreutem Helium zu sehen. Dieses Sauerstoffsignal wird durch einen breiten inelastischen Untergrund, der bei Flugzeiten oberhalb 4.7 µs einsetzt, überlagert. Zur Auswertung des Sauerstoffsignals wurde ein parabelförmiger Undergrund, der in Abb. 17 ebenfalls eingezeichnet ist, abgezogen. Die Winkelvariation des integralen Rückstreusignals von Sauerstoff ist in Abb. 17 eingefügt. Es ergibt sich deutlich ein kritischer Winkel bei 12.0° ± 1.0°. Für Sauerstoff in der obersten Lage sollte Abschattung bei $\psi_c = 11.2°$ eintreten. Der Kupfer-Helium-Potentialparameter wurde zu $\xi = 0.67 \pm 0.03$ bestimmt (vgl. Tab. 1). Aus der Differenz beider kritischer Winkel kann die Sauerstoffposition zu 0.08 Å ± 0.15 Å unterhalb der Oberfläche festgelegt werden. Der relativ große Fehler von 0.15 Å setzt sich zusammen aus der experimentellen Unsicherheit des kritischen Winkels und der ungenauen Kenntnis der Sauerstoffschwingung. Aus Phononenrechnungen, die an Elektronenenergieverlust (EELS) Messungen angepaßt wurden, ergibt sich eine Debyetemperatur von $\theta_D = 446$ K (siehe Kap. 5.4). Für die Positionsbestimmung wurde der Fehler für θ_D zu 50% angenommen.

Der ermittelte Wert für die Sauerstoffposition stimmt hervorragend mit dem Ergebnis einer anderen ICISS Untersuchung von *van de Riet et al. (1989)* überein. Diese Autoren bestimmten aus Messungen der desorbierten Sauerstoffionen den Adsorptionsplatz zu 0.1 Å ± 0.1 Å unter der Oberfläche. Innerhalb der Fehlergrenzen besteht auch Übereinstimmung mit LEED Analysen von *Wever (1989)* und *Parkin et al. (1990)*, die den Sauerstoff 0.03 Å ± 0.02 Å bzw. 0.04 Å ± 0.03 Å über der ersten Substratlage plazieren.

Aus allen Strukturparametern der rekonstruierten Oberfläche (vgl. Tab. 3) lassen sich nun auch die Bindungsabstände zwischen Sauerstoff und den verschiedenen Kupfernachbarn berechnen und mit SEXAFS Messungen vergleichen. Für die nächsten bzw. übernächsten Nachbarn in der ersten bzw. zweiten Lage ergeben sich Abstände von 1.81 Å bzw. 2.00 Å. Diese Werte sind in exzellenter Übereinstimmung mit den bereits oben erwähnten SEXAFS Messungen von *Döbler et al. (1984)* und mit neueren Messungen größerer Genauigkeit von *Bader et al. (1986)*. Bader und Mitarbeiter bestimmten die Bindungsabstände zu

1.82 Å ± 0.02 Å bzw. 1.99 Å ± 0.02 Å. Zusätzlich dazu wurde von *Robinson et al. (1990)* mit Photoelektronenbeugung der Bindungsabstand zum übernächsten Nachbaratom zu 1.98 Å ± 0.05 Å bestimmt. In diesen Untersuchungen wird der Sauerstoff allerdings 0.35 Å bzw. 0.23 Å über der Oberfläche plaziert. Diese Diskrepanz zu allen Messungen in Tab. 3 erklärt sich durch die beobachtete Relaxation der ersten Lage von 0.29 Å verglichen mit der reinen Fläche, die in den Untersuchungen mit SEXAFS und Photoelektronenbeugung nicht berücksichtigt ist.

Damit ergibt sich ein geschlossenes Bild für die Struktur der sauerstoffbedeckten Cu(110) Fläche. Die Rekonstruktion wird durch ein MR Modell beschrieben, mit relaxierten Lagenabständen und einer leicht rekonstruierten zweiten Atomlage (siehe Tab.3). Der Sauerstoff adsorbiert in [001] Brückenplätzen in oder nur knapp unterhalb der ersten Kupferatomlage.

4.4 Wachstum der (2x1) Sauerstoffstruktur

Die Ausbildung der (2x1) MR Rekonstruktion erfordert den Transport einer halben Monolage von Kupferatomen über relativ große Entfernungen auf der Oberfläche. Dieser enorme Materialtransport war in der Vergangenheit einer der Haupteinwände gegen das MR Modell. In diesem Kapitel soll nun gezeigt werden, daß und wie der Materialtransport vor sich geht.

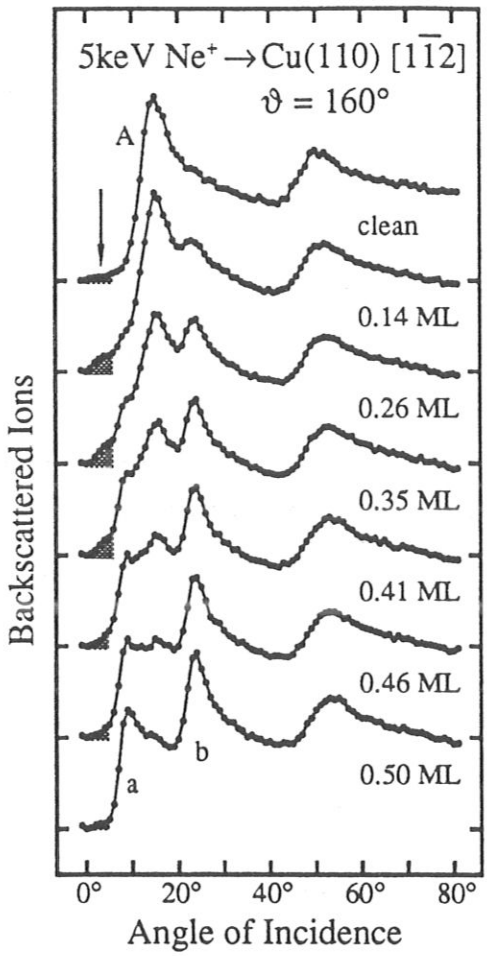
Seit der Entwicklung des Raster-Tunnel-Mikroskops (STM) durch Binnig und Rohrer (*G. Binnig et al. (1982)*) existiert ein Gerät, das für Wachstumsuntersuchungen prädestiniert zu sein scheint. Kürzlich durchgeführte Untersuchungen ergaben für das Cu(110)-(2x1)-O System jedoch zum Teil widersprüchliche Ergebnisse. Eine STM Studie von *Chua et al. (1989)* zeigt für Bedeckungen kleiner als 0.05 ML die Ausbildung einzelner monoatomar breiter Reihen in [001] Richtung, deren Länge mit der Bedeckung zunimmt. Oberhalb 0.05 ML setzt das Wachstum von $[1\bar{1}0]$ Nachbarketten ein. Ein solches Wachstum räumlich stark anisotroper Inseln ist auch in Übereinstimmung mit LEED Beobachtungen (*Gruzalski et al. (1985)*). *Chua und Mitarbeiter (1989)* fanden keine Anzeichen für eine Verschiebung der monoatomaren Stufen, d.h. für einen Transport von Substratatomen, auf der Oberfläche und befürworteten deshalb eine BR Rekonstruktion. *Coulman und Mitarbeiter (1990)* bestätigten das beobachtete Kettenwachstum, fanden aber sehr wohl Indizien für Materialtransport und schlugen deshalb das sogenannte 'Added Row' Modell zur Erklärung

ihrer Messungen vor. Dabei handelt es sich um das Wachstum von Kupfer-Sauerstoff Ketten in [001] Richtung auf der sonst unrekonstruierten Oberfläche. Die benötigten Substratatome werden von monoatomaren Stufen nachgeliefert bis die gesamte Oberfläche bedeckt ist. In diesem Fall erhält man die korrekte MR Rekonstruktion.

Ob ein solches Wachstum auf der Oberfläche vorliegt, läßt sich relativ einfach mit ICISS entscheiden. Für Einfallswinkel kleiner als der kritische Winkel für Abschattung in der ersten Atomlage werden nur Projektile an Atomen über der Oberfläche, also an Adatomen, zurückgestreut. Messungen an gestuften Kristallen (*Fauster (1988)*) zeigen den Beitrag von Adatomen auf der Oberfläche, d.h. in diesem Fall Atome an den Stufenkanten, als Anstieg der Rückstreuintensität bei Einfallswinkeln zwischen 1° und 2°.

Als Beispiel für Wachstumsuntersuchungen sind in Abb. 18 ICISS Spektren der gestreuten Neonionen entlang des $[1\bar{1}2]$ Azimuths bei variabler Sauerstoffbedeckung dargestellt. Die Spektren sind auf die Zählraten bei senkrechter Inzidenz normiert. Die Sauerstoffbedeckung wurde mit 1keV Helium ISS relativ zur Sättigungsbedeckung von 0.5 ML bestimmt. Eine Monolage (ML) entspricht dabei der Zahl der Kupferatome in der obersten Lage auf der reinen Oberfläche. Absolutangaben der Sauerstoffbedeckung sind auf etwa ± 0.05 ML genau möglich. Die Meßserie in Abb. 18 zeigt die Ausbildung der für die MR Rekonstruktion typischen Abschattungen (vgl. Kap. 4.3) bereits bei 0.14 ML. Die Flankenhöhe der kritischen Winkel auf der reinen bzw. sauerstoffbelegten Fläche ist proportional zur Größe der unrekonstruierten bzw. rekonstruierten Oberflächenbereiche. In Abb. 18 ist gezeigt, daß die Größe der rekonstruierten Gebiete proportional zur Sauerstoffbedeckung zunimmt. Entspechend nimmt die Größe der unrekonstruierten Oberflächenbereiche ab. Das bedeutet, daß aller Sauerstoff auf der Oberfläche in lokal rekonstruierten Bereichen gebunden ist.

Korreliert mit der Ausbildung der (2x1) Abschattungen ist das Ansteigen der Rückstreuintensität in den ICISS Spektren unterhalb 5° Einfallswinkel, also unterhalb des kleinsten auftretenden kritischen Winkels der (2x1) Rekonstruktion. Deutlich ist auch ein Intensitätsanstieg bei etwa 2° zu erkennen. Die entsprechenden Bereiche sind in Abb. 18 hervorgehoben. Oberhalb einer Sauerstoffbedeckung von etwa 0.3 ML erkennt man ein Abfallen dieser Rückstreuintensität. Der Intensitätsanstieg bei ca. 2° Einfallswinkel zeigt, daß es sich bei dieser Struktur um Kupferatome auf der Oberfläche handelt. Ihre Anzahl nimmt zunächst mit der Sauerstoffbedeckung zu und es erscheint deshalb sinnvoll, diese Adatome mit den rekonstruierten Bereichen auf der Oberfläche zu identifizieren. Das erklärt den beobachteten Intensitätsverlauf. Bei niedrigen Sauerstoffbedeckungen sind alle Adatome



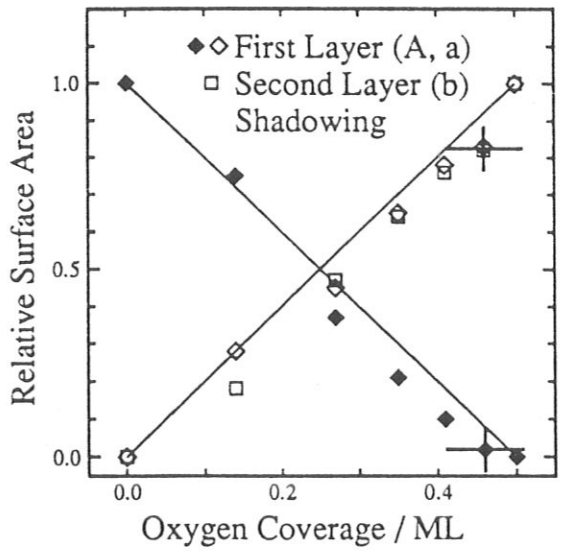


***Abb. 18** ICISS Ionenspektren für verschiedene Sauerstoffbedeckungen (links). Der Beitrag von Adatomen zu den Spektren ist hervorgehoben. An dem mit einem Pfeil markierten Einfallswinkel erfolgten weitere Messungen (siehe Abb. 19). Die Flankenhöhe am kritischen Winkel ist ein Maß für die Zahl der abschattenden Atompaare. Die damit bestimmte relative Größe der entsprechenden Oberflächenbereiche ist als Funktion der Sauerstoffbedeckung (oben) dargestellt.*

für den Ionenstrahl sichtbar. Mit zunehmender Bedeckung rücken die Adatome immer enger zusammen und beginnen sich gegenseitig abzuschatten. Dadurch sinkt die Rückstreuintensität wieder ab.

Um nun das Wachstum dieser Adatome genauer zu untersuchen, wurde bei dem in Abb. 18 markierten Einfallswinkel $\psi = 4°$ die Intensität der elastisch gestreuten Ionen als Funktion der Sauerstoffbedeckung gemessen. Dazu wurde während der Messung ein konstanter Sauerstoffhintergrunddruck eingestellt. Die Messung wurde unter identischen Bedingungen für drei verschiedene Azimuthe mit 5keV Neonionen und zusätzlich mit 1keV Heliumionen zur Bedeckungseichung durchgeführt. Die gestreuten Neonionen sind ein Maß für die Zahl der Adatome in den entsprechenden Azimuthen. In Abb. 19 sind die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Sauerstoffbedeckung dargestellt. Im [1$\bar{1}$0] und im [1$\bar{1}$2] Azimuth ergibt sich qualitativ ein gleicher Verlauf. Mit zunehmender Sauerstoffbedeckung steigt die Zahl der Adatome zunächst linear an, erreicht bei 0.2 ML ein Maximum und fällt bis zur Sättigungsbedeckung

wieder auf etwa den Ausgangswert ab. Im [001] Azimuth jedoch ist im Rahmen der statistischen Schwankungen überhaupt keine Änderung der Adatomkonzentration festzustellen. Für ungeordnet auf der Oberfläche sitzende Adatome müßte in allen Azimuthrichtungen die gleiche Zahl gestreuter Ionen detektiert werden. Die beobachtete Variation der Rückstreuintensitäten in den verschiedenen Azimuthen kann nur durch Abschattung der Adatome untereinander erklärt werden. Das bedeutet: Die Adatome sitzen geordnet auf der Oberfläche. Es liegt Inselbildung vor und nur Stufenatome sind für den Ionenstrahl sichtbar. Weiterhin bedeutet dies noch, daß, zumindest bei niedrigen Bedeckungen, die Inseln in [001] Richtung sehr viel ausgedehnter sein müssen als senkrecht dazu in $[1\bar{1}0]$ Richtung. Bei Bedeckungen von etwa 0.1 ML bis 0.2 ML beginnt in $[1\bar{1}0]$ Richtung Abschattung einzusetzen. Für größere Bedeckungen läßt sich die Oberflächenstruktur als (2x1) Rekonstruktion beschreiben, die in [001] Richtung voll ausgebildet ist. In $[1\bar{1}0]$ Richtung wird die (2x1) Symmetrie jedoch noch durch fehlende [001] Kupfer-Sauerstoffreihen gestört (*Niehus (1984)*) bis sich schließlich bei Sättigungsbedeckung auch in dieser Richtung die (2x1) Ordnung einstellt.

Für kleine Sauerstoffbelegungen kann aus dem linearen Anstieg des Signals in $[1\bar{1}0]$ Richtung die mittlere Breite B der Inseln in dieser Richtung abgeschätzt werden: Haben die Inseln in [001] Richtung eine mittlere Länge L, so ist die Bedeckung proportional der Inselfläche L·B multipliziert mit der mittleren Anzahl N der Inseln. Die Zahl der in $[1\bar{1}0]$ Richtung sichtbaren Adatome ist proportional dem Produkt L·N. Folglich ist die Steigung einer Geraden durch die Messpunkte für Bedeckungen kleiner als 0.05 ML gleich dem

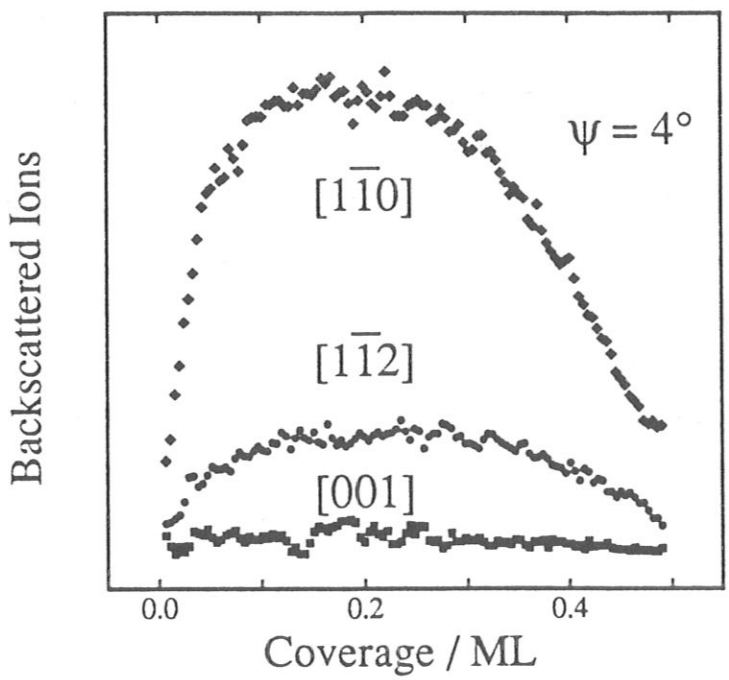


***Abb. 19** Zahl der an Adatomen gestreuten Neonionen in Abhängigkeit der Sauerstoffbedeckung für verschiedene Azimuthe. Die Streuparameter wurden wie in Abb. 18 eingestellt.*

Kehrwert aus der mittleren Inselbreite B. Die Zahl der in $[1\bar{1}0]$ Richtung sichtbaren Stufenatome kann durch Normierung der Rückstreuintensität an den Adatomen auf die Gesamtzahl der Streuzentren der unrekonstruierten Fläche, d.h. auf die Höhe des Fokussierungspeaks, zu 10% ± 5% bestimmt werden. Damit ergibt sich eine Inselbreite von ein bis zwei Atomabständen.

Es liegt nun nahe, die räumlich stark anisotropen Inseln mit den im STM beobachteten 'Added Rows' zu identifizieren. Die ICISS Messungen zeigen eindeutig, daß die Reihen auf der Oberfläche wachsen. Zur Ausbildung der (2x1) Struktur ist Materialtransport während des Wachstumsprozesses nötig. In Kap. 5.2 wird gezeigt, daß oberhalb ca. 400 K ein meßbarer Prozentsatz von Adatomen auf der Oberfläche vorhanden ist. Aus der exponentiellen Temperaturabhänigkeit der Adatomkonzentration ergibt sich eine Adatom-Bildungsenergie von 0.27 eV. Diese frei beweglichen Adatome können dann mit dem adsorbierten Sauerstoff die beobachteten Cu-O-Cu Ketten bilden.

5. Dynamik von Oberflächen

Das Studium von Festkörperoberflächen zeigt, daß bei erhöhten Temperaturen interessante Phänomene auftreten können, wie z.B. anharmonische Schwingungen der Oberflächenatome (*Lapujoulade et al. (1983)*), Strukturänderungen (*Möller et al. (1986)*), Phasenübergänge durch Aufrauhung (*den Nijs et al. (1985)*) oder Schmelzen (*Frenken et al. (1986)*) der Oberfläche. In diesem Kapitel werden die auf der Cu(110) Oberfläche auftretenden thermischen Effekte mit niederenergetischer Ionenstreuung untersucht und die Ergebnisse im Vergleich zu anderen Methoden diskutiert. Durch die Kombination der gemessenen ICISS Spektren mit Simulationsrechnungen können mittlere quadratische Auslenkungen von Oberflächenatomen bestimmt werden. Rechnungen und Messungen werden in den ersten beiden Abschnitten vorgestellt. Die Diskussion in 5.3 und der Vergleich mit Literaturdaten legen einen Rauhigkeitsphasenübergang auf Cu(110) nahe. In 5.4 soll schließlich noch gezeigt werden wie die Sauerstoffadsorption in der (2x1) Struktur das Schwingungsverhalten der Oberflächenatome beeinflußt.

5.1 Monte-Carlo-Rechnungen

Der Einfluß von Schwingungen der Oberflächenatome auf die ICISS Spektren ist am stärksten am kritischen Winkel ψ_c. Durch die thermische Bewegung befindet sich das abgeschattete Atom während der halben Schwingungsdauer außerhalb des Schattenkegels seines Nachbarn. Dadurch wird die Flanke bei ψ_c verbreitert. Durch diese Verbreiterung verschiebt sich der kritische Winkel zu kleineren Einfallswinkeln. Beide Effekte erlauben, aus den ICISS Spektren Aussagen über das Schwingungsverhalten der Oberflächenatome zu machen. Dazu ist es jedoch notwendig, die Form der ICISS Spektren durch Computersimulationen genauer zu verstehen.

Die ICISS Spektren lassen sich oft durch ein Zweiatommodel (vgl. Abb. 4) ausreichend beschreiben (*Yamamura, Takeuchi (1984), Yarmoff et al. (1986), Williams et al. (1990)*). Das erste Atom fokussiert die ankommenden Projektile auf das zweite Atom. Dort findet die Großwinkelstreuung statt. Bei dem im Experiment benutzten Streuwinkel ϑ (vgl. Kap. 4) verlassen anschließend die Projektile die Oberfläche ohne weitere Wechselwirkungen mit Oberflächenatomen. Der Streuwinkel und damit der Wirkungsquerschnitt für den Streuprozeß am zweiten Atom ist in guter Näherung während des ICISS Winkelspektrums

konstant. Um nun die Winkelspektren zu simulieren muß nur die Zahl der Projektile berechnet werden, die das zweite Atom erreichen und über alle Atompaare aufsummiert werden, die vom Ionenstrahl beleuchtet werden. Die endliche Größe der Probe und des Ionenstrahls wird durch Multiplikation der berechneten ICISS Spektren mit dem gemessenen Probenstrom berücksichtigt. Der Probenstrom ist in guter Näherung proportional zur Zahl der auftreffenden Ionen (*van der Riet et al. (1989), Metzner (1986)*). Thermische Schwingungen der Oberflächenatome können in diesem Modell berücksichtigt werden, indem das erste Atom vor dem Stoß mit dem Ion dreidimensional um einen Vektor **u** ausgelenkt wird. Die Auslenkungen **u** der Atome werden als Zufallszahlen nach einer Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(\mathbf{u})$ berechnet (siehe z.B.*Zelen und Severo (1972)*). Nach dem Stoß wird der Stoßparameter für die Ruheposition des letzten Atoms berechnet und das Atom um diese Distanz dreidimensional so ausgelenkt, daß es zentral getroffen wird. Die Wahrscheinlichkeit dieser Auslenkung folgt aus der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\mathbf{u})$ und wird für mehrere zehntausend Trajektorien aufsummiert. Der Streuwinkel ϑ wird mit dem Thomas-Fermi-Molière Potential Gl. (2.2) bis (2.4) berechnet. Um Rechenzeit zu sparen, wird ϑ als Funktion des Stoßparameters in einem eindimensionalen Array abgespeichert. Elastische Energieverluste in der Kleinwinkelstreuung betragen weniger als 1 eV und werden vernachlässigt (*Poelsema et al. (1976a)*). Die Verteilungsfunktion $\rho(\mathbf{u})$ ist durch das Potential $V(\mathbf{u})$ bestimmt, in dem sich das Atom bewegt und ist proportional zum Boltzmannfaktor

$$\rho(\mathbf{u}) = N \exp(- V(\mathbf{u}) / k_B T) \tag{5.1}$$

Hierbei ist k_B die Boltzmannkonstante, T die Probentemperatur und N eine Normierungskonstante. Ist das Potential V harmonisch, so können die Atomschwingungen in den drei Raumrichtungen unabhängig voneinander bestimmt werden. Es ergibt sich für jede Dimension eine Gaußfunktion mit Varianz σ

$$\rho(z) = N \exp(- 0.5\, \kappa\, z^2 / k_B T) = N \exp(- 0.5\, z^2 / \sigma^2) \tag{5.2}$$

κ ist die Federkonstante für Auslenkungen z eines Atoms aus seiner Ruhelage. Durch Vergleich erhält man die lineare Temperaturabhängigkeit nach dem Debyemodell (vgl. Gl. (2.6))

$$\sigma^2 = k_B T / \kappa \tag{5.3}$$

Es zeigt sich, daß für große Schwingungsamplituden das Zweiatommodell nicht mehr

ausreichend ist (*Fauster et al. (1987)*). Unter diesen Verhältnissen tragen auch die übernächsten Nachbarn zur Fokussierung der Ionen auf das letzte Atom bei. In den Simulationsrechnungen kann dies sehr einfach durch eine lineare Kette von Targetatomen beschrieben werden. Jedoch ist auch in einem solchen Kettenmodell die Zweiatomstreuung der dominierende Anteil. Es zeigte sich, daß eine Kettenlänge von drei Atomen ausreichend ist für alle Vibrationsamplituden, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Rechnungen mit längeren Ketten ergaben nahezu identische Resultate.

Für harmonische Schwingungen werden in der Literatur zusätzlich Effekte wie anisotrope Schwingungen (*Smith et al. (1987)*) und Korrelationen zwischen Nachbaratomen diskutiert (*Poelsema et al. (1976b), Barrett, Jackson (1980), Martin (1980), Withrow et al. (1985)*), die die berechneten ICISS Spektren beeinflussen können. Es wurden deshalb beide Effekte in die Simulationen nach einem Algorithmus von *Jackson und Barrett (1977)* miteinbezogen. Phononenrechnungen von *Schneider (1989)* zeigen, daß die Anisotropie der Schwingungsamplituden auf der Cu(110) Oberfläche kleiner als 20% ist. Die Simulationsrechnungen bestätigen, daß die ICISS Spektren hauptsächlich auf Schwingungen in der Streuebene senkrecht zum Schattenkegel empfindlich sind (vgl. Kap. 2.3). Das bedeutet es werden die Komponenten der thermischen Schwingungen senkrecht zur Probenoberfläche detektiert. Damit können alle Spektren dieser Arbeit durch isotrop schwingende Atome beschrieben werden.

Im Zweiatommodell bewirken korreliert schwingende Atome lediglich eine Änderung der effektiven Schwingungsamplituden bezüglich der ankommenden Ionen. Das bedeutet, daß Spektren für Atome mit und ohne Korrelationen identisch sind und sich lediglich die zugehörigen Schwingungsamplituden unterscheiden. Dies wurde auch für Ketten mit mehr als zwei Atomen bestätigt. Man kann also aus den gemessenen Spektren allein nicht auf die absolute Größe der Korrelationen zwischen den schwingenden Atomen schließen. Durch Vergleich von ICISS Spektren in verschiedenen Azimuthen lassen sich lediglich Aussagen über eine Änderung der Schwingungskorrelationen mit der Oberflächenrichtung, d.h. zwischen verschiedenen Nachbaratomen, machen. Auf Cu(110) konnten keine solchen Änderungen der Atomschwingungen mit der Oberflächenrichtung festgestellt werden. Rechnungen zeigen, daß auf dieser Oberfläche der Anteil von Korrelationen zweier Nachbaratome für Schwingungen normal zur Oberfläche kleiner als ca. 15% der mittleren quadratischen Auslenkungen der Einzelatome ist (*Schneider (1989)*).

5.2 Schwingungsverhalten der reinen Cu(110) Oberfläche

Auf der reinen Cu(110) Oberfläche wurden ICISS Spektren als Funktion der Probentemperatur entlang verschiedener Kristallrichtungen gemessen. Auf der offenen (110) Oberfläche sind die Abstände zu benachbarten Atomketten relativ groß. Dadurch wird der Einfluß von Zick-Zack-Streuung zwischen benachbarten Atomketten unbedeutend (*Overbury und Huntley (1985)*) und man kann erwarten, daß sich die ICISS Spektren durch das lineare Kettenmodell beschreiben lassen. Die Sensitivität für Schwingungen von Atomen in der ersten Lage wird durch Ionennachweis beträchtlich erhöht (vgl. Kap. 4.1). Unter den gewählten experimentellen Bedingungen kann eine starke Reionisation von im Stoß neutralisierten Ionen beobachtet werden (*Dürr (1986), Fauster (1988)*). Diese Ionisation bewirkt ein konstantes Verhältnis von Ionen und Neutralteilchen in den ICISS Spektren. Das erkennt man in Abb. 20. Dort sind ICISS Winkelspektren entlang des $[1\bar{1}2]$ Azimuths gezeigt. Bei Raumtemperatur wurden zusätzlich die elastisch gestreuten Neutralteilchen (Kreise) gemessen. Innerhalb der Fehlergrenzen ergibt sich die gleiche Form wie für die Ionenspektren (Rauten). Das bedeutet, daß trajektorienabhängige Neutralisation vernachlässigt werden kann, wenn wie in diesem Azimuth nur Streuung an Atomen der ersten Lage stattfindet. Das gleiche gilt für den $[1\bar{1}0]$ Azimuth. Dort sind allerdings auch Atome der zweiten Lage für den Ionenstrahl sichtbar. In Kap. 4.1 hat sich gezeigt, daß in [001] Richtung starke Fokussierung bedingt durch die dreidimensionale Struktur der Oberfläche stattfindet. Wegen Neutralisation

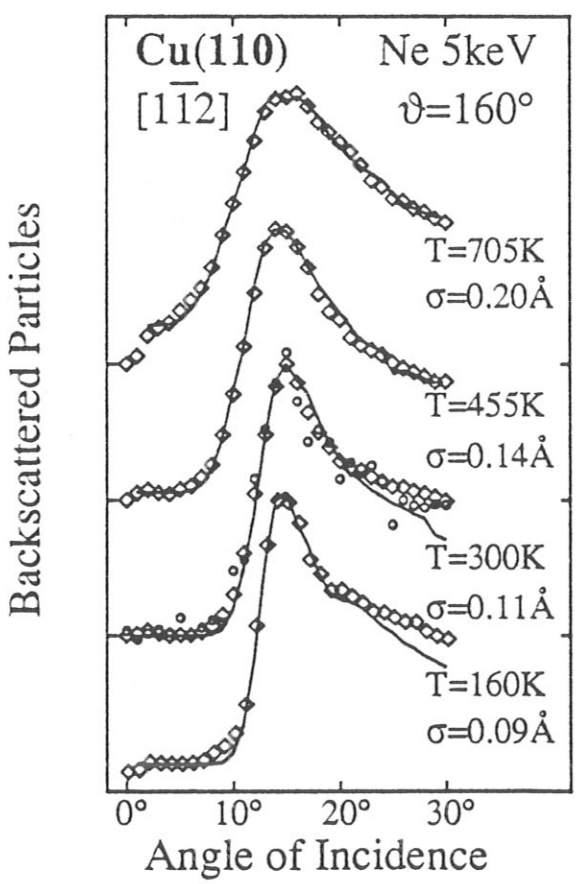


***Abb. 20** ICISS Spektren der reinen Cu(110) Oberfläche entlang des $[1\bar{1}2]$ Azimuths für verschiedene Probentemperaturen T. Es sind die unter 160° elastisch gestreuten Ionen (Rauten) und die unter 157° gestreuten Neutralteilchen (Kreise), sowie Monte-Carlo-Simulationsrechnungen (Linien) für harmonisch mit Varianz σ schwingende Targetatome dargestellt.*

der Ionen scheinen sich diese Effekte jedoch nicht auf die Ionenspektren auszuwirken. Aus diesen Gründen dominiert im $[1\bar{1}2]$ und im [001] Azimuth die Streuung an Atomen der ersten Lage und die Spektren der rückgestreuten Ionen lassen sich durch das in Kap. 5.1 beschriebene lineare Kettenmodell gut erklären.

In Abb. 20 sind Ionenspektren entlang des $[1\bar{1}2]$ Azimuths zusätzlich mit Monte-Carlo-Rechnungen für eine Kette von drei Targetatomen verglichen. Die Simulationen wurden für isotrope harmonische Oszillatoren mit Varianz σ in jeder Raumrichtung durchgeführt. Der Einfluß der Temperaturerhöhung auf die ICISS Spektren besteht im wesentlichen in einer Verbreiterung der Flanke am kritischen Winkel. Gleichzeitig verschiebt sich der kritische Winkel ψ_c zu kleineren Einfallswinkeln. Beide Effekte werden durch die Rechnungen gut beschrieben. Zusätzlich ist isotrop in allen Kristallrichtungen oberhalb von etwa 400 K erhöhte Rückstreuintensität bei sehr kleinen Einfallswinkeln sichtbar. Diese Struktur kann durch die Monte-Carlo-Simulationen nicht modelliert werden und ist deshalb kein Effekt der Atomschwingungen. Vielmehr deutet diese Zusatzintensität, analog zu den in Kap. 4.4 beschriebenen Effekten, auf Adatome oberhalb der geordneten Oberfläche hin (*Möller et al. (1986), Niehus, Comsa (1986a)*).

Für einen Vergleich der experimentellen ICISS Daten entlang allen Kristallrichtungen mit den Simulationsrechnungen sind in Abb. 21 die kritischen Winkel ψ_c als Funktion der Flankenbreite $\Delta\psi$ am kritischen Winkel aufgetragen. $\Delta\psi$ ist als die Winkeldifferenz zwischen 10% und 90% des Anstiegs gewählt. Die Rechnungen sind als durchgezogene

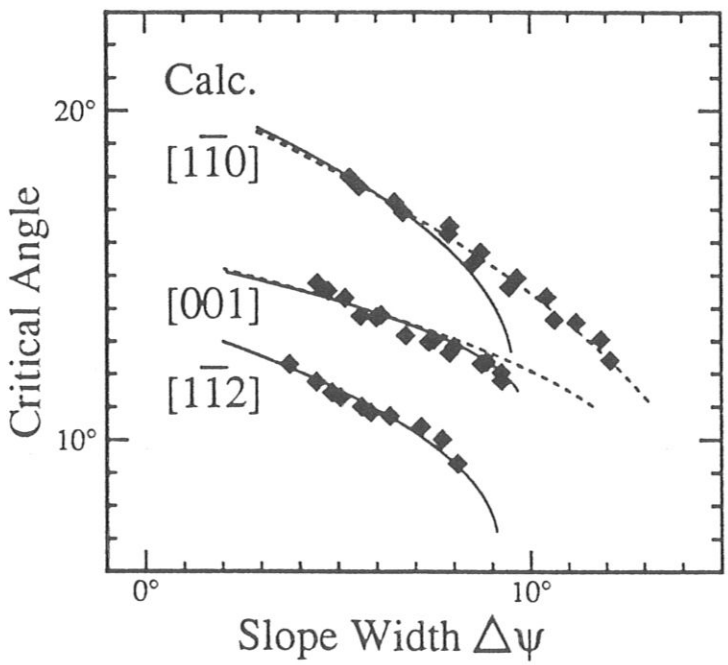


***Abb. 21** Darstellung der aus den ICISS Spektren in Abb. 20 und zweier weiterer Oberflächenrichtungen ermittelten kritischen Winkel als Funktion der Flankenbreiten am kritischen Winkel. Zum Vergleich sind Ergebnisse aus Monte-Carlo-Rechnungen (Linien) für die Streuung an einer Kette von drei Atomen eingezeichnet. Im $[1\bar{1}0]$ Azimuth muß zusätzlich Streuung an Atomen der zweiten Lage (gestrichelte Linie) berücksichtigt werden.*

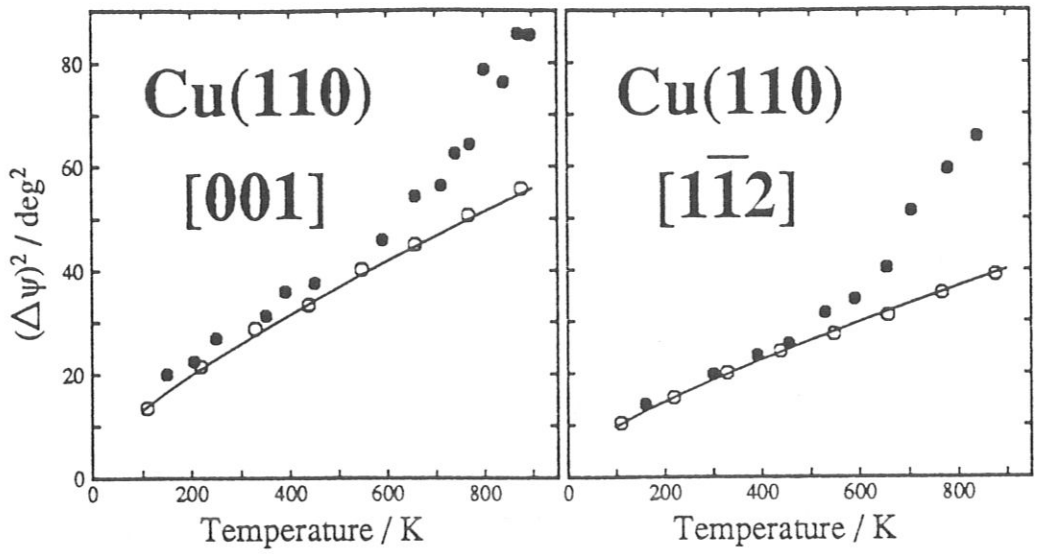


Abb. 22 Vergleich der experimentell ermittelten Flankenbreiten als Funktion der Temperatur mit ***Rechnungen für harmonisch nach dem Debyemodell Gl. (2.6) schwingende Atome.***

Linien dargestellt und werden in guter Näherung durch Parabeln beschrieben. Im [1$\bar{1}$2] und im [001] Azimuth beschreibt die Streuung an einer linearen Kette von Oberflächenatomen die experimentellen Daten sehr gut. Nur im [1$\bar{1}$0] Azimuth ist mit ansteigender Temperatur eine zunehmende Abweichung zwischen Experiment und Theorie zu erkennen.

Durch die spezielle Art der Auftragung in Abb. 21 ist die Temperatur als Variable eliminiert worden. Um nun jedoch zu überprüfen, ob harmonische Schwingungen nach (5.2) und (5.3) vorliegen, ist es sinnvoll, die Flankenbreiten $\Delta\psi$ von experimentellen und gerechneten Spektren als Funktion der Temperatur miteinander zu vergleichen. Das ist in Abb. 22 für den [1$\bar{1}$2] und den [001] Azimuth getan. Zur Verdeutlichung der Abweichungen zwischen Experiment (Rauten) und Rechnung (Linien) ist das Quadrat von $\Delta\psi$ aufgetragen. Während die experimentellen $\Delta\psi$ Werte für tiefe Temperaturen gut reproduziert werden, ergeben sich oberhalb 500 K-600 K Abweichungen der Messungen zu größeren Flankenbreiten, d.h. zu größeren Schwingungsamplituden. Ein derartiges Verhalten ist nur durch Schwingungen der Atome in einem anharmonischen Potential zu erklären. Wie in Abb. 23 qualitativ dargestellt, ist für Oberflächenatome das Potential asymmetrisch (durchgezogene Linie), so daß sich im Vergleich zu einem harmonischen Potential (gestrichelte Linie) für hohe Temperaturen eine breitere Verteilung ergibt. Bei tiefen Temperaturen sind beide Verteilungsfunktionen nahezu identisch.

Die genaue Beschreibung solcher anharmonischer Schwingungen ist bis jetzt noch nicht möglich. Da das Potential V(**u**) in dem sich ein Atom bewegt als Summe der Paarpotentiale

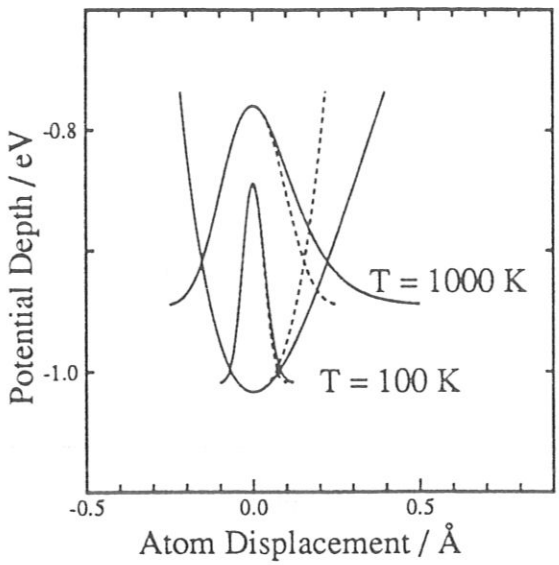


Abb. 23 Darstellung der Wahrscheinlichkeitsverteilungen von Atomauslenkungen in einem asymmetrischen (duchgezogene) und einem symmetrischen (gestrichelte Linien) Potential für zwei Temperaturen.

mit seinen Nachbarn aufzufassen ist, hängt V(u) von den Atomschwingungen der Nachbaratome und damit von der Probentemperatur ab. Es wird deshalb vielfach eine quasiharmonische Beschreibung verwendet (*Jayanthi et al. (1985a)*). Für Aussagen über die mittleren quadratischen Auslenkungen werden dabei die Schwingungen weiterhin harmonisch angenommen. Es wird jedoch eine temperaturabhängige Federkonstante κ, d.h. ein temperaturabhängiges harmonisches Potential V(u), zugelassen. Da in Abb. 20 und Abb. 21 alle Daten in $[1\bar{1}2]$ und in [001] Richtung durch Simulationsrechnungen für harmonisch schwingende Atome gut beschrieben werden, scheint ein derartiges Verfahren gerechtfertigt.

Durch Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen ICISS Spektren wie in Abb. 20 können nun die mittleren quadratischen Auslenkungen σ^2 der Atome bei den entsprechenden Probentemperaturen bestimmt werden. Es zeigt sich, daß es ausreichend ist, die Breite des Anstiegs $\Delta\psi$ am kritischen Winkel für die Zuordnung von σ^2 und T zu benutzen. In Abb. 24 sind die ermittelten mittleren quadratischen Auslenkungen als Funktion der Temperatur dargestellt. Zum Vergleich sind Messungen mit Heliumbeugung (*Gorse et al. (1985), Zeppenfeld et al. (1989a)*) und mit IPE (inverser Photoemission) von *Schneider et al. (1990)* eingezeichnet. Alle drei Methoden stimmen innerhalb der experimentellen Unsicherheiten gut überein. Im Heliumbeugungs-Experiment wurde die Intensität eines spiegelnd an der Oberfläche reflektierten thermischen Heliumatomstrahls gemessen. Bei IPE treffen nach Impuls und Energie präparierte Elektronen auf die Oberfläche und können im Festkörper direkte Übergänge zwischen unbesetzten Energieniveaus ausführen. Die abgestrahlten Photonen werden detektiert. Beide Methoden bestimmen aus der Intensitätsabnahme ihrer Meßsignale I bei Temperaturvariation die mittleren quadratischen Auslenkungen über den sogenannten Debye-Waller-Faktor (*Ashcroft, Mermin (1976)*), der sich für isotrope Schwin-

gungen schreiben läßt als

$$I = I_0 \exp(- \langle u^2 \rangle Q^2) \tag{5.4}$$

mit

I_0 Intensität bei T = 0 K

$\langle u^2 \rangle$ Mittlere quadratische Auslenkung der Gitteratome

Q Änderung des Wellenvektors im Streuprozeß

Die Änderung des Wellenvektors Q ist bei der Heliumbeugung im wesentlichen durch die experimentelle Geometrie festgelegt. Zur Berechnung der mittleren quadratischen Auslenkungen muß noch der Einfluß korrelierter Schwingungen der Nachbaratome berücksichtigt werden. Das geschieht durch Multiplikation der Schwingungsamplituden mit

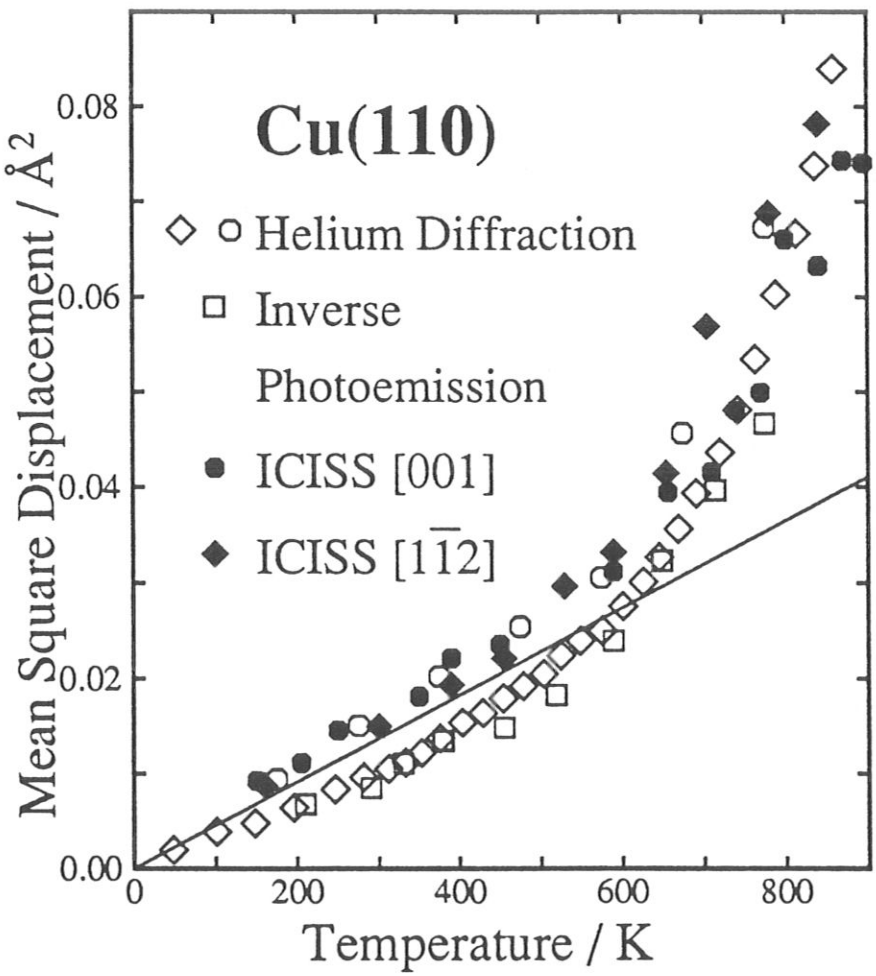


Abb. 24 Mittlere quadratische Auslenkungen senkrecht zur Oberfläche von Oberflächenatomen auf Cu(110). Die Daten für Heliumbeugung wurden Gorse und Lapujoulade (1985) (offene Kreise) und Zeppenfeld et al. (1989) (offene Quadrate) entnommen. Die durchgezogene Linie zeigt das Ergebnis von Phononenrechnungen (Schneider (1989)).

dem sogenannten Armandfaktor (*Armand, Mason (1979)*). Bei IPE ist Q durch den im Übergang ausgetauschten reziproken Gittervektor bestimmt. Die IPE Daten in Abb. 24 wurden außerdem mit einem Faktor 0.35 umskaliert, der von Vielfachstreueffekten der Elektronen zwischen den Substratlagen herrührt (*Schneider et al. (1990)*). Aus Phononenrechnungen für die reine Cu(110) Oberfläche ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen $\langle u^2 \rangle$ und T (*Schneider (1989)*). Für thermische Schwingungen von Atomen der ersten Lage senkrecht zur Oberfläche ergibt sich aus diesen Rechnungen eine Debyetemperatur nach (2.6) von $\theta_D = 224$ K. Die mittleren quadratischen Auslenkungen der ersten Lage sind in Abb. 24 als durchgezogene Linie eingezeichnet. Schwingungen der zweiten Lage werden durch eine Debyetemperatur von 286 K beschrieben.

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Phononenrechnung ist gut für Temperaturen unterhalb ca. 550 K. Das bedeutet, daß in diesem Temperaturbereich die Atomschwingungen im wesentlichen harmonisch sind. Oberhalb 550 K sieht man mit zunehmender Temperatur eine immer stärkere Abweichung von dem linearen Verlauf. Hier macht sich das asymmetrische Potential für Oberflächenatome bemerkbar und führt zu anharmonischen Schwingungen. Die Debyetemperatur von 224 K im harmonischen Bereich ist in guter Übereinstimmung mit anderen Ionenstreustudien. Messungen mit Hochenergieionenstreuung (HEIS) von *Adams et al. (1982)* und *Stensgaard et al. (1983)* ergaben 250 K, mit Mittelenergieionenstreuung (MEIS) von *Copel et al. (1986)* ergab 205 K und mit Niederenergieionenstreuung (LEIS) von *Yarmoff et al. (1986)* und *Van de Riet et al. (1990)* ergaben 230 K bzw. 260 K.

Nachdem nun die Schwingungsamplitude der Oberflächenatome bekannt ist, kann versucht werden, die Diskrepanz zwischen Messungen und Simulationsrechnungen in $[1\bar{1}0]$ Richtung zu verstehen. Die $[1\bar{1}0]$ Richtung ist von allen Kristallrichtungen durch die größten Abstände zu Nachbarketten ausgezeichnet. Außerdem tragen Atome der zweiten Lage beträchtlich zum Rückstreusignal bei. Die Gesamtzahl der gestreuten Ionen sollte also durch die Summe der Beiträge von Atomketten in erster und zweiter Lage beschrieben werden können, modifiziert allerdings durch die Neutralisationswahrscheinlichkeit. Die gestrichelte Linie in Abb. 21 zeigt die Ergebnisse einer solchen Rechnung für den Grenzfall vernachlässigbar kleiner Neutralisation der Ionen. Das Schwingungsverhalten der Atome in der zweiten Lage wurde durch die aus den Phononenrechnungen ermittelte Debyetemperatur von 286 K beschrieben. Da die Schwingungsamplituden tieferer Atomlagen kleiner sind als in der ersten Lage, sind die kritischen Winkel zu höheren Werten verschoben. Das vergrößert $\Delta\psi$ und ψ_c merklich,

falls die Temperatur hoch genug ist. Die Berücksichtigung einer solchen Vergrößerung von $\Delta\psi$ und ψ_c verringert die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment im $[1\bar{1}0]$ Azimuth, wohingegen dieser Effekt im [001] Azimuth vernachlässigbar ist. Damit können nun alle experimentellen Daten von Cu(110) befriedigend durch das lineare Kettenmodell erklärt werden. Messungen auf den dichter gepackten Cu(100) und Cu(111) Oberflächen zeigen aber deutliche Abweichungen von diesem Modell (vgl. Anhang B) was auf einen Einfluß der Nachbarketten z.B. durch Zick-Zack-Streuung hindeutet.

5.3 Rauhigkeitsübergang auf Cu(110)

Beobachtungen an kleinen Kupferkristallen von einigen µm Durchmesser (*Stock und Menzel (1976)*) knapp unterhalb des Schmelzpunktes ($T_M = 1356$ K für Kupfer) zeigen, daß zwar (100) und (111) aber keine (110) Facetten vorliegen. Weiterhin ist bekannt, daß auf den zur (110) Fläche benachbarten (11n) Oberflächen (mit $n \geq 3$) Rauhigkeitsübergänge auftreten (*Lapujoulade et al. (1983), Fabre et al. (1987), (1988), Liang et al. (1987)*). Alle diese Messungen werfen die Frage auf, ob auch Cu(110) einen Rauhigkeitsübergang zeigt. Messungen mit Röntgenbeugung an Cu(110) wurden von *Mochrie (1987)* als Rauhigkeitsübergang bei 870 K interpretiert. Später zeigte sich aber (*Ocko und Mochrie (1988)*), daß statt dessen der Kristall reversibel facettierte. Die Untersuchung der Cu(110) Oberfläche mit Heliumbeugung (*Zeppenfeld et al. (1989a)*) schließt unterhalb 900 K einen Rauhigkeitsübergang aus. Kürzlich wurde bei Nickel, einem Nachbarelement von Kupfer im Periodensystem, ein Rauhigkeitsübergang auf der (110) Oberfläche oberhalb 1300 K also ca. bei 0.75 T_M (T_M =1728 K für Nickel) mit LEED beobachtet (*Cao und Conrad (1990)*). Zusätzlich wird sowohl für Cu(110) als auch für Ni(110) das Entstehen einer flüssigkeitsähnlichen Oberflächenschicht bei Temperaturen über ca. 0.75 T_M diskutiert (*Binh und Melinon (1985)*). Demnach wäre es möglich, daß analog zu Ni(110) auch Cu(110) einen Phasenübergang bei 0.75 T_M, also oberhalb 1000 K, zeigt. In diesem Kapitel soll zunächst der Begriff des Rauhigkeitsübergangs etwas genauer erläutert werden. Im zweiten Teil werden Experimente vorgestellt, die zeigen, daß auf Cu(110) tatsächlich ein Rauhigkeitsübergang zwischen 1000 und 1200 K auftritt.

Ein Rauhigkeitsübergang besitzt mehrere Charakteristika (siehe z.B. *van Beijeren und Nolden (1987)*). Makroskopisch kann ein Rauhigkeitsübergang durch das Verschwinden einer Facette mit einer bestimmten Orientierung von der Gleichgewichtsform eines Kristalls

definiert werden. Mikroskopisch ist er durch das Verschwinden der freien Energie einer Stufe auf einer bestimmten Facette bei der Übergangstemperatur T_R charakterisiert. Die Veranschaulichung der mikroskopischen Vorgänge ist bereits mit einfachen statistischen Modellen möglich. Häufig wird das sogenannte 'Solid on Solid' (SOS) Modell benutzt (*Weeks (1980)*). Die Atome werden hierbei als starre Elemente angenommen, die in einem bestimmten Gitter angeordnet sind. Der Übergangsbereich zwischen Festkörper und Vakuum wird durch die Höhenverteilung $\{h_{ij}\}$ dieser Elemente auf einem zweidimensionalen Gitter beschrieben. Ein statistisches Modell ergibt sich durch Zuweisung einer Energie $E\{h_{ij}\}$ zu jeder Verteilung $\{h_{ij}\}$

$$E\{h_{ij}\} = J \sum_{ij} (| h_{ij} - h_{i+1j}| + | h_{ij} - h_{ij+1}|) \tag{5.5}$$

wobei $E\{h_{ij}\}$ proportional zur Zahl der ungesättigten Nächstenachbarbindungen ist. In Abb. 25 sind mit diesem Modell berechnete Gleichgewichtskonfigurationen einer Oberfläche für verschiedene Temperaturen dargestellt. Bei tiefen Temperaturen sind auf der Oberfläche vereinzelte Adatome und Adatomcluster zu sehen. Mit steigender Temperatur nimmt ihre

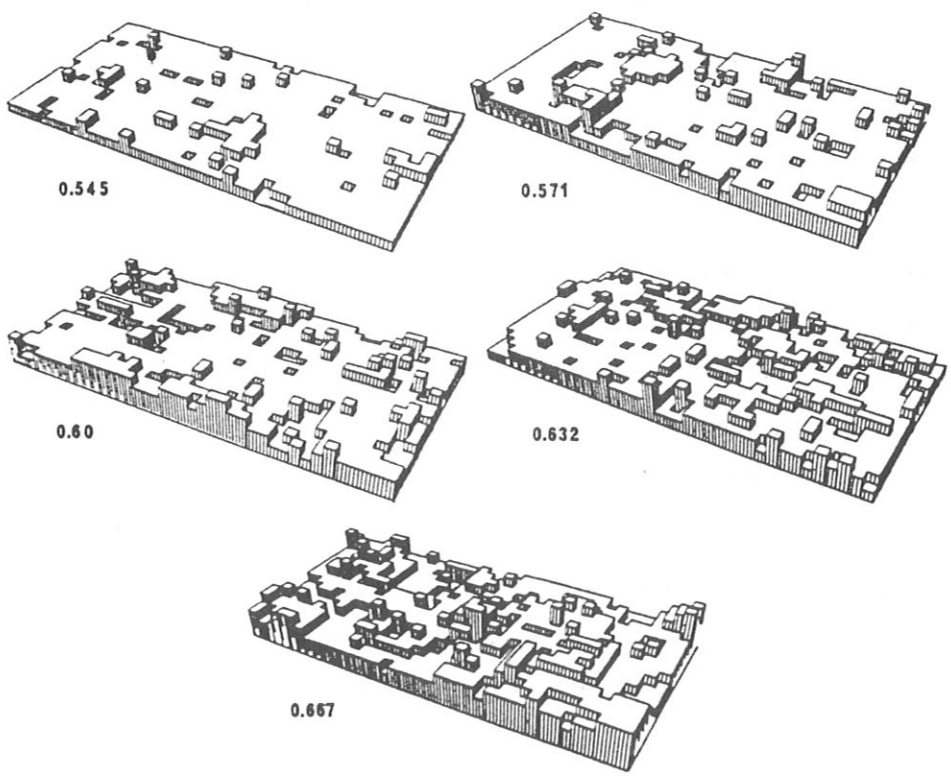


Abb. 25 Typische Gleichgewichtskonfigurationen einer Oberfläche nach dem SOS Modell für verschiedene Werte von k_BT / J (Weeks (1980)). Der Rauhigkeitsübergang tritt bei 0.60 auf. Die Rechnungen ergeben für diesen Wert das Verschwinden der freien Energie von Stufen.

Zahl zu. Wie oben bereits erwähnt ist die Rauhigkeitstemperatur T_R dadurch gekennzeichnet, daß die freie Energie einer Stufe Null wird. Große Cluster von Adatomen und Defekten werden dann gleich wahrscheinlich und die Dicke der Grenzfläche zwischen Kristall und Vakuum sollte oberhalb T_R divergieren (*Weeks et al. (1973)*). Die freie Energie und die Dicke der Grenzfläche sind nun leider Größen, die nicht unmittelbar dem Experiment zugänglich sind. Damit wird es schwierig, einen Rauhigkeitsübergang überhaupt nachzuweisen, insbesondere da temperaturabhängig meßbare Eigenschaften wie die Adatomkonzentration bei T_R keine besondere Struktur aufweisen (vgl. Abb. 25).

Bei ihrer Beobachtung eines Rauhigkeitsübergangs auf Ni(110) benutzten deshalb *Cao und Conrad (1990)* praktischere Kriterien:

- Oberhalb von ca. 0.5 T_M treten anomal vergrößerte Schwingungen von Oberflächenatomen auf.
- Dadurch werden Spannungen in der Oberflächenebene verstärkt und es bilden sich zwischen 0.7 T_M und 0.75 T_M Adatome und Defekte mit einer Dichte von bis zu 10% einer Monolage.
- Bei höherer Dichte lagern sich Adatome zu Clustern zusammen und die Oberfläche rauht auf.

Da der Übergang mit 0.75 T_M bereits nahe der Schmelztemperatur von Nickel auftritt, machen die thermischen Schwingungen einen beträchtlichen Teil des interatomaren Abstandes aus. Die Unterscheidung von Oberflächenschmelzen (*Frenken et al. (1986)*) und Aufrauhung der Oberfläche wird problematisch. Gelegentlich wird deshalb der Rauhigkeitsübergang als Vorstufe zum Oberflächenschmelzen beschrieben (*Tosatti (1988)*). Die Entstehung einer zweidimensionalen flüssigkeitsähnlichen Schicht oberhalb 0.75 T_M, wie sie auch für Pb(110) gefunden wurde (*Frenken et al. (1986)*), wird für einige (110) Metalloberflächen diskutiert (*Binh und Melinon (1985)*). Die Rechtfertigung dazu wird aus Selbstdiffusionsmessungen von Oberflächenatomen (*Bonzel (1983)*) abgeleitet. Für Nickel (*Bonzel und Latta (1978)*) und Kupfer (*Freyer (1985)*) zeigt sich eine räumliche Anisotropie der Oberflächendiffusion in $[1\bar{1}0]$ und [001] Richtung. Mit zunehmender Temperatur wird die Anisotropie schwächer und ist oberhalb 0.75 T_M nicht mehr vorhanden. Bei Ni(110) paßt die Übergangstemperatur sehr gut mit der des beobachteten Rauhigkeitsübergangs (*Cao und Conrad (1990)*) zusammen. Die ähnlichen Resultate für Nickel und Kupfer legen für die Cu(110) Oberfläche einen Phasenübergang bei 1050 K (*Freyer (1985)*) nahe.

Die im letzten Kapitel beschriebenen anharmonischen Schwingungen der Oberflächenatome

setzen oberhalb von etwa 0.4 T_M ein. Obwohl die Messungen mit Heliumbeugung von *Zeppenfeld und Mitarbeitern (1989a)* einen Phasenübergang unterhalb 900 K ausschließen, machen bei dieser Temperatur die Schwingungsamplituden der Atome bereits einen beträchtlichen Teil des interatomaren Abstandes aus. Nach Abb. 24 betragen die Auslenkungen entlang der Probennormalen bei 900 K ca. 0.3 Å. Damit sind die Schwingungsamplituden vergleichbar denen der Atome am Schmelzpunkt des Volumens (siehe z.B. *Reissland (1973)*) und man kann für höhere Temperaturen durchaus strukturelle Veränderungen der Oberfläche erwarten. Daß diese Größe der Schwingungsamplituden hauptsächlich eine Eigenschaft der Oberfläche ist, zeigt der Vergleich mit den dichter gepackten Cu(111) und Cu(100) Oberflächen. Dort sind die mittleren quadratischen Auslenkungen bei diesen Temperaturen durchweg kleiner (*Armand und Zeppenfeld (1989), Schneider et al. (1990)*).

Gemessene Phononendispersionen auf Cu(110) lassen sich nur durch Einführung von Spannungskräften in der Oberfläche korrekt beschreiben (*Zeppenfeld et al. (1989b)*). Es ist anzunehmen, daß erhöhte thermische Schwingungen diese Oberflächenspannungen noch vergrößern. Um diese Spannungen abzubauen, gibt es im wesentlichen zwei Möglichkeiten.

Die erste Möglichkeit besteht darin ,daß die oberste Atomlage rekonstruiert. Indem sich z.B. wie auf Au(100) eine zur Unterlage inkommensurable Schicht bildet (*Gibbs et al. (1988)*) kann die Packungsdichte der Lage erhöht werden. In den ICISS Spektren in Kap. 5.2 deutet aber nichts auf diesen Effekt hin.

Die zweite Möglichkeit zum Abbau der Oberflächenspannung ist die Verringerung der Dichte der Atome in der ersten Lage durch Bildung von Adatomen bzw. Stufen und damit durch Aufrauhung der Oberfläche.

Als Vorstufe dazu wird eine Aufhebung der Relaxation der obersten zwei Lagen diskutiert (*Jayanthi et al. (1985b)*), ähnlich wie sie auf Pb(110) bereits gemessen wurde (*Frenken et al. (1987)*). Die Aufhebung der Relaxation auf Cu(110) würde sich bei ICISS durch Verschiebung der Abschattung auf die zweite Lage in $[1\bar{1}2]$ Richtung um 1° bemerkbar machen (vgl. Kap. 2.2). Da eine Aufhebung der Relaxation aber erst bei sehr hohen Temperaturen (ca. 0.75 T_M) stattfindet, ist die Verschiebung der entsprechenden kritischen Winkel durch die temperaturabhängige Verbreiterung der Flanke am kritischen Winkel überlagert und damit nicht beobachtbar.

Temperaturabhängig aufgenommene ICISS Spektren (vgl. Abb. 20) zeigen, daß oberhalb 400 K Adatome auf der Oberfläche vorhanden sind. Wie bereits in Kap. 4.4 beschrieben

erscheint in den ICISS Winkelspektren der Beitrag von Adatomen als zusätzliche Rückstreuintensität bei sehr kleinen Einfallswinkeln, wenn Atome der obersten Lage bereits gegenseitig abgeschattet sind. Da die beobachteten Zusatzintensitäten unabhängig von den Oberflächenrichtungen sind, ist eine Erklärung durch vermehrte Stufen auf der Oberfläche relativ unwahrscheinlich. Zusätzlich gebildete Stufen sollten, zumindest bei niedrigen Temperaturen, eine Vorzugsrichtung aufweisen. Stufenbildung kann außerdem auch durch die Messungen mit Heliumbeugung von *Zeppenfeld und Mitarbeitern (1989a)* ausgeschlossen werden. Die Profile der Beugungsordnungen sind bei destruktiver Interferenz an benachbarten Terassenflächen sehr empfindlich auf Stufen an der Oberfläche.

Um zu klären, ob die zunehmende Adatomkonzentration schließlich zu einer Aufrauhung der

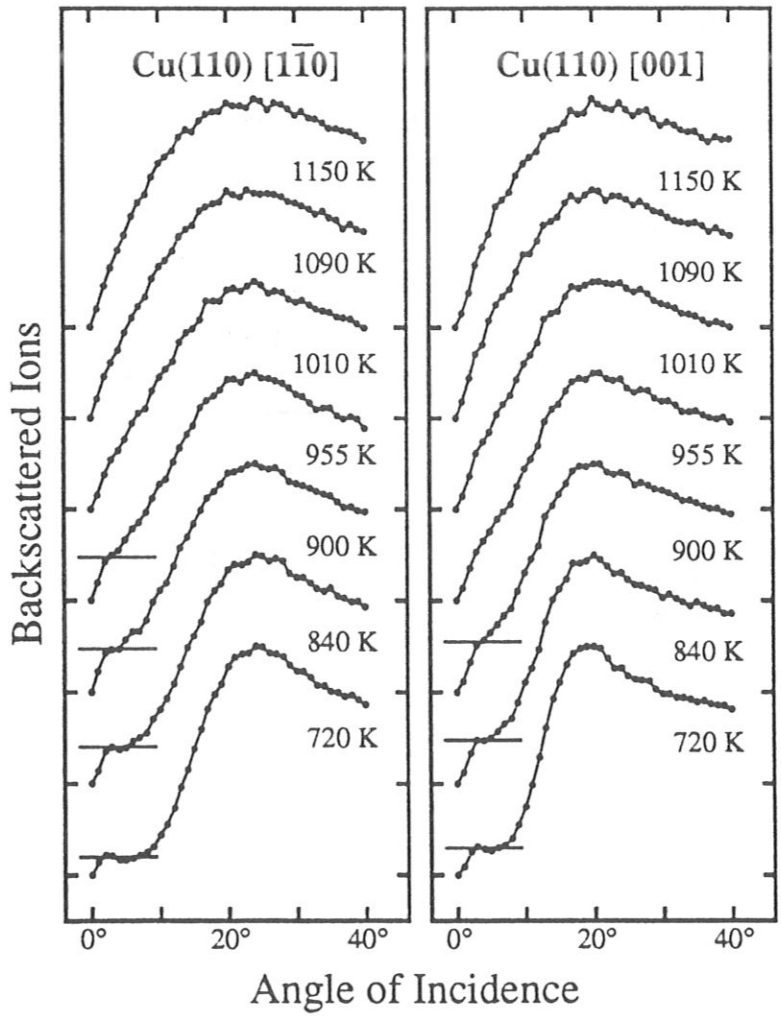


Abb. 26 ICISS Spektren entlang des [1$\bar{1}$0] und des [001] Azimuths für verschiedene Probentemperaturen. Die Beiträge von Adatomen sind durch Linien gekennzeichnet.

Oberfläche führt, wurden ICISS Spektren in [1$\bar{1}$0] und [001] Richtungen für Temperaturen zwischen 720 K und 1150 K gemessen (Abb. 26). Die Spektren wurden für Neonionen einer Primärenergie von 4 keV und bei einem Streuwinkel $\vartheta = 140°$ aufgenommen. Wegen der geringeren Neutralisation der Ionen beim Verlassen der Oberfläche sind die Beiträge der Adatome bei diesem Streuwinkel deutlicher zu sehen als bei $\vartheta = 160°$. Die Adatomkonzentration ist in Abb. 26 gekennzeichnet. Man erkennt noch bis 955 K eine Zunahme. Oberhalb dieser Temperatur wird der Adatombeitrag von der breiter werdenden Flanke am kritischen Winkel verdeckt. Schließlich ist bei weiterer Temperaturerhöhung nur noch ein strukturloser Anstieg in den Spektren zu sehen. Allerdings zeigt die Winkelposition dieses Anstiegs immer noch eine deutliche Variation mit der Oberflächenrichtung. Das deutet darauf hin (vgl. Abb. 8, Kap.3.2), daß die Atome nicht ganz willkürlich über die Oberfläche verteilt sind, wie bei einem Oberflächenschmelzen zu erwarten wäre. Da der Abstand der Nachbaratome in anderen Oberflächenrichtungen immer größer ist als in [1$\bar{1}$0] Richtung, setzt dort die Überlagerung der Adatombeiträge durch die Flanke am kritischen Winkel schon bei tieferen Temperaturen ein.

Eine quantitative Auswertung der Adatomkonzentration erfolgte durch Vergleich mit Adatomen, die bei dem 0.5° in [001] Richtung schräg geschnittenen Kristall an

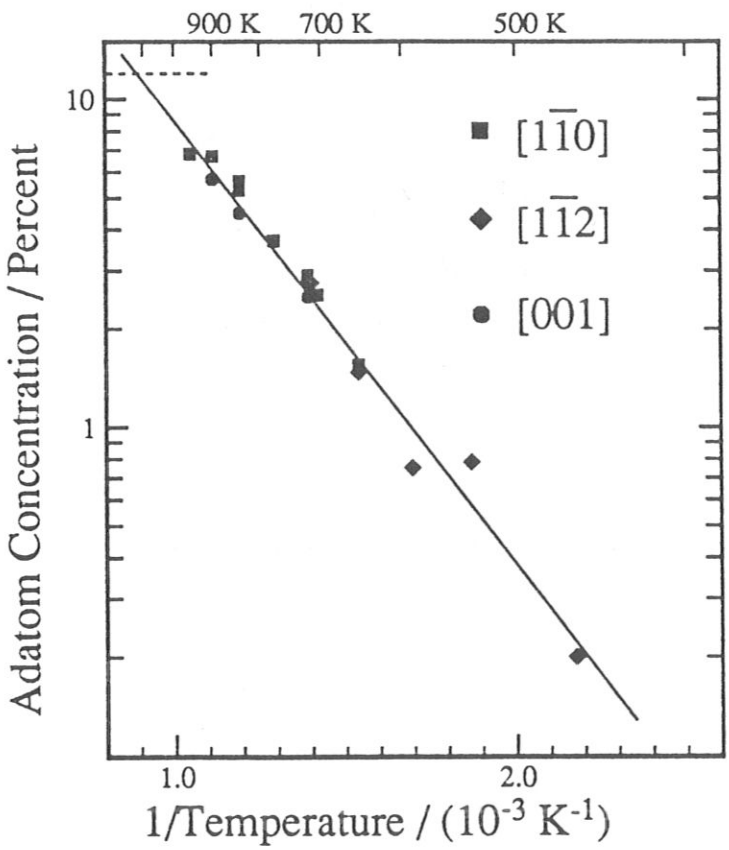


Abb. 27 Arrheniusplot der aus ICISS Spektren entlang verschiedener Oberflächenrichtungen ermittelten Adatomkonzentrationen. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt eine Aktivierungsenergie von 0.27 eV. Die gestrichelte Linie zeigt die nach Abb. 25 geschätzte Adatomkonzentration am der Übergangstemperatur T_R.

monoatomaren Stufen sichtbar sind. Die Adatomkonzentration steigt mit der Temperatur an und beträgt bei 900 K ca. 7 %. In Abb. 27 ist der prozentuale Anteil der Adatome auf der Oberfläche in allen gemessenen Azimuthrichtungen als Funktion der Temperatur in einem Arrhenius Diagramm aufgetragen. Der Steigung der Ausgleichsgeraden kann man eine Bildungsenergie für die Adatome von 0.27 eV entnehmen. Frühere Messungen an einen 1.5° schräg geschnittenen Kristall (*Fauster et al. (1987)*) ergaben mit 0.2 eV einen geringfügig kleineren Wert. Eine Schwellenenergie von 0.27 eV scheint vernünftig für die Adatomproduktion durch Ablösen der Atome von monoatomaren Stufenkanten. Ob Adatome auch unmittelbar auf den Terassenflächen entstehen, kann leider nicht festgestellt werden. Aus molekulardynamischen Simulationsrechnungen für Ni(110) (*Chen et al. (1990)*) wurde eine Bildungsenergie auf Terassenflächen von ca. 1.0 eV ermittelt.

Die temperaturabhängige Zunahme der Adatome und die beobachteten anharmonischen Schwingungen oberhalb 0.4 T_M sind starke Indizien für einen Rauhigkeitsübergang auf Cu(110). Die Übergangstemperatur T_R auf Cu(110) kann durch Extrapolation der Adatomkonzentration gewonnen werden. Leider sind keine Modellrechnugen verfügbar, die die Temperaturabhängigkeit dieser mit ICISS bestimmbaren Größe vorhersagt. Deshalb wurden die Ergebnisse einfacher SOS Rechnungen aus Abb. 26 benutzt, um eine Abschätzung der Adatomkonzentration zu erhalten. Der Adatombeitrag in den ICISS Experimenten setzt sich aus der Rückstreuung an allen Atomen zusammen, deren Nachbarn zwei Atomabstände oder weiter entfernt sind. Durch Abzählen in Abb. 26 erhält man für T_R etwa 12 % einer Monolage an Adatomen. *Chen et al. (1990)* ermittelten aus ihren Rechnungen für Oberflächenschelzen auf Ni(110) eine Adatomkonzentration von ca. 25%. Allerdings ergeben sich dort diese Konzentrationen erst knapp unterhalb des Schmelzpunktes T_M. In Abb. 27 wird eine Konzentration von 12% bei $T_R = 1100$ K erreicht. Wegen der ungenauen Kenntnis der Konzentration bei T_R sind die Fehler mit ca. ± 100 K allerdings beträchtlich. Der Wert von 1100 K ist in erstaunlich guter Übereinstimmung mit der aus den Diffusionsmessungen bestimmten Temperatur von 1050 K.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Cu(110) Oberfläche ebenso wie Ni(110) einen Rauhigkeitsübergang zeigt. Die Übergangstemperatur liegt zwischen 1000 K und 1200 K. Zu einer genaueren Festlegung sind jedoch noch zuverlässige theoretische Aussagen zu der bei T_R erwarteten Adatomkonzentration nötig. Hilfreich wären auch Messungen der langreichweitigen Ordnung und der Höhenverteilung der Atome mit Beugungsmethoden.

5.4 Schwingungsverhalten der sauerstoffbedeckten Oberfläche

Die durch Sauerstoffadsorption rekonstruierte Cu(110) Oberfläche ist über einen weiten Temperaturbereich stabil und auch sehr unempfindlich gegenüber Verunreinigung aus dem Restgas. Eine solche Stabilisierung der Oberfläche sollte sich auch in einem geänderten Schwingungsverhalten der Atome bemerkbar machen. Gerade diese Stabilität macht die (2x1) Struktur zu einem guten Kanditaten für temperaturabhängige Messungen. Im folgenden sollen nun die Ergebnisse der Untersuchungen mit ICISS und IPE vorgestellt und im Zusammenhang mit Phononenrechnungen diskutiert werden.

Temperaturabhängige ICISS Messungen wurden auf der Cu(110)-(2x1)-O Struktur im $[1\bar{1}0]$ Azimuth durchgeführt. Diese Kristallrichtung ist auf der rekonstruierten Fläche die Richtung mit den kürzesten Atomabständen, entlang der die Rückstreuspektren durch das lineare Kettenmodell beschrieben werden können. Dies wird sofort deutlich, wenn man die Geometrie der (2x1) Struktur betrachtet (vgl. Abb. 15). In $[1\bar{1}0]$ Richtung liegen Kupfer und Sauerstoff Nachbarketten vor. Der Atomabstand in diesen Ketten beträgt 5.1 Å und ist kleiner als in den meisten anderen Azimuthen. Dies erleichtert die Auswertung, da sich Schwingungseffekte bei kleineren Atomabständen stärker in den Flankenbreiten am kritischen Winkel bemerkbar machen (vgl. Abb. 21). Die den Kupferketten benachbarten Sauerstoffreihen befinden sich genau über Atomen der zweiten Lage und schatten diese für Einfallswinkel kleiner als 30° sehr effektiv ab im Gegensatz zur $[1\bar{1}0]$ Richtung der reinen Oberfläche. Der Abstand zwischen Kupfer- und Sauerstoffketten beträgt 1.8 Å. Zwischen solchen eng benachbarten Atomreihen kann Zick-Zack-Fokussierung auf Atome außerhalb der Streuebene auftreten, wie Messungen auf dicht gepackten Kupferoberflächen andeuten (siehe Anhang B). Eine Fokussierung der

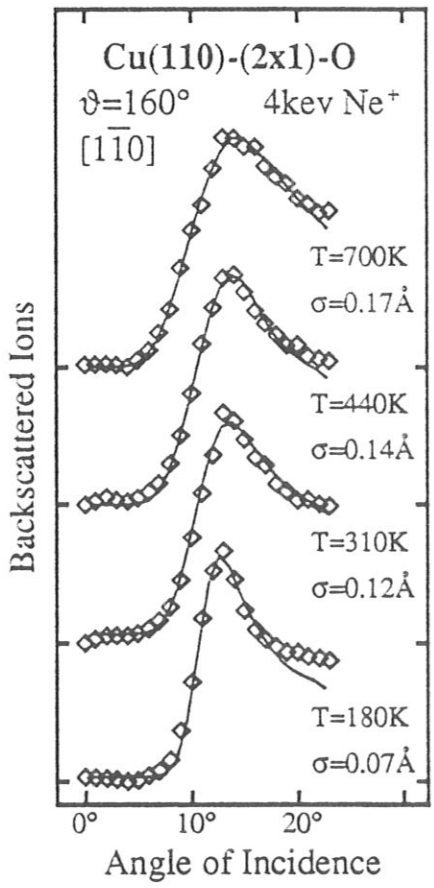


Abb. 28 Vergleich von ICISS Spektren in $[1\bar{1}0]$ Richtung der sauerstoffbedeckten Probe (Rauten) bei verschiedenen Temperaturen mit Simulationsrechnungen für harmonisch schwingende Atome (Linien).

Projektile von den Sauerstoff- auf die Kupferreihen ist jedoch wegen des schwächeren Wechselwirkungspotentials der Sauerstoffatome auszuschließen.

In Abb. 28 sind ICISS Spektren für verschiedene Temperaturen mit Monte-Carlo-Simulationsrechungen für harmonisch schwingende Atome verglichen. Die ICISS Spektren wurden mit 4 keV Neonionen bei einem Streuwinkel $\vartheta = 160°$ aufgenommen. Damit lassen sich, wie in Kap. 5.2 beschrieben, die mittleren quadratischen Auslenkungen der Oberflächenatome den Probentemperaturen zuordnen. In Abb. 29 sind die mittleren quadratischen Auslenkungen senkrecht zur Oberfläche als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die gestrichelte Linie zeigt zum Vergleich eine Ausgleichskurve durch die mittleren quadratischen Auslenkungen auf der sauberen Oberfläche (Abb. 24). Man erkennt deutlich, daß keine anharmonischen Schwingungen mehr auftreten und die mittleren quadratischen Auslenkungen über den ganzen Temperaturbereich das nach Gl. (2.6) erwartete lineare Verhalten zeigen. Es muß betont werden, daß auf der rekonstruierten Fläche bei allen Temperaturen keine Adatome nachgewiesen werden konnten. Die ermittelten Werte für die mittleren quadratischen Auslenkungen sind erstaunlicherweise in hervorragender Übereinstimmung mit den Phononenrechnungen der reinen Oberfläche (durchgezogene Linie in Abb. 24). Das bedeutet aber nichts anderes, als daß sich die Kraftkonstanten, d.h. die zweiten Ortsableitungen des Potentials an der Atomposition, nicht oder nur unwesentlich verändert haben. Jedoch muß sich die Asymmetrie des Paarpotentials zwischen den Oberflächenatomen verringert haben und das Potential ist nun harmonischer.

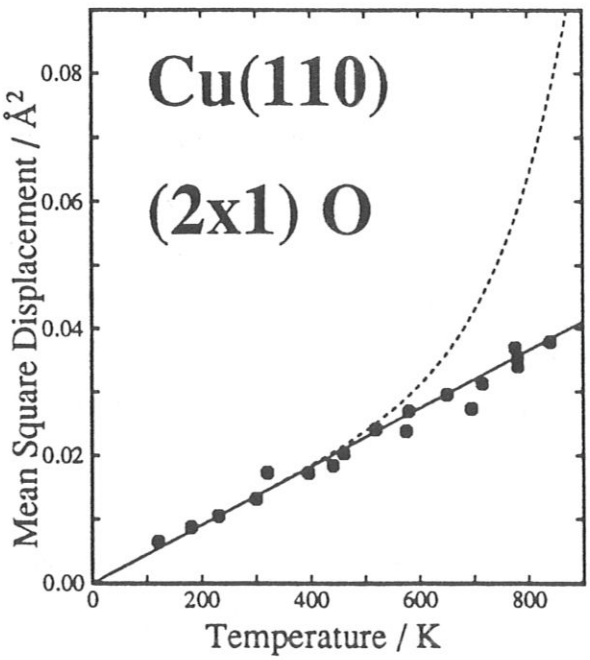


Abb. 29 Mittlere quadratische Auslenkungen senkrecht zur Oberfläche von Kupferatomen auf der sauerstoffbedekkten Oberfläche. Die durchgezogene Linie zeigt das Ergebnis von Phononenrechnungen der reinen Fläche (vgl. Abb. 24). Die gestrichelte Linie ist eine Ausgleichskurve durch die mittleren quadratischen Auslenkungen auf der reinen Fläche in Abb. 24.

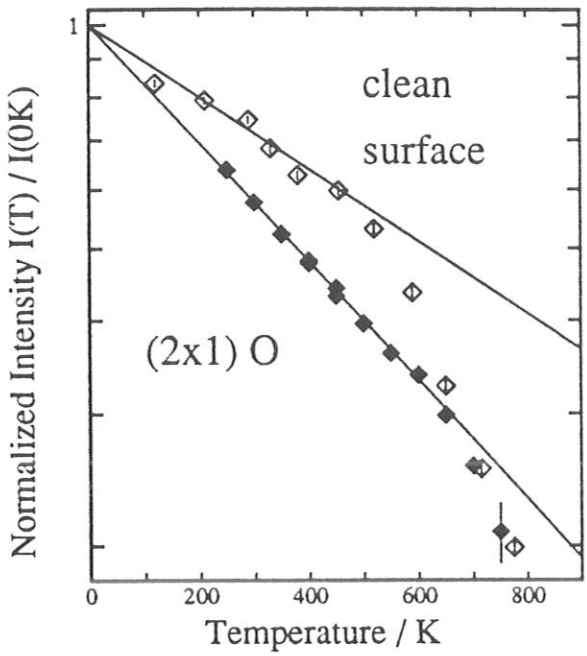


Abb. 30 Temperaturabhängige Intensitätsabnahme eines mit inverser Photoemission gemessenen direkten Übergangs auf der reinen und sauerstoffbedeckten Cu(110) Oberfläche. Der Übergang tritt bei senkrechtem Elektroneneinfall bei einer Energie von 14 eV auf.

Die Stabilisierung der rekonstruierten Oberfläche kann auch in den Signalen anderer Meßmethoden beobachtet werden. In Abb. 30 sind temperaturabhängige IPE Messungen auf der reinen und der sauerstoffbedeckten Oberfläche miteinander verglichen. Gemessen wurde in beiden Fällen unter identischen Bedingungen die Intensität eines direkten Volumenübergangs, der nahe senkrechter Inzidenz bei einer Endzustandsenergie von 14 eV über der Fermienergie auftritt. Durch Sauerstoffadsorption reduziert sich dessen Intensität bei Raumtemperatur um 40%. Der Übergang bleibt aber auch auf der adsorbatbedeckten Fläche weiterhin sichtbar.

Auf der reinen Cu(110) Oberfläche kann unterhalb einer Probentemperatur von 550 K die Intensitätsabnahme durch einen Debye-Waller-Faktor (vgl. Gl. (5.4)) der Form

$$\ln(I / I_0) = -T / T_c \qquad (5.6)$$

mit einer charakteristischen Temperatur $T_c = 870$ K beschrieben werden (*Schneider et al. (1990)*). $T_c = 870$ K setzt sich aus dem im Übergang ausgetauschen reziproken Gittervektor und einem Faktor zusammen, der Vielfachstreueffekte der Elektronen an den Atomlagen beschreibt. Die Messungen auf der rekonstruierten Fläche zeigen einen deutlich anderen Verlauf. Unterhalb ca. 600 K bis 700 K wird die Intensitätsabnahme sehr gut durch Gl. (5.6) beschrieben mit einer charakteristischen Temperatur von $T_c = 540$ K. Dies kann nur mit einer Änderung der Vielfachstreuung durch die stark geänderte Oberflächengeometrie erklärt werden. Eine genauere theoretische Beschreibung ist gegenwärtig noch nicht möglich. Das Abweichen vom erwarteten linearen Verlauf oberhalb 700 K ist wegen der großen experimentellen Unsicherheit in diesem Temperaturbereich nicht signifikant.

Ähnliche Ergebnisse wie in den IPE Experimenten ergeben sich aus Messungen mit

Heliumbeugung (*Lapujoulade et al. (1982)*). Unterhalb 600 K verläuft die Intensität des gespiegelten Heliumstrahls entsprechend Gl. (5.6) mit einer charakteristischen Temperatur, die, je nach eingestellter Streugeometrie, um einen Faktor 1.3 bis 2.3 kleiner ist als auf der sauberen Fläche. *Lapujoulade und Mitarbeiter* führten dies auf den Einfluß des Sauerstoffs und auf eine Änderung des Armandeffekts durch die geänderte Oberflächengeometrie zurück. Diese Autoren konnten beide Effekte jedoch nicht modellieren und deshalb keine genauen Aussagen über Auslenkungen der Atome machen. Oberhalb 600 K wird bei diesen Messungen eine stärkere Intensitätsabnahme beobachtet als man nach Gl. (5.6) erwartet. Dieses Abweichen muß nicht unbedingt auf anharmonische Atomschwingungen hindeuten, sondern könnte durch die Messmethode zustandekommen. Durch ein stark anharmonisches Wechselwirkungspotential der Heliumatome mit der Oberfläche treten Multiphononenprozesse auf, die eine verstärkte Intensitätsabnahme verursachen (*Armand et al. (1987), Manson (1987), Armand, Zeppenfeld (1989)*). Die Messungen mit IPE und mit Heliumbeugung zeigen also in Einklang mit den ICISS Untersuchungen, daß auf der sauerstoffbedeckten Oberfläche anharmonische Atomschwingungen nicht auftreten.

Leider liefert keine der drei Meßmethoden Aussagen über die Sauerstoffschwingungen. Zwar beobachtet man mit ICISS eine Abschattung des Sauerstoffs auf Kupferatome tieferer Lagen (vgl Kap. 4.3), die Flanken dieser kritischen Winkel sind jedoch nicht ausgeprägt genug für eine Bestimmung mittlerer quadratischer Auslenkungen. Um trotzdem einige qualitative Aussagen über die Sauerstoffschwingungen zu erhalten, wurden für die rekonstruierte Fläche Phononenrechnungen durchgeführt. Als Eingabewerte für die Oberflächengeometrie wurden die in Kap. 4 ermittelten Strukturparameter genommen. Die Kraftkonstanten zwischen den einzelnen Atomen wurden nach *Stroscio et al. (1986)* bestimmt. Diese Autoren paßten die Kraftkonstante zwischen Sauerstoff und Kupferatomen der ersten Lage an die mit Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessene Streckschwingung bei 48 meV an. Um zu viele Fitparameter zu vermeiden, wurden nur zwei Kraftkonstanten verwendet. Die Kraftkonstante zwischen Sauerstoff und Kupferatomen der ersten und zweiten Lage betrug 59.0 N m^{-1}. Für die Wechselwirkung zwischen Kupferatomen wurde der Volumenwert von 26.87 N m^{-1} benutzt. Mit diesen Parametern wurde für einen Kristall aus 18 Atomlagen bestehend Phononenfrequenzen und Schwingungsamplituden in einem 20 x 40 Raster der Oberflächenbrillouinzone berechnet. Die daraus ermittelten absoluten und relativen mittleren quadratischen Auslenkungen der Atome in der ersten Lage sind in Tab. 4 zusammengestellt.

	[001]	[1$\bar{1}$0]	[110]
$\langle u_{Cu}^2 \rangle$	0.0069 Å^2	0.0274 Å^2	0.0118 Å^2
$\langle u_O^2 \rangle$	0.0082 Å^2	0.0180 Å^2	0.0146 Å^2
$\langle (u_{Cu}-u_O)^2 \rangle$	0.0060Å^2	0.0320 Å^2	0.0200 Å^2

Tab. 4 Zusammenstellung der absoluten und relativen mittleren quadratischen Auslenkungen von Sauerstoff- und Kupferatomen bei 300 K in den bezeichneten Richtungen.

Sowohl für Sauerstoff als auch für Kupfer ergeben sich in [001] Richtung auf Grund der großen Kraftkonstanten die kleinsten Auslenkungen. In dieser Richtung ist auch die Kupfer-Sauerstoff Kraftkonstante angepaßt. Die Kupferauslenkung vertikal zur Oberfläche ist identisch mit dem Wert wie er für diesen vereinfachten Parametersatz auch auf der reinen Fläche ermittelt wird. Die starke Asymmetrie zwischen diesem Wert und der Auslenkung in [1$\bar{1}$0] Richtung ist typisch für Atome auf der Oberfläche ohne laterale Wechselwirkung und wurde auch bei Adsorbaten beobachtet (*Sette et al. (1987)*). Die berechneten Auslenkungen parallel zur Oberfläche können durch Vergleich mit SEXAFS Messungen überprüft werden. *Bader und Mitarbeiter (1986)* ermittelten eine Asymmetrie der mittleren quadratischen Auslenkungen in [001] und [1$\bar{1}$0] Richtung von 2.4 10^{-3} Å^2. Aus Tab. 4 ergibt sich allerdings ein etwa viermal so großer Wert. Das bedeutet, daß auch zwischen den Kupfer-Sauerstoff Ketten eine merkliche Wechselwirkung vorliegen muß. Trotz aller Unsicherheiten dieses relativ einfachen Modells zeigt sich, daß Sauerstoff- und Kupferatome in etwa gleich große Schwingungsamplituden haben. Da die Kupferschwingung durch eine Debyetemperatur von $\theta_D = 224$ K beschrieben wird (vgl. Abb. 29), ergibt sich für den Sauerstoff durch Umskalierung ein Wert von $\theta_D = 446$ K.

6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von Oberflächengeometrie und Dynamik der reinen Cu(110) Oberfläche sowie der Cu(110)-(2x1)-O Struktur. Die dazu hauptsächlich verwendete Methode war die 'Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy' (ICISS). Dies ist eine Variante der niederenergetischen Ionenstreuung, wobei rückgestreute Teilchen bei Streuwinkeln nahe 180° detektiert werden. Die Form des bei dieser Methode benutzten Kupfer-Schattenkegels wurde auf der bereits sehr genau untersuchten reinen Cu(110) Oberfläche aus den lateralen Atomabständen bestimmt. Die gemessene Verringerung des Abstandes der ersten beiden Atomlagen von 0.06 Å ± 0.03 Å gegenüber dem idealen Wert ist in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten.

Bei Adsorption einer halben Monolage Sauerstoff bildet sich die Cu(110)-(2x1)-O Struktur. Durch Vergleich der experimentell ermittelten Abschattungen mit einfachen Modellrechnungen konnte die Atomgeometrie aufgeklärt werden. Das Kupfersubstrat zeigt eine sogenannte 'Missing Row' Rekonstruktion, bei der in der ersten Lage jede zweite [001] Atomreihe entlang der dicht gepackten $[1\bar{1}0]$ Reihen fehlt. Der Abstand zwischen den ersten beiden Lagen vergrößert sich um 0.23 Å ± 0.04 Å gegenüber den idealen Lagenabständen, der zwischen zweiter und dritter Lage bleibt unverändert. Die Atome der zweiten Lage sind zusätzlich noch lateral um 0.12 Å ± 0.07 Å in Richtung der fehlenden [001] Reihen verschoben.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß es mit ICISS möglich ist, die Position 'leichter' Adsorbate zu bestimmen. Den Abschattungen des Sauerstoffs auf Atome des Kupfersubstrats in der zweiten Lage kann man entnehmen, daß der Sauerstoff in [001] Brückenplätzen adsorbiert. Aus der Abschattung der Kupferatome der ersten Lage auf den Sauerstoff selbst ergibt sich dessen vertikale Position zu 0.08 Å ± 0.15 Å unterhalb der obersten Kupferatomlage.

Die ICISS Methode wurde in dieser Arbeit erstmals auch zur Untersuchung von Wachstumsprozessen angewandt. Aus der Verteilung von Adatomen bei verschiedenen Sauerstoffbedeckungen konnte gezeigt werden, daß sich lineare Cu-O-Cu Ketten in [001] Richtung auf der unrekonstruierten Oberfläche ausbilden. Für große Sauerstoffbelegungen wachsen diese Ketten in $[1\bar{1}0]$ Richtung zur geordneten (2x1) Struktur zusammen.

Aussagen über das Schwingungsverhalten von Oberflächenatomen lassen sich durch den Vergleich von ICISS Spektren bei verschiedenen Probentemperaturen mit Monte-Carlo-Simu-

lationsrechnungen gewinnen. Damit konnten die mittleren quadratischen Auslenkungen der Oberflächenatome senkrecht zur Oberfläche als Funktion der Temperatur bestimmt werden.
Für die reine Cu(110) Oberfläche zeigte sich oberhalb 550 K eine anomale Vergrößerung der Schwingungsamplituden gegenüber den bei tieferen Temperaturen gemessenen Werten für harmonisch schwingende Atome. Zusätzlich waren bei diesen Temperaturen thermisch angeregte Adatome mit einer Aktivierungsenergie von 0.27 eV nachweisbar. Wegen der hohen Adatomkonzentration ist es nicht mehr sinnvoll, von einer atomar glatten Oberfläche zu sprechen. Durch beide Effekte, dem Auftreten von Adatomen und dem anomalen Schwingungsverhalten der Oberflächentome, war es zum ersten Mal möglich einen Rauhigkeitsübergang auf der Cu(110) Oberfläche nachzuweisen. Durch Vergleich mit einfachen Modellrechnungen, wie sie in der Literatur verfügbar sind, konnte aus der extrapolierten Adatomkonzentration die Übergangstemperatur zu $T_R = 1100\ K \pm 100\ K$ abgeschätzt werden.
Schließlich wurde noch der Einfluß der Sauerstoffadsorption auf die Dynamik der Oberfläche untersucht. Die Oberfläche wird durch die sauerstoffinduzierte Rekonstruktion stabilisiert. Dies zeigte sich in einer Abnahme der mittleren quadratischen Auslenkungen, die sich über den ganzen gemessenen Temperaturbereich durch harmonische Schwingungen der Atome beschreiben ließen. Zusätzliche Messungen mit Inverser Photoemission bestätigten dieses Ergebnis.

7. Anhang

Anhang A: ICISS Spektren im $[3\bar{3}2]$ und $[1\bar{1}1]$ Azimuth

In Tab. 1 und Tab. 2 wurden kritische Winkel für Abschattungen entlang den $[3\bar{3}2]$ und $[1\bar{1}1]$ Oberflächenrichtungen aufgenommen. Da die zugehörigen Spektren in Kap. 4 nicht gezeigt wurden, sollen sie der Vollständigkeit halber hier kurz vorgestellt werden. Ähnlich wie im [001] Azimuth (vgl. Kap. 4.1) kommt es auch im $[3\bar{3}2]$ und $[1\bar{1}1]$ Azimuth zu Fokussierungseffekten von Neutralteilchen beim Verlassen der Oberfläche nachdem sie an Atomen der zweiten Lage gestreut wurden. Diese Strukturen sind bei Ionennachweis nicht zu sehen. In Abb. 32 sind deshalb nur die Ionenspektren der reinen und der adsorbatbedeckten Oberfläche gezeigt. Die Spektren wurden mit Neonionen einer Primärenergie von 5 keV bei einem Streuwinkel von 140° gemessen.

Während sich der kritische Winkel für Abschattung in der ersten Lage im $[3\bar{3}2]$ Azimuth bei

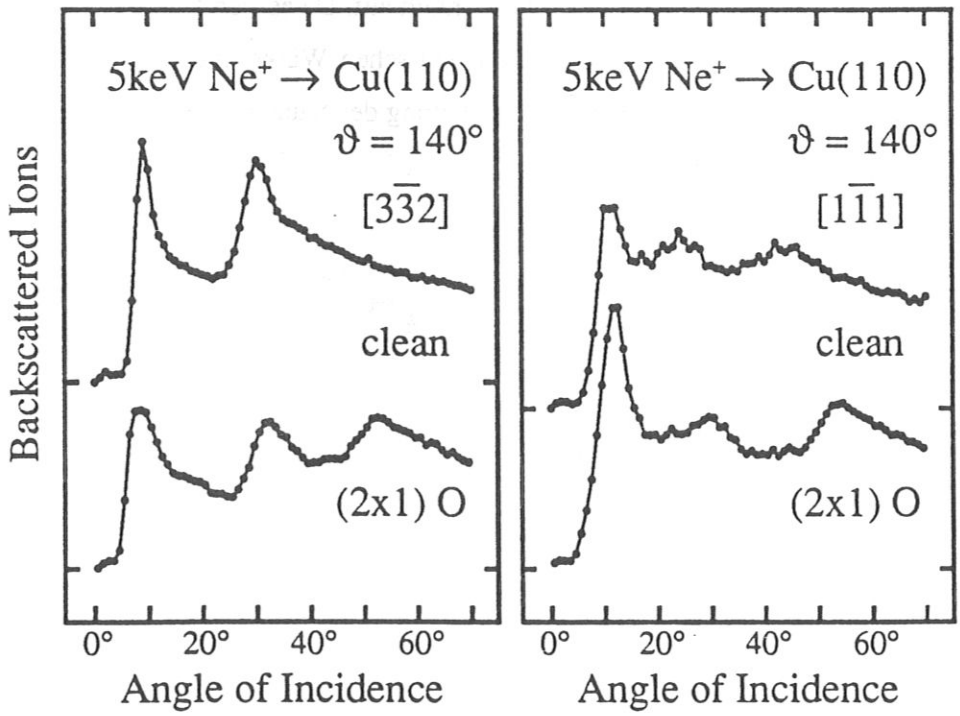


Abb. 31 ICISS Spektren der reinen und sauerstoffbedeckten Cu(110) Oberfläche entlang des $[3\bar{3}2]$ Azimuths (links) und des $[1\bar{1}1]$ Azimuths (rechts). Es wurden die unter 140° elastisch gestreuten Ionen detektiert. Die Primärenergie betrug 5 keV.

Sauerstoffadsorption von 7.4° auf 5.5° verringert, bleibt der Wert im $[1\bar{1}1]$ Azimuth unverändert bei 8.5°. Ein solches Verhalten wird für die (2x1) rekonstruierte Oberfläche erwartet (vgl. Abb. 11 und Abb. 15). In $[3\bar{3}2]$ Richtung ist eine Abschattung auf die zweite Lage zu sehen. Diese tritt auf der reinen Fläche bei einem Einfallswinkel von 27.3° auf. Die entsprechende Abschattung der rekonstruierten Fläche setzt sich bei diesem Streuwinkel aus Beiträgen der zweiten und dritten Lage zusammen. Für die Bestimmung des Abstandes der obersten beiden Lagen wurde die Messung bei einen Streuwinkel von 160° verwendet. Hierbei ergibt sich ein kritischer Winkel von 31.0° in Übereinstimmung mit *van de Riet et al. (1989)*. Die Messungen von van de Riet und Mitarbeitern wurden bei einer Streugeometrie durchgeführt, bei der nur Teilchen aus den ersten beiden Lagen detektiert werden konnten. Im Spektrum der rekonstruierten Fläche ist zusätzlich zu den beiden eben diskutierten Abschattungen ein kritischer Winkel bei 50.0° zu sehen. Dabei handelt es sich vermutlich um die Abschattung des Sauerstoffs auf ein Kupferatom der zweiten oder dritten Lage und zwar durch Zick-Zack-Fokussierung auf Atome außerhalb der Streuebene.

Analoge Abschattungen treten im $[1\bar{1}1]$ Azimuth auf. Da es sich in dieser Richtung meist um Zick-Zack-Streuung handelt, wurden diese kritischen Winkel nicht zur Strukturbestimmung verwendet. In Tab. 2 ist lediglich die Abschattung des Sauerstoff auf das Nachbaratom in der dritten Lage bei 50.5° aufgenommen.

Anhang B: Vergleich der Temperaturabhängigen Messungen auf Cu(110), Cu(100) und Cu(111)

Analog zu den in Kap. 5.2 beschriebenen Messungen für Cu(110) wurden auch auf den dichter gepackten Oberflächen von Cu(100) und Cu(111) ICISS Spektren für verschiedene Probentemperaturen gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 32 zusammengefaßt. Aufgetragen ist der kritische Winkel ψ_c als Funktion der Flankenbreite bei ψ_c. Die Ergebnisse für Cu(110) aus Abb. 22 sind ebenfalls dargestellt. In ⟨110⟩ Richtung ergeben

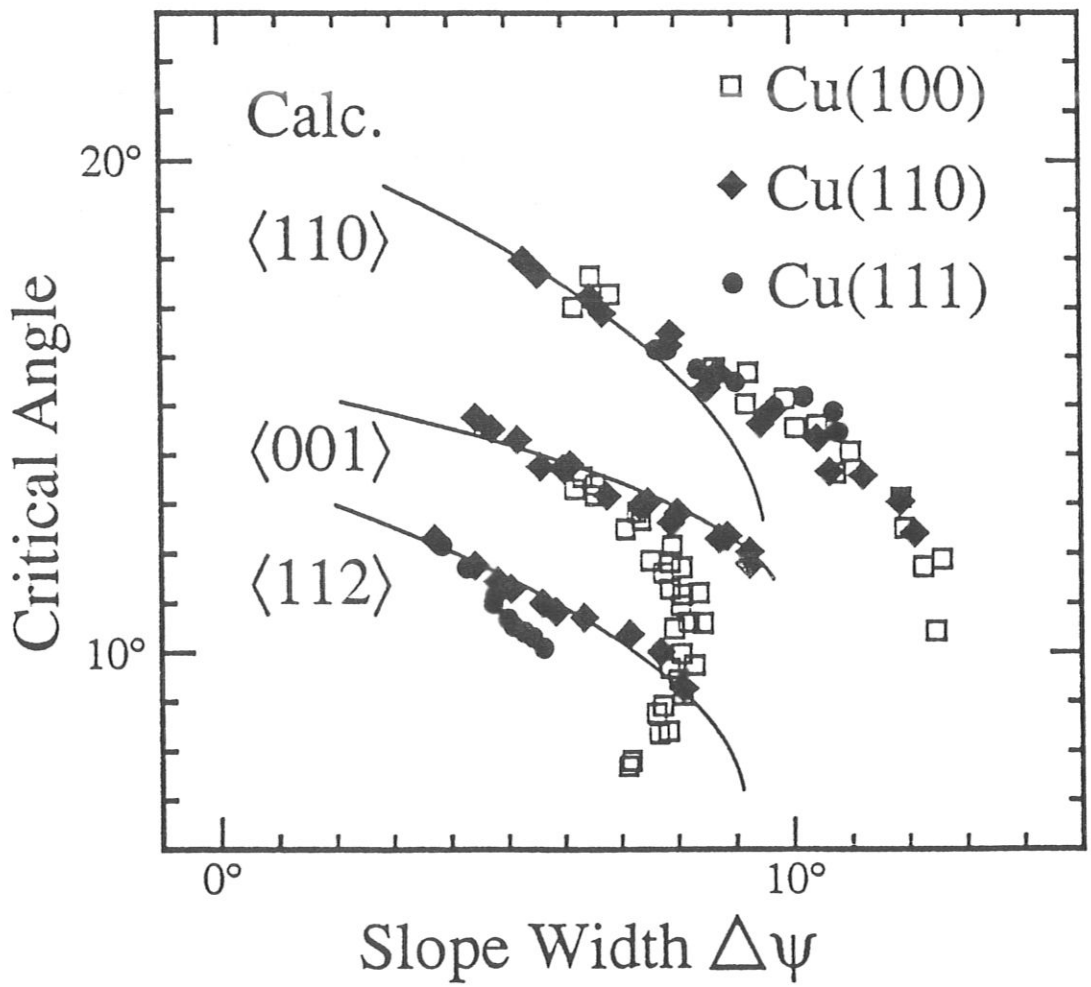


Abb. 32 Darstellung der kritischen Winkel in Abhängigkeit der Flankenbreite für ICISS Messungen bei verschiedenen Probentemperaturen. Die Spektren wurden auf drei Kupferoberflächen in den bezeichneten Azimuthen aufenommen. Die ausgefüllten (offenen) Symbole kennzeichnen Atome der ersten (zweiten) Lage.

sich auf allen drei Oberflächen nahezu identische Resultate und man könnte folgern, daß die Schwingungen der Atome relativ ähnlich sind. Da in dieser Richtung allerdings ebenfalls auf allen Flächen tiefere Lagen zu den Rückstreuspektren beitragen, sind Aussagen über das Schwingungsverhalten der Oberflächenatome sehr schwierig. Messungen mit Heliumbeugung und Inverser Photoemission (*Zeppenfeld et al. (1989a), Schneider et al. (1990)*) zeigen allerdings, daß die auf Cu(110) beobachteten anomalen Schwingungen erst bei deutlich höheren Temperaturen auftreten.

Die in ⟨001⟩ und in ⟨112⟩ Richtung auf den Cu(100) und Cu(111) Oberflächen auftretenden Abweichungen von dem erwarteten Verlauf sind gegenwärtig noch unklar. Eine mögliche Erklärung könnte das Auftreten von Zick-Zack-Streuung zwischen benachbarten Atomketten sein (*Overbury und Huntley (1985)*). Das ist plausibel, wenn man bedenkt, daß auf diesen beiden Flächen die Abstände zwischen solchen Nachbarketten immer kleiner sind als auf der Cu(110) Oberfläche auf der alle Daten durch die Streuung an nur einer linearen Kette erklärbar sind. Der theoretische Nachweis dieser Vermutung ist allerdings sehr rechenzeitintensiv und wurde bisher noch nicht erbracht.

Literaturverzeichnis

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

D.I. Adams, H.B. Nielsen, J.N.Andersen, I. Stensgaard, R. Feidenhans'l und J.E. Sørensen, (1982)
Phys. Rev. Lett. **49** 669.

M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani und Y. Ishizawa, (1981)
Jpn. J. Appl. Phys. **20** L829.

M. Aono, Y. Hou, C. Oshima und Y. Ishizawa, (1982)
Phys. Rev. Lett. **49** 567.

M. Aono, (1984)
Nucl. Instr. Meth. **B2** 374.

G. Armand und J.R. Mason, (1979)
Surf. Sci. **80** 531.

G. Armand, D. Gorse, J. Lapujoulade, J.R. Manson, (1987)
Europhys. Lett. **3** 1113.

G. Armand und P. Zeppenfeld, (1989)
Phys. Rev. **B40** 5936.

N.W. Ashcroft und N.D. Mermin, (1976)
'Solid State Physics', Holt Saunders, London.

M. Bader, A. Puschmann, C. Ocal und J. Haase, (1986)
Phys. Rev. Lett. **57** 3273.

J.H. Barrett und D.P. Jackson, (1980)
Nucl. Instr. Meth. **170** 115.

H. van Beijeren und I. Nolden, (1987)
in 'Structure and Dynamics of Surfaces II', Ed.: W. Schommers und P. von Blankenhagen, Springer-Verlag, Berlin, S. 259.

V.T. Binh und P. Melinon, (1985)
Surf. Sci. **161** 234.

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

H.P. Bonzel, (1983)
in 'Surface Mobilities on Solid Materials, Fundamental Concepts and Applications', Ed.: V.T. Binh, Plenum, New York, S.195.

H.P. Bonzel und E.E. Latta, (1978)
Surf. Sci. **76** 275.

R.P.N. Bronkers und A.G.J. de Wit, (1981)
Surf. Sci. **112** 133.

T.M. Buck, G.H. Wheatley, G.L. Miller, D.A.H. Robinson und Y.-S. Chen, (1978)
Nucl. Instr. Meth. **149** 591.

Y. Cao und E.H. Conrad, (1990)
Phys. Rev. Lett. **64** 447.

E.T. Chen, R.N. Barnett und U. Landman, (1990)
Phys. Rev. **B41** 439.

F.M. Chua, Y. Kuk und P.J. Silverman, (1989)
Phys. Rev. Lett. **63** 386.

M. Copel, W.R. Graham, T. Gustafsson und S. Yalisove, (1985)
Solid State Commun. **54** 695.

M. Copel, T. Gustafsson, W.R. Graham und S.M. Yalisove, (1986)
Phys. Rev. **B33** 8110.

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

H.L. Davis und J.R. Noonan, (1983)
Surf. Sci. **126** 245.

H. Derks, H. Hemme, W. Heiland und S.H. Overbury, (1987)
Nucl. Instr. Meth. **B23** 374.

R.A. Didio, D.M. Zehner und E.W. Plummer, (1984)
J. Vac. Sci. Technol. **A2** 852.

U. Döbler, K. Baberschke, J. Haase und A. Puschmann, (1984)
Phys. Rev. Lett. **52** 1437.

V. Dose, (1977)
Appl. Phys. **14** 117.

V. Dose und A. Richard, (1981)
J. Phys. B **14** 63.

H. Dürr, (1986)
Diplomarbeit Universität Würzburg.

H. Dürr, Th. Fauster und R. Schneider, (1990)
J. Vac. Sci. Technol. **A8** 145.

G. Ertl, (1967)
Surf. Sci. **6** 208.

F. Fabre, D. Gorse, B. Salanon und J. Lapujoulade, (1987)
J. Phys. (Paris) **48** 1017.

F. Fabre, B. Salanon und J. Lapujoulade, (1988)
in 'The Structure of Surfaces II', Ed.: J.F. van der Veen und M.A. Van Hove, Springer-Verlag, Berlin, S. 520.

Th. Fauster, R.Schneider, H. Dürr, G. Engelmann und E. Taglauer, (1987)
Surf. Sci. **189/190** 610.

Th. Fauster, (1988)
Vacuum **38** 129.

Th. Fauster, D. Hartwig und H. Dürr, (1988)
Appl. Phys. **A45** 63.

R. Feidenhans'l und I. Stensgaard, (1983)
Surf. Sci. **133** 453.

R. Feidenhans'l, F. Grey, R.L. Johnson, S.G.J. Mochrie, J. Bohr und M. Nielsen, (1990)
Phys. Rev **B41** 5420.

L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T. Picraux, (1982)
'Materials Analysis by Ion Channeling', Academic Press, New York.

O.B. Firsov, (1951)
Zh. Experim. Teor. Fys. **33** 696; Sov. Phys. JETP **6** (1958) 534.

J.W.M. Frenken, P.M.J. Maré und J.F. van der Veen, (1986)
Phys. Rev. **B34** 7506.

J.W.M. Frenken, F. Huusen und J.F. van der Veen, (1987)
Phys. Rev. Lett **58** 401.

N. Freyer, (1985)
Dissertation T.H. Aachen und Jül-Report 2003.

S.M. Foiles, (1987)
Surf. Sci. **191** L779.

D. Gibbs, B.M. Ocko, D.M. Zehner und S.G.J. Mochrie, (1988)
Phys. Rev. **B38** 7303.

G.R. Gruzalski, D.M. Zehner, J.F. Wendelken und R.S. Hathcock, (1985)
Surf. Sci. **151** 430.

D. Gorse und J. Lapujoulade, (1985)
Surf. Sci. **162** 847.

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

W. Hetterich, H. Derks und W. Heiland, (1988)
Appl. Phys. Lett. **52** 371.

Th.M. Hupkens und J.M. Fluit, (1984)
Surf. Sci. **143** 267.

Th.M. Hupkens, J.M. Fluit und A. Niehaus, (1986)
Surf. Sci. **165** 327.

D.P. Jackson und J.H. Barrett, (1977)
Comp. Phys. Commun. **13** 157.

C.S. Jayanthi, E. Tosatti und A. Fasolino, (1985a)
Phys. Rev. **B31** 470.

C.S. Jayanthi, E. Tosatti und L. Pietronero, (1985b)
Phys. Rev. **B31** 3456.

Ch. Kittel, (1971)
'Introduction to Solid State Physics', Wiley, New York.

J. Lapujoulade, Y Le Cruër, M. Lefort, Y. Lejay und E. Maurel, (1980)
Phys. Rev. **B22** 5740.

J. Lapujoulade, Y Le Cruër, M. Lefort, Y. Lejay und E. Maurel, (1982)
Surf. Sci. **118** 103.

J. Lapujoulade, J. Perreau und A. Kara, (1983)
Surf. Sci. **129** 59.

K.S. Liang, P.H. Fuoss, G.J. Hughes und P. Eisenberger, (1985)
in 'The Structure of Surfaces', Ed.: M.A. Van Hove und S.Y. Tong, Springer-Verlag, Berlin, S. 246.

K.S. Liang, E.B. Sirota, K.L. D'Amico, G.J. Hughes und S.K. Sinha, (1987)
Phys. Rev. Lett. **59** 2447.

D.J. Martin, (1980)
Surf. Sci. **97** 586.

E.S. Mashkova und V.A. Molchanov, (1968)
Soviet. Phys. - Solid State **8** 1206.

E.S. Mashkova und V.A. Molchanov, (1985)
'Medium Energy Ion Reflection from Solids' North-Holland, Amsterdam.

M. Metzner, (1985)
Diplomarbeit Universität Würzburg.

S.G.J. Mochrie, (1987)
Phys. Rev. Lett. **59** 304.

J. Möller, K.J. Snowdon, W. Heiland und H. Niehus, (1986)
Surf. Sci. **178** 475.

G. Molière, (1947)
Z. Naturforsch. **2a** 133.

H. Niehus, (1984)
Surf. Sci. **145** 407.
H. Niehus und G. Comsa, (1984)
Surf. Sci. **140** 18.
H. Niehus und G. Comsa, (1985)
Surf. Sci. **151** L171.
H. Niehus und G. Comsa, (1986a)
Nucl. Instr. Meth. **B13** 213.
H. Niehus und G. Comsa, (1986b)
Nucl. Instr. Meth. **B15** 122.
H. Niehus und E. Preuss, (1982)
Surf. Sci. **119** 349.
M. den Nijs, E.K. Riedel, E.H. Conrad und T. Engel, (1985)
Phys. Rev. Lett. **55** 1689.

B.M. Ocko und S.G.J. Mochrie, (1988)
Phys. Rev. **B38** 7378.
O.S. Oen, (1983)
Surf. Sci. **131** L407.
S.H. Overbury und D.R. Huntley, (1985)
Phys. Rev. **B32** 6278.

S.R. Parkin, H.C. Zeng, M.Y. Zhou und K.A.R. Mitchell, (1990)
Phys. Rev **B41** 5432.
C.H. Patterson und T.M. Buck, (1989)
Surf. Sci. **218** 431.
B. Poelsema, L.K. Verhey und A.L. Boers, (1976a)
Surf. Sci. **56** 445.
B. Poelsema, L.K. Verhey und A.L. Boers, (1976b)
Surf. Sci. **60** 485.

J.A. Reissland, (1973)
'The Physics of Phonons', John Wiley & Sons, London, S.132.
K. H. Rieder und W. Stocker, (1986)
Phys. Rev. Lett. **57** 2548.
E. van de Riet, J.B.J. Smeets, J.M. Fluit und A. Niehaus, (1989)
Surf. Sci. **214** 111.

E. van de Riet, J.M. Fluit und A. Niehaus, (1990)
Vacuum **41** 372.

A.W. Robinson, J.S. Somers, D.E. Dicken, A.M. Bradshaw, A.L.D. Kilcoyne und D.P. Woodruff (1990)
Surf. Sci. **227** 237.

R. Schneider, (1989)
Dissertation Universität Bayreuth und IPP Report 9/75.

R. Schneider, H. Dürr, Th. Fauster und V. Dose, (1990)
zur Veröffentlichung in Phys. Rev. eingereicht.

F. Sette, C.T. Chen, J.E. Rowe und P.H. Citrin, (1987)
Phys. Rev. Lett. **59** 311.

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

R.J. Smith, C. Hennessy, M.W. Kim, C.N. Whang, M. Worthington und Xu Mingde, (1987)
Phys. Rev. Lett. **58** 702.

I. Stensgaard, R. Feidenhans'l und J.E. Sørensen, (1983)
Surf. Sci. **128** 281.

K.D. Stock und E. Menzel, (1976)
Surf. Sci. **61** 272.

J.A. Stroscio, M. Persson und W. Ho, (1986)
Phys. Rev. **B33** 6758.

E. Taglauer und W. Heiland, (1976)
Appl. Phys. **9** 261.

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

E. Tosatti, (1988)
in 'The Structure of Surfaces II', Ed.: J.F. van der Veen und M.A. Van Hove, Springer-Verlag, Berlin, S. 535.

J.D. Weeks, (1980)
in 'Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems', Ed.: T. Riste, Plenum, New York, S. 293.

J.D. Weeks, G.H. Gilmer und H.J. Leamy, (1973)
Phys. Rev. Lett. **31** 549.

J. Wever, (1989)
Diplomarbeit Universität München.

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

A.G.J. de Wit, R.P.N. Bronckers und J.M. Fluit, (1979)
Surf. Sci. **82** 177.

Y. Yamamura und W. Takeuchi, (1984)
Rad. Eff. **82** 73.

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

M. Zelen und N.C. Severo (1972)
'Handbook of Mathematical Functions', Ed.: M. Abramowitz und I.A. Stegun, U.S Dept. of Commerce, Washington D.C., S. 949.

P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David und G. Comsa, (1989a)
Phys. Rev. Lett. **62** 63.

P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David, K. Kuhnke und G. Comsa, (1989b)
Phys. Rev. **B38** 12329.

Ich möchte mich bei all jenen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- besonders bei Prof. Dr. V. Dose für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen, sowie für das stete Interesse am Fortgang der Arbeit.

- bei Th. Fauster für die vielen Anregungen und die tatkräftige Unterstützung, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

- bei R. Schneider für die ausgezeichnete Kameradschaft und Zusammenarbeit während vieler gemeinsamer Messungen.

- bei K. Desinger für die vielen Hilfen im täglichen Laborleben und natürlich für den .

- bei W. Altmann, L. Hirschinger und H. Glatzel für das gute Arbeitsklima im Labor.

- bei E. Bertel für die Durchsicht des Manuskripts und viele Anregungen.

- bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die ständige Hilfsbereitschaft und viele konstruktive Diskussionen.

- bei den Mitarbeitern der Werkstätten des Max- Planck- Instituts für Plasmaphysik. Insbesondere bei R. Hippele, W. Melchior und H. Kukral für die Hilfen beim Bau des Manipulators.

- bei der Max- Planck- Gesellschaft und der deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.