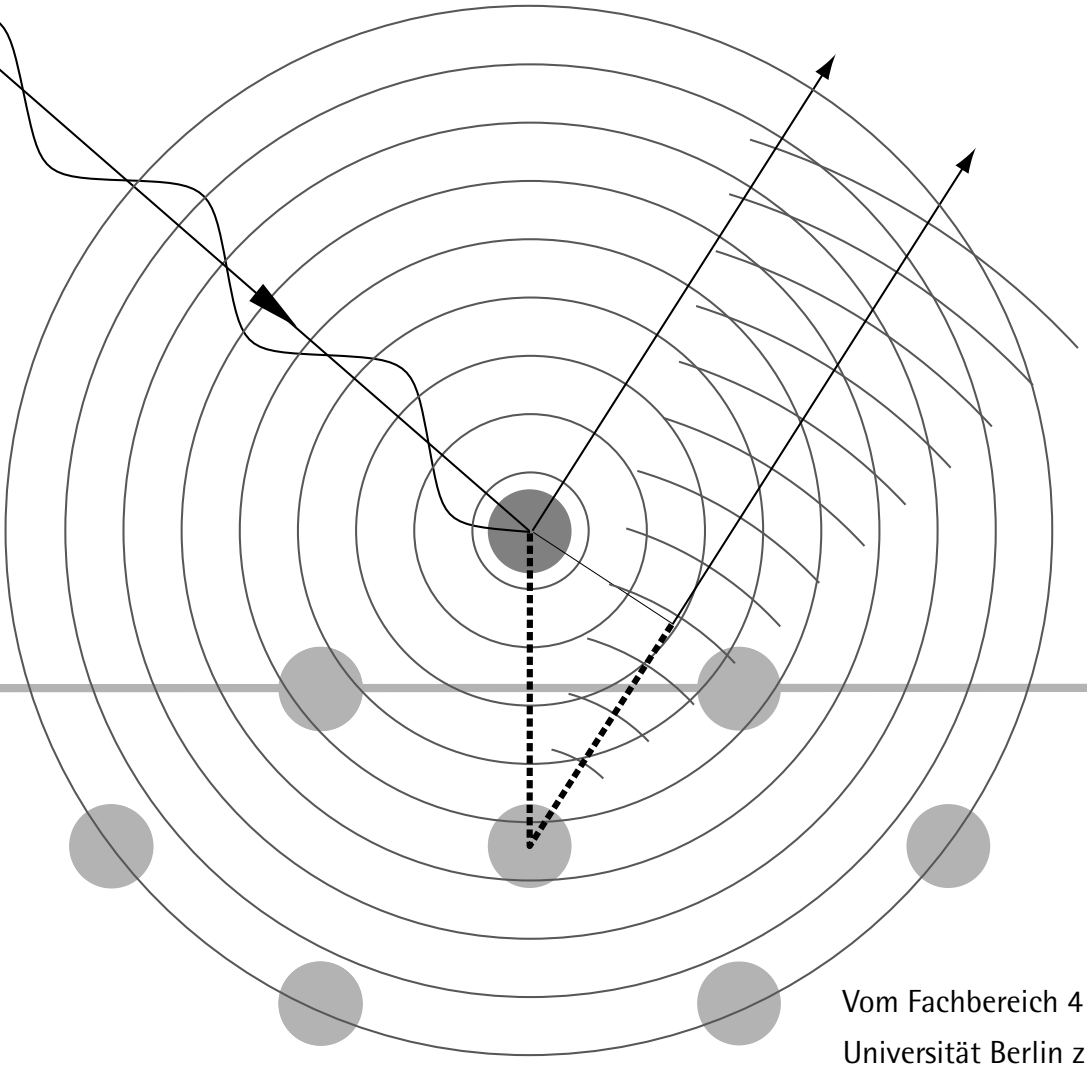
Untersuchungen von Adsorptionsgeometrien kleiner Moleküle und Atome mittels Photoelektronenbeugung

von
Diplomphysiker Peter Baumgärtel
aus Ulm



Vom Fachbereich 4 (Physik) der Technischen Universität Berlin zur Verleihung des akademischen Grades, Doktor der Naturwissenschaften, genehmigte Dissertation. Berlin 2000, D 83

Zu dieser Doktorarbeit:

Eingereicht am: 10. Feb. 2000
Tag der mündlichen Prüfung: 13. Apr. 2000

Vorsitzender: Prof. Dr. E. Sedlmayr
1. Berichter: Prof. Dr. W. Richter
2. Berichter: Prof. A. M. Bradshaw, Ph D (Fritz-Haber-Institut)

Internetadresse:
edocs.tu-berlin.de/diss/2000/baumgaertel_peter.pdf

Eine Zusammenarbeit der
Technischen Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135
10623 Berlin
www.tu-berlin.de
und dem
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Abteilung Oberflächenphysik
Faradayweg 4-6
14195 Berlin
www.fhi-berlin.mpg.de

Berlin 2000
Bibliothekssigel: D 83

Peter Baumgärtel
baumgaertel@iname.com



Kurzfassung

In dieser Arbeit werden lokale Adsorptionsgeometrien von Molekülen oder Atomen mittels der Photoelektronenbeugung im „scanned energy mode" bestimmt. Beugungsdaten, die im „scanned angle mode" aufgenommen wurden, werden des Weiteren zum ersten Mal mit dem Programmpaket des Fritz-Haber-Instituts simuliert. Das letzte Kapitel ist dem elementspezifischen Streuprozess der Photoelektronenbeugung gewidmet. Die Arbeit beginnt mit einer Zusammenfassung der Theorie und der Methode der Photoelektronenbeugung.

In der Si(111)($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R30°-Bor Phase nimmt das Bor den substitutionellen S_5-Platz ein. Die Auswertung der „scanned angle mode"-Daten ergab unter anderem Bindungslängen zum direkt unterhalb des Bors liegenden Siliziumatom von 1.98(±0.04) Å und zum darüberliegenden Siliziumatom von 2.14(±0.13) Å. Mit dieser optimierten Struktur konnten auch „scanned angle mode" Daten, die an der Advanced Light Source (ALS), Berkeley, USA, gemessen wurden, erfolgreich simuliert werden. Der R-Faktor, ein Zuverlässigkeitsmaß für die Übereinstimmung von Theorie und Experiment, zeigte, wie bei den „scanned energy mode"-Daten, auch bei diesen ein parabolisches Verhalten in der Nähe seines Minimums.

Das Ergebnis der Analyse von Ethylen auf Si(100) konnte eine in der Literatur lang geführte Kontroverse lösen: Die Dimere bleiben bei der Adsorption von Ethylen intakt. Man erhält für die Si-Si-Bindungslänge im Dimer einen Wert von 2.36(±0.21) Å. Das Ethylen nimmt einen symmetrischen Platz direkt oberhalb des Dimers mit einem Si-C-Abstand von 1.901(±0.012) Å und einer C-C-Bindungslänge von 1.62(±0.08) Å ein. Die Anwesenheit der Wasserstoffatome des Ethylens (C_2H_4) konnte durch Simulationen nachgewiesen werden.

Ammoniak adsorbiert auf Cu(111) in einem „atop"-Platz, wobei der N-Cu-Bindungsabstand nach abgeschlossener Analyse 2.09(±0.04) Å betrug. Die besonders große, zur Oberfläche parallele Schwingungsamplitude des Stickstoffs konnte nicht von einer statischen Verschiebung des Moleküls aus dem symmetrischen „atop"-Platz unterschieden werden. Auch bei diesem System erfolgte der Nachweis der Wasserstoffatome des Ammoniaks (NH_3).

Im letzten Kapitel wird die elementspezifische Abhängigkeit des Streuprozesses durch theoretische Berechnungen systematisch untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Elemente der Periode 6 eine kleine Amplitude in den Modulationsfunktionen aufweisen und deshalb schwierig auszuwerten sind. Diese mögliche Einschränkung der Methode kann erst durch Experimente mit einer höheren Energieauflösung endgültig interpretiert werden.

Abstract

In this thesis local adsorption geometries of molecules or atoms are determinated using photoelectron diffraction in the scanned energy mode. In addition diffraction data recorded in the scanned angle mode are simulated for the first time with the programme package of the Fritz-Haber-Institut. The last chapter deals with the element specific scattering processes of the photoelectron diffraction. The thesis starts with a review of the theory and the method of photoelectron diffraction.

In the Si(111)($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R30°- boron phase the boron occupies the substitutional S_5-site. The analysis of the scanned energy mode data results in bondlengths towards the silicon lying directly beneath the boron of 1.98(±0.04) Å, and towards the silicon above of 2.14(±0.13) Å. Using this optimized structure scanned angle mode data, measured at the Advanced Light Source (ALS), Berkeley, USA, were simulated successfully. For these, as well as, for the scanned energy mode data, the R-factor, a reliability factor for the correspondence between theory and experiment, shows a parabolic dependency near its minimum.

The result of the analysis of ethylen on Si(100) solves a long controversy in literature: after adsorption of ethylen the dimers are still intact. The Si-Si bondlength in the dimer produces a value of 2.36(±0.21) Å. The ethylen occupies a symmetrical site directly above the dimer with a Si-C-distance of 1.901(±0.012) Å and a C-C-bondlength of 1.62(±0.08) Å. Simulations show the presence of the hydrogen atoms of the Ethylen (C_2H_4).

Ammonia adsorbs on Cu(111) into a atop bonding site, with a N-Cu bondlength value of 2.09(±0.04) Å in the final analysis. The large vibrational amplitude, parallel to the surface, can not be distinguished from a statistic displacement of the molecule from the atop site. Within this system the proof of the hydrogen atoms of the ammonia (NH_3) has been performed as well.

The element specific dependence of the scattering process is investigated systematically by theoretical calculations, which ascertain the fact that the elements of the period 6 have a small amplitude in the modulation functions and thus are difficult to analyse. This possible restriction of the method can be interpreted conclusivly only by experiments performed with higher energy resolution.

Inhalt

Einleitung 7

1. Theorie 11
Allgemeines zur Methode 11
1.1 Theoretische Beschreibung der Photoelektronenbeugung 12
1.2 Erweiterungen der Theorie 18
1.3 Vereinfachungen 21

2. Experiment und Auswertung 27
2.1 Experiment und experimentelle Modulationsfunktion 27
2.2 Auswertung 1. Schritt: Projektionsmethode 31
2.3 Auswertung 2. Schritt: Vergleich zwischen Simulationen und Experiment 32
2.4 Statistischer Fehler 34

3. Die Si(111) (√3x√3)R30°-B Phase 37
3.1 Einleitung 37
3.2 Experimentelles 39
3.3 Auswertung der im „scanned energy mode" gemessenen Daten 39
3.4 Diskussion der Strukturanalyse 43
3.5 Projektionsmethode im Fall der Si(111) (√3x√3)R30°-B Phase 44
3.6 Winkelscans 47
Experimentelle Details und Modulationsfunktion über den Raumwinkel 49
Vergleich der Winkelscans mit der Theorie 51
Einfluß der Parameter auf den R-Faktor für Winkelscans 53
Diskussion 53

4. Ammoniak auf Cu{111} 55
4.1 Einleitung 55
4.2 Experimentelle Details 55
4.3 Strukturanalyse und Diskussion 57
4.4 Informationen über Wasserstoffatome des Ammoniaks 64

5. Ethylen auf Si{100} 67
5.1 Einleitung 67
5.2 Experimentelles 70
5.3 Erste Interpretation der gemessenen Daten und Ergebnis der Projektionsmethode 70
5.4 Strukturbestimmung mittels der Simulationen 74
5.5 Einfluß der Wasserstoffpositionen 82
5.6 Diskussion 82

6. Elementspezifische Abhängigkeit der PhD 85
6.1 Motivation 85
6.2 Streufaktor und Potential 87
6.3 Theoretische Berechnungen zur elementspezifischen Abhängigkeit der PhD 90
6.4 Interpretation 92
6.5 Zusammenfassung 100

Allgemeine Diskussion und Zusammenfassung 103

Literaturverzeichnis 107
Abkürzungen 112
Veröffentlichungen 113
Danksagung 115

Einleitung

Bereits seit dem Jahre 1992 wird die Methode der Photoelektronenbeugung (PhD) am Fritz-Haber-Institut angewandt und weiterentwickelt, um lokale Adsorbatstrukturen auf Kristalloberflächen quantitativ zu bestimmen. An die 50 Publikationen mit detaillierten Strukturanalysen verschiedener Adsorbat-Kristall-Systeme zeugen vom Erfolg dieser Technik, die auf einer Idee von Liebsch [Lie1] aus dem Jahre 1974 beruht. Sie zählt nunmehr neben LEED (Low Energy Electron Diffraction), SEXAFS (Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure), Ionenstreuung und Röntgenbeugung zu den bewährten Methoden der quantitativen Strukturbestimmung [Scha1]. Unter die quantitativen Details fallen die genauen Bindungslängen und die Bindungswinkel des Adsorbats zu seinen nächsten Nachbaratomen. Die Kenntnis dieser Parameter ist zum Verständnis, zur Entwicklung und Handhabung einer großer Zahl technologischer Prozesse sehr nützlich. Dazu gehören neue Technologien, wie die Produktion von Halbleiterbauelementen oder die gezielte Modifikation von Oberflächeneigenschaften in der Werkstofftechnik, aber auch die heterogene Katalyse in der chemischen Verfahrenstechnik.

Die Methode der Photoelektronenbeugung nutzt die Streuung niederenergetischer Elektronen an Atomrüpfen aus. Bei kinetischen Elektronenenergien von einigen hundert Elektronenvolt liegt die de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen in der Größenordnung der atomaren Abstände, so dass man in diesem Energiebereich Beugungseffekte beobachten kann. Die geringe mittlere freie Weglänge der Elektronen gewährleistet, dass die Methode oberflächenempfindlich ist. Im Gegensatz zu LEED verwendet man bei PhD keine externe Elektronenquelle, sondern mißt die vom Adsorbaten emittierten Photoelektronen, die entstehen, wenn Rumpfniveauelektronen durch weiche Röntgenstrahlung angeregt werden. Diese Elektronen werden winkel- und energieaufgelöst detektiert und die so gemessen Beugungsdaten mit theoretischen Berechnungen für verschiedene Modellstrukturen verglichen. Hierzu wurde, ähnlich wie bei LEED, eigens ein objektives Maß, der Zuverlässigkeits- oder R-Faktor, für die Güte der Übereinstimmung definiert.

Den Erfolg hat die Photoelektronenbeugung vor allem dem Bau moderner Synchrotronstrahlungsquellen zu verdanken, die eine geeignete weiche Röntgenstrahlung im Energiebereich von 200 eV bis 1000 eV liefern. BESSY I (Speicherring I der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH) konnte bisher am Strahlungsrohr „HE-TGM1“ einen Photonenstrahl mit genügend hoher Energieauflösung bei einer guten Statistik zur Verfügung stellen, um die meisten Untersuchungen durchführen zu können. Jedoch liegt der Wunsch nahe eine verbesserte Synchrotronstrahlungsquelle, wie die Advanced Light Source

(ALS) in Berkeley, USA, oder demnächst BESSY II (Speicherring II der BESSY in Berlin-Adlershof) für die Messungen benutzen zu können. Bei diesen Strahlungsquellen der dritten Generation kommen „Undulatoren" zur Gewinnung der weichen Röntgenstrahlung zum Einsatz. In diesen Undulatoren wird der Elektronenstrahl durch eine entsprechende Anordnung von Magneten auf eine sinusförmige, mehrere Perioden lange Bahn gezwungen. An deren Krümmungen entsteht dann jeweils die elektromagnetische Strahlung, die durch Interferenzerscheinung noch zusätzlich verstärkt wird. Die „Undulatoren" emittieren damit ein sehr brilliantes Licht. Dadurch läßt sich die Methode der Photoelektronenbeugung durch die höhere Energie- und auch Winkelauflösung auf eine große Anzahl von Adsorbatsystemen, siehe z. B. die Si(111) (√3x√3)R30°-Bor Phase auf Si(111), Kapitel 3 dieser Arbeit, anwenden.

Üblicherweise werden bei der Methode der Photoelektronenbeugung die Daten im sogenannten „scanned energy mode", in dieser Arbeit der E-Modus, aufgenommen. Bei diesem Verfahren wird die Energie der Röntgenstrahlung, und somit die kinetische Energie der Elektronen, bei einer festen Emissionsrichtung durchgefahren, um Modulationen in der Intensität am Detektor zu erhalten. Ab fünf solcher Spektren unterschiedlicher Emissionsrichtungen kann dann eine verlässliche Strukturanalyse durchgeführt werden. Eine andere Möglichkeit ist der „scanned angle mode", im Weiteren A-Modus, bei dem die Emissionsrichtung bei einer festen kinetischen Energie der Elektronen abgefahren wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zum ersten Mal mit dem von uns benutzten Simulationsprogramm Daten, die im A-Modus zum System der Si(111) (√3x√3)R30°-Bor Phase auf Si(111) vorlagen, erfolgreich durch Vielfachstreurechnungen simuliert. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass auch bei diesen Daten vernünftige R-Faktoren vorliegen und eine Strukturoptimierung möglich ist. Eine weitere Besonderheit der Daten zu diesem System, die auch im E-Modus aufgenommen wurden, liegt in der Energie- und Winkelauflösung. Sie wurden an der Advanced Light Source (ALS) in Berkeley, USA, einer Synchrotronstrahlungsquelle der dritten Generation, erfaßt. Dies erforderte bei der Auswertung ein besonders vorsichtiges Vorgehen, um methodische Fehler zu vermeiden.

Wirft man einen Blick auf die Geschichte der PhD [Woo1], stellt man fest, dass viele Experimente, von den ersten Messungen [Woo3, Kev, Kon], bis in die heutige Zeit auf Strukturen mit einer Nickel- oder Kupferoberfläche basieren. Erst kürzlich kamen auch Analysen adsorbatbedeckter Silizium- , Palladium- und Germaniumoberflächen hinzu [Fra, Fer, Koe]. Die Beschränkung auf Nickel- und Kupfersubstrate liegt wohl daran, dass deren Oberflächen relativ leicht für die Experimente zu säubern und zu präparieren sind. Allerdings deuteten Messungen aus dem Jahre 1993, bei denen die Struktur von Kohlenmonoxid bzw. Ammoniak auf Platin mittels PhD untersucht wurden, auch auf methodische Probleme hin. Sie zeigten neben einem

stark unruhigen Untergrund kaum beugungsrelevante Modulationen, so dass von einer Auswertung abgesehen werden mußte. In Kapitel 6 wird dieser scheinbaren elementspezifischen Abhängigkeit der PhD systematisch nachgegangen. Dazu wurden Berechnungen für eine große Anzahl möglicher Substratelemente durchgeführt. Durch diese ist es möglich, die elementspezifische Abhängigkeit zu erklären. Das Resultat ist für die Planung zukünftiger Untersuchungen mittels PhD wichtig und unterstreicht die Notwendigkeit, Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation zu verwenden.

Neben diesen beiden methodischen Schwerpunkten der Arbeit wurden drei Adsorbatstrukturen analysiert: die bereits erwähnte Si(111) (√3x√3)R30°-Bor Phase, Ammoniak auf Cu(111) und Ethylen auf Si(100).

Bei der Si(111) (√3x√3)R30°-Bor Phase konnte ein spezieller Vorzug der Methode der PhD ausgenutzt werden. Da mit Bor ein schwacher Streuer vorliegt, scheitern an diesem System Methoden, oder büßen zumindestens sehr viel an Präzision ein, die die Position des Bors durch dessen Streueigenschaften bestimmen. In der Methode der PhD dagegen kann dieses Problem umgangen werden, indem das Bor als Emitter der Photoelektronenwelle ausgewählt wird. Die Auswertung und die optimierte Struktur aus den Daten, die im E-Modus aufgenommen wurden, wird in Kapitel 3 beschrieben und diskutiert. Die optimierten Daten aus dieser Analyse dienten außerdem zur Simulation der im A-Modus aufgenommen Daten, die im Abschnitt 3.6 des Kapitels beschrieben wird.

Das Kapitel 4 ist der Adsorption von Ammoniak (NH_3) auf Cu(111) gewidmet. Die Besonderheit dieses Systems liegt darin, dass es möglich ist, das adsorbierte Ammoniak durch die Wechselwirkung mit Licht zu desorbieren. Man spricht dann von einer photoinduzierten Desorption [Her1]. Obwohl dieser Prozess nicht direkt mittels PhD untersucht werden kann, ist es doch von grundlegender Wichtigkeit die Position des Ammoniaks in seiner Gleichgewichtslage auf der Oberfläche zu kennen. Bei diesem System wurde, neben der Bestimmung der Strukturparameter, Wert auf eine Auswertung der Schwingungsparameter gelegt. In der Diskussion werden die optimierten Werte interpretiert und die Werte der Schwingungen über explizit berechnete Debye-Waller-Faktoren erklärt.

Mit der Strukturbestimmung von Ethylen auf Si(100) mittels PhD, Kapitel 5, konnte eine lang geführte Kontroverse in der Literatur gelöst werden. Die Kontroverse lag in der lokalen Struktur und konnte bis dahin in keinem Experiment zufriedenstellend geklärt werden. Kapitel 5 beschreibt die einzelnen Schritte der Auswertung ausführlich, und endet mit einer Diskussion

und einem Vergleich mit theoretischen Arbeiten, die die Ergebnisse der Strukturoptimierung weitgehend bestätigen können.

Sowohl bei der Analyse von NH_3 auf Cu(111), als auch von Ethylen auf Si(100), wurden die Wasserstoffatome der Adsorbate in die Simulationen miteinbezogen. Diese werden üblicherweise in der Methode der PhD vernachlässigt, da sie sehr schwache Streuer sind. Nichtsdestotrotz zeigten die Optimierungen ein überraschendes Ergebnis: positioniert man die Wasserstoffatome in den Simulationen an ihren „korrekten" Ort, gibt es kaum Unterschiede im Vergleich zum Experiment zu vermerken. Bewegt man sie allerdings weg von diesem Ort, ändert sich der R-Faktor signifikant.

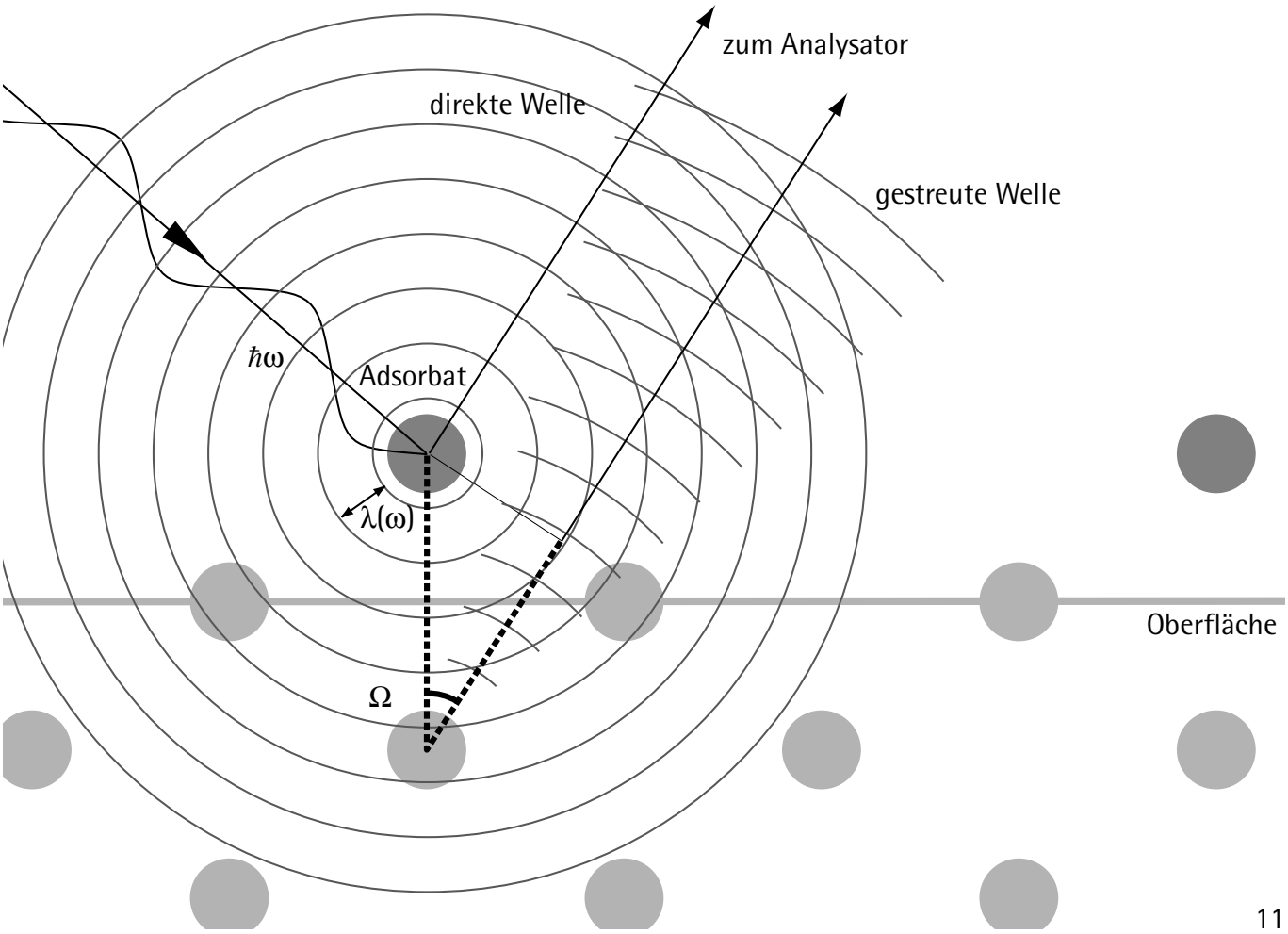
In Hinblick auf die methodischen Untersuchungen des letzten Kapitels, bildet die fundierte Kenntnis der Theorie der Photoelektronenbeugung die Grundlage dieser Arbeit. Sie wird im Kapitel 1, ausgehend vom Erwartungswert des Photoemissionstroms bis zur exakten Beschreibung der Beugung mit ihren Erweiterungen und Vereinfachungen, im Überblick dargestellt.

1. Theorie

Allgemeines zur Methode

Bei der Untersuchung von Festkörperoberflächen mittels Photoelektronenbeugung wird die Oberfläche einem monochromatischen Photonenstrahl der Energie $\hbar\omega$ ausgesetzt. Ein Photon kann dann mit einem Elektron des Körpers in Wechselwirkung treten und seine gesamte Energie auf dieses übertragen. Liegt die Energie des angeregten Elektrons oberhalb des Vakuumniveaus, kann es aus dem Körper austreten und eine auslaufende Photoelektronenwelle entsteht (sog. äußerer Photoeffekt). Teile dieser Welle werden an den umliegenden Atomen gestreut, wobei Einfach- und Vielfachstreuprozesse möglich sind. Die elastischen Anteile der gestreuten Wellen interferieren mit dem Anteil der Welle, der den Detektor, ein Elektronen-Energie-Analysator, direkt erreicht. Ändert man die Gangunterschiede dieser interferierenden Wellen, indem man z. B. die Photonenenergie ändert oder die Detektorposition variiert, so beobachtet man Schwankungen im Photoemissionsstrom und spricht von Photoelektronenbeugung.

Fig. 1.1: Zum physikalischen Prinzip der Photoelektronenbeugung



In Fig. 1.1 ist als anschauliches Beispiel ein Einfachstreuprozess skizziert, bei der das Photoelektron von einem Rumpfniveau eines Adsorbats emittiert und an einem Atom der Substratoberfläche gebeugt wird. Eine solche Konstellation liegt auch bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten vor. Die Beugungserscheinungen unterliegen allerdings nicht einem einzigen Einfachstreuprozess, sondern können nur durch exakt berechnete Vielfachstreuprozesse erklärt werden. Durch den Vergleich zwischen solchen theoretischen Berechnungen und dem Experiment ist es dann möglich, die lokale Adsorptionsgeometrie des Emitteratoms zu bestimmen.

1.1 Theoretische Beschreibung der Photoelektronenbeugung

Beugungseigenschaften von Teilchen können nur im Rahmen einer quantenmechanischer Beschreibung erklärt werden. Die Messgröße im Fall der Photoelektronenbeugung wird deshalb über den Erwartungswert des wahrscheinlichen Teilchenstroms der photoemittierten Elektronen $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ definiert. Experimentell bedingt wird dabei nur der Anteil des Stroms gemessen, der durch das Oberflächenelement dS fließt. Dieses befindet sich im Fernfeld beim Observierungsort $\mathbf{R}$ und steht senkrecht zur Observierungsrichtung $\hat{\mathbf{R}} = \mathbf{R}/\mathrm{R}$. Nach [Gas] ergibt sich daraus für den Teilchenstrom I im Raumwinkel Ω,

$$\frac{\mathrm{dI}}{\mathrm{d}\,\Omega} = \mathrm{j_R R^2} \qquad \text{mit} \qquad \mathrm{j_R} = \frac{\hbar}{2\mathrm{mi}}\left[\Psi^*(\mathbf{R})\frac{\partial\Psi(\mathbf{R})}{\partial \mathrm{R}} - \Psi(\mathbf{R})\frac{\partial\Psi^*(\mathbf{R})}{\partial \mathrm{R}}\right]. \qquad \{1.1\}$$

Die Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{R})$ steht hier für das asymptotische Limit $\mathbf{r} \to \infty$ des ortsabhängigen Teils der Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r},\mathrm{t})$ des Photoelektrons, der der folgenden Einelektronen-Schrödingergleichung, siehe z. B. [Str], genügt. Um den Photoeffekt zu berücksichtigen, wird der Einelektronen-Gleichung noch der zeitabhängige Wechselwirkungsoperator $\mathrm{H_W}$ des elektromagnetischen Feldes, hervorgerufen durch das Photon, hinzugefügt [Des]:

$$[\mathrm{H_K} + \mathrm{H_W(t)}]\Psi(\mathbf{r},\mathrm{t}) = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial \mathrm{t}}\Psi(\mathbf{r},\mathrm{t}), \qquad \{1.2\}$$

wobei $\mathrm{H_K}$ der Hamiltonoperator des Kristalls-Adsorbat-Systems ist. Er beinhaltet in einer geeigneten Einteilchennäherung (z. B. Hartree-Fock-Verfahren [Pen1] oder gemäß der Dichte-Funktional-Theorie [Mor]) die kinetische Energie der Elektronen, die Anziehung der Elektronen durch die Atomkerne und die Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen des Kristalls. Er läßt sich auch als Summe des Hamiltonoperators des freien Elektrons $\mathrm{H_0}$ und eines effektiven Potential des Adsorbat-Kristall-Systems, $\mathrm{V_K}$, schreiben.

Mittels zeitabhängiger Störungstheorie erster Ordnung und der Beschränkung auf ein monochromatisches elektromagnetisches Feld erhält man aus {1.2} nach [Des] für die Wellenfunktion:

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \underbrace{e^{-iE_i t/\hbar}\int \varphi^i(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}'}_{\text{homogene Lösung}} + \underbrace{e^{-i(E_i+\hbar\omega)t/\hbar}\frac{e}{mc}\int G_K(\mathbf{r},\mathbf{r}',E_i+\hbar\omega)\breve{\mathbf{p}}'\cdot\mathbf{A}'\varphi^i(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}'}_{\text{inhomogene Lösung}} \cdot \qquad \{1.3\}$$

Hier steht ω für die Frequenz des angelegten monochromatischen elektromagnetischen Feldes **A**, $\breve{\mathbf{p}}$ für den Impulsoperator und φ_i für den stationäre Anfangszustand des Elektrons (typischerweise ein Rumpfniveauelektron) mit der elementspezifischen Energie E_i. G_K ist die Greenfunktion des Kristall-Adsorbat-Systems, die die Ausbreitung des Elektrons vom Punkt der Anregung bis hin zum Detektor beschreibt. Im Fernfeld verschwindet die homogene Lösung und für die weitere Ermittlung des Photoemissionsstromes muß nur der ortsabhängige Term der inhomogenen Lösung mit der Energie $E_f = E_i + \hbar\omega$ betrachtet werden, siehe auch [Mah, Fei, Ren1].

Ausgehend von diesen allgemeinen Betrachtungen soll nun auf die spezielle Theorie der Photoelektronenbeugung eingegangen werden. Mit Hilfe der Dyson-Gleichung und des T-Matrix Formalismus, läßt sich die Greenfunktion in Streuprozesse zerlegen und die Extraktion des ersten Streuprozesses, die die Wechselwirkung des angeregten Elektrons mit dem Emitterpotential beschreibt, ist möglich [Lie2, Ren1]. Die Wellenfunktion {1.3} wird dadurch in eine Lippmann-Schwinger-Gleichung übergeführt:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Phi^p(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2}\int d^3r' G_0 V_K(\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}') \qquad \{1.4a\}$$

mit

$$\Phi^p(\mathbf{r}) = \frac{e}{mc}\int d^3r' G_0(1+t_0 G_0)\breve{\mathbf{p}}'\cdot\mathbf{A}'\varphi^i(\mathbf{r}') \qquad \{1.4b\}$$

Der erste Term Φ^p, der Quellterm oder die Anfangsbedingung, stellt die direkte Photoelektronenwelle dar und ist mit {1.4b} wie bei Liebsch [Lie2] definiert. Der zweite Term beinhaltet alle weiteren Streuprozesse, die durch das effektive Potential des Kristall-Adsorbat-Systems, V_K, unter der Nebenbedingung, die aus dem besonderen Quellterm resultiert, entstehen: Die im Quellterm emittierte Welle darf nicht sofort wieder an ihrem Ausgangspotential gestreut werden. Dies gilt dann auch für die weiteren Streuprozesse, bei denen die gestreute Welle nicht gleich wieder an ihrem Entstehungsort gestreut werden darf. Die hier sehr anschaulich beschriebene Nebenbedingung, kann durch den T-Matrix Formalismus, siehe z. B. [Llo, Hol, Fuj,

Ren1] exakt mathematisch dargestellt werden. Auch t_0, die T-Matrix des Emitterpotentials, die im Quellterm Φ^p vorkommt und G_0, die Greenfunktion des freien Elektrons folgen aus einer solchen exakten Behandlung.

Unter Ausschluß der Allgemeinheit soll im Folgenden das effektive Potential V_K im Rahmen des Muffin-Tin-Modelsl beschrieben werden. In diesem Modell wird das Potential durch die Summe von rotationssymmetrischen, elementspezifischen Potentialen über die Atompositionen, $V_K^{muffin}(\mathbf{r}) = \sum V_{\mathbf{r}_i}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|)$, ersetzt. Die einzelnen Potentiale sind jeweils nur bis zu ihrem Muffin-Tin-Radius, $|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i| \le r_i^{muffin}$, ungleich null, die so gewählt sind, dass die Potentiale sich nicht überlappen. In den Zwischenräumen wird das Potential auf einen konstanten Wert V_0 gesetzt. Dieses sogenannte Referenzpotential wird bis zum Abschnitt 1.2 vernachlässigt.

Durch die Einführung der rotationssymmetrischen Muffin-Tin-Potentiale wird es im Weiteren möglich sein, die Lippmann-Schwinger-Gleichung {1.4a} und den Quellterm {1.4b} mit Hilfe der Entwicklung nach Drehimpulsen zu lösen. Zunächst soll der Quellterm {1.4b} nach Drehimpulsen $L_0 = l_0, m_0$ um den Ort $\mathbf{r}_0$ des Emitters entwickelt werden [Lie2]:

$$\Phi^p_{\mathbf{r}_0 L_i}(\mathbf{r}) = \sum_{L_0} K_{L_0 L_i} Y_{L_0}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) h_{l_0}(k|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|) \qquad \{1.5\}$$

mit

$$\begin{aligned} K_{L_0 L_i} &= \frac{e}{mc} e^{i\delta_{l_0}} (-ik) \int R^*_{l_0}(kr') Y^*_{L_0}(\mathbf{r}') \breve{\mathbf{p}}' \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}') \Phi_i(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \\ &= e^{i\delta_{l_0}} (-ik) i \frac{e}{c} A_0 \omega \int r'^3 R^*_{l_0}(kr') R_{l_i}(k_i r') dr' \frac{4\pi}{3} \sum_{m_\varepsilon=-1}^{1} Y^*_{1m_\varepsilon}(\hat{\varepsilon}) \int Y^*_L(\hat{\mathbf{r}}') Y_{1m_\varepsilon}(\hat{\mathbf{r}}') Y_{L_i}(\hat{\mathbf{r}}') d\Omega' \\ &= (-ik) M^{i\to f}_{l_i m_i l_0 m_0} \end{aligned}$$

Das hierbei auftauchende Produkt der Hankelfunktionen erster Ordnung h_l und der Kugelflächenfunktionen Y_L, bilden eine Lösung der Schrödingergleichung außerhalb des radialen Potentials. Die Linearkombination des Produktes ergibt dann eine allgemeine Lösung der Schrödingergleichung im kräftefreien Raum. Die Linearkoeffizienten $K_{L_0 L_i}$ der Entwicklung (der Index L_i bezieht sich auf die Drehimpulszahlen des Anfangszustandes) bestehen im Wesentlichen aus den Elementen der optischen Übergangsmatrix $M^{i\to f}_{l_i m_i l_0 m_0}$. Bei deren Berechnung (nach [Des]) wurde das elektrische Feld mit $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = A_0 \hat{\varepsilon}$ als räumlich unabhängig (Dipolnäherung) und vom Betrag als klein angenommen, wobei A_0 für die Amplitude und $\hat{\varepsilon}$ für die Polarisationsrichtung steht. Die Integrale über den Raumwinkel sind als Gaunt Koeffizienten bekannt und liefern die dipolaren Auswahlregeln $l_i - l_0 = \pm 1$ und $m_i - m_0 = \pm 1, 0$ [Des]. Das Integral über die Lösungsfunktionen der radialen Schrödingergleichung R_l kann in Tabellen

[Gol] nachgeschlagen werden. Der Betrag des Wellenvektors des Photoelektrons ist mit $k = \sqrt{2mE_f/\hbar^2}$ und im Anfangszustand mit $k_i = \sqrt{2mE_i/\hbar^2}$ definiert. Die Elemente der Übergangsmatrix beinhalten auch die Streuphasen δ_{l_0}, die mit dem Emitterpotential verbunden sind. Sie tauchen bei der Lösung des Integrals im Quellterm {1.4b} nach der Methode der Phasenanalyse [Ris] auf. Diese exakte Löungsmethode muß in der Theorie der Elektronenstreuung immer bei kleinen kinetischen Energien der Elektronen (bis etwa 1000 eV) angewandt werden [Pen2].

Der Quellterm {1.4b} ist nun in seiner Form und mit seiner Nebenbedingung ideal, um die Lippmann-Schwinger-Gleichung auf dem Wege, wie es in der Arbeit von V. Fritzsche und P. Rennert [Fri1] unter anderem gezeigt wird, lösen zu können. Zunächst wird die Gleichung für einen Einzelstreuprozess, d. h. die Streuung eines Elektrons an einem einzelnen Streuatom, gelöst. Dabei sollte die einfallende Welle sphärisch um den Ort $\mathbf{r}_0$ nach Drehimpulsen entwikkelt sein. Die gestreute Welle wird dann, in Abhängigkeit der einfallenden Amplituden, als Ergebnis entwickelt um ihr Streuzentrum $\mathbf{r}_1$ angegeben. So ist es möglich die gestreute Welle wiederum mit dem gleichen Formalismus am nächsten Potential zu streuen.

Für die einfallende Welle gilt demnach,

$$\Phi^{e}_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \sum_{L_0} h_{l_0}(k\,|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}_0\,|)Y_{L_0}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)C_{L_0}\,, \qquad \{1.6\}$$

mit C_L als, zunächst allgemein definierte, Entwicklungskoeffizienten (später werden die Koeffizienten aus {1.5} eingesetzt).

Für die am Potential $V_{\mathbf{r}_0}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|)$ gestreute Welle erhält man dann nach [Fri1] als Ergebnis:

$$\Phi^{s}_{\mathbf{r}_0\mathbf{r}_1}(\mathbf{r}) = \sum_{L_1} h_{l_1}(k\,|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}_1\,|)Y_{L_1}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)\underbrace{T^{\mathbf{r}_1}_{l_1}(k)\sum_{L_0} G_{L_1L_0}(\mathbf{r}_0-\mathbf{r}_1)C_{L_0}}_{C_{L_1}} \qquad \{1.7\}$$

Im Ergebnis für die gestreute Welle {1.7} erkennt man klar wieder eine nach Drehimpulsen entwickelte Welle, nun jedoch um das Streuzentrum $\mathbf{r}_1$. Die Amplituden der gestreuten Partialwellen C_{L_1} hängen von den Koeffizienten des freien Elektronenpropagators $G_{L_1L_0}(\mathbf{r}_0-\mathbf{r}_1)$ von den Amplituden der einfallenden Partialwellen C_{L_0}, sowie von der Streumatrix $\left\{T^{\mathbf{r}_1}_{l_1}(k)\right\}$ ab. Die Darstellung des freien Elektronenprobagators, er ist nach Drehimpulsen entwickelt, entsteht bei der Entwicklung der einfallenden Welle um das Streuzentrum $\mathbf{r}_1$. Diese Berechnung ist sehr aufwendig und benötigt in einem Simulationsprogramm hohe Rechenleistung. In Kapitel 1.3

werden mögliche Vereinfachungen, die eine schnellere Berechnung erlauben, vorgestellt. Die Elemente der Streumatrix $\left\{T_{l_1}^{\mathbf{r}_1}(k)\right\}$ sind über

$$T_l^{\mathbf{r}}(k) \quad = i \sin(\delta_l^{\mathbf{r}}(k)) \exp(i\delta_l^{\mathbf{r}}(k)) \qquad \{1.8\}$$

mit den Streuphasen $\delta_l^{\mathbf{r}}$ verbunden und damit über die Lösung der radialen Schrödingergleichung mit dem Streupotential $V_{\mathbf{r}_1}$ verknüpft. Durch diesen Zusammenhang wird die Photoelektronenbeugung neben dem Quellterm elementspezifisch. In Kapitel 6 dieser Arbeit wird dieser Abhängigkeit genauer nachgegangen und die elementspezifischen Eigenschaften der Photoelektronenbeugung systematisch untersucht.

Der bis hierher behandelte einzelne Streuprozess kann nun für die Beschreibung von Vielfachstreuprozessen mit mehreren Streuatomen nach [Fri1] herangezogen werden: wird die gestreute Welle $\{1.7\}$ an einem weiteren Atom $\mathbf{r}_2$ gestreut, findet also ein Streuprozess zweifacher Ordnung statt, läßt sich die zweifachgestreute Welle sukzessive aus $\{1.6\}$ und $\{1.7\}$ ableiten:

$$\Phi^{s2}_{\mathbf{r}_0\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2}(\mathbf{r}) = \sum_{L_2} h_{l_2}(k \mid \mathbf{r} - \mathbf{r}_2 \mid) Y_{L_2}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) T_{l_2}^{\mathbf{r}_2}(k) \sum_{L_1} G_{L_2L_1}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) T_{l_1}^{\mathbf{r}_1}(k) \sum_{L_0} G_{L_1L_0}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0) C_{L_0} \qquad \{1.9\}$$

Alle weiteren Ordnungen sind auf gleiche Art und Weise zu erhalten. Das sinnvolle Aufsummieren aller Streuprozesse führt dann zur Lösung der Lippmann-Schwinger-Gleichung $\{1.4\}$ (mit einem allgemeinen Quellterm):

$$\Phi_{\rho_0}(\mathbf{r}) \; = \Phi^{e}_{\rho_0}(\mathbf{r}) + \sum_{\rho_1 \neq \rho_0} \Phi^{s}_{\rho_0\rho_1}(\mathbf{r}) + \sum_{\rho_1 \neq \rho_0} \sum_{\rho_2 \neq \rho_1} \Phi^{s2}_{\rho_0\rho_1\rho_2}(\mathbf{r}) + \cdots \qquad \{1.10\}$$

Die Indizes $\rho_i = \{\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots\}$ laufen in den Summen beinahe über die gesamte Menge aller Orte der Streuzentren im Kristall-Adsorbat-System. Nur Streuungen am Ort der Entwicklung, also Streuungen mit sich selbst, werden ausgeschlossen. Die Menge der Emitter ρ_0 beinhaltet alle Atome als mögliche Emitter.

Setzt man die direkte Photoelektronenwelle $\{1.5\}$ in $\{1.10\}$ für den Quellterm ein, erhält man die gesamte Photoelektronenwelle, die die Lippmann-Schwinger-Gleichung $\{1.4\}$ löst.

Zur Bestimmung des Teilchenstroms $\{1.1\}$ muß noch das asymptotische Limit für große $\mathbf{r}$, also $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}$ berechnet werden [Lie2]. Der Ortsvektor geht nur in die Hankel- und Kugelflächenfunktionen der Summanden von $\{1.10\}$ ein und man kann diese im Fernfeld ersetzen durch

$$
\begin{aligned}
h_l(k\,|\mathbf{R}-\mathbf{r}_k|) \quad &\rightarrow \quad i^{-l}\frac{e^{i(k|\mathbf{R}-\mathbf{r}_k|)}}{ik\,|\mathbf{R}-\mathbf{r}_k|} \quad \approx \quad i^{-l}\frac{e^{ikR}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_k}}{ikR} \\
\mathbf{Y}_{L_k}(\mathbf{R}-\mathbf{r}_k) \quad &\approx \quad \mathbf{Y}_{L_k}(\mathbf{k})
\end{aligned}
\qquad \{1.11\}
$$

wobei die Entwicklung um den Abstand $|\mathbf{R}-\mathbf{r}_k| = R - \mathbf{R}/R\cdot\mathbf{r}_k + O(1/R)$ und die Näherung $\mathbf{k} \approx k\mathbf{R}/R$ angewandt wurden. Dieses asymptotische Verhalten führt zu

$$
\Psi(\mathbf{R}) = -\frac{e^{ikR}}{R}\sum_{L_0} M^{i\rightarrow f}_{l_i m_i l_0 m_0}(k) B_{L_0}(\mathbf{k},\rho_0) \qquad \{1.12a\}
$$

mit

$$
B_{L_0}(\mathbf{k},\rho_0) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\rho_0} i^{-l_0} Y_{L_0}(\mathbf{k}) + \sum_{\rho_1\neq\rho_0} e^{-i\mathbf{k}\cdot\rho_1}\sum_{L_1} i^{-l_1} Y_{L_1}(\mathbf{k}) T^{\mathbf{r}_1}_{l_1}(k) G_{L_1 L_0}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_0) + \cdots
$$

oder

$$
\Psi(\mathbf{R}) = -\frac{e^{ikR}}{R}\sum_{\alpha}\varphi_\alpha \qquad \{1.12b\}
$$

mit

$$
\varphi_\alpha = \sum_{\rho_1\neq\rho_0}\cdots\sum_{\rho_\alpha\neq\rho_{\alpha-1}} e^{i\mathbf{k}\cdot\rho_\alpha}\sum_{L_0} M^{i\rightarrow f}_{l_i m_i l_0 m_0}(k) A^{(\alpha)}_{L_0}(k,\rho_\alpha,\ldots,\rho_0)
$$

wobei die Abhängigkeit von R jeweils aus den Summanden herausgezogen werden konnte. $B_{L_0}(\mathbf{k},\rho_0)$ und $A^{(\alpha)}_{L_0}(k,\rho_\alpha,\ldots,\rho_0)$ sind hier genauso definiert wie in der Arbeit von Fritzsche über Augerelektronenbeugung [Fri2]. {1.12a} und {1.12b} sind alternative Darstellungen der Welle und können durch Umsummierung ineinander übergeführt werden. Der Erwartungswert des Teilchenstroms läßt sich nun nach {1.1} berechnen, wobei über sich inkohärent überlagernde Prozesse noch addiert wird:

$$
\begin{aligned}
\frac{dI}{d\Omega} &= \frac{\hbar}{m}k\sum_{\rho_0}\sum_{m_i}\left|\sum_{L_0} M^{i\rightarrow f}_{l_i m_i l_0 m_0}(k) B_{L_0}(\mathbf{k},\rho_0)\right|^2 \qquad \{1.13\} \\
&= \frac{\hbar}{m}k\sum_{\rho_0}\sum_{m_i}\left|\sum_{\alpha}\varphi_\alpha\right|^2
\end{aligned}
$$

Inkohärente Prozesse sind experimentell bedingt. Zum einen kann der Anfangszustand des Elektrons nur durch die Energie, die einem bestimmten l_i entspricht, ausgewählt werden, so dass mehrere Zustände, die sich durch die m_i unterscheiden, vorliegen und nicht miteinander interferieren können. Zum anderen kann eine Adsorbatstruktur vorliegen, bei der mehrere

Emitter der gleichen Art in unterschiedlichen Geometrien adsobiert sind. Auch diese Wellen verschiedener Emissionsprozesse überlagern sich zeitlich und räumlich inkohärent und dürfen erst nach der Erwartungswertberechnung über ρ_0 aufsummiert werden.

Von dieser Grundformel ausgehend werden in den nächsten Abschnitten Erweiterungen und Vereinfachungen erläutert.

1.2 Erweiterungen der Theorie

Um zu guten Übereinstimmungen mit experimentellen Daten zu gelangen, müssen obiger Formel {1.13} Erweiterungen hinzugefügt werden. Bei der Lösung von {1.4a} wurde von der Muffin-Tin-Näherung ausgegangen und V_0, das Referenzpotential, auch optisches Potential, wurde bisher vernachlässigt. Jedoch liegt diesem im Allgemeinen komplexen Potential eine wichtige Rolle inne. Der Realteil V_0^{real} ist ein Maß für den Potentialverlauf an der Oberfläche des Kristalls, siehe Fig. 1.2. Der Imaginärteil V_0^{im} vereint inelastische Prozesse, die auf eine energieabhängige mittlere freie Weglänge der Elektronen Λ_e führen [Kon]. Dadurch werden die Elektronen gedämpft und nur eine geringe Anzahl von Streuern um den Emitter muß bei den Simulationen berücksichtigt werden. Überlicherweise setzt man für das Potential eine Stufenfunktion senkrecht zur Oberfläche an, so dass außerhalb des Kristalls kein Potential vorherrscht, siehe dazu Fig. 1.2. Sowohl die Oberflächenbrechung, als auch die Dämpfung der Elektronen während des Wegs zum Detektor sollten durch das Potential berücksichtigt werden [Fri2, Sag]. Das Referenzpotential läßt sich in {1.10} folgendermaßen einfügen:

$$\Phi_{\rho_0}(\mathbf{r}) = e^{-\frac{L(\rho_0)}{2\Lambda_e}} \Phi^e_{\rho_0}(\mathbf{r}) + \sum_{\rho_1 \neq \rho_0} e^{-\frac{L(\rho_1)}{2\Lambda_e}} \tilde{\Phi}^s_{\rho_0\rho_1}(\mathbf{r}) + \sum_{\rho_1 \neq \rho_0} \sum_{\rho_2 \neq \rho_1} e^{-\frac{L(\rho_1)}{2\Lambda_e}} \tilde{\Phi}^{s2}_{\rho_0\rho_1\rho_2}(\mathbf{r}) + \cdots \qquad \{1.14\}$$

mit

$$\tilde{\Phi} = \Phi(\tilde{G}) \qquad \text{wobei} \quad \tilde{G}(\rho_i - \rho_k) = e^{-\frac{\rho_i - \rho_k}{2\Lambda_e}} G(\rho_i - \rho_k)$$

$$L(\rho) = (z_s - \rho_z) / (\hat{\mathbf{R}})_z$$

$$\Lambda_e = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m}(E_f + V_0^{real})} \Big/ 2V_0^{im}$$

und

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E_f + V_0^{real})}$$

Die beiden letzten Gleichungen (für Λ_e und k) sind Näherungen, die nur gelten falls $|V_0^{im}/(E_f + V_0^{real})| << 1$ ist. Dies trifft bei imaginären Anteilen des Potentials von 4 eV bis 5 eV und den üblichen kinetischen Energiebereichen der Beugungsspektren zu. Der Dämpfungsweg unterteilt sich in zwei Bereiche: Zum einen in den Weg L(ρ), der so definiert ist, dass er das Elektron vom letzten Streuer bis zur Stufe des Potentials V_0 in Richtung des Analysators beschreibt. Die Stufe des Potentials wurde dabei an die Stelle z_s der z-Achse gelegt (das Koordinatensystem ist so ausgerichtet, dass die z-Achse parallel zur Oberflächennormale mit ihrer

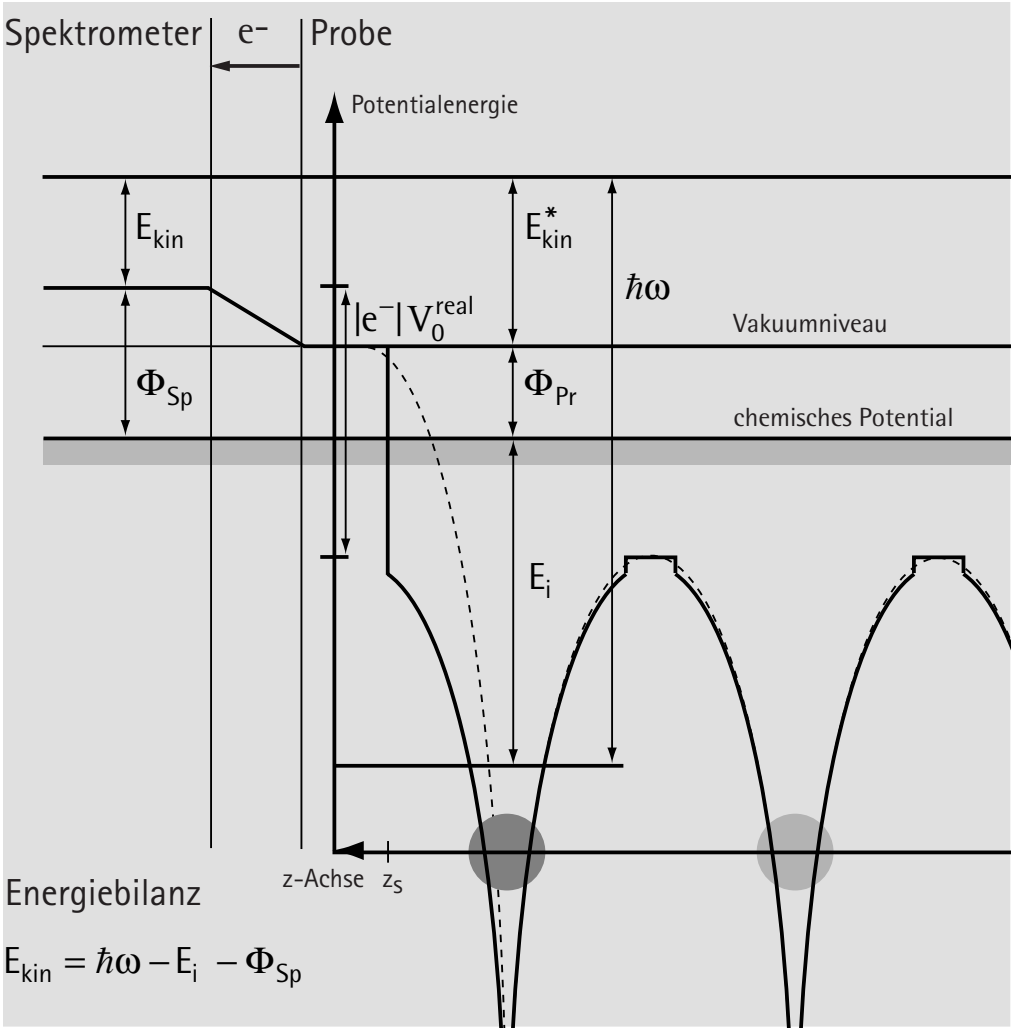


Fig. 1.2: Darstellung des Potentials einer Kristallprobe, die mit dem Spektrometer geerdet ist. Gestrichelt ist der „reale", durchgezogen der rotationssymmetrische, nach dem Muffin-Tin-Modell ermittelte, Verlauf eingetragen. Im Gleichgewicht müssen die chemischen Potentiale der Probe und des Spektrometers auf gleicher Höhe liegen. In diesem schematischen Bild ist das Referenzpotential V_0^{real} eindeutig eingetragen. Desweiteren wurden noch unterschiedliche Austrittsarbeiten Φ von Probe und Spektrometer angenommen und die Energiebilanzgleichung nach [Ert] aufgestellt. E_{kin} ist die gemessene kinetische Energie der Elektronen.

positiven Achse in das Vakuum zeigend liegt). Zum anderen in den Bereich zwischen den Atomen, der hier in den Elektronenpropagator $\tilde{G}$ miteinbezogen wurde. Die mittlere freie Weglänge Λ_e kann auch durch andere Berechnungen ersetzt werden, z. B. durch die allgemeinen Kurve von Seah et. al. [Sea] oder durch eine materialabhängige Kurve von Tanuma [Tan]. Mit all diesen Kurven erhält man gleich gute Beugungssimulationen, da in dem Energiebereich zwischen 40 eV und 500 eV die Energieabhängigkeit der freien Weglänge beinahe vernachlässigbar ist. Der Realteil des Referenzpotentials führt, wie in der letzter Gleichung von {1.14} zu sehen ist, zu einer konstanten Verschiebung auf der Energieachse. Zuletzt kann noch die Oberflächenbrechung der Elektronen mit Hilfe des Realteils über die Beziehung [Sag],

$$\theta^b = \arctan\left[\left(\sin^2\theta - V_0^{real}/(E_f + V_0^{real})\right)^{\frac{1}{2}} \Big/ \cos\theta\right], \qquad \{1.15\}$$

in die Theorie eingebaut werden. Dabei ist θ der Polarwinkel zur Oberflächennormalen. Die Emissionsrichtung ändert sich dadurch von $\hat{\mathbf{k}}(\theta,\varphi) \rightarrow \hat{\mathbf{k}}(\theta^b,\varphi)$. Diese Abhängigkeit ist vor allem bei kleinen kinetischen Energien wichtig.

Auch die Berücksichtigung von temperaturabhängigen Schwingungen der Atome führt zu einer wesentlich besseren Beschreibung der Experimente durch die Theorie. Die Schwingungen laufen in einem wesentlich größeren Zeitraum ab, als die Photoemission. Eine zeitliche Mittelung (eckige Klammern) über die Intensitäten verschiedener momentaner Schwingpositionen der Atome $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_j^m + \mathbf{u}_j(t)$ wird dadurch nach [Fri3] möglich (der Index m bezeichnet den mittleren Aufenthaltsort, wird im Weiteren weggelassen):

$$\left\langle \frac{dI}{d\Omega} \right\rangle = \frac{\hbar}{m} k \sum_{\rho_0} \sum_{m_i} \left\langle \left| \sum_{\alpha} \tilde{\varphi}_\alpha \right|^2 \right\rangle = \frac{\hbar}{m} k \sum_{\rho_0} \sum_{m_i} \left\langle \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} \tilde{\varphi}^*_{\alpha'} \tilde{\varphi}_\alpha \right\rangle \qquad \{1.16\}$$

mit

$$\tilde{\varphi}_\alpha = \sum_{\rho_1 \neq \rho_0} \cdots \sum_{\rho_\alpha \neq \rho_{\alpha-1}} \exp[-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{u}_{\rho_\alpha} + \sum_{\beta=0}^{\alpha} i\mathbf{K}_{\rho_\beta\rho_{\beta-1}} \cdot (\mathbf{u}_{\rho_\beta} - \mathbf{u}_{\rho_{\beta-1}})]\, e^{-i\mathbf{k}\cdot\rho_\alpha} \sum_{L_0} M^{i\to f}_{l_i m_i l_0 m_0}(k) A^{(\alpha)}_{L_0} \qquad \{1.17\}$$

Der zusätzliche Exponent im Vergleich zu {1.13} beinhaltet die zeitabhängigen Schwingungsamplituden $\mathbf{u}_j(t)$, die unter anderem auch aus den Koeffizienten $A^{(\alpha)}_{L_0}$ über eine Näherung des Elektronenprobagators,

$$G_{L_k L_{k-1}}(\rho_k^m - \mathbf{u}_{\rho_k} - (\rho_{k-1}^m - \mathbf{u}_{\rho_{k-1}})) \approx \exp[ik \underbrace{\frac{\boldsymbol{\rho}_k^m - \boldsymbol{\rho}_{k-1}^m}{|\boldsymbol{\rho}_k^m - \boldsymbol{\rho}_{k-1}^m|}}_{=\mathbf{K}_{\rho_k\rho_{k-1}}} \cdot (\mathbf{u}_{\rho_k} - \mathbf{u}_{\rho_{k-1}})] G_{L_k L_{k-1}}(\boldsymbol{\rho}_k^m - \boldsymbol{\rho}_{k-1}^m) \qquad \{1.18\}$$

herausgezogen wurden. Das Einsetzten von {1.17} in {1.16} führt zum folgenden Term, über den zeitlich gemittelt werden muß:

$$\sum_{\alpha,\alpha'} \cdots \left\langle \exp[i\mathbf{k}\cdot\mathbf{u}_{\rho'_{\alpha'}} - \sum_{\beta'=0}^{\alpha'} i\mathbf{K}_{\rho'_{\beta'}\rho'_{\beta'-1}}\cdot(\mathbf{u}_{\rho'_{\beta'}} - \mathbf{u}_{\rho'_{\beta'-1}}) - i\mathbf{k}\cdot\mathbf{u}_{\rho_\alpha} + \sum_{\beta=0}^{\alpha} i\mathbf{K}_{\rho_\beta\rho_{\beta-1}}\cdot(\mathbf{u}_{\rho_\beta} - \mathbf{u}_{\rho_{\beta-1}})] \right\rangle \cdots \quad \{1.19\}$$

Dieser Term führt nach [Fri3] zur einer Phasenverzögerung in der Wellenfunktion. Dies liegt daran, dass in der harmonischen Näherung die Zeitmittelung durch eine Scharmittelungen ersetzt wird und der Term damit in Debye-Waller-Faktoren übergeführt werden kann [Mar]. Diese dämpfen die Welle exponentiell zum Quadratsbetrag des Wellenvektors und sind außerdem abhängig vom Streuwinkel des jeweiligen Einzelstreuprozesses. Weiter unten, in Kapitel 1.3, werden für einen einfachen Fall die Debye-Waller-Faktoren unter der Annahme entkoppelter und unkorrelierter harmonischer Schwingungen explizit angegeben.

Sowohl die natürliche Linienbreite, als auch instrumentell bedingte Energie- und Winkelauflösung beeinflussen die Beugungsdaten signifikant. Eine theoretische Behandlung findet man in [Fri4] für die Energieauflösung und in [Fri2] für die Winkelauflösung. Im letzteren Fall wird {1.13} über den Raumwinkel der Winkelauflösung integriert. Dies führt zu zusätzliche Summanden in {1.13}, deren Indizes jedoch nur niedrige Werte haben und deshalb schnell zu berechnen sind. Im Fall der Energieauflösung wird auch über {1.13} integriert, allerdings wird der Integrant noch mit einer Voigtfunktion, die die Form des Adsorbatpeaks beschreibt, multipliziert. Die Integration führt dann zu einem Faktor, der die einzelnen Streuprozesse exponentiell in Abhängigkeit von der Energieauflösung, der Energie und vom Abstand der beteiligten Atome dämpft. Dies führt dazu, dass bei höherer Energieauflösung mehr Streuwege berechnet werden müssen, um ein konvergiertes Ergebnis zu erhalten. Dem wurde bei den Daten, die an der Advanced Light Source (ALS) gemessen wurde, siehe Kapitel 3, Rechnung getragen.

Die hier vorgestellte Theorie mit all ihren Erweiterungen simuliert in einer sehr guten Weise experimentelle Daten. Für die theoretischen Berechnungen wurde ein Programmpaket von Fritzsche benutzt, dem auch Algorithmen beigefügt sind, die es möglich machen eine automatische Strukturoptimierung durchzuführen (siehe dazu Kapitel 2).

1.3 Vereinfachungen

Bei der Lösung der Lippmann-Schwinger-Gleichung wurde bereits erwähnt, dass die Berechnung des Elektronenpropagators mittels Computer zeitaufwendig ist. Deshalb liegt es nahe

diesen Ausdruck zu vereinfachen. Eine gute Näherung für kinetische Energien der Elektronen bis zu1500 eV ist die RAME (Reduced Angular Momentum Expansion) [Fri2], bei der die einfallende Welle nach einer stark begrenzten Anzahl von Kugelwellenfunktionen entwickelt wird. Dies ist möglich, da von der einfallenden Welle nur ein kleiner Raumwinkel auf das Streupotential fällt. Diese Eigenschaft wird auch in der SWA (Spherical Wave Approximation) von Rehr und Albers [Reh] ausgenutzt, die nur minimal kleinere Fehler im Vergleich zur RAME aufweist [Fri5, Fri6, Fri7]. Bei der TS-MQNE (Taylor Series- Magnetic Quantum Number Expansion) führen Barton and Shirley [Bar] eine Taylor-Entwicklung des Elektronenpropagators im Fourierraum durch, die als Resultat eine ähnliche entwickelte Reihe für die Welle ergibt. Allerdings ist sie mit mehr Rechenaufwand als die RAME verbunden [Fri5, Fri6, Fri7]. Auch die MSSCA (Modified Small Scattering Centre Approximation) ist eine effektive Methode Rechenzeit zu sparen [Fri8] . Sie beruht auf der Annahme, dass die einfallende sphärische Welle beim Streuzentrum isotrop ist. Durch diese Näherung läßt sich die gestreute Welle über einen effektiven Streufaktor stark vereinfacht darstellen, sie liefert allerdings nur gute Resultate ab Energien von 500 eV [Fri8].

Eine weitere Näherung, deren Fehler jedoch für einen quantitativen Vergleich zwischen Theorie und Experiment zu groß ist, kann durchgeführt werden. Sie vereinfacht den Streuvorgang zwar stark, jedoch läßt die resultierende Formel qualitative Aussagen über Beugungseigenschaften zu. Unter diese Näherung fällt die SSCA (Small Scattering Center Approximation), bzw. die PWA (Plan Wave Approximation) [Lee1, Lee2].

Auf diese Näherung wird nun genauer eingegangen. Die einfallende Welle wird hier am Streuzentrum durch ihr asymptotischen Limit, einer ebenen Welle, genähert. Dies führt zum üblichen Streufaktor $f^{\mathbf{r}}(\cos\theta,k)$, wie er aus der Atomphysik bekannt ist und die gestreute Welle eines einzelnen Streuprozesses läßt sich mit

$$\Phi^{s(PWA)}_{\mathbf{r}_0\mathbf{r}_1}(\mathbf{r}) = \Phi^{e(PWA)}_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}_1) f^{\mathbf{r}_1}(\cos\theta,k)\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|} \qquad \text{mit} \qquad f^{\mathbf{r}}(\cos\theta,k) = \frac{1}{ik}\sum_l (2l+1)T_l^{\mathbf{r}}(k)P_l(\cos\theta) \qquad \{1.20\}$$

beschreiben, vgl. {1.7}. Die gestreute Welle ist in der PWA Näherung eine sphärische Welle um den Streuer, deren Amplitudenform vom Streufaktor abhängt und proportional zur planar einfallende Welle ist. Rein rechnerisch werden bei dieser Näherung alle in {1.7} auftauchenden Hankelfunktionen durch ihr asymptotisches Limit {1.11} ersetzt [Fri6]. Eine Indentität zwischen den Kugelflächenfunktionen und den Legendrepolynomen $P_l(\cos\theta)$, die hier in der

Definition der Streuamplitude vorkommen, ermöglicht dann die Entkopplung der Doppelsumme in {1.7} und führt auf obige einfache Darstellung. Der dabei auftauchende Winkel θ ist der sogenannte Streuwinkel, der Winkel zwischen der einfallenden Welle und der Messrichtung. Die Streumatrix ist wie oben, siehe {1.8}, definiert.

Innerhalb der PWA Näherung läßt sich die Beugungsintensität {1.13} in eine einfache, aber qualitativ aussagekräftige Formel darstellen. Dazu werden in einer weitere Näherung, der SS (Single Scattering)-Näherung, alle Streuprozesse, die höher als erster Ordnung sind, vernachlässigt. Dies ist mit der starken Dämpfung durch die meist längeren Streuwege und der höheren Anzahl von Debye-Waller-Faktoren und Streufaktoren, die diese Streuprozesse begleiten, zu rechtfertigen. Als direkte Photoelektronenwelle wird ein Elektron angenommen, dass aus dem s-Niveau des Emitters am Ort $\mathbf{r}_0$ stammt. Letztere Annahme vereinfacht die Übergangsmatrix in {1.5} wesentlich und trifft bei vielen experimentellen Durchführungen zu.

Am Analysator erhält man mit diesen Näherungen für die Wellenfunktion:

$$\Psi^{(PWA,SS)}(\mathbf{R}) = \Phi^{e(PWA)}_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{R}) + \sum_{\rho\neq\mathbf{r}_0} \Phi^{s(PWA)}_{\mathbf{r}_0\rho}(\mathbf{R}) \qquad \{1.21a\}$$

$$= i\frac{e^{ik|\mathbf{R}-\mathbf{r}_0|}}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}_0|}\sum_{m_0=-1}^{1} M^{i\to f}_{0,1m_0} Y_{1m_0}(\hat{\mathbf{R}}) + \sum_{\rho\neq\mathbf{r}_0} i\frac{e^{ik|\rho-\mathbf{r}_0|}}{|\rho-\mathbf{r}_0|}\sum_{m_0'=-1}^{1} M^{i\to f}_{0,1m_0'} Y_{1m_0'}\left(\frac{\rho-\mathbf{r}_0}{|\rho-\mathbf{r}_0|}\right) f^{\rho}(\cos\theta,k)\frac{e^{ik|\mathbf{R}-\rho|}}{|\mathbf{R}-\rho|} \qquad \{1.21b\}$$

$$\propto \frac{e^{ik|\mathbf{R}-\mathbf{r}_0|}}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}_0|}\hat{\varepsilon}\cdot\hat{\mathbf{k}} + \sum_{\rho\neq\mathbf{r}_0}\frac{e^{ik|\rho-\mathbf{r}_0|}}{|\rho-\mathbf{r}_0|}\hat{\varepsilon}\cdot\frac{\rho-\mathbf{r}_0}{|\rho-\mathbf{r}_0|} f^{\rho}(\cos\theta,k)\frac{e^{ik|\mathbf{R}-\rho|}}{|\mathbf{R}-\rho|} \qquad \{1.21c\}$$

Unter der Einführung der Definition der Modulationsfunktion und der Vernachlässigung des Selbstinterferenzterms erhält man nach [Des] einschließlich der Dämpfung durch das optische Potential und der Debye-Waller-Faktoren:

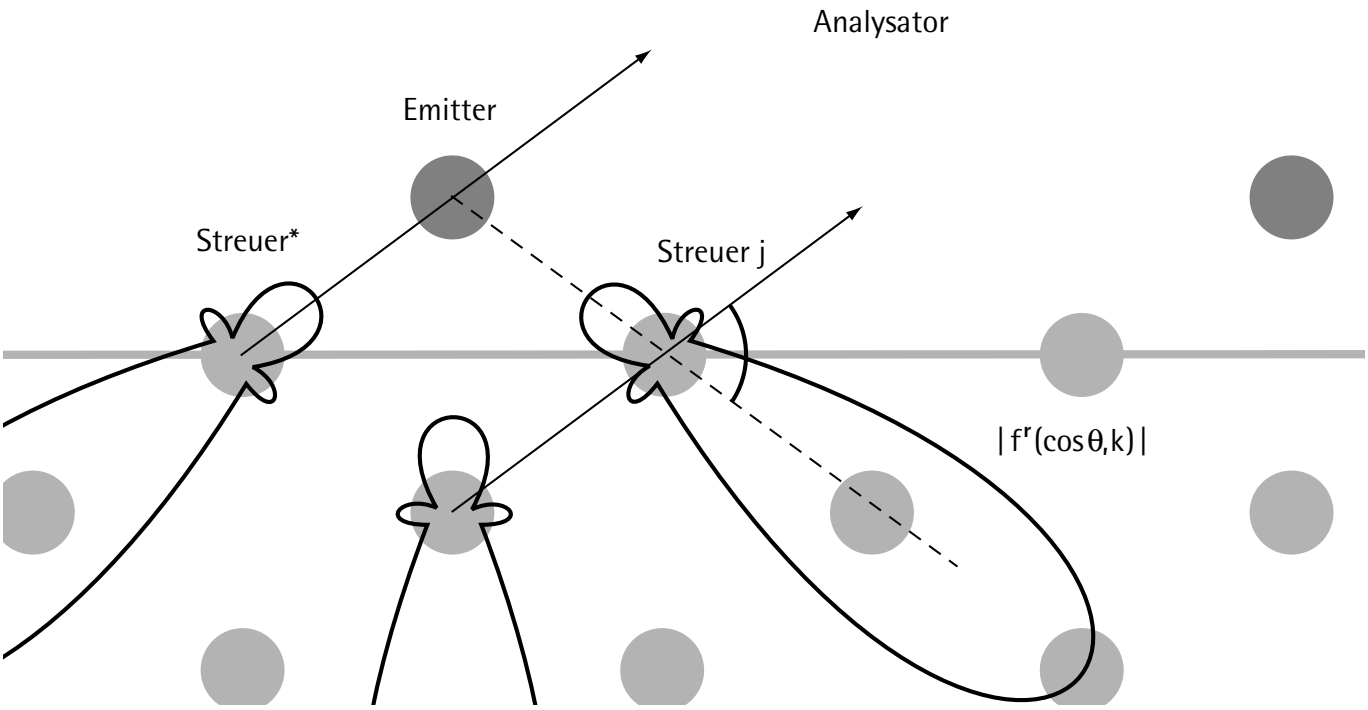
$$\chi(\mathbf{k}) = \frac{\left\langle dI/d\Omega\right\rangle - \left\langle dI^0/d\Omega\right\rangle}{\left\langle dI^0/d\Omega\right\rangle}$$

$$= \sum_{\boldsymbol{\rho}\neq\mathbf{r}_0} e^{-\frac{d_\rho + 2L(\mathbf{r}_\rho)}{2\Lambda_e}} W_0 W_{\boldsymbol{\rho}} \frac{\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\hat{\mathbf{d}}_{\boldsymbol{\rho}}}{\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\hat{\mathbf{k}}} \left| f^{\boldsymbol{\rho}}(\hat{\mathbf{d}}_{\boldsymbol{\rho}}\cdot\hat{\mathbf{k}},k)\right| \frac{2}{d_{\boldsymbol{\rho}}} \cos\left(kd_{\boldsymbol{\rho}}(1-\hat{\mathbf{d}}_{\boldsymbol{\rho}}\cdot\hat{\mathbf{k}}) + \varphi^{\boldsymbol{\rho}}(\hat{\mathbf{d}}_{\boldsymbol{\rho}}\cdot\hat{\mathbf{k}},k)\right) + \cdots \qquad \{1.22\}$$

Über die hier eingeführte Definition der Modulationsfunktion wird der Beugungsstrom auf den Strom des isolierten Emitters $I^0 \propto (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \hat{\mathbf{k}})^2$ normiert. Dadurch werden Abhängigkeiten der Übergangsmatrix eliminiert. Eine ähnliche Normierung wird auch mit den experimentellen Daten durchgeführt, siehe Kapitel 2. Es ergibt sich eine Kosinusfunktion, deren Argument vom Betrag des Wellenvektors, sowie vom Ort des Streuer bzgl. des Emitters $\mathbf{d}_\rho = \boldsymbol{\rho} - \mathbf{r}_0$ abhängt. Außerdem enthält der Kosinus das Argument des komplexen Streufaktors. Die Amplitude wird bestimmt durch den Betrag des Streufaktors, durch die Winkel, die der Polarisationsvektor $\hat{\varepsilon}$ mit der Emitter-Streuer Richtung und mit der Messrichtung einnimmt. Die Elemente dieser Formel sind in der Figur auf der Umschlagrückseite eingetragen. Die Debye-Waller-Faktoren, W_0 und W_ρ, werden weiter unten in $\{1.24\}$ definiert und diskutiert.

Gleichung $\{1.22\}$ läßt sich nochmals vereinfachen, indem man den Betrag des Streufaktors berücksichtigt. Dieser hat neben seinem Maximum in Vorwärtsstreuung (entspricht einem Streuwinkel von 0°) ein weiteres Maximum bei 180°, also bei Rückstreuung. Liegt bei einer

Fig. 1.3: Anschauliche Darstellung der Rückstreugeometrie. Die Schleifen um die nächsten Streuer sollen dem Betrag eines typischen Streufaktors , wie er in $\{1.22\}$ eingeht, entsprechen. Sie sind über ihre Abhängigkeit vom Streuwinkel θ_j zum Emitter hin ausgerichtet. Man erkennt neben dem Hauptmaximum in Vorwärtsrichtung ein größeres Nebenminimum in Rückwärtsrichtung bei θ_j=180. Bei einer bestimmten Emissionsrichtung **k** *kann dies zu einer Rückstreugeometrie zwischen Emitter und einem Streuer (in der Figur: Streuer*) führen, durch die dann die Modulationen dominiert wird; siehe auch Text.*



bestimmten Emissionsrichtung direkt hinter dem Emitter (von der Emissionsrichtung aus gesehen) ein Streuer, so überwiegt der Betrag dieses Streuers alle anderen. Man spricht in diesem Fall davon, dass eine Rückstreugeometrie vorliegt und man kann die Modulationsfunktion zu dieser Emissionsrichtung näherungsweise beschreiben mit:

$$\chi^{RS}(k, d = |\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_0|) = -e^{-\frac{d+2L(\mathbf{r}_S)}{2\Lambda_e}} W_0 W_S \left| f^{\mathbf{r}_S}(-1,k) \right| \frac{2}{d} \cos\left(2kd + \varphi^{\mathbf{r}_S}(-1,k)\right) \qquad \{1.23\}$$

Hier kürzt sich die Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung heraus und der Kosinus vom Streuwinkel ist konstant gleich minus eins. Die Debye-Waller-Faktoren sind unter der Annahme harmonischer entkoppelter Schwingungen berücksichtigt und über

$$W_a = \exp[-\tfrac{1}{2}(\mathbf{k} - \mathbf{K}_{\rho\mathbf{r}_0}) \cdot \langle \mathbf{u}_a \circ \mathbf{u}_a \rangle \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{K}_{\rho\mathbf{r}_0})] \qquad \{1.24\}$$

bei Rückstreugeometrie und isotropischen Schwingungen

$$\overset{\frown}{=} \exp[-2k^2 \hat{\mathbf{d}} \cdot \langle u_a \circ u_a \rangle \cdot \hat{\mathbf{d}}] \overset{\frown}{=} \exp[-k^2 2 \cdot \langle u_a^2 \rangle]$$

definiert [Fri3, Mar]. Der kleine Kreis symbolisiert dabei das dyadische Produkt. Die Distanz zwischen Emitter und Streuer taucht in den Debye-Waller-Faktor auch vektoriell auf, da der Emitter im Allgemeinen unabhängig von der Rückstreugeometrie anisotrop schwingt. Bei isotroper Schwingung (letztes Gleichheitzeichen) entfällt diese vektorielle Abhängigkeit.

Mit {1.23} liegt wohl die einfachste theoretische Beschreibung für Daten, die im „scanned energy mode" (E-Modus), siehe Kapitel 2.1, aufgenommen wurden, vor. Bei der in den nächsten Kapiteln beschriebenen Auswertungen von experimentellen Daten wird deshalb die Modulationsfunktion für die Rückstreugeometrie {1.23} oder auch die Modulationsfunktion in der PWA und SS-Näherung {1.22} öfters für Interpretationszwecke und Erörterungen herangezogen. Wie aussagekräftig diese Gleichungen sind, kommt auch in der Projektionsmethode, einer direkten Methode für die Auswertung der experimentellen Daten, zu tragen. Sie wird in Kapitel 2.3 beschrieben.

2. Experiment und Auswertung

Die im vorherigen Kapitel beschriebene Theorie und die damit verbundenen Aussagen wurden bereits vielfach in Experimenten bestätigt [Bra, Woo1]. Die experimentelle Datenerfassung kann auf zwei Arten durchgeführt werden: Im sogenannten „scanned energy mode" (E-Modus) wird der Adsorbatpeak beim Durchfahren der kinetischen Energie der Photoelektronen und bei konstanter Emissionsrichtung gemessen; im „scanned angle mode" (A-Modus) wird die Emissionsrichtung variiert, während die Photoelektronenenergie konstant bleibt. Um aus Beugungsdaten quantitative Aussagen über die Struktur zu erhalten, zeigte sich, dass mindestens fünf E-Modus Spektren in unterschiedlicher Emissionsrichtung und einem Energiebereich zwischen etwa 50-400 eV nötig sind. Eine solche Messung kann nur mit Hilfe von Synchrotronlicht eines Elektronenspeicherrings [Mag] in Kombination mit einem Monochromator für weiche Röntgenstrahlung durchgeführt werden. In dieser Arbeit lagen für alle hier ausgewerteten Adsorbatsysteme (Kapitel 3-5) Daten im E-Modus vor. Die Daten der Adsorbatsysteme C_2H_4 auf Si(100) und NH_3 auf Cu(111), Kapitel 4 und 5, wurden am Berliner Elektronenspeicherring I (BESSY I) gemessen, während die Daten von Si(111) ($\sqrt{3}$ x $\sqrt{3}$) R30°-B, Kapitel 3, an der Advanced Light Source (ALS), im Lawrence Berkeley National Laboratory, erfaßt wurden. Dort konnten durch die spezielle Ausstattung zusätzlich auch A-Modus-Daten aufgenommen werden, die innerhalb dieser Arbeit erfolgreich simuliert wurden. Die Daten und die Simulationen dazu werden in Kapitel 3.6 genauer vorgestellt. Deshalb wird in der folgenden Beschreibung des Experiments und der Auswertung auch immer wieder auf den A-Modus eingegangen.

2.1 Experiment und experimentelle Modulationsfunktion

Da einige Messungen, die in dieser Arbeit ausgewertet werden, nicht nur an BESSY, sondern auch an der ALS stattfanden, ist dieser Abschnitt vor allem den Unterschieden zwischen dem Experiment an der ALS und dem an BESSY gewidmet. Eine detaillierte Darstellung der Experiment- und Messapparatur, die an BESSY aufgebaut ist, kann in [Wei, Dip oder Scha2] gefunden werden.

Bei der Wechselwirkung von elektromagnetischem Wellen mit Materie finden im Experiment, neben dem sogenannten äußeren Photoeffekt, der für die Photoemission verantwortlich ist, die verschiedensten elastischen und inelastischen Prozesse statt [Des]. Eine theoretische Simulation all dieser Prozesse ist kaum möglich. Deshalb wird bereits bei der Durchführung des Experiments darauf geachtet, die Beugungserscheinungen zu optimieren, damit eine zuverlässige Extraktion des Hintergrunds möglich ist, der durch die zusätzliche Prozesse gebildet wird.

In {1.21c} ist zu erkennen, dass die Amplitude der direkten Welle vom Skalarprodukt zwischen Polarisationsvektor $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ und Messrichtung $\hat{\mathbf{k}}$ abhängt (unter der Annahme eines Photoelektrons aus einem s-Niveau des Emitters). Um eine maximale direkte Welle messen zu können, sollten deshalb beide Richtungen nahezu parallel verlaufen. Dies wird durch die feste Anordnung des Analysators in der Ebene des Synchrotronrings (in dieser Ebene liegt dann auch der Polarisationsvektor $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ [Mag]) in einem Winkel von 60° zum Wellenvektor des Lichts gewährleistet. Größere Winkel würden zwar das Skalarprodukt maximieren, jedoch wäre eine geeignete Ausleuchtung der Probe, die sich im Scheitel des Winkels befindet, durch den dann streifenden Einfall des Lichts, bei den wichtigen Messungen in Normalemission (die Messrichtung und die Oberflächennormale fallen zusammen und der Polarwinkel ist null) nicht mehr durchführbar [Wei]. Ähnliche Überlegungen gelten auch für ein Photoelektron aus dem p-Niveau [Hof1].
In dieser festen Geometrie wurde, sowohl bei BESSY, als auch an der ALS experimentiert. Der einzige Unterschied lag in der Drehachse, die die Probenoberfläche polar aus der Normalemission dreht, und im Weiteren mit Polarachse **P** bezeichnet wird. Während an BESSY die Oberflächennormale bei Änderung der polaren Emissionsrichtung in der Speicherringebene

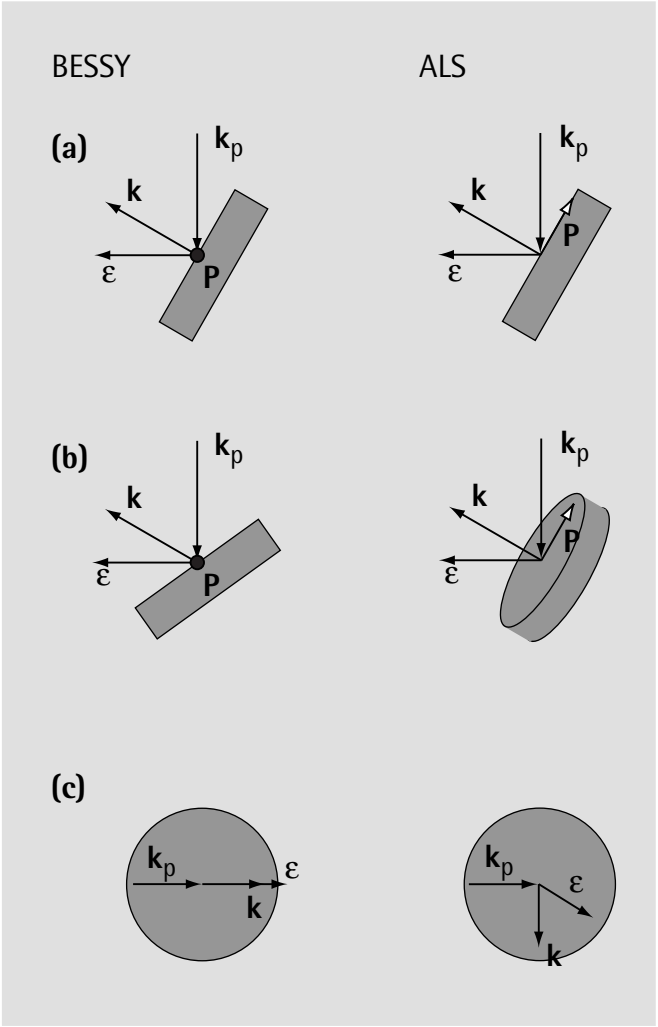


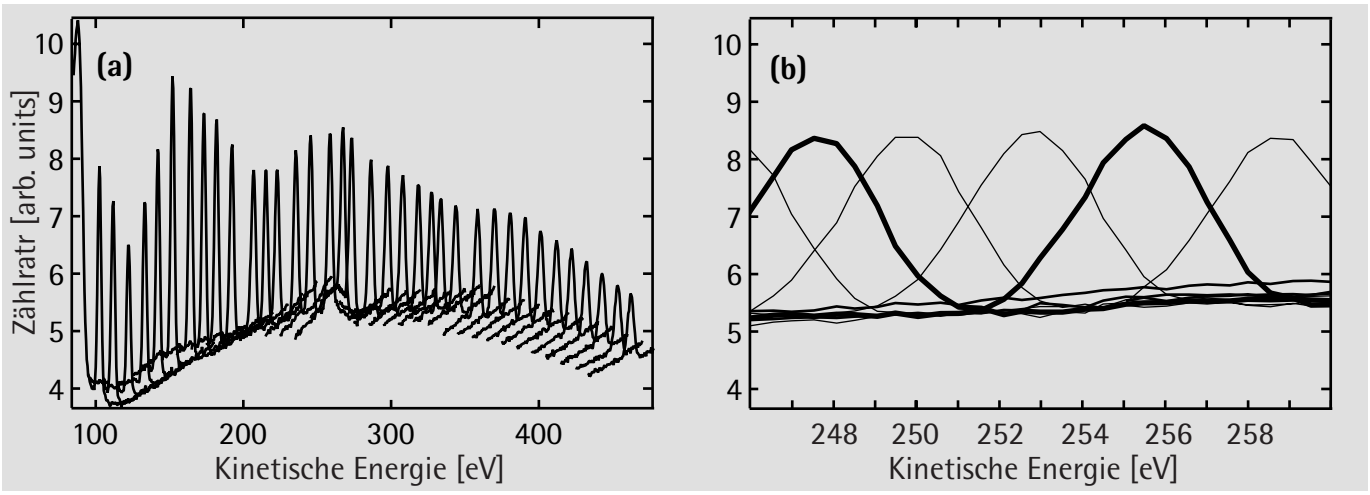
Fig. 2.1: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Geometrien der experimentellen Aufbauten an BESSY und an der ALS. In (a) und (b) ist jeweils die Probe in einer Aufsicht auf die Ringebene zu sehen. (a) stellt sie Situation bei Normalemission dar. Die Messrichtung $\hat{\mathbf{k}}$ *steht senkrecht zur Oberfläche. Neben dem Polarisationsvektor* $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ *und dem Photonenvektor* $\hat{\mathbf{k}}_p$*, ist auch die Polarachse* **P***, ein axialer Vektor, eingezeichnet. Im Fall von BESSY zeigt er nach unten entlang der Kristalloberfläche in das Bild hinein. Im Fall der ALS liegt er in der Ringebene entlang der Oberfläche. (b) illustriert eine polare Drehung des Kristalls um etwa 25° und in (c) soll in einer Aufsicht der Oberfläche die azimutale Phasenverschiebung zwischen Polarisationsvektor und Messrichtung, die bei einer polaren Drehung im Fall der ALS im Gegensatz zu BESSY entsteht, verdeutlicht werden.*

bleibt, drehte sich diese bei der ALS heraus. In Fig 2.1 sind die unterschiedlichen Geometrien schematisch dargestellt. Im Fall von der ALS sind die Azimutalwinkel des Polarisationsvektors und der Messrichtung bzgl. des Koordinatensystem des Kristalls (abhängig vom Polarwinkel) phasenverschoben, Fig. 2.1 (c). Damit zeigen auch die Skalarprodukte dieser Vektoren mit den relativen Atomortsvektoren $\mathbf{d}_\rho$ in $\{1.22\}$ phasenverschobene Projektionen der Oberfläche. Deshalb sind im Beugungsbild nur Symmetrien der Oberfläche, die invariant gegenüber einer solchen Phasenverschiebung sind, zu erkennen, vgl. dazu Abschnitt über die Winkelscans (Kapitel 3.6). Im Fall der Geometrie bei BESSY I ist der Azimutalwinkel für den Polarisationsvektor und der Messrichtung vom Betrag der gleiche und alle Oberflächensymmetrien sind in der Beugungsintensität vorhanden. Die spezielle Geometrie an der ALS war technisch bedingt (inzwischen entspricht die Geometrie der an BESSY) und führte zu keiner weiteren, oder genaueren Strukturinformation. Sie erklärt lediglich die Symmetriereduktion in den Daten.

Ein wesentlich wichtigerer Unterschied zwischen dem Experiment an der ALS und an BESSY I, der auch auf die Strukturparameter Einfluß hat, ist in der Synchrotronstrahlungsquelle zu finden. Durch den Einsatz eines Undulators an der ALS Beamline 7.0.1 [War1, War2] erhält man bei gleicher Statistik eine etwa zehnfach bessere Energieauflösung im Vergleich zum HE-TGM 1 Strahlrohr [Die] von BESSY I. Die halbe Halbwertsbreite eines Adsorbatpeaks in einem XPS, wie er typischerweise für PhD-Rohspektren (siehe Fig. 2.2, oder Fig 3.2) aufgenommen wird, liegt bei BESSY I um 2.5 eV und an der ALS um 0.2 eV. Die höhere Energieauflösung an der ALS hat besondere Vorteile: zum einen ist es wesentlich einfacher den Hintergrund zu eliminieren, zum anderen kann „chemical shift" Photoelektronenbeugung betrieben werden [Wei].

Der weitere prinzipielle Aufbau der Apparaturen an den zwei Synchrotronringen unterscheidet sich im Wesentlichen nicht. Beide sind in eine Präparations- und Messkammer unterteilt. An der Präparationskammer ist jeweils ein LEED-System, Sputterkanone, ein Quadrupolmassenspektrometer und der Gasbahnhof angeschlossen. Die spezielle Ausstattung der Kammer an der ALS mit dem Namen UltraESCA erlaubt es, Daten sowohl im E-, als auch im A-Modus aufzunehmen. Beim A-Modus wurde die Probenpositionierung durch computergeregelte Schrittmotoren übernommen und die Aufnahme der Adsorbatpeaks erfolgte durch sog. Snapshots , die mit einem Perkin-Elmer Omni IV Elektronenanalysators (Hauptradius 137 mm) gemessen wurden. In Kapitel 3.6 wird auf diese Aufnahmetechnik genauer eingegangen.

In Fig. 2.2 sind die üblichen Bearbeitungsschritte des Rohspektrum bis zur experimentellen Modulationsfunktion schematisch dargestellt und kurz beschrieben [Woo1]. Die so erstellte



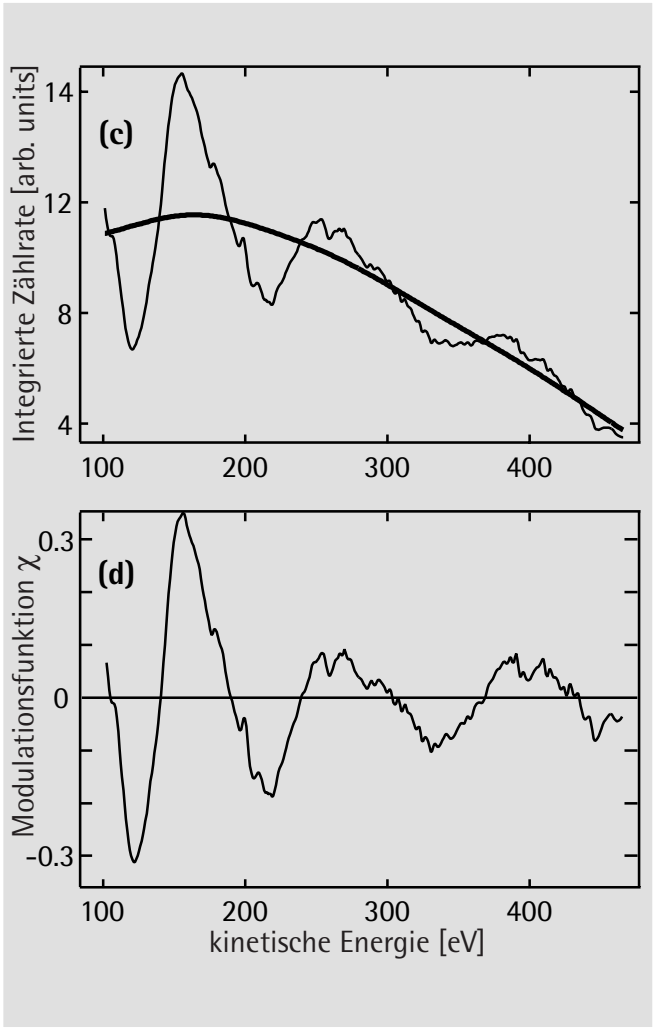


Fig. 2.2: In (a) ist ein PhD-Rohspektrum, das im E-Modus aufgenommen wurde, gezeigt. Es wurde aus dem Datensatz von Ethylen auf Si(100) entnommen. Zur Übersicht ist nur jedes fünfte XPS eingezeichnet. Daneben (b) ist ein Ausschnitt des Spektrums vergrößert zu sehen. Hier sind nun alle XPS eingezeichnet, wobei zwei durch eine dickere Linie hervorgehoben sind. Sie sollen den Überlapp (rechter flacher Teil des rechten Peaks überlappt den linken Peak) aufzeigen. Dieser wird mitgemessen, um einen möglichst genauen Hintergrund bestimmen zu können. (c) zeigt die Werte der über die Energie integrierten Peaks nach Abzug des Hintergrunds I (dünne Linie) und die Normierungsfunktion I_0. Durch die Normierungsfunktion werden über die Definition,

$$\chi = \frac{I - I_0}{I_0},$$

Analysator- und Monochromatorfunktion eliminiert. Sie ist möglichst flach (parbolisch) gewählt, so dass keine Modulationen, die für die Strukturanalyse relevant sind, verloren gehen. Die nach obiger Definition berechnete experimentelle Modulationsfunktion ist in (d) abgebildet.

experimentelle Modulationsfunktion enthält dann nur noch spezifische Beugungseigenschaften und kann zur Auswertung, siehe folgender Abschnitt, herangezogen werden. Auf die gleiche Weise lassen sich auch experimentelle Modulationsfunktionen über den Winkelraum für Daten, die im A-Modus aufgenommen wurden, definieren, siehe Kapitel 3.6.

2.2 Auswertung 1. Schritt: Projektionsmethode

Die Auswertung der Daten, die im E-Modus aufgenommen wurden, unterteilt sich in zwei Schritte [Woo2]. Der erste dient dazu, durch eine direkte Umwandlung der experimentellen Modulationsfunktionen in den Ortsraum ein Startmodell zu finden. Mit diesem Modell läßt sich der Parameterraum für den zweiten Schritt, der Vergleich der experimentellen Daten mit aufwendigen Vielfachstreurechnungen, stark einschränken.

Eine speziell für PhD-Daten entwickelte direkte Umwandlung ist die von Hofmann et al. vorgestellte Projektionsmethode [Hof1, Hof2, Hof3]. Sie beruht auf der dominierenden Rolle der Rückstreugeometrie {1.22} in den Beugungsdaten. Ein Spektrum einer bestimmte Emissionsrichtung, das einer solchen Geometrie unterliegt, ist in den Datensätzen durch seine charakteristische Sinusform meist leicht ausfindig zu machen. Über eine Fouriertransformation läßt sich dann die Distanz zwischen Streuer und in Rückstreugeometrie liegendem Emitter bestimmen [Fri9, Schi1, Hof4]. Ein Beispiel einer solchen Transformation ist in Kapitel 3.5 zu finden. Allerdings geht bei der Transformation die Phase des Kosinus, siehe {1.22}, verloren und die ermittelte Distanz besitzt einen großen Fehler [Hof1]. Um dies zu vermeiden, wird die Fouriertransformation durch eine Projektion auf die theoretische Modulationsfunktion für die Rückstreugeometrie {1.22} ersetzt.

$$c_i(\mathbf{r}_S) = \int \chi_i^{ex}(k)\, \chi^{RG}(k, \mathbf{r}_S) dk \qquad \{2.1\}$$

Dieses Projektionsintegral vergleicht Experiment und Theorie und ist um so größer, je besser χ^{ex} und χ^{RG} übereinstimmen. Der Index i bezieht sich auf die unterschiedlichen Emissionsrichtungen, deren Projektionsintegrale sich noch mit

$$C(\mathbf{r}_S) = \sum_i \exp(r_S c_i(\mathbf{r}_S)) \qquad \{2.2\}$$

zu einem gemeinsamen Projektionskoeffizienten $C(\mathbf{r}_S)$ zusammenfassen lassen. Dieser Koeffizient ist im Ortsraum definiert und gibt mit seinen Maximalwerten die wahrscheinliche Position des nächsten Streuers an. Die Anwendung dieser Methode ist unkompliziert und führt in den

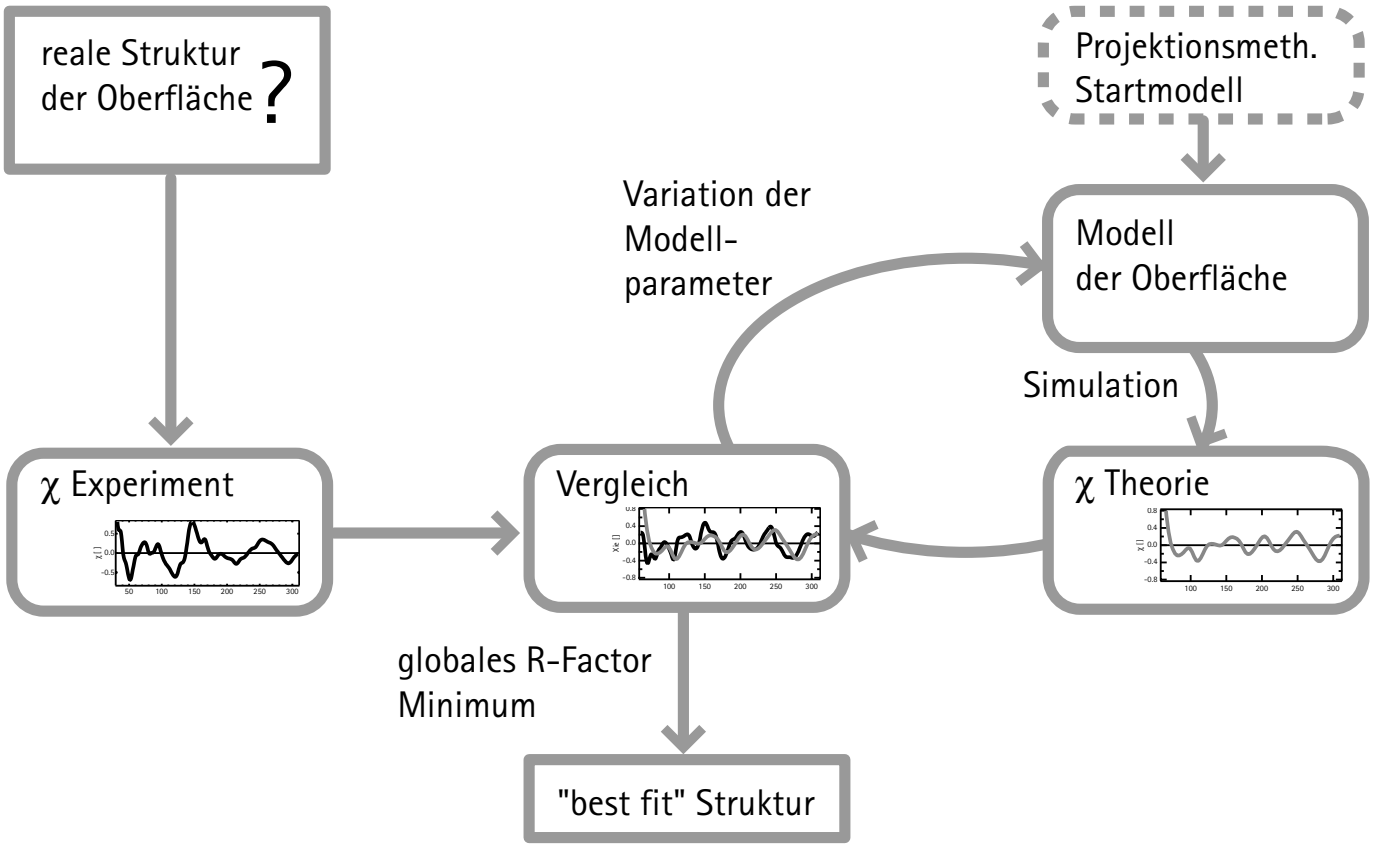


Fig. 2.3: Schematische Darstellung des 2. Schrittes der Auswertung

meisten Fälle zu einem vernünftigen Startmodell, siehe Kapitel 3, 4 und 5. Eine exakte quantitative Strukturanalyse kann jedoch nur mit dem zweiten Schritt der Auswertung folgen, bei der Experiment und exakte Theorieberechnungen verglichen werden.

2.3 Auswertung 2. Schritt: Vergleich zwischen Simulationen und Experiment

Im zweiten Schritt der Auswertung werden die experimentellen und theoretisch Modulationsfunktionen, die auf Vielfachstreuberechnungen basieren, auf Übereinstimmung geprüft. Bei bester Übereinstimmung geht man davon aus, ein mögliches Strukturmodell für die lokale Umgebung des Emitters gefunden zu haben. Dieses Modell beinhaltet dann die Ortsvektoren zu den Nachbaratomen, Schichtdistanzen zu den weiter entfernten Atomen sowie Schwingungsparameter. Die Berechnung der theoretischen Modulationsfunktion erfolgt numerisch mittels eines umfangreichen Computerprogramms, das von Fritzsche geschrieben wurde. Die Beugung wird in diesem Programm im Wesentlichen genauso, wie sie im Theorieteil hergeleitet wurde, simuliert.

Um die beste Übereinstimmung objektiv beurteilen zu können, führten Schindler et al. [Schi2] ein Zuverlässigkeitsmaß, einen Reliability-Faktor (R-Faktor), speziell für die Methode der Photoelektronenbeugung ein:

$$R(P) = \frac{\sum_{\mathbf{k}} \left(\chi^{ex}(\mathbf{k}) - \chi^{th}(\mathbf{k},P) \right)^2}{\sum_{\mathbf{k}} \chi^{ex}(\mathbf{k})^2 + \chi^{th}(\mathbf{k},P)^2} \qquad \{2.3\}$$

Die Summe verläuft über die Wellenvektoren **k,** P steht für die Werte des Parametersatzes, von denen die theoretische Modulationsfunktion abhängt. Die hier dargestellte Definition ist so allgemein gehalten, dass nicht nur R-Faktoren von Energie-, sondern auch von Winkelmodulationsfunktionen gemeinsam bzw. getrennt berechnet werden können. Die Berechnung des R-Faktors für Winkelfunktionen wird in Kapitel 3.6 vorgeführt und dargestellt. Aus statistischen Gründen sollte die Schrittweite, sowohl im Winkelraum als auch im Betrag von **k** möglichst klein und äquidistant sein. Der Betrag von **k** kann auch durch entsprechende Energiewerte E ersetzt werden. Der Wert des R-Faktors wird null bei perfekter Übereinstimmung, eins falls keine Korrelation vorherrscht und zwei für Antikorrelation. Seine Definition kann als normierte quadratische Abweichung von χ aufgefaßt werden [Scha2].

Die Qualität des R-Faktors hängt einerseits mit der Dichte der im k-Raum unterscheidbar gemessenen und berechneten Modulationsfunktionswerte und andererseits mit dem Umfang dieses k-Raums zusammen. Die Dichte wird vor allem bestimmt durch die experimentelle bzw. theoretische Energie- und Winkelauflösung, die Kriterien für die Unterscheidbarkeit der einzelnen Messpunkte sind. Der Umfang des gemessenen k-Raumes ist eine wesentliche Größe, ob wirklich zuverlässige quantitative Informationsstrukturen erhalten werden können. Die Erfahrungen bei der Auswertung verschiedenster Adsorbatsysteme zeigen, dass mindestens fünf Spektren, die im E-Modus aufgenommen wurden, nötig sind, um sichere Strukturinformationen zu erhalten. Die Qualität des R-Faktors geht über dessen Varianz letztendlich in die Fehler der einzelnen Parameter, deren Berechnung im Abschnitt 2.4 erläutert wird, ein.

Durch diesen R-Faktor ist es nun möglich, eine Optimierung der Struktur durchzuführen. Gesucht werden die Parameterwerte, die zum globalen Minimum des R-Faktors führen. Hierbei hilft das Startmodell, das bereits im ersten Schritt mittels der Projektionsmethode gewonnen werden konnte. Es kann den Parameterraum einschränken und liefert einen ersten Satz von Parametern, die nun durch Variation ihrer Werte den R-Faktor minimieren können. Mit Hilfe eines modifiziertem Marquart-Verfahrens [Pre] oder/und der linearen Methode [Fri10] kann die

Minimumsuche automatisiert werden. Beide Arten haben zum Ziel, das globale Minimum mit möglichst geringer Rechnerleistung zu finden und sind in dem Computerprogramm von Fritzsche miteingebaut. Das Marquart-Verfahren, ein Gradientverfahren, ermittelt mit wenigen exakten Rechenschritten ausgehend von einem Startmodell das nächste lokale Minimum. Dabei kann es sowohl strukturelle als auch nicht strukturelle Parameter, wie die Atomschwingungen, berücksichtigen. Es kommt dann zum Einsatz, wenn man dem vermeindlichen Minimum bereits sehr nahe ist (R-Faktor < 0.3). Mit der linearen Methode können „nur" strukturelle Parameter (Atompositionen) automatisch optimiert werden, jedoch kann ein relativ großer Teil des r-Raumes in der Umgebung einer exakt berechneten Referenzvielfachstreuung schnell systematisch nach einem Minimum durchsucht werden. Diese Methode beruht auf der Entwicklung um die veränderte Atomposition. Dadurch ist es möglich bei einer kleinen Veränderung auf zuvor exakt berechnete Streuwege einer Referenzrechnung zurückzugreifen. Dies spart viel Rechnerleistung ein. Eine bildhafte Darstellung ist in [Gie] zu finden.

Beide Methoden zur Minimumssuche setzen Geschick und Erfahrung des Auswerters voraus. Dieser muß entscheiden, welche der Parameter wichtig sind und wie sie sinnvoll zu variieren sind oder welche Strukturen aus welchen Grund auszuschließen sind. Dabei bieten natürlich anderer Untersuchungsmethoden des Adsorbatsystems (z. B. STM, LEED oder SEXAFS) auch zusätzliche Informationen, vor allem dann, wenn die Projektionsmethode nicht anwendbar ist. In den meisten Fällen ist es nach erfolgter Optimierung möglich, eine Struktur vorzuschlagen, die der „wahren" Struktur wahrscheinlich sehr nahe kommt.

2.4 Statistischer Fehler

Die in dieser Arbeit angegeben Fehler der Parameterwerte sind nach der Art der Berechnung statistische. Systematische Fehler werden vernachlässigt, da eine Erfassung schwierig ist. Unter solche fallen Fehler, die direkt während der Durchführung des Experimentes durch ungenaue Justierung der experimentellen Anordnung herrühren, die im Synchrotronlicht, bei der Herstellung der Probe oder bei der Messung der Photoelektronen zu finden sind, oder die z. B. bei der Extrahierung der Modulationsfunktion aus dem Rohspektrum entstehen. Auch die Theorie ist mit systematischen Fehler behaftet, die durch Näherungen eingeführt werden. Diese theoretischen Fehler werden jedoch zum Teil, wie weiter unten beschrieben, auch im „statistischen" Fehler berücksichtigt. Die statistischen Fehler der einzelnen Parameter (Index i) lassen sich unter der Annahme, dass der R-Faktor im Parameterraum in der Nähe des Minimums eine parabolische Form hat und dass keine Korrelation unter den Parametern vorliegt, als eine Standardabweichung σ_i beschreiben:

$$\sigma_i^2 = \frac{2\,\mathrm{var}(R_{min})}{\left.\frac{\partial^2 R}{\partial p_i^2}\right|_{p_{min}}} \qquad \text{mit} \qquad \mathrm{var}(R_{min}) = \sqrt{\frac{2}{N}}\,R_{min} \qquad \{2.4\}$$

Die darin auftauchende Varianz des R-Faktorminiums wird durch dessen Größe und durch die Anzahl N der möglichen Maxima bestimmt [Pen2]. Bei Modulationsfunktionen, die im E-Modus gemessen wurden, läßt sich diese mit $N = \delta E / 4\Delta E$ bestimmen [The]. δE erstreckt sich über die Summe aller Energiebereiche der Modulationsfunktionen, die in den R-Faktor eingehen, und ΔE ist das Maximum aus der theoretischen bzw. experimentellen Energieauflösung.

Auch Fehler von korrelierten Parametern können über eine exakte Analyse der parabolischen Form bestimmt werden [Hof1]: Zweidimensionale Schnitte im Parameterraum durch die Parabel in der Nähe eines Minimums ergeben Ellipsen. Liegen die Hauptradien dieser Ellipsen parallel zu den zwei Parameterachsen, sind die Parameter so gewählt, dass sie von einander unabhängig sind und nicht korrelieren. Im Fall von korrelierten Parametern liegen die Ellipsen schief, d. h. die Hauptachsen der Ellipsen fallen nicht mit dem Koordinaten der betrachteten Parameter zusammen. In diesem Fall muß die Standardabweichung $\{2.4\}$ verifziert werden; sie wird nun durch den Maximalwert der Ellipse in Richtung der jeweiligen Parameterachse gebildet. Bereits bei den Simulationen wird darauf geachtet korrelierte Parameter zu vermeiden. Dies geschieht z.B., indem man die Streuatome mit Hilfe von sphärischen Koordinaten um den Emitter anordnet. Nichtsdestotrotz ist es sinnvoll, eine genaue Analyse der Form des R-Faktorminimums durchzuführen, nicht nur um korrekte Fehler anzugeben, sondern auch mehr über die Struktur zu erfahren. Als Beispiel soll auf Fig. 4.6 verwiesen werden.

Bei den hier bearbeiteten Daten war die experimentelle Energieauflösung ΔE^{exp} (entspricht der halben Halbwertsbreite von einem Adsorbatpeak eines typischen Rohspektrums) bei BESSY I etwa 2.5 eV und bei der ALS etwa 0.2 eV. Im Vergleich dazu erreichten die Simulationen einen besten R-Faktor bei einer Auflösung $\Delta E^{th} = \sqrt{dE + V_{opt}}$ (nach [Fri4], dE ist die Breite der Voigtfunktion) von etwa 8 eV bei BESSY-Daten und 4 eV bei ALS-Daten. Bei der Fehlerberechnung ist jeweils das Maximum der Werte bestimmend. Das sind in beiden Fällen die Theoretischen. Diese hohen Werte können nur auf Näherungen in der Theorie zurückgeführt werden. Deshalb geht in die „statistischen" Fehler der Parameter auch ein Teil der theoretisch bedingten systematischen Fehler ein.

Die auf diese Weise ermittelten Fehler liegen üblicherweise im Bereich von denen, die bei LEED Analysen angegeben werden (um die 0.1-0.5 Å). Jedoch sind bei PhD sehr kleine Fehler im Abstand zum nächsten Nachbaratom zu finden, die im günstigsten Fall (z. B. Rückstreugeometrie in Richtung der Oberflächennormale) bis zu ±0.01 Å betragen können, siehe z. B. Tab. 5.1. Ein solch kleiner Fehler muß natürlich kritisch betrachtet werden, da mit der hier vorgestellten Fehlerberechnung nicht alle Fehler der Methode berücksichtigt werden.

Mit einer Angabe über die Fehler ist eine quantitative Strukturanalyse vollständig und der Vergleich mit anderen Arbeiten wird möglich. In den folgenden drei Kapitel werden drei unterschiedliche Strukturen ausgewertet und diskutiert.

3. Die Si(111) (√3x√3)R30°-B Phase

3.1 Einleitung

In den letzten zehn Jahren wurde die Si(111) (√3x√3)R30°-B Phase auf Si(111) wegen ihrer einzigartigen Struktur und ihrer Eigenschaften intensiv untersucht. Sie ist die energetisch stabilste Phase, die Bor auf der Si(111) Oberfläche bildet. Quantitative Strukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung [Hea1, Aki], Beugung mit langsamen Elektronen (LEED) [Hua], Gesamtenergieberechnungen [Lyo1, Wan] und Raster-Tunnel-Mikroskopie (STM) [She, Zot1] haben gezeigt, dass das Boratom einen substitutionellen Platz (S_5) direkt unterhalb der Oberfläche einnimmt, siehe Fig. 3.1 (a). Zum Vergleich ist in Fig 3.1(b) die ideale Kristalloberfläche dargestellt. Diese besondere Geometrie unterscheidet sich von denen, die die anderen Elemente der Gruppe III, Al, Ga and In bilden und in denen das adsorbierte Atom den T_4 Platz belegt. Dies liegt daran, dass diese Elemente einen größeren und Bor einen kleineren kovalenten Atomradius als Silizium haben. Die B-Si-Bindungslänge ist deshalb viel kleiner als die Bindungslänge, die im Substrat vorkommt, und ein Bor-Atom im T_4 Platz würde zu starken Deformationen führen, da es zu einer Überlappungsabstoßung mit dem Si-Atom (im S_5-Platz) direkt unterhalb des Bors kommen würde. Die Eigenschaften der Si(111) (√3x√3)R30°-B Struktur scheinen ihren Ursprung in der Ladungsverschiebung zwischen dem Bor und dem direkt darüber liegenden Siliziumatom zu haben. Dies führt zu einer wesentlich geringeren Reaktionsfreudigkeit im Vergleich zu der sauberen Si(111) (7x7) Oberfläche [Yat, Che]. Die Phase bleibt sogar stabil gegenüber dem Aufbringen weiterer Siliziumlagen, wodurch es möglich ist, eine geordnete delta Dotierung herzustellen [Aki, Bed, Lyo2].

Es existieren viele Arbeiten, die sich mit der Charakterisierung dieser Oberfläche befassen. Jedoch blieb die Zuweisung der einzelnen Oberflächen Core-level-shifts in Photoemissionsmessungen im Vergleich mit ab initio Pseudopotentialberechungen umstritten [Wei, McL, Row, Cao]. Nur zwei experimentelle Strukturanalysen liegen vor, in denen die geometrischen Parameter quantitativ berechnet wurden: Headrick et al. [Hea1] verwendeten Röntgenbeugung mit streifendem Einfall, wobei sie Synchrotronstrahlung benutzten. Diese Technik ist nicht sehr empfindlich gegenüber dem Bor, wegen dessen kleinen Röntgenstreufaktors, und führt nur zu einer relativ geringen Präzision in Bezug auf dessen Position. Deshalb wurde in der Tat in dieser Studie der Platz des Boratoms hauptsächlich durch die Abwesenheit eines zu erwartenden Si-Atoms gefolgert, und die Untersuchungen konzentrierten sich auf die Berechnung der durch das Bor erzeugten Verrückungen der restlichen Si-Atome. Ein niedriger Streufaktor für die elastische Streuung langsamer Elektronen beeinträchtigt auch die Genauigkeit einer dynamischen LEED Studie, die Huang et al. [Hua] beschreiben. Trotzdem wurden in dieser Unter-

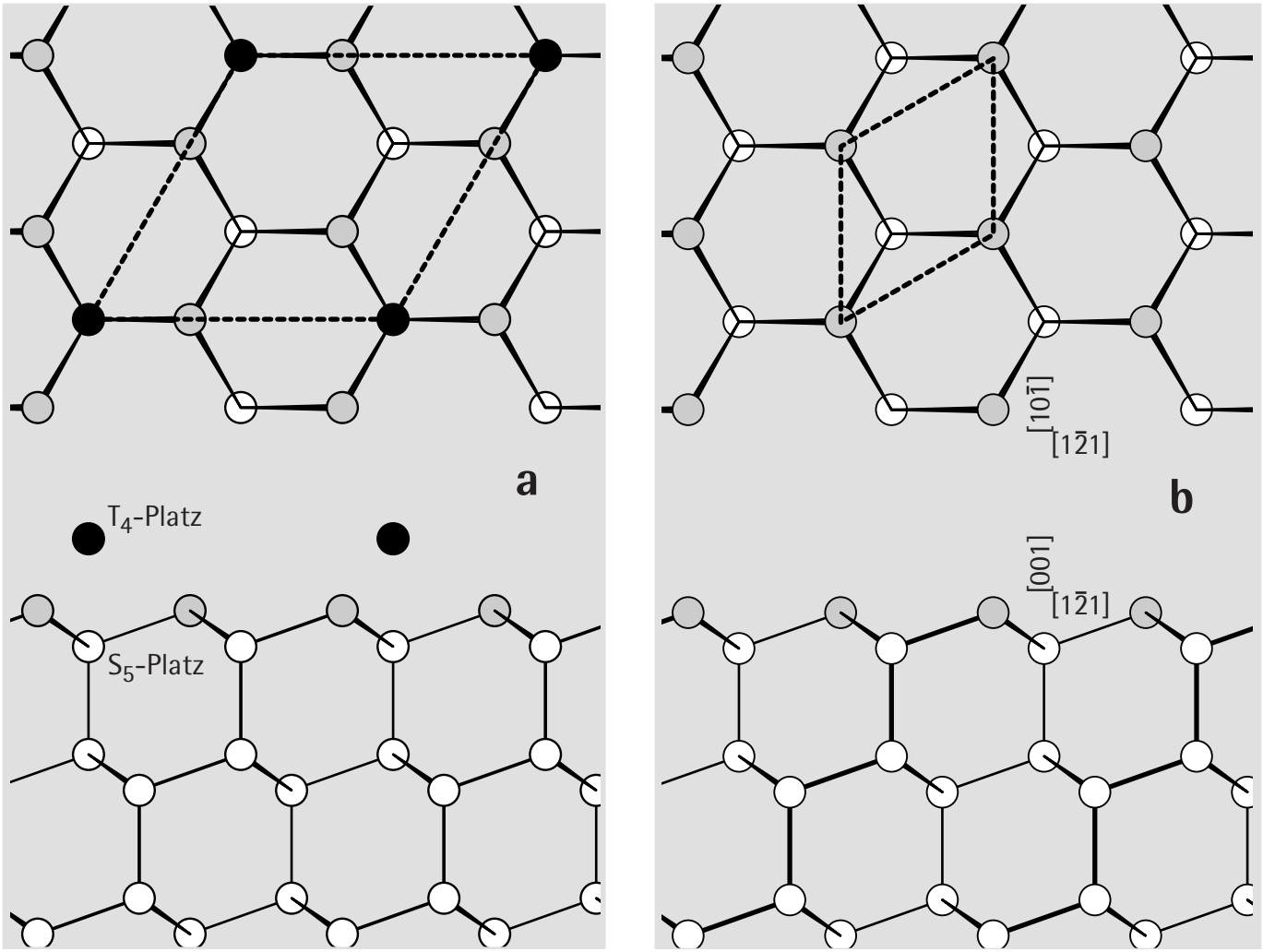


Fig. 3.1: (a) Aufsicht und Seitenansicht der adsorbatbedeckten Si(111) Oberfläche. Bor nimmt den Adsorptionsplatz S_5 ein (im T_4-Platz befindet sich ein Si-Atom), wohingegen andere Elemente der Gruppe III den Platz T_4 einnehmen. Für beide Fälle bildet sich die in der Aufsicht eingezeichnete $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30°$ Einheitszelle. (b) zeigt im Vergleich dazu die ideale Si(111) Oberfläche.

suchung spezifische Abstände zwischen dem Bor und seinen naheliegenden Siliziumatomen hergeleitet. Die PhD-Technik erlaubt es, die lokale Geometrie des Boratoms zu untersuchen ohne von dem schwachen Streuvermögen des Boratoms selbst abhängig zu sein. Jedoch läßt die Anwendung der PhD-Technik auf dieses System wegen des kleinen Photoionisations-wirkungsquerschnitts des B 1s Zustands auch Zweifel aufkommen. Allerdings konnten diese durch die Benutzung von Undulatorstrahlung eines Speicherringes der dritten Generation (ALS) beseitigt werden. Es wurden Daten sowohl im E-Modus, als auch im A-Modus gemessen. Die nun im Folgenden beschriebene Strukturanalyse basiert ausschließlich auf dem E-Modus Datensatz. Mit der daraus resultierenden lokalen Umgebungsgeometrie des Bors wurden auch die Winkelscans theoretisch berechnet und über den R-Faktor objektiv mit dem Experiment

verglichen. Auch ein parabolisches Verhalten des R-Faktors bei der Variation verschiedener Parameter konnte gezeigt werden. Die Analyse der Winkeldaten folgt im Abschnitt 3.6.

3.2 Experimentelles

Die Experimente wurden an dem Strahlrohr 7.0.1 der ALS im Lawrence Berkeley National Laboratory, USA, durchgeführt. Der Undulator, der eine Periode von 5 cm besitzt, strahlt seine dritte Harmonische im Bereich von 180 bis 520 eV bei einer Sollenergie des Elektronenstrahls von 1.9 GeV aus. Der sphärische Gittermonochromator und der Aufbau des Strahlrohrs wurde von Warwick et al. [War1, War2] beschrieben. Ein Perkin-Elmer Omni IV Elektronenanalysator mit einem Hauptradius von 137 mm ist so installiert, dass er emittierte Photoelektronen in einem Winkel von 60° relativ zum Photonenstrahl aufnehmen kann und in der durch den Polarisation-und Ausbreitungsvektor aufgespannten Ebene (Ringebene) liegt. In dieser Ebene befindet sich in einem Winkel von 150° relativ zum Photonenstrahl (90° zum Analysator) auch der Manipulator und mit ihm die polare Drehachse des Kristalls . Dieser besondere Aufbau an der ALS führt zu einer Symmetriereduzierung im Beugungsbild im Vergleich zu der Symmetrie des Kristallgitters. Die drei Spiegelachsen der C_{3v}-Symmetrie der Si(111) ($\sqrt{3}x\sqrt{3}$)R30°-B Phase verschwinden im Beugungsbild, das nur noch eine C_3-Symmetrie aufweist. Dieses Phänomen rührt daher, dass im Fall des ALS-Aufbaus Polarisationsvektor und Emissionsvektor auf verschiedene Azimute des Kristalls, abhängig von der polaren Emissionsrichtung, ausgerichtet sind. Dieser Effekt wird in Kapitel 2.1 mit Hilfe der Theorie erklärt.

Der hochdotierte Si(111)-Wafer wurde in situ durch kurzzeitiges Erhitzen zu etwa 1200° C gereinigt. Anschließend unterstützte wiederholtes kurzes Erwärmen zu ungefähr 900° C die Diffusion des Bors zur Oberfläche und es bildete sich ein scharfes Si(111) ($\sqrt{3}x\sqrt{3}$)R30° LEED Pattern. PhD-Spektren wurden im E-Modus für das B 1s Rumpfniveau (Bindungsenergie um 187,5 eV) in einem kinetischen Energiebereich von 80-320 eV bei fünf Polarwinkeln (Normalemission, 21°, 41°, 55° und 71°) in zwei azimutalen Richtungen ([1$\bar{2}$1] und [2$\bar{1}$ $\bar{1}$]) bei einer Probentemperatur von 240° K aufgenommen. Die Daten, die im A-Modus erfaßt wurden, werden im Abschnitt 3.6 vorgestellt.

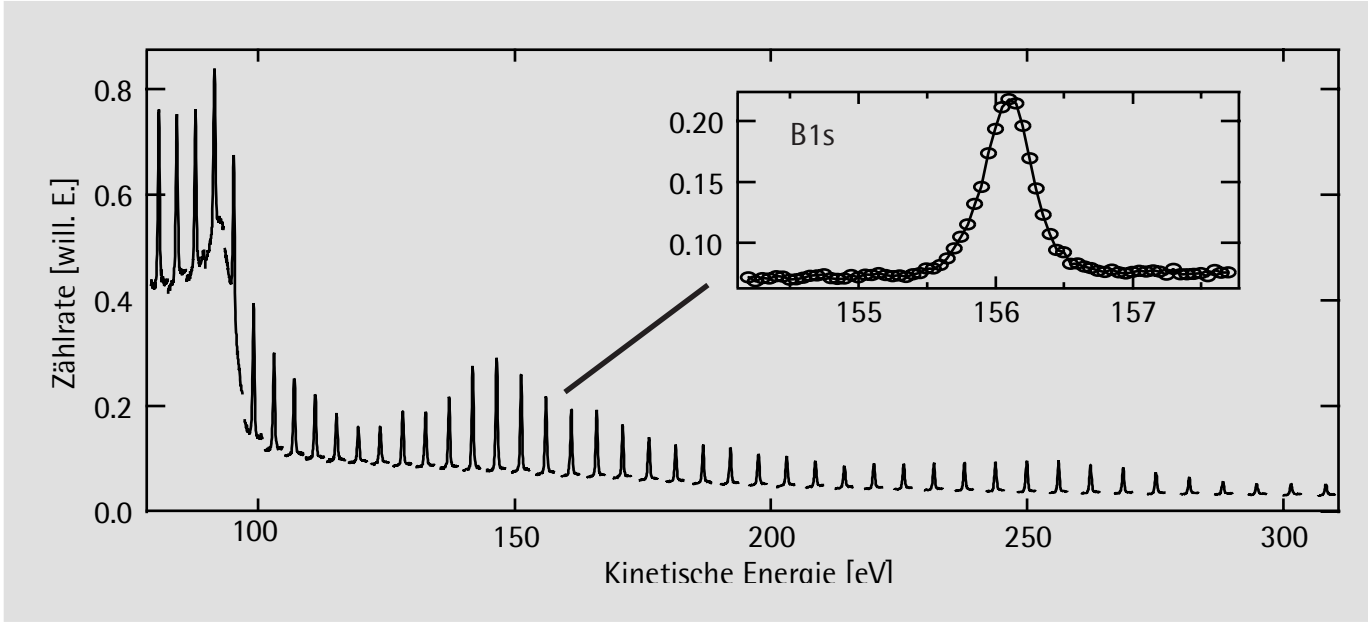
3.3 Auswertung der im „scanned energy mode" gemessenen Daten

Die für dieses System vorliegenden PhD-Spektren unterscheiden sich von denen im BESSY gemessenen. Die höhere Energieauflösung beim Strahlrohr 7.0.1 der ALS führt zu einer sehr schmalen halben Halbwertsbreite des Adsorbatpeaks von etwa 0.2 eV (BESSY I: etwa 3 eV). Die

Peaks konnten deshalb in einem wesentlich kleineren Energiefenster von 3.5 eV (BESSY I: 40-60 eV) aufgenommen werden und der Hintergrund konnte einfach durch eine an der höheren energetischen Seite des EDC extrapolierten Geraden bestimmt werden. Eine Überlappung der EDC, die sonst zur Hintergrundsubtraktion, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, benutzt wird, war deshalb nicht unbedingt nötig und die sukzessive Aufnahme der einzelnen EDC konnte in relativ großen äquidistanten Schritten des Photoelektronenwellenvektors k von 0.1 $Å^{-1}$ erfolgen. Ein Beispiel für ein Rohspektrum ist in Fig. 3.2 dargestellt, wobei bereits auf den Ringstrom normiert wurde. Die Messung des Ringstroms erfolgte durch eine im Lichtstrahl befindliche hauchdünne Goldfolie, an der der Photostrom abgelesen wurde. Dies hilft störende Effekte, die durch Schwankungen im Ringstrom entstehen, zu unterdrücken. Die Rohdaten wurden auf die übliche Art und Weise, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, integriert und normiert, um zu den Modulationsfunktionen zu gelangen.

Eine erste Betrachtung der fünf experimentellen Modulationsfunktionen, Fig. 3.3 schwarze Linien, ergab, dass die Funktion bei senkrechter Emission (0°) die stärksten Modulationen besitzt und, abgesehen von kleinen Nebenmaxima, einen im k-Raum sinusförmigen Verlauf zeigt. Dies deutet darauf hin, dass sich unterhalb des Emitters ein Atom als dominierender Rücks-

Fig. 3.2: Rohspektrum in Normalemission. Links bei E_{kin}= 90 eV ist im Untergrund ein Augerpeak zu erkennen. Im kleinen Graf ist ein einzelner Adsorbatpeak (B 1s) dargestellt, der wegen der hohen Energieauflösung an der ALS sehr schmal gemessen werden konnte (die halbe Breite auf halber Höhe des Peaks ist < 0.25 eV). Die Kreise stellen die einzelnen Messpunkte dar.



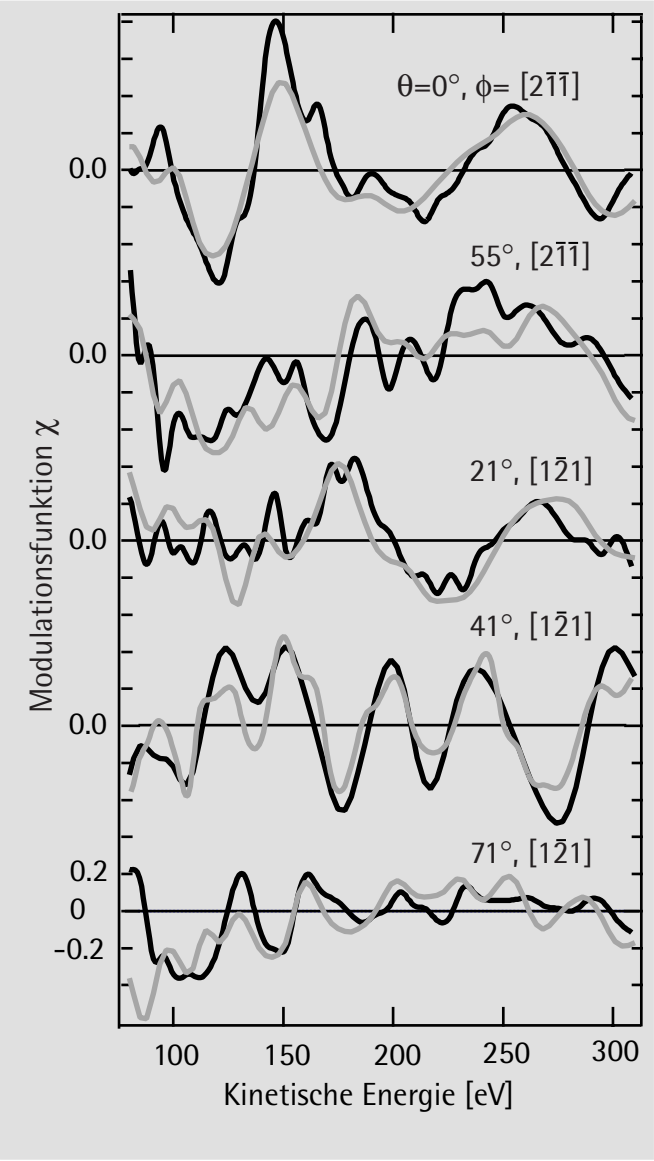
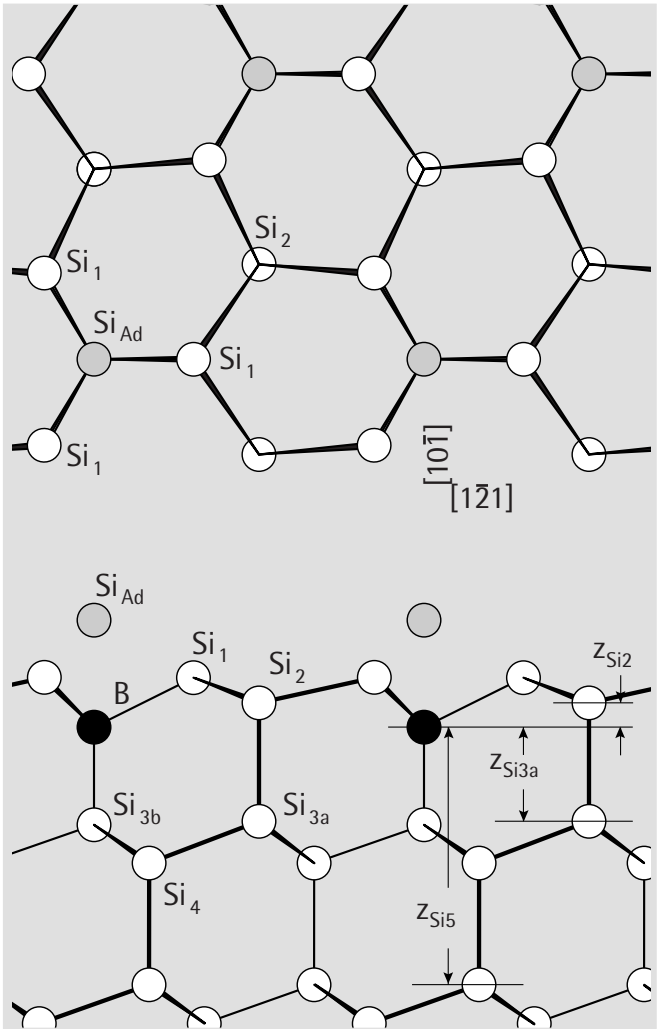


Fig. 3.3: Vergleich der experimentellen (schwarz) und theoretischen (grau) Modulationsfunktionen.

treuer befindet und das Bor einen sogenannten „atop"-Platz einnimmt. Einen sinusförmigen Verlauf hat auch die Funktion in der Emissionsrichtung 41° [1$\bar{2}$1], allerdings mit kleinerer Periode als bei senkrechter Emission. Dies läßt den Schluß zu, dass sich auch in dieser Richtung direkt hinter dem Emitter ein Rückstreuatom in einem größeren Abstand befinden sollte. Die Amplituden der Funktion 71° [1$\bar{2}$1] fallen sehr schwach aus und werden deshalb nur einen kleinen Beitrag im gesamten R-Faktor leisten können.

Die von Headrick mittels LEED-Daten simulierte Struktur [Hea1] wird den vorher genannten Forderungen nach Rückstreuatomen in den zwei Richtungen gerecht und diente deshalb als Startmodell für die Simulationen. Das Startmodell ergab zunächst einen relativ schlechten gesamten R-Faktor von R_G=0.68. Dieser konnte jedoch auf R_G=0.45 verbessert werden, indem im LEED-Modell der senkrechte Abstand zwischen dem Bor (B) zum direkt darunterliegendem Silizium (Si_{3b}) um 0.15 Å verkleinert wurde (Bezeichnungen siehe Fig. 3.4). Mit dem so geänderten Modell konnte der R-Faktor mit Hilfe des automatisierten Gradientenverfahrens, siehe Kapitel 2.3, auf 0.36 optimiert werden. Hierbei wurden nur die nächste Nachbaratome, Si_{Ad}, Si_{3b} und Si_1, ohne die C_{3v}-Symmetrie des S_5-Platzes zu verletzen, bewegt. Durch Variation weiterer Atome Si_4, Si_2, Si_{3a} und Si_5 und der Verbesserung der Modellparameter, die nicht direkt zur Struktur beitragen, wie die Schwingungen der Atome, der Realteil des Referenzpotentials (von 11 eV auf 6 eV) und die Energieauflösung (von 8 eV auf 4 eV, siehe dazu [Fri4]), konnte die hier präsentierte Struktur (Fig. 3.4 und Tab. 3.1) mit dem gesamten R-Faktor von R_G=0.20+0.02 gefunden werden. In Fig. 3.3 sind die theoretischen

Fig. 3.4: Optimierte Struktur und Bezeichnungen



Tab. 3.1: Optimierte Parameterwerte

Parameter	Wert
Radiale Atomabstände	
d_{Si3b}	1.98(±0.04) Å
d_{Si1}	2.21(±0.13) Å
d_{Si4}	3.53(±0.09) Å
d_{SiAd}	2.14(±0.13) Å
Lagenabstände	
z_{Si5}	5.20(±0.20) Å
z_{Si2}	0.49(±0.35) Å
z_{Si3a}	1,90(±0.16) Å
Winkel	
$\angle(Si_{Ad}\text{-}B\text{-}Si_1)$	63,5(±2,1)°
$\angle(Si_{Ad}\text{-}B\text{-}Si_4)$	141,0(±3.3)°
Schwingungen	
$\langle u^2_{SiNear}\rangle$	0,0005(+0,0056/-0,0005) Å²
$\langle u^2_{Bulk}\rangle$	0,006(+0,006/-0,003) Å²
Realteil des Referenzpotential	6,5(±3,5) eV

Modulationsfunktionen (grau) dargestellt und die R-Faktoren für die einzelnen Funktionen sind von oben nach unten: 0.11, 0.19, 0.26, 0.17 und 0.45. Die optimierten Werte sind in Tab. 3.1 tabelliert und werden weiter unten diskutiert.

Um sicher zu gehen, dass damit das globale Minimum gefunden wurde, führten wir eine systematische Durchsuchung des strukturellen Parameterraumes mit Hilfe der linearen Methode [Fri10] durch. Referenzpunkt im Parameterraum war das oben gefundene Minimum. Die Distanzen, d_{Si3b}, d_{Si1}, d_{Si4}, d_{SiAd} und z_{Si3a}, wurden in 0.05 Å Schritten auf einer Länge von 0.5 Å und die zwei Bindungswinkel in 1° Schritten um ±8° variiert. Alle anderen Parameter wurden festgehalten, um den Suchraum nicht zu groß werden zu lassen. Die im Programmpaket von Fritzsche eingebaute Suchroutine fand darin keine weiteren Minima. Damit konnte die Wahr-

scheinlichkeit, dass unser Minimum das globale ist, wesentlich erhöht werden. Von einer Vergrößerung des Parameterraums, in dem Veränderungen der Atompositionen die C_{3v}-Symmetrie leicht verletzen, wurde abgesehen, da kein physikalischer Grund einer solchen Deformation gefunden werden konnte.

Desweiteren wurden zwei andere Strukturmodelle untersucht: Das Bor nimmt bei fehlendem Si-Adatom den S_5 Platz ein und das Bor befindet sich, wie die anderen Elemente der Gruppe III, im T_4 Platz. Beide Modelle führten nach einer Optimierung mit dem Marquart-Algorithmus zu R-Faktoren von R_G=0.27 (ohne Si_{Ad}), bzw R_G=0.46 (T_4 Platz). Die Werte sind wesentlich ungünstiger als der zuvor gefundene Minimumswert plus Varianz von 0.22. Auch Mischungsverhältnisse dieser Modelle mit dem optimierten S_5-Platz wurden betrachtet und führten zu keinem besseren R-Faktor, so dass wir davon ausgehen, tatsächlich das globale Minimum gefunden zu haben.

3.4 Diskussion der Strukturanalyse

Tabelle 3.2 zeigt einen Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Werte der nächsten Nachbaratomdistanzen mit denen aus den bisher in der Literatur durchgeführten experimentellen und theoretischen Arbeiten. Als einzige experimentelle Arbeit geben Huang et al. [Hua] in ihrer LEED-Analyse einen vollständigen Satz dieser Parameter an. Jedoch können sie wegen des geringen Streufaktors des Bors nur eine geringe Präzision vorweisen. Die Fehlerbalken in Tab 3.2 sind eher etwas zu klein abgeschätzt. Auch die Werte und Fehler aus der XRD Untersuchung [Hea1] sind kritisch zu betrachten, da die Distanz d_{Si3b} mit 2 Å abgeschätzt wurde und dann zur Auswertung der weiteren Distanzen festgelegt werden mußte. Die beiden Theorie-

Tab. 3.2: Vergleich der wichtigsten Parameterwerte mit verschieden Arbeiten

	PhD	LEED [Hua]	XRD [Hea1]	Theory (slab) [Lyo1]	Theory (cluster) [Wan]
d_{Si3b} [Å]	1.98(±0.04)	2.19(±0.14)	2.00[a]	2.04	1.97
d_{Si1} [Å]	2.21(±0.13)	2.15(±0.18)	2.18(±0.09)	2.14	2.12
d_{SiAd} [Å]	2.14(±0.13)	2.32(±0.14)	1.98(±0.2)	2.22	2.20

[a] dieser Wert wurde abgeschätzt und bei der weiteren Auswertung festgehalten

arbeiten führten Gesamtenergieberechnungen von einem Slab- [Loy1] bzw. Clustermodell [Wan] durch und finden bis auf d_{Si3b} beinahe identische Werte.

Besonders in der Distanz zum nächsten Nachbaratom d_{Si3b} ist die Methode der Photoelektronenbeugung äußerst genau, da sie über die Rückstreugeometrie, die sogar in der Normalemissionsrichtung liegt, bestimmt wird. Nur die Clusterrechnung [Wan] kann deshalb, auch in den weiteren Parametern, durch die PhD-Datenanalyse bestätigt werden. Dagegen liegen die Werte aus der LEED Arbeit selbst mit ihrem großen Fehler bis auf d_{Si1} außerhalb des statistischen Fehlerbereichs der PhD-Werte. Es scheint tatsächlich so, dass durch den geringen Streufaktor des Bors die LEED-Daten stark an Genauigkeit verlieren.

Neben den Strukturparametern wurden auch die mittleren quadratischen Amplituden der Atomschwingungen relativ zum Emitter analysiert. Diese lassen sich trotz des großen Fehlers mit Kenntnis der Debyetemperatur verifizieren. Über die elementspezifische Debyetemperatur läßt sich nämlich die mittlere quatratische Debyeschwingungsamplitude des Siliziumfestkörpers mit etwa 0.003 Å^2 berechnen (z. B. [Des]). Somit sollte bei einer unkorrelierten harmonischen Schwingung das Bor mit 0.003 Å^2 zu der optimierten relativen Schwingungsamplitude des Volumens von $<u^2_{Bulk}>$=0.006 Å^2 beitragen (siehe Gleichung {1.22} und {1.24} und Kapitel 4.3). Das Bor und die Siliziumatome des Volumens schwingen also unkorreliert mit etwa der gleichen Amplitude. Die relative Schwingung der nächsten Nachbaratome mit der sehr kleinen Amplitude $<u^2_{SiNear}>$=0.0005 Å^2 läßt den Schluß zu, dass eine starke Korrelation zwischen diesen und dem Bor vorliegt. Ihre „wahre" mittlere quadratische Schwingungsamplitude ist deshalb ebenfalls etwa 0.003 Å^2.

Im Fall der Si(111) (√3x√3)R30°-B Phase liefert die Technik der Photoelektronenbeugung wegen ihrer methodischen Vorzüge gegenüber LEED oder XRD zuverlässig eine vollständig bestimmte lokale Umgebungsgeometrie des Emitters. Letztere Methoden leiden unter einer geringen Präzision, da das Bor durch seinen kleinen Streufaktor in beiden Fällen nahezu „unsichtbar" ist.

3.5 Projektionsmethode im Fall der Si(111) (√3x√3)R30°-B Phase

Üblicherweise geht der Auswertung der PhD-Daten mittels der Simulationen die Anwendung von direkten Methoden voraus. Damit erhält man in guter Näherung den Abstand und die Lage des nächsten Nachbaratoms bez. des Emitters und der Parameterraum kann deutlich eingeschränkt werden. Im Fall der hier vorgestellten Analyse wurden keine direkte Methoden

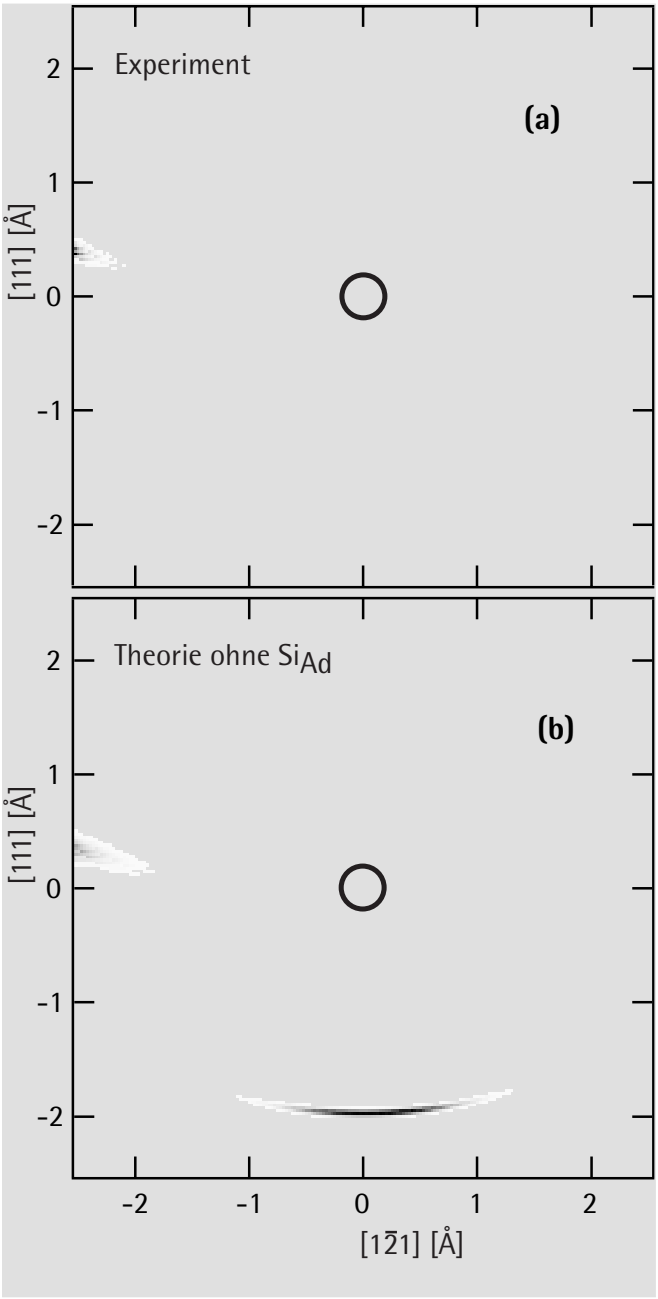


Fig. 3.5 (a): Seitenansicht des Ergebnisses der Projektionsmethode, angewandt auf die experimentellen Daten. Der Emitter ist mit einem Kreis in der Mitte eingezeichnet. (b): Projektionsmethode angewandt auf den theoretischen Fall, dass das Siliziumadatom fehlt.

Der gleichmäßig graue Hintergrund in diesen Diagrammen ist Layout bedingt. Korrekterweise sollte er innerhalb des Rahmens weiß sein.

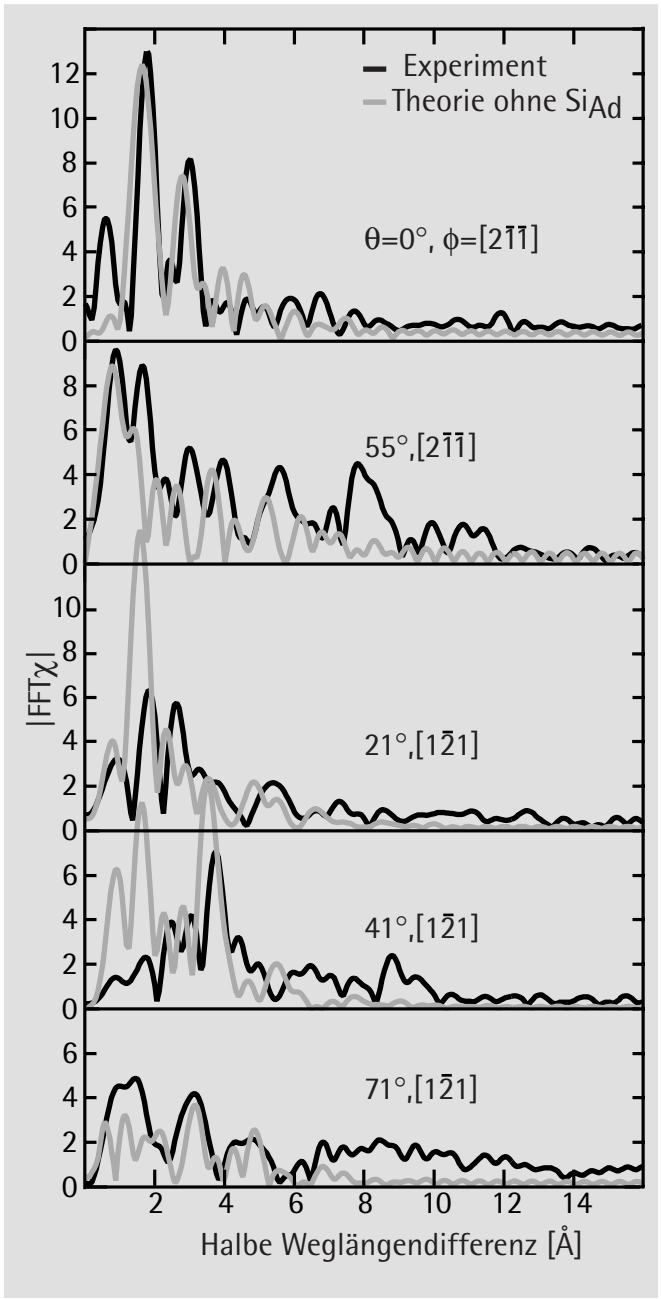


Fig. 3.6 (rechts): Betrag der fouriertransformierten experimentellen Modulationsfunktionen (schwarz) und theoretischer Modulationsfunktionen, bei deren Berechnung das Si_{Ad} weggelassen wurde.

benutzt, da mit der LEED Studie von Huang [Hua] bereits ein erfolgversprechendes Startmodell vorlag. Dennoch wurde die Projektionsmethode, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, und die Fouriertransformationen für Interpretationszwecke im Nachhinein durchgeführt.

Das Ergebnis der Projektionsmethode ist in Fig. 3.5 (a) in einer Seitenansicht dargestellt. Die maximalsten Werte der Koeffizienten sind in etwa auf der Höhe des Emitters, der in der Mitte symbolisch als Kreis abgebildet ist, mit einem Abstand von 2.5 Å in Richtung $[\bar{1}\,2\,\bar{1}]$ zu finden. Nach der optimierten Struktur sollte sich jedoch dort kein nächstes Nachbaratom befinden, sondern direkt unterhalb Emitters in einem Abstand von etwa 1.98 Å. Es stellt sich die Frage, ob eine völlig neue Struktur in Betracht gezogen werden muß, oder ob es sich hierbei um einen Artefakt der Projektionsmethode handelt.

Mit der Fouriertransformation der einzelnen experimentellen Modulationsfunktionen, Fig. 3.6 schwarze Linie, kann zunächst gezeigt werden, dass keine neue Struktur vorliegen sollte. Das Betragsmaximum liegt eindeutig in der Emissionsrichtung $\theta=0°$ bei einer halben Weglängendifferenz von etwa 1.75 Å. Ebenso ist bei der Emission von $\theta=41°$ ein klares Maximum bei 3.7 Å zu finden. Beide Maxima sind Indizien für jeweils eine Rückstreugeometrie in diese Richtungen. Diese besonderen Rückstreugeometrien wurden bereits im Abschnitt 3.3 bei einer ersten Charakterisierung der Modulationsfunktionen erkannt, sind nun durch die Fouriertransformation bestätigt worden und festigen die Annahme, dass das Bor den S_5-Platz einnimmt. Da bei der Fouriertransformation die Phase verloren geht, stimmen die Weglängendifferenzen bei den Maxima für die Distanzen d_{Si3b}=1.75 Å und d_{Si4}=3.7 Å nicht ganz mit den optimierten Werten aus Tab. 3.1 überein.

Die Frage beschränkt sich also nur noch auf die Ursache des Artefakts. Dazu wurden unter verschiedenen Annahmen theoretische Modulationsfunktionen berechnet und genauso, wie die experimentellen Daten, mit der Projektionsmethode transformiert: Die theoretischen Modulationsfunktionen in gleicher Anzahl und Emissionsrichtungen zeigten das gleiche Ergebnis wie das Experiment, Fig. 3.5 (a). Mit der Erhöhung der Anzahl von 5 auf 13 unterschiedlichen Emissionsrichtungen, mit polare Winkeln von kleinergleich 30° zeigte sich eine leicht veränderte Projektion, jedoch ohne ein Maximum direkt unterhalb des Emitters. Die gleichen Maxima konnten auch für den theoretischen Fall, die Daten in BESSY I (Energieauflösung 8 eV, Winkelauflösung 8°, Energiebereich von 50 eV bis 450 eV, 13 Modulationsfunktionen und eine andere Geometrie) aufgenommen zu haben, projiziert werden. Mit der Berechnung von nur Einfachstreuwegen für die ursprünglichen fünf Funktionen konnte wieder nur der Artefakt gefunden werden. Erst der direkte Eingriff in die theoretische Struktur, indem das Siliziumad-

atom Si_{Ad} wegelassen wurde, war erfolgreich, um mit der Projektionsmethode den nächsten Nachbarn zu ermitteln. Die Lage der maximalsten Koeffizienten für diesen Fall ist in Fig. 3.5 (b) zu sehen. Neben dem ursprünglichen Maximum ist nun auch ein weiteres direkt unterhalb des Emitters in einem Abstand von 1.98 Å zu erkennen. Für den Fall, dass auch noch die erste Substratschicht (Si_1-Atome) vernachlässigt wird, verschwindet sogar noch der Artefakt links vom Emitter. Auch die Anwendung der Projektion nur auf die experimentelle Modulationsfunktion der Normalemission läßt den nächsten Streuer unterhalb des Emitters zum Vorschein kommen. Es scheint, dass der besondere substitutionelle Platz des Emitters direkt unterhalb der Oberfläche Ursache für das Versagen der Projektionsmethode ist.

Um einen Anhaltspunkt zu bekommen, welchen Einfluß das Si_{Ad} als zusätzlicher Streuer auf die einzelnen Funktionen hat, wurden auch die theoretischen Funktionen ohne Si_{Ad} fouriertransformiert. Sie sind in Fig. 3.6 als graue Linien dargestellt. Der Betrag in Normalemission, ganz oben eingezeichnet, weist im wesentlichen keine Unterschiede zum transformierten Experiment (mit Si_{Ad}) auf. Nur das Maximum unterliegt einer kleinen Verschiebung zu einer kürzeren Weglängendifferenz. Dasselbe gilt für die Emissionen mit θ=55° und θ=71°. Dagegen taucht bei θ=41° ein Maximum bei 1.7 Å im Fourierbetrag auf, bzw. wird bei θ=21° sehr vergrößert. Dies zeigt, dass auch ohne dem Silziumadatom Si_{Ad} die Rückstreugeometrie in Normalemission die Intensitätsmodulationen in den off normal Emissionen bis zu etwa 30° beherrscht. Durch das Si_{Ad} in der tatsächlichen Struktur ist nur noch die Normalemission davon beeinflußt; für die Projektionsmethode zu wenig, um ein Maximum an der korrekten Stelle zu ermitteln.

3.6 Winkelscans

Wie bereits erwähnt, wurden Beugungsdaten nicht nur im E-Modus, sondern auch im A-Modus aufgenommen. In den nun folgenden Abschnitten wird das Winkelscanexperiment, wie es an der ALS durchgeführt wurde, erläutert, die Erstellung der Modulationsfunktionen im Winkelraum vorgeführt und ein Vergleich mit Simulationen vorgenommen. Dazu diente das Ergebnis der im E-Modus aufgenommenen Daten als theoretische Referenzstruktur. Als Zuverlässigkeitsmaß wurde der im Kapitel 2.3 vorgestellte allgemeine R-Faktor erfolgreich benutzt. Die abschließend gezeigten Abhängigkeiten des R-Faktors von verschiedenen Parametern zeigen ein ähnliches Verhalten wie bei Modulationsfunktionen, die im E-Modus aufgenommen wurden. Sie unterstützen damit die Überlegung, Daten, die im A-Modus aufgenommen wurden, zu Strukturanalysen heranzuziehen. Eine solche Analyse ist in der Literatur bereits zu finden: Ynzunza et al. ermittelten damit die Struktur von Sauersroff auf W(110) [Ynz].

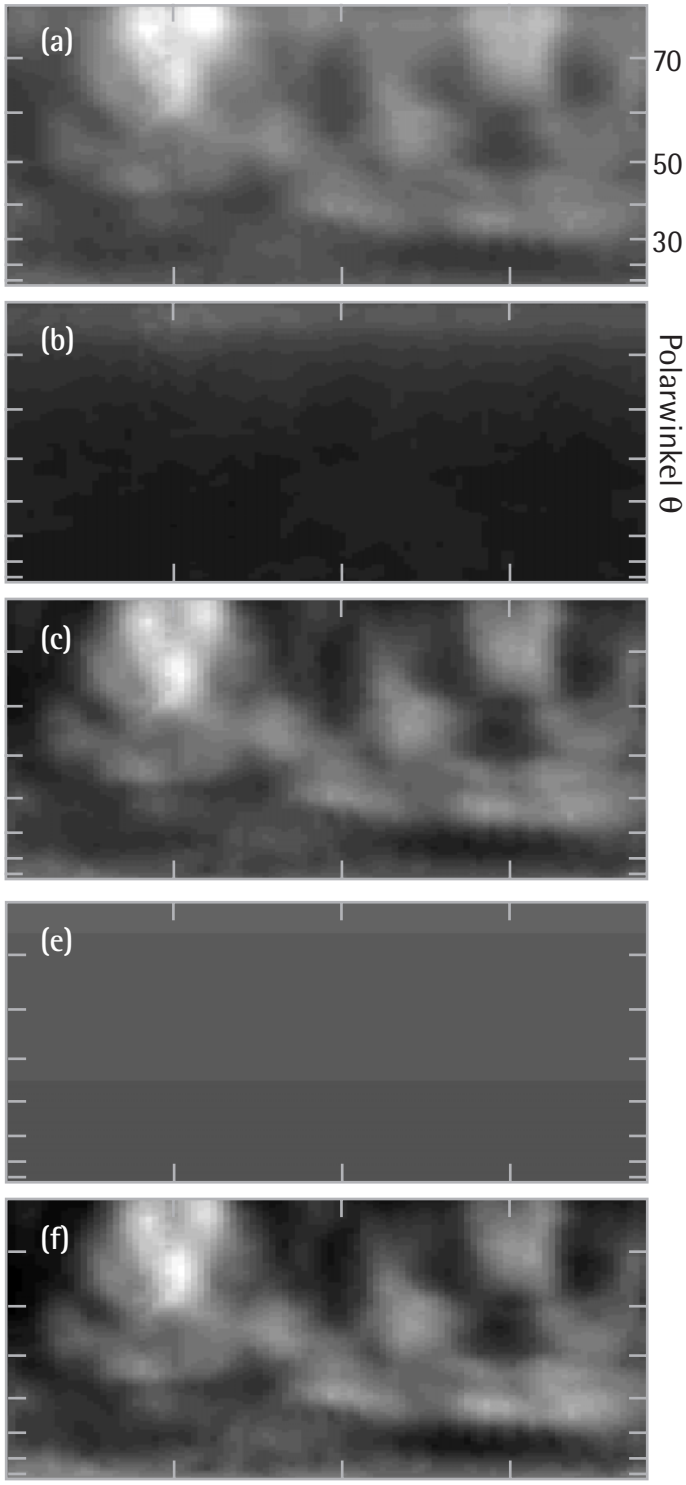
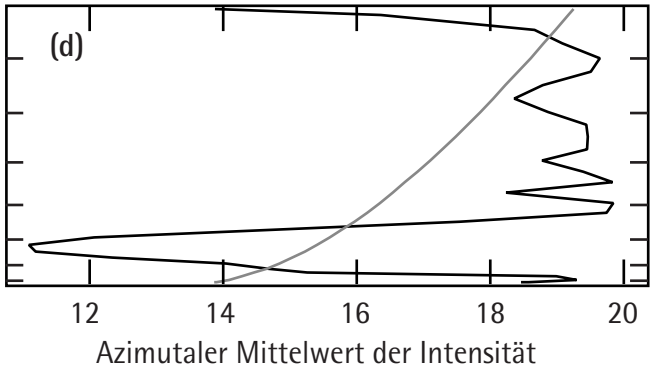


Fig. 3.7: Von den Rohdaten zur Winkelmodulationsfunktion. Erläuterungen, siehe Text.



(a) "Snapshot" des B1s Peaks
(b) "Snapshot" des Hintergrunds
(c) Intensitätsverteilung I(θ,ϕ)
(B1s Peak nach Hintergrundsubtraktion)
(d) Ermittlung der Normierung
(e) Normierung $I_0(\theta,\phi)$
(f) Modulationsfunktion $\chi(\theta,\phi)$

Höhenlegende



(a), (b)	50	60	70	80	90
(c), (e)	14	21	28	35	42
(f)	0	0.5	1	1.5	2

Experimentelle Details und Modulationsfunktion über den Raumwinkel

Wie beim Experiment bei BESSY I, ist an der ALS der Elektronenanalysator fest in der Speicherringebene mit einem Winkel von 60° zu den einfallenden Photonen montiert. Um den Raumwinkel automatisch durchfahren zu können, wird der Kristall mittels computergesteuerten Schrittmotoren azimutal und polar bewegt. Eine Besonderheit des ALS-Experiments war die geometrische Lage der Polarachse, die zu einer Symmetriereduzierung im Vergleich zu der Anordnung bei BESSY I führt. Während in Berlin drei Spiegelachsen in den PhD-Datensätzen von dieser Struktur zu erwarten wären, findet man in Berkeley nur noch eine dreiachsige Drehsymmetrie. D. h. alle 120° im azimutalen Winkel kommt es wieder zur gleichen Intensitätsverteilung über dem Polarwinkel. Der experimentelle Datensatz besteht aus fünf Scans, die bei Photonenenergien von 307 eV, 286 eV, 268 eV 248 eV und 228 eV aufgenommen wurden. Der polare Bereich liegt für allen Scans bei 1° - 81°, der azimutale Bereich geht bei den vier kleineren Energien von etwa $[1\bar{2}1]$ bis $[2\bar{1}\ \bar{1}]$ (ein Bereich von 60°) und beim Scan mit der höchsten Energie über einen Bereich von 120 °, beginnend bei dem $[0\bar{1}\ 1]$- und endend bei dem $[10\bar{1}]$-Azimutalwinkel. Da letzterer Scan den größten Bereich umfaßt, dient es im Weiteren als Beispiel. Die Messpunktdichte lag bei etwa einem pro Raumwinkel, dies ergibt für den großen Scan in etwa 550 Messpunkte, d.h. alle 1.5 sr fand eine Messung statt.

Die Integration und die Bestimmung des Hintergrunds erfolgte bereits während der Messung. Dafür wurde bei jedem Messpunkt einmal direkt der B 1s Peak bei seiner Bindungsenergie von etwa 187.5 eV, so wie auch der Hintergrund bei einer um etwa 1.5 eV niedrigeren Bindungsenergie, mit sogenannten „Snapshots" aufgenommen. Bei diesen „Snapshots" ist die Passenergie des Elektronenanalysator so eingestellt, dass die 16 Channeltrons des Analysators die gesamte Energieverteilung des Peaks auf einmal aufnehmen können. Die Aufsummierung der gezählten Elektronen pro Channeltron diente als Integration des Peaks und wurde abgespeichert. Das gleiche geschieht auch mit dem „Snapshot" für den Hintergrund neben dem Peak. Beide „Snapshots" sind in Fig 3.7 (a) und (b), als Graustufenkarte über den Raumwinkel, dargestellt. Die dabei verwendete rechtwinklige Darstellung der Winkelscans ist der Kartographie entnommen. Sie stellt die Kugeloberfläche des abgefahrenen Raumwinkels flächentreu dar, indem der Polarwinkel nicht linear, sondern über 1-cosθ aufgetragen wird. So erhält man eine praktische Projektion der kugelförmigen Intensitätsverteilung auf eine Ebene: Kein Bereich wird durch eine flächenverfälschende Projektion überdimensional oder zu klein abgebildet, und eine schnelle zweidimensionale Berechnungen und Interpolationen wird möglich. Auch bei der folgenden Berechnung des R-Faktors wird auf diese flächentreue Abbildung zurückgegriffen, da die Definition des R-Faktors, Kapitel 2.3, äquidistante Schrittweiten im Raumwinkel voraussetzt.

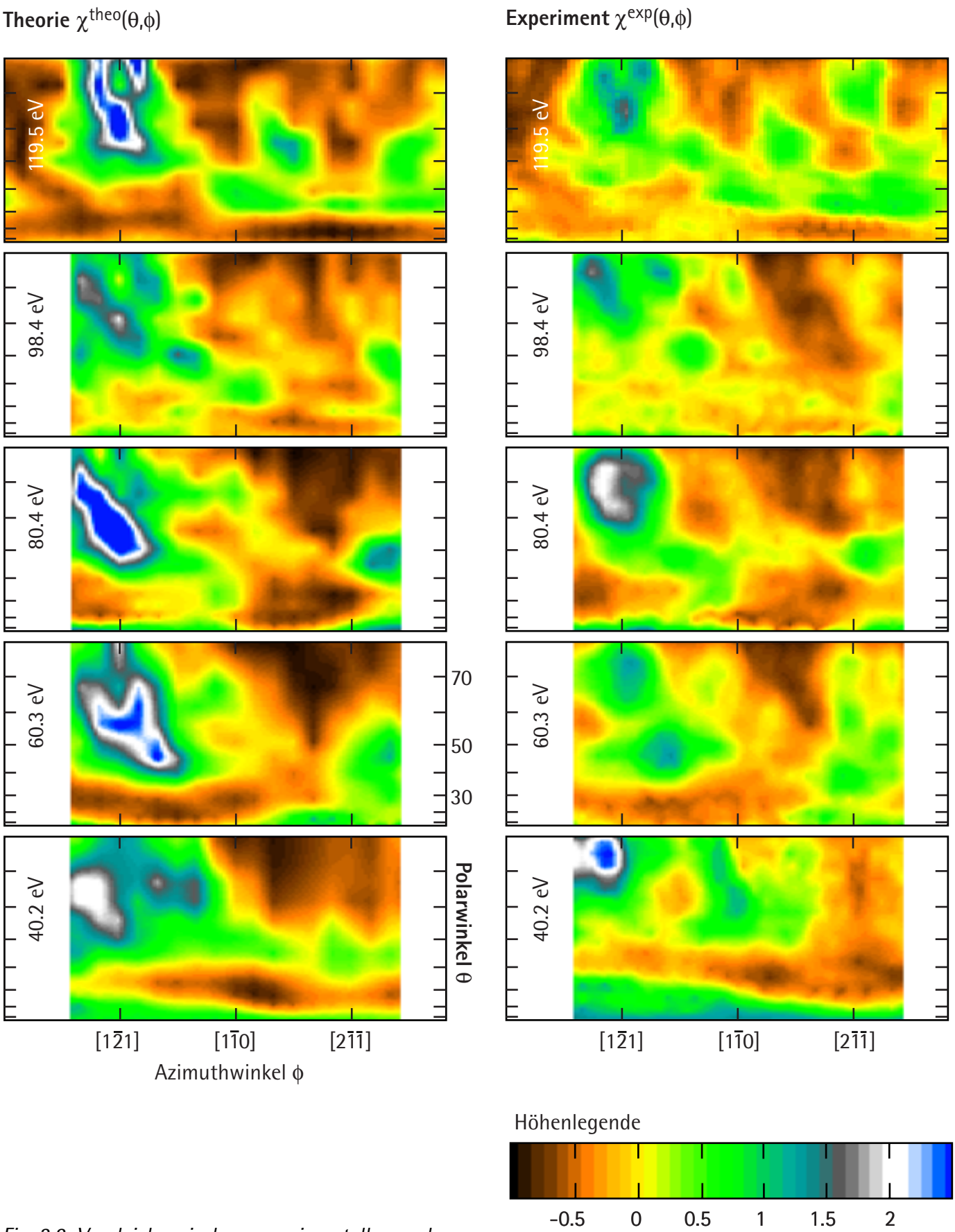


Fig. 3.8: Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Winkelmodulationsfunktionen.

Um nun von den Rohdaten zu einer Modulationsfunktion $\chi(\theta,\phi)$ zu gelangen, wird genauso wie bei den Energiescans vorgegangen. Der Hintergrund, Fig. 3.7(b), wird von den B 1s Daten, Fig. 3.7(a) subtrahiert. Das Ergebnis ist in Fig 3.7(c) zu sehen. Dann folgt die Normierung, die zur Modulationsfunktion führt, auf die übliche Weise: $\chi(\theta,\phi)=I(\theta,\phi)/I_0(\theta,\phi)-1$. Als beste Normierungsfunktion $I_0(\theta,\phi)$ ergab sich eine Anpassung einer Gerade durch die azimutalen Mittelwerte ab einem Polarwinkel von etwa 18°. Üblicherweise verliefen diese Geraden nahezu flach. Eine solche Normierung wurde auch bei den simulierten Daten vorgenommen. Dadurch war es möglich die Werteskala der Intensitäten von Experiment und Theorie zu vereinheitlichen, um sie dann vergleichen zu können.

Vergleich der Winkelscans mit der Theorie

Alle verfügbaren experimentellen Winkelscans wurden, wie vorher beschrieben, in experimentelle Modulationsfunktionen umgeformt und zu einem Vergleich mit theoretisch simulierten Winkelscans herangezogen. Mit einer Bindungsenergie des B 1s Elektrons von 187,5 eV besitzen die in den Winkelscans aufgenommenen Elektronen in etwa eine kinetische Energie von 40 bis 100 eV. Die Simulationen der Winkelscans erfolgte mit dem Programm von Fritzsche, wobei die Strukturparameter und Vibrationen dem „besten" Strukturmodell, das aus der Analyse der Energiescans ermittelt wurde, entsprachen. Die Schrittweite im Raumwinkel war kleiner 5 sr, und die Normierung erfolgte genauso, wie bei den experimentellen Daten. Das Ergebnis der

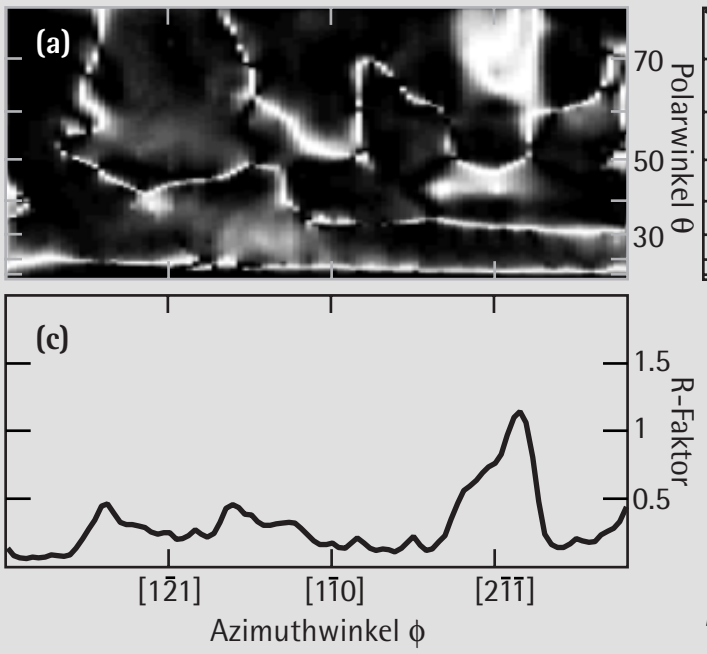


Fig. 3.9: Zur Überprüfung des R-Faktors. Der R-Faktor wurde berechnet (a) pro Raumwinkel, (b) pro Polarwinkel und (c) pro Azimutalwinkel.

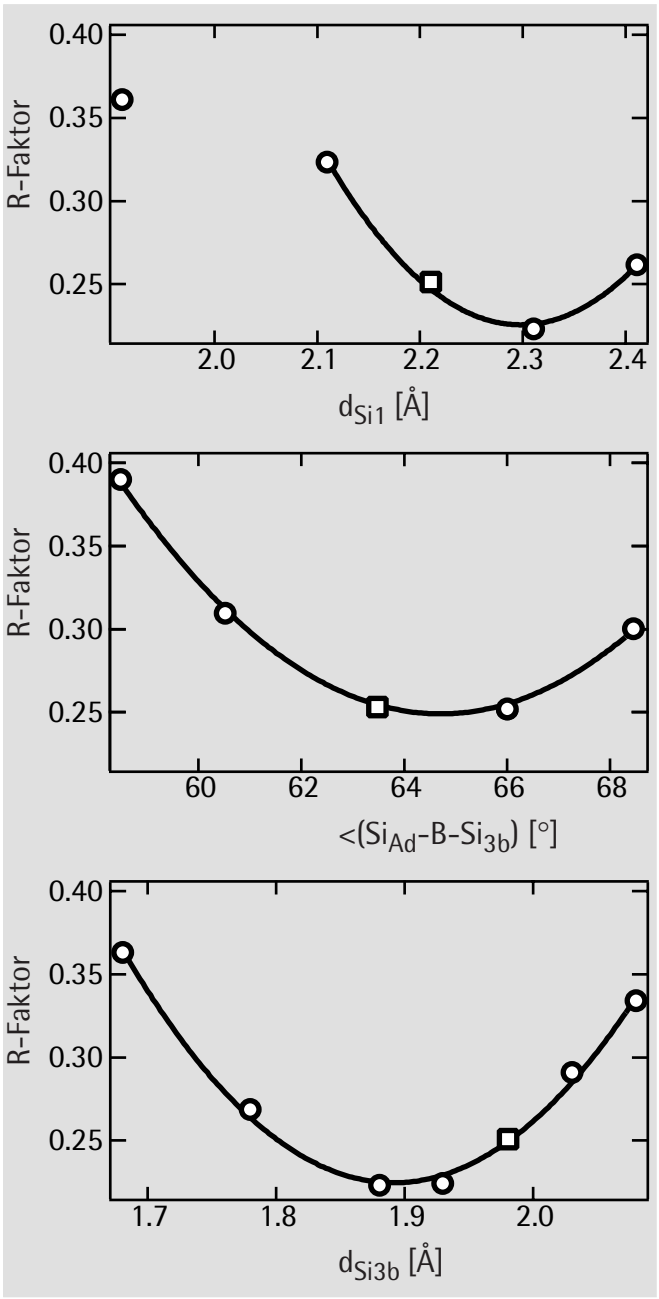


Fig. 3.10: Abhängigkeit des R-Faktors eines Winkelscans (E_{kin}=119.5 eV, E_{pho}=307 eV) von einigen Strukturparametern. Die Kreise und Vierecke stellen die berechneten Veränderungen dar, die Vierecke entsprechen dabei den optimierten Parameterwerten, die bei der Analyse der Energiescans gefunden wurden. Die Linien sind dem Minimum angepaßte Parabeln.

Simulationen und, im Vergleich dazu, die experimentellen Winkelscans sind in Fig. 3.8 abgebildet. Nach der Formel aus Kapitel 2.3 wurden die einzelnen R-Faktoren, von oben nach unten, mit 0.25, 0.19, 0.24, 0.36 und 0.44 und der gesamte R-Faktor mit 0.29 berechnet. Auch die Varianz wurde anhand einer Abschätzung unterscheidbarer Peaks bestimmt. In dem 119.5 eV Winkelscan erkennt man im Azimut [$1\bar{2}1$] bei einem polaren Winkel von 70° klar drei unterscheidbare Maxima, die jeweils eine Strukturinformation beinhalten könnten. Sie liegen um einen Raumwinkel von etwa 7 sr auseinander. Rechnet man alle 7 sr mit einer Strukturinformation, so erhält man eine Gesamtanzahl N von 110 und für die Varianz ergibt sich 0.04.

Der im Kapitel 2.3 eingeführte R-Faktor für Winkelscans und die Normierungsvorschrift wurden formal von denen für die Energiescans übernommen. Sowohl der gesamte R-Faktor aller Winkelscans, als auch die Einzelnen besitzen auch nach einem visuellen Vergleich vernünftige Werte. Trotzdem wurde anhand einer Modulationsfunktion (119.5 eV) der R-Faktor genauer untersucht. Dazu wurden partielle R-Faktoren zum Polarwinkel, Azimutalwinkel und pro Raumwinkel berechnet, das Ergebnis ist in Fig. 3.9 dargestellt. Im R-Faktor über die Raum-

winkel, dessen Graustufendarstellung von schwarz nach weiß den R-Faktorwerten 0 bis 2 entspricht, findet man etwa 10% der Fläche fast weiß gefärbt (R-Faktoren von 1.7 bis 2), 25% ist eher grau (0.5 und 1.7.) und 55% dunkel (besser als 0.3). Beim visuellen Vergleich zwischen den Modulationsfunktionen (Fig. 3.8, oben) befinden sich die weißen Flächen genau dort, wo tatsächlich Antikorrelation herrscht, z. B. im Bereich um den Polarwinkel 70° im Azimut $[2\,\bar{1}\,\bar{1}]$. Die weißen Linien in Fig. 3.9 (a) beschreiben sehr genau den Vorzeichenwechsel in den Modulationsfunktionen und zeugen, da sie sehr schmal sind, von einer guten Übereinstimmung der Phasen von Theorie und Experiment. Auch die einzelnen R-Faktoren der Polarwinkel und der Azimutalwinkel sehen vernünftig aus und haben ihre Maxima entsprechend dem R-Faktor über den Raumwinkel bei 70° Polarwinkel bzw. bei der $[2\,\bar{1}\,\bar{1}]$-Richtung. Diese Untersuchung zeigt, dass der R-Faktor in seiner allgemeinen Definition {2.3} auch für Winkelscans sinnvolle Zahlenwerte für die Reliabilität zwischen Theorie und Experiment liefern kann und, dass die hier vollzogene Normierung sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Winkelscans auf eine gut vergleichbare Form bringt.

Einfluß der Parameter auf den R-Faktor für Winkelscans

Erst der Einfluß von Parametern auf den R-Faktor zeigt, ob auch Winkelscans für eine vollständige Strukturanalyse brauchbar sind. Anhand eines Winkelscans soll untersucht werden, ob der berechnete R-Faktor sich parabolisch bei der Veränderung von Parametern verhält. Deshalb wurden die Werte der Parameter d_{Si1}, $<(Si_{Ad}\text{-}B\text{-}Si_1)$ und d_{Si3b} leicht variiert und gegen den R-Faktor des Winkelscans mit E_{kin}=119.5 eV aufgetragen. Die Schaubilder sind in Fig. 3.10 zu sehen. Bei allen findet man tatsächlich ein Minimum, das sich mit einer Parabel annäheren läßt. Jedoch fallen die Referenzparameterwerte (Minimumswerte aus der Analyse der Energiescans), in Fig. 3.9 gekennzeichnet durch Vierecke, nicht jeweils auf die Minima der eingezeichneten Parabeln. Der Einfluß von Mehrfachstreuwegen auf den R-Faktor zeigte folgende Abhängigkeit: berechnete man nur Einzelstreuwege, fiel er auf 0.34 und bei zusätzlichen Zweifachstreuwegen auf 0.30.

Diskussion

Man kann davon ausgehen, dass die Abhängigkeiten des R-Faktors eines einzelnen Winkelexperiments exemplarisch für alle Winkelscans sind; Entsprechendes findet man bei den Energiescans. Durch das parabolische Verhalten an einem Minimum wäre wahrscheinlich eine vollständige Analyse der geometrischen Struktur allein mit Winkelscans durch eine Optimierung des R-Faktors mittels eines automatisierten Gradientenverfahrens möglich. Allerdings

bleiben bei einer solchen Auswertung noch einige Schwierigkeiten offen: Es sollte noch eine direkte Methode für die Winkelscans, entsprechend der Projektionsmethode für die Daten aus dem E-Modus, entwickelt werden, um zu einem Startmodell zu gelangen. Diese direkte Methode könnte eventuell ein recht umfangreiches Bild der Adsorbatumgebung liefern, da die Winkelscans als Holografiebilder aufgefasst werden können. Auch muß noch die Anzahl an nötigen Winkelscans gefunden werden, um an Fehlerbalken der Parametern zu gelangen, die vergleichbar sind mit denen von Energiescans. Außerdem sollte dabei die Rechenzeit der Simulationen in einem effektiven Rahmen bleiben. Erst wenn diese Schritte bei der Auswertung der Winkelscans zufriedenstellend untersucht und optimiert sind, können die Vor- und Nachteile zwischen der Auswertung von Daten des E- und des A-Modus genauer abgewägt werden.

Eine experimentelle Schwierigkeit bei der Aufnahme von Beugungsdaten im E-Modus liegt darin, dass die Photonenergie immer wieder variiert werden muß. Bei Strahlungsquellen der dritten Generation müssen dazu die Magnete des Undulators bei laufenden Elektronendurchfluß verstellt werden können. Dies führt im Speicherring zu Instabilitäten in der Elektronenlaufbahn, die schwierig auszugleichen sind. An der Advanced Light Source (ALS) funktioniert diese „Gapfahrt" ausgezeichnet. An BESSY II muß sie erst noch bei laufendem Betrieb unter Beweis gestellt werden. Solange sie nicht funktioniert, sind keine Energiescans möglich, jedoch könnte der Experimentator alternativ zu Winkelscans übergehen.

Die hier gezeigte Simulation der Winkelscans zeigt zum ersten Mal die Einsatzmöglichkeit des von uns benutzten Programmpaketes von Fritzsche bei Daten des A-Modus. Für zukünftige Auswertungen, auch in Hinblick auf anfängliche experimentelle Schwierigkeiten bei der „Gapfahrt" des Undulators in BESSY II, wäre es sinnvoll das Experiment und das Programm für die Aufnahme und Auswertung von Winkelscans auszubauen.

4. Ammoniak auf Cu{111}

4.1 Einleitung

Zum Verständnis des Haber-Bosch-Prozesses, ein wichtiges Verfahren zur industriellen Herstellung von Ammoniak (NH_3) mit Hilfe einer Eisenoberfläche als Katalysator, wurden bereits viele ausführliche Untersuchungen über die Wechselwirkung von Ammoniak mit Metalloberflächen durchgeführt. Der Prozess ist eng mit der Geschichte des Fritz-Haber-Instituts verbunden, wo die wesentlichen wissenschaftlichen und technischen Grundlagen dieser ältesten bewußt ausgeführten heterogen katalytischen Reaktion gelegt wurden. Neben spektroskopischen Untersuchungen, die auch die Charakterisierung der elektronischen Zustände und der Schwingungen des adsorbierten Ammoniak beinhalteten, gibt es immer noch sehr wenige, die die quantitative Bestimmung der Adsorptionsgeometrien zum Inhalt haben. Es scheint sogar so, dass diese alle mittels Photoelektronenbeugung im E-Modus durchgeführt wurden: Die Studien über Ammoniak auf Ni(111) [Schi2] und Ni(100) [Zhe] führten beide zu dem Schluß, dass die Moleküle einen symmetrischen „atop"-Platz einnehmen und im Fall von Ni(111) zumindestens einem starken lateralen Schwingungsmodus unterliegen. Erst kürzlich wurde die Methode auch für die Strukturanalyse von Ammoniak auf Cu(110) [Boo] angewandt und es wurde wiederum eine „atop" Position festgestellt, allerdings mit einer signifikanten Abweichung, die zu einer Symmetrieerniedrigung führt. Dieses überraschende Resultat konnte durch eine unabhängige ESDIAD Untersuchung [Moc] bekräftigt werden.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse einer ähnlichen Studie, Ammoniak adsorbiert auf Cu(111), präsentiert. Gesamtenergieberechnungen [Bag, Bie] deuten auch in diesem Fall auf eine "atop" Geometrie hin. Weitere Untersuchungen dieses Systems konzentrieren sich vor allem auf den einzigartigen photoinduzierten Desorptionsprozess, der der Wechselwirkung von Ammoniak auf Cu(111) inneliegt [Her1, Saa, Guo, Her2, Has, Tor]. Bei unserer Studie gehen wir nicht auf diese dynamischen Prozesse ein, sondern beschreiben die lokale Gleichgewichtsstruktur.

4.2 Experimentelle Details

Der Cu(111)-Kristall wurde vor dem Einbau ins Vakuum mit Hilfe von Laue-Beugungsmessungen orientiert, mittels Funkenerosion zu einer kreisrunden Scheibe (Durchmesser etwa 10 mm und Höhe 3 mm) zugeschnitten und anschließend elektropoliert. Im UHV wurde er durch mehrmaliges Ionenätzen mit Ar bei 0.5 kV Ionenenergie und einem Ar-Hintergrunddruck von $1x10^{-4}$ mbar und durch anschließendes Ausheilen bei 950 K gesäubert. Es war ein scharfes

(1x1)-LEED-Bild zu erkennen, und SXPS-Messungen mit Synchrotronlicht ließen keinerlei Verunreinigung erkennen.

Der niedrige Bedeckungsgrad des NH_3 (β_1-Phase nach [Her1]), auf die sich die PhD-Experimente konzentrierten, wurde präpariert, indem der Kristall bei einer Temperatur von 130 K für 40 s einem NH_3 -Gas mit einem Hintergrundsdruck von $1x10^{-5}$ mbar, also einer Dosis von $4\ x10^{-6}$, ausgesetzt wurde. Basierend auf einem Vergleich mit SXPS Spektren der 0.5 ML Cu(100)c(2x2)-N Phase konnte die Bedeckung mit 0.12±0.012 ML abgeschätzt werden und bestätigt damit die von Hertel et al. [Her1] durchgeführte Desorptionsanalyse dieser Phase, die eine Bedeckung für die β_1–Phase von 0.1 ML ergab. Hinsichtlich des Interesses an den photoinduzierten Desorptionseigenschaften dieses Systems, sollte bemerkt werden, dass kein wesentlicher Einfluß der monochromatischen Synchrotronstrahlung auf die Probe während der Messdurchführung herrschte. Wurde die Probe jedoch mit der nullten Ordnung bestrahlt, konnten starke Veränderungen am N 1s Photoemissionspeak festgestellt werden. In Fig. 4.1(b) sind die Veränderungen des Peaks im Vergleich zum ursprünglichen (a) dargestellt. Um zu überprüfen, ob das Licht wirklich die Ursache für diese Veränderung ist, wurde die Probe leicht verschoben und ein nicht bestrahlter Teil der Oberflä-

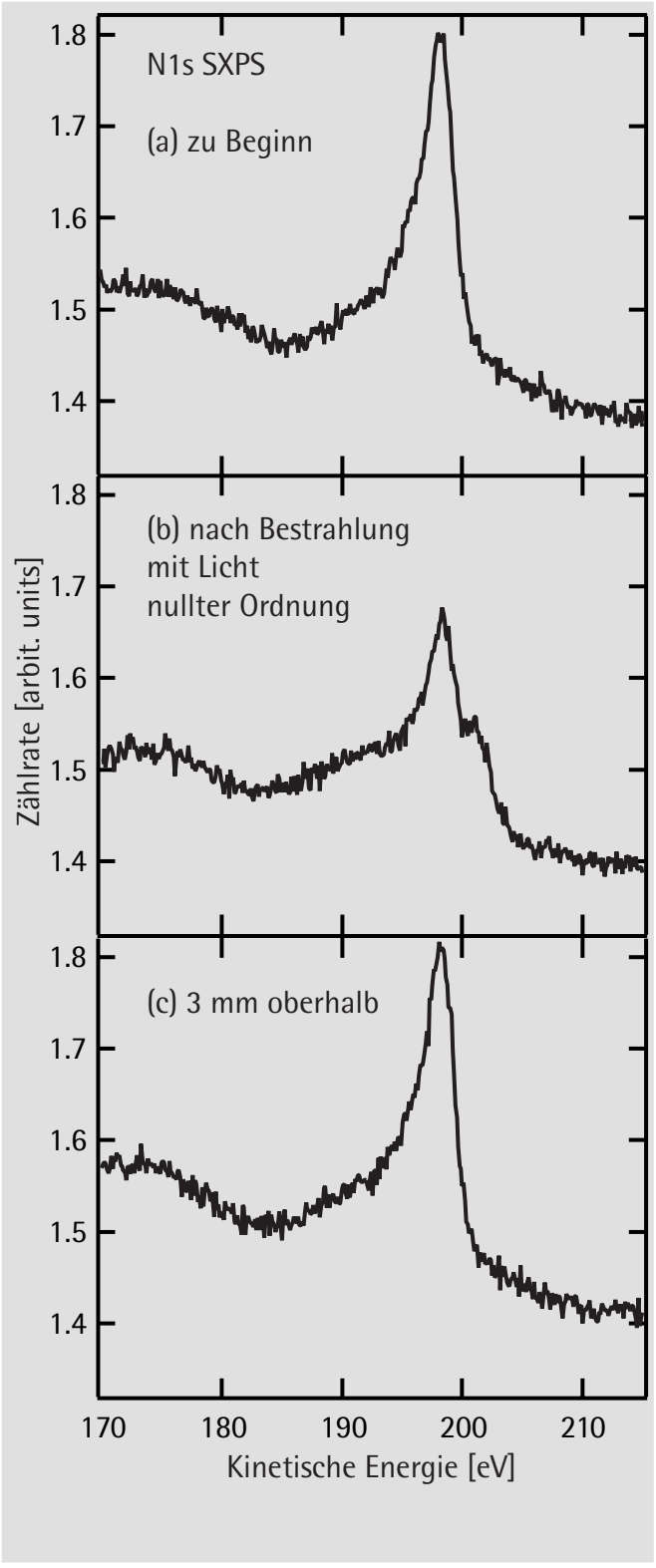


Fig. 4.1: SXPS Spektren von Ammoniak auf Cu(111). (a) vor der Bestrahlung mit Synchrotronlicht nullter Ordnung, (b) danach, (c) auch nach der Bestrahlung, jedoch an einem unbestrahlten Teil der Oberfläche.

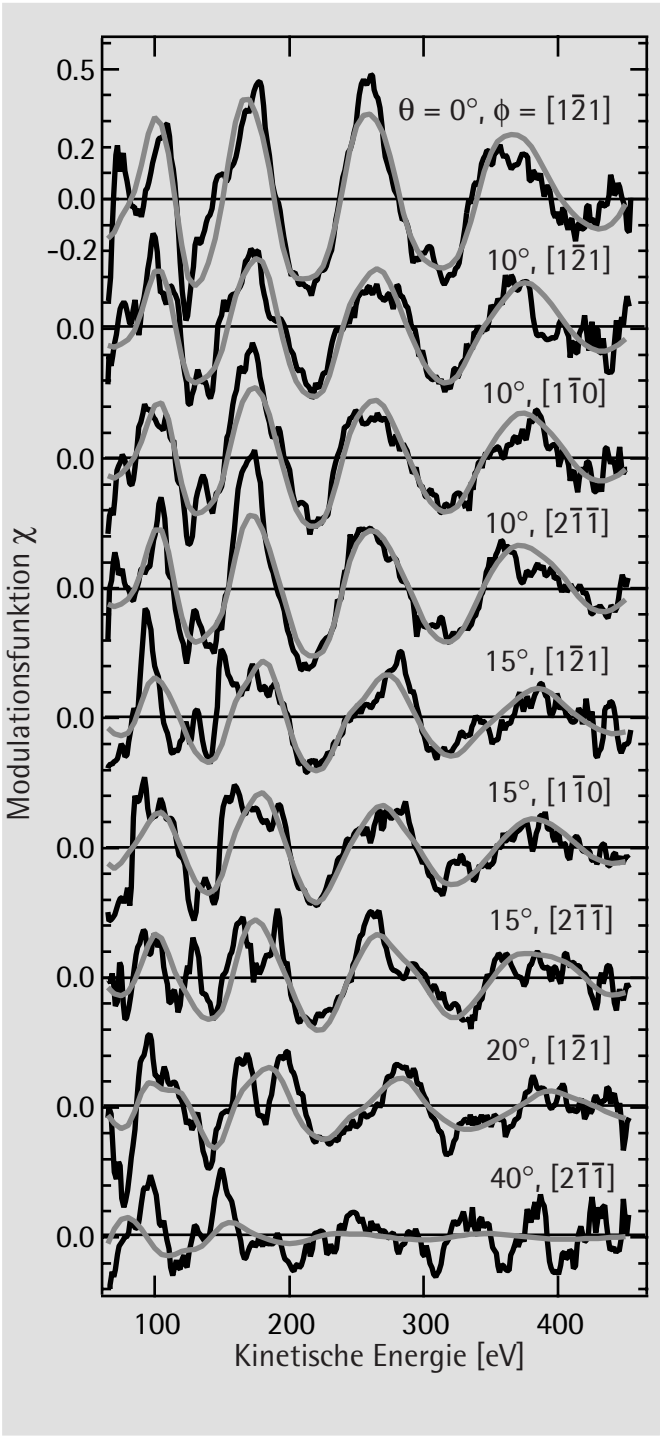


Fig. 4.2 zeigt die experimentellen (schwarz) im Vergleich mit den theoretischen (grau) Modulationsfunktionen. Die Theoretischen stammen aus der besten Optimierung des Modells, in dem das Ammoniak den idealen symmetrischen „atop"-Platz besetzt.

che gemessen. Von (a) nach (b) ist eine Intensitätsverminderung zu erkennen, die wahrscheinlich auf photoinduzierte Desorption zurückzuführen ist, und ein kleines Nebenminimum, das eventuell auf eine neue Spezies NH_x schließen läßt.

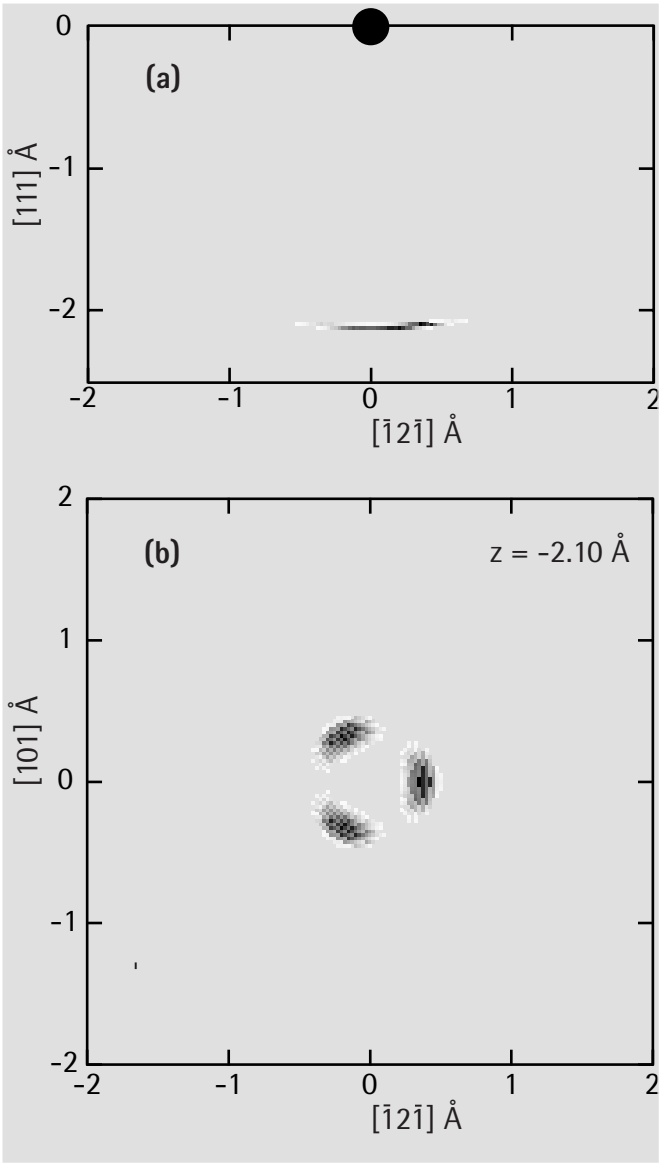
Die N 1s PhD-Spektren wurden zwischen 50 und 450 eV in den drei azimutalen Richtungen [1$\bar{2}$1], [1$\bar{1}$0] und [2$\bar{1}\bar{1}$] für polare Emissionswinkel zwischen 0° und 60° in einer Schrittweite von 10° aufgenommen und anschließend, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, integriert und normiert. In der folgenden Auswertung wurden davon neun repräsentative Spektren ausgewählt, siehe Fig. 4.2.

4.3 Strukturanalyse und Diskussion

Der erste Schritt der Auswertung von PhD-Daten ist die Anwendung der Projektionsmethode auf die experimentellen Modulationsfunktionen. Die Projektionsmethode führt zu den Koeffizienten $C(\mathbf{r}_s)$, wie sie in Kapitel 2.2 beschrieben werden. Deren Größe kann mit dem wahrscheinlichen Aufenthalt des nächsten Streuatoms relativ zum Emitter gleichgesetzt werden. Sie sind dementsprechend in einem dreidimensionalen Ortsraum um den Emitter definiert. Fig. 4.3 zeigt zwei planare Schnitte durch diesen Raum: oben ein senkrechter Schnitt durch die Oberfläche in Richtung der <112>-Kristallachse mit dem Emitter am Ort (0, 0, 0), unten ein zur Oberfläche paralleler Schnitt durch das Koeffizientenmaximum des senkrechten Schnitts, das 2.10 Å unterhalb des Emitters liegt. Die Größe der Koeffizienten wird in Graustufen dargestellt, wobei schwarze Punkte große Koeffizienten bedeuten. In beiden Bildern wird deutlich sichtbar, dass die

Fig. 4.3: Ergebnis der Projektionsmethode. Oben (a) ist ein vertikaler Schnitt durch die Oberfläche zu sehen. Am Ort (0,0,0) befindet sich der Emitter, hier als schwarzer Kreis eingezeichnet. Bei etwa -2.10 Å auf der z-Achse, direkt unterhalb des Emitters sind die maximalsten Projektionskoeffizenten zu erkennen. Durch diese Höhe geht der waagerechte Schnitt, der unten (b) gezeigt ist.

Der gleichmäßig graue Hintergrund in diesen Diagrammen ist Layout bedingt. Korrekterweise sollte er innerhalb des Rahmens weiß sein.



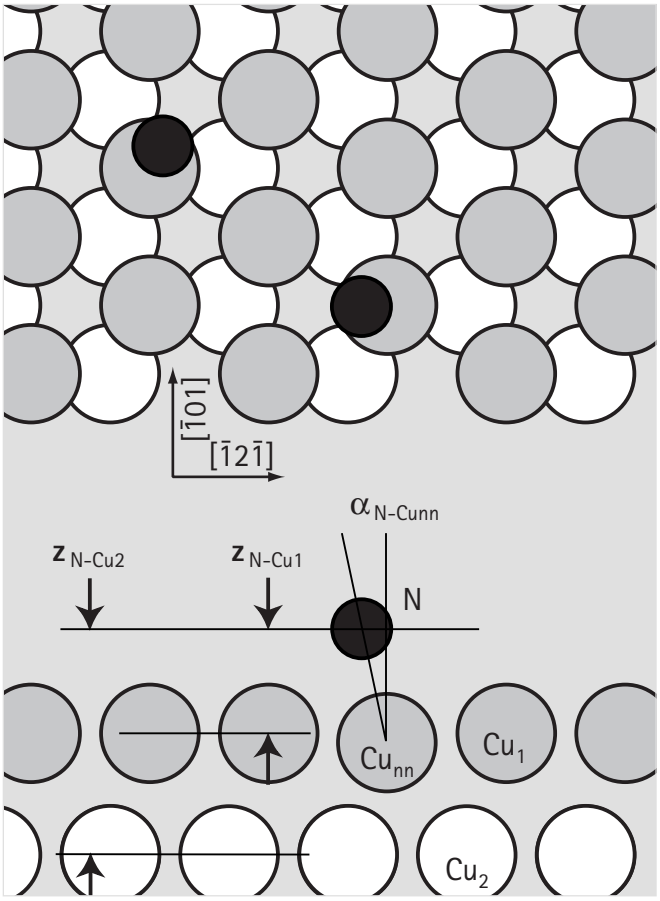


Fig. 4.4: Schematisches Bild, Aufsicht und Seitenansicht, der lokalen Adsorbatstruktur von NH_3 auf Cu(111) mit den Bezeichnungen der in dieser Arbeit optimierten strukturellen Parameter. Den hier suggerierten Winkel in der Adsorbatbindungsachse bzgl. der Oberflächennormale erhält man aus dem Ergebnis der Projektionsmethode, jedoch nicht unbedingt aus dem Vergleich mit exakten Vielfachstreurechnungen.

Koeffizienten in Form einer Untertasse angeordnet sind. Dies rührt von der Tatsache her, dass der Koeffizient der Projektionsmethode mehr von einer Änderung in der Weglängendifferenz, als von der relativen Position abhängt. So zeugt die Form einer Untertasse von konstanten Weglängendifferenzen, die parabelförmig um den Emitter angeordnet sind. Durch diese Abhängigkeit der Koeffizienten liefert die Projektionsmethode kein sehr genaues Ergebnis, jedoch ist in Fig. 4.3(a) klar zu erkennen, dass ein Rückstreuatom bei etwa 2.1 Å unterhalb des Emitters liegt. Das Ammoniak nimmt demnach einen „atop"-Platz ein. Desweiteren läßt der parallele Schnitt, Fig. 4.3(b), die Vermutung zu, dass das Ammoniak um 0.3 Å in die drei äquivalenten <121> Richtungen, zum fcc-Lochplatz hin, vom idealen „atop"-Platz verschoben ist. Diese Verschiebung würde dann zu einem Bindungswinkel der NCu-Achse von 9° bzgl. der Oberflächennormale führen. Diese Interpretation der Projektionsmethode stellt nun das vorläufige Ergebnis dar und ist in Fig. 4.4 schematisch aufgezeichnet.

Obwohl die strukturelle Informationen der Projektionsmethode eine leichte Abweichung vom idealen „atop"-Platz aufweisen, wurde die Optimierung der Strukturparameter mittels der Vielfachstreusimulationen vom idealen „atop"-Platz gestartet. Die Wasserstoffatome werden bei Simulationen üblicherweise vernachlässigt, da sie sehr schwache Streuer sind (siehe dazu

Tab. 4.1: Optimierte Parameterwerte

Parameter	idealer „atop"-Platz	Modelle (a), (b), (c) und (d)
Bindungslängen		
$d_{N\text{-}Cunn}$	2.09(±0.03) Å	2.09(±0.03) Å
Schichtabstände		
$z_{N\text{-}Cu1}$	2.02(±0.40) Å	2.02(±0.40) Å
$z_{N\text{-}Cu2}$	4.22(±0.17) Å	4.22(±0.17) Å
Bindungswinkel		
$\alpha_{N\text{-}Cunn}$	-	5(±5)°
Schwingungen		
$<u^2_{N(parallel)}>$	0.075(-0.060/+0.190) Å^2	0.05(-0.05/+0.21) Å^2
$<u^2_{N(perpendicular)}>$	0.0018(-0.0018/+0.0020) Å^2	0.0018(-0.0018/+0.0020) Å^2
$<u^2_{Cunn}>$	0.0024(±0.0020) Å^2	0.0024(±0.0020) Å^2
$<u^2_{Cu}>$	0.0068(-0.0068/0.13) Å^2	0.0068(-0.0068/0.13) Å^2
R-Faktor	0.16 (Varianz: 0.024)	0.16 (Varianz: 0.024)

auch Kapitel 6). Bei diesem System wurden sie jedoch bei einer abschließenden Optimierung hinzugefügt, um deren möglichen Einfluß zu untersuchen, siehe Kapitel 4.4.

Plaziert man in einer Simulation das Stickstoffatom 2.10 Å direkt oberhalb eines Cu-Atoms einer ideal abgeschnittenen (111)-Kupferoberfläche und setzt alle nichtstrukturelle Parameter auf die üblichen Werte (mittlere Vibrationsamplitude auf 0.003 $Å^2$, Realteil des Referenzpotentials auf 14 eV), erhält man einen gesamten R-Faktor von 0.28. Dabei wurden die neun experimentellen Modulationsfunktionen, die in Fig 4.2 aufgelistet sind, verglichen. Die darauf folgende Optimierung beinhaltete die Variierung, sowohl der Bindungslänge, $d_{N\text{-}Cunn}$,und der Schichtdistanzen,$z_{N\text{-}Cu1}$ und $z_{N\text{-}Cu2}$, als auch der Vibrationsamplituden des Emitters und der Kupferatome bei Einbehaltung des idealen "atop"-Platzes. Die im Einzelnen optimierten Parameter und deren Werte sind in Tab 4.1, Spalte 1, aufgelistet und ergaben einen bereits sehr niedrigen R-Faktor von 0.16. Die dazugehörigen theoretischen Spektren sind zum Vergleich in Fig. 4.2 mit aufgetragen.

Auffallend an diesem Ergebnis ist die große parallele Komponente der Emitterschwingung und die großen Fehlerbalken für die Atompostionen, deren Bindungsachsen zum Emitter nicht in der Normalenrichtung liegen. Bereits in den Modulationsfunktionen ist zu erkennen, dass das Rückstreuspektrum der Normalemission alle weiteren Emissionen dominiert und weitere Strukturinformationen, die durch eine weitere Frequenz in den Modulationsfunktionen zu erkennen wären, nicht vorhanden sind. Selbst in der Modulationsfunktion 50°, $[1\,\bar{1}\,0]$, in der eine Rückstreugeometrie bezüglich eines Atoms in der ersten Substratlage dominieren würde, ist das Spektrum nahezu flach (das Spekrum ist in Fig. 4.2 nicht mitaufgeführt). Diese Auffälligkeit kann durch die Schwingungen der Atome und den daraus resultierenden Debye-Waller-Faktoren, die durch {1.24} allgemein für unkorrelierte, harmonische Schwingungen definiert sind, erklärt werden. In der hier vorliegenden Struktur erhält man für die Debye-Waller-Faktoren, die zur Amplitude des an dem Cu_{nn}-Atoms gestreuten Anteils der Photowelle beitragen ($W_0W_\rho \equiv W_NW_{Cunn}$): Unter der Annahme eines anisotrop schwingenden Emitters in Abhängigkeit der polaren Emissionsrichtung gilt für diese [Fri3]:

$$\begin{aligned} W_NW_{Cunn} &= \exp\left\{-\tfrac{1}{2}k^2\left[\sin^2\theta\left\langle u^2_{N||}\right\rangle + (1+\cos\theta)^2\left\langle u^2_{N\perp}\right\rangle\right]\right\}\exp\left\{-k^2\left[(1+\cos\theta)\left\langle u^2_{Cunn}\right\rangle\right]\right\} \quad \{4.1\} \\ &= \exp\left\{-\tfrac{1}{2}k^2\left[\sin^2\theta\left(\left\langle u^2_{N||}\right\rangle + \left\langle u^2_{Cunn}\right\rangle\right) + (1+\cos\theta)^2\left(\left\langle u^2_{N\perp}\right\rangle + \left\langle u^2_{Cunn}\right\rangle\right)\right]\right\} \end{aligned}$$

Diese Beziehung zeigt den Einfluß der zur Oberfläche parallelen oder senkrechten mittleren quatratischen Schwingungsamplitudenden des Emitters ($u^2_{N||}$ bzw. $u^2_{N\perp}$) in dieser speziellen

Tab. 4.2: Optimierte Schwingungen und die daraus berechneten „wahren" Werte. (siehe Text)

Schwingungen	optimierte Werte	„wahre" Werte
$<u^2_{N(parallel)}>$	0.075(-0.060/+0.190) Å^2	0.079 (-0.061/+0.23) Å^2
$<u^2_{N(senkrecht)}>$	0.0018(-0.0018/+0.0020) Å^2	0.0056 (-0.0056/+0.13)
Å^2<$u^2_{Cunn(isotrop)}$>	0.0024(±0.0020) Å^2	
$<u^2_{Cunn(parallel)}>$		0.077(-0.060/+0.190) Å^2 (korelliert)
$<u^2_{Cunn(senkrecht)}>$		0.0042(-0.0042/+0.003) Å^2 (korreliert)
$<u^2_{Cu}>$	0.0068(-0.0068/0.13) Å^2	0.003 Å^2 (fest)

Rückstreugeometrie. In dem hier betrachteten Fall ist die parallele Komponente viel größer als die senkrechte. Bei Normalemission ($\theta = 0$) hat sie keinen dämpfenden Einfluß auf die Intensität, erst mit größerem Emissionswinkel steigt die Dämpfung exponentiell mit $\sin^2\theta$ an. Durch die starke parallele Schwingung wird demnach nur die parallele Komponente des Elektronenvektors $k_{||}$ stark gedämpft. In einer Rückstreugometrie in Richtung Normalemission ist diese Komponente bei einer Messung in eben dieser Richtung gleich Null und eine Dämpfung duch die Parallelkomponente findet nicht statt. Damit läßt sich auch das verschwindend kleine zu erwartende Rückstreuspektrum in 50° Emissionsrichtung erklären. Auch in diesem Fall ist der dämpfende Einfluß auf $k_{||}$ so stark, dass das vermeidbare Rückstreuspektrum im Rauschen untergeht. Die große laterale Schwingungsamplitude des Ammoniaks verstärkt demnach die Dominanz der Rückstreugeometrie des „atop"-Platzes in der Intensitätsverteilung.

Ein weiterer Diskussionspunkt ist die große Amplitude $<u^2_{Cu}>$ von 0.0068 Å^2, die die Schwingung aller Kupferatome außer dem nächsten Kupferatom Cu_{nn}, direkt unterhalb dem Ammoniak, beschreibt. Üblicherweise wäre für diesen Parameter eine Amplitude von etwa 0.003 Å^2, der temperaturabhängigen Debye-Schwingungsamplitude für Kupfer, zu erwarten. Der Grund für diese Diskrepanz ist in der Annahme unkorrelierter Schwingungen zu finden. Dabei tauchen in der Intensität die mittleren Schwingungsamplituden nur additiv und relativ zur Emitterschwingung auf, siehe {4.1}. Bei einer korrelierten Schwingung zwischen zwei Atomen müßte in der harmonischen Näherung noch ein Korrelationsfaktor der quadratischen Amplituden von der einfachen Addition im Exponenten abgezogen werden [Mar]. Die einfach multiplizierten einzelnen Debye-Waller-Faktoren in {1.22} fallen dann zu klein aus. Gerade bei Adsorbatsystemen liegt aber oft zwischen Adsorbat und nächsten Nachbaratomen eine Korrelation vor. Im Fall des hier untersuchten Systems ist demnach der Term {4.1} zu klein (die einzelnen Schwingungsamplituden zu groß). Dies kann näherungsweise berücksichtigt werden, indem die Amplitude des Emitters kleiner gewählt wird — {4.1} wird größer — und zur Kompensation

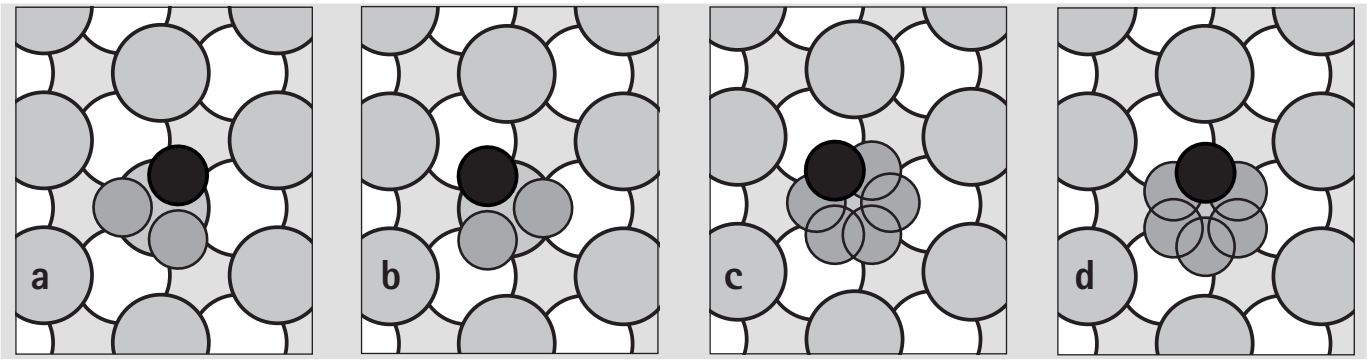


Fig. 4.5: Schematische Darstellungen der Aufsicht der vier Modelle, die zur Untersuchung der Verschiebung des Ammoniaks aus dem idealen "atop"-Platz herangezogen wurden. In jedem Modell zeigt ein schwarzer kleiner Kreis (ein Stickstoffatom) die Richtung der Verschiebung an. Die anderen kleinen Kreise zeigen die möglichen äquivalenten Positionen. Die großen Kreise stehen für die erste (grau) und die zweite (weiß) Substratschicht.

wird dann bei den Debye-Waller-Faktoren der übrigen Atome, die jeweils in Kombination mit dem Debye-Waller-Faktor des Emitters auftauchen ($W_N W_{Cu}$), die Streueramplitude erhöht. Diese relative Verschiebung ist dann meist auch mit einem besseren R-Faktor verbunden. Die Berechnungen der „wahren" Schwingungswerte, unter den Annahmen einer festen mittleren quadratischen Schwingungsamplitude von 0.003 $Å^2$ für die Kupferatome des Bulks, korrelierter harmonischer Schwingungen zwischen N und Cu_{nn} und sonst unkorrelierter, sind in Tab. 4.2 zusammengefaßt.

Der sehr große Wert für die Schwingunsamplitude des Emitters parallel zur Oberfläche (die mittlere quadratische Amplitude von 0.0079 $Å^2$ entspricht einer effektiven Amplitude von 0.028 Å) stimmt allgemein mit der Idee überein, dass ein „atop" gebundenes Adsorbat einen sehr schwach eingeschränkten translationalen Modus parallel zu Oberfläche, der eine große Amplitude anregen kann, besitzt. Wie bereits erwähnt, wurde dieser Effekt bei der Adsorption von NH_3 auf Ni(111) [Schi2] bemerkt und wurde auch bei weiteren molekularen und atomaren Adsorbatsystemen, wie PF_3 auf Ni(111) [Dip2], CO auf Cu(110) [Hof5] und K auf Ni(111) [Dav] beobachtet. Zum Schluß sollte natürlich auch angemerkt werden, dass die Fehlerbalken im vorliegenden Fall sehr groß sind (siehe Tab. 4.2), jedoch ist der kleinste anzunehmende Wert immer noch anormal groß gegenüber der Schwingungsamplitude des Volumens.

Bisher wurde bei den Simulationen der Parameterraum so weit eingeschränkt, dass die ideale symmetrische „atop" Adsorptionsgeometrie bei Variationen der Parameter immer beibehalten wurde. Dabei wurde die Tatsache vernachlässigt, dass die Projektionsmethode, Fig. 4.3, eine lokale Verschiebung von dieser Geometrie als Ergebnis liefert. Um diese Verschiebung in den

Vielfachstreurechnungen zu berücksichtigen, wurden vier unterschiedliche Modelle, die in Fig. 4.5 gezeigt werden, betrachtet. In den Modellen (a) und (b) wird angenommen, dass die Verschiebung jeweils entweder in Richtung fcc-, oder hcp-Lochplatz liegt. In (c) werden beide Richtungen als gleich wahrscheinlich betrachtet, während in (d) die Verschiebung in einem dazwischen liegenden <110> Azimutalwinkel liegt. Im letzten Fall wird dabei auch eine lokale (erste Atomlage) sechszählige Symmetrie, die mit der Verschiebung einhergeht, angenommen. Die Anpassungen dieser Modelle an die experimentellen Modulationsfunktionen ergaben für alle die gleichen optimierten Parameterwerte. Sie sind in Tab. 4.1, zweite Spalte, aufgelistet. Einziger Unterschied zum idealen "atop"-Platz (Tab. 4.1, erste Spalte) ist, neben dem optimierten Neigungswinkel der Bindungsachse N-Cu_{nn} von etwa 5°, der Wert für den Parameter $<u^2_{N(parallel)}>$, der etwas niedriger ausfällt. Selbst der R-Faktor ist in allen Fällen gleich dem des idealen „atop"-Platzes. Dieses Verhalten stimmt mit den zuvor durchgeführten Arbeiten (z. B. NH auf Cu(110) [Hir]) überein, bei denen es eine starke Korrelation zwischen einer statischen Verschiebung (einer kleinen Amplitude) und einer dynamisch schwingenden Amplitude in die selbe Richtung gab. Diese Korrelation ist in Fig. 4.6, die eine Konturkarte des Wertes des R-Faktors als Funktion dieser zwei Parameter, illustriert. Die diagonal verlaufenden Konturlinien zeugen davon, dass solche Parameter gekoppelt sind. Dieses Resultat ist auch durchaus vereinbar mit der grundlegenden Physik der Photoelektronenbeugung: Statische Verschiebungen aus einem symmetrischen Ort benötigen eine Mittelung über die symmetrisch äquivalenten Domänen. Dies führt zu einer Dephasierung der Streuwege, in einer sehr ähnlichen Weise,

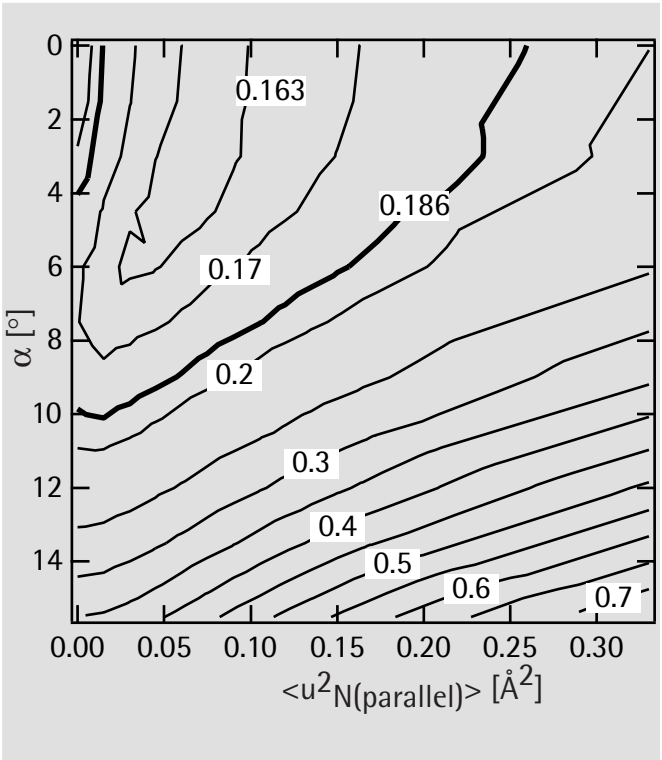


Fig. 4.6: Konturkarte der Abhängigkeit des R-Faktors von dem Neigungswinkel des Ammoniaks und von der zur Oberfläche parallelen mittleren quadratischen Schwingungsamplitude des Stickstoffs. Die dicke Konturlinie ist durch den minimalen R-Faktor plus dessen Varianz definiert und beschreibt die Grenze von statistisch akzeptablen Lösungen. Die diagonal verlaufenden Konturlinien zeugen auch von einer starken Korrelation zwischen den Parametern.

wie dies die Gaussverteilungen der Atompositionen in der Behandlung von Schwingungen produzieren. Die im Ergebnis der Projektionsmethode zu erkennende Verschiebung könnte, neben der Möglichkeit eines Artefakts der Projektionsmethode, auch eine Konsequenz dieser Physik sein.

4.4 Informationen über Wasserstoffatome des Ammoniaks

Abschließend zur Strukturanalyse wurde noch der Einfluß der Wasserstoffatome H des Ammoniaks, mit der Möglichkeit eventuell strukturelle Informationen über diese zu erhalten, untersucht. Die wichtigsten strukturellen Parameter, die beim Hinzufügen des Wasserstoffs angepaßt werden können, sind die N-H Bindungslänge, d_{N-H}, und der Winkel dieser Bindung, γ_{N-H}, relativ zur Oberflächennormale (auch zur Bindungsachse d_{N-Cunn} bei Beihaltung des idealen „atop"-Platzes). Zusätzlich müssen natürlich noch verschieden mögliche azimutale Orientierungen der N-H Bindung festgesetzt werden. Die untersuchten Modelle werden in Fig. 4.7 schematisch gezeigt. Neben diesen strukturellen Parametern wurde auch die Schwingungsamplitude der Wasserstoffatome optimiert. Diese neue Optimierungen (das Molekül wurde auf dem idealen "atop"-Platz festgehalten) verbesserte den R-Faktor von 0.162 auf 0.151 (Varianz: 0.022). Jedoch ist diese Verbesserungen statistisch gesehen nicht signifikant, da sie geringer als die Varianz ist. Die durchgeführten Verbesserung waren nicht abhängig von den Modellen unterschiedlicher azimutaler Orientierung. Sie zeigten einen bevorzugten Wert nahe Null, 0.0 (+0.02) $Å^2$, für den Schwingungsparameter des Wasserstoffs. Der optimierte Wert der Bindungslänge d_{N-H} lag bei 1.0 (-0.05/+1.0) Å und der des Bindungswinkels γ_{N-H} bei 75 (-15/+45)°. Beide Werte zeigen eine

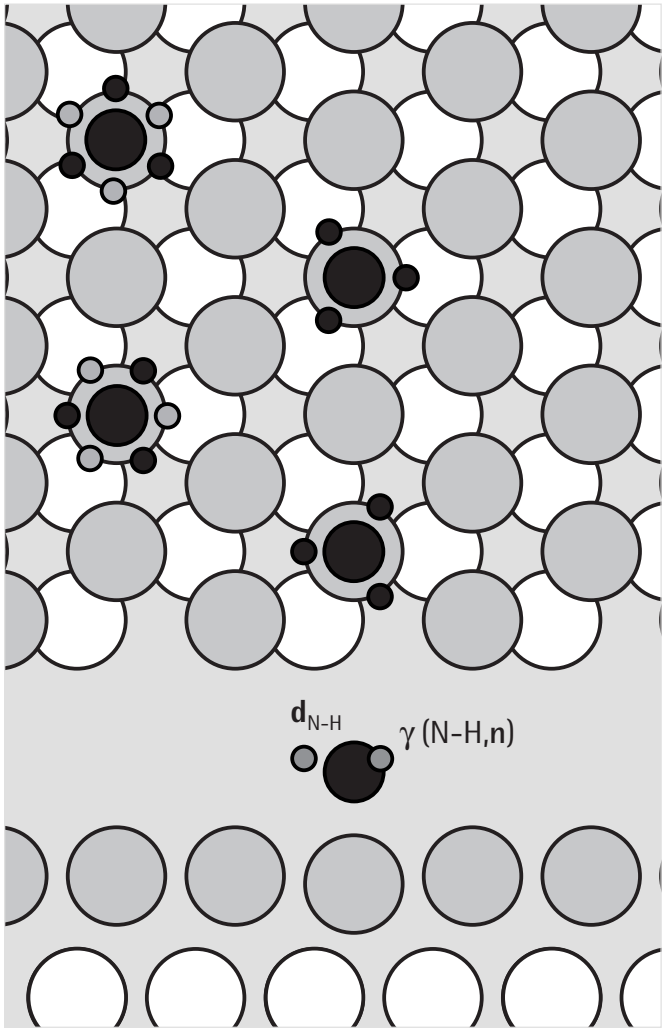


Fig. 4.7: Mögliche Strukturmodelle, die simuliert wurden, um den Einfluß der Wasserstoffatome zu testen.

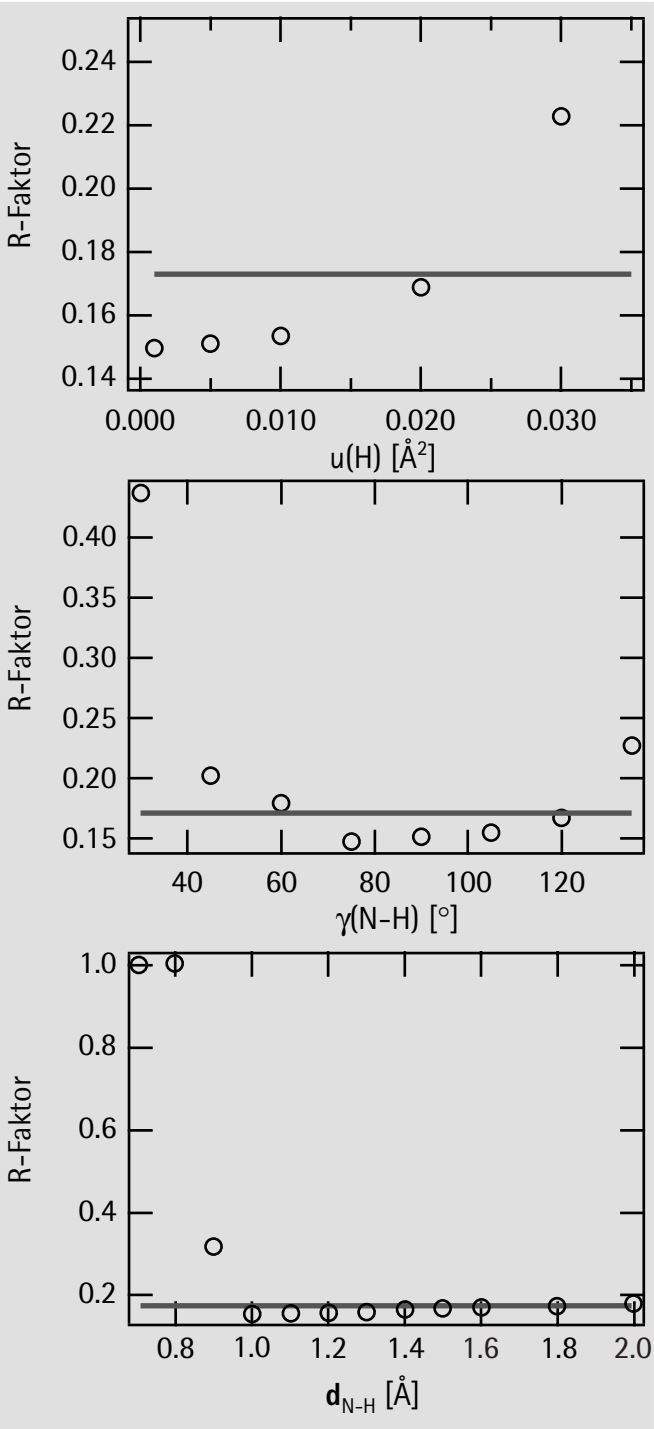
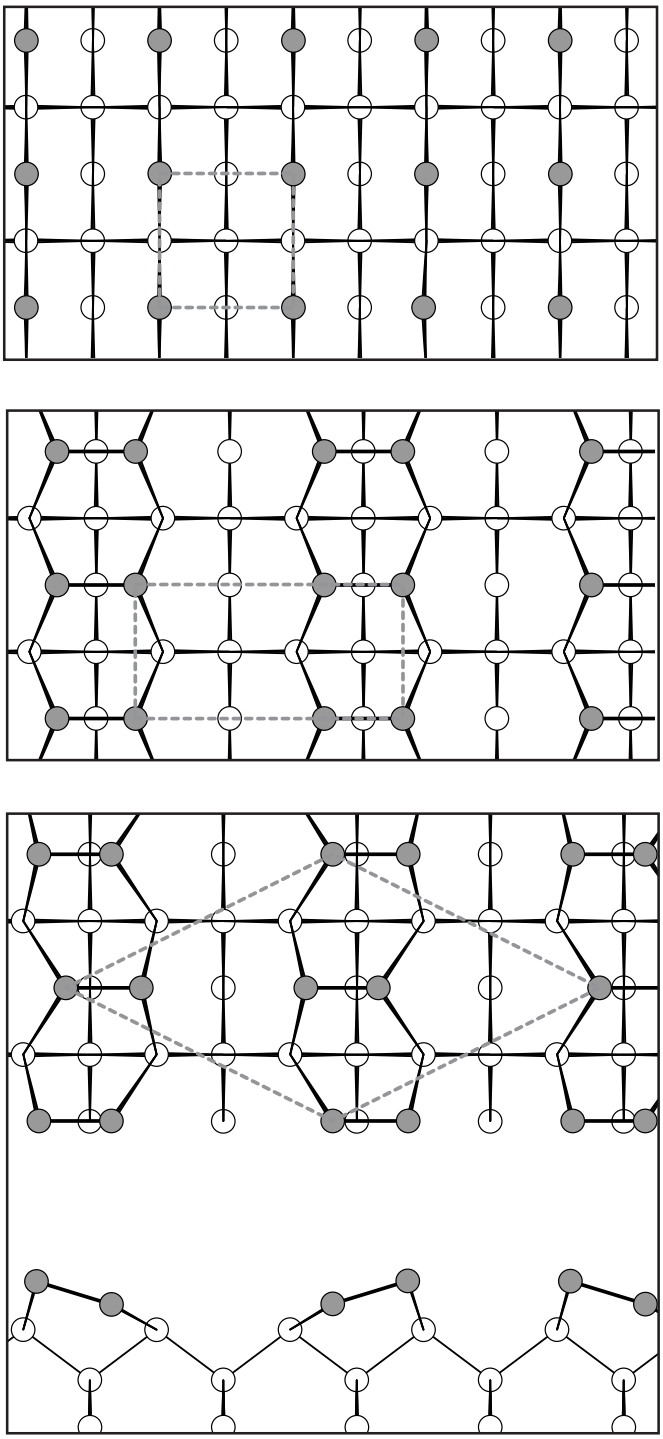


Fig. 4.8: Abhängigkeit des R-Faktors von den Parametern, die in Verbindung mit dem Wasserstoffatomen H stehen. Die horizontale Linie stimmt überein mit der Summe aus seinem R-Faktor-minimum und dessen Varianz.

große Ungenauigkeit, aber widersprechen nicht den zu erwartenden Werten (für ein freies Ammoniak Molekül sind diese jeweils etwa 1.12 Å und 68°). Diese beste Anpassung war auch mit einer Reduzierung des Wertes der mittleren quadratischen Schwingungsamplitude des Stickstoffes N parallel zur Oberfläche von 0.075 $Å^2$ auf 0.045 $Å^2$ verbunden. Ein ähnlicher Wert, wie der aus jener Optimierung, bei dem dem Molekül erlaubt war sich vom „atop"- Platz wegzuneigen; jedoch liegt er mit den abgeschätzten Fehlern im Wertebereich aller Modelle. Bemerkt werden sollte, dass, obwohl die Verbesserung im R-Faktor beim Hinzufügen der H-Atome im Vergleich zum Modell ohne H-Atome nicht signifikant ist, dennoch die Präzision der Parameter definiert werden konnte. Diese gelang, da der R-Faktor bei entsprechender Entfernung vom optimierten Wert über die Varianz anwächst, siehe Fig. 4.8. Dies bezeugt, dass die H-Atome tatsächlich anwesend sind, und es ist interessant, dass sie in den Optimierungen die erwarteten Positionierungen einnehmen. Andererseits kann wirklich nichts Signifikantes über die genaue Positionierung der Wasserstoffatome gelernt werden.



5. Ethylen auf Si{100}

5.1 Einleitung

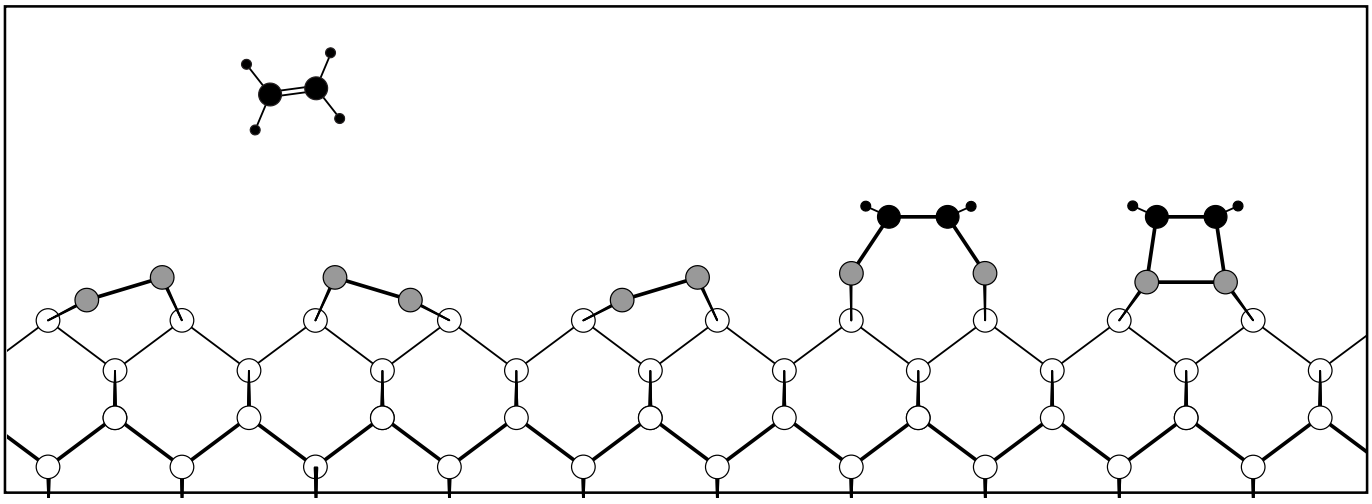
Oberflächenrekonstruktionen sind bekannterweise bei vielen sauberen Einkristalloberflächen von Halbleitern und Metallen weit verbreitet, wobei die Siliziumoberfläche eine der ersten Beispiele für dieses Phänomen war. Bei einer Rekonstruktion nehmen Atome der äußeren Schicht(en) modifizierte Gleichgewichtspositionen relativ zu denen des ideal abgeschnitten Kristalls an, die dann einer niedrigeren freien Oberflächenenergie entsprechen. Die Bezeichnung „Oberflächenrekonstruktion" wird dann genommen, falls die neue Positionierung der Atome mit einer Bewegung parallel (wie auch zusätzlich senkrecht) zur Oberfläche verbunden ist. Gewöhnlicherweise führt dies zu einem neuen Netz von Oberflächeneinheitszellen einer anderen Dimension, oder zumindestens von einer anderen Symmetrie. Die {100} Ebene eines Siliziumkristalls ist äußerst interessant, da sie die übliche Orientierung jener Siliziumwafer ist, die in der Mikroelektronikindustrie zur Herstellung integrierter Schaltungen benutzt werden.

Die saubere Si{100} Oberfläche ist so rekonstruiert, indem sich die Atome der obersten Schicht dimerisieren und eine geordnete Struktur bilden.

Fig. 5.1: Es sind verschiedene Oberflächenrekonstruktionen der Si{100} Oberfläche dargestellt. Oben: die ideale Oberfläche, in der Mitte: eine rekonstruierte Oberfläche; die obersten Si-Atome dimerisieren sich symmetrisch, die (2x1) Einheitszelle ist eingezeichnet (diese Formation widerspricht jedoch theoretischen und experimentellen Studien). Unten ist sowohl in Aufsicht, als auch in Seitenansicht, die rekonstruierte Oberfläche mit asymmetrischen Dimeren gezeigt, die in diesem Fall eine c(4x2) Einheitselle formieren.

Diese wurde erstmals von Schlier und Farmworth in einer frühen LEED Studie [Schl] entdeckt und einer (2x1) Phase zugeordnet. Die Dimerformation selbst kann in einer einfachen Vorstellung damit erklärt werden, dass die Danglingbonds (d. h. die ungesättigten hybridisierten Valenzorbitale) der obersten Si-Atome von zwei auf eins pro Si-Atom reduziert werden [Cha]. In weiteren LEED Strukturanalysen [Lan, Pop] wurden, neben den Intensitäten halber Ordnung der (2x1) Phase, auch scharfe Intensitäten einviertel Ordnung observiert und von einer He-Beugungsarbeit [Car] bestätigt. Es liegt ein Netz von lokalen (2x1), c(2x4) und (2x2) Einheitszellen vor, die unterschiedlich große Domänen bilden. Auf STM-Aufnahmen sind bei Raumtemperatur scheinbar deutlich symmetrische Dimere, Fig. 5.1 (mitte), zu erkennen [Wol]. Im LEED-Bild würde dies nur zu Intensitäten halber Ordnung führen. Asymmetrische Dimere und damit auch die c(4x2) Phase, Fig. 5.1 (unten), treten hiernach [Wol] bei Raumtemperatur nur lokal an Defekten und Stufen auf, nehmen jedoch bei niedrigen Temperaturen überall gleichmäßig zu. Die Temparturabhängigkeit der c(4x2) Phase stimmt mit der LEED-Arbeit von Tabata et al. [Tab] überein, in der die Intensität der einviertel Ordnung temperaturabhängig gemessen wurde und der Phasenübergang von (2x1) zu c(4x2) bei 200 K festgestellt werden konnte. Das Modell symmetrischer Dimere widerspricht jedoch hochauflösender Photoemissionsmessungen, z. B. [Ela] , und theoretischen Arbeiten, z. B. [Dab], die temperaturunabhängige asymmetrische Dimere favorisieren. Dies führte zu einer erweiterten Interpretation: Unterhalb 200 K bilden die asymmetrischen Dimere vorwiegend eine c(4x2) Struktur, die aus abwechselnd geneigten,

Fig. 5.2: Kontroverse über die Struktur: Bleibt der Dimer intakt, oder wird er bei der Adsorption aufgebrochen? Links im Bild wird die saubere Oberfläche mit asymmetrischen Dimeren gezeigt. Das Ethen besitzt in der Gasphase noch eine Doppelbindung. Rechts nimmt das Ethen bereits seinen Brückenplatz ein, einmal mit aufgebrochenen, das andere Mal mit intakten Dimer.



„eingefrorenen" Dimerbindungen besteht. Oberhalb dieser Temperatur „klappen" diese Dimere mit einer Rate von etwa $10^9\,s^{-1}$ [Dab] zwischen den beiden äquivalenten asymmetrischen Positionen hin und her. Im STM-Bild wird diese Klappbewegung wegen der langsamen Abtastgeschwindigkeit zeitlich gemittelt und die Dimere erscheinen symmetrisch. In den LEED-Bildern können nur die gemeinsamen Intensitäten der, bei der Klappbewegung zufällig entstehenden, lokalen c(2x4), p(2x2) und (2x1) Phasen angezeigt werden.

In den letzten Jahren schenkte man der Adsorption von ungesättigten Kohlenwasserstoffmolekülen auf Si{100} Beachtung [Yat]. Die Motivation dafür ist, auf dieser Oberfläche ultradünne organische Schichten zu verankern, um diese als Sensoren oder für zukünftige integrierte Schaltungen im Nanometerbereich, die auf der Basis „molekularer Elektronik" beruhen, zu benutzen. Das ungesättigten Kohlenwasserstoffmolekül Ethylen (C_2H_4) bildet eine relativ stabile Bindung auf der Si{100} Oberfläche, indem es über den Dimeren einen di-σ gebundenen Brückenplatz eingeht. Dabei sättigt es die übriggebliebenen Danglingbonds und die Kohlenstoffatome des Ethylens werden rehybridisiert [Mat] . Eine Kontroverse besteht in der Geometriebestimmung einer solchen passivierten Oberfläche seit ihrer ersten Untersuchung [Yos]. Bleibt die Si-Si Dimerbindung intakt bei der Adsorption von Ethylen [Yos, Cra, Wid4, Mat], oder wird der Dimer aufgebrochen [Cle, Wid1, Wid2, Hua2]? Siehe dazu Fig. 5.2. Kürzlich durchgeführte ab initio Rechnungen zeigen tatsächlich, dass die Si-Si Bindungslänge im Wesentlichen ungeändert bleibt [Fen, Lui, Pan, Fis, Bir]. Darüberhinaus konnte in einer Arbeit von Widdra und Birkenheimer et al. [Bir, Wid3] herausgefunden werden, dass gemessene Photoemissionsspektren mit Kohn-Sham one-particle Energien in Einklang stehen und eventuell ein symmetriereduziertes Strukturmodell in Betracht gezogen werden muß. Dieses Strukturmodell zeichnet sich im Vergleich zum symmetrischen Modell, bei dem sich das Ethylen genau parallel über dem symmetrischen Dimer befindet, durch ein leicht lateral gedrehtes Ethylen aus. Die Drehung wird von den Autoren mit intermolekularen Kräften zwischen den Adsorbaten erklärt. Die damit verbundene Erniedrigung der Symmetrie von C_{2v} auf C_2 wird auch in EELS-Messungen bestätigt [Yos, Wid3]. Da die Struktur bisher, trotz der vielen offenen Fragen, noch nicht quantitativ untersucht wurde, lag es nahe, dies mit PhD-Technik durchzuführen.

Im Weiteren wird die Bestimmung der lokalen Adsorptionsgeometrie von Ethylen auf Si{100} beschrieben. Zunächst wird auf experimentelle Details eingegangen, dann das Ergebnis der Projektionsmethode präsentiert, das als Startmodell für die folgende Auswertung der PhD-Daten diente. Neben der üblichen Analyse der Daten, bei denen Wasserstoffatome wegen ihres kleinen Streufaktors vernachlässigt werden, wurden diese bei abschließenden Simulationen

miteinbezogen. Dem Resultat dieser Rechnungen ist Abschnitt 5.5 gewidmet, bevor das Kapitel mit einer Diskussion und Zusammenfassung endet.

5.2 Experimentelles

Der Kristall wurde aus einem etwa 0.5 mm dicken, mit Phosphor dotierten (10 Ohm/cm), Si{100} Wafer der Firma Virginia in einer Größe von etwa 12mm x 7mm herausgebrochen. Kurz vor dem Einbau in den Probenhalter und dem Einsetzen in das Vakuum wurde die Oberfläche einiger Male mit ultrareinem Acetylen und anschließend mit ultrareinem Wasser gespült. Mit mehrmaligen Flashen durch Widerstandheizen zu 1250° C bei einem Hintergrundsdruck von niedriger als $5.0x10^{-10}$ mbar wurde die Kristalloberfläche gesäubert, bis in den SXPS-Spektren keine Verunreinigungen erkannt werden konnten und ein scharfes zweidomäniges (2x1) LEED Pattern bei Raumtemperatur entstand.

Die Ethylenschicht wurde präpariert, indem der Kristall bei einer Probentemperatur von etwa 60 K einer Ethylendosis von 20 L ($20x10^{-6}$ mbar s) ausgesetzt wurde. Die Probentemperatur konnte dabei nicht direkt am Kristall abgelesen werden und stellt nur einen ungefähren Wert dar, da das nickelhaltige Thermoelement, wegen der Gefahr der Verunreinigung der Oberfläche durch Nickel, nicht direkt am Kristall montiert werden konnte. SXPS-Messungen am C 1s Rumpfniveau ergaben, dass bei dieser Dosis die Sättigungsbedeckung erreicht wurde. Der Phasenübergang von der c(4x2) Struktur der sauberen Si{100} Oberfläche bei der Dosierungstemperatur zu einer (2x1) Ordnung nach dem Dosieren konnte beobachtet werden, siehe dazu die LEED-Aufnahmen und Beschreibung in Fig. 5.3.

C1 s PhD-Spektren wurden zwischen 60 und 460 eV in den zwei azimutalen Richtungen [110] und [100] für polare Emissionswinkel von 0°, 10°, 15°, 20° 30° und 50° aufgenommen und anschließend, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, integriert und normiert. Eine Schädigung der Ethylenschicht durch den Photonenstrahl oder durch Sekundärelektronen konnte nicht festgestellt werden.

5.3 Erste Interpretation der gemessenen Daten und Ergebnis der Projektionsmethode

Eine charakteristische Auswahl der experimentellen Modulationsfunktionen ist in Fig. 5.6 (schwarze Linien) gezeigt. Zwei Besonderheiten zeichnen diesen Spektrensatz aus: Einerseits nehmen die Amplituden der Modulationen von „normal emission" zu „off normal emission" stark ab. Ab 30° „off normal" sind Modulationen vom Rauschen kaum mehr zu unterscheiden;

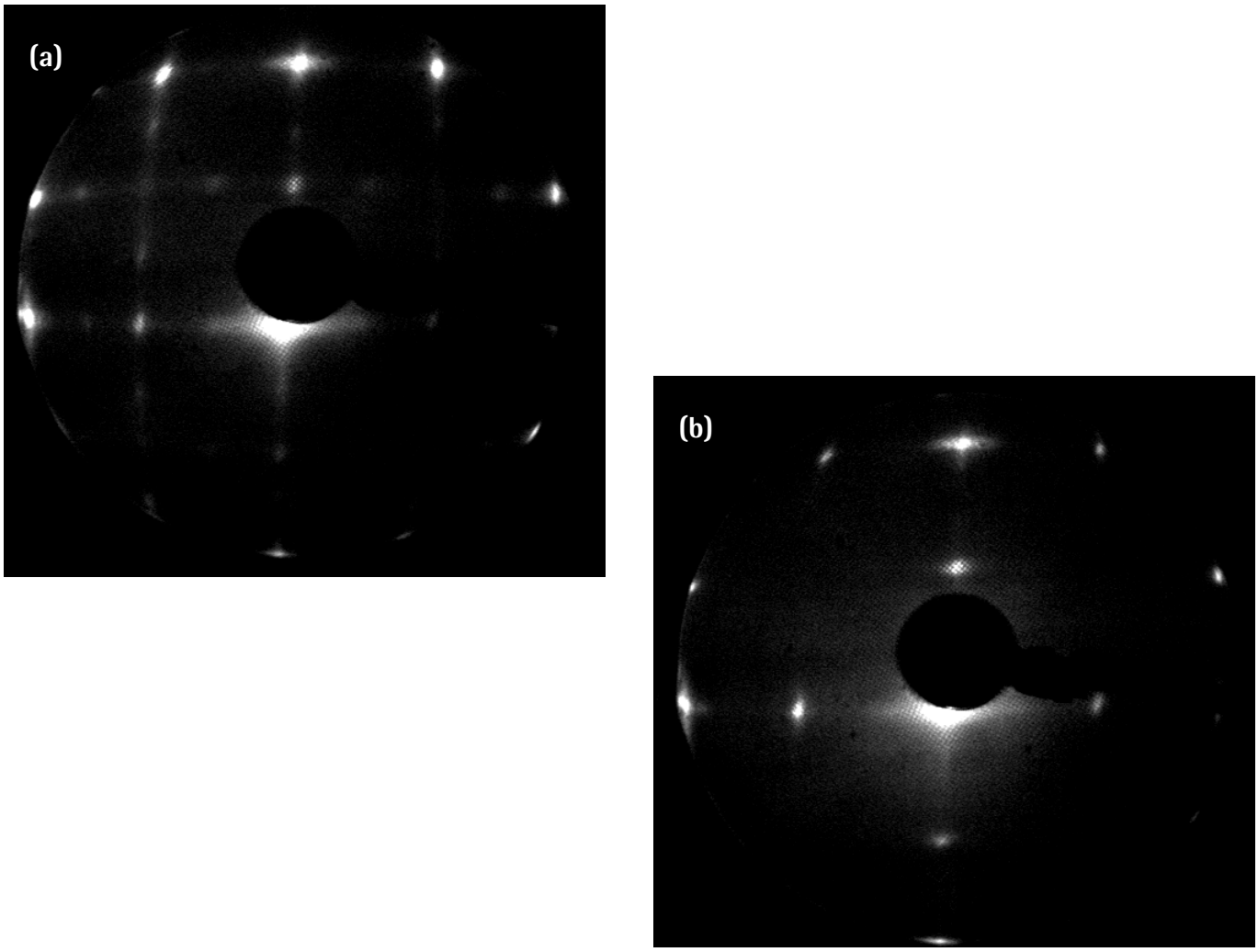


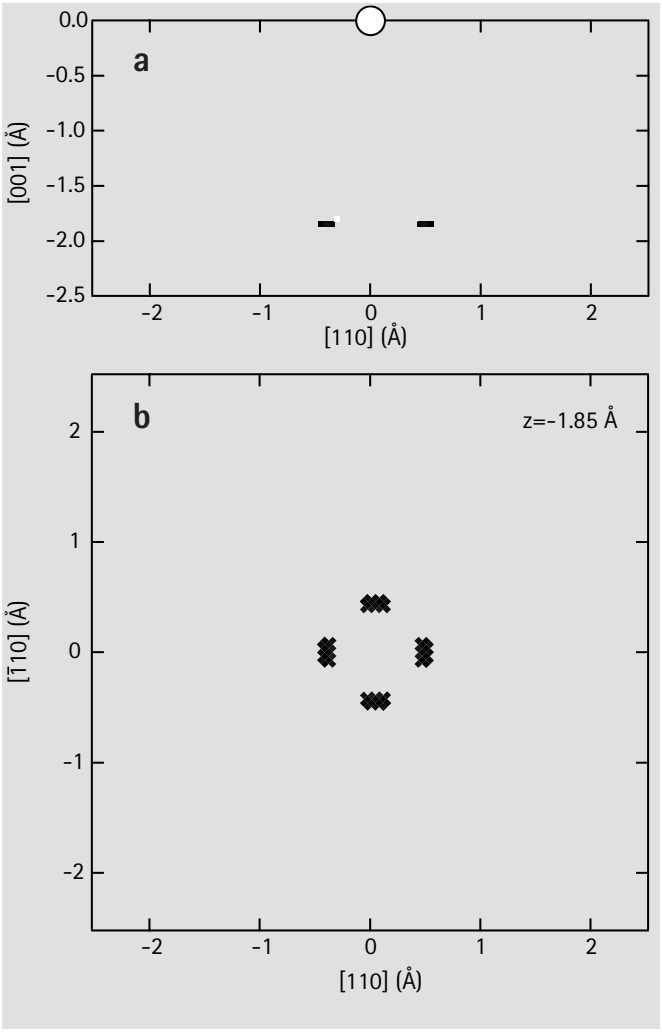
Fig. 5.3: Kurz vor und nach dem Dosieren des Ethylens konnten LEED-Bilder bei einer Probentemperatur von mindestens 200° K und einer Elektronenenergie von 54.3 eV aufgenommen werden. Zu erkennen ist ein Phasenübergang von einem c(4x2) LEED-Pattern (a) zu einer (2x1) Pattern nach dem Dosieren (b) bei einem zweidomänigen Kristall .

In (a) ist neben der c(4x2) Ordnung auch schwach eine (4x2), eventuell eine (2x2) oder auch eine c(2x2) zu erkennen. Üblicherweise wurden jedoch nur die c(4x2) Intensitäten mit dem LEED observiert.

Der Übergang läßt sich durch folgende Vorstellung erklären: Die Dimere der sauberen Si{100} Oberfläche, die bei Raumtemperatur hin- und herkippen, sind bei dieser niedrigen Temperatur abwechselnd einer nach oben, und einer nach unten fest eingefroren. Eine c(4x2) Einheitszelle rekonstruiert sich. Durch das Dosieren von Ethylen werden diese nun gelockert und symmetrisiert, eine (2x1) Einheitszelle entsteht. Eine (2x1) LEED-Pattern läßt jedoch auch asymmetrische Dimere zu, die alle in die gleiche Richtung gekippt, gedreht oder verschoben, oder in zufällig angeordneten lokalen c(4x2), (2x2) oder (2x1) Einheitszellen gruppiert sind.

die experimentellen Funktionen sind nahezu flach. Andererseits zeigen sie bis 20° „off normal" im k-Raum den gleichen sinusförmigen Verlauf. Diese beiden Kennzeichen sind typisch für „atop"-Bindungsplätze, d. h. direkt unterhalb des Emitters befindet sich ein Rückstreuatom, dessen Beugung die Spektren dominiert. Da tatsächlich nur eine Frequenz in den Funktionen vorherrscht, läßt sich schließen, dass beide Kohlenstoffatome, die ja als Emitter berücksichtigt werden müssen, einen nahezu symmetrisch ähnlichen „atop"-Platz einnehmen. Unterschiedliche Plätze mit verschiedenen Abständen zum nächsten Nachbaratom würden zu einer Überlagerung mehrerer Sinuskurven unterschiedlicher Frequenz führen. Ein solcher PhD-Datensatz liegt z. B. mit C_2H_4 auf Ni{110} [Gie] vor. Dort sind deutlich im Spektrum der Normalemission mehrere Frequenzen zu entdecken, außerdem nehmen die Amplituden in Richtung „off normal" kaum ab. Die Auswertung ergab in diesem Fall dann auch zwei symmetrisch unterschiedliche Plätze für die Kohlenstoffe des Ethylens. Das im hiesigen Datensatz für Ethylen auf Si{100} zu erkennende kleine Nebenmaximum, rechts neben dem ersten Hauptmaximum in der [110]-Richtung, läßt sich nicht einfach durch ein weiteres Rückstreuatom erklären, sondern nur durch komplizierte Streuprozesse, die simuliert werden müssen. Das Spektrum bei dem Polarwinkel 20° und der [100]-Richtung fällt etwas „verrauschter" aus, da mit höherer Auflösung gemessen wurde.

Die Projektionsmethode ermittelt, wie im Kapitel 2.3 beschrieben, in etwa die Position des nächsten Streuatoms bezüglich des Emitters. Fig. 5.4 zeigt das Ergebnis der Projektionsmethode: Der Emitter liegt, wie aus den experimentellen Modulationsfunktionen bereits zu erkennen war, nahezu „atop" über einem Siliziumatom. Die Bindungslänge zwischen Emitter und Streuer $d_{C\text{-}Si}$ ist in etwa 1.9 Å. Eine Neigung der Bindungsachse ist wegen des großen Fehlers der Projektionsmethode in den Winkeln (±10°) schwer auszumachen. Man erkennt jedoch einen schwarzen Ring um den Punkt (0, 0, -1.88), wie in der Fig. 5.4 (a) unten zu sehen ist. Eine schwarzweiß Darstellung des Ergebnisses, Fig. 5.4 (b), zeigt nur die maximalen Werte der Koeffizienten $C(\mathbf{r}_S)$. Die damit ermittelte Position des Streuers ergibt einen Neigungswinkel der Bindungsachse von Emitter und Streuer von etwa 5° zur Oberflächennormalen in die Richtungen der $[\bar{1}\,10]$-, $[1\,\bar{1}\,0]$-, $[\bar{1}\,\bar{1}\,0]$- oder [110]- Kristallachsen. Diese Kristallachsen liegen senkrecht bzw. parallel zu den Siliziumdimeren der sauberen Oberfläche. Die vier möglichen Plätze entstehen durch die Mittelung über die zwei Domänen der Symmetrieachsen der Kristalloberfläche.

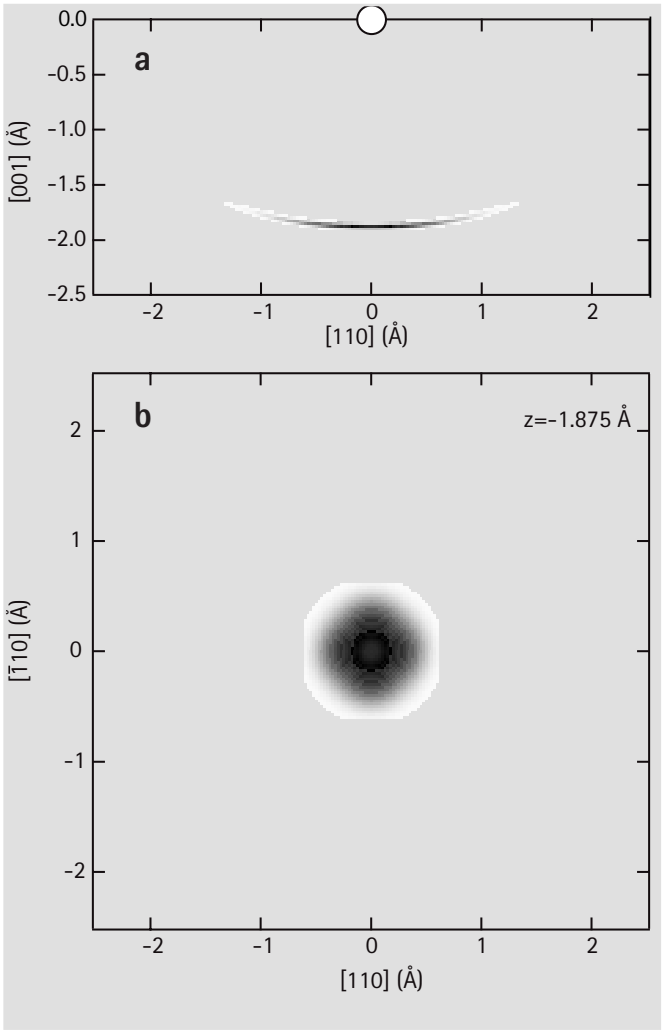


Der gleichmäßig graue Hintergrund in diesen Diagrammen ist Layout bedingt. Korrekterweise sollte er innerhalb des Rahmens weiß sein.

Fig. 5.4: Ergebnis der Projektionsmethode, unten in Graustufendarstellung, links in einer schwarzweiß Darstellung, in der nur die maximalsten Projektionskoeffizenten schwarz gezeigt werden.

In beiden Bildern ist in (a) eine Seitenansicht dargestellt, im Ursprung bei (0,0,0) befindet sich der Emitter, gekennzeichnet durch einen weißen Kreis. Und (b) ist jeweils ein horizontaler Schnitt 1.88 Å unterhalb des Emitters.

In der Graustufendarstellung ist der Fehler der Projektionsmethode, der durch Parabeln konstanter Weglängendifferenz entsteht, gut abzuschätzen. Der Emitter scheint einen „atop"-Platz einzunehmen. Die Maximalwerte der Koeffizienten sind hier nicht sichtbar und werden deshalb links in einer schwarzweiß Darstellung hervorgehoben, um eine mögliche Tendenz einer Abweichung vom „atop"-Platz zu erhalten.



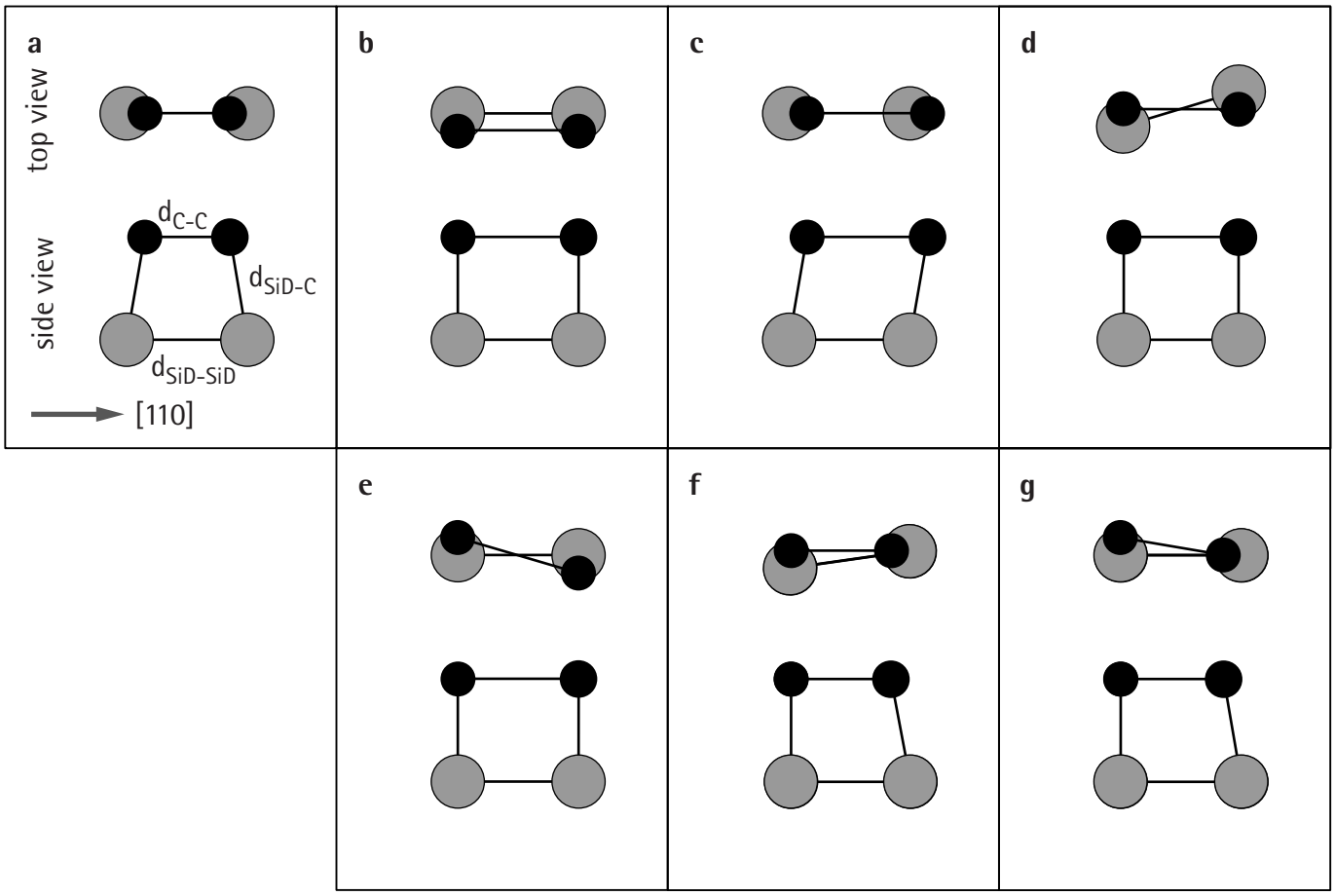


Fig. 5.5: Verschiedene Adsorptionsmodelle, ermittelt aus dem Ergebnis der Projektionsmethode. Schwarzgefüllte Kreise symbolisieren die Kohlestoffatome, graugefüllte die dimerisierten Siliziumatome. Die Verschiebung vom „atop"-Platz wurde zur Verdeutlichung der Modelle doppelt so groß eingezeichnet, wie aus dem Ergebnis der Projektionsmethode. Nur mit Modell (a) erhält man vernünftige Bindungslängen für die Siliziumatome und den Kohlenstoffabstand im Ethen.

5.4 Strukturbestimmung mittels der Simulationen

Je größer der zu optimierende Parameterraum wird, desto schwieriger ist es das globale Minimum zu finden. Bei einem einatomigen Adsorbatsystem liegt die Anzahl allein der Strukturparameter bei etwa 6, wobei das direkte Nachbaratom zwei (Einschränkung aus Symmetriegründen meist möglich), die oberste Lage des Substrats eine und der Emitter drei Achsen im Parameterraum belegen. Bei der Strukturoptimierung von adsorbierten Molekülen auf Oberflächen wächst der Parameterraum stark an. Bei C_2H_4 auf Si{100} besitzt das Ethylen allein bereits 6 Raumfreiheitsgrade, der Dimer darunter auch und die erste Siliziumschicht Einen. Dies ergibt eine Größe des Parameterraums von 13. Darüberhinaus muß über symmetrisch äquivalente Positionen, deren Anzahl abhängig von den Parametern ist, die zwei Domänen des Kristalls und die zwei möglichen Emitter gemittelt werden. Der Parameterraum sollte also für erste Rechnungen stark reduziert werden.

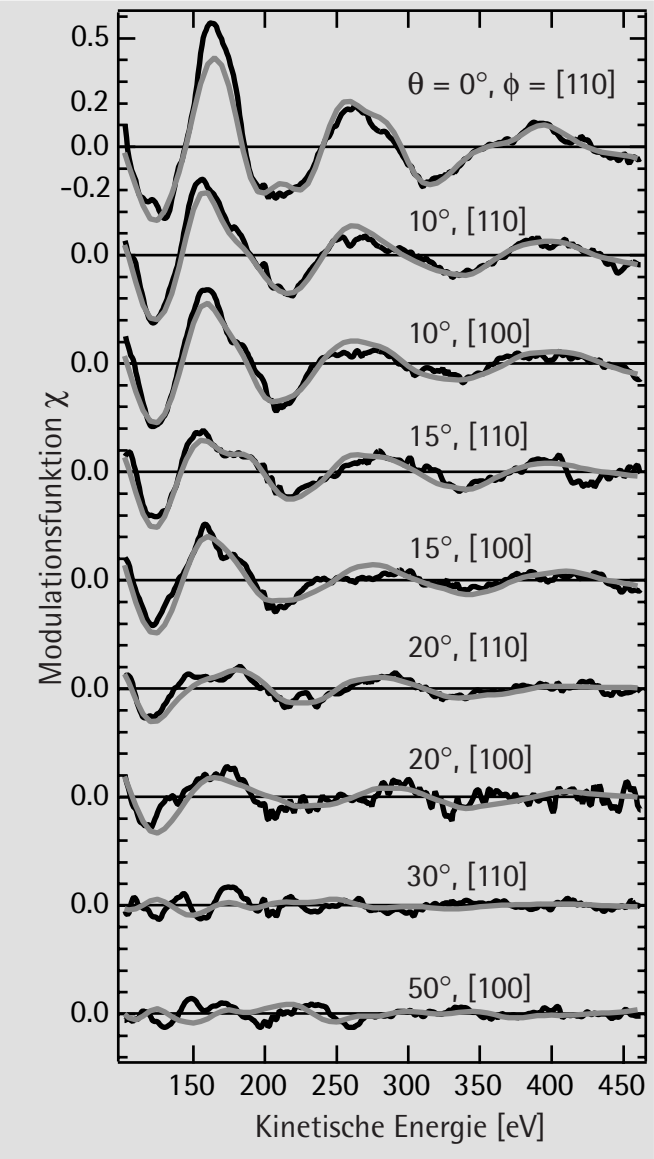


Fig. 5.6: Vergleich der experimentellen (schwarz) und theoretischen (grau) Modulationsfunktionen. Der polare Winkel wird mit θ bezeichnet, die azimutale Richtung mit ϕ.

Dies gelingt mit den Ergebnissen der Projektionsmethode und den Forderungen aus den Betrachtungen des Datensatzes, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde. Außerdem nehmen wir noch folgende Längen an: Die Kohlenstoff Bindungslänge $d_{C\text{-}C}$ im adsorbierten C_2H_4-Molekül entspricht etwa der Bindungslänge im freien C_2H_6-Molekül von 1.54 Å und sollte den maximalen Wert von 1.70 Å nicht überschreiten. Die minimale Länge des Dimers soll bei 2.18 Å [Gun] liegen. Damit erhält man das in Fig. 5.5 (a) dargestellte Startmodell: Die Dimere nehmen eine hochsymmetrische C_{2v} Position ein, sind also nicht gekippt oder verdreht, und über diesen befindet sich parallel und mittig die C-C Molekülachse. Beide Emitter sind in einer symmetrisch äquivalenten Position, und für $d_{C\text{-}C}$ ergibt sich ein Wert von (1.83±0.46) Å, dessen Fehlerbereich obengenannte Annahme erfüllt. Weitere Anordnungen von den Kohlenstoffatomen im Ethylen bezüglich der Si-Atomen im Dimer sind in Fig. 5.5 (b)-(g) dargestellt, können jedoch mit obigen maximalen und minimalen Längenannahmen ausgeschlossen werden. Fig. 5.5 (b) und Fig. 5.5 (c) präsentieren Strukturen, in denen die C-C und Si-Si Bindungslängen gleich sind, und damit den unterschiedlichen obengenannten Längen widersprechen. Fig. 5.5 (d)-(g) zeigen alternative Modelle mit einer reduzierten Geometrie, wobei die Modelle (d) und (f) einen aus der azimutalen [110]-Richtung gedrehten Dimer besitzen; eine ungewöhnliche Situation, da die Geometrie der Dimere durch die beinahen sp^3 Hybridisierung der Si Atome, deren Richtungen durch die Bulkbindungen bestimmt ist, entsteht. Die dazu vergleichsweise schwachen Kräfteeinwirkungen durch die Bindung mit dem Kohlenwasserstoff sollten nicht zur einer solchen verdrehten Rekonstruktion führen. Modell (g) besitzt mit $d_{C\text{-}C}$= (2.01±0.30) Å zwar eine kleinere Kohlenstoff-

bindungslänge als die angenommene Dimerbindungslänge, sie ist aber viel zu groß. Damit ist Modell (a) vor allen Anderen zu favorisieren und wurde zum Startmodell einer ersten Simulation. Abweichungen von diesem hochsymmetrischen Modell, d.h. der Dimer ist etwas gekippt, oder das Ethylen ist gedreht oder geneigt, werden bei der Minimumssuche gesondert behandelt. Die weiteren Siliziumatome der Si{100} Oberfläche wurden für das Startmodell so dicht unterhalb der Dimere positioniert, dass es zu keinem Überlapp der atomaren Siliziumradien r_{Si}=1.17 Å kommt. Die Dimere liegen dann symmetrisch in der Mitte zwischen den Si-Atomen der ersten Lage in Richtung der [110]-Kristallachse.

Ein Satz von neun ausgewählten Spektren (siehe Fig. 5.6, schwarze Linien), bei dem auf Spektren mit großem polaren Winkel verzichtet wurde, da sie kaum Informationen beinhalten, ergab in einer ersten Simulation für das Startmodell einen bereits sehr guten globalen R-Faktor R_G von 0.184. Dabei wurden für die nicht Strukturparameter, d. h. für die Schwingungen und dem Realteil des Referenzpotentials, „normale" Werte von 0.003 Å^2 (isotrop) bzw. 11 eV eingesetzt. Im Vergleich dazu wurde auch der R-Faktor mit R_G = 0.217 für den Fall berechnet, dass beide Atome direkt „atop" über den Si-Atome adsorbieren, wobei eine, auch im Fehlerbereich, zu große Kohlenstoffbindungslänge hingenommen wurde. Es scheint also, dass in den Simulationen tatsächlich ein Neigungswinkel, wie er bereits in der Projektionsmethode tendenziell analysiert wurde, berücksichtigt werden muß. Ein Line-Scan von Modell (a) zu Modell (g) über den azimutalen Winkel eines der beiden Kohlenstoffsatome aus seiner symmetrischen Lage bestätigt die symmetrische Lösung (a), siehe Fig. 5.7.

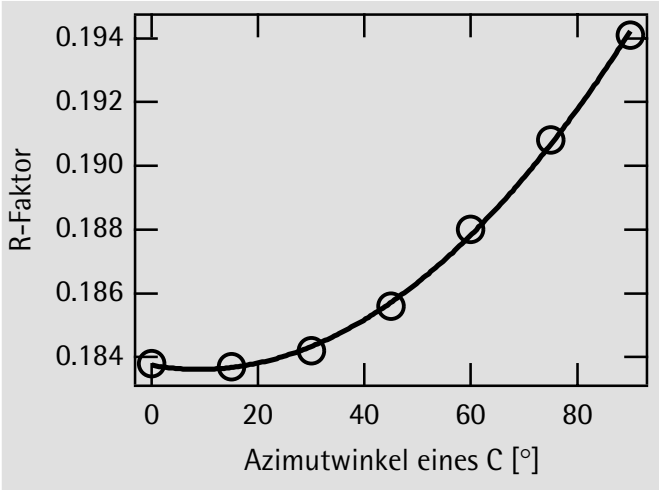


Fig 5.7: Wert des R-Faktors aufgetragen über dem Azimutalwinkel eines Kohlenstoffatoms. Bei 0° sind beide Kohlenstoffatome zueinander geneigt und die Struktur entspricht Modell (a).

Bei einer ersten Optimierung der Strukturparameter durch die Anpassung der theoretischen an die experimentellen Modulationsverfahren mittels des Marquart-Verfahrens wurde nun der Parameterraum, ausgehend vom symmetrischen Modell (a), folgendermaßen eingeschränkt:

Das Ethylen und der Dimer konnten sich weder horizontal noch vertikal drehen und blieben beide ausgehend vom Startmodell waagrecht und parallel zur [110]-Richtung. Ihre Schwerpunkte waren nur in der Höhe frei beweglich. Von den ursprünglich 13 freien Parametern bleiben damit nur noch 5 übrig: die Distanz $d_{C\text{-}SiD}$ zwischen dem Kohlenstoff und den Si-Atom des Dimers, der Bindungswinkel $\alpha(Si_D\text{-}C\text{-}C)$, die Bindungslängen $d_{C\text{-}C}$ und die relativen Höhen bezüglich der Kohlenstoffe und der ersten Si-Lage, $z_{C\text{-}Si1}$, und des Bulks, $z_{C\text{-}SiBulk}$. Dies ergab ausgehend vom Startmodell einen gesamten R-Faktor von R_G=0.080. Mit einer erweiterten Anpassung, in der auch Vibrationen und das muffin-tin Potential einbezogen wurden, erhielten wir dann den R-Faktor von R_G=0.057 mit einer Varianz von 0.008. Die Werte der optimierten Parameter sind in Tab. 5.1 aufgelistet, die Bezeichnungen werden in Fig. 5.8 veranschaulicht und in Fig. 5.6 ist der Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Modulationsfunktionen zu sehen. Die einzelnen R-Faktoren in Fig. 5.6 von oben nach unten liegen bei: 0.032, 0.024, 0.030, 0.081, 0.062, 0.167, 0.309, 0.494 und 0.630. Die Fehler wurden statistisch, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, berechnet, dabei wurden auch Korrelationen, die hier zwischen den Parametern $d_{C\text{-}C}$, $\alpha(Si_D\text{-}C\text{-}C)$, $d_{C\text{-}SiD}$ und der anisotropen Emitterschwingung vorkommen, berücksichtigt.

Tab. 5.1: Optimierte Parameter und ihre statistischer Fehler.
($d_{SiD\text{-}SiD}$ wurde aus $d_{C\text{-}C}$, $d_{C\text{-}SiD}$ und a berechnet.)

Parameter	Wert
Radiale Atomabstände	
$d_{C\text{-}C}$	1.62(±0.08) Å
$d_{SiD\text{-}SiD}$	2.36(±0.21) Å (berechnet)
$d_{C\text{-}SiD}$	1.901(±0.012)Å
Lagenabstände	
$z_{C\text{-}Si1}$	2.81(±0.18) Å
$z_{C\text{-}SiBulk}$	4.41(±0.17) Å
Winkel	
α(SiD-C-C)	101.2(±2.8)°
Schwingungen	
$\langle u^2_C\rangle_{lateral,\ parallel\ zu\ C\text{-}C}$	0.006(±0.003) Å^2
$\langle u^2_C\rangle_{lateral,\ senkrecht\ zu\ C\text{-}C}$	0.07(+0.16/-0.05) Å^2
$\langle u^2_C\rangle_{[001]}$	0.003(±0.0023) Å^2
$\langle u^2_{SiD}\rangle$	0.0003(+0.0023) Å^2
$\langle u^2_{SiBulk}\rangle$	0.0004(+0.012)Å^2
Referenzpotential	11(±5) eV

Obwohl dieser sehr gute R-Faktor überzeugte, folgten weitere Simulationen, um möglichst sicher zu sein, dass das globale Minimum vorliegt. Zunächst wurde die gefundene symmetrische Struktur durch Einführung weiterer Parameter untersucht. Die laterale Verschiebung auf der [110]-Kristallachse aus der Festkörperposition der Si_1-Atome, die drittnächsten Nachbaratome des Emitters, wurde untersucht und ergab einen Wert von (0.0±0.23) Å. Am großen

Fehler erkennt man, dass der R-Faktor nicht sehr empfindlich auf diesen Parameter ist. Zusätzliche Vibrationsparameter, um korrelierte Schwingungen, auch innerhalb des Ethylens und des direkten Nachbaratoms feststellen zu können, verbesserten den R-Faktor nicht. Jedoch konnte damit herausgefunden werden, dass einerseits die Kohlenstoffe im Ethylen unkorreliert schwingen, und andererseits keine Schwingungskorrelation zwischen dem emittierenden Kohlenstoff und dem direkt darunter liegenden Siliziumatom des Dimers besteht.

Im Weiteren wurden auch Parameter zugelassen, die die Symmetrie der bisherigen Anordnung, eine C_{v2}-Symmetrie, brechen. Die laterale Drehung des Ethylens um dessen Schwerpunkt, wobei eine möglichst große Anzahl von Parametern ($d_{C\text{-}C}$, $d_{C\text{-}SiD}$, $d_{SiD\text{-}SiD}$ und die relativen Distanzen der Si_1-Ebene und des Volumens bezüglich der Dimere) festgehalten wurde, führt zu einer reduzierten Symmetrie C_2 und zu der in Fig. 5.9 (a) gezeigten Abhängigkeit des R-Faktors von dem Drehwinkel. Die seitliche, parallele Neigung des Ethylens bezüglich der Dimerachse, wiederum beim Festenhalten der möglichen Parameter, bietet dem R-Faktor einen ähnlichen Verlauf, wie in Fig. 5.9 (b) zu sehen. In beiden Fällen wurde bei einem Drehwinkel von 7° bzw. einer Neigung von 4° eine minimale Verbesserung um etwa 3% des R-Faktors gefunden. Allerdings liegt der R-Faktor des symmetrischen Falls (in beiden Schaubildern bei 0°) sehr nahe und innerhalb der Varianz. Die Fehlerabschätzung dieser Parameter liegt bei der Drehung bei ±12° und bei der Kippung ±7°. Eine Drehung der C-C-Achse von etwa 11°, die von Birkenheuer et al. [Bir] beschrieben wird, ist demnach nicht auszuschließen und mit einer Anpassung dieses Drehparameters und der bisherigen Strukturparameter mittels des Marquart-Verfahrens wurde ein R-Faktor von 0.056 erreicht. Sowohl bei der Drehung als auch

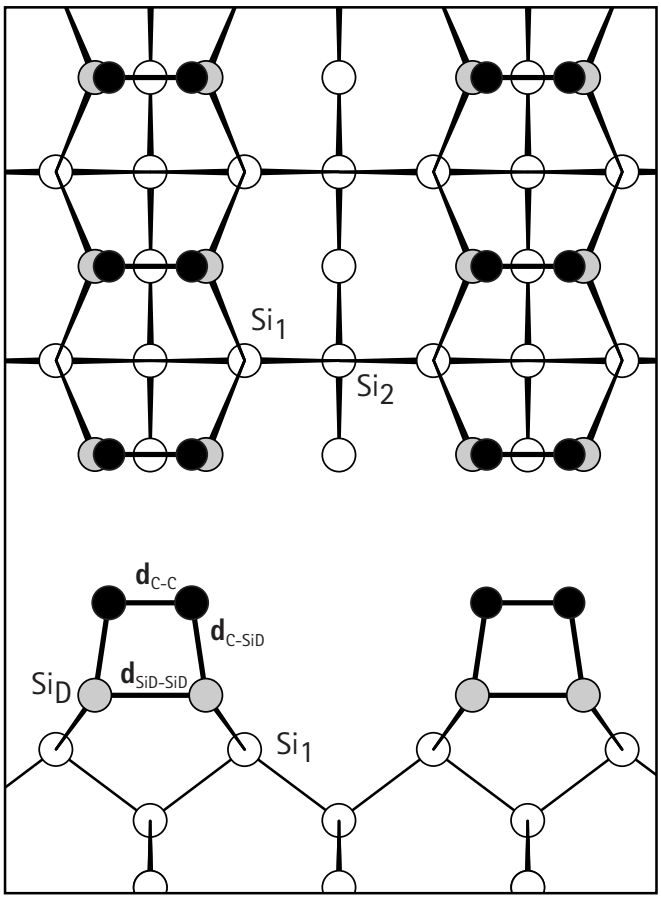


Fig. 5.8: Optimierte Struktur mit Bezeichnungen der Parameter

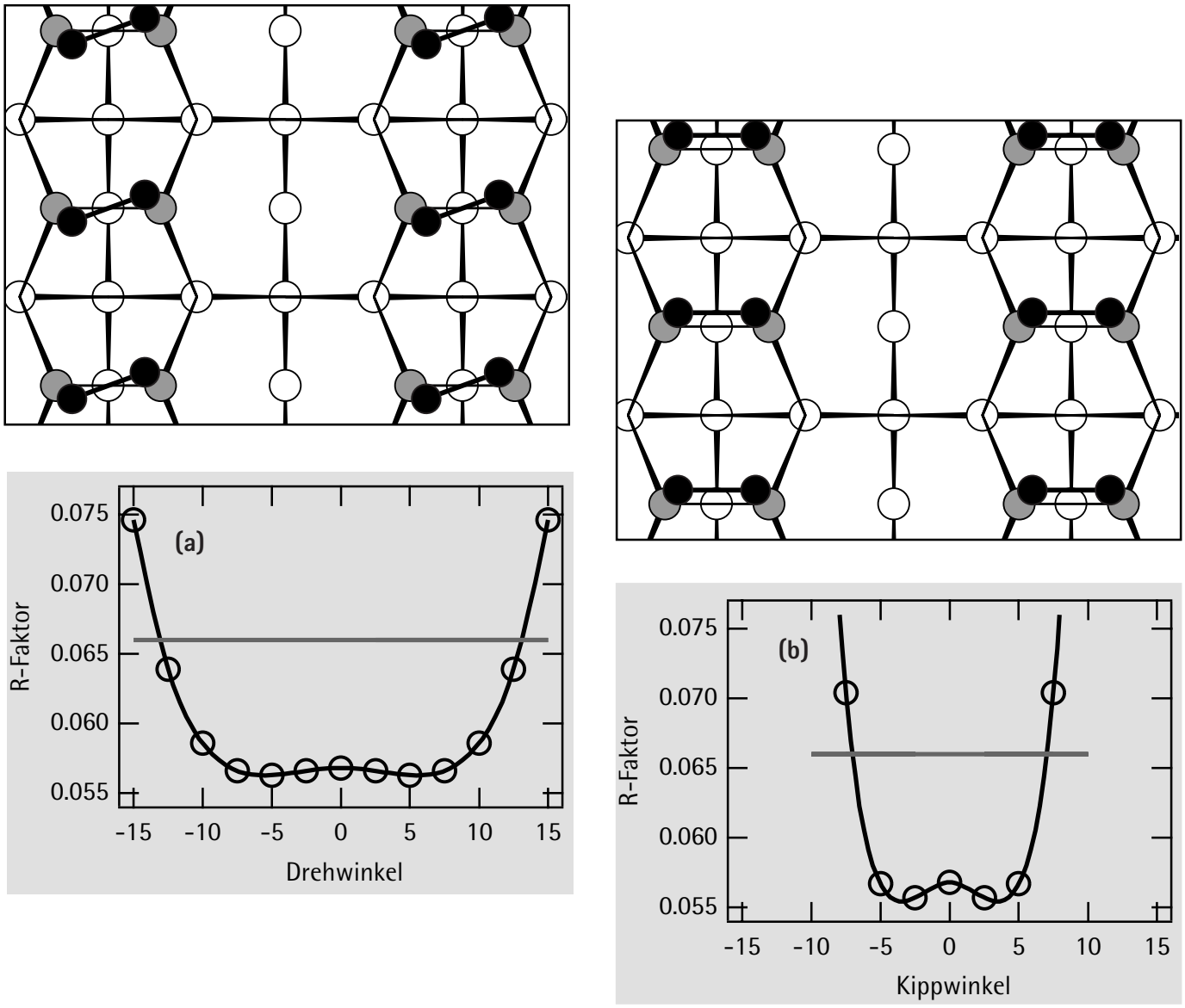


Fig. 5.9: Drehung (a) und Kippung (b)im Schwerpunkt des Ethens aus der optimierten symmetrischen Struktur unter Beibehaltung möglichst vieler Parameter. Oben ist zur Veranschaulichung eine Aufsicht dargestellt, und unten die Abhängigkeit des R-Faktors vom Winkel. In beiden Fällen ist weniger das „neue" Minimum interessant, als vielmehr die Fehlerabschätzung zu diesen Parametern.

bei der Neigung wurde eine lokale (2x1)-Einheitszelle simuliert, indem alle Ethylene sich in die gleiche Richtung drehten bzw. bewegten und über energetisch äquivalenten Plätzen gemittelt wurde. Richtungswechsel von Molekül zu Molekül, sowohl längs der Dimere als auch senkrecht dazu, würde zu einer c(4x2) Einheitszelle führen und änderten jedoch beide Fälle den Verlauf und die Werte des R-Faktors, wie er im Fig. 5.9 zu sehen ist, kaum.

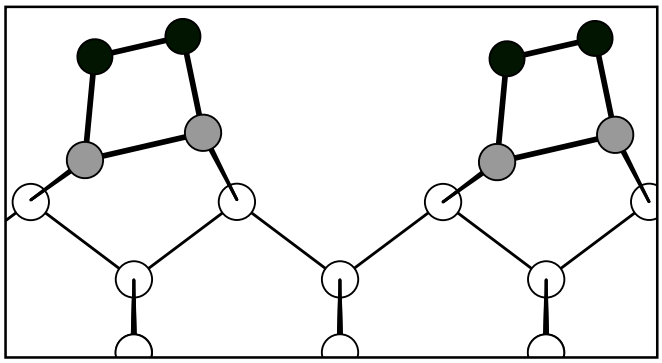


Fig. 5.10: Modell mit asymmetrischen Dimeren. Auch hier haben die beiden Kohlenstoffatome des Ethens in etwa eine äquivalente Position bezüglich ihres nächsten Nachbaratoms. Allerdings konnte der R-Faktor nur auf einen Wert von 0.19 optimiert werden.

Ein völlig neues Modell wurde mit asymmetrischen Dimeren, wie sie auf der sauberen Si{100}-Oberfläche zu finden sind, und die auch nach der Adsorption des Ethylens vorliegen sollten, angenommen, siehe Fig. 5.10. Die Startwerte für die Dimerlänge (2.29 Å), dem Dimerschwerpunkt, dessen Kippwinkel bezüglich der Oberfläche (17°) und die Höhe der Si_1-Ebene entnahmen wir der theoretischen Arbeit von Northrup über die saubere Si{001}c(2x4)-Oberfläche [Nor]. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit optimierten Simulationen von Surface-core-level-shift PhD-Daten (SCLS-PhD, Photoelektronenbeugung von verschobenen Rumpfniveauelektronen der Oberfläche) von Gunnella et al. [Gun] und der LEED-Analyse von Over et al. [Ove]. Um die (1x2) Einheitszelle zu gewährleisten, wurden alle Dimere in die gleiche Richtung gekippt. Das Ethylen wurde mit d_{C-C} =1.54 Å und dem in der Projektionsmethode ermittelten Abstandes über dem gekippten Dimer parallel positioniert. Vibrationen und Referenzpotential wurden vom optimierten symmetrischen Ergebnis übernommen. Von diesem Startmodell ausgehend verbesserte eine Optimierung der Ethylenstrukturparameter den R-Faktor von 0.31 auf 0.2. Der Parameter d_{C-C}, vergrößerte sich dabei von 1.54 Å auf 1.70 Å und der Kippwinkel des Ethylens veränderte sich von 17° auf 20°. Ein weitere Anpassung, bei der auch die Dimeratome und die Höhe der ersten Siliziumlage im Parameterraum aufgenommen wurden, minimierte den R-Faktor auf 0.19, weit entfernt von der Summe aus Varianz und R-Faktor des optimierten symmetrischen Falls (0.066). In diesen Optimierungen wurde von einer horizontalen Drehung, oder einer Verschiebung in Richtung der Dimerspalten abgesehen.

Zuletzt wurde das Ethylen im Simulationsmodell zwischen einem aufgebrochenen Dimer adsorbiert. Möglichst viele Parameter wurden dabei von der besten symmetrischen Struktur übernommen: d_{C-SiD}, d_{C-C} und $d_{SiD-Si1}$. Eine stichprobenhafte Untersuchung im restlichen Parameterraum ergaben immer wieder nur R-Faktoren um 0.3. Kein weiteres vergleichbar gutes lokales Minimum konnte hierbei ausfindig gemacht werden.

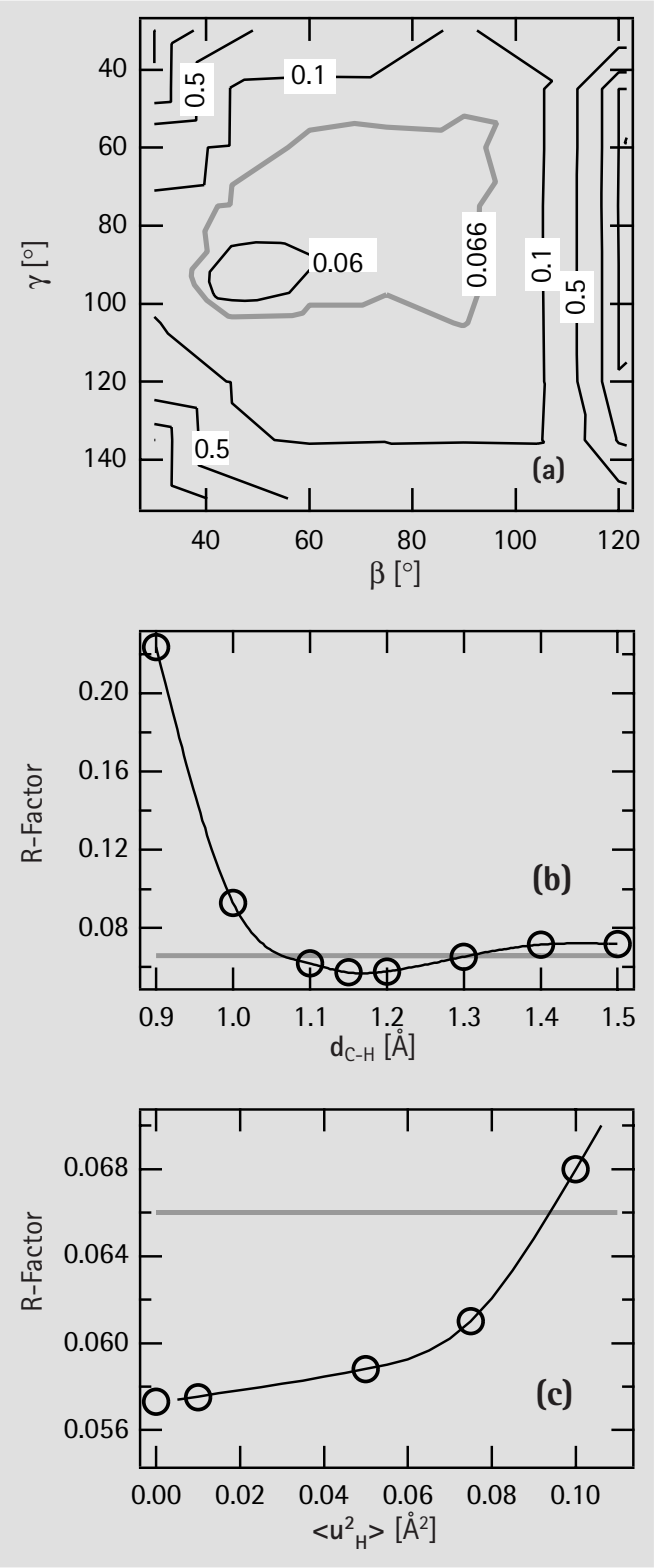
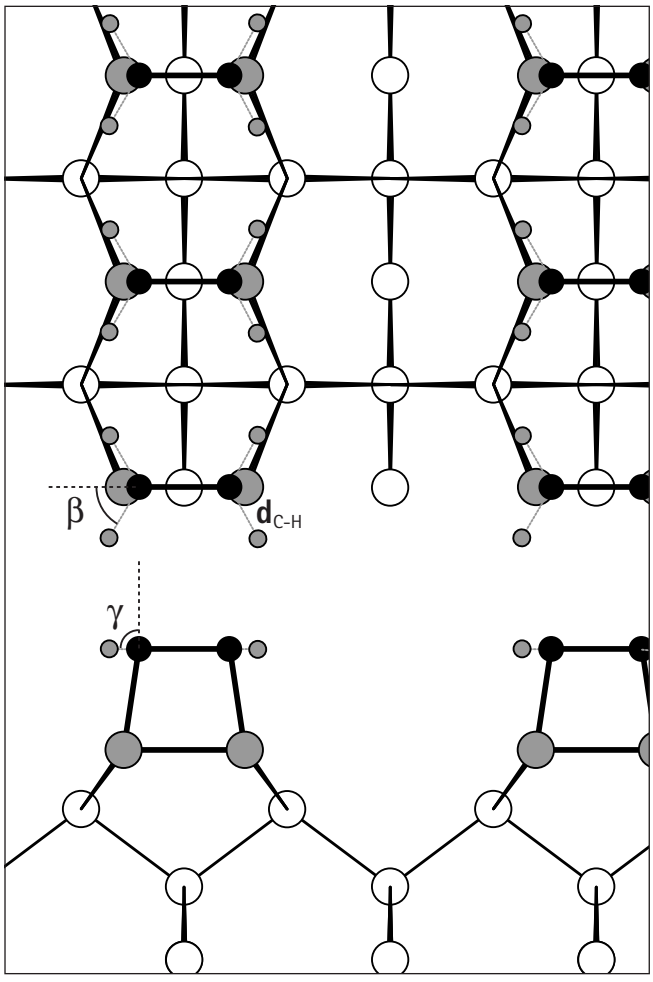


Fig. 5. 11: (a) Zweidimensionale Abhängigkeit des R-Faktors über die Winkel symmetrisch angeordneter Wasserstoffatome. Die Schwingung und der Abstand d_{C-H} wurden dabei auf ihre optimierten Werte gesetzt. (c) Funktion des R-Faktors über den Abstand der Wasserstoffatome und (b) über die Schwingung.

Fig. 5.12: Schematische Darstellung der Adsorptionsgeometrie mit den vier Wasserstoffatomen des Ethens und die Bezeichnungen der Parameter.



Alle im letzten Abschnitt beschriebenen Untersuchungen bestätigen mit der optimierten „symmetrischen" Struktur das globale Minimum gefunden zu haben. Die Diskussion der Ergebnisse ist Abschnitt 5.6 zu entnehmen.

5.5 Einfluß der Wasserstoffpositionen

Da mit diesem System ein erstaunlich guter R-Faktor erhalten werden konnte, lag es nahe auch die Wasserstoffatome des Ethylens miteinzubeziehen. Üblicherweise wird die Bestimmung von Wasserstoffpositionen mittels PhD unterlassen, da Wasserstoffatome sehr schwache Streuer sind und deshalb vernachlässigt werden können. Unter diesem Gesichtspunkt muß auch das folgende Ergebnis interpretiert werden. Ausgehend von dem symmetrischen besten Fit wurden zusätzlich Wasserstoffatome simuliert, ohne die Parameter vom Kohlenstoff und Silizium zu verändern. Linescans und ein Kontourplot werden in Fig. 5.11 dargestellt, Tab 5.2 zeigt die optimierten Parameter mit ihren Fehlern und in Fig. 5.12 ist die Struktur mit den Bezeichnungen dargestellt. Der gesamte R-Faktor wird nicht verändert und bleibt bei 0.057. Falls jedoch die Wasserstoffatome an den „falschen" Stellen positioniert werden, verschlechtert sich der R-Faktor wesentlich, so dass er außerhalb der Varianz liegt. Somit sind sinnvolle Interpretationen möglich. In unserem Fall scheinen die H-Atome flach in einer Ebene mit den C-Atomen zu liegen.

Tab. 5.2: Optimierte Strukturparameter für die Wasserstoffatome. Der Winkel γ ist hierbei der polare Winkel zur Oberflächennormale und β der azimutale bezüglich der C-C-Bindung.

Parameter	Wert
Bindungslänge	
d_{C-H}	1.18(±0.12) Å
Winkel	
β	50(+40/-10)°
γ	95(+12/-40)°
Schwingung	
$<u^2_H>$	0.0(+0.003) Å^2

5.6 Diskussion

Die ermittelte „symmetrische" Struktur zeigt sehr deutlich, dass die Dimere bei der Adsorption von Ethylen intakt bleiben. Bei einem ganz aufgebrochenen Dimer hätten die Siliziumatome der obersten Schicht, die die Dimere bilden würden, einen Abstand von 3.84 Å, dessen Wert sehr weit von dem hier analysierten Dimerabstand von 2.36(±0.21) Å entfernt liegt. Dieser Wert steht auch in guter Übereinstimmung mit theoretischen Arbeiten, die in Tab. 5.3 aufgelistet sind. Alle Arbeiten bis auf [Fis] befürworten eine minimale Verlängerung der Dimere der sauberen Si(100) (1x2) (2.29 Å) durch die Adsorption. Auch der Abstand zwischen dem Emitter und dem nächsten Nachbaratom d_{C-SiD} wird im Mittel von den Theoriearbeiten bestätigt. Allerdings scheint der Wert von Birkenheuer et al. etwas zu groß zu sein, auch im Vergleich zu der

in einem β-SiC Kristall vorliegenden Bindungslänge von 1.89 Å [Don] zwischen C und Si. Die C-C Bindungslänge wurde in dieser Strukturanalyse bei 1.62 Å optimiert, ein größerer Wert als der einer Kohlenstoffeinfachbindung, wie er in Ethan mit 1.54 Å vorliegt. Allerdings ist dieser Wert im Fehler enthalten. Auch eine Drehung des Moleküls in dessen Schwerpunkt um die Oberflächennormale um 11°, die von Birkenheuer [Bir] als möglich betrachtet wird, liegt im Fehlerbereich, Fig. 5.9. Hierbei sollte bemerkt werden, dass einer solchen statischen Abhängigkeit des R-Faktors auch Freiheitsgrade von dynamischen Molekülschwingungen zugrunde liegen könnten, die dann die kleinen Verbesserungen erklären könnten. Diese Molekülschwingungen können nicht mit dem von Fritzsche entwickelten PhD-Programm direkt über Debye-Waller-Faktoren simuliert werden. Eine direkte Unterscheidung zwischen z. B. einer statischen Verdrehung, Fig. 5.9, oder einer dynamischen Drehschwingung ist deshalb nicht möglich. Der dynamischen Schwingung wäre Vorzug zu geben, da sich in diesem Fall die Moleküle nicht alle in dieselbe Richtung drehen bzw. neigen müßten, um eine (2x1) Phase zu bilden.

Die gefundenen Parameterwerte der Wasserstoffe liegen mit ihrem Fehler bei den Werten aus theoretischen Arbeiten, siehe Tab. 5.3. In den PhD-Daten scheinen die Wasserstoffatome je-

Tab. 5.3: Vergleich experimentell ermittelter Strukturparameter mit den aus rein theoretischen Arbeiten.

Parameter	Experiment	Theoretische Arbeiten				freies Molekül		saubere
						C_2H_4	C_2H_6	Si{100}
	diese Arbeit	[Pan]	[Bir]	[Fis]	[Cra]			
d_{C-C} [Å]	1.62(±0.08)	1.52	1.50	1.53	1.49	1.34	1.54	
$d_{SiD-SiD}$ [Å]	2.36(±0.21)	2.33	2.39	2.27[a]	2.39			2.29
$d_{C-Si\ D}$ [Å]	1.90(±0.012)	1.93	2.01	1.95	1.81			
α(SiD-C-C) [°]	101.2(±2.8)	102.1	102.8	100.9[a]	104.3	-	111.2[b]	
d_{C-H} [Å]	1.18(±0.12)	1.13	1.10	-	-	1.09	1.09	
β [°]	50(+40/-10)	63.5	63.3	64.0	-	60.7	66.1[c]	
γ [°]	95(+10/-40)	62.2	64.0	63.2	-	0	63.2[c]	

[a]Aus [Bri] bei 50% Bedeckung, für die restlichen „sauberen" Dimere berechneten die Autoren einen Dimerabstand von 2.24 Å
[b]Hier ist der Winkel α (H-C-C) gemeint.
[c]Berechnet für den imaginären Fall, dass das freie Molekül sich unverändert auf dem Dimer befindet.

doch mehr eine flache Schicht mit den Kohlenstoffen zu bilden. Eine genauere Aussage läßt der große Fehlerbereich, der durch den sehr kleinen Streufaktor des Wasserstoffs entsteht, nicht zu. Der Einfluß der Wasserstoffatome auf den R-Faktor ist jedoch erstaunlich hoch, falls diese an „falschen" Stellen plaziert werden. Der R-Faktor verschlechtert sich am Rand des Winkelbereichs in Fig. 5.11 (a) sogar auf den Wert eins. Diese Möglichkeit sollte bei zukünftigen Simulationen beachtet werden.

6. Elementspezifische Abhängigkeit der PhD

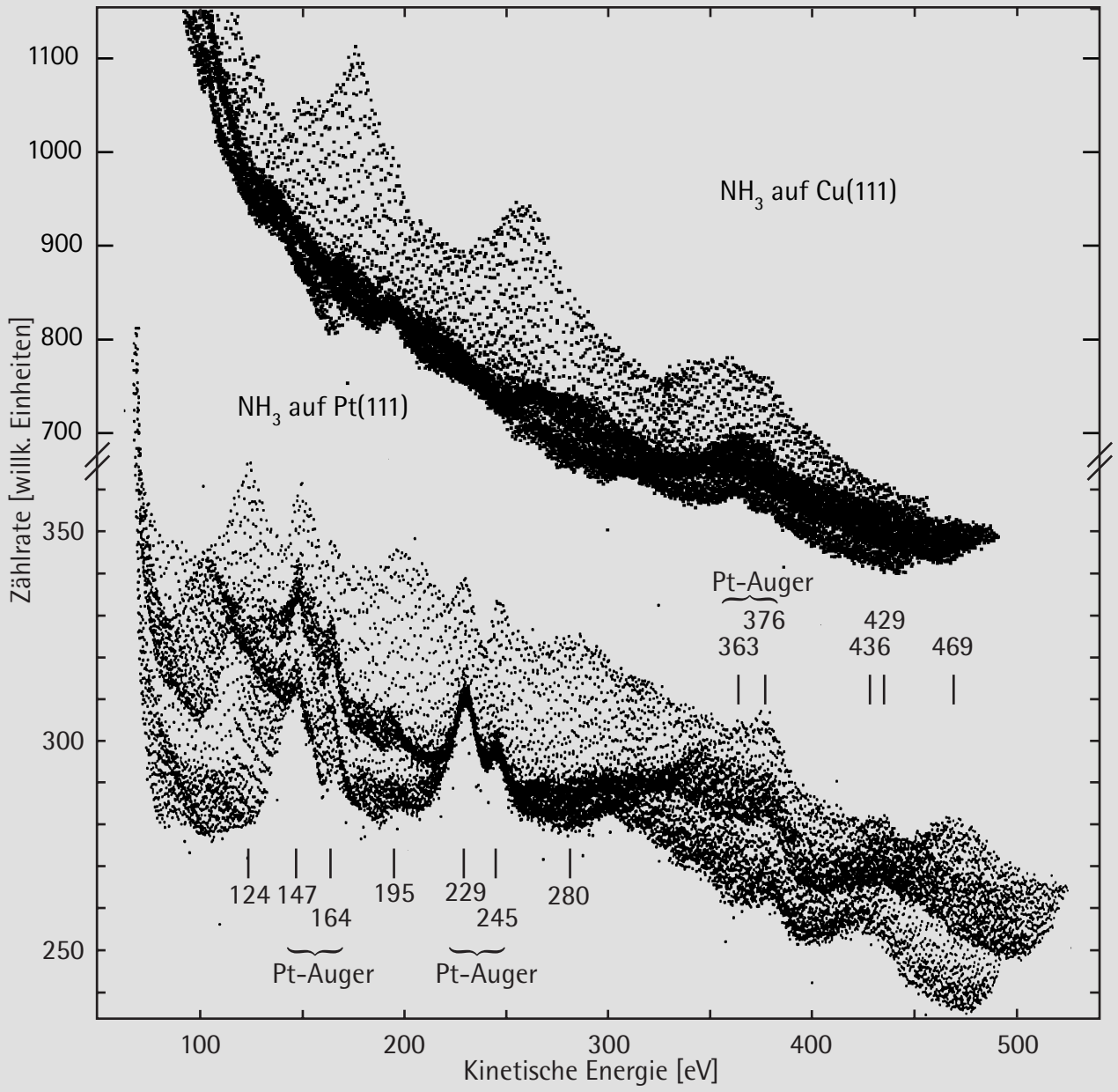
6.1 Motivation

Im Sommer 1993 wurden von Schindler et al. jeweils die Adsorption von Kohlenmonoxid (CO) und Ammoniak (NH_3) auf der Platin(111)-Oberfläche experimentell mittels PhD bei BESSY I untersucht. Bei diesen Untersuchungen wurde bei der Kohlenmonoxidstruktur ein Bedeckungsgrad von 0.5 präpariert, um eine geordnete c(4x2) Phase im LEED Pattern zu erhalten. Dabei nehmen die zwei CO Moleküle der Oberflächeneinheitszelle jeweils einen „atop"-Platz und einen Brückenplatz mit der C-O Bindungsachse parallel zur Oberflächennormale und mit dem Kohlenstoff nach unten gerichtet ein [Ogl]. Im Fall von NH_3 wurde eine α-Phase präpariert [Fis2], bei der nach theoretischen Berechnungen das Ammoniak einen „atop"-Platz einnehmen sollte [Gar], ganz ähnlich wie im Fall von NH_3 auf Cu(111), siehe Kapitel 4. Eine quantitative Strukturbestimmung sollte demnach mittels PhD in beiden Fällen unproblematisch durchzuführen sein.

Die gemessenen Spektren, C 1s (in Normalemission und polaren Winkeln von 20°, 40° und 60°, jeweils in den Azimutrichtungen [110] und [112]) und O 1s (in Normalemission) bei der CO Adsorption, sowie N 1s (Normalemission, 20° und 40° Polarwinkel in der Azimutrichtung [110]) bei der mit NH_3 bedeckten Oberfläche, zeigten jedoch kaum beugungsrelevante Modulationen. In Fig. 6.1 ist als Beispiel im unteren Teil das N 1s Rohspektrum in Normalemission dargestellt. Zum Vergleich ist oben das N 1s Rohspektrum der mit NH_3 bedeckten Cu(111)-Oberfläche abgebildet. Typisch für alle gemessenen PhD-Spektren der Pt(111)-Oberfläche ist der stark unruhige Untergrund. Den einzelnen Peaks in der einhüllenden Kurve des Rohspektrums der Platinoberfläche wurden Energien zugeordnet und konnten größtenteils mit Platin-Augerelektronen identifiziert [Dav1] werden. Gerade durch diese Augerelektronen, deren Ursache in Fig. 6.2 erklärt wird, wird der Untergrund stark unstetig. Bei den Energien 124 eV, 195 eV, 280 eV und 469 eV sind Modulationsamplituden zu erkennen, die nur in der einhüllenden Amplitude und nicht im Untergrundverlauf vorkommen. Deshalb sind deren Quellen wahrscheinlich Beugungserscheinungen. Der Vergleich mit dem Rohspektren der Kupferoberfläche zeigt sofort, wie klein diese Beugungsamplituden bei Platin ausfallen.

Eine vernünftige Integration eines solch schwachmodulierten Spektrums mit seinem strukturreichen Untergrund ist nicht durchführbar. Auf eine Auswertung mußte deshalb verzichtet werden. Abhilfe könnte jedoch eine verbesserte Energieauflösung schaffen, wie sie z. B. an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation gegeben ist. Sie ermöglicht eine einfachere Subtraktion eines solchen Untergrunds, siehe z. B. beim System CO auf Pd(111) [Gie], und

Fig. 6.1: Rohdaten von Photoelektronenbeugungsmessungen einer Pt(111)- und Cu(111)-Oberfläche, auf denen jeweils Ammoniak adsorbiert wurde. Gemessen wurde das N1s Photoelektron in Normalemission. Ein deutlich unruhiger Untergrund ist im Fall von Platin zu erkennen. Hier wurden die größeren Peaks in der einhüllenden Kurve Energien zugeordnet und, falls möglich, mit Platin-Augerelktronen identifziert. Die übrigen Peaks könnten Beugungsinterferenzen zur Ursache haben, fallen aber im Vergleich zu Kupfer sehr schwach aus.



die Amplituden der Modulationsfunktion würden durch sie etwas größer [Fri4]. Ein Vergleich mit der von uns benutzten Theorie könnte dann möglich werden.

In diesem Kapitel wird der methodischen Frage nachgegangen, wie es zu den kleinen Amplituden im Fall von Platin kommt. Außerdem soll ein Überblick gegeben werden, wie sich diese scheinbare elemtspezifische Abhängigkeit der Photoelektronenbeugung, auf weitere mögliche

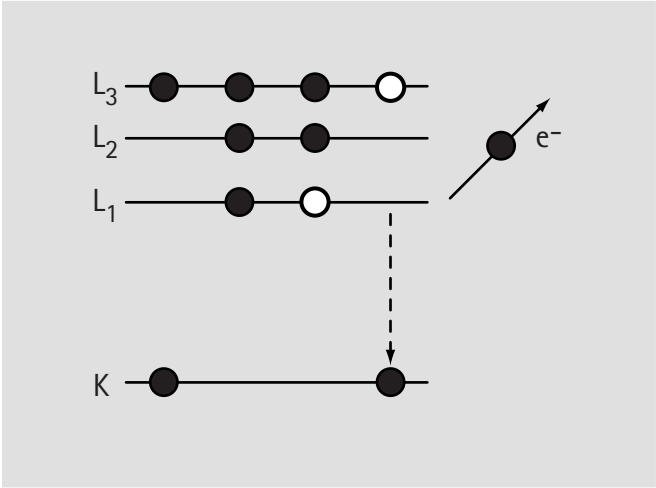


Fig. 6.2: Augerprozess
Der Augerprozess ist ein möglicher Prozess, durch den ein photoionisiertes Atom in seinen elektronischen Grundzustand zurückgeführt wird. Dabei „springt" ein Elektron der äußeren Schale in das durch die Photoionisation entstandene Elektronenloch am Rumpf (K-Schale). Die dabei freiwerdende Energie kann an ein zweites Elektron weitergegeben werden, das dann mit einer charakteristischen Energie emittiert wird [Ert]. In der Figur ist dieser Prozess schematisch dargestellt , ein KL_1L_3-Augerelektron wird emittiert.

zukünftige Experimente unterschiedlicher Oberflächensubstrate auswirkt. Dafür wurden systematische theoretische Berechnungen nach der Theorie, Kapitel 1, mit Hilfe des Programmpakets von Fritzsche durchgeführt. Bevor diese Berechnungen vorgestellt werden, wird im nächsten Abschnitt der Zusammenhang zwischen Streufaktor und Potential erklärt.

6.2 Streufaktor und Potential

Wie schon des Öfteren in dieser Arbeit erwähnt, hängt der Streufaktor über die Streuphasen eng mit dem Kristallpotential zusammen. In diesem Abschnitt wird kurz der Zusammenhang dieser Größen nach Babikov [Bab] erläutert und des Weiteren wird auf die Wahl der Kristallpotentiale bei der theoretischen Beschreibung der Elektronenbeugung eingegangen.

Die Streuphasen gehen aus der Lösung der Schrödingergleichung nach der Methode der Phasenanalyse hervor. Die Methode der Phasenanlayse kann nur dann angewandt werden, falls das Potential nach Drehimpulsen entwickelt werden kann. Im Muffin-Tin Modell liegen rotations-

symmetrische Potentiale um die Rumpfatome vor und eine Entwicklung nach Drehimpulsen wird möglich. Aus der Stetigkeitsbedingung zwischen der freien und der gesuchten Lösung der Schrödingergleichung bei Anwesenheit eines Potentials läßt sich die sogenannte Phasenfunktion aufstellen:

$$\delta_l'(r) \quad = -\frac{1}{k} V(r)[\cos(\delta_l(r)) j_l(kr) - \sin(\delta_l(r)) n_j(kr)]^2 \qquad \{6.1\}$$

wobei $j_l(x)$ und $n_l(x)$ mit Kugel-Bessel- oder mit Ricattti-Bessel-Funktionen bezeichnet werden. Im Muffin-Tin Konzept wird aus dieser Gleichung die Phasenfunktion an der Stelle $r = r^{MT}$ bestimmt, die dann die Streueigenschaften des Potentials bestimmen. Alternativ zur obiger Differentialgleichung $\{6.1\}$ lassen sich die Phaseshifts auch durch

$$\tan(\delta_l(r^{MT},k)) \quad = \frac{kj_l'(kr^{MT}) - \lambda_l j_l(kr^{MT})}{kn_l'(kr^{MT}) - \lambda_l n_l(kr^{MT})} \qquad \text{mit} \qquad \lambda_l = \frac{1}{u_l(r^{MT})} \frac{du_l(r)}{dr}\bigg|_{r^{MT}} \qquad \{6.2\}$$

berechnen. Dabei ist $u_l(r)$ die reguläre radiale Lösung der Schrödingergleichung innerhalb des Muffin-Tin-Radius und λ_l die zugehörige logarithmische Ableitung. In dem Programmpaket von Fritzsche wird letztere Möglichkeit vorgezogen, da es einfacher scheint die radiale Schrödingergleichung zu lösen, als $\{6.1\}$. Berechnet man nach diesem Schema die Streuphasen, erhält man einen Satz von Werten in Abhängigkeit von der Energie k und der Quantenzahl l. Die Streuphasen werden verschwindend klein ab $l_{max} \approx kr^{MT} \leq 14$ [VHo], so dass nur ein endlicher Satz berechnet werden muß, der dann auch die Summen über die Drehimpulsquantenzahlen z. B. im Streufaktor oder in den anderen Formeln aus dem Theorieteil beschränkt.

Durch das Potential im Kristall werden die elementspezifischen Streueigenschaften in den Streuphasen festgelegt. Bei der theoretischen Beschreibung von Elektronenbeugung wird das reale Kristallpotential, eine Summe der Coulomb-Potentialen aller Elektronen und Kerne und einem geeignet gewählten Austausch- und Korrelationspotential, im Allgemeinen durch das Muffin-Tin-Konzept genähert. Es ist so definiert, dass es innerhalb nichtüberlappender Kugeln um die Gitterplätze kugelsymmetrisch ist und konstant in dem Gebiet zwischen den Kugeln [VHo]. Der konstante Wert des Potentials im Zwischengebiet ist in dieser Arbeit der Realteil des Referenzpotentials und ist auch unter den Namen Muffin-Tin-Zero bekannt. Das Referenzpotential taucht in den Simulationen als nichtstruktureller Parameter auf, sein Zusammenhang zum inneren Potential wird z. B. von Van Hove [VHo] erklärt. Die Konstruktion des kugelsymmetrischen Anteils des Muffin-Tin-Potentials folgt üblicherweise aus den Potentialen freier

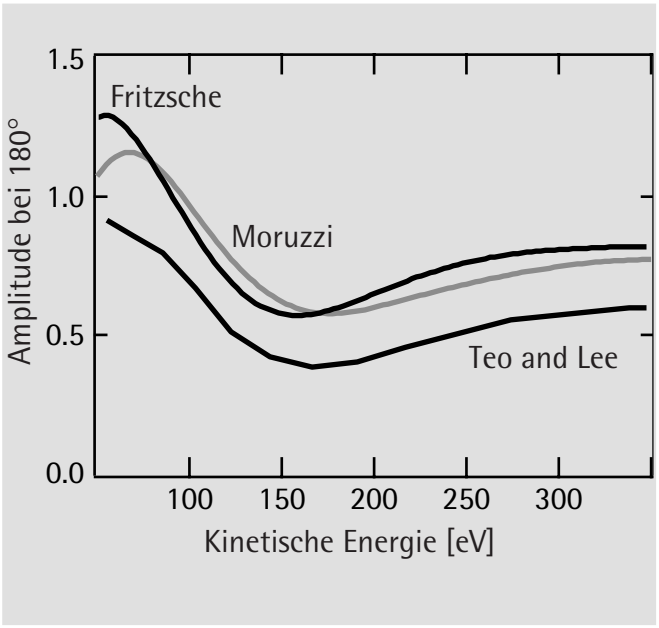


Fig. 6.3: Streuamplitude von Palladium berechnet nach verschiedenen Methoden. Trotz der Unterschiede zeigen die mit dem zugehörigen Streufaktor bestimmten Modulationfunktionen (in der PWA-Näherung) geringe Unterschiede.

Atome. Die Atompotentiale können durch theoretische Orbitalfunktionen [Her, Cle, Wat, Lib] und der daraus resultierenden lokalen Dichteverteilung der Elektronen über die Einelektronengleichung (siehe [VHo]) berechnet werden. Der dabei auftauchende Austauschterm des Potentials wird durch das Xα-Potential nach Slater genähert [Sla]. Hat man so das Atompotential berechnet, folgt die Konstruktion des Kristallpotentials in der Muffin-Tin Näherung nach Mattheiss [Mat1, Lou] oder nach der Methode des renormierten Atoms [Hod]. Der eigentliche Weg zur Bestimmung des Kristallpotentials geschieht durch die selbstkonsistente Lösung der Schrödingergleichung. Mit Hilfe der Dichtefunktional-Theorie (DFT) berechnet dies z.B. Moruzzi et al. [Mor]. Solche Berechnungen werden vor allem zur Bestimmung von Energiebandstrukturen durchgeführt und sind im Allgemeinen auch sehr brauchbar für Simulationen von Elektronenbeugungsexperimenten [VHo]. Zum Vergleich wurden Streuamplituden von Palladium bei einem Streuwinkel von 180° nach Moruzzi und mit dem Programmpaket von Fritzsche berechnet und mit den tabellierten Werten von Teo und Lee [Teo] in ein Schaubild, Fig. 6.3, aufgetragen. Letztere konstruierten das Kristallpotential für Palladium nach der Methode des renormierten Atoms und des oben erwähnten Austauschterms mit den Wellenfunktionen von Herman und Skillman [Her]. Es sind deutlich Unterschiede zu erkennen. Die Berechnungen von Fritzsche und Moruzzi liegen näher zusammen, so dass man davon ausgehen kann, dass auch die Potentiale von Fritzsche auf einer selbstkonsistenten Lösung basieren. Trotz der Unterschiede sind die Modulationsfunktionen, die mit diesen Streuamplituden und den zugehörigen Streuargumente in der PWA-Näherung beinahe identisch. Die Wahl der Methode zur Potentialbestimmung, ob selbstkonsistent, nach dem Mattheiss-Prinzip oder nach der Methode des renormierten Atoms, scheint demnach nicht so entscheidend zu sein. Wichtiger ist die Einbeziehung eines komplexen Anteils des Referenzpotentials, das die Dämpfung

der Elektronen beschreibt, siehe Kapitel 2.1 [Vaa]. Erst bei Bandstrukturbestimmungen, die bei sehr niedrigen Energien berechnet werden, findet man signifikante Abweichungen. Die weitere Optimierung der Potentiale, um das reale Kristallpotential besser beschreiben zu können, führt allerdings weg von kugelsymmetrischen Potentialen und vom Muffin-Tin-Konzept. Jedoch lassen sich auch diese in die Theorie der Photoelektronenbeugung über sogenannte verallgemeinerte Streuphasen [Ren2] einarbeiten.

6.3 Theoretische Berechnungen zur elementspezifischen Abhängigkeit der PhD

Das einfachst vorstellbare Modell, um Beugungserscheinungen zu untersuchen, besteht aus zwei Atomen. Das eine Atom übernimmt die Rolle des Emitters, das andere die des Streuers. Durch Einsetzen unterschiedlicher Streuer liegt damit für jedes denkbare Element einer Oberfläche ein Modell vor, das sich bei Einbehaltung aller anderen Parameter nur durch die Streueigenschaften des jeweiligen Element selbst unterscheidet. Simuliert man Modulationsfunktionen im E-Modus für dieses Modell, im Weiteren Modell A, in Richtung der Rückstreugeometrie, erhält man für die einzelnen Elemente die in Fig. 6.4 dargestellten Verläufe. Sie sind entsprechend dem Periodensystem angeordnet. In den Simulationen wurde Kohlenstoff (C 1s) als Emitter gewählt, die Distanz zwischen Emitter und Streuer auf 2 Å gesetzt, sowie Schwingungen, inelastische Dämpfung und Referenzpotential vernachlässigt und gleich Null gesetzt. Die geometrische Anordnung, Energie- und Winkelauflösung (8 eV, bzw 5°) entsprechen dem Experiment an BESSY I. In allen Berechnungen wurden Streuungen bis zur Vierfachstreuung berücksichtigt; dies entspricht einer Konvergenz in der Intensität. Die Streuphasen, die die elementspezifischen Eigenschaften enthalten, wurden auf der Basis von selbstkonsistenten Berechnungen nach Moruzzi et al. [Mor] berechnet, siehe Kapitel 6.2. Sie wurden uns freundlicherweise von Over, Fritz-Haber-Institut, und Moritz, Institut der Kristallographie der Universität München, zur Verfügung gestellt.

Modell A beschreibt in seiner Einfachheit eine reale Adsorbatstruktur natürlich nur sehr unbefriedigend. Es soll hier nur dazu dienen Effekte durch Vielfachstreuungen, wie sie innerhalb einer realen Oberfläche vorkommen, auszuschließen, um elemtspezifische Eigenschaften direkt erkennen zu können. Jedoch sind die Simulationen eines solchen einfachen Modells für zweiatomige Moleküle sehr zutreffend. Gessner et al., Fritz-Haber-Institut, führten ein PhD-Experiment im E-Modus an einem ausgerichteten CO Molekül in der Gasphase durch. Experimentelle Daten und die zugehörige Simulation für das C 1s Spektrum in Normalemissionen sind in Fig. 6.5 dargestellt. Bis auf die Intensitäten bei niedrigen Energien liegt eine gute Übereinstimmung vor. Um auch den Einfluß von Vielfachstreuprozessen innerhalb der Substratoberfläche zu berücksichtigen, wurden zwei weitere Modelle simuliert. In Modell B sind vier zusätzliche

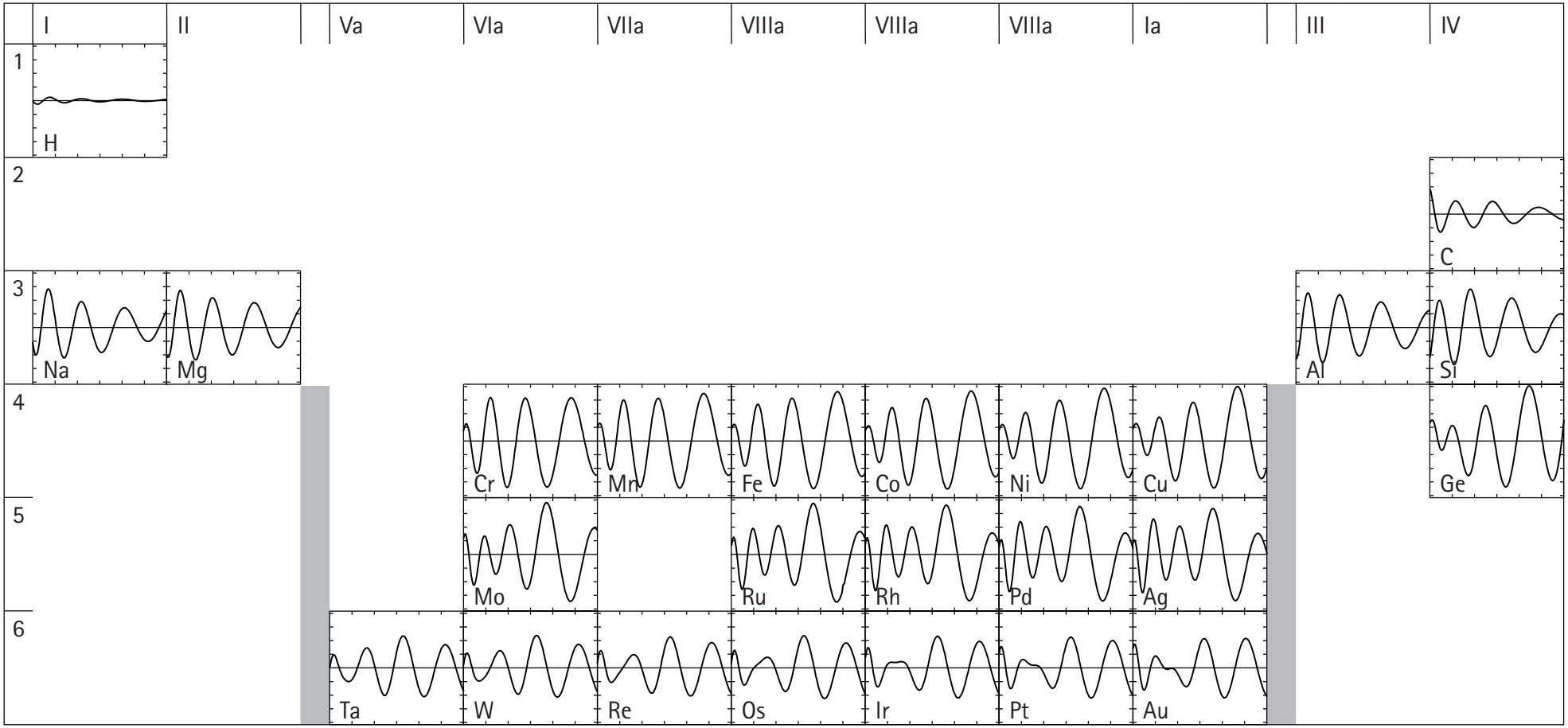
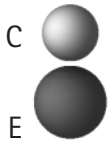
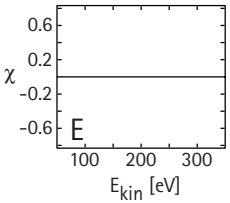


Fig. 6.4: Modell A: Simulationen der Modulationsfunktionen. Die Elemente sind entsprechend dem Periodensystem angeordnet. Rechts ist eine Zeichnung des Modells zu sehen und daneben sind die entsprechenden Atomkoordinaten angegeben. Ganz rechts ist exemplarisch die Bezeichnung der Diagramme dargestellt. E bezeichnet allgemein das streuende Element.



C (0 Å, 0 Å, 2.0 Å)
E (0,0,0)

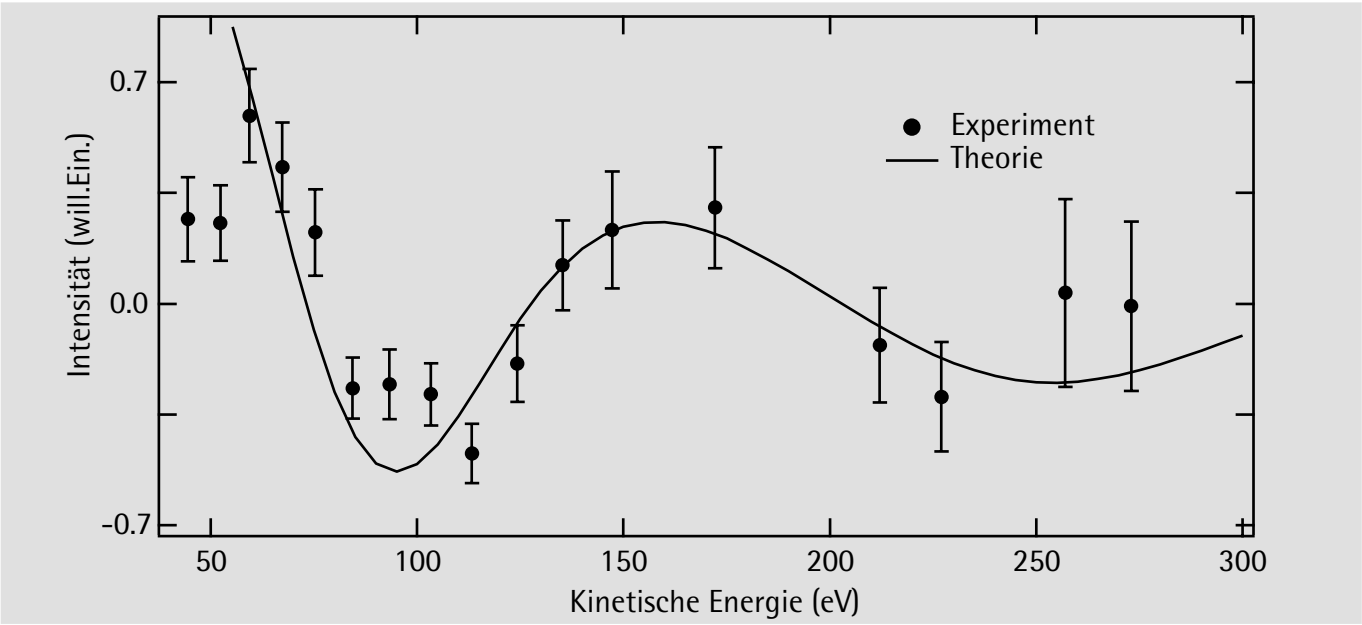


Streuatome in einer Ebene um das einzelne Streuatom aus Modell A angeordnet. In Modell C wurde dann eben dieses mittlere Atom entfernt. Die Berechnungen zu den einzelnen Elementen und Skizzen zu den Modellen mit genaueren Postionsangaben sind in Fig. 6.6 und 6.7 dargestellt. Beide Modelle dienen dazu, einen eventuellen Einfluß der Vielfachstreuung auf die Größe der Amplitude der Modulationsfunktionen aufzuzeigen und im Vergleich mit den Berechnungen aus Modell A zu interpretieren

6.4 Interpretation

Die Simulationen von Modell A, Fig. 6.4, zeigen klare Unterschiede im Verlauf der Modulationsfunktionen von Periode zu Periode. Während in Periode 1 (Wasserstoff H) die Amplitude verschwindend klein ist, nimmt sie kontinuierlich bis zur Periode 4 zu, um dann wieder bei den Elementen der Periode 5 und 6 abzunehmen. Entsprechendes Verhalten ist auch bei der Auftragung der mittleren Amplituden der einzelnen Modulationsfunktionen über die Ordnungszahl zu finden, siehe Fig. 6.8. Die einzelnen Spektren unterscheiden sich nicht nur durch die mittlere Amplitude, sondern auch durch die Lage der maximalen Amplitude in Abhängigkeit der Energie. Bis zur Periode 3 liegt das Maximum vor 150 eV, in Periode 4 scheint die ma-

Fig. 6.5: Experimentelle Daten eines PhD-Experiments an CO Molekülen in der Gasphase. Dazu theoretische Simulationen nach Modell A mit einem C-O Abstand von 1.13 Å, Schwingungen, 0.003 Å^2, einem Referenzpotential von 14 eV und einer vernachlässigten Dämpfung.



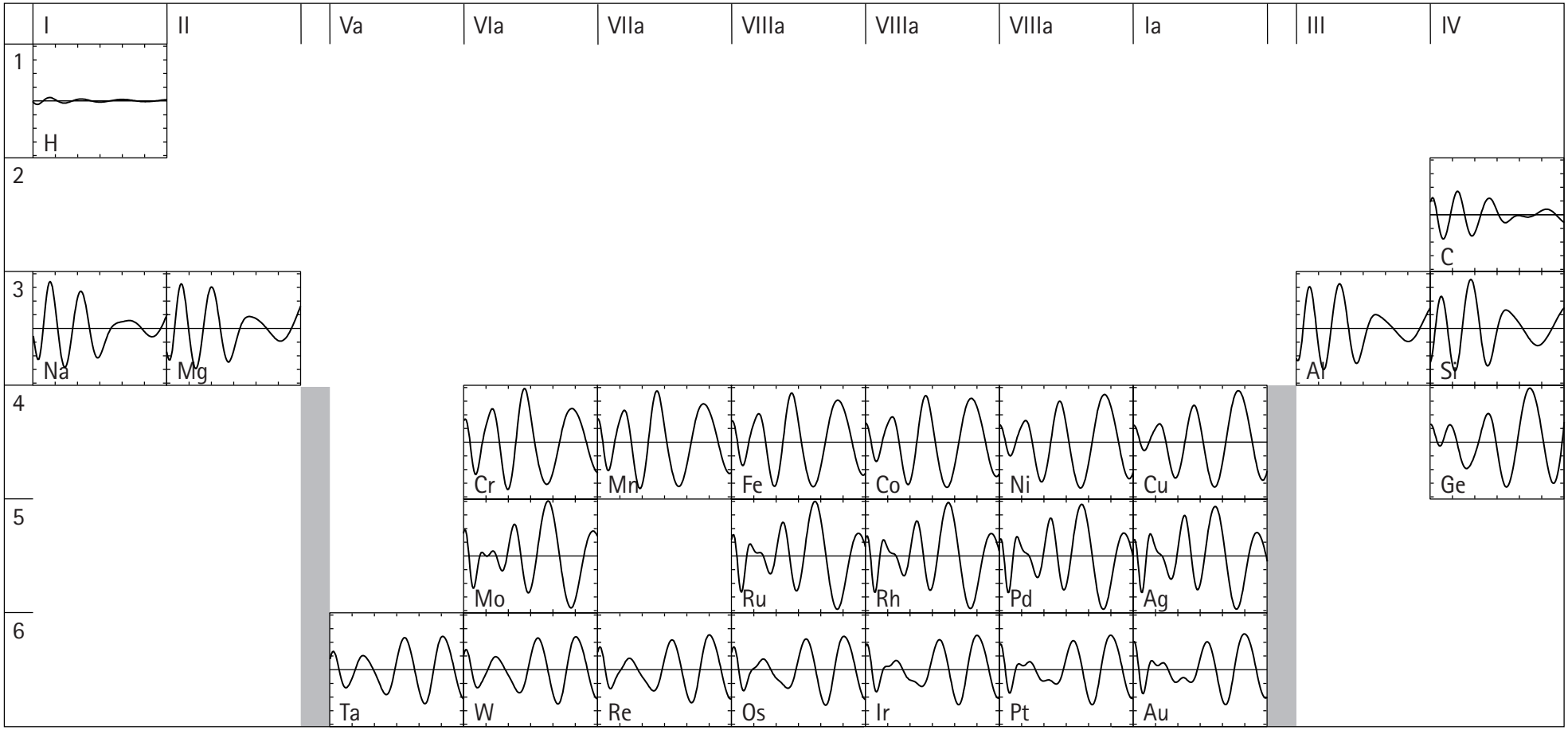
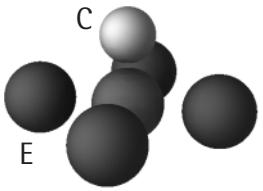
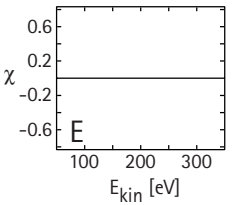
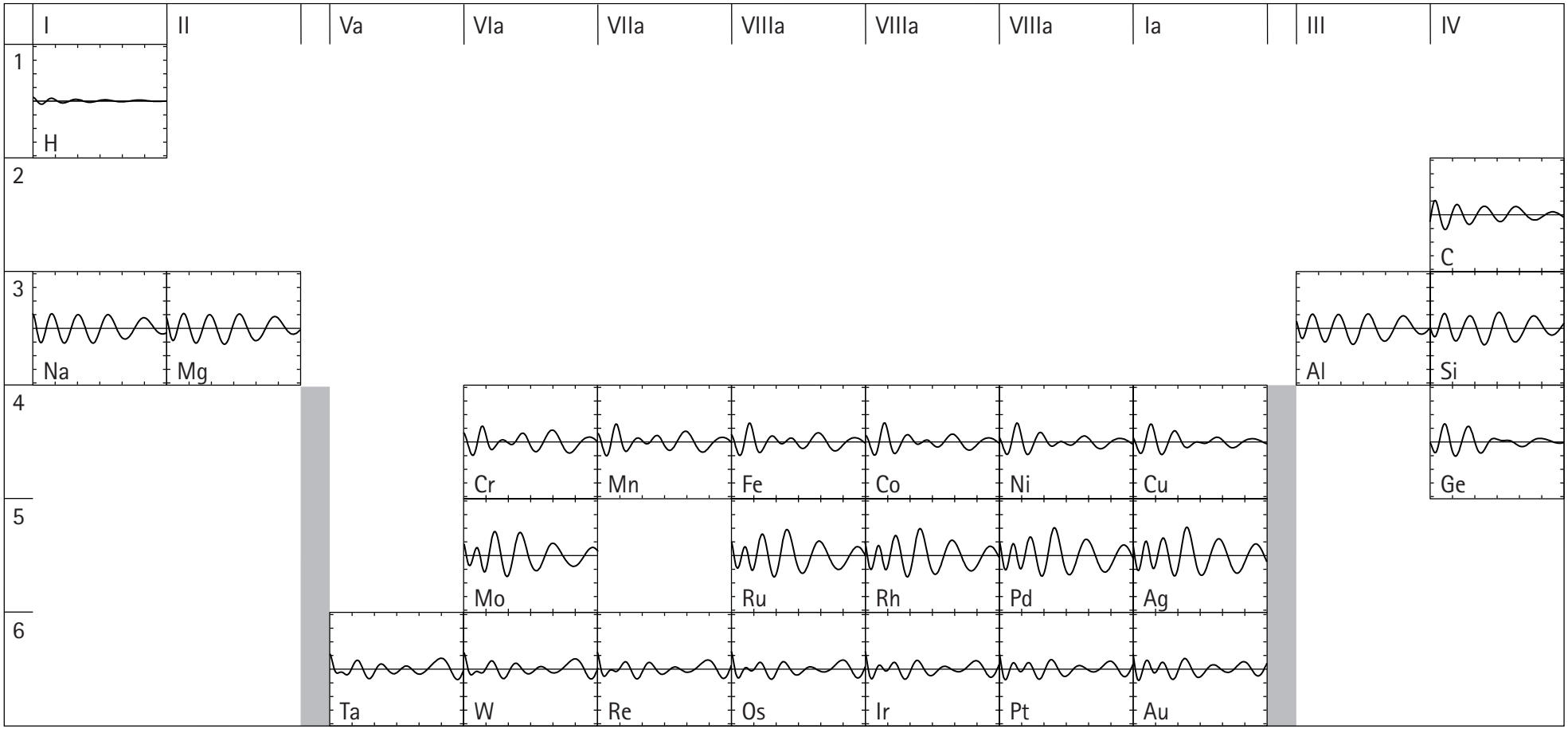


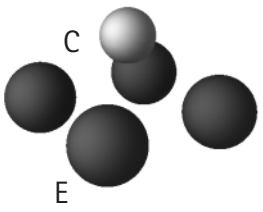
Fig. 6.6: Modell B: Simulationen der Modulationsfunktionen.



C (0 Å,0 Å,2.0 Å)
E (0,0,0)
E (2.5,0,0)
E (0,2.5,0)
E (-2.5,0,0)
E (0,-2.5,0)







C (0 Å,0 Å,2.0 Å)

E (2.5,0,0)
E (0,2.5,0)
E (-2.5,0,0)
E (0,-2.5,0)

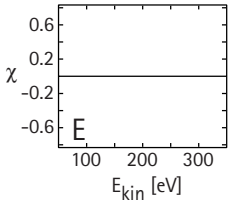


Fig. 6.7: Modell C: Simulierte Modulationsfunktionen.

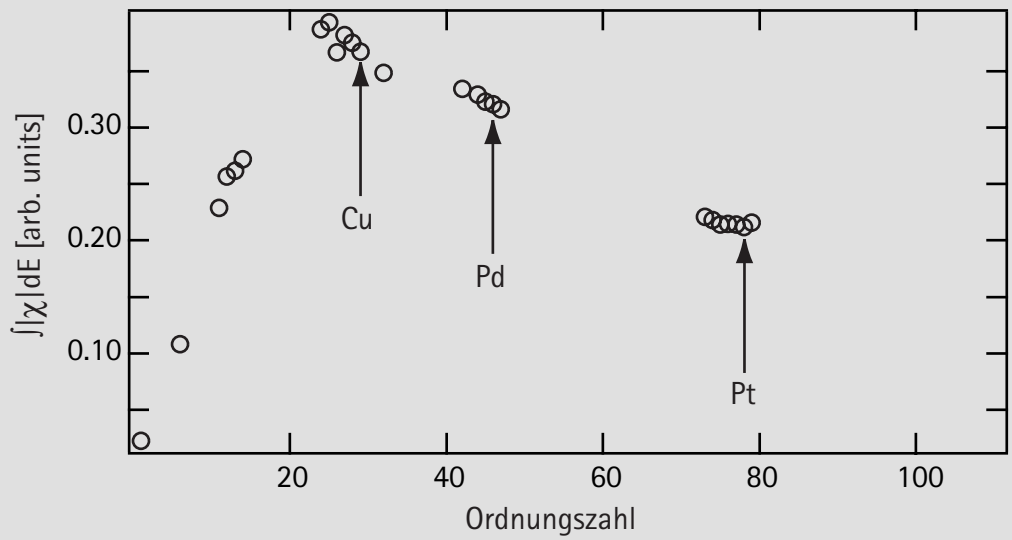


Fig. 6.8: Auftragung der mittleren Amplitude der Modulationsfunktion der verschiedenen Elemente über deren Ordnungszahl. Ein klares Maximum ist bei den hier untersuchten Elementen in der Periode 4 (Mangan) zu finden.

ximale Amplitude auf der Energieachse durchzuwandern, um bei einer Energie von etwa 275 eV in den Spektren von Cu bzw. Ge ihren größten Wert anzunehmen. In Periode 5 und 6 liegen die Maxima im energetischen Bereich ab 200 eV. Deutlich sind auch Phasensprünge von Periode zu Periode zu erkennen, die in Periode 6 bei den Elementen Os, Ir, Pl und Au auch klar eine Energieabhängigkeit aufweisen. Bei einer Energie von etwa 120 eV fällt bei den Spektren dieser Elemente eine minimale Amplitude mit einem Phasensprung zusammen.

Die Berechnungen zu Modell B, siehe Fig. 6.6, ergeben ähnliche Spektren wie die zu Modell A. Die zusätzlichen Streuprozesse überlagern die dominierende Rückstreugeometrie nur in geringem Maße. Die meisten Spektren des Modells B weisen dabei im Vergleich weitere kleine Phasensprünge und leicht veränderten Amplituden auf. Grundsätzlich bleibt auch der charakteristische Verlauf innerhalb einer Periode erhalten. Das Modell C, siehe Fig. 6.7, wurde simuliert, um den Einfluß der dominierenden Rückstreugeometrien in den Modellen A und B zu klären. Dazu wurde das mittlere Atom herausgenommen, so dass keine Rückstreugeometrie in Normalemission mehr vorliegt. Die Amplituden aller Spektren, bis auf das von Wasserstoff, sind kleiner. Die größten Amplituden sind in der Periode 5 zu finden. Der Mittelwert aus den Funktionen von Modell A und Modell C ergibt in etwa den Verlauf der Spektren pro Element des Modells B.

Aus diesen Beobachtungen läßt sich schließen, dass die schwachen Modulationen, wie sie bei dem in der Einleitung erwähnten Experiment mit Platin als Oberfläche gemessen wurden, mit dem Programm von Fritzsche auch schwächer simuliert werden. Allerdings zeigt das Experiment, soweit der Vergleich der Rohdaten in Fig. 6.1 eine objektives Maß zuläßt, eine noch schwächere Modulation. Die lokale Geometrie scheint auf die Amplituden eher einen geringen Einfluß zu haben.

Für weitere Interpretationen wird die im Theorieteil hergeleitete Formel in der PW-Näherung (PWA) für die Rückstreugeometrie, siehe auch Gleichung {1.23}, unter Vernachlässigung von Dämpfung und Schwingungen herangezogen:

$$\chi^{RS}(k, d = |\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_0|) = -\left|f^{r_s}(-1,k)\right|\frac{2}{d}\cos\left(2kd + \varphi^{r_s}(-1,k)\right) \qquad \{6.3\}$$

Diese theoretische Beschreibung sollte die Berechnungen zu Modell A qualitativ gut annähern. Der einzige Parameter, der sich von Spektrum zu Spektrum unterscheidet, ist der komplexe Streufaktor, der über

$$f^r(\cos\theta, k) = \frac{1}{k}\sum_l (2l+1)\sin(\delta_l^r(k))\exp(i\delta_l^r(k))P_l(\cos\theta) \qquad \{6.4\}$$

definiert ist, siehe Gleichung {1.20} und {1.8}. Der Streufaktor hängt, neben dem Streuwinkel (für die Rückstreugeometrie wird $\theta = 180° \rightarrow \cos\theta = -1$) und der Energie der Elektronen, vor allem von den Streuphasen ab. Diese stehen mit dem Potential des Elements in Zusammenhang, wie weiter unten in Kapitel 6.4 beschrieben wird. Um einen Überblick zu bekommen, wurde der Streufaktor für die einzelnen Element berechnet. In Fig. 6.9 ist die Streuamplitude, der Betrag des Streufaktors, als Konturdarstellung über den Winkel und der Energie entsprechend dem Periodensystem aufgetragen, und in Fig. 6.10 wird ebenso das Streuargument, die komplexe Phase des Streufaktors, dargestellt.

Um die Spektren von Modell A mit Gleichung {6.3} zu vergleichen, sollten die Werte der Streuamplitude und des Streuarguments bei einem Streuwinkel von 180° betrachtet werden. Die Streuamplitude beschreibt dann, nach der Theorie, die einhüllende Amplitude der Modulationsfunktion. Sie verhält sich entsprechend der zuvor gemachten Beobachtungen bei Modell A: In Periode 4 sind maximale Werte zu finden (grüner Bereich bei 180°-Rückstreurichtung), die auf der Energieachse „durchwandern". Minimale Werte sind, neben Wasserstoff, in Periode 6 zu finden, die bei einer kinetischen Energie von etwa 125 eV beinahe auf 0 zurückgehen, siehe Fig. 6.10. Auch die gefunden Phasensprünge der Spektren von Modell A spiegeln

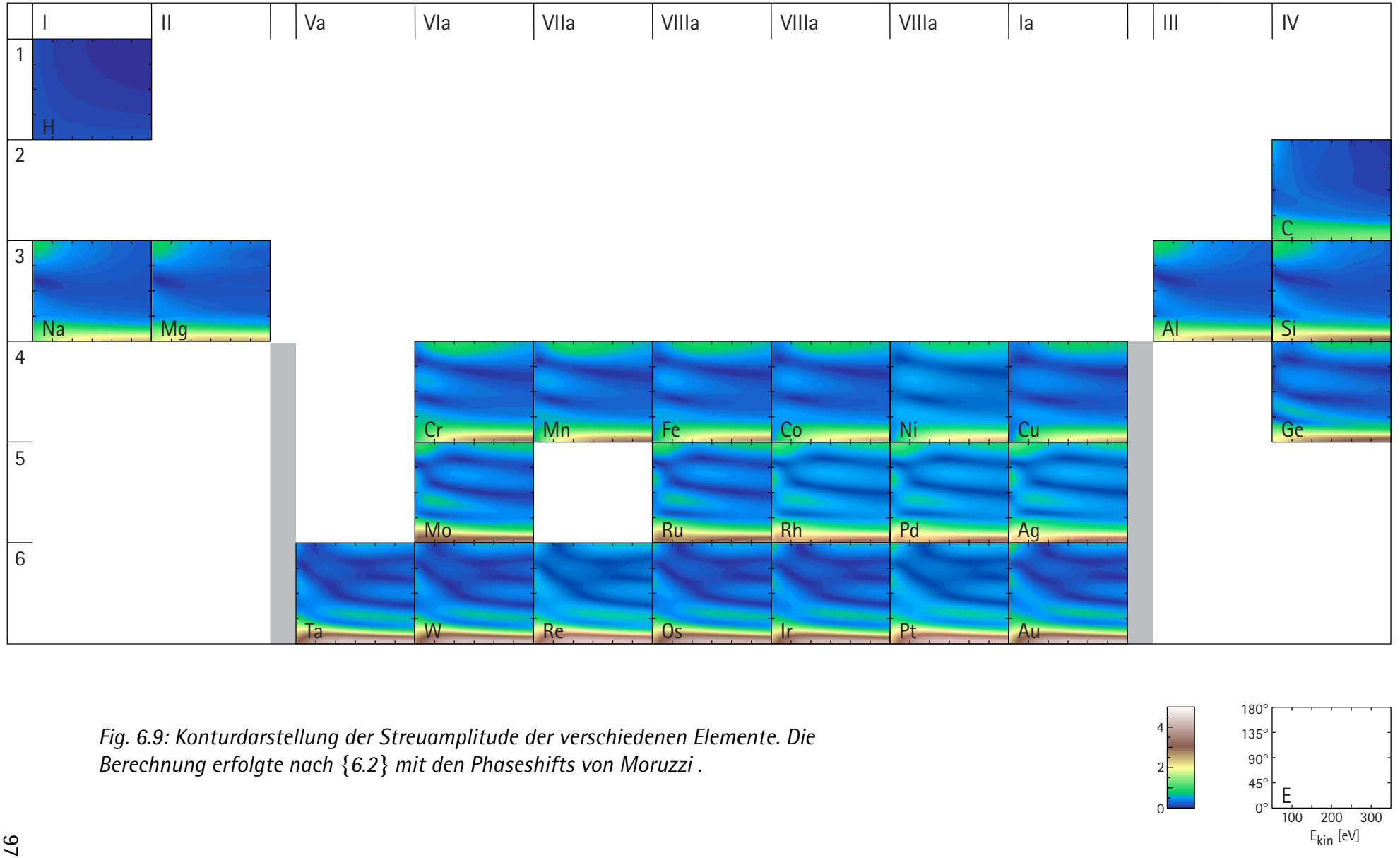


Fig. 6.9: Konturdarstellung der Streuamplitude der verschiedenen Elemente. Die Berechnung erfolgte nach {6.2} mit den Phaseshifts von Moruzzi .

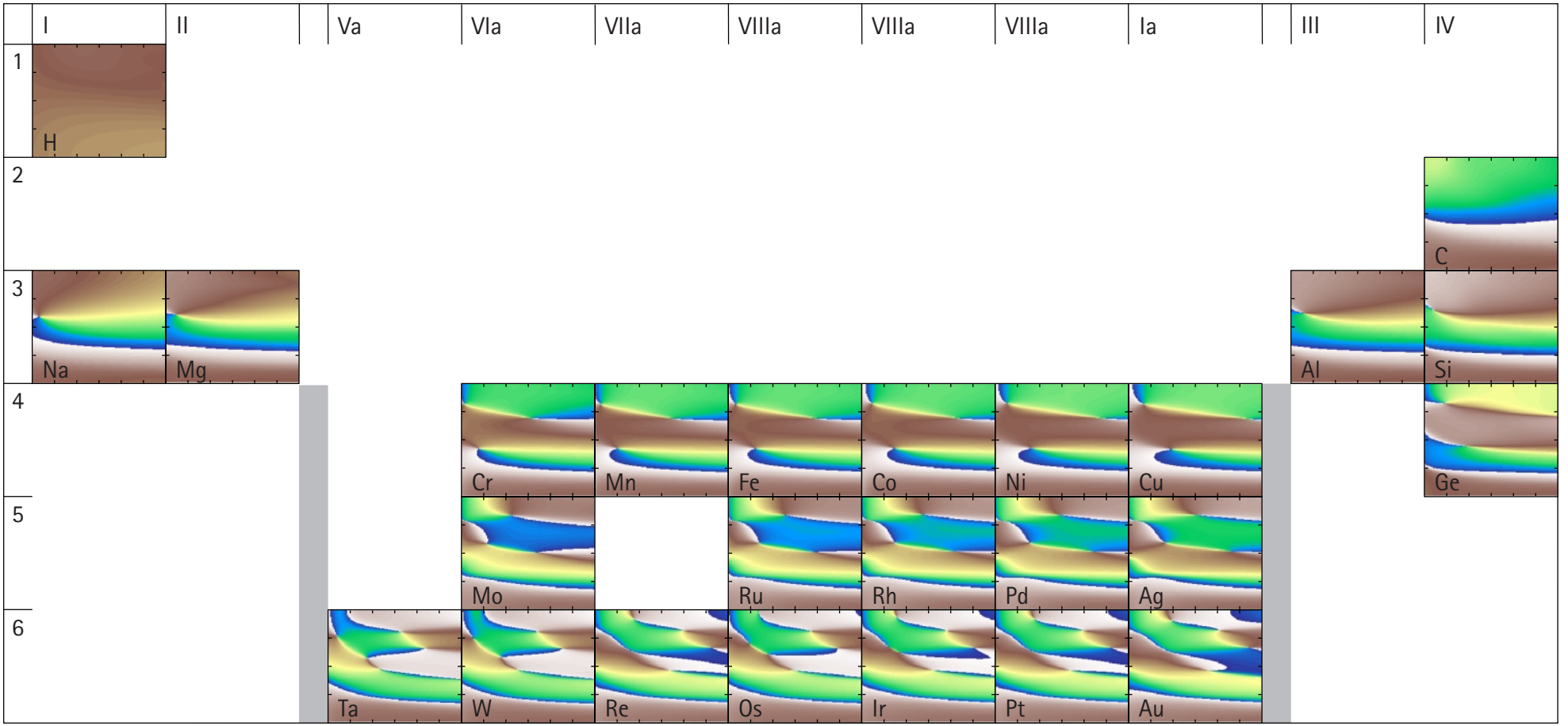
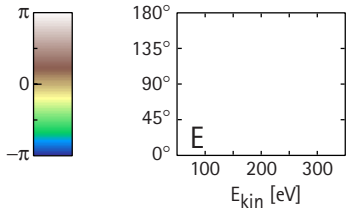


Fig. 6.10: Konturdarstellung des Streuarguments. Die Berechnung erfolgte nach {6.2} mit den Phaseshifts von Moruzzi .



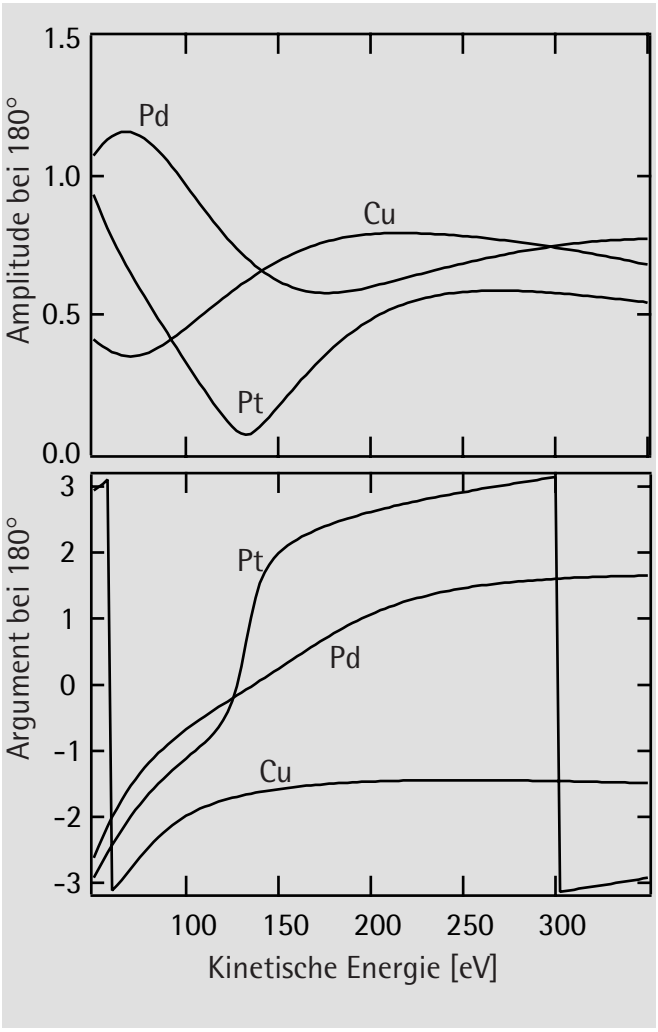


Fig. 6.11: Amplitude und Argument des Streufaktors der Elemente Cu, Pd und Pt (exemplarisch für die Elemente der Periode 4, 5 bzw. 6) bei totaler Rückstreuung, d.h. bei einem Streuwinkel von 180°, aufgetragen über die Energie. Bei Platin ist das Verschwinden der Amplitude bei gleichzeitig schnellem Anstieg des Arguments bei einer Energie von 125 eV auffallend.

Die großen Sprünge um 2π im Argument sind physikalisch unbedeutend, da die komplexe Phase allgemein eine 2π Periodizität aufweist.

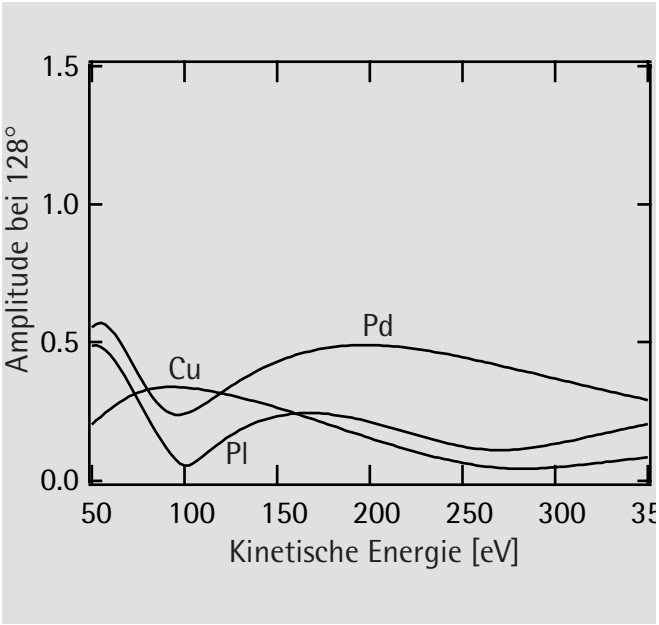


Fig. 6.12: Amplitude des Streufaktors bei einem Rückstreuwinkel von 128°.

sich in der komplexen Phase wieder. Bei den Elementen der Periode 6 ist ein schmaler Bereich bei einer Energie von etwa 125 eV zu erkennen, bei der die Phase sich sprunghaft verändert, siehe Fig. 6.10. Dabei sollte bemerkt werden, dass die ganz großen Sprünge um 2π im Argument physikalisch unbedeutend sind, da die komplexe Phase allgemein eine 2π Periodizität aufweist. Die hier aufgezeigten funktionalen Eigenschaften des Streufaktors können eine Erklärung für die schwachen Modulationen von Platin (siehe Einleitung) sein.

Die Berechnungen zu Modell C, das einem vierfachen Lochplatz entspricht, zeigen in Fig. 6.7, dass die Spektren der Periode 5 die höchsten Amplituden besitzen. Auch dieses Phänomen läßt sich mit Hilfe der berechneten Streuamplituden erklären. Bei einer geometrischen Anordnung nach Modell C liegt bei den vier Einfachstreuprozessen, die die Spektren dominieren, ein Streuwinkel von etwa 128° vor. Die Elemente der Periode 5 haben bei diesem Winkel in einem großen kinetischen Bereich eine höhere Streuamplitude, als vergleichbare Elemente aus Periode 4 oder 6, siehe Fig. 6.12.

Unsere Überlegungen deuten darauf hin, dass man die elementspezifischen Verläufe der berechneten Modulationsfunktionen alleine mit Hilfe des Streufaktors erklären kann. Über den Streufaktor selbst sind dann die physikalischen Ursachen im Potential und der Elektronenkonfiguration des jeweiligen Elements zu finden.

6.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die elementspezifische Abhängigkeit der Photoelektronenbeugung der Theorie nach systematisch dargestellt. Dabei wurde festgestellt, dass einzelne Substrate, unabhängig von Vielfachstreuprozessen innerhalb der Oberfläche, kleine Amplituden in der Modulationsfunktion aufweisen und deshalb wahrscheinlich schwieriger auszuwerten sind. Die Eigenschaften der Amplituden sind allein auf den Streufaktor des jeweiligen Elements zurückzuführen. In Fig. 6.8 läßt sich die Abhängigkeit der mittleren Amplitude der Modulationsfunktion von der Ordnungszahl ablesen. Zu den Elementen mit den kleineren Amplituden zählen Ta, W, Re, Os, Ir, Pt und Au aus der Periode 6, sowie Na und Mg aus Periode 3.

Die sehr schwachen Modulationenen im Experiment mit der Platinoberfläche können allerdings nur tendenziell durch die hier durchgeführten theoretischen Berechnungen gedeutet werden. Nach der Theorie ist die mittlere Amplitude der Modulationsfunktion von Platin (Fig. 6.8) im Vergleich zu Kupfer um etwa die Hälfte kleiner. Im Experiment dagegen meint man, soweit es die einfache Betrachtung der Rohspektren in Fig. 6.1 erlaubt, etwa fünffach

kleinere beugungsrelevante Amplituden vorzufinden. Eine Ursache der sehr starke Schwächung der Modulationen ist schwierig zu finden. Erst eine Wiederholung des Experiments mit einer besseren Energieauflösung würde wahrscheinlich die Erstellung einer experimentellen Modulationsfunktion ermöglichen und eine exaktere Interpretation der Simulationen zulassen.

Bei der Übertragung der hier durchgeführten Modellrechnungen auf reale Experimente sollten noch die Schwingungen der Atome berücksichtigt werden. Sie dämpfen die Amplitude der Modulationsfunktion exponentiell zur Energie und die zur Auswertung wichtigen Modulationen sind im niederenergetischen Bereich zwischen 50 und 200 eV zu finden. Genau in diesen Bereich fällt der Theorie nach bei Platin, und bei den übrigen Elementen der Periode 6, die minimale Amplitude. Ein schwierige Situation für die Auswertung.

Allgemeine Diskussion und Zusammenfassung

Die Methode der Photoektronenbeugung im „scanned enegy mode" ist ein inzwischen etabliertes Verfahren lokale Adsorptionsgeometrien kleiner Moleküle und Atome auf Oberflächen quantitativ zu bestimmen. Dazu werden Photoelektronen aus Adsorbatrumpfniveaus, die mit weicher Röntgenstrahlung angeregt werden, mit einem Analysator in einer festen Emissionsrichtung detektiert. Die Intensität im Detektor ist eine Überlagerung des direkt zum Detektor emittierten Anteils der Photoelektronenwelle mit Anteilen, die an den Atomen in der Nähe des Emitters gestreut wurden. Durch die Variation der Photonenenergie und damit der Photoelektronenwellenlänge können Intensitätsmodulationen am Analysator erzeugt werden. Diese Modulationen erhalten dann die Informationen über die Strukturparameter der lokalen Adsorptionsgeometrie des Emitters.

Erst die Entwicklung eines integrierten Verfahrens zur Auswertung solcher Beugungsspektren in mehreren festen Emissionsrichungen verhalf der Methode zum heutigen Erfolg. Dazu zählt die in unserer Gruppe entwickelte Projektionsmethode, eine direkte Methode zur Bestimmung der nächsten Nachbaratome bezüglich des Emitters. Das dadurch erhaltene Modell der Adsorptionsgeometrie dient für die weitere Strukturoptimierung als Startmodell. Bei dieser weiteren Optimierung werden die experimentellen Spektren mit simulierten Spektren für eine Reihe von Modellstrukturen verglichen und das Modell so lange variiert, bis Experiment und Simulation optimal übereinstimmen. Die theoretischen Spektren werden mit einem Formalismus berechnet, der die Vielfachstreuprozesse nach Streuwegen entwickelt. Natürlich leistete auch der Bau moderner Synchrotronspeicherringe zur Erzeugung des weichen Röntgenlichts seinen Beitrag zum Erfolg der Methode. Ohne die hohe Intensität am Strahlrohr HE-TGM1 (Bezeichnung des Monochromators) bei BESSY I wäre die Erfassung der bis heute etwa 50 ausgewerteten Beugungsdaten verschiedener Adsorbatgeometrien nicht möglich gewesen.

Mit der Einstellung des Betriebs von BESSY I im November 1999 wird auch ein Teil des Erfolgs der Methode der Photoektronenbeugung zur Geschichte. Jedoch verspricht die Nutzung der Möglichkeiten von BESSY II, ein Speicherring der dritten Generation, einen erweiterten Einsatz der Photoelektronenbeugung, der zu neuen Erfolgen führen wird. Dies zeigt auch Kapitel 3 dieser Doktorarbeit, in dem die Bestimmung der lokale Adsorptionsstruktur des Bors in der Si(111)($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R30°-Bor Phase aus Beugungsdaten vorgestellt wird. Die Besonderheit dieser Daten lag darin, dass sie an der Advanced Light Source, Berkeley, USA, ebenfalls ein Speicherring der dritten Generation, aufgenommen wurden. Durch die hohe Energieauflösung bei einer hohen Intensität dieser Photonenquelle war es möglich einen speziellen Vorzug der PhD aus-

zunutzen. Im Gegensatz zu LEED (Low Energy Elektron Diffraktion) und Röntgenbeugung ist die Methode der Photoelektronenbeugung nicht abhängig vom schwachen Streuvermögen des Bors, da das Bor direkt als Emitter der Photoelektronenwelle fungiert. Das Bor nimmt in der Si(111)($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R30°-Bor Phase den substitionellen S_5-Platz ein. Dies ist ein Platz in der zweiten Substratschicht, in dem sich bei einer ideal abgeschnittenen Si(111)-Oberflöche ein Silzium-atom befinden würde. Mit PhD konnten folgende wichtige Abstände ermittelt werden: der Abstand zum direkt unterhalb des Bors liegenden Siliziumatom beträgt 1.98(±0.04) Å und zum darüberliegenden Siliziumatom 2.14(±0.13) Å. Ein Ergebnis, das wegen oben genannter Gründe im Widerspruch zu den Ergebnissen aus Analysen mittels LEED und Röntgenbeugung steht, allerdings von theoretischen Arbeiten bestätigt wird. Diese Phase auf Si(111) zeigt sehr deutlich den Vorteil der Methode der Photoelektronenbeugung, die gerade auf Positionen leichter Elemente wie Bor, Sauerstoff und Kohlenstoff, die bei Oberflächenreaktionen immer eine wichtige Rolle spielen, empfindlich ist. Durch die höhere spektrale Auflösung an z. B. BESSY II sollte es auch immer mehr möglich werden komplexere und größere Moleküle zu untersuchen, da sich selbst Photoeleketronen gleicher Elemente durch einen „chemical shift" in ihrer Bindungsenergie unterscheiden und deshalb in Beugungsdaten getrennt aufgenommnen und analysiert werden können.

Eine weitere Herausforderung für die Auswertung eröffnet die verbesserte Winkelauflösung der Strahlung aus Speicherringen der dritten Generation. Durch die hohe Intensität des Lichts ist es möglich mit Strahldurchmessern im Mikrometerbereich zu arbeiten. Dadurch werden Beugungsdaten möglich, die im sogenannten „scanned angle mode" aufgenommen werden und eine Winkelauflösung von etwa ±2° besitzen. Diese Art der Aufnahme von Beugungsdaten hat den experimentellen Vorteil, dass die Energie des Photonenstrahls nicht so oft variiert werden muß. Von der Si(111)($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R30°-Bor Phase liegen solche „scanned angle mode"-Daten vor. Sie konnten erfolgreich mit unserem Programm simuliert werden. Der Zuverlässigkeitsfaktor, in einer erweiterten Definition auch ein objektives Maß für die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie von „scanned angle mode"-Daten, zeigt ein parabolisches Verhalten im Parameterraum bei Veränderung von Strukturparametern in den Simulationsmodelle. Dieses Verhalten läßt darauf schließen, dass auch Daten, die im „scanned angle mode" aufgenommen wurden, zur Strukturoptimierung herangezogen werden können.

Auch ohne die Nutzung einer hoher Energieauflösung liefert die Methode der Photoelektronenbeugung immer wieder einzigartige Ergebnisse in der quantitativen Strukturanalyse von Adsorbatsystemen. So auch im Fall von Ethylen auf Si(100), dessen Auswertung in dieser Doktoarbeit, Kapitel 5, beschrieben wird. Dabei handelt es sich um eine erste quantitative

Analyse dieser Struktur. Das Ergebnis konnte eine lang geführte Kontroverse in der Literatur klären. Es herrschte Unklarheit darüber, ob die Dimere der sauberen Si(100)-Oberfläche bei der Adsorption von Ethylen aufgebrochen werden, oder intakt bleiben. Das Resultat ist eindeutig: der Kohlenstoffbindungsabstand innerhalb des Ethylens vergrößert sich von dem des freien Moleküls von 1.54 Å auf 1.62(±0.08) Å im adsorbierten Zustand. Das Ethylen nimmt einen symmetrischen Platz direkt oberhalb der Dimeratome mit einem Si-C-Abstand von 1.901(±0.012) Å ein und einem Si-Si-Abstand im Dimer von 2.36(±0.21) Å; dies entspricht dem Si-Si-Abstand der sauberen Si(100)-Oberfläche. Die Dimere bleiben demnach bei der Adsorption von Ethylen intakt. Die Auswertung dieser Struktur erfolgte unter einem Novum: Wasserstoffatome, die überlicherweise wegen ihres geringen Streuvermögens vernachlässigt werden können, wurden mit in die Analyse einbezogen. Das überraschende Ergebnis ist, dass, obwohl keine sehr exakte Positionierung der Wasserstoff angegeben werden kann, ihre Anwesenheit nachgewiesen wird.

Mit Ammoniak auf Cu(111) wurde ein weiteres Adsorbatsystem im Rahmen dieser Doktorarbeit analysiert. Das Ergebnis bestätigt theoretische Berechnungen, bei denen das Molekül einen „atop"-Platz einnimmt. Die Bindungslänge zwischen dem Stickstoff und dem Kupferatom beträgt 2.09(±0.03) Å. Eine statische Verschiebung aus dem idealen "atop"-Platz konnte nicht von einer großen parallelen Amplitude einer anistropen Schwingung des Moleküls unterschieden werden. Ein Vergleich der hier ermittelten Bindungslänge mit denen, die das Adsorbat auf der Cu(110), 2.04(±0.03) Å, der Ni(111), 1.97(±0.03) Å und der Ni(100), 2.01 Å einnimmt, zeigt signifikante Unterschiede zwischen Kupfer und Nickel als Substrat, obwohl beide einen nahezu identischen Radius besitzen. Wahrscheinlich kann diese Differenz auf eine unterschiedliche Bindungsstärke zurückgeführt werden.

Obwohl die Methode der Photoelektronenbeugung bereits weit entwickelt wurde, sind immer noch einige Fragen offen. Darunter fallen z. B. die Experimente auf einer Platinoberfläche, die beinahe keine beugungsrelevante Modulationen aufwiesen und nicht ausgewertet werden konnten. Mit dieser elementspezifischen Abhängigkeit beschäftigt sich Kapitel 6 dieser Arbeit. Dabei wurde fesgestellt, dass einzelne Substrate, unabhängig von Vielfachstreuprozesse innerhalb der Oberfläche, kleine Amplituden in der Modulationsfunktion aufweisen und deshalb tatsächlich schwieriger auszuwerten sind. Die elementspezifischen Eigenschaften der Amplituden sind nach den hier durchgeführten Berechnungen allein auf den Streufaktor des jeweiligen Elements zurückzuführen. Zu den Elementen mit den kleineren Amplituden zählen Ta, W, Re, Os, Ir, Pt und Au aus der Periode 6 sowie Na und Mg aus Periode 3. Erst die Verwendung

einer Lichtquelle mit höherer Energieauflösung wird Gewissheit geben, ob die Methode der Photoelektronenbeugung auch auf Oberflächen jener Elemente anwendbar ist.

Wie es scheint, ergibt sich für die Methode der Photoelektronenbeugung mit der Fertigstellung von Synchrotronstahlungsquellen der dritten Generation (BESSY II) ein äußerst weites Feld neuer, interessanter Untersuchungen. Darunter fallen die Adsorbatstrukturen komplexer Moleküle, die Einbeziehung der „scanned angle mode"-Daten in das integrierte Verfahren, womit in Kapitel 3.6 bereits begonnen wurde, und die Anwendung der Methode auf die, in Kapitel 6 systematisch erarbeiteten, „kritischen" Substratoberflächen.

Literaturverzeichnis

[Aki] K. Akimoto, I. Hirsawa, T. Tatsumi, H. Hirayama, J. Mizuki, J. Matsui, Appl. Phys. Lett 56, 1225 (1990)

[Bab] V. V. Babikov, Sov. Phys. Uspekhi 92, 271 (1967)

[Bag] P. S. Bagus, K. Hermann, C. W Bauschlicher Jr., J. Chem. Phys 81, 1966 (1984)

[Bar] J. J. Barton, D. A. Shirley, Phys. Rev. A 32, 1019 (1986); Phys. Rev. B 32, 1906 (1985)

[Bed] P. Bedrossian, D. M. Chen, K. Mortensen, J. A. Golovschenko, Nature 342, 258 (1989)

[Bie] W. Biemolt, G. J. C. S. van de Kerkhof, P. R. Davies, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, Chem. Phys. Let. 188, 477 (1992)

[Bir] U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, N. Rösch, A. Fink, S. Gokhale, D. Menzel, P. Trischberger, W. Widdra, J. Chem. Phys. 108, 9868 (1998)

[Boo] N. A. Booth, R. Davis, R. Toomes, D. P. Woodruff, C. Hirschmugl, K.-M. Schindler, O. Schaff, V. Fernandez, A. Theobald, Ph. Hofmann, R. Lindsay, T. Gießel, P. Baumgärtel, A. M. Bradshaw, Surf. Sci. 387, 152 (1997)

[Bra] A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, in Applications of synchrotron Radiation: High Resolution Studies of Molecules and Molecular Adsorbates on Surfaces, Hrsg.: W. Eberhardt, Springer, 127 (1995)

[Bri] G. A. D. Briggs, A. J. Fisher, Surf. Sci. Rep. 33, 1 (1999)

[Cao] R. Cao, X. Yang, P. Pianetta, J. Vac. Sci. Technol. A 11, 1817 (1993)

[Car] M. J. Cardillo, G. E. Becker, Phys. Rev. B 21, 1497 (1980)

[Cha] D. J. Chadi, J. Phys. Rev. Lett. 43, 43 (1979)

[Che] P. J. Chen, M. L. Colaianni, J. T. Yates, J. Appl. Phys 70, 2954 (1991)

[Cle] E. Clementi, IBM-Journ. Res. Devel. 9, Suppl., 2 (1965)

[Cra] B. I. Craig, P. V. Smith, Surf. Sci. 276, 174 (1992); Surf. Sci. 285, 295 (1993); B. I. Craig, Surf. Sci. 329, 293 (1995)

[Dab] J. Dabrowski, M. Scheffler, Appl. Surf. Sci. 56-58, 15 (1992)

[Dav] R. Davis, X. M. Hu, D. P. Woodruff, K. -U. Weiss, R. Dippel, K. -M. Schindler, Ph. Hofmann, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, Surf. Sci. 307-309, 632 (1994)

[Dav1] Lawrence E. Davis et. al., Handbook of Auger Elektron Spectroscopy, Physical Elctronics Industries, Inc., Minnesota, Second Edition (1976)

[Des] M. C. Desjonquères, S. Spanjaard, Springer, Second Edition (1995)

[Die] E. Dietz, W. Braun, A. M. Bradshaw, R. Johnson, Nucl. Inst. Meth. A 239, 359 (1985)

[Dip] R. Dippel, Doktorarbeit TU-Berlin (1993)

[Dip2] R. Dippel, K. -U. Weiss, K.-M. Schindler, O. Gardner, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, M. C. Asensio, X. M. Hu, D. P. Woodruff, A. R. Gonzáles-Elipe, Chem. Phys. Let. 199, 635 (1992)

[Don] J. D. H. Donnay, H. M. Ondik, Crystal Data, Determinative Tables, Vol. II, Inorganic compounds, 3rd edn, US Derpartment of Commerce, Washington, DC (1973)
[Ela] E. Landemark, C. J. Karlsson, Y. - C. Chao, R. I. G. Uhrberg, Surf. Sci. 287/288, 529 (1993)
[Ert] G. Ertl, J. Küppers, Low Energy Elektrons and Surface Chemistry, VCH, 2. Auflage (1985)
[Fei] P. J. Feibelman, D. E. Eastman, Phys. Rev. B. 10, 4932 (1974)
[Fen] Ke-an Feng, Z. H. Lui, Zhangda Lin, Surf. Sci. 329, 77 (1995)
[Fer] V. Fernandez, T. Gießel, O. Schaff, K.-M. Schindler, A. Theobald, C. J. Hirschmugl, S. Bao, A. M. Bradshaw, Z. Chemie 198, 73-85 (1997)
[Fis] A. J. Fisher, P. E. Blöchl, G. A. D. Briggs, Surface Science 374, 298 (1997)
[Fis2] Galen B. Fisher, Chem. Phys. Let. 79, 452 (1981)
[Fra] N. Franco, J. Avila, M. E. Davila, M. C. Asensio, D. P. Woodruff, O. Schaff, V. Fernandez, K.-M. Schindler, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, Phys. Rev. Lett. 79, 673-676 (1997).
[Fri1] V. Fritzsche , P. Rennert, phys. Stat. Sol. (b) 135, 49 (1986)
[Fri2] V. Fritzsche, J. Phys.: Condens. Matter 2, 9735 (1990)
[Fri3] V. Fritzsche, K.-M. Schindler, P. Gardner, A. M. Bradshaw, M. C. Asensio, D. P. Woodruff, Surf. Sci. 269/270, 35 (1992)
[Fri4] V. Fritzsche, Surf. Sci. 265, 187 (1992)
[Fri5] V. Fritzsche, phys. Stat. Sol. (b) 147, 485 (1988)
[Fri6] V. Fritzsche, Surf. Sci. 213, 648 (1988)
[Fri7] V. Fritzsche, J. Elec. Spect. Rel. Phen 58, 299 (1992)
[Fri8] V. Fritzsche, P. Rennert, phys. Stat. Sol. (b) 142, 15 (1987)
[Fri9] V. Fritzsche, D. P. Woodruff, Phys. Rev. B 46, 16128 (1992)
[Fri10] V. Fritzsche, Pendry J. B. , Phys. Rev. B 48, 9054 (1993)
[Fuj] Takashi Fujkawa, J. Elec. Spect. Rel. Phen 22, 353 (1981)
[Gar] M. Garcia-Hernández, N. López, I. de P. R. Moreira, J. C. Paniagua, F. Illas, Surf. Sci. 430, 18 (1999)
[Gas] S. Gasiorowicz, Quantenphysik, Oldenburg, 5. Auflage (1989)
[Gie] T. Gießel, Doktorarbeit, TU-Berlin (1998)
[Gol] S. M. Goldberg, C. S. Fadley, S. Kono, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 21, 285 (1980)
[Guo] H. Guo, T. Seideman, J . Chem. Phys 103, 9062 (1995)
[Gun] R. Gunella, E. L. Bullock, L. Patthey, C. R. Natoli, T. Abukawa, S. Kono, L. S. O. Johansson Phys. Rev. B 57, 14739 (1998)
[Has] E. Hasselbrink, M. Wolf, S. Holloway, P. Saalfrank, Surf. Sci. 363, 179 (1996)
[Hea1] R. L. Headrick, I. K. Robinson, E Vlieg, L. C. Feldman, Phys. Rev. Let. 63, 1253 (1989)
[Her] F. Herman, S. Skillman, Atomic Structure Calculations, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York (1963)

[Her1] T. Hertel, M. Wolf, G. Ertl, Che. Phy. Lett. 257, 155 (1996)

[Her2] T. Hertel, M. Wolf, G. Ertl, J. Chem. Phys. 102, 3414 (1995)

[Hir] C. Hirschmugl, K. -M. Schindler, O. Schaff, V. Fernandez, A. Theobald, Ph. Hofmann, A. M. Bradshaw, N. A. Booth, R. Davis, D. P. Woodruff, V. Fritzsche, Surf. Sci. 352, 232 (1996)

[Hod] L. Hodges, R. E. Watson, H. Ehrenreich, Phys. Rev. B 5, 3953 (1972)

[Hof1] Ph. Hofmann, Doktorarbeit, TU-Berlin (1994)

[Hof2] Ph. Hofmann, K.-M. Schindler, S. Bao, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, Nature 368, 131 (1994)

[Hof3] Ph. Hofmann, K.-M. Schindler, Phys. Rev. B 47, 13941 (1993)

[Hof4] Ph. Hofmann, K.-M. Schindler, V. Fritzsche, S. Bao, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, J. Vac. Sci. Technol. A 12, 2045 (1993)

[Hof5] Ph. Hofmann, K. -M. Schindler, S. Bao, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, Surf. Sci. 337, 169 (1995)

[Hol] B. W. Holland, J. Phys. C: Solid State Phys. 8, 2679 (1975)

[Hua] H. Huang, S. Y. Tong, J. Quinn F. Jona, Physical Review B 41, 3276 (1990)

[Hua2] C. Huang, W. Widdra, W. H. Weinberg, Surf. Sci. 315, L953 (1994)

[Jca] Joseph Carpinelli, B. S. Swartzentruber, Surf. Sci. 411, L828 (1998)

[Kev] S. D. Kevan, D. H. Rosenblatt, J. G. Tobin, M. G. Mason, D. A. Shirly, C. H. Li, S. Y. Tong, Phys. Rev. Lett. 46, 1629 (1981)

[Koe] A. Koebbel, Doktorarbeit, Trinity College, Dublin, Ireland (1999)

[Kon] S. Kono, S. M. Goldberg, N. F. T. Hall, C. S. Fadley, Phys. Rev. Lett. 41, 117 (1978)

[Lan] J. J. Lander, J. Morrison, J. Chem. Phys. 87, 729 (1962)

[Lee1] P. A. Lee, Pendry J. B. , Phys. Rev. B 11, 2795 (1975)

[Lee2] P. A. Lee, Phys. Rev. B 13, 5261 (1976)

[Lib] D. Liberman, J. T. Waber, D. T. Cromer, Phys. Rev. 137, A 27 (1965)

[Lie1] A. Liebsch, Phys. Rev. Lett. 32, 1203 (1974)

[Lie2] A. Liebsch, Phys. Rev. B 13, 544 (1976)

[Llo] P. Lloyd, P. V. Smith, Adv. Phys. Soc. 21, 310 (1976)

[Lou] T. Loucks, Augmented Plane Wave Method, Benjamin, New York, (1967)

[Lui] Hongbing Lui, Robert J. Hamers, J. Am. Chem. Soc. 119, 7593 (1997)

[Lyo1] I.-W. Lyo, Efthimios Kaxiras, Ph. Avouris, Phys. Rev. Let. 63, 1261 (1989)

[Lyo2] In-Whan Lyo, Phaedon Avouris, Science 245, 1369 (1989)

[Mag] G. Magaritondo, Oxford University Press, New York (1988)

[Mah] G. D. Mahan, Phys. Rev. B 2, 4334 (1970)

[Mar] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, I. P. Ipatova, Acad. Press, New York (1971)

[Mat] F. Matsui, H. W. Yeom, A. Imanishi, K. Isawa, I Matsuda, T. Ohta, Surf. Sci. 401, L413 (1998)
[Mat1] L. F. Mattheiss, Phys. Rev., 133, A 1399 (1964); Phys. Rev. 134, A970 (1964)
[McL] A. B. McLean, L. J. Terminello, F. J. Himpsel, Phys. Rev. B 41, 7694 (1990)
[Moc] D. Mocuta, J. Ahner, J. T. Yates, Jr., Surf. Sci. 383, 299 (1997)
[Mor] Moruzzi, Calculated Electronic Property, (1978)
[Nor] John E. Northrup, Phys. Rev. B 47, 10032 (1993)
[Ogl] D. F. Ogletree, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, Surf. Sci. 173, 351 (1986)
[Ove] H. Over, J. Wasserfall, W. Ranke, C. Ambiatello, R. Sawitzki, D. Wolf, W. Moritz, Phys. Rev. B 55, 4731 (1997)
[Pan] Wei Pan, Tianhai Zhu, Weitao Yang, J. Chem. Phys. 107, 3981 (1997)
[Pen1] J. B. Pendry, in Low Energy Electron Diffraction, Academic Press (1974)
[Pen2] J. B. Pendry, J. Phys.: Condens. Matter 13, 937 (1979)
[Pop] T. D. Poppendiek, T. C. Ngoc, M. B. Webb, Surf. Sci. 75, 287 (1978)
[Pre] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vettering, Cambridge Uni. Press (1989)
[Reh] J. J. Rehr, R. C Albers, Natoli C. R, Stern E. A., Phys. Rev. B 34, 4350 (1986)
[Ren1] P. Rennert, A. Chassé, Experimentelle Technik der Physik 35, 27 (1987)
[Ren2] P. Rennert, F. Seifert, phys. stat. sol. (b) 144, 617 (1987)
[Ris] H. Risken, Vorlesungsmanuskript Quantenmechanik, Universität Ulm, (1991)
[Row] J. E. Rowe, G. K. Wertheim, D. M. Riffe, J. Vac. Sci. Technol. A 9, 1020 (1991)
[Saa] P. Saalfrank, S. Holloway, G. R. Darling, J. Chem. Phys 103, 6720 (1995)
[Sag] M. Saguron , E. L. Bullock, C. S. Fadley, Surf. Sci. 182, 287 (1987)
[Sal] D. K. Saldin, J. C. H. Spencer, Ultramicroscopy 55, 397 (1994)
[Scha1] O. Schaff, A. M. Bradshaw, Phys. Bl. 52, 997 (1996)
[Scha2] O. Schaff, Doktorarbeit, TU-Berlin (1996)
[Schi1] K. -M. Schindler, Ph. Hofmann, V. Fritzsche, S. Bao, S.K. Kulkarni, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, Phys. Rev. Lett. 71, 2054 (1993)
[Schi2] K. -M. Schinder, V. Fritzsche, M. C. Asensio, P. Gardner, D. E. Ricken, A. W. Robinson, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, J. C. Conesa, A. R. Gonzàles Elipe, Phys. Rev. B 46, 4836 (1992)
[Schl] R. E. Schlier, H. E. Farnsworth, J. Chem. Phys. 30, 917 (1959)
[Sea] M. P. Seah, W. A. Dench, Surf. Interf. Anal. 1, 2 (1979)
[She] T.-C. Shen, C. Wang, J. W. Lyding, J. R. Tucker, Phys. Rev. B 50, 7453 (1994)
[Sla] J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 4: The self-consistent Field for Molecules and Solids, McGraw-Hill, New York (1974)
[Str] J. A. Strozier, Jr, D. W. Jepsen, F. Jona, Academic Press 1, (1975)
[Tab] T. Tabata, T. Aruga, Y. Murata, Surf. Sci. 179, L63 (1987)
[Tan] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Surf. Interf. Anal. 11, 577 (1988)

[Teo] Boon-Keng Teo, P. A. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 110, 2815 (1979)

[The] A. Theobald, Doktorarbeit, TU-Berlin (1997)

[Tor] Massimo Torri, Zbigniew W. Gortel, Robert Teshima, Phys. Rev. B 58, 13982 (1998)

[Vaa] M. Vaarkampe, I. Dring, R. J. Oldman, E. A. Stern, D. C. Koningsberger, Phys. Rev. B 50, 7872 (1994)

[VHo] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, C.-M. Chan, Low-Energy Electron Diffraction, Springer Series in Surface Sciences 6, Springer Verlag, Berlin (1986)

[Wan] Sanwu Wang, M. W. Radny, P. V. Smith, Sur. Sci. 394, 235 (1997)

[War1] T. Warwick, P. Heimann, D. Mossessian, W. McKinney, and H Padmore, Rev. Sci. Instrum. 66 (2), 2237 (1995)

[War2] T. Warwick, M. Howells, and M. Shlezinger, Rev. Sci. Instrum. 66 (2), 2270 (1995)

[Wat] R. E. Watson, Phys. Rev. 118, 1036 (1960); 119, 1934 (1960)

[Wei] K. Weiss, Doktorarbeit, TU-Berlin (1993)

[Wei1] H. H. Weitering, J. Chen, R. Perez-Sandoz, N. J. DiNardo, Sur. Sci. 307, 978 (1994)

[Wid1] W. Widdra, C. Huang, G. A. D. Briggs, W. H. Weinberg, J. of Elect. Spec. and rel. Phen. 64/65, 129 (1993)

[Wid2] Wolf Widdra, Chen Huang, W. H. Weinberg, Surf. Sci. 329, 295 (1995)

[Wid3] W. Widdra, C. Huang, S. I. Yi, W. H. Weinberg, J. Chem. Phys. 105, 5605 (1996)

[Wid4] W. Widdra, A. Fink, S. Gokhale, P. Trischberger, D. Menzel, U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, N. Rösch, Phys. Rev. Lett. 80, 4269 (1998)

[Wol] R. A. Wolkow, Phys. Rev. Lett. 68, 2636 (1992)

[Woo1] D. P. Woodruff, A. M. Bradshaw, Rep. Prog. Phys 57, 1029 (1994)

[Woo2] D. P. Woodruff, R. Davis, N. A. Booth, A. M. Bradshaw, C. J. Hirschmugl, K.-M. Schindler, O. Schaff, V. Fernandez, A. Theobald, Ph Hofmann, V. Fritzsche, Surf. Sci. 357-358, 19 (1996)

[Woo3] D. P. Woodruff, D. Norman, B. W. Holland, N. V. Smith, H. H. Farrell, M. M. Traum, Phys. Rev. Lett. 41, 1130 (1978)

[Yat] J. T. Yates Jr., J. Phys.: Condens. Matter 3, S143 (1991)

[Ynz] R. X. Ynzunza, F. J. Palomares, E. D. Tober, Z. Wang, J. Morais, R. Denecke, H. Daimon, Y. Chen, Z. Hussain, M. A. Van Hove, C. S. Fadley, Surf. Sci. 442, 27 (1999)

[Yos] J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi, M. Nishijima, J. Chem. Phys 87, 7332 (1987)

[Zhe] Y. Zheng, E. Moler, E. Hudson, Z. Hussain, D. A. Shirley, Phys. Rev. B 48, 4760 (1993)

[Zot1] A. V. Zotov, M. A. Kulakov, S. V. Ryzhkov, V. G. Lifshits, B. Bullemer, I. Eisele, Surf. Sci. 352-354, 358 (1996)

Abkürzungen

PhD	„Photoelectron Diffraction“ Photoektronenbeugung
ALS	„Advanced Light Source“ (Speicherring der dritten Generation in Berkeley, USA)
A-Modus	scanned angle mode
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH
BESSY I	Speicherring I der BESSY (Zweite Generation, Berlin-Wilmersdorf)
BESSY II	Speicherring II der BESSY (Dritte Generation, Berlin-Adlershof)
EDC	Energy Distribution Curve
E-Modus	scanned energy mode
ESDIAD	Electron Stimulated Desorption Ion Angular Distribution
fcc	„face-centred cubic“
hcp	„hexagonal close-packed“
LEED	„Low Energy Electron Diffraction“ Beugung mit langsamen Elektronen
SEELFS, (SEELS, EELS)	(Surface) Electron Energy Loss (Fine) Structure
SEXAFS	Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure
sr	Einheit des Raumwinkels, Steradiant, „steradian“
STM	„Scanning Tunneling Microscopy“ Raster-Tunnelmikroskopie
SXPS	Soft X-ray Photoemission Spectroscopy
XPS	X-ray Photoemission Spectroscopy

Veröffentlichungen

Einige der in dieser Arbeit vorgestellten Resultate wurden bzw. werden veröffentlicht:

zu Kapitel 3:
P. Baumgärtel, J. J. Paggel, M. Hasselblatt, K. Horn, V. Fernandez, O. Schaff, J. H. Weaver, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, E. Rotenberg, J. Denlinger, Structure determination of the ($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R30° boron phase on the Si(111) surface using photoelectron diffraction, Phys. Rev. B 59, 13014 (1999), http://ojps.aip.org/prbo/

zu Kapitel 4:
P. Baumgärtel, R. Lindsay, T. Gießel, O. Schaff, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, Structure determination of ammonia on Cu(111), J. Phys. Chem. B, 104, 3044 (2000), http://pubs.acs.org/journals/jpcbfk/index.html

zu Kapitel 5;
P. Baumgärtel, R. Lindsay, O. Schaff, T. Gießel, R. Terborg, J. T. Hoeft, M. Polcik, A. M. Bradshaw, M. Carbone, M. N. Piancastelli, R. Zanoni, R. L. Toomes, D. P. Woodruff, The dimers stay intact: a quantitative photoelectron study of the adsorption system Si {100} (2x1)-C_2H_4, New J. Physics 1, 21 (1999), http://www.njp.org/

R. Terborg, P. Baumgärtel, R. Lindsay, O. Schaff, T. Gießel, J. T. Hoeft, M. Polcik, A. M. Bradshaw, M. Carbone, M. N. Piancastelli, R. Zanoni, R. L. Toomes, D. P. Woodruff, The local adsorption geometry of ethylene and acethylene on Si(100)(2x1), Phys. Rev. B, eingereicht

Außerdem war ich an folgenden Veröffentlichungen beteiligt, Stand April 2000:

R. L. Toomes, R. Lindsay, P. Baumgärtel, R. Terborg, J.-T. Hoeft, A. Koebbel, O. Schaff, M. Polcik, J. Robinson, D. P. Woodruff, A. M. Bradshaw, R. M. Lambert, Structure determination of propyne and 3,3,3-trifluoropropyne on Cu(111). J. of Chem. Phys.. 112, 7591 (2000)

M. Polcik, R. Lindsay, P. Baumgartel, R. Terborg, O. Schaff, S. Kulkarni, A. M. Bradshaw, R. L. Toomes, D. P. Woodruff, Structure determination of molecular adsorbates on oxide surfaces using scanned-energy mode photoelectron diffraction, Faraday Disc.. 114, 141 (1999)

R. Lindsay, P. Baumgärtel, R. Terborg, O. Schaff, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, Molecules on oxide surfaces: a quantitative structural determination of NO adsorbed on NiO(100), Surf. Sci. 425, L401 (1999)

J. H. Kang, R. L. Toomes, J. Robinson, D. P. Woodruff, O. Schaff, R. Terborg, R. Lindsay, P. Baumgärtel, A. M. Bradshaw, The local adsorption geometry of benzene on Ni(110) at low coverage, Sur. Sci.448, 23 (2000)

T. Gießel, O. Schaff, R. Lindsay, P. Baumgärtel, M. Polcik, A. M. Bradshaw, A. Koebbel, T. McCabe, M. Bridge, D. R. Lloyd, D. P. Woodruff, Adsorption site and orientation of pyridine on Cu{110} determined by photoelectron diffraction, J. Chem. Phys. 110, 9666 (1999)

T. Gießel, R. Terborg, O. Schaff, R. Lindsay, P. Baumgärtel, J. T. Hoeft, K.-M. Schindler, S. Bao, A. Theobald, V. Fernandez, A. M. Bradshaw, D. Chysostomou, T. McCabe, D. R. Lloyd, R. Davis, N. A. Booth, D. P. Woodruff, Determination of the adsorption geometry of ethylene on Ni{110} using photoelectron diffraction, Surf. Sci 440, 125 (1999)

N. A. Booth, D. P. Woodruff, O. Schaff, T. Gießel, R. Lindsay, P. Baumgärtel, A. M. Bradshaw, Determination of the local structure of glycine adsorbed on Cu(110), Surf. Sci. 397, 258 (1998)

N. A. Booth, R. Davis, D. P. Woodruff, D. Chrysostomou, T. McCabe, D. R. Lloyd, O. Schaff, V. Fernandez, S. Bao, K.-M. Schindler, R. Lindsay, J.-T. Hoeft, R. Terborg, P. Baumgärtel, A. M. Bradshaw, CN Coordination in the Adsorption System Ni(110)c(2x2)-CN - an unexpected geometry, Surf. Sci. 416(3), 448 (1998)

N. A. Booth, R. Davis, R. Toomes, D. P. Woodruff, C. Hirschmugl, K.-M. Schindler O. Schaff V. Fernandez, A. Theobald, P. Hofmann, R. Lindsay, T. Gießel, P. Baumgärtel, A. M. Bradshaw. Structure Determination of ammonia on Cu(110) - a low-symmetry adsorption site, Surf. Sci. 387, 152 (1997)

Danksagung

Ich möchte mich ganz herzlich bedanken bei

Prof A. M. Bradshaw
für die gesamte Betreuung und die Überlassung der sehr interessanten Themen,

Prof. W. Richter
für die Begutachtung der Arbeit,

Prof. D. P. Woodruff
für die Betreuung vor allem im letzten Jahr,

Dr. M. Polcik und Dr. O. Schaff,
meinen „Mikrochefs", für ihre Hilfe bei meinen Fragen zur Theorie und bei der Durchführung der Experimente,

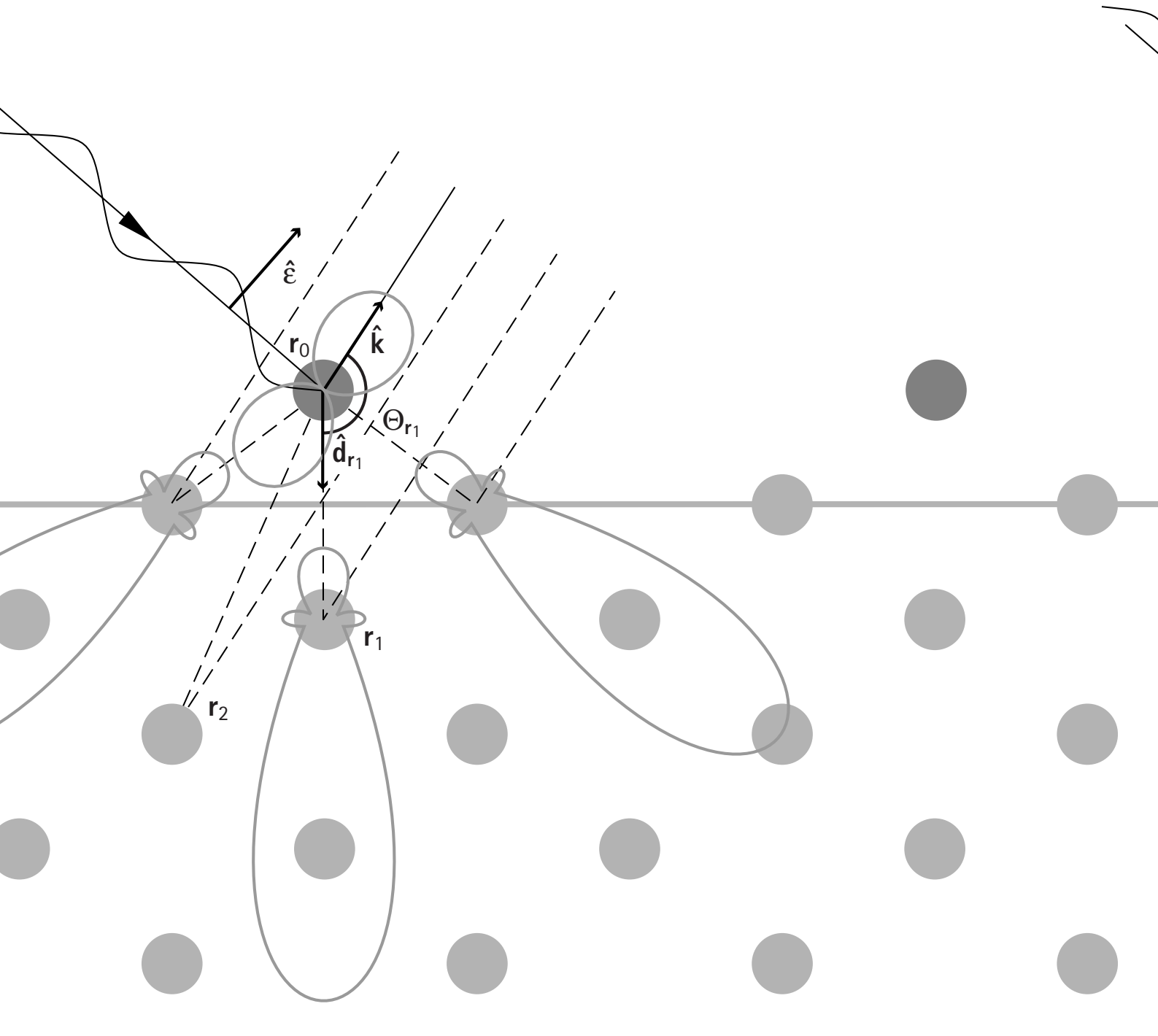
Prof. K. Horn,
der uns die Daten zur Si(111)(√3x√3)R30°-Bor Phase zur Auswertung überließ,

der gesamten Arbeitsgruppe,
für das immer sehr gute gemeinsame Arbeiten,

Prof. Helmut Baumgärtel,
für die Beratung,

meiner Mutter, Lücy Baumgärtel, und
meiner Tante, Franziska Wilden,
die mich immer unterstützten,

und außerdem ganz besonders bei
Mirjam Hansen und Magali Stoeckel,
für das Korrekturlesen in letzter Minute.


$\hat{\varepsilon}$
$\mathbf{r}_0$
$\hat{\mathbf{k}}$
$\Theta_{\mathbf{r}_1}$
$\hat{\mathbf{d}}_{\mathbf{r}_1}$
$\mathbf{r}_1$
$\mathbf{r}_2$