Photoelektronenbeugungsuntersuchungen an Adsorbatsystemen

von
Dipl.-Phys. Ralf Terborg
aus Detmold

Von der Fakultät II (Mathematik und Naturwissenschaften)
der Technischen Universität Berlin
zur Verleihung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaft
genehmigte Dissertation

Berlin 2001
D 83

Tag der mündlichen Prüfung: 28.05.2001

Vorsitzender: Prof. Dr. P. Zimmermann

1. Berichter: Prof. Dr. W. Richter

2. Berichter: Prof. A.M. Bradshaw, PhD (FHI)

Kurzfassung

Die Struktur von Atomen und Molekülen auf Oberflächen kann mit Photoelektronenbeugung im *scanned-energy mode* bestimmt werden. Dazu wird die Intensität der Photoemission aus einem Rumpfniveau des Adsorbats winkelaufgelöst in Abhängigkeit von der Energie gemessen. Thema dieser Arbeit ist die Bestimmung der lokalen Adsorptionsgeometrie von verschiedenen Adsorbaten auf Nickel-, Kupfer- und Siliziumoberflächen mit Hilfe dieser Methode.

Auf Ni{100} adsorbiert C bei niedriger Bedeckung ($\Theta = 0.15$) im Vierfachlochplatz ohne eine Umordnung der Substratatome hervorzurufen. Durch die C-Adsorption bei Sättigungsbedeckung ($\Theta = 0.5$) wird die (2×2)p4g-Rekonstruktion verursacht. Dabei adsorbieren die C-Atome in einer c(2×2)-Überstruktur in den Vierfachlochplätzen, und die nächsten Ni-Atome in der Oberflächenlage führen eine Drehung um die C-Atome aus. Da sich beim Übergang von der niedrigen zur hohen Bedeckung nur der Abstand der Ni-Ni-Nachbarn in der Oberflächenlage deutlich ändert, wird eine C-induzierte Ni-Ni-Abstoßung als Ursache für die Rekonstruktion angesehen.

Ethen nimmt auf Ni{110} bei niedriger Bedeckung ($\Theta = 0.2$) niedrigsymmetrische Adsorptionsplätze nahe der sogenannten *half-bridge*-Position auf den $\langle 110 \rangle$-„Rücken“ ein, jedoch gibt es eine signifikante Verschiebung der Molekülzentren zur *atop*-Position. Die C-C-Achse ist näherungsweise parallel zur $\langle 110 \rangle$-Achse ausgerichtet und etwa 10° zur Oberfläche geneigt.

Für die Adsorption von CO auf Cu{210} bei Sättigungsbedeckung wurde ein *atop*-Platz und eine 1×1-Struktur gefunden. Das C-Atom adsorbiert auf dem Cu-Atom mit einer Bindungslänge von 1.87 ± 0.02 Å und einem polaren Bindungswinkel zur Oberflächennormalen von $6 \pm 5°$. Der C-O-Abstand hat einen Wert von 1.16 ± 0.03 Å, der polare C-O-Winkel beträgt $18 \pm 6°$.

Die Bestimmung der lokalen Adsorptionsgeometrie von 2-Methyl-Pyridin auf Cu{110} bei einer Bedeckung von $\Theta = 0.4$ ergab, daß das Molekül mit dem N-Atom bindet, welches nahe der *atop*-Position lokalisiert ist. Die N-Cu-Bindungslänge beträgt 2.04 ± 0.02 Å bei einem Neigungswinkel von $12 \pm 4°$ gegenüber der Oberflächennormalen. Die Molekülebene ist um $4 \pm 17°$ zur Oberflächennormalen geneigt und schließt mit der $\langle 110 \rangle$-Richtung einen Winkel von etwa 32° ein. Das Molekül ist innerhalb der Ringebene um etwa 16° gedreht, so daß die Methylgruppe einen größeren Abstand zur Oberfläche hat.

Ethin adsorbiert auf Si{100} mit der C-C-Achse parallel zu den Si-Si-Dimeren. Dabei befinden sich die C-Atome nahe der *atop*-Position. Der C-C-Abstand beträgt 1.36 ± 0.19 Å und die Distanz der C-Atome zu den nächsten Si-Dimeratomen 1.83 ± 0.04 Å. Der C-C-Si-Winkel beträgt $107 \pm 9°$. Daraus folgt ein Si-Si-Dimerabstand von 2.44 ± 0.58 Å, der belegt, daß durch die Adsorption die Si-Si-Dimere nicht aufgebrochen werden.

Abstract

The structure of atoms and molecules on surfaces can be determined by scanned-energy mode photoelectron diffraction. This is performed by measuring the angle resolved photoemission intensity of an adsorbate core level as a function of energy. This method has been applied to determine the local adsorption geometry of different adsorbates on nickel, copper and silicon surfaces.

At low coverage ($\Theta = 0.15$) C adsorbs on Ni{100} in the fourfold hollow site without causing a local reconstruction. At saturation coverage ($\Theta = 0.5$) the (2×2)p4g reconstruction is induced. This is a $c(2 \times 2)$ superstructure of the C atoms in fourfold hollow sites in which the nearest-neighbour Ni atoms in the surface layer perform a clockwise or counter clockwise rotation, which does not change the C-Ni bond length significantly. There is, however, a significant increase in the Ni-Ni nearest-neighbour distance in the top layer. This implies that an adsorbate-induced Ni-Ni repulsion is the driving force for the (2×2)p4g reconstruction.

On Ni{110}, at low coverage ($\Theta = 0.2$), ethene occupies a low-symmetry adsorption site near the half-bridge position but significantly shifted towards the atop position. The C-C axis is aligned along the $\langle 110 \rangle$ ridges and is a significantly tilt with respect to the surface plane by about 10°. Neither island growth nor the adsorption of isolated molecules could be excluded by this study.

For a saturation coverage of CO on Cu{210} an atop site and a (1×1) structure was found. The C atoms bond to the Cu atoms with a bond length of 1.87 ± 0.02 Å and a polar angle, with respect to the surface normal, of $6 \pm 5°$. The C-O bondlength is 1.16 ± 0.03 Å and the molecular axis is tilted by $18 \pm 6°$.

2-methyl-pyridine adsorbs on Cu{110} at a coverage of $\Theta = 0.4$ with the N atom in a near-atop position. The N-Cu bond length is 2.04 ± 0.02 Å with a tilt angle to the surface normal of $12 \pm 4°$. The molecular plane is tilted by $4 \pm 17°$ from the surface normal and is at an angle of about 32° to the $\langle 110 \rangle$ azimuth. The molecule is rotated in the molecular plane by about 16° such that the methyl group is moved away from the surface.

Ethyne was found to adsorb on Si{100} with the C-C axis parallel to the Si-Si dimers and the C atoms near the atop position on the Si atoms. The C-C bond length is 1.36 ± 0.19 Å and the distance of the C to the Si atoms is 1.83 ± 0.04 Å. The value of the C-C-Si angle is 107 ± 9 ° leading to a distance of 2.44 ± 0.58 Å between the Si dimer atoms. This shows clearly that the Si-Si dimer stays intact upon adsorption.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Strukturanalyse durch Photoelektronenbeugung **7**

2.1 Prinzipielle Beschreibung der Photoelektronenbeugung 7

2.2 Das Experiment 10

2.2.1 Experimenteller Aufbau 10

2.2.2 Erfassung der Modulationsfunktionen 14

2.3 Strukturbestimmung 15

2.3.1 Strukturoptimierung 15

2.3.2 Die Projektionsmethode 19

2.3.3 Abschätzung der Fehlergrenzen und Korrelationen 20

2.3.4 Bestimmung der Schwingungsamplituden 28

3 Kohlenstoff auf Ni{100} **31**

3.1 Einleitung 31

3.2 Experimentelles 33

3.3 Ergebnisse 35

3.3.1 Die (2×2)p4g-Struktur bei Sättigungsbedeckung 35

3.3.2 Die niedrige Bedeckung 37

3.3.3 Diskussion 37

3.3.4 Schwingungen der C- und Ni-Atome 41

3.3.5 Fehlerabschätzung und korrelierte Parameter 43

3.3.6 Zusammenfassung 45

4 Ethen auf Ni{110} bei niedriger Bedeckung 47

4.1 Einleitung 47

4.2 Experimentelles 51

4.3 Strukturbestimmung und Diskussion 51

4.3.1 Zusammenfassung 60

5 CO auf Cu{210} 61

5.1 Einleitung 61

5.2 Experimentelles 62

5.3 Ergebnisse und Diskussion 64

5.3.1 Optimierung der Adsorptionsstruktur 64

5.3.2 Optimierung der Schwingungsamplituden 71

5.3.3 Fehlerrechnung und Korrelationen 72

5.3.4 Zusammenfassung 74

6 2-Methyl-Pyridin auf Cu{110} 75

6.1 Einleitung 75

6.2 Experimentelles 76

6.3 Strukturbestimmung und Diskussion 77

6.3.1 Die geometrische Struktur 77

6.3.2 Schwingungen der Atome 85

6.3.3 Fehlerabschätzungen und Korrelationen 86

6.4 NEXAFS-Untersuchungen 88

6.4.1 Zusammenfassung 90

7 Ethin auf Si{100} 91

7.1 Einleitung 91

7.2 Experimentelles 93

7.3 Strukturbestimmung und Diskussion 94

7.3.1 Die optimierte Struktur 94

7.3.2 Optimierung der Schwingungsamplituden 99
7.3.3 Fehlerabschätzung und Korrelationen 102
7.3.4 Zusammenfassung 103

8 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick 105

Kapitel 1

Einleitung

Ein großer Teil der Produktion in der chemischen Industrie wäre ohne die Katalyse nicht vorstellbar. Geeignete Katalysatoren werden jedoch im wesentlichen durch empirische Untersuchungen ausgesucht. Durch die Erforschung der zugrundeliegenden Mechanismen und der Wirkungsweise ist es jedoch mittlerweile möglich, Katalysatoren gezielter zu entwickeln. Bei der sogenannten homogenen Katalyse befinden sich Katalysator und reagierende Teilchen im gleichen Aggregatzustand. Weitaus häufiger handelt es sich bei einem Katalysator jedoch um einen Festkörper, über dessen Oberfläche die Reaktionspartner, die einer flüssigen oder gasförmigen Phase entstammen, in Wechselwirkung treten. In diesem Fall spricht man von heterogener Katalyse.

Die Oberflächen von Katalysatoren sind in der Realität inhomogene Systeme. Um dennoch detaillierte Einblicke zu erhalten, werden systematische Untersuchungen auf Modellsysteme unter vereinfachten Bedingungen angewendet. Hierzu eignen sich Einkristalle mit einer definierten Oberfläche, die unter Ultrahochvakuumbedingungen untersucht werden und auf die eine festgelegte Menge eines bestimmten Gases bei bekannten Bedingungen aufgebracht wird.

Auch im Hinblick auf Halbleiterbauelemente ist ein detailliertes Verständnis der Vorgänge an der Festkörperoberfläche von Nutzen. Hierbei wird zur Zeit am häufigsten Silizium mit verschiedenen Elementen dotiert und mit anderen Materialien, z. B. metallischen Leiterbahnen kombiniert. Durch die fortschreitende Miniaturisierung der elektronischen Bauteile besteht deshalb ein Interesse an den elektronischen und geometrischen Eigenschaften ultradünner Filme auf Halbleitern sowie auch an Veränderungen des Substrats. Diese Eigenschaften können sich ab einem bestimmten Bereich der Miniaturisierung, in dem atomare Effekte Einfluß haben, stark verändern. Somit ist es auch sinnvoll, die Adsorption auf Halbleiteroberflächen quantitativ zu untersuchen.

Die grundlegenden Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Atomen oder

Molekülen und einer Substratoberfläche richten sich dabei oft nach verschiedenen Fragestellungen und Motivationen, die aber häufig durch die Bestimmung geometrischer Parameter auf atomarer Ebene, wie Adsorptionsplatz und Orientierung des Adsorbats, Bindungslängen und -winkel oder Umordnungen der Substratatome, beantwortet werden können.

Mittlerweile gibt es eine ganze Anzahl verschiedener oberflächenempfindlicher Strukturbestimmungsmethoden: Im Gegensatz zur *scanning tunneling microscopy* (STM) beruhen *low energy electron diffraction* (LEED), Oberflächenröntgenkristallographie, *surface extended X-ray absorption fine structure* (*surface* EXAFS oder SEXAFS) und *photoelectron diffraction* (PhD) auf Beugungs- und Interferenzeffekten niederenergetischer Elektronen.

STM liefert qualitative Ergebnisse hinsichtlich der Strukturparameter, die allerdings nicht mehr durch komplizierte Simulationen oder Transformationen in Daten im Ortsraum umgewandelt werden müssen. Bei dieser Methode wird die Oberfläche eines Systems mit einem beliebigen Metall- oder Halbleitersubstrat mit einer Metallspitze abgetastet. Eine elektrische Spannung zwischen Oberfläche und Spitze erzeugt einen quantenmechanischen Tunnelstrom, der stark vom Abstand abhängig ist. So kann der Tunnelstrom in Abhängigkeit von der Position der Spitze gemessen werden. Es ist jedoch zu beachten, daß durch diese Meßmethode nicht Atome, sondern Elektronenzustände abgebildet werden. Gerade bei der Adsorption von Atomen oder Molekülen können diese aufgrund der Bindung zum Substrat verändert sein und zu falschen oder ungenauen Ergebnissen führen.

Bei LEED werden monoenergetische Elektronen auf eine Oberfläche eingestrahlt und die Intensitäten der elastisch gestreuten Elektronen in Abhängigkeit von der Primärenergie winkelaufgelöst gemessen. Die Beugungs- und Interferenzeffekte der Elektronen am Substrat sowie am Adsorbat führen zu anisotropen räumlichen Verteilungen der aus dem Kristall tretenden Elektronen. Diese ändert sich bei Variation der Primärenergie. Durch die Simulation der energieabhängigen Elektronenbeugung und den Vergleich mit den experimentellen Beugungsbildern kann man auf die räumliche Struktur schließen. Das gleiche Prinzip läßt sich anwenden, wenn sich ein Adsorbat auf der Oberfläche befindet. Allerdings ist für die Entstehung von Interferenzen eine langreichweitige Ordnung des Adsorbats erforderlich. Speziell Adsorbate, bei denen die Atome oder Moleküle bei niedriger Bedeckung isoliert adsorbieren, können somit nicht mit LEED untersucht werden.

Die Methode der Oberflächenröntgenkristallographie beruht auf der schon lange verwendeten Kristallstrukturanalyse, bei der Untersuchungen an Volumenkristallen mittels Röntgenlicht durchgeführt werden. Dabei wird ein monochromatischer Röntgenstrahl hoher Intensität auf die Probe gerichtet und der gebeugte Strahl winkelaufgelöst detektiert. Wegen der großen Eindringtiefe eignen sich Röntgenstrahlen jedoch schlecht für Oberflächenuntersuchungen. Durch streifenden Einfall und starke Röntgenquellen wie z.B. Synchrotronstrahlungsquellen wird jedoch

eine wesentliche Verbesserung erreicht. Als großer Vorteil erweist sich bei der Oberflächenröntgenkristallographie, daß aufgrund der geringen Wechselwirkung Vielfachstreueffekte vernachlässigbar sind und die kinematische Beugungstheorie angewendet werden kann. Für die Strukturbestimmung ist ebenso wie für LEED eine langreichweitige Ordnung des Adsorbats erforderlich.

Bei EXAFS wird ausgenutzt, daß der Wechselwirkungsquerschnitt der auf ein Adsorbatsystem einfallenden Röntgenstrahlung bei Energien oberhalb einer Absorptionskante EXAFS-Oszillationen in Abhängigkeit von der Energie zeigt, sofern um die emittierenden Atome eine Nahordnung besteht. Das durch die Absorption des Photons aus dem angeregten Atom emittierte Photoelektron kann als eine Kugelwelle mit dem Ursprung im emittierenden Atom betrachtet werden. Die Welle wird an einem oder mehreren benachbarten Atomen gestreut, und diese Teilwelle überlagert sich mit der ursprünglichen am Ort des Emitters. Dies führt bei vorhandener Nahordnung abhängig von der Wellenlänge zu konstruktiven oder destruktiven Interferenzen. Durch die Interferenz ändert sich der Wirkungsquerschnitt für die Absorption, wodurch bei kontinuierlicher Variation der Photonenenergie Oszillationen entstehen. Die Modulationen zeigen sich nicht nur im Absorptionkoeffizienten, sondern auch im Emissionsspektrum photoemittierter Elektronen. Dabei werden die photoemittierten Elektronen im allgemeinen in einem festgelegten Energiefenster über einen bestimmten Augerpeak (*Auger yield*) oder über das gesamte Spektrum (*total yield*) gemessen. In diesem Fall ist die Methode oberflächenempfindlich und wird deshalb *surface* EXAFS oder SEXAFS genannt. Die Oszillationen können zur Bestimmung der Nahordnung der emittierenden Atome herangezogen werden, da die Interferenz von der Position der nächsten Nachbarn zum emittierenden Atom abhängt. Dieses Verfahren ist sehr empfindlich auf die Bindungsabstände zu den nächsten Nachbarn, jedoch weniger auf die Winkel. Eine Fernordnung ist für das Adsorbat nicht erforderlich. Mißt man das Verhalten des Absorptionskoeffizienten eines Adsorbat-Substratsystems, bei dem das Adsorbat aus Molekülen besteht, in Abhängigkeit von der Photonenenergie sehr nahe an einer Absorptionskante, so zeigt der Wirkungsquerschnitt für Energien oberhalb der Kante ebenfalls Oszillationen, die als Nahkantenstruktur (*near edge X-ray absorption fine structure*, NEXAFS) bezeichnet werden. Diese werden, im Gegensatz zu EXAFS, durch intramolekulare Übergänge verursacht, bei denen Elektronen aus inneren Atomschalen in ungefüllte Molekülorbitale angeregt werden.

Bei dem Verfahren der Photoelektronenbeugung werden durch einen einfallenden Photonenstrahl Rumpfniveauphotoelektronen aus einem adsorbierten Teilchen herausgelöst. Der Photoelektronenstrom wird dabei winkel- und energieaufgelöst detektiert. Die kohärente Überlagerung aus der direkten Elektronenwelle und den elastisch an den umgebenden Atomen gestreuten Teilwellen führt am Ort des Detektors zu Interferenzen, wenn die Wellenlänge der Elektronen im Bereich der atomaren Abstände liegt. Diese Interferenzen kommen durch Gangunterschiede

zustande, die durch die lokale Struktur und den Winkel, in dem die emittierten Elektronen detektiert werden, bestimmt werden. Darüber hinaus hängt die Interferenz von der Wellenlänge der Elektronen ab. Deshalb entstehen bei Variation der Photonenenergie (*scanned-energy mode photoelectron diffraction*, PhD) oder des Emissionswinkels (*scanned-angle mode photoelectron diffraction*, XPD) Modulationen des Photoemissionssignals. Während für XPD eine monochromatische Lichtquelle mit geringer Linienbreite ausreichend ist, ist man bei PhD auf durchstimmbare monochromatische Quellen angewiesen, wie sie von Synchrotronstrahlungsquellen in Kombination mit Monochromatoren zur Verfügung gestellt werden. Durch den Vergleich der experimentellen Spektren mit Spektren, die aus Simulationen für verschiedene Strukturmodelle hervorgehen, kann somit auf die Positionen der den Emitter umgebenden Streuer und damit auf die lokale Struktur geschlossen werden.

Dieses Verfahren, das in dieser Arbeit im *scanned-energy mode* angewendet wurde, ist dem LEED-Verfahren gegenüber sehr ähnlich, denn man nutzt ebenfalls die Beugung der elastisch gestreuten Elektronen aus. Es wird allerdings keine externe Elektronenquelle verwendet, sondern vielmehr stellt ein Adsorbatatom die Elektronenquelle dar. Der Anregungsmechanismus stimmt mit dem der SEXAFS-Methode überein, jedoch wird bei PhD als detektierte Größe die Intensität des Photoemissionssignals winkelaufgelöst gemessen, was einer Messung des differentiellen Wirkungsquerschnitts entspricht. Bei SEXAFS hingegen wird über die Messung des Absorptionskoeffizienten der totale Wirkungsquerschnitt gemessen.

Im Gegensatz zu LEED ist eine langreichweitige Ordnung des Adsorbats nicht nötig, da zur Entstehung des Beugungssignals schon ein einzelner Emitter ausreicht. Die PhD-Messung ist sehr empfindlich auf die lokale Umgebung des emittierenden Atoms, da eine Veränderung der Position des Emitters sich, im Gegensatz zu LEED, auf die Streuung an allen anderen Atomen auswirkt.

SEXAFS und PhD haben den Vorteil, daß die Empfindlichkeit auf die Abstände der nächsten Nachbarn sehr hoch ist, PhD ist darüber hinaus noch auf Bindungswinkel empfindlich, da in diesem Fall der differentielle Photoionisations-Wirkungsquerschnitt gemessen wird. LEED ist jedoch wesentlich leichter durchzuführen, da keine Röntgenstrahlung hoher Intensität nötig ist und sich durch einen einfachen experimentellen Aufbau auszeichnet. Deshalb wird LEED häufiger verwendet als die beiden anderen Methoden. Bezüglich der Genauigkeit der Strukturparameter sind die drei Verfahren vergleichbar.

Für PhD wurde in letzter Zeit am Fritz-Haber-Institut ein ausgereiftes Verfahren der Datenanalyse und Strukturbestimmung entwickelt, das mit den LEED-I-V-Analysen vergleichbar ist. In dieser Arbeit wird dieses Verfahren weiterentwickelt und die Adsorption verschiedener Atome und Moleküle auf Ni-, Cu- und Si-Oberflächen mittels PhD untersucht. Die Ergebnisse werden mit der erweiterten Methode analysiert.

Kap. 2 beschäftigt sich mit der theoretischen Beschreibung der Photoelektronenbeugung, dem Versuchsaufbau und dem Verfahren der Strukturanalyse. Es wird zusätzlich auf ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Verfahren eingegangen, das es erlaubt, durch wenige Berechnungen die Korrelationen zwischen den Parametern zu bestimmen und einen Korrelationskoeffizienten abzuschätzen. Dieser Koeffizient beschreibt die Stärke der Abhängigkeit einer Variablen von einer anderen. Das Verfahren ermöglicht es darüber hinaus, für die Variablen allgemeinere Fehlergrenzen zu berechnen, als dies ohne die Berücksichtigung der Korrelation möglich wäre, da sich die Fehler bei starker Korrelation vergrößern. Der Korrelationskoeffizient kann nicht nur tiefere Zusammenhänge aufdecken, sondern auch zeigen, ob von einem gewähltem System von Strukturvariablen aufgrund zu starker Korrelationen auf ein anderes, geeigneteres System übergegangen werden muß, um kleinere Fehlergrenzen zu erhalten.

In Kap. 3 wird auf die Adsorption von Kohlenstoff auf Ni{100} bei niedriger und bei Sättigungsbedeckung eingegangen. Hier tritt bei Sättigungsbedeckung eine Rekonstruktion der Ni-Oberfläche auf, dessen Ursache durch die Untersuchung der lokalen Adsorptionsgeometrie bestimmt werden soll. Dabei sind speziell die Abstände eines C-Atoms zu den nächsten Ni-Nachbarn bei niedriger Bedeckung im Vergleich zur Sättigungsbedeckung von Interesse. Die Messungen dieses Systems wurden erstmals an einer Synchrotronstrahlungsquelle der dritten Generation durchgeführt und ermöglichten so eine genauere Analyse. Zudem wurde erstmalig das Verfahren zur Bestimmung der Korrelationen und der Größtfehler angewendet, da bei dem Übergang von der niedrigen zur Sättigungsbedeckung von speziellem Interesse ist, welche Strukturparameter sich signifikant ändern.

In Kap. 4 wird die Adsorption von Ethen auf Ni{110} bei niedriger Bedeckung beschrieben. Dies soll klären, ob der niedrigsymmetrische Adsorptionsplatz, der bei Sättigungsbedeckung auftritt, auch bei niedriger Bedeckung eingenommen wird. Dadurch ergeben sich Hinweise, ob die Adsorptionsgeometrie bei Sättigungsbedeckung aufgrund der Wechselwirkungen benachbarter Ethenatome oder aber grundlegender Eigenschaften des Ethenmoleküls auf Ni{110} entsteht.

Kap. 5 befaßt sich mit der Adsorption von CO auf Cu{210} bei Sättigungsbedeckung. Da die Adsorption von CO schon ausführlich auf vielen anderen Oberflächen untersucht wurde, soll festgestellt werden, ob vom CO-Molekül auch auf einer offeneren Oberfläche mit einer hohen Stufendichte eine vergleichbare Adsorptionsgeometrie eingenommen wird und ob Relaxationen der Cu-Oberfläche hervorgerufen werden.

In Kap. 6 wird die Adsorptionsgeometrie von 2-Methyl-Pyridin auf Cu{110} bestimmt. Hier wird auf die Adsorption des sehr ähnlichen Moleküls Pyridin auf der gleichen Oberfläche Bezug genommen. Es soll geklärt werden, inwieweit die Adsorption von 2-Methyl-Pyridin, das gegenüber Pyridin über eine zusätzliche Methylgruppe verfügt, aus sterischen Gründen behindert ist und inwieweit sich

deshalb die Adsorptionsgeomtrie von der des Pyridins unterscheidet.

Kap. 7 beschreibt die Adsorptionsstruktur von Ethin auf Si{100}. Hier soll die Adsorptionsgeometrie bestimmt und geklärt werden, ob die Bindung der beiden Si-Atome der Si-Dimere an der Oberfläche durch die Adsorption von Ethin, die eine zusätzliche Bindung der Si-Atome zu den C-Atomen zur Folge hat, aufbricht oder intakt bleibt. Zusätzlich wird auf einen Vergleich zu einer anderen Untersuchung von Ethen auf Si{100}, bei der ebenfalls die Adsorptionsgeometrie bestimmt wurde, eingegangen.

In Kap. 8 werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt, und es wird ein Ausblick gegeben und auf mögliche Weiterentwicklungen, vor allem im Zusammenhang mit Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation, eingegangen.

Kapitel 2

Strukturanalyse durch Photoelektronenbeugung

2.1 Prinzipielle Beschreibung der Photoelektronenbeugung

Bei der Photoelektronenbeugung [1–4] wird ausgenutzt, daß durch Photoionisation eines Rumpfniveauelektrons von Adsorbatatomen durch Röntgenstrahlung Elektronen aus einem Rumpfniveau emittiert werden. Die Intensitäten der Elektronenwellen werden energie- und winkelaufgelöst von einem Detektor gemessen. Allerdings setzen sich diese neben der Elektronenwelle, die den Detektor auf direktem Weg erreicht (Referenzwelle), noch aus ein- oder mehrfach an der Umgebung des emittierenden Atoms elastisch gestreuten Komponenten (Objektwellen) zusammen, wie dies in Abb. 2.1 dargestellt ist. Bei inelastisch gestreuten Wellen fehlt die feste Phasenbeziehung zur Referenzwelle, deswegen tragen sie nicht zur Interferenz bei. Für die am Detektor gemessene Intensität gilt

$$I(\boldsymbol{k}) \sim \sum_{\boldsymbol{r_0}} |\psi_0(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r_0}) + \psi_s(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r_0})|^2 \tag{2.1}$$

Hierbei wird über alle Emitter, die sich in unterschiedlichen lokalen Adsorptionsgeometrien am Ort $\boldsymbol{r_0}$ befinden, summiert. Die Addition der Wellenfunktionen erfolgt inkohärent, da es zwischen den verschiedenen Emissionsprozessen keine feste Phasenbeziehung gibt. $\psi_0(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r_0})$ bezeichnet die vom Emitter ausgehende direkte Welle. Sie ist über den Anfangszustand des Elektrons im Rumpfniveau und das Übergangsmatrixelement bestimmt. Der winkelabhängige Teil des Matrixelementes führt auf die Dipolauswahlregeln $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0$. Demnach entsteht bei der Anregung aus dem s-Rumpfniveau eine p-Photoelektronenwelle, bei der Anregung aus einem p-Niveau jedoch eine Überlagerung aus einer s- und

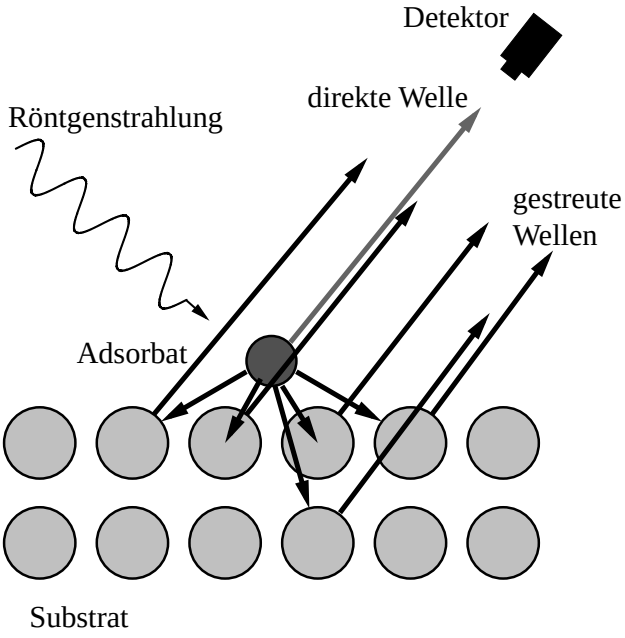


Abbildung 2.1: Prinzip der Photoelektronenbeugung.

d-Welle. $\psi_s(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r_0})$ gibt die gestreute Welle an. Sie ist eine kohärente Überlagerung aus den Streukomponenten der Atome in der Umgebung des Emitters, d. h. eine Summe über alle Teilwellen, die nach ein- oder mehrfacher elastischer Streuung zum Detektor gelangen. Die Amplitude und Phase der an einem Atom gestreuten Welle ist dabei durch den komplexen Streufaktor $f(\vartheta)$ bestimmt.

Liegt die Wellenlänge der austretenden Elektronenwellen in der Größenordnung der atomaren Abstände, so treten Interferenzeffekte auf, da Referenz- und Objektwellen sich kohärent überlagern. Dies ist für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme, bei denen C-, O- oder N-Atome als Emitter gewählt wurden, im Bereich der weichen Röntgenstrahlung erfüllt.

Die Interferenzen kommen durch Gangunterschiede der unterschiedlichen Wellenkomponenten zustande, und diese wiederum werden durch die Positionen der Streuer relativ zum Emitter bestimmt. Somit kann man aus den Modulationen der Elektronenintensität auf die Anordnung der Atome in der Umgebung des Emitters schließen.

Da die Gangunterschiede außerdem noch von der kinetischen Energie und der Richtung der emittierten Welle abhängen, ändert sich die Elektronenintensität auch, wenn man die Photoelektronenenergie oder die Detektorposition variiert. Wird während der Messung bei konstanter Detektorposition die Energie der Photoelektronen geändert, so nennt man diese Methode *scanned-energy mode pho-*

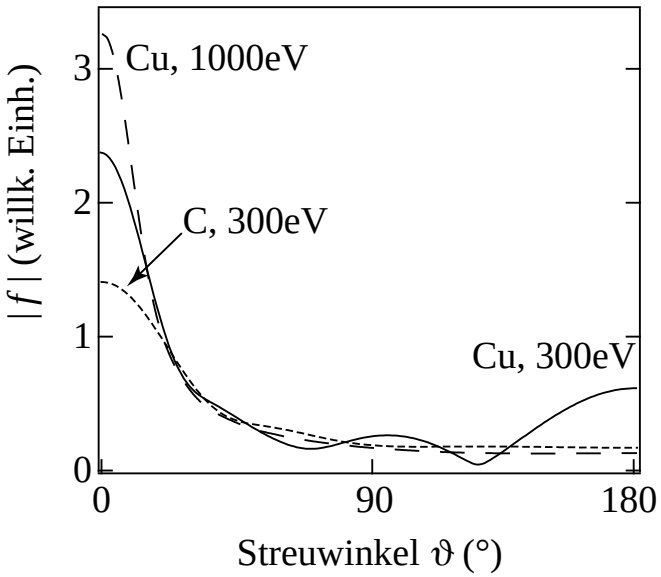


Abbildung 2.2: Betrag des Streufaktors f von Cu und C für verschiedene Energien in Abhängigkeit vom Streuwinkel ϑ.

toelectron diffraction (PhD), die in dieser Arbeit benutzt wurde. Im Falle der Variation des Emissionswinkels bei konstanter Photoelektronenenergie handelt es sich um *scanned-angle mode X-ray photelectron diffraction* (XPD). Um mehr Informationen zu erhalten, werden jedoch in der Regel mehrere PhD-Spektren für verschiedene Detektorpositionen oder XPD-Spektren bei verschiedenen Energien aufgenommen. Während für XPD eine monochromatische Strahlungsquelle im Röntgenbereich mit kleiner Linienbreite ausreicht, wie sie z. B. bei der Mg-K_α-Anregung auftritt (Energie 1487 eV bei einer Linienbreite von 1 eV), muß bei PhD hingegen eine durchstimmbare monochromatische Quelle im weichen Röntgenbereich verwendet werden, die durch Synchrotronstrahlung an Elektronenspeicherringen in Kombination mit Monochromatoren zur Verfügung gestellt wird. Bei Bindungsenergien von etwa 200-700 eV, wie sie für die Rumpfniveaus von z. B. C, O oder N auftreten, und kinetischen Energien der Photoelektronen von ca. 100-450 eV sind deshalb Photonenenergien im Bereich von 300-1150 eV notwendig. Die Photoelektronenenergien werden unterhalb von etwa 450 eV gemessen, da oberhalb dieser Grenze die Rückstreuung dominiert. Dies ist in Abb. 2.2 zu erkennen, die den Betrag des schon erwähnten Streufaktors f in Abhängigkeit vom Streuwinkel für zwei verschiedene Energien am Beispiel von Cu und für eine Energie am schwächer streuenden C zeigt. Der Betrag des Streufaktors gibt die Amplitude der gestreuten Welle an und hat ein absolutes Maximum bei $\theta = 0°$. Für kleinere Photoelektronenenergien gibt es für viele Übergangsmetalle wie Cu jedoch neben der Vorwärtsstreuung auch noch Beiträge für andere Streuwinkel. Speziell wird ein großer Teil der einfallenden Welle um einen Winkel von 180°

gestreut. Für Energien kleiner als etwa 50 eV hingegen ist das Signal gegenüber dem durch Sekundärelektronen verursachten hohen Untergrund zu schwach.

Der Interferenzeffekt ist analog zur LEED-Untersuchungsmethode, der grundlegende Unterschied ist aber, daß das Atom, dessen Position bestimmt werden soll, wie bei SEXAFS die Elektronenquelle darstellt. Bei LEED wird hingegen eine externe Elektronenquelle benutzt. Somit beeinflußt die Position des zu untersuchenden Substratatoms bei Photoelektronenbeugung alle Gangunterschiede der Wellenkomponenten im Gegensatz zu LEED. Daraus folgt, daß die Empfindlichkeit auf die lokale Umgebung um den Emitter höher ist, wie dies auch z. B. im Kapitel 3 gezeigt wird.

Ein weiterer Vorteil gegenüber LEED ist, daß keine geordnete Überstruktur des Adsorbats bezüglich des Substrats, also keine Fernordnung vorhanden sein muß. Es reicht lediglich, daß sich die Adsorbatmoleküle alle in der gleichen lokalen Struktur befinden. Darüber hinaus ist diese Methode elementspezifisch, denn die Bindungsenergien des Rumpfniveaus verschiedener Elemente sind unterschiedlich und können somit unabhängig voneinander gemessen werden. Dadurch ist es möglich, bei mehratomigen Adsorbaten die lokale Struktur in der Umgebung des Emitters für jedes Element unabhängig voneinander zu bestimmen. Bei ausreichend hoher spektraler Auflösung der Photonenquelle ist es sogar möglich, dasselbe chemische Element in unterschiedlichen chemischen Umgebungen zu identifizieren, da in diesem Fall die Rumpfniveaus chemische Verschiebungen aufgrund von Abschirmungseffekten zeigen [5, 6].

2.2 Das Experiment

2.2.1 Experimenteller Aufbau

Für die Anregung der Rumpfelektronen im Adsorbat sind für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Emitter (C, O, N) typischerweise Photonenenergien von 300-1150 eV notwendig. Eine polarisierte, nichtmonochromatische Strahlung hoher Brillanz, die diesen Bereich enthält, wird bei der Beschleunigung von Elektronen mit relativistischen Geschwindigkeiten erzeugt. Der Energiebereich dieser Synchrotronstrahlung hängt von der Geschwindigkeit der Elektronen und der Beschleunigung ab. Durch spezielle Monochromatoren kann aus dem weißen Spektrum eine bestimmte Photonenenergie ausgewählt werden. Zur Herstellung der Synchrotronstrahlung werden die Elektronen mit einer bestimmten Energie in einen Speicherring eingespeist, wo sie unter definierten Bedingungen radial beschleunigt werden. Sie überdeckt unter diesen Umständen einen weiten Bereich der UV- und weichen Röntgenstrahlung mit hoher Instensität. Die Polarisationsebene liegt bei dieser Anordnung in der Ebene des Speicherrings.

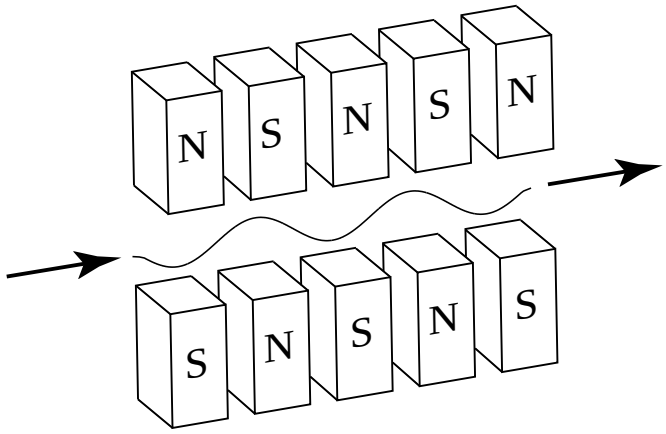


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines Undulators. Dipolmagneten sind in alternierender Polarität angeordnet und zwingen des Elektronen eine Pendelbewegung auf.

Die PhD-Messungen an den in dieser Arbeit untersuchten Systemen wurden am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung BESSY I [7] und an der *Advanced Light Source* ALS in Berkeley durchgeführt. BESSY I ist ein 800 MeV-Speicherring der zweiten Generation, bei dem die Synchrotronstrahlung fast nur durch die Beschleunigung an Ablenkmagneten erzeugt wird. Zur Monochromatisierung wurde der HE-TGM1 (Hochenergie-Toroidgittermonochromator) verwendet, der den relevanten Energiebereich abdeckt. Er besteht aus einem toroidförmigen Gitter, das die monochromatisierte Strahlung am Austrittsspalt fokussiert. Dieses Gitter ist zusammen mit dem Austrittsspalt das einzige optische Element in dem Strahlrohr. Eintrittsspalte oder andere fokussierende Elemente fehlen, da ein sehr hoher Photonenfluß notwendig ist. Deshalb ist die Auflösung mit $E/\Delta E = 300$ relativ gering. Bedingt durch den einfachen Aufbau erhält man auch einen relativ hohen Anteil von Licht der zweiten Beugungordnung.

Die ALS ist eine Synchrotronstrahlungsquelle der dritten Generation, bei der die Elektronen mit einer Energie von 1.0-1.9 GeV gespeichert werden. Die Ablenkung der Elektronen erfolgt nicht mehr nur über Dipolmagnete, sondern auch über Undulatoren. Diese sind auf geraden Strecken des Speicherringes angebracht und bestehen aus mehreren Dipolmagneten alternierender Polarität, so daß den Elektronen eine Pendelbewegung aufgezwungen wird, wie dies in Abb. 2.3 dargestellt ist. Dadurch ist die Beschleunigung und damit auch die Intensität der Synchrotronstrahlung höher. Außerdem wird die Strahlung kohärent überlagert, so daß aufgrund von Interferenzeffekten bestimmte Frequenzen (ungerade Harmonische) mit extrem hoher Intensität und geringer Linienbreite entstehen. Die Breite dieser Struktur ist jedoch mit ca. 20 eV immer noch sehr groß. Die Monochromatisierung geschieht deshalb durch einen Monochromator, der jedoch mit

dem Undulator gekoppelt ist, da dieser der ausgewählten Energie entsprechend die Harmonischen durch Änderung des Magnetpolabstands (*gap*) entsprechend verschiebt. Die Messungen an der ALS erfolgten am Undulatorstrahlrohr 7.0.1 mit dem 50 mm-U5-Undulator, bei dem die Strahlung der dritten Harmonischen genutzt wurde, in Verbindung mit einem sphärischen Gittermonochromator. Bei einem Photonenfluß, der mit dem HE-TGM1 vergleichbar ist, kann hier eine Energie-Auflösung bis $E/\Delta E = 8000$ erreicht werden. Damit ergibt sich eine Halbwertsbreite von weniger als 0.1 eV. Da die meisten Messungen bei BESSY I stattfanden, wird im weiteren nur noch auf den bei BESSY verwendeten experimentellen Aufbau eingegangen.

Die PhD-Experimente wurden in einer speziell für diesen Zweck entwickelten Ultrahochvakuumapparatur [8, 9] durchgeführt, die aus einer Präparationskammer und einer Meßkammer besteht. Der schematische Aufbau ist in Abb. 2.4 dargestellt. Die Präparationskammer ist mit einer LEED-Optik, einer Sputterkanone und einem Quadrupolmassenspektrometer ausgerüstet. Die LEED-Optik dient dazu, die Reinheit des Kristalls zu überprüfen und die Hauptazimute des Kristalls zu kalibrieren. Außerdem kann sie zur Identifizierung einer geordneten Adsorbatschicht oder Feststellung von Rekonstruktionen des Adsorbat-Substrat-Systems genutzt werden. Die Sputterkanone dient zur Reinigung des Kristalls mit Hilfe von Argon oder Neon als Sputtergas. Mit dem Quadrupolmassenspektrometer wird das Vakuum in der Kammer und die Reinheit der zu adsorbierenden Gase überwacht. Die Präparationskammer ist außerdem mit einem „Gasbahnhof“, von dem aus verschiedene Gase auf die Probe dosiert werden können, verbunden. Das Dosieren kann direkt über ein Ventil zur Kammer oder über einen *pin-hole doser* erfolgen. Dieser ist notwendig, wenn große Mengen eines Gases, z. B. wegen eines geringen Haftkoeffizienten, dosiert werden sollen, ohne daß der Hintergrunddruck in der Kammer zu sehr steigt. Vor dem *pin-hole doser* können noch Filamente angebracht werden, die zum Dissoziieren bestimmter Gase, wie beispielsweise H_2, vor der Adsorption dienen.

Die Meßkammer, die mit dem Strahlrohr verbunden ist, enthält einen 150°-hemisphärischen Elektronenanalysator (VG Scientific), der als energie- und winkelauflösender Detektor dient. Dieser steht im festen Winkel von 60° zur einfallenden Strahlung. Da häufig Elektronen aus einem s-Rumpfniveau angeregt werden, ist die photoemittierte Elektronenwelle eine p-Welle, deren „Keulen“, die Richtungen der höchsten Intensität, entlang dem Polarisationsvektor der Synchrotronstrahlung ausgerichtet sind. Der optimale Winkel von 90° zwischen Analysator und einfallender Sychrotronstrahlung würde aber bei normaler Emission zu streifendem Einfall führen. Der Winkel von 60° ist somit ein Kompromiß zwischen genügender Probenausleuchtung und relativ hoher Elektronenintensität. Die Winkelakzeptanz der Analysatorlinse betrug für die bei BESSY durchgeführten Experimente 5° (halber Öffnungswinkel), bei den ALS-Messungen 4°.

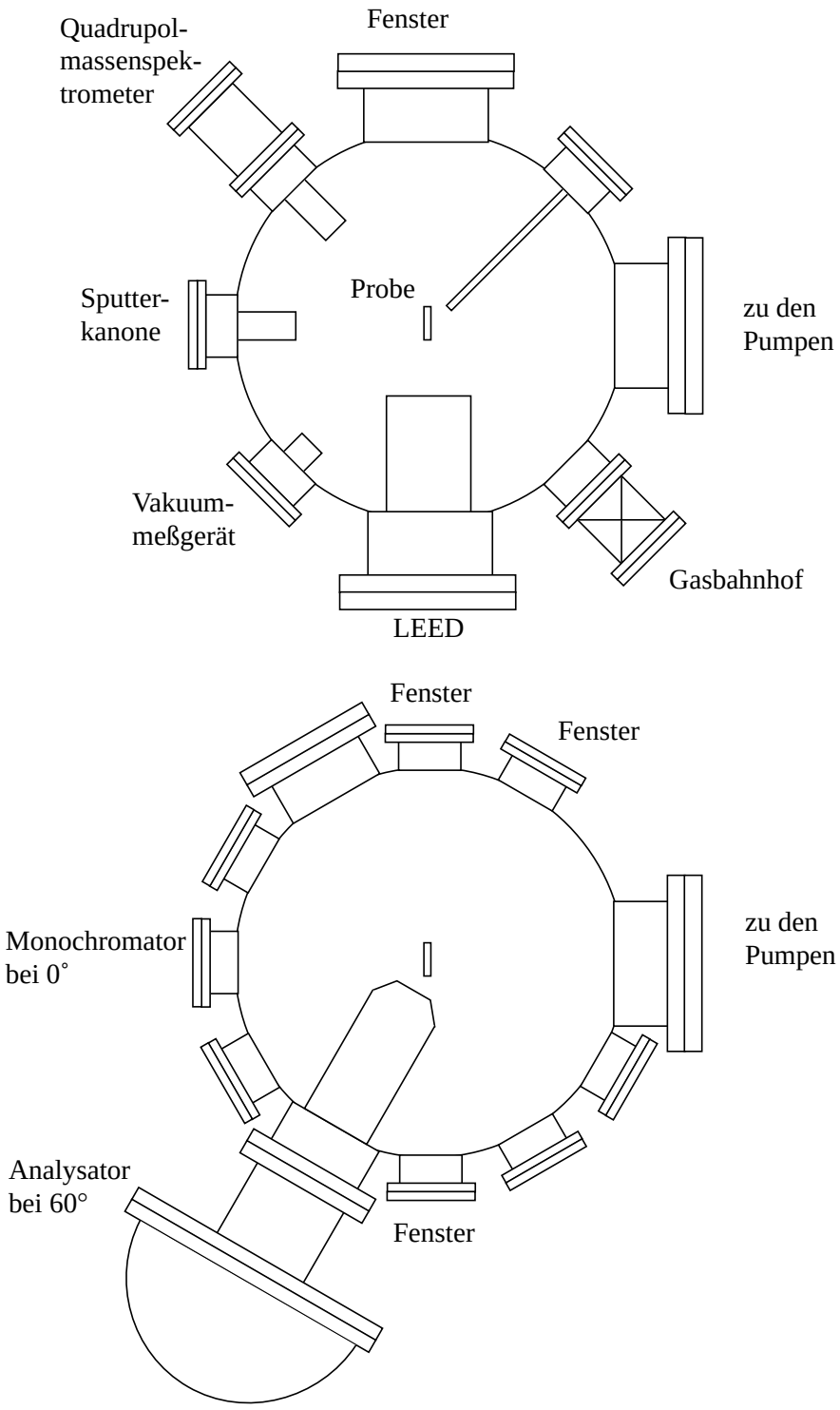


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau der Präparationskammer (oben) und der Meßkammer (unten).

Die Probe kann mit Hilfe eines Manipulators in alle drei Raumrichtungen sowie um zwei Achsen, die bezüglich der Elektronenemission den Azimut und den Polarwinkel ändern, gedreht werden. Für metallische Proben wurde zum Aufheizen eine Elektronenstoßheizung verwendet. Mit dieser konnten die Proben bis auf Temperaturen von 1100 K erhitzt werden. Für den Halbleiter Silizium wurde eine direkte Widerstandsheizung durch den Kristall verwendet, mit der eine Temperatur von 1400 K erreicht werden konnte. Zur Kühlung diente ein Kühlfinger, der über eine Kupferlitze mit dem Probenhalter verbunden ist. Durch flüssigen Stickstoff konnte eine Probentemperatur von etwa 100 K, durch flüssiges Helium etwa 50 K erreicht werden.

2.2.2 Erfassung der Modulationsfunktionen

Ein Spektrum, bei dem bei konstanter Photonenenergie die Elektronenintensität in Abhängigkeit von der kinetischen Energie gemessen wird, nennt man *energy distribution curve* (EDC). Das PhD-Spektrum besteht aus etwa 150-200 einzelnen EDCs im Bereich eines Adsorbatrumpfniveaus bei jeweils verschiedenen Photonenenergien und wird in Abhängigkeit von der kinetischen Elektronenenergie gemessen. Die Photonenenergie unterscheidet sich dabei zwischen zwei aufeinander folgenden EDCs um z. B. 2 eV. Jede der EDCs wird in einem Energiefenster um das Photoemissionssignal des Adsorbatrumpfniveaus gemessen. Da sich dieses Signal mit der Photonenenergie verschiebt, muß auch das Fenster entsprechend mitbewegt werden. In Abb. 2.5a ist ein solches PhD-Rohspektrum des C1s-Niveaus von Kohlenstoff auf Ni{100} gezeigt.

Da Schwankungen in der Photoelektronenintensität nicht nur durch die auszunutzenden Beugungseffekte, sondern auch durch andere ungewollte energieabhängige Einflüsse auftreten, wird vor der Simulation versucht, diese so weit wie möglich zu eliminieren. Die wichtigsten Faktoren sind der Photoionisationsquerschnitt, die Monchromator- und die Analysatorkennlinien. Außerdem muß während der Messung noch die Abnahme der Intensität der Synchrotronstrahlung berücksichtigt werden. Die Monochromatorkennlinie und die Abnahme der Intensität der Synchrotronstrahlung können durch einen Strahlmonitor, ein sich im Strahl befindendes Goldnetz mit einer Transmission von mindestens 90%, aus den Daten eliminiert werden, wie dies bei den Messungen an der ALS durchgeführt wurde. Bei BESSY I wurde durch ein externes Signal, das die Intensität angibt, die Strahlungsabnahme aus den Daten eliminiert.

Einen weiteren störenden Einfluß haben Auger- und Sekundärelektronen. Eine einzelne EDC ist in Abb. 2.5b dargestellt. Sie weist neben der Photoemissionslinie auch einen Untergrund auf, der durch Rauschen und andere Eletronenwechselwirkungen entsteht, und der durch Augerelektronenpeaks, die unabhängig von der

Photonenenergie sind, Modulationen zeigen kann. Deshalb wird eine Untergrundfunktion gebildet, die aus dem hochenergetischen Teil oberhalb der Photoelektronenlinie jeder einzelnen EDC zusammengesetzt wird und diese Modulationen enthält. Aufgrund von Sekundärelektronen ergibt sich eine Anhebung des Untergrunds auf der niederenergetischen Seite der Rumpfniveaulinie. Deswegen wird jede EDC mit einer Funktion bestehend aus dem Untergrund, einer speziell verbreiterten Stufenfunktion für die einseitige Anhebung des Untergrunds und einer Gaußfunktion angepaßt.

Die Gaußfunktionen werden in der Position (Energie) sowie in Breite und Höhe angepaßt. Durch Integration der einzelnen Gaußfunktionen erhält man eine Intensitätsfunktion $I(E)$ in Abhängigkeit von der Energie, wie in Abb. 2.5c dargestellt. Diese Funktion enthält allerdings immer noch den Photoionisationsquerschnitt und die Monchromator- und Analysatorkennlinien. Deswegen wird durch die Intensitätsfunktion eine schwach energieabhängige Variationsfunktion in Form eines Polynoms kleinen Grades oder einer Splinefunktion $I_0(E)$ gelegt. Die experimentelle Modulationsfunktion $\chi(E)$ ergibt sich dann aus

$$\chi(E) = \frac{I(E) - I_0(E)}{I_0(E)} \tag{2.2}$$

$\chi(E)$ ist in Abb. 2.5d gezeigt. Ein weiterer Vorteil der Normierung ist, daß Modulationsfunktionen verglichen werden können, obwohl sich die Intensitätsfunktionen I in der Amplitude stark unterscheiden. Dies ist z. B. bei der Untersuchung eines Systems sowohl bei hoher als auch bei niedriger Bedeckung der Fall.

2.3 Strukturbestimmung

2.3.1 Strukturoptimierung

Ziel der Strukturbestimmung ist es, aus den erfaßten Modulationsfunktionen $\chi(E)$ auf die Anordnung der Atome im Ortsraum zu schließen. Die naheliegende Vermutung, daß nach Umwandlung der χ-Funktion in den Impulsraum eine Fouriertransformation zur Struktur im Ortsraum führt, ist jedoch nicht richtig. Einerseits tritt neben der Einfachstreuung der emittierten Welle noch Mehrfachstreuung auf, andererseits tritt bei der Streuung eine quantenmechanisch bedingte Phasenverschiebung und Amplitudenänderung auf, die vom Streufaktor und damit vom Streuwinkel und der Energie abhängt.

Die lokale Adsorptionsgeometrie wird deshalb in einem *trial and error*-Verfahren optimiert, dessen Vorgehensweise in Abb. 2.6 veranschaulicht ist. Dabei müssen für die Atomanordnungen die simulierten theoretischen Modulationsfunktionen

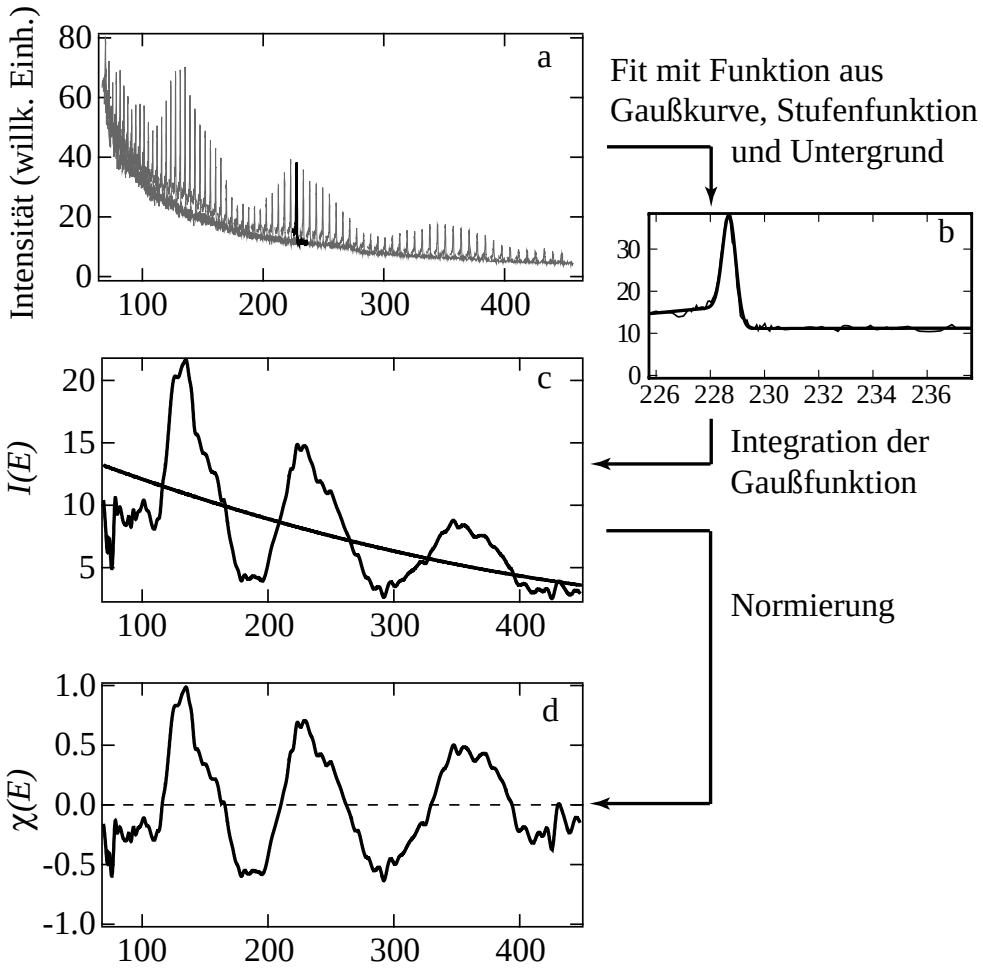


Abbildung 2.5: Prinzipielle Vorgehensweise zur Bestimmung der experimentellen Modulationsfunktionen am Beispiel des C1s-Rohspektrums für Kohlenstoff auf Ni{100}. (a) zeigt in einem PhD-Rohspektrum ein einzelnes Photoelektronenspektrum (schwarz), das in (b) vergrößert und mit Fitfunktion dargestellt ist. Die gefittete Kurve ist fett dargestellt. (c) zeigt die Intensitäten $I(E)$, die sich aus den Gaußkurven ergeben, in Abhängigkeit von der kinetischen Energie, (d) die normierte Modulationsfunktion $\chi(E)$.

mit den experimentellen verglichen werden können. Als Maß für die Übereinstimmung der Funktionen dient der *reliability*-Faktor (R-Faktor) [10], der aus der LEED-Theorie stammt und angepaßt wurde. Er berechnet sich nach der Formel

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left(\chi_{th}(E_i) - \chi_{ex}(E_i)\right)^2}{\sum_{i=1}^{n} \chi_{th}(E_i)^2 + \chi_{ex}(E_i)^2} \tag{2.3}$$

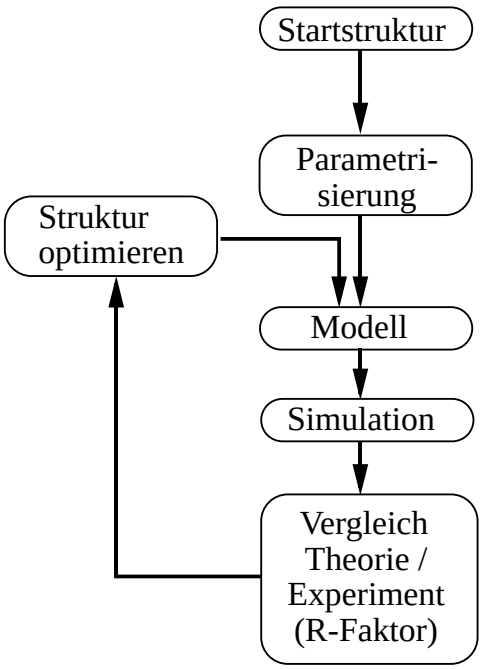


Abbildung 2.6: Veranschaulichung der Vorgehensweise bei der Strukturbestimmung mit Hilfe eines *trial and error*-Verfahrens.

Er hat den Wert Null für perfekte Übereinstimmung, eins falls keine Korrelation zwischen theoretischer und experimenteller Modulationsfunktion vorliegt und zwei bei Antikorrelation. Der Gesamt-R-Faktor über mehrere Modulationsfunktionen wird gebildet, indem er für eine Funktion berechnet wird, die aus den einzelnen aneinandergehängten Modulationsfunktionen besteht, d. h. aus den Summen in Gl. 2.3 werden Doppelsummen [11].

Die Simulation der Photoelektronenbeugung beruht auf theoretischen Berechnungen von Fritzsche [12–17]. Hierbei wird ausgenutzt, daß die Vielfachstreuereignisse in Gruppen von Einfachstreuung, Zweifachstreuung usw. eingeteilt werden. Inelastische Streuung wird durch einen exponentiellen Dämpfungsterm, der die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Substrat beinhaltet, berücksichtigt. Dieser führt zur Konvergenz, da mit größerer Streuweglänge der Beitrag zum Signal exponentiell kleiner wird. So kann die Entwicklung auf Streuwege beschränkt werden, deren Länge eine bestimmte Grenzlänge nicht überschreitet. Der zu einer guten Approximation notwendige Grenzwert für die Streuweglänge ist von der Energieauflösung abhängig [18]. Eine weitere Approximation kann dadurch erfolgen, daß die Streuung auf z. B. Ein-, Zwei- und Dreifachstreuung eingeschränkt ist.

Um die Adsorption eines Atoms oder Moleküls an der Oberfläche zu bestimmen, muß eine Startstruktur gewählt und diese parametrisiert werden, wie in Abb. 2.6 dargestellt. Dieses Modell wird simuliert und der R-Faktor zwischen den theoretischen und den experimentellen Spektren bestimmt. Die Optimierung der die Struktur beschreibenden Parameter erfolgt durch die Minimierung des Gesamt-R-Faktors über mehrere Modulationsfunktionen in unterschiedlichen Emissionsrichtungen. Dadurch wird die Verläßlichkeit erhöht. Allgemein können alle Parameter, die auf die PhD-Modulationsfunktionen Einfluß haben, in ein Modell eingehen. Neben Strukturparametern, die die einzelnen Atompositionen definieren, können also auch Nichtstrukturparameter, wie z. B. die Schwingungsamplituden der Atome, zur Beschreibung des Modells eingeführt werden. Um ein geeignetes Startmodell zu bestimmen, das schon in der Nähe des absoluten Minimums liegt, können verschiedene Methoden, wie z. B. die weiter unten beschriebene Projektionsmethode, angewendet werden. Mit diesen Werten werden dann die Parameter mit Hilfe von Vielfachstreurechnungen optimiert.

Die Suche des R-Faktor-Minimums wird mit Hilfe eines modifizierten Marquardt-Algorithmus iterativ durchgeführt [19]. Bei diesem wird der R-Faktor als mehrdimensionale Funktion der zu optimierenden Parameter aufgefaßt. Weit entfernt vom Minimum wird der Gradient der Funktion R gebildet, und es erfolgt ein Schritt in Richtung des stärksten Abfalls. In der Nähe des Minimums wird ausgenutzt, daß das Minimum durch ein Paraboloid angenähert werden kann, wenn die Umgebung hinreichend klein ist. Dann kann durch Berechnung der ersten und zweiten Ableitung von R bezüglich jedes Parameters, also die Bestimmung des Gradienten und der Diagonalelemente der Hessematrix von R, das Minimum berechnet werden. Hierfür sind für jeden Parameter zwei zusätzliche Punkte im R-Faktorraum zu berechnen, so daß pro Schritt $2n+1$ Strukturen berechnet werden müssen. Diese Schritte werden wiederholt, bis sich die Position des Minimums nicht mehr ändert. Dieses Verfahren hat eine hohe Konvergenzgeschwindigkeit, allerdings läßt sich mit dieser Methode nur das nächste lokale Minimum finden.

Um das globale Minimum zu finden, müßte deshalb in dem Parameterraum eine Gittersuche durchgeführt werden. Selbst wenn man sich bei typischerweise etwa zehn Parametern auf jeweils fünf Werte beschränkt, ergebe dies $5^{10} \approx 10^7$ Vielfachstreurechnungen. Obwohl man oft die Parameter auf kleine Intervalle einschränken kann, ist auch die Gittersuche in einem relativ kleinen Unterraum aufgrund der benötigten Rechenzeit extrem aufwendig. Daher werden sogenannte direkte Methoden verwendet, um ein Startmodell zu bestimmen, das in der Nähe des globalen Minimums liegt.

2.3.2 Die Projektionsmethode

Der für die Amplitude der gestreuten Teilwellen verantwortliche Betrag des Streufaktors f, der in Abb. 2.2 am Beispiel von Kupfer dargestellt ist, zeigt neben dem absoluten Maximum für Vorwärtsstreuung ($\vartheta = 0°$) im Energiebereich bis etwa 500 eV auch ein relatives Maximum bei der Rückstreuung ($\vartheta = 180°$). Aufgrund der Geometrie des Experiments kann nicht die Emission im Winkel größer als 90° zur Oberflächennormalen detektiert werden. Deshalb kann nur Vorwärtsstreuung auftreten, wenn sich Streuer oberhalb des Emitters befinden. Meist befinden sich aber nur noch leichte Atome wie z. B. C, N oder O in den adsorbierenden Molekülen, die aufgrund des kleinen Streuquerschnitts zum Beugungssignal nur wenig beitragen. Da die Amplitude der Streuwelle im Kristall außerdem gedämpft wird, haben die Streuwege, bei denen Einfachstreuung um 180° an dem Emitter benachbarten Streuatom auftritt, am meisten Einfluß auf die Modulationsfunktionen. Alle Ein- und Mehrfachstreuereignisse können in dieser Geometrie, die Rückstreugeometrie genannt wird, durch die Einfachstreuung an einem einzigen Streuatom approximiert werden, und die am Detektor gemessene Intensität setzt sich nur aus der direkten und der einfach gestreuten Welle zusammen. Deswegen hat die Modulationsfunktion einen sinusförmigen Verlauf und eine große Amplitude. In Abb. 2.5d ist ein solches Rückstreuspektrum dargestellt. Wird diese Modulationsfunktion $\chi(E)$ in den Impulsraum übertragen ($\chi(\boldsymbol{k})$) und fouriertransformiert, so enthält sie nur eine Komponente mit großer Amplitude. Da die $\boldsymbol{k}$-Achse durch die Fouriertransformation zu einer Ortsachse wird, enthält sie den Gangunterschied zwischen direkter und der dominierenden gestreuten Welle. Deshalb gibt bei der Rückstreugeometrie die Position der maximalen Amplitude im Fourierspektrum den doppelten Abstand zwischen Emitter und Streuer an. Dabei ist jedoch zu beachten, daß die bei der Streuung auftretende Phasenverschiebung bei der Fouriertransformation nicht berücksichtigt wird, so daß der wirkliche Emitter-Streuer-Abstand nicht exakt aus dem Fourierspektrum bestimmt werden kann.

Indem man in einem Datensatz das Rückstreuspektrum identifiziert und anschließend mit diesem Spektrum eine Fouriertransformation durchführt, kann man also nicht nur die Richtung des nächsten Streuers relativ zum Emitter bestimmen, sondern auch den ungefähren Abstand. Diese Information reicht im allgemeinen aus, um näherungsweise auf den Adsorptionsplatz zu schließen.

Eine Weiterentwicklung der Analyse mit Hilfe der Fouriertransformation ist die Projektionsmethode von Hofmann *et al.* [20, 21]. Hierbei wird die Position eines einzelnen Streuers auf einem sinnvollen dreidimensionalen Gitter unterhalb des Emitters variiert. Für jeden Punkt wird dann die Modulationsfunktion, die sich durch Einfachstreuung und bei der Näherung ebener Wellen ergibt, berechnet [21]. Aufgrund der Einfachstreuung stimmt normalerweise nur die experimentelle Modulationsfunktion, bei der die Rückstreugeometrie vorliegt, mit der theoreti-

schen gut überein. Das Maß an Übereinstimmung wird jedoch nicht durch den R-Faktor, sondern in Anlehnung an die Fouriermethode durch den Projektionskoeffizienten bestimmt, der aus der Berechnung der Fourierkoeffizienten abgeleitet worden ist:

$$c(\boldsymbol{r}) \propto \int dE\, \chi_{ex}(E)\chi_{th}(E, \boldsymbol{r}) \tag{2.4}$$

wobei ein großer Projektionskoeffizient eine gute Übereinstimmung der Spektren bedeutet. Für einen Satz von experimentellen Spektren wird die exponentiell gewichtete Summe der Koeffizienten gebildet. Durch diese Wichtung werden große Koeffizienten verstärkt, so daß das Maximum eindeutig bestimmt werden kann. Aus der dreidimensionalen Koeffizientenmatrix können zweidimensionale Schnitte in Form von Graustufendarstellung anschaulich gemacht werden.

Abb. 2.7 zeigt am Beispiel von 2-Methyl-Pyridin auf Cu{110} (Kap. 6) das Ergebnis, das sich aus der Anwendung der Projektionsmethode auf die N1s-Spektren ergibt. Das obere Bild zeigt einen Schnitt aus der Koeffizientenmatrix senkrecht zur Oberfläche durch den Emitter. Dunkle Punkte zeigen einen großen, helle einen kleinen Projektionskoeffizienten an. Die untere Abbildung zeigt einen Schnitt 1.95 Å unterhalb des Emitters parallel zur Oberfläche, der das Maximum des Projektionskoeffizienten in dem oberen Bild schneidet. Aus dieser Darstellung ist erkennbar, daß sich das N-Atom bezüglich des nächsten Cu-Atoms in der Nähe der *atop*-Position befindet und der Abstand etwa 2 Å beträgt.

Die Projektionsmethode berücksichtigt zwar keine Mehrfachstreuung, im Gegensatz zu der Fouriermethode wird jedoch die Phasenverschiebung bei dem Streuereignis in die Rechnung einbezogen. Dadurch kann der Abstand des Streuatoms genauer ermittelt werden. Ein Nachteil der Projektionsmethode ist jedoch, daß nur die Position eines einzelnen Streuers aus dem Rückstreuspektrum bestimmt werden kann. Falls sich das Rückstreuspektrum jedoch aus zwei Streuern zusammensetzt, versagt die Projektionsmethode. Dies ist bei der Adsorptionsgeometrie von CO auf Cu{210} (Kap. 5) der Fall, bei dem sich das O1s-Rückstreuspektrum aus einem nahen aber schwachen Streuer (C) und einem weiter entfernten starken Streuer (Cu) zusammensetzt.

2.3.3 Abschätzung der Fehlergrenzen und Korrelationen

Für ein optimiertes Strukturmodell sind nicht nur die Werte der Parameter von Bedeutung, sondern auch deren Zuverlässigkeit, weshalb man Fehler angeben muß. Zusätzlich ist es wichtig, ob und in welchem Maße Variablen miteinander korreliert sind, da dies zum Verständnis beiträgt und sich die Fehlergrenzen ändern können. Deshalb wird auf ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes und erstmals angewendetes Verfahren zur Bestimmung der Korrelationen und der Größtfehler ausführlich eingegangen.

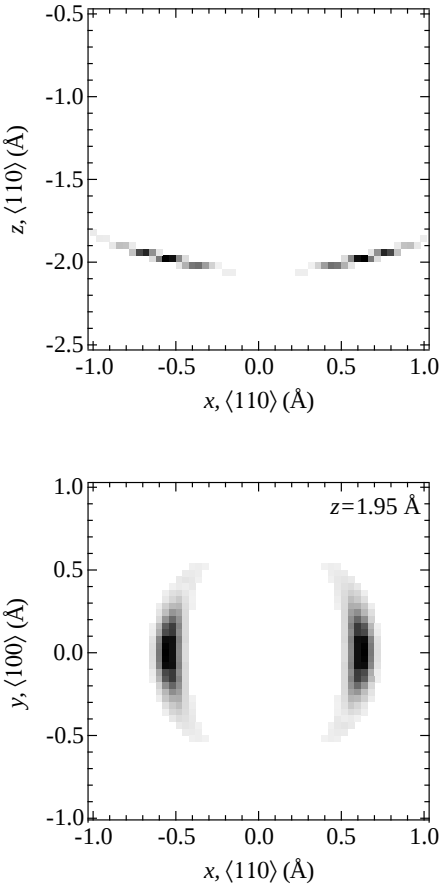


Abbildung 2.7: Anwendung der Projektionsmethode am Beispiel von 2-Methyl-Pyridin auf Cu{110}, daß mit dem N-Atom adsorbiert. Oben: Schnitt senkrecht zur Oberfläche durch den Emitter. Unten: Schnitt parallel zu Oberfläche 1.95 Å unterhalb des Emitters. Dunkle Punkte zeigen hohe Werte im Projektionskoeffizienten.

Unter der Annahme, daß die Abweichungen zwischen gemessenen und theoretischen PhD-Modulationsfunktionen nur durch statistische Fehler aufgrund der Zählrate zustande kommen, kann man die Varianz des R-Faktors analog zu der von Pendry [22] bei LEED-Analysen eingeführten Methode berechnen:

$$\mathrm{var}(R_{\min}) = \sqrt{2/N}\, R_{\min} \tag{2.5}$$

Hierbei ist N die Anzahl der maximal aufzulösenden Strukturen in den theoretischen Modulationsfunktionen. Um diese zu berechnen, muß man den Mindestabstand zweier Maxima, die noch getrennt wahrgenommen werden, ermitteln. Der Abstand wird einerseits durch die Halbwertsbreite der gaußförmigen Rumpfniveaulinie, anderseits durch die Dämpfung der Elektronen im Kristall bestimmt.

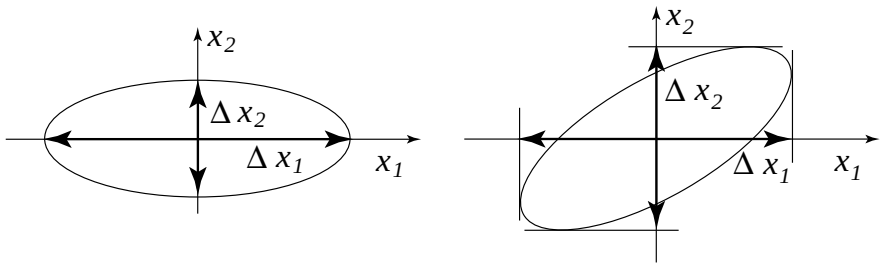


Abbildung 2.8: Darstellung eines Schnitts des R-Faktors $R(x_1, x_2)$ bei $R_{\min}$ + var im Falle unkorrelierter (links) Parameter x_1 und x_2 und im Falle korrelierter Parameter (rechts). Sind die Variablen nicht korreliert, so kann der Fehler von x_1 ohne Variation von x_2 abgelesen werden. Bei korrelierten Variablen wird der Größtfehler Δx_1 zu klein abgeschätzt.

Die Dämpfung ist durch den Imaginärteil des optischen Potentials $\Im V_{opt}$ gegeben. Die Halbwertsbreite ist somit durch

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_{kin}^2 + \Im V_{opt}{}^2} \tag{2.6}$$

und die größtmögliche Anzahl der Strukturen durch

$$N = M \frac{\delta E}{4\sqrt{\Delta E_{kin}^2 + \Im V_{opt}{}^2}} \tag{2.7}$$

bestimmt. Hierbei ist δE der Energiebereich der Spektren und M die Anzahl der Spektren. Nimmt man an, daß der R-Faktor in der Nähe des Minimums eine parabolische Form hat und die einzelnen Parameter untereinander unkorreliert sind, so folgt für die Fehler der einzelnen Variablen x_i:

$$\Delta x_i = \sqrt{\frac{2\,\mathrm{var}(R_{\min})}{\left.\frac{\partial^2 R}{\partial x_i^2}\right|_{x_{i,\min}}}} \tag{2.8}$$

Falls zwei Parameter, z. B. x_1 und x_2 unkorreliert sind, hat die Variation von x_2 keinen Einfluß auf den Größtfehler Δx_1. Dies ist in Abb. 2.8 links anhand eines Konturlinienverlaufs für $R(x_1, x_2) = R_{\min}$ + var dargestellt, der im Falle eines parabolischen Verlaufs eine Ellipse ist. Liegt jedoch eine Korrelation vor, so kann Δx_1 von der Wahl von x_2 abhängen und evtl. größer sein als der Fehler von x_1 ohne Variation von x_2 (Abb. 2.8 rechts).

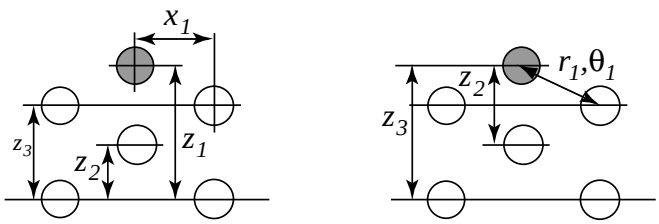


Abbildung 2.9: Wahl geeigneter Parameter zur Beschreibung des Systems: Korrelierte (links) und nahezu unkorrelierte Variablen (rechts) relativ zum Emitter (dunkles Atom).

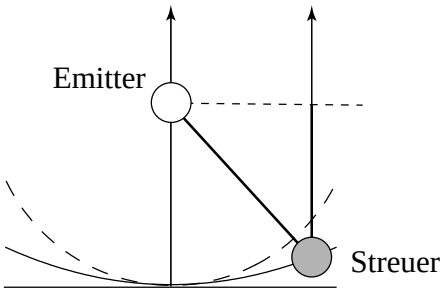


Abbildung 2.10: Weglängendifferenz (dicke Linie) zwischen direkter und einfach gestreuter Welle im Bereich nahe der normaler Emissionsrichtung. Die Kurve konstanter Weglängendifferenz (durchgezogene Linie) ist im Vergleich zur Kurve konstanten Abstandes zum Emitter (gestrichelte Linie) dargestellt.

Die Fehlerbestimmung ist bei unkorrelierten Variablen wesentlich einfacher. Deswegen sollten, wenn möglich, unabhängige Variablen definiert werden. Bei Strukturparametern sollten Positionen von Streuatomen immer relativ zur Position des Emitters definiert werden. Da Photoelektronenbeugung wesentlich empfindlicher auf den Abstand vom Emitter zum nächsten Streuer ist als auf den Winkel, sollte man außerdem die Positionen der nächsten Nachbarn in Kugelkoordinaten statt in kartesischen Koordinaten angeben, wie dies in Abb. 2.9 dargestellt ist.

Hierbei ist allerdings zu beachten, daß sich die Periodizität der Modulation durch den Hauptstreuer nicht aus dem Abstand Emitter–Streuer ergibt, sondern aus der Weglängendifferenz, wie in Abb. 2.10 zu sehen ist. Bei normaler Emissionsrichtung und Einfachstreuung ist die dargestellte Fläche konstanter Weglängendifferenz eine parabolische Fläche. Diese hat eine geringere Krümmung als die Kurve konstanten Abstandes zum Emitter (Kugelsegment). Somit ist unter dem Umstand, daß hauptsächlich Spektren nahe der normalen Emissionsrichtung verwendet werden und bei diesen die Einfachstreuung dominiert (wie es bei Emittern in *atop*-Position der Fall ist), auch eine Korrelation zwischen Radius und

Winkel zu erwarten. Dies ist in Kap. 5 und 7 auch der Fall, da die besagten Voraussetzungen zutreffen. Werden jedoch zusätzlich Spektren verwendet, deren Emissionswinkel weit von der Oberflächennormalen entfernt ist, so kann die Kurve konstanter Weglängendifferenz durch ein Kugelsegment angepaßt werden und die Kugelkoordinaten zeigen nur eine geringe Korrelation.

Oft ist gar nicht bekannt, ob oder in welchem Maße eine Korrelation zwischen zwei Parametern vorliegt. Auch läßt sich eine korrelierte Definition, z. B. im Falle von Nichtstrukturparametern, häufig nicht umgehen. Für zwei korrelierte Variablen kann man eine Konturliniendarstellung zur Fehlerbestimmung wählen, was jedoch mit einem hohen Rechenaufwand verbunden ist, da man hierfür ein zweidimensionales Gitter aus R-Faktoren im relevanten Bereich benötigt. Falls jedoch mehrere Variablen korreliert sind, ist ein Konturliniendarstellung nicht mehr möglich. Eine Möglichkeit ist, die Variable, deren Fehlerbereich bestimmt werden soll, auf eine definierte Abweichung vom Wert im R-Faktor-Minimum zu setzen und die anderen korrelierten Parameter mit Hilfe eines Fits zu optimieren. Sinkt bei dem Fit der R-Faktor unterhalb der Varianz, so ist die gewählte Abweichung kleiner als der Größtfehler. Die Durchführung ist allerdings mit einem extremen Rechenaufwand verbunden und deshalb zur Bestimmung aller Größtfehler ungeeignet.

Deswegen soll hier auf die Bestimmung der Korrelationen und Fehlergrenzen mit Hilfe der Hessematrix eingegangen werden. Gesucht werden Werte für die Variablen $(\Delta x_1, \Delta x_2, \ldots)$, die die Gleichung

$$R(x_{1,\min} + \Delta x_1, x_{2,\min} + \Delta x_2, \ldots) = R_{\min} + \mathrm{var} \tag{2.9}$$

erfüllen, wobei die $x_{i,\min}$ die den R-Faktor minimierenden Parameterwerte sind. Eine Taylorentwicklung von R um den Punkt $(x_{1,\min}, x_{1,\min}, \ldots)$ bis zur zweiten Ordnung ergibt

$$\begin{aligned} & R(x_{1,\min} + \Delta x_1, x_{2,\min} + \Delta x_2, \ldots) \\ & = \underbrace{R(x_{1,\min}, x_{2,\min}, \ldots)}_{R_{\min}} + \underbrace{grad\ R}_{=0} \cdot \begin{pmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \\ & \qquad + \frac{1}{2} (\Delta x_1, \Delta x_2, \ldots)\, \boldsymbol{H} \begin{pmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{2.10}$$

Wobei $\boldsymbol{H}$ die Hessematrix ist:

$$\boldsymbol{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 R}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 R}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots \\ \frac{\partial^2 R}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 R}{\partial x_2^2} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \tag{2.11}$$

$\boldsymbol{H}$ ist symmetrisch, da $\frac{\partial^2 R}{\partial x_1 x_2} = \frac{\partial^2 R}{\partial x_2 \partial x_1}$ ist.

Der Abbruch der Taylorentwicklung nach der zweiten Ordnung ist nur gerechtfertigt, wenn der Verlauf R-Faktors zwischen $R_{\min}$ und $R_{\min} + \mathrm{var}$ in Abhängigkeit von den betreffenden Variablen in guter Näherung parabelförmig ist.

Die n Diagonalelemente bei n Parametern der Hessematrix sind die zweiten Ableitungen des R-Faktors $\frac{\partial^2 R}{\partial x_i^2}$ im Minimum. Diese können näherungsweise durch Bestimmung von zwei weiteren R-Faktorpunkten $R(\ldots, x_i - \delta x_i, \ldots)$ und $R(\ldots, x_i + \delta x_i, \ldots)$ pro Parameter ermittelt werden. Das δx_i ist dabei für jede Variable so zu wählen, daß diese R-Faktorwerte in der Nähe von $R_{\min} + \mathrm{var}$ liegen, da dadurch die Näherung im Bereich der Varianz verbessert wird. Bei unkorrelierten Parametern sind diese Werte ausreichend, denn in diesem Fall sind die Nichdiagonalelemente der Hessematrix Null.

Um die $n(n-1)/2$ Nichtdiagonalelemente $h_{ij} = \frac{\partial^2 R}{\partial x_i \partial x_j}$ zu bestimmen, muß theoretisch für jedes der Elemente nur noch ein weiterer Punkt, z. B. an der Stelle $R(\ldots, x_i + \delta x_i, \ldots, x_j + \delta x_j, \ldots)$ des R-Faktorraumes, ermitteln werden. Es hat sich allerdings als genauer erwiesen, statt nur eines Punktes die vier Punkte $R(\ldots, x_i \pm \frac{1}{\sqrt{2}}\delta x_i, \ldots, x_j \pm \frac{1}{\sqrt{2}}\delta x_j, \ldots)$ und $R(\ldots, x_i \pm \frac{1}{\sqrt{2}}\delta x_i, \ldots, x_j \mp \frac{1}{\sqrt{2}}\delta x_j, \ldots)$ zu berechnen. Der Faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ hat den Vorteil, daß Punkte berechnet werden, die ohne Korrelation (Abb. 2.8 links) genau auf der Ellipse liegen. Ist die Korrelation nicht zu groß, so sollte der R-Faktor an diesem Punkt also auch in der Nähe von $R_{\min} + \mathrm{var}$ liegen. Diese Werte zusammen mit den Werten $R(\ldots, x_i \pm \delta x_i, \ldots)$ liefern ein überbestimmtes Gleichungssystem für die Approximation des R-Faktorminimums durch einen n-dimensionalen Paraboloid. Zur Lösung hat sich die Näherung mit der Methode der kleinsten Quadrate als sinnvoll erwiesen. Daraus können die Elemente h_{ij} der Hessematrix ermittelt werden.

Inversion der Hessematrix führt zur Kovarianzmatrix $\boldsymbol{C}$ [23].

$$\boldsymbol{H}^{-1} = \boldsymbol{C} = \begin{pmatrix} \sigma_1^2 & \mathrm{cov}(x_1, x_2) & \cdots \\ \mathrm{cov}(x_1, x_2) & \sigma_2^2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \tag{2.12}$$

σ_i ist die Kovarianz des Parameters x_i. Der Korrelationskoeffizient zwischen den Variablen x_i und x_j ist über

$$\rho_{ij} = \frac{\mathrm{cov}(x_i, x_j)}{\sigma_i \sigma_j} \tag{2.13}$$

definiert. Der Korrelationskoeffizient kann Werte zwischen -1 und +1 annehmen, wobei $\rho = 1$ für exakte lineare positive Abhängigkeit (Korrelation), $\rho = -1$ für exakte lineare negative Abhängigkeit (Antikorrelation) und $\rho = 0$ für unkorrelierte Variablen steht. Ein positiver Korrelationskoeffizient bedeutet hierbei, daß die beiden Variablen bei gleichzeitiger Vergrößerung sich neutralisierende Effekte zur Folge haben, bei $\rho < 0$ hingegen, wirkt die Verkleinerung des eines Parameters dem Effekt durch die Vergrößerung des anderen entgegen.

Es ist somit möglich, allein aus der Hessematrix die Korrelationen näherungsweise zu bestimmen. Dieses Verfahren wurde schon bei LEED-Strukturanalysen zur Bestimmung der Korrelationskoeffizienten angewendet [24]. In Abb. 2.8 zeigt sich die Korrelation im zweidimensionalen anschaulich durch eine Verdrehung der Hauptachsen der Ellipsen gegen das Koordinatensystem. Ohne Korrelation beträgt der Winkel zwischen z. B. der großen Hauptachse und der x-Achse 0°. Mit steigender Korrelation vergrößert sich der Winkel. Für den Grenzfall $\rho = \pm 1$ entartet die Ellipse zu einer Geraden [23].

Sind zwei Variablen x_i und x_j unabhängig von einander definiert worden, so kann man annehmen, daß sie eine kleine Korrelation aufweisen. Liegt jedoch eine starke Korrelation von x_i zu einem anderen Parameter x_k und von x_j zu x_k vor, so kann trotzdem eine Korrelation zwischen x_i und x_j über den Parameter x_k vorliegen. In Abb. 2.9 links scheinen die Variablen z_2 und z_3 unabhängig voneinander definiert worden zu sein. Allerdings sind sowohl z_2 als auch z_3 stark zu z_1 korreliert. Daraus folgt, daß auch z_2 und z_3 über die Korrelation zu z_1 stark korreliert sein können. Eine Testrechnung mit einer ähnlichen Variablendefinition ist in Kap. 3.3.5 durchgeführt worden und bestätigt dies.

Wenn man den durch die Hessematrix bestimmten n-dimensionalen Paraboloid bei $R_{\min} + \mathrm{var}$ schneidet, erhält man mit Gl.(2.10) eine Relation zwischen den Variablen x_i:

$$(\Delta x_1, \Delta x_2, \ldots)\, \boldsymbol{H} \begin{pmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \sum_{i,j=1}^{n} \frac{\partial^2 R}{\partial x_i \partial x_j} \cdot \Delta x_i \, \Delta x_j = 2 \ \mathrm{var} \tag{2.14}$$

Dies ist die Gleichung eines n-dimensionalen Ellipsoids oder Hyperboloids, abhängig davon, ob es sich um einen elliptischen oder hyperbolischen Paraboloid handelt. Ein elliptischer Paraboloid stellt eine Funktion dar, die nach allen Seiten hin ansteigt, beschreibt also das Minimum. Ein hyperbolischer Paraboloid ist ein sattelförmiges Gebilde, bei dem der Funktionswert in bestimmten Richtungen

noch weiter abfallen kann. Da der Paraboloid das absolute R-Faktorminimum annähern soll, sollte es sich um einen elliptischen Paraboloid handeln. Ist die parabolische Näherung jedoch nicht exakt genug, oder sind die δ_i für die Stützstellen ungünstig gewählt worden, kann der Paraboloid auch hyperbolisch sein. Dies kann jedoch mit Hilfe der Eigenwerte λ_i der Hessematrix überprüft werden. Sind alle $\lambda_i > 0$, so handelt es sich um einen elliptischen Paraboloiden.

Auf der $n-1$-dimensionalen Umrandung, die das Ellipsoid darstellt, ist der R-Faktor genau $R_{\min} + \mathrm{var}$. Sind alle Parameter x_i unkorreliert zueinander, so ist die Hessematrix diagonal und man erhält aus Gl.(2.14) ein Ellipsoid ohne gemischte Terme. In dem Fall liegt das Ellipsoid mit den Hauptachsen parallel zu den Achsen des Koordinatensystems, d. h. die Fehler Δx_i lassen sich direkt an den Koordinatenachsen, also aus den Vorfaktoren der quadratischen Terme der Gleichung ablesen, wie in Abb. 2.8 links für zwei Parameter dargestellt. Bei korrelierten Variablen erhält man neben den quadratischen auch gemischte Terme und das Ellipsoid ist gedreht. In diesem Fall muß man eine $n-1$-fache Projektion des Ellipsoids auf die k-te Achse durchführen. Diese eindimensionale Projektion ist dann der Fehlerbereich Δx_k (Abb. 2.8 rechts, 2.11).

Um eine Projektion des n-dimensionalen Ellipsoids in die Dimension k durchzuführen, muß die quadratische Gl.(2.14) nach Δx_i aufgelöst werden:

$$\Delta x_{k,1/2} = -\sum_{\substack{i=1\\ i\neq k}}^{n} \frac{h_{ik}}{h_{kk}} \Delta x_i \pm \sqrt{\sum_{\substack{i,j=1\\ i,j\neq k}}^{n} \frac{h_{ik}h_{jk}}{h_{kk}^2} \Delta x_i \Delta x_j - \sum_{\substack{i,j=1\\ i,j\neq k}}^{n} \frac{h_{ij}}{h_{kk}} \Delta x_i \Delta x_j + \frac{2\,\mathrm{var}}{h_{kk}}} \tag{2.15}$$

Werden die Werte für die Parameter x_j, $j \neq k$ so gewählt, daß der Term unter der Wurzel positiv ist, so schneidet die Gerade in Richtung x_k das Ellipsoid zweimal. Ist der Term Null, tangiert die Gerade die Umrandung des Ellipsoids. Alle Werte $(\ldots, x_{k-1}, x_{k+1}, \ldots)$, für die der Term unter der Wurzel gleich Null ist, bilden somit das auf x_k projizierte Ellipsoid. Man erhält die analoge Form der um eine Dimension reduzierten Hessematrix, wenn die Elemente wie folgt modifiziert werden:

$$h_{ij}^{(l+1)} = h_{ij}^{(l)} - \frac{h_{ik}^{(l)} h_{jk}^{(l)}}{h_{kk}^{(l)}} \tag{2.16}$$

Speziell ist $h_{ik} = h_{kj} = 0$. Führt man dieses iterative Verfahren $(n-1)$-mal durch, so erhält man eine einfache quadratische Gleichung der Form

$$h_{mm}^{(n-1)} \Delta x_m^2 = \mathrm{var} \tag{2.17}$$

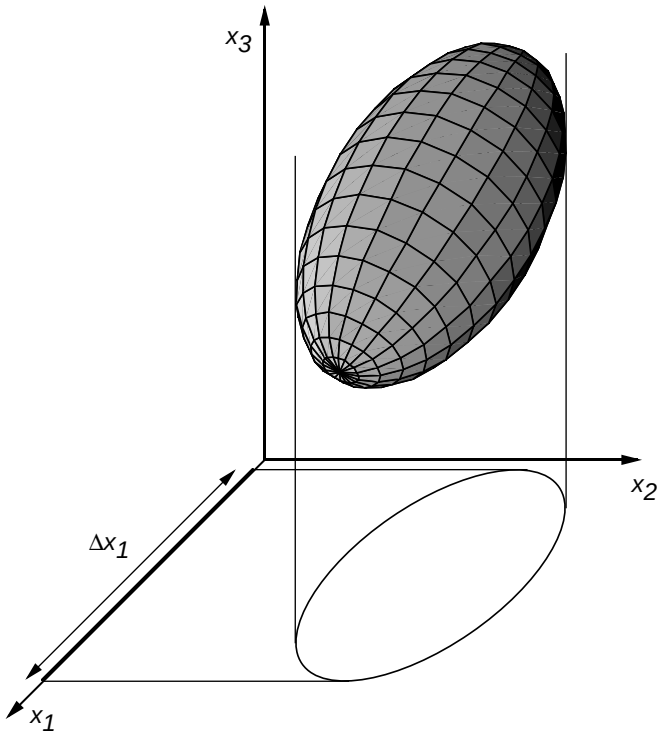


Abbildung 2.11: Sukzessive Projektion am Beispiel eines dreidimensionalen Ellipsoids, auf dessen Fläche $R(x_1, x_2, x_3) = R_{\min} + \text{var}$ gilt, in eine Dimension. Das resultierende Intervall gibt den Größtfehler der entsprechenden Variablen an.

aus der der Größtfehler Δx_m direkt bestimmt werden kann.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es durch diese Analyse möglich ist, den Grad der Korrelation zwischen Variablen festzustellen und die sich daraus ergebenden Größtfehler zu bestimmen. Bei zu vielen oder zu starken Korrelationen kann überprüft werden, ob der Übergang zu einem Modell mit Variablen anderer Definition zu geringeren Korrelationen führt.

2.3.4 Bestimmung der Schwingungsamplituden

Neben der Optimierung von Strukturparametern können auch alle Nichtstrukturparameter optimiert werden, die einen Einfluß auf die Modulationsfunktionen haben. Von großer Wichtigkeit sind hierbei die mittleren quadratischen Auslenkungsamplituden bestimmter Atomgruppen. Mit einfachen Mitteln lassen sich in einem Adsorbat/Substratsystem nur die isotropen Schwingungen der Atome im Substratvolumen $\langle u^2 \rangle$ theoretisch berechnen. Diese lassen sich bei bekannter

Debye-Temperatur Θ_D und Atommasse M sowie der Temperatur T des Substrats relativ zum Laborsystem nach der Formel

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{4Mk_\mathrm{B}\Theta_\mathrm{D}} \left(1 + \frac{4T^2}{\Theta_\mathrm{D}^2} \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{y\,dy}{e^y - 1} \right) \approx \frac{3\hbar^2 T}{Mk_\mathrm{B}\Theta_\mathrm{D}^2} \tag{2.18}$$

berechnen [25, 26], wobei die Näherung nur für $T \gg \Theta_\mathrm{D}$ gilt. Hierbei ist k_B die Boltzmann-Konstante und $\hbar$ das Plancksche Wirkungsquantum.

Die Auslenkungen der Atome an der Oberfläche ohne Adsorbat sind normalerweise größer, da die Atome aufgrund der geringeren Anzahl von Nachbarn weniger fest gebunden sind. Sind jedoch Atome an der Oberfläche adsorbiert, kann sich auch das Schwingungsverhalten der Oberflächensubstratatome ändern. Die Schwingungsamplituden von Adsorbatmolekülen sind gegenüber der Gasphase ebenfalls verändert. Speziell können sich für Adsorbat- und Oberflächenatome Schwingungsanisotropien ergeben. Im Falle von einem Adsorbatatom in *atop*-Position erwartet man in Richtung der Bindung, also senkrecht zur Oberfläche, kleine und parallel zur Oberfläche große Schwingungsauslenkungen. Somit ist es nicht möglich, die Schwingungsamplituden auf einfachem Wege zu berechnen.

Im Fall von PhD sind nicht die absoluten Schwingungsamplituden von Bedeutung, sondern die Amplituden der Streuer relativ zum Emitter. Sind diese unkorreliert, so ist das relative Schwingungsquadrat einfach durch die Summe der mittleren Schwingungsquadrate von Emitter und Streuer gegeben. Dies folgt z. B. aus der Annahme, daß sich in einer Dimension ein Atom i am Ort μ_i befindet, das mit einem mittleren Schwingungsquadrat von σ_i schwingt, durch eine Gaußförmige Wahrscheinlichkeitsverteilung beschrieben werden kann:

$$w_i(x) = \frac{1}{\sigma_i\sqrt{2\pi}} \exp(-\frac{(x-\mu_i)^2}{2\sigma_i^2}) \tag{2.19}$$

Aus der Faltung zweier Wahrscheinlichkeitsfunktionen

$$w(x) = \int_{-\infty}^{\infty} w_1(\tilde{x}) \cdot w_2(x+\tilde{x})\,d\tilde{x} \tag{2.20}$$

ergibt sich wieder eine Gaußförmige Verteilung mit $\mu = \mu_1 - \mu_2$ und mittlerem Schwingungsquadrat $\sigma^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2$. Diese Beziehung gilt analog im Dreidimensionalen.

Aufgrund des großen Abstands zwischen dem adsorbierten Emitter und den Substratatomen sollte keine Korrelation der Schwingungen vorliegen. Deshalb kann man nach diesem Verfahren bei optimierter Schwingungsamplitude für die Substratatome im Emitter-Ruhesystem $\langle u^2_{Sub,ES} \rangle$ durch Vergleich mit der theoretischen Schwingungsamplitude für das Substrat im Laborsystem $\langle u^2_{Sub,LS} \rangle$ die Schwingungen des Emitters $\langle u^2_{Em,LS} \rangle$ abschätzen:

$$\langle u^2_{Sub,ES} \rangle = \langle u^2_{Sub,LS} \rangle + \langle u^2_{Em,LS} \rangle \tag{2.21}$$

Mindestens für die nächsten Nachbarstreuer ist jedoch eine signifikante Korrelation der Schwingungen zu erwarten, da hier eine Bindung entstehen kann. Deswegen ist es in den Simulationen sinnvoll, die Bestimmung der Schwingungsamplituden im Ruhesystem des Emitters durchzuführen. Dafür wird die Schwingungsamplitude des Emitteratoms auf Null gesetzt. Bei den Amplituden der Streuer wird nicht nur zwischen Substrat- und Oberflächenatomen unterschieden, sondern auch zwischen nächsten Nachbarn, die bei der Adsorption eine Bindung zum Adsorbat aufbauen könnten und weiter entfernten Atomen, die unabhängig vom Emitter sind. Falls vorhanden, müssen auch andere streuende Adsorbatatome dabei berücksichtigt werden. Diese Schwingungsamplituden für unterschiedliche Atomgruppen werden unabhängig voneinander optimiert.

Aus den optimalen Werten kann allerdings nicht der Grad der Korrelation abgeleitet werden. Bei dem Emitter benachbarten Atomen ist aufgrund der Bindung in der Richtung zum Emitter eine stärkere Korrelation zu erwarten, in den Richtungen senkrecht hierzu ist die Korrelation wahrscheinlich sehr klein. Die optimierten Schwingungsamplituden im Ruhesystem des Emitters sollten jedoch mit steigender Korrelation geringere Werte für die Schwingungsamplitude aufweisen, so daß Relationen zwischen den Korrelationen aufgestellt werden können.

Die Optimierung von Schwingungsamplituden, speziell von benachbarten Streuern, ändert hauptsächlich die Größe der Amplituden, die Position der Extrema jedoch nicht. Da sich hierbei der R-Faktor nur geringfügig verschlechtert, sind die Fehlerbereiche zum Teil mit 100% und mehr extrem groß. Oft liegt auch eine Schwingungsamplitude von Null im Fehlerbereich, was einer unendlich hohen Debye-Temperatur entspricht. Trotzdem liegen die Größenordnungen in einem physikalisch sinnvollen Bereich.

Kapitel 3

Kohlenstoff auf Ni{100}

3.1 Einleitung

In früheren Untersuchungen zur Adsorption an Oberflächen wurde angenommen, daß die Oberfläche einen Einfluß auf das Adsorbat hat, das Adsorbat hingegen nicht die Struktur der Oberfläche im wesentlichen beeinflußt. Mittlerweile ist jedoch bekannt, daß sich die Struktur der Oberflächenlagen eines Festkörpers durch die Anwesenheit eines Adsorbats ändert, obwohl in vielen Fällen nur Relaxationen senkrecht zur Oberfläche auftreten. In einigen anderen Fällen treten jedoch adsorbatinduzierte Rekonstruktionen wie Verschiebungen von Substratatomen parallel zur Oberfläche auf. Teilweise tritt auch eine veränderte Atomdichte in der Oberflächenlage auf, die sogenannte *missing row* Struktur. Eines der bezüglich Rekonstruktion vielfach untersuchten Systeme ist die Adsorption von Kohlenstoff auf Ni{100} bei Sättigungsbedeckung ($\Theta = 0.5$). Hier kommt es zu einer (2×2)p4g-Struktur, die zu einer *„clock“ reconstruction* der Oberflächenlage führt [27–35].

Bei diesem System adsorbiert der Kohlenstoff in einer c(2×2)-Überstruktur in den Vierfachlochplätzen. Die Ni-Atome der obersten Lage der besetzten Vierfachlochplätze sind im oder gegen den Uhrzeigersinn verdreht, so daß für die adsorbierten C-Atome leicht vergrößerte Vierfachlochplätze entstehen, wie dies in Abb. 3.1 dargestellt ist. Die Ni-Atome der unbesetzten Vierfachlochplätze verschieben sich so, daß ein rautenförmiger Lochplatz entsteht.

Diese Struktur ist mit verschiedenen oberflächenempfindlichen Analysen wie z. B. LEED [27, 28], einer älteren PhD-Studie [29] sowie SEXAFS [30] untersucht worden.

Die Ursache für diese adsorbatinduzierte Rekonstruktion wurde jedoch bisher wenig untersucht. Theoretische Berechnungen von Reindl *et al.* [36] stellten eine signifikante Bindung des Kohlenstoffes zum nächsten Ni-Nachbarn in der zweiten

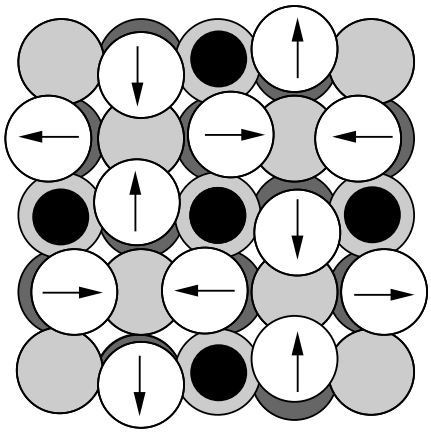


Abbildung 3.1: Darstellung der *„clock“ reconstruction*, die bei der Adsorption von C auf Ni{100} bei Sättigungsbedeckung auftritt [27–35] (Aufsicht).

Lage fest. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zu den Schwingungseigenschaften der Oberfläche führten zu dem Ergebnis, daß die Rekonstruktion als ein eingefrorenes Oberflächenphonon betrachtet werden kann [32, 37, 38], was jedoch keinen Aufschluß über die Ursache dieser Rekonstruktion gibt. In neueren Untersuchungen von Sander *et al.* [39] wurde der Abbau von kohlenstoffinduzierten Druckspannungen an der Oberfläche durch die direkte Messung von Oberflächenkrümmungen vorgeschlagen. Die Änderung der Druckspannung als Funktion der C-Bedeckung zeigte, daß durch die Rekonstruktion, die ab einer Bedeckung von etwa $\Theta = 0.3$ auftritt, die Druckspannung nicht weiter steigt.

Shaikhutdinov [40] untersuchte das System bei niedriger Bedeckung ($\Theta = 0.15$) mit STM. Es wurden zufällig verteilte einzelne Kohlenstoffatome im Vierfachlochplatz und einige p(2×2)-Domänen beobachtet. Die Besetzungswahrscheinlichkeit für C-Atome im nächsten oder zweitnächsten Nachbarplatz zu einem anderen C-Atom zu adsorbieren (wie sie bei einer 1×1-Struktur zu erwarten sind) betrug ca. 2%. Für dritt- und fünftnächste Nachbarn (wie bei p(2×2)) ergaben sich ca. 25%. Dies wurde dadurch erklärt, daß sich das System nahe der Übergangsbedeckung von $\Theta = 0.2$ befindet und deshalb schon lokal Sättigungsbedeckung auftritt. Eine Struktur wurde jedoch nicht vorgeschlagen.

Klink *et al.* [41] untersuchten das System sowohl bei hoher als auch bei niedriger Bedeckung ($\Theta < 0.2$) mit Hilfe von STM. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß mit STM nicht einzelne Atome abgebildet werden, sondern Elektronenzustände. Auch quantitative Aussagen sind nur eingeschränkt möglich. Während Klink *et al.* bei hoher Bedeckung die (2×2)p4g-Struktur beobachteten, sahen sie bei niedriger Bedeckung die Adsorption von isolierten Kohlenstoffatomen in Vierfachlochplätzen. Es wurden keine C-Atome beobachtet, die in benachbarten Vierfachloch-

plätzen adsorbieren, erst für den dritt- und fünftnächsten Lochplatz steigt die Besetzungswahrscheinlichkeit merklich an. Sie glaubten zu sehen, daß die C-Atome jedoch keine lokale *„clock“ reconstruction* induzierten, sondern leiteten stattdessen eine radiale, nach außen gerichtete Relaxation der nächsten Nachbarn in der obersten Ni-Lage um die adsorbierten Kohlenstoffatome ab, wobei diese Verschiebung zu einer Aufweitung der besetzten Vierfachlochplätze führt. Für diese Aufweitung wurde von Klink *et al.* ein Wert von 0.15 ± 0.15 Å angegeben, für den Abstand der vier nächsten Ni-Nachbarn zur zweiten Ni-Lage wurde ein um ca. 0.05 Å verringerter Wert abgeleitet. Beide Beobachtungen müssen jedoch nicht wirkliche Strukturveränderungen sein, sondern können auch durch eine veränderte lokale Elektronenstruktur in der Nähe des Adsorbats zu einer Verfälschung des STM-Bildes führen. Obwohl die Struktur ohne Lochaufweitung innerhalb der Fehlergrenzen liegt, wurde von einer signifikanten Aufweitung ausgegangen. Als Ursache für die Aufweitung wurde kurzreichweitige Ni-C-Abstoßung angenommen. Da diese laterale Bewegung der nächsten vier Oberflächen-Ni-Atome bei hoher Bedeckung nicht möglich ist, kommt es in diesem Fall zu einer Lochaufweitung durch eine Bewegung seitwärts zur C-Ni-Bindung. Aus dem gleichen Grund wurden bei niedriger Bedeckung auch keine benachbarten C-Atome beobachtet, denn auch dann ist eine radiale Verschiebung für die Ni-Atome nicht möglich.

3.2 Experimentelles

Der Ni{100}-Kristall wurde durch zyklisches Ionenätzen mit Ar^+ bei einer Ionenenergie von 0.5 kV und einem Ar-Hintergrunddruck von $3{\cdot}10^{-5}$ mbar mit anschließendem Ausheilen bei 940 K gesäubert, bis ein scharfes (1×1)-LEED-Bild zu erkennen war. Zur speziellen Reinigung des Kristalls von Kohlenstoff wurde eine Sauerstoff-Behandlung für 30 s bei einem O_2-Hintergrunddruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar und einer Kristalltemperatur von 720 K und anschließendem Erhitzen auf 940 K durchgeführt, bis mit Hilfe von XPS-Messungen keinerlei Verunreinigungen mehr zu erkennen waren.

Die Präparation der Kohlenstoffschicht bei Sättigungsbedeckung ($\Theta = 0.5$ ML) erfolgte durch Dosieren von $5{\cdot}10^{-6}$ mbar·s C_2H_4 bei einer Kristalltemperatur von $T = 520$ K, da durch sukzessives Dosieren und anschließende XPS-Messungen am C1s-Niveau festgestellt wurde, daß bei dieser Dosis Sättigungsbedeckung vorliegt. Bei dieser Dosis wurde die erwartete (2×2)p4g-LEED-Struktur, wie sie durch die *„clock“ reconstruction* entsteht, beobachtet.

Die Kohlenstoffschicht bei niedriger Bedeckung wurde durch Dosieren von $8 \cdot 10^{-8}$ mbar·s C_2H_4 bei gleicher Kristalltemperatur hergestellt. XPS-Messungen des Verhältnisses des C1s-Photoemissionssignals zu dem Signal bei Sättigungsbedeckung ergaben, daß diese Dosis einer Kohlenstoff-Bedeckung von $\Theta = 0.15$ ML,

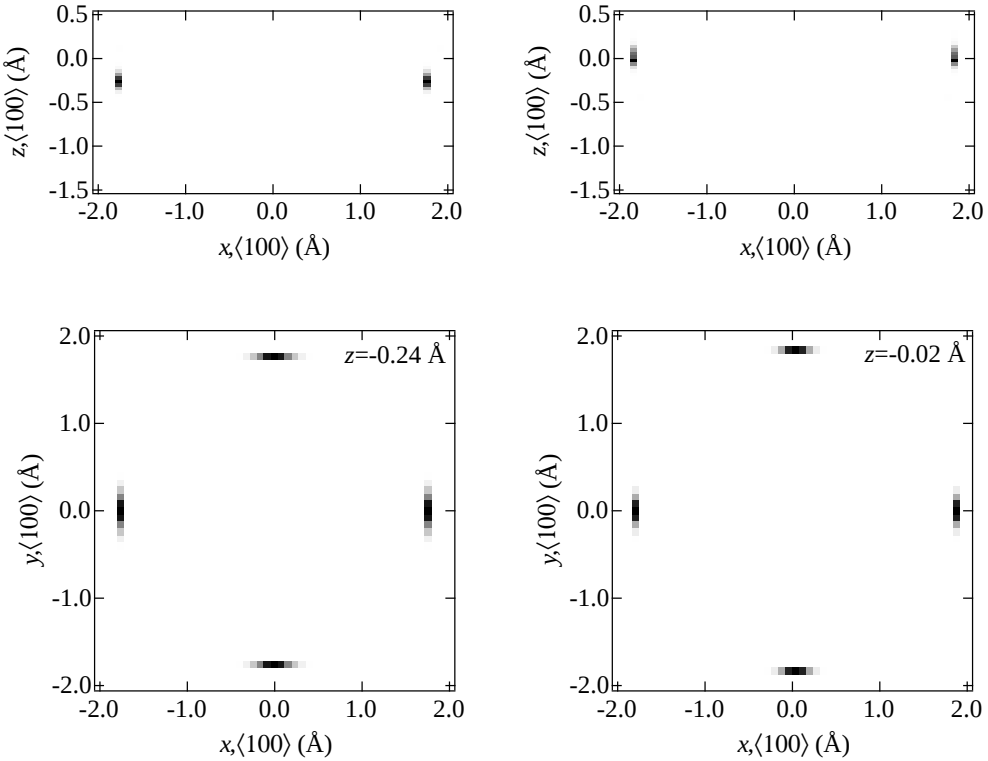


Abbildung 3.2: Ergebnisse der Projektionsmethode, die auf die C1s-Spektren angewandt wurde. Die linken Bilder zeigen die Ergebnisse für Sättigungsbedeckung ($\Theta = 0.5$), die rechten die für niedrige Bedeckung ($\Theta = 0.15$). Oben: Darstellung des Projektionskoeffizienten in einem Schnitt senkrecht zur Oberfläche in $\langle 100 \rangle$ (x-Richtung) in der Ebene des Emitters. Unten: Schnitt parallel zur Oberfläche durch die Maxima 0.24 Å unterhalb des Emitters bei Sättigungsbedeckung und 0.02 Å unterhalb des Emitters bei niedriger Bedeckung.

also etwa 1/3 der Sättigungsbedeckung, entspricht. Mit Hilfe von LEED wurde festgestellt, daß keine Überstruktur auftrat, sondern nur 1×1-Substratspots.

Die C1s-PhD-Spektren wurden zwischen 80 und 440 eV in den azimutalen Richtungen $\langle 100 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ sowie für die Polarwinkel 0° bis 80° mit einer Schrittweite von 10° aufgenommen. Die Temperatur des Kristalls betrug während der Messung bei Sättigungsbedeckung $T = 290$ K, bei niedriger Bedeckung $T = 120$ K.

3.3 Ergebnisse

Abb. 3.2 zeigt die Anwendung der Projektionsmethode auf die C1s-Modulationsfunktionen sowohl für die Sättigungsbedeckung (links) als auch für die niedrige Bedeckung (rechts). Die Modulationsfunktionen sind in Abb. 3.4 und Abb. 3.6 zufinden. In den oberen Bildern, die einen Schnitt senkrecht zur Oberfläche zeigen, sind in beiden Fällen zwei Maxima des Projekionskoeffizienten im Abstand von ca. 1.8 Å von dem Emitter bei (0,0,0) zu erkennen. Bei Sättigungsbedeckung liegen diese ca. 0.2 Å unterhalb, für die niedrige Bedeckung etwa in der Ebene (0.0 Å) des Emitters. Die unteren Bilder zeigen einen Schnitt parallel zur Oberfläche in der Ebene des maximalen Projektionskoeffizienten.

Die vier Maxima deuten darauf hin, daß das Kohlenstoffatom in beiden Fällen im Vierfachlochplatz adsorbiert, und zwar ungewöhnlich tief nahe der Oberflächenebene des Substrats. Bei Sättigungsbedeckung wird eine Verdrehung der nächsten Oberflächen-Ni-Nachbarn um das Kohlenstoffatom herum vorhergesagt, was zu einer Verschiebung der nächsten Ni-Nachbarn aus der ⟨100⟩-Richtung heraus führt. Dies steht nicht im Widerspruch zum Ergebnis der Projektionsmethode, denn die Meßdaten sind über die beiden entgegengesetzen Rotationsrichtungen gemittelte Werte und müssen deshalb die Vierfachsymmetrie des Substrats zeigen. Außerdem wurden nur Spektren in den hochsymmetrischen azimutalen Richtungen ⟨100⟩ und ⟨110⟩ aufgenommen und enthalten deswegen keine Information über die Verschiebung der Ni-Streuer aus diesen Richtungen heraus.

Die Ergebnisse der Projektionsmethode werden auch dadurch bestätigt, daß im Falle der niedrigen Bedeckung das 80°-Spektrum in ⟨100⟩-Richtung die stärksten ($> 60\%$) und von Einfachstreuung dominierten Modulationen hat. Die lange Periodizität deutet auf Rückstreuung vom nächsten Ni-Nachbaratom in der obersten Ni-Lage hin. Bei der Sättigungsbedeckung sind die Modulationen im 80°-Spektrum in ⟨100⟩-Richtung schwächer und zeigen Beiträge von anderen, weiter entfernten Streuern, denn die nächsten Ni-Nachbarn befinden sich in diesem Fall wegen der Verdrehung durch die (2×2)p4g-Struktur nicht mehr in der optimalen Rückstreugeometrie. Die Spektren in normaler Emissionsrichtung hingegen zeigen ähnlich starke Modulationen sowohl bei Sättigungs- als auch bei niedriger Bedeckung. Da diese Spektren aber keine einfachen Rückstreuspektren sind, wird in der Projektionsmethode der nächste Ni-Nachbar des C-Atoms in der zweiten Lage nicht wiedergegeben.

3.3.1 Die (2×2)p4g-Struktur bei Sättigungsbedeckung

Das Ergebnis der Projektionsmethode wurde als Startmodell für die Strukturoptimierung mit Vielfachstreuung gewählt. Im wesentlichen ausgehend von den vorgeschlagenen Strukturen der Arbeiten von Gauthier *et al.*, von Kilcoyne *et al.* und

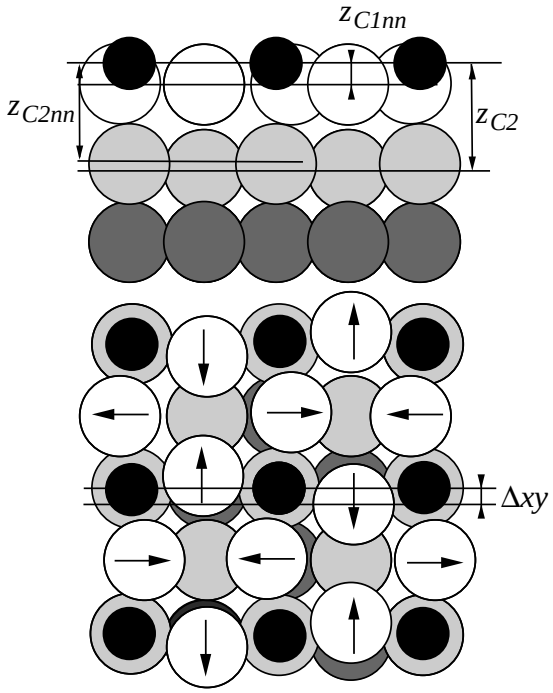


Abbildung 3.3: Seitenansicht und Aufsicht der angenommenen (2×2)p4g-Struktur und Definition der Strukturparameter.

Bader *et al.* [28–30], wurden die Verdrehung der nächsten Oberflächen-Ni-Atome Δxy parallel zur Oberfläche, die Verschiebung der nächsten Ni-Nachbarn in der zweiten Lage senkrecht zur Oberfläche z_{C2nn} sowie die Abstände der nächsten Ni-Nachbarn in der obersten Ni-Lage z_{C1nn} (dies ist bei Sättigungsbedeckung die gesamte oberste Substratlage) und der nichtnächsten Nachbarn in der zweiten Ni-Lage senkrecht zur Oberfläche z_{C2} durch Vielfachstreurechnungen optimiert. Aus z_{C1nn} und Δxy läßt sich der Abstand r_{C1nn} zwischen C-Atom und dem nächsten Ni-Nachbarn berechnen.

Dabei wurden alle Parameter relativ zum Emitter gewählt, um die Korrelationen zwischen Parametern so gering wie möglich zu halten (siehe Kap. 2.3.3). Diese Parameter sind in Abb. 3.3 dargestellt.

Die optimierten Strukturparameterwerte im Vergleich zu früheren Arbeiten mit anderen quantitativen oberflächenempfindlichen Methoden sind in Tab. 3.1 aufgeführt. In Abb. 3.4 sind die benutzten experimentellen Modulationfunktionen mit den zugehörigen theoretischen Spektren und den R-Faktoren dargestellt. Der Gesamt-R-Faktor für das System beträgt 0.26 mit einer Varianz von 0.03.

Parameter	diese Arbeit	LEED-Analyse [28]	LEED-Analyse [27]	frühere PhD-Analyse [29]
z_{C1nn}	0.11 ± 0.04 Å	0.12 ± 0.04 Å	0.1 ± 0.2 Å	0.10 ± 0.11 Å
z_{C2nn}	1.94 ± 0.06 Å	1.99 ± 0.07 Å		
z_{C2}	1.97 ± 0.12 Å	2.15 ± 0.07 Å	1.91 ± 0.05 Å	1.86 ± 0.06 Å
Δxy	0.41 ± 0.07 Å	0.45 ± 0.07 Å	0.35 ± 0.05 Å	0.55 ± 0.20 Å
r_{C1nn}	*1.81±0.02* Å	*1.82±0.02* Å	*1.80±0.02* Å	*1.85±0.06* Å

Tabelle 3.1: Optimierte Strukturparameterwerte für die (2×2)p4g-Struktur im Vergleich zu anderen quantitativen Arbeiten. Zusätzlich wurde der aus den Parameterwerten berechnete Abstand des C-Atoms zu den nächsten Ni-Oberflächennachbarn r_{C1nn} angegeben.

3.3.2 Die niedrige Bedeckung

Zur Beschreibung der Adsorptionsgeometrie bei niedriger Bedeckung wurden als Strukturparameter der vertikale Abstand zur zweiten Oberflächen-Ni-Lage z_{C2} und zum nächsten Ni-Nachbarn in der zweiten Lage z_{C2nn} analog zur p4g-Struktur definiert. Jedoch mußten hier zusätzliche Strukturparameter eingeführt werden. Δr beschreibt eine laterale Verschiebung der vier nächsten Oberflächen-Ni-Nachbarn, definiert also die Aufweitung des Vierfachlochplatzes, wie er von Klink *et al.* [41] vorgeschlagen wurde. Zusätzlich ist bei diesem System der vertikale Abstand vom Kohlenstoffatom zur Oberflächen-Ni-Lage (z_{C1}) von dem vertikalen Abstand des C-Atoms zu den vier nächsten Oberflächennachbarn (z_{C1nn}) zu unterscheiden. Die optimierten Strukturparameter sind in Abb. 3.5 dargestellt. Aus diesen Werten können der Abstand des C-Atoms zu den nächsten Ni-Nachbarn r_{C1nn} als auch der Abstand der Ni-Ni-Nachbaratome in der Oberflächenlage $r_{Ni,surf-Ni,surf}$ bestimmt werden.

Tab. 3.2 zeigt die *best-fit*-Werte der Strukturparameter im Vergleich zu den Werten bei Sättigungsbedeckung. Die zugehörigen Modulationsfunktionen sind in Abb. 3.6 aufgeführt. Der R-Faktor betrug bei der optimierten Struktur 0.19 mit einer Varianz von 0.025.

3.3.3 Diskussion

Das Ergebnis der Strukturanalyse bei Sättigungsbedeckung zeigt, daß das Kohlenstoffatom wie erwartet im Vierfachlochplatz adsorbiert. Es befindet sich senkrecht zur Oberfläche nur 0.11 Å von den nächsten Ni-Nachbarn entfernt, liegt also fast in der Oberflächen-Ni-Lage. Die nächsten Ni-Nachbarn sind um 0.41 Å seitwärts verschoben, wodurch der Abstand der Oberfächen-Ni-Atome zum Kohlenstoff aber nur von 1.77 Å auf 1.81 Å zunimmt. Der Abstand der ersten zur

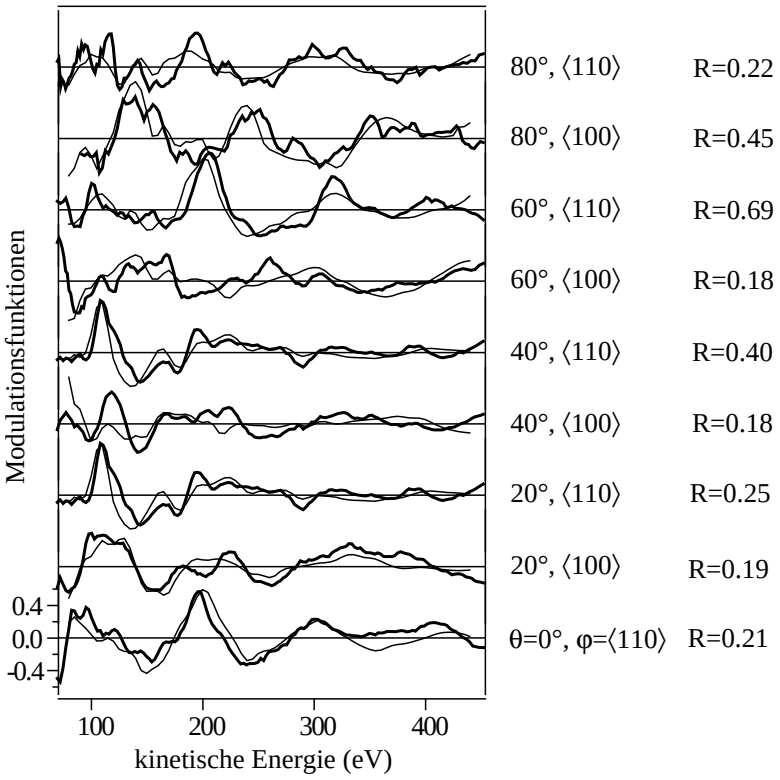


Abbildung 3.4: Vergleich der experimentellen C1s-Modulationsfunktionen (dicke Linien) mit den theoretischen Spektren (dünne Linien) für die optimierte Struktur von C auf Ni{100} bei Sättigungsbedeckung.

zweiten Ni-Lage ist um 0.10 Å vergrößert, was qualitativ dadurch erklärt werden kann, daß sich die Ni-Atome der Oberflächenlage durch die Verdrehung um das C-Atom aus den Vierfachlochplätzen der zweiten Ni-Lage herausbewegen. Der Abstand zur zweitobersten Ni-Lage beträgt 1.97 Å. Dem gegenüber ist der Abstand des nächsten Ni-Nachbarn in der zweiten Lage zum Kohlenstoffatom wegen einer vertikalen Versetzung 1.94 Å.

Diese Ergebnisse stimmen gut mit früheren Studien überein, besonders mit der neuesten Untersuchung mit Hilfe von LEED [28]. In der LEED-Studie konnten sogar die Versetzungen in der zweiten Substratlage mit einer höheren Genauigkeit als in dieser PhD-Untersuchung bestimmt werden. Dies folgt aus der Unempfindlichkeit der PhD-Daten zu weiter entfernt liegenden Streuatomen. Die Strukturparameter der nächsten Nachbarn stimmen mit den früheren Messungen gut überein und zeigen ähnliche Genauigkeit.

Die Adsorptionsgeometrie des Systems bei niedriger Bedeckung ist von größerem Interesse, da es in diesem Fall keine früheren quantitativen Untersuchungen

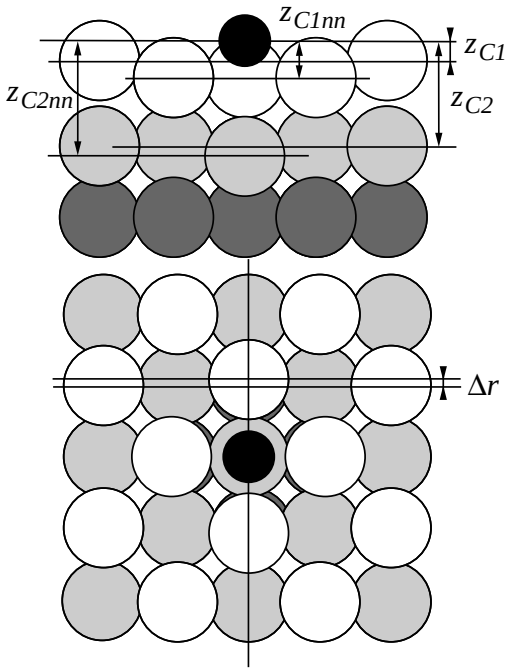


Abbildung 3.5: Seitenansicht und Aufsicht der Adsorptionsgeometrie bei niedriger Bedeckung ($\Theta = 0.15$) mit den in der Analyse optimierten Strukturparametern.

Parameter	niedrige Bedeckung ($\Theta = 0.15$)	(2×2)p4g ($\Theta = 0.5$)
z_{C1nn}	0.21 ± 0.07 Å	0.11 ± 0.04 Å
z_{C1}	0.19 ± 0.29 Å	
z_{C2nn}	1.95 ± 0.06 Å	1.94 ± 0.06 Å
z_{C2}	1.93 ± 0.30 Å	1.97 ± 0.12 Å
$z_{12} = z_{C2} - z_{C1}$	1.74 ± 0.42 Å	1.86 ± 0.07 Å
$\Delta z_1 = z_{C1nn} - z_{C1}$	0.02 ± 0.30 Å	
$\Delta z_2 = z_{C2nn} - z_{C2}$	0.02 ± 0.31 Å	-0.03 ± 0.13 Å
Δr	0.02 ± 0.02 Å	
Δxy		0.41 ± 0.07 Å
r_{C1nn}	*1.79±0.03* Å	*1.81±0.02* Å
$r_{Ni,surf-Ni,surf}$	*2.49* Å	*2.56±0.02* Å

Tabelle 3.2: Optimierte Strukturparameter bei niedriger Bedeckung ($\Theta = 0.15$) im Vergleich zur Struktur bei Sättigungsbedeckung. r_{C1nn} und $r_{Ni,surf-Ni,surf}$ bezeichnen den aus den Strukturparametern berechneten Abstand der nächsten Oberflächen-Ni-Nachbarn zum C-Atom bzw. den Abstand der nächsten Ni-Oberflächenatome zueinander.

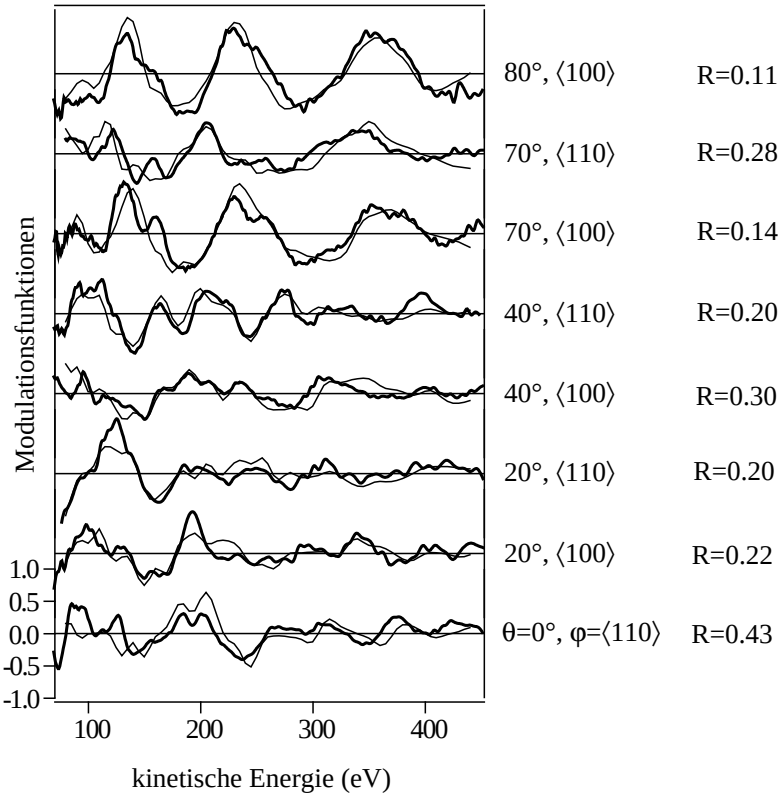


Abbildung 3.6: Vergleich der experimentellen PhD-Spektren (dicke Linien) mit den theoretischen Kurven (dünne Linien) für die optimierte Struktur bei niedriger Bedeckung ($\Theta = 0.15$).

gibt. Hier adsorbiert das C-Atom im Vierfachlochplatz mit einem senkrechten Abstand von 0.21 Å zu den nächsten Nachbarn. Dieser größere Wert gegenüber der Struktur bei Sättigungsbedeckung wird durch einen 0.11 Å kleineren Abstand der ersten zur zweiten Ni-Lage kompensiert, so daß der Abstand des C-Atoms zum nächsten Nachbaratom in der zweiten Lage 1.95 Å beträgt, was gut mit der p4g-Struktur übereinstimmt. Es wurde eine Verringerung des vertikalen Abstands der vier nächsten Ni-Atome der ersten zur zweiten Lage um 0.02 ± 0.30 Å festgestellt. Allerdings ist diese Verschiebung aufgrund des großen Fehlers nicht signifikant.

Das zentrale Ergebnis ist, daß die C-Ni-Bindungslängen zu den nächsten Ni-Nachbarn weder innerhalb der ersten Lage noch zur zweiten Lage signifikante Änderungen beim Übergang von der niedrigen zur Sättigungsbedeckung aufweisen. Das C-Atom verursacht bei niedriger Bedeckung weder eine lokale *„clock“ reconstruction* noch eine Aufweitung des Vierfachlochplatzes. Es ergibt sich mit einer Vergrößerung des Abstands vom Kohlenstoff zu den nächsten Ni-Nachbarn der obersten Lage um 0.02 ± 0.02 Å von 1.77 Å auf 1.79 Å keine signifikante Ver-

schiebung der Ni-Atome. Somit kann die von Klink *et al.* vorgeschlagene Ni-C-Abstoßung, die aus einer als signifikant angesehenen Aufweitung des Vierfachlochplatzes gefolgert wurde, als treibende Kraft für die Rekonstruktion ausgeschlossen werden. Auch ein Vergleich der Bindungslänge des C-Atoms zu dem nächsten Ni-Nachbarn in der zweiten Lage zeigt mit 1.95 Å bei niedriger Bedeckung und 1.94 Å im Fall der Sättigungsbedeckung keinen signifikanten Unterschied. Deshalb kann eine verbesserte Bindung des C-Atoms zu diesem Ni-Atom als Ursache für die Rekonstruktion bei Sättigungsbedeckung ebenfalls ausgeschlossen werden.

Obwohl durch die Verschiebung der Oberflächenatome bei Sättigungsbedeckung um 0.41 Å die Aufweitung des Vierfachlochplatzes nur 0.04 Å beträgt, ändert sich der Abstand der Ni-Ni-Nachbaratome um 0.07 ± 0.02 Å auf 2.56 Å. Bei steigender Bedeckung kommt es somit zu einer adsorbatinduzierten Oberflächendruckspannung [39], deren weiter Zunahme durch die Rekonstruktion abgebaut wird. Da die Erhöhung des Ni-Ni-Nachbarabstandes die einzige signifikante Änderung bei der Oberflächenrekonstruktion ist, liegt die Annahme nahe, daß für die Druckspannung der Oberflächenlage nicht eine C-Ni-Abstoßung, sondern eine kohlenstoffinduzierte Ni-Ni-Abstoßung die wirkliche Ursache ist. Diese Abstoßung ist die treibende Kraft für die Rekonstruktion. Dieser Schluß stimmt mit den Ergebnissen früherer theoretischer Untersuchungen [42] überein. Die Ni-Ni-Abstoßung erklärt auch die scheinbare kurzreichweitige C-C-Abstoßung bei niedriger Bedeckung, wie sie von Klink *et al.* beobachtet wurde, denn zwei C-Atome in benachbarten Adsorptionsplätze würden lokal eine hohe Oberflächendruckspannung hervorrufen.

3.3.4 Schwingungen der C- und Ni-Atome

Zusätzlich zur Optimierung der Strukturparameter wurden die mittleren quadratischen Schwingungsamplituden der verschiedenen Atomgruppen gefittet. Wie im Kap.2.3.4 beschrieben, kann bei bekannter Temperatur nach Gl. (2.18) von der mittleren quadratischen Auslenkung der Atome des Festkörpers, der Festkörperoberfläche oder des Adsorbats relativ zum Laborsystem auf deren Debye-Temperatur Θ_D und umgekehrt geschlossen werden. Deshalb wurden bei der Strukturoptimierung auch das Schwingungsverhalten der Atome berücksichtigt. Da die Meßwerte nur Informationen über Schwingungen von Atomen relativ zum Emitter enthalten können, wurden alle Amplituden relativ zum Emitter, also im Ruhesystem des Emitters definiert.

$\langle u^2_{Ni,surf} \rangle$ (diese sind gleichzeitig die nächsten Ni-Nachbarn in der obersten Substratlage $\langle u^2_{Ni,1nn} \rangle$), der nächsten Nachbarn in der zweiten Lage $\langle u^2_{Ni,2nn} \rangle$ und der restlichen Ni-Atome $\langle u^2_{Ni,bulk} \rangle$ im Ruhesystem des Emitters ($\langle u^2_C \rangle$=0) gefittet.

Bei Sättigungsbedeckung wurden die quadratischen Schwingungsamplituden der

Parameter	niedrige Bed.	(2×2)p4g
$\langle u^2_{Ni,1nn} \rangle$	0.002 Å^2 (+0.002/-0.002)	0.005 Å^2 (+0.002/-0.003)
$\langle u^2_{Ni,2nn} \rangle$	0.010 Å^2 (+0.022/-0.007)	0.009 Å^2 (+0.013/-0.005)
$\langle u^2_{Ni,surf} \rangle$	0.073 Å^2 (+0.284/-0.057)	0.007 Å^2 (+0.092/-0.007)
$\langle u^2_{Ni,bulk} \rangle$	0.010 Å^2 (+0.010/-0.004)	0.019 Å^2 (+0.101/-0.010)

Tabelle 3.3: Vergleich der Schwingungsamplituden im C-Ruhesystem bei niedriger und bei Sättigungsbedeckung.

Oberflächen-Ni-Atome $\langle u^2_{Ni,surf} \rangle$ der nächsten Nachbarn in der zweiten Lage $\langle u^2_{Ni,2nn} \rangle$ und der restlichen Ni-Atome $\langle u^2_{Ni,bulk} \rangle$ sowie der anderen, streuenden C-Atome $\langle u^2_{C,sc} \rangle$ im C-Emittersystem ($\langle u^2_C \rangle$=0) gefittet.

Bei der Struktur mit niedriger Bedeckung sind die Definitionen einiger Parameter der veränderten Adsorptionsgeometrie angepaßt worden. So ist hier zwischen den vier nächsten Nachbarn in der Oberflächenlage $\langle u^2_{Ni,1nn} \rangle$ und den restlichen Oberflächenatomen $\langle u^2_{Ni,surf} \rangle$ zu unterscheiden. Weitere, streuende C-Atome sind nicht vorhanden.

Durch die Wahl dieser Parameter ist es möglich, korrelierte und unkorrelierte Schwingungen zwischen dem emittierenden C-Atom und den umgebenden und weiter entfernten Atomen zu simulieren, denn zu dem Emitter korrelierte Schwingungen führen zu scheinbar kleineren Amplituden im Emittersystem, wie in Kap. 2.3.4 beschrieben. Man erwartet, daß die Bindung des Kohlenstoffatoms zu den nächsten Ni-Nachbaratomen zu korrelierten Schwingungen führt. Weiter entfernte Ni-Atome hingegen sollten keine Korrelationen aufweisen.

Aus der Debyetemperatur für Ni von 450 K [25] folgt für die Atome im Kristallvolumen des Substrats ein mittlere quadratische Schwingungsamplitude von 0.002 Å^2 bei einer Temperatur von T=120 K und 0.004 Å^2 bei T=290 K. Die mittleren quadratischen Auslenkungen der adsorbierten C-Atome und der Ni-Oberflächenlage sind jedoch unbekannt.

Tab. 3.3 zeigt die optimierten Schwingungsamplituden relativ zum Emitter für das System sowohl bei niedriger als auch bei Sättigungsbedeckung. Die Werte liegen im allgemeinen in der erwarteten Größenordnung, haben aber einen sehr großen Fehlerbereich. Sie zeigen jedoch, daß zwischen dem Kohlenstoffemitter und den vier nächsten Ni-Nachbarn in der Oberflächenlage aufgrund des scheinbaren kleinen Wertes für die Amplitude eine starke Korrelation vorliegt. Viele Werte sind für das System bei Sättigungsbedeckung höher. Dies kann zum

größten Teil auf die höhere Temperatur, bei der das System gemessen wurde, zurückgeführt werden. Man kann erwarten, daß die Schwingungen des adsorbierten Kohlenstoffatoms und der nichtnächsten Substratatome nicht korreliert sind. Deshalb kann die absolute Schwingungsamplitude der C-Atome bestimmt werden, indem man die theoretischen Werte, die sich aus der Debye-Temperatur ergeben, von den relativen Amplituden subtrahiert (s. Gl. 2.21). Daraus ergibt sich $\langle u_C^2 \rangle = 0.008(+0.010/-0.004)$ Å^2 bei niedriger Bedeckung und $\langle u_C^2 \rangle = 0.015(+0.101/-0.010)$ Å^2 im Fall der Sättigungsbedeckung. Beide weisen jedoch große Fehler von über 100% auf, wie sie ebenfalls bei den Schwingungen der Substratatome ($\langle u_C^2 \rangle$) in Tab. 3.3 auftreten. Aus diesen Werten ergeben sich nach Gl.(2.18) für Kohlenstoff Debye-Temperaturen von 530(+450/-310) K für die niedrige und 490(+∞/-320) K für die hohe Bedeckung im Vergleich zu einem Wert von 760 K nach Gauthier *et al.* [28] bei Sättigungsbedeckung, der allerdings innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß durch die Optimierung der Schwingungsamplituden die Übereinstimmung mit dem Experiment verbessern läßt. Obwohl die Werte sehr große Fehler haben, zeigen sie dennoch sinnvolle Größenordnungen an und liefern Aussagen über die Stärke der Korrelation der Schwingungen.

3.3.5 Fehlerabschätzung und korrelierte Parameter

Bei diesem System wurde die in Kap. 2.3.3 beschriebene Methode der Fehlerabschätzung mit Hilfe der Hessematrix erstmals angewendet, um diese zu testen. Da bei diesem System ein sehr genauer Vergleich der Ergebnisse beider Strukturen wichtig ist, bietet es sich an, hier diese erweiterte Fehlerabschätzung zu benutzen. Bei der Bestimmung der Korrelationskoeffizienten lag nur bei den Variablen z_{C1nn} und Δr des Systems mit niedriger Bedeckung eine nennenswerte Korrelation von $\rho = 0.66$ vor. Alle anderen Werte lagen unter 0.2, was keine signifikante Korrelation darstellt und deswegen vernachlässigt werden kann.

Abb. 3.7 zeigt eine Konturliniendarstellung des R-Faktors als Funktion der Variablen z_{C1nn} und Δr. Der R-Faktor-Verlauf, wie er sich aus der Interpolation einer zweidimensionalen Gittersuche ergibt, ist als gestrichelte Linie gezeigt. Die Fehler der Variablen ohne Beachtung der Korrelation sind mit $+0.05/-0.06$ Å für z_{C1nn} und $+0.017/-0.019$ Å für Δr zu klein abgeschätzt, da die Ellipse aufgrund der Korrelation verdreht ist. Die Größtfehler hingegen betragen ± 0.08 Å für z_{C1nn} und ± 0.03 Å für Δr. Aufgrund der Abweichung des Konturlinienverlaufs von der idealen Ellipsenform liefert die Fehlerabschätzung mit Hilfe der Hessematrix einen Fehler von ± 0.07 Å für z_{C1nn} und ± 0.025 Å für Δr, was eine bessere Abschätzung für die Größtfehler ist als bei einer Betrachtung ohne Korrelation.

Zum Vergleich wurde noch eine andere Definition der Variablen, nämlich nicht

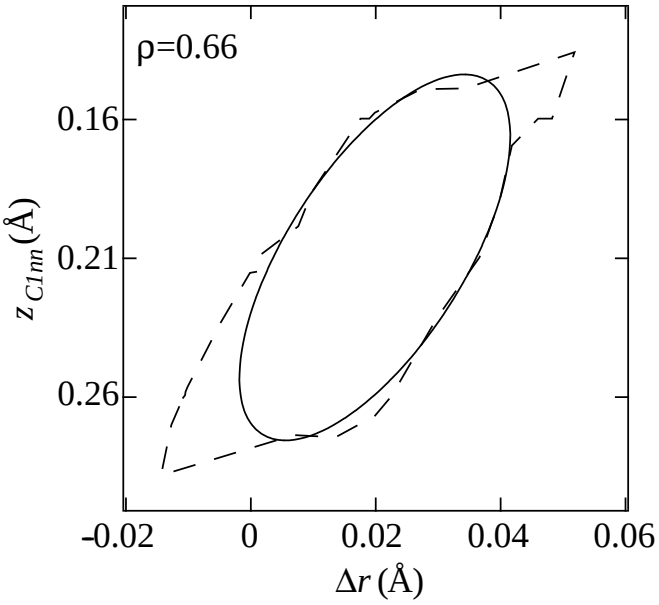


Abbildung 3.7: R-Faktor-Konturliniendarstellung des Systems mit niedriger Bedeckung, der die Korrelation der Parameter z_{C1nn} und Δr (senkrechter und radialer Abstand des C-Atoms zu den vier nächsten Oberflächennachbarn) zeigt. Die beiden Graphen zeigen den Verlauf der R-Faktorlinie, bei der $R = R_{min} + var$ gilt. Die gestrichelte Linie zeigt die Interpolation aus einer zweidimensionalen Gittersuche im relevanten Bereich, die durchgezogene Linie ergibt sich, wenn man das R-Faktor-Minimum durch ein parabolisches Minimum anfittet.

bezüglich des Emitters, sondern bezüglich der dritten Ni-Lage des Substrats durchgeführt, wie dies auch Abb. 2.9 darstellt. In diesem Fall sind die drei Variablen für den senkrechten Abstand des C-Atoms und den obersten beiden Ni-Lagen zur dritten Lage nicht mehr voneinander unabhängig. Die Variation einer der drei Variablen resultiert dann in einer Änderung des Abstandes vom C-Atom zur ersten oder zweiten Substratlage. Dadurch ist nicht nur die Variable für die C-Position mit den beiden anderen Parametern stark korreliert (je $\rho = 0.92$), sondern auch die Variablen für die Höhe der ersten und der zweiten Substratlage sind zueinander korreliert ($\rho = 0.84$). Diese Abhängigkeit kommt nur über die Korrelation zur Variablen für die C-Position zustande, da die Ni-Lagenabstände bezüglich des C-Atoms praktisch keine Korrelation aufweisen ($\rho = 0.01$). Die hohe Korrelation zwischen den drei Variablen ist auch anschaulich direkt einzusehen: Wird z. B. die oberste Ni-Lage um einen bestimmten Betrag verschoben, so kann durch Verschiebung des C-Atoms und der zweiten Ni-Lage um den gleichen Be-

trag und in die gleiche Richtung fast wieder die ursprüngliche lokale Umgebung für das C-Atom hergestellt werden. Erst ab der dritten Ni-Lage ergeben sich Unterschiede gegenüber der optimierten Struktur, die gegenüber den obersten beiden Ni-Lagen einen geringeren Einfluß haben.

Durch eine geeignete Definition der Parameter relativ zum Emitter konnte jedoch für fast alle Parameter in beiden Systemen eine starke Korrelation vermieden werden. Die beschriebene und in Abb. 3.7 dargestellte Abhängigkeit der Variablen z_{C1nn} und Δr kommt dadurch zustande, daß die Verschiebung der Position der nächsten Ni-Oberflächennachbarn in zwei verschiedene Richtungen, nämlich parallel (Δr) und senkrecht (z_{C1nn}) zur Oberfläche aufgeteilt wird, die beide den Abstand dieser Ni-Atom zum C-Emitter verändern. Auch hier ist eine Definition mit geringerer Korrelation möglich, indem man die beiden kartesischen Koordinaten in Polarkoordinaten umwandelt. In dem Fall ändert nur eine Variable den C-Ni-Abstand, die andere beeinflußt den Winkel. Dann ist jedoch die Anwendung der linearen Methode, bei der nur Verschiebungen entlang kartesischer Koordinaten durchgeführt werden können, nicht mehr durchführbar.

Da das Kohlenstoffatom fast in der Ebene der nächsten vier Ni-Oberflächennachbarn liegt, entspricht eine Variation der Höhe der nächsten Ni-Atome (z_{C1nn}) hauptsächlich einer Änderung des C-Ni-Winkels bei fast gleichbleibendem Abstand. Die Verschiebung der Ni-Atome parallel zur Oberfläche (Δr) hingegen bewirkt eine stärkere Änderung des C-Ni-Abstandes als des Winkels. Da PhD viel empfindlicher auf die Abstände als auf die Bindungswinkel des Emitters zu den nächsten Streuern ist, hat der Fehler für die Verschiebung der nächsten Ni-Atome senkrecht zur Oberfläche einen größeren Wert als parallel zur Oberfläche, wie an Abb. 3.7 zu sehen ist. Es zeigt sich außerdem, daß eine Verringerung des C-Ni-Abstandes über Änderung von Δr durch eine Vergrößerung des C-Ni-Lagenabstandes über z_{C1nn} wieder kompensiert werden kann, da hierdurch der Abstand zwischen den C- und Ni-Atomen wieder größer wird. Die Drehung der Ellipse ist mit diesem Effekt konsistent.

3.3.6 Zusammenfassung

Es wurde die lokale Adsorptionsgeometrie von Kohlenstoff auf Ni{100} bei niedriger und bei Sättigungsbedeckung bestimmt. In beiden Fällen adsorbiert das C-Atom im Vierfachlochplatz. Bei Sättigungsbedeckung tritt eine (2×2)p4g-Rekonstruktion auf, bei der sich die nächsten Ni-Nachbarn der Oberflächenlage verschieben. Bei niedriger Bedeckung hingegen wird durch das C-Atom keine lokale Rekonstruktion des Vierfachlochplatzes induziert. Die Abstände des C-Atoms sowohl zu den nächsten Ni-Nachbarn in der Oberfläche als auch zu dem nächsten Ni-Atom in der zweiten Lage sind im Rahmen der Fehler bei beiden Bedeckungen gleich. Somit weist die lokale Adsorptionsgeometrie keine signifikanten

Unterschiede auf. Die signifikante Vergrößerung des Ni-Ni-Nachbarabstandes in der Oberflächenlage beim Übergang von niedriger zur Sättigungsbedeckung deutet darauf hin, daß eine adsorbatinduzierte Ni-Ni-Abstoßung die treibende Kraft für die Rekonstruktion ist.

An diesem System wurde die Methode der Korrelationsanalyse und die Bestimmung der Größtfehler erstmals angewendet. Das Verfahren ergab, daß eine starke Korrelation auftreten kann, falls die Positionen der Streuatome, die einen starken Einfluß auf die Modulationsfunktionen haben, durch Koordinaten definiert werden, bei denen mehrere Variablen den Abstand zwischen Streuatom und Emitter verändern.

Kapitel 4

Ethen auf Ni{110} bei niedriger Bedeckung

4.1 Einleitung

Die Adsorption von Ethen (C_2H_4)auf Metalloberflächen wurde in letzter Zeit ausführlich untersucht, da es ein gutes Modellsystem für die Wechselwirkungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe auf Katalysatoren ist [43–47]. Dabei standen meist die katalytischen Reaktionen wie z. B. die Dehydrogenisierung von Ethen auf Ni{111} in Ethin und Wasserstoff im Vordergrund [46–48]. Die genaue Struktur beider Spezies auf der Oberfläche wurde erst viel später durch Photoelektronenbeugung bestimmt [49].

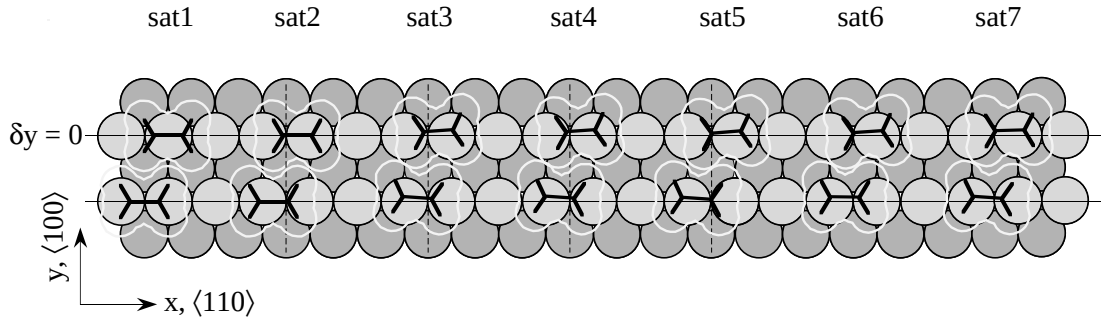
Auf Ni{110} adsorbiertes Ethen war ebenfalls Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [50–59]. Allerdings wurden fast ausschließlich die Systeme für gesättigte Schichten durchgeführt, woraus aber nicht folgt, daß diese Ergebnisse auf isolierte Moleküle übertragbar sind. In älteren Arbeiten wurde anhand von Infrarot-Spektroskopie zwischen zwei verschiedenen Bindungsarten, nämlich der π- und der di-σ-Bindung unterschieden [43, 60]. Bei der π-Bindung bleibt die sp^2-Hybridisierung nahezu erhalten [52]. Bei der di-σ-Bindung hingegen kommt es zum Aufbrechen der Doppelbindung und einer sp^3-Hybridisierung. Für die π-Bindung wurde die *atop*-Position, für die di-σ-gebundene Spezies wurde die Brückenposition des Molekülzentrums angenommen. In beiden Fällen liegt das Molekül flach, d. h. die C-C-Verbindungsachse ist parallel zur Oberfläche. Abweichend von dieser Beschreibung wurden für die Adsorption auch Adsorptionsplätze unterschiedlicher Koordination oder gestörte Geometrien, z. B. durch geneigte oder gedrehte Moleküle, vorgeschlagen. HREELS-Untersuchungen von Anson und Sheppard [61] zufolge handelt es sich um eine di-σ-gebundene Spezies, deren C-C-Achse parallel zur Oberfläche liegt. Stroscio *et al.* [50] schließen

aus HREELS-, LEED- und TPD-Messungen, daß die Symmetrie des Adsorptionskomplexes niedriger als C_{2v} ist.

Von Gießel [62] wurden Strukturanalysen und von Weinelt *et al.* [51, 52] Rechnungen durchgeführt und festgestellt, daß für die Adsorption von Ethen auf Ni{110} bei Sättigungsbedeckung ($\Theta = 0.5$) im Einklang mit anderen Veröffentlichungen [55, 57, 58] die C-C-Molekülachse parallel zur Oberfläche liegt und die Moleküle näherungsweise entlang der ⟨110⟩-Richtung auf den „Rücken“ der Ni-Oberflächenatome ausgerichtet sind. Jedoch werden Adsorptionsstrukturen nahe der sogenannten *half-bridge*-Position vorgeschlagen, bei denen sich das Molekülzentrum zwischen der Brücken- und der *atop*-Position befindet. Da der C-C-Bindungsabstand des C_2H_4-Moleküls etwa dem halben Ni-Ni-Abstand in ⟨110⟩-Richtung entspricht, adsorbiert dabei eines der Kohlenstoffatome fast *atop*, das andere in der Nähe des Brückenplatzes. Dabei befinden sich die Moleküle allerdings in unsymmetrischen Plätzen, so daß die Symmetrie des Adsorptionskomplexes von C_{2v} auf C_1 herabgesetzt ist [50, 51, 54]. Im folgenden soll genauer auf die Ergebnisse von Gießel eingegangen werden, da diese Untersuchung ebenfalls mit PhD im *energy-scanned*-Modus und unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurde.

Abb. 4.1 zeigt die Strukturen, die prinzipiell mit der LEED c(2×4)-Struktur und anderen Untersuchungen verträglich sind. Bei allen Strukturen wurden die Positionen der C-Atome unter bestimmten Bedingungen optimiert. Struktur „sat1“ zeigt die Geometrie, bei der die Moleküle aus sterischen Gründen abwechselnd in *atop*- und kurzer Brückenposition adsorbieren. Diese Geometrie bezieht sich auf Anson und Sheppard [61].

Da der *R*-Faktor der Geometrie „sat1“ über der Varianz liegt, kann diese Struktur ausgeschlossen werden. Diese Struktur schloß auch Stroscio *et al.* [50] aufgrund von HREELS-Ergebnissen aus. Deswegen wurden bei den weiteren Geometrien Strukturen gewählt, bei denen die Moleküle nahe der *half-bridge*-Position adsorbieren. Die Geometrie „sat4“ gibt den optimierten Adsorptionsplatz unter den Bedingungen an, daß die beiden Ethenmoleküle in der primitiven Einheitszelle durch eine Gleitspiegelebene ineinander überführt werden können und daß der Abstand zweier Ethenmoleküle in ⟨110⟩-Richtung dem halben Abstand von zwei benachbarten Ni-Atomen entspricht. Diese Struktur ist noch mit dem beobachteten LEED-Bild vereinbar. Bei dieser Geometrie liegen die C-C-Achsen nicht mehr parallel zur Oberfläche, sondern sind um ca. 10° geneigt. Zusätzlich zeigen die Moleküle eine Verschiebung in ⟨100⟩-Richtung. Die C-Atompositionen hierfür sind in Tab. 4.1, Seite 55 gezeigt. Die Definition der Parameter für die Adsorptionsgeometrie „sat4“ ist in Abb. 4.2 dargestellt. Aus dieser Abweichung resultiert die C_1-Symmetrie dieser Geometrie. Da eine Definition unkorrelierter Parameter nicht möglich war, wurden Vergleichsrechnungen durchgeführt, um festzustellen, ob die Abweichungen signifikant sind. Bei Struktur „sat2“ wurden die Parame-



sat1	sat2	sat3	sat4	sat5	sat6	sat7
δy = 0	δy = 0	δy ≠ 0	δy ≠ 0	δy ≠ 0	δy ≠ 0	δy ≠ 0
δx = a/2	δx = a/2	δx = a/2	δx = a/2	δx ≠ a/2	δx = a/2	δx ≠ a/2
θ = 0°	θ ≠ 0°	θ = 0°	θ ≠ 0°	θ ≠ 0°	θ ≠ 0°	θ ≠ 0°
m: nein	m: ja	m: ja	m: ja	m: ja	m: nein	m: nein
R=0.41	**R=0.31**	**R=0.57**	**R=0.25**	**R=0.24**	**R=0.19**	**R=0.18**

δy: Verschiebung von den ⟨110⟩-„Rücken“ in ⟨100⟩-Richtung
δx: Abstand zwischen benachbarten Molekülen in ⟨110⟩-Richtung
θ: Winkel zwischen C-C-Achse und Oberfläche
m: Zwischen benachbarten Molekülen gibt es eine Gleitspiegelebene.

Abbildung 4.1: Untersuchte optimierte Adsorptionsgeometrien für die $c(2 \times 4)$-Struktur bei Sättigungsbedeckung ($\Theta = 0.5$) nach Gießel [62].

ter unter der Bedingung optimiert, daß sich die Molekülzentren genau auf den „Rücken“ der Ni-Atome befinden und sich nicht drehen können. Bei Struktur „sat3“ hingegen wurden die vertikalen Abstände der C-Atome zur Oberfläche gleichgesetzt. Bei beiden Optimierungen lag der R-Faktor oberhalb der Varianz. Somit sind sowohl die Verschiebungen und Verdrehungen der Ethenmoleküle, die für die C_1-Symmetrie verantwortlich sind, als auch die Neigung der Molekülverbindungsachse zur Oberfläche signifikant.

Zusätzlich wurden noch Optimierungen mit mehr Freiheitsgraden durchgeführt: Die Bedingung, daß der Abstand benachbarter Ethenmoleküle in ⟨110⟩-Richtung der Hälfte des Abstands zweier benachbarter Ni-Atome entspricht und die Bedingung, daß die Ethenmoleküle in der Einheitszelle eine Gleitspiegelsymmetrie besitzen, wurden fallengelassen. Bei dieser Struktur („sat7“) war die Übereinstimmung mit dem Experiment signifikant besser, obwohl sich die Positionen der C-Atome gegenüber der Struktur „sat4“ nur um weniger als ein Zehntel Ångström unterschieden (Tab. 4.1 und Abb. 4.2). Um bei der Struktur „sat7“ festzustellen, welche der beiden aufgehobenen Zusatzbedingungen gegenüber Struktur „sat4“ zu einer signifikanten Verbesserung des R-Faktors führen, wurde in Geometrie „sat5“ nur der Abstand in ⟨110⟩-Richtung zwischen benachbarten Ethenmo-

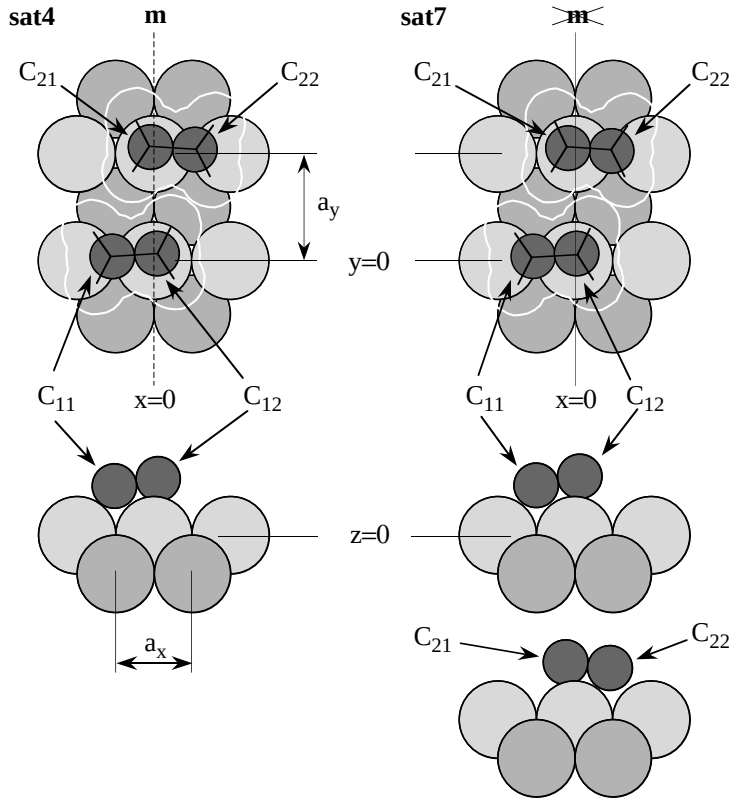


Abbildung 4.2: Definition der Parameter für die Adsorptionsstrukturen „sat4“ und „sat7“, die analog für die Systeme bei niedriger Bedeckung definiert wurden, nach Gießel [62].

lekülen, in Struktur „sat6“ nur die Gleitspiegelsymmetrie freigelassen. Es zeigt sich, daß Geometrie „sat6“ innerhalb, Geometrie „sat5“ aber außerhalb der Varianz liegt.

Die Adsorption in der ungewöhnlichen *half-bridge*-nahen, aber unsymmetrischen Position führt zu der Frage, ob dies eine Folge der sterischen Effekte und der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen in der dicht gepackten Lage ist. Offensichtliche Fragestellungen sind deshalb, ob die lokale Adsorptionsgeometrie für Ethen auf Ni{110} bei einer niedrigen Bedeckung, die charakteristisch für Einzelmoleküle ist, unterschiedlich zur Sättigungsbedeckung ist, ob die Moleküle in der *half-bridge*- oder einer anderen Position adsorbieren und ob eine Struktur mit höherer Symmetrie vorliegt. Signifikante Unterschiede sind natürlich nur zu erwarten, wenn der Abstand zwischen zwei Molekülen so groß ist, daß Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen vernachlässigbar sind, also wenn keine Inselbildung vorliegt. Wenn die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung der Ursprung dieser ungewöhnlichen Adsorptionsgeometrie aufgrund sterischer Effekte ist, so ist anzu-

nehmen, daß bei der Adsorption bei niedriger Bedeckung das Molekülzentrum *atop* oder im Brückenplatz adsorbiert. Damit sollte auch eine höhere Symmetrie zu erwarten sein, die bei diesem System maximal C_{2v} betragen kann.

Bisher sind allerdings nur wenige Untersuchungen zur Adsorption von Ethen bei niedriger Bedeckung auf Ni{110} durchgeführt worden. Steinrück und Weinelt *et al.* [52, 57, 58] leiten aus ARUPS-Messungen ab, daß in diesem Fall Inselbildung ausgeschlossen werden kann. Außerdem liegt, wie im Fall der Sättigungsbedeckung, die C-C-Achse der Ethen-Moleküle parallel zur Oberfläche und ist sehr geordnet entlang der ⟨110⟩-Achse ausgerichtet. Obwohl diese Ergebnisse auf einen symmetrischen Adsorptionsplatz hindeuten und die höchstmögliche Symmetrie C_{2v} beträgt, wurde jedoch ebenfalls nur eine C_1-Symmetrie festgestellt.

4.2 Experimentelles

Der Ni{110}-Kristall wurde durch zyklischen Ar^+-Beschuß mit anschließendem Ausheilen bei 750 K gereinigt. Zusätzlich wurde eine O_2-Behandlung durchgeführt, bei der der Kristall $3 \cdot 10^{-6}$ mbar·s O_2 bei einer Temperatur von 670 K ausgesetzt und anschließend ausgeheilt wurde. Die Reinheit wurde mit Hilfe von LEED und XPS überprüft. Die Ethenschicht bei niedriger Bedeckung wurde durch Dosieren von $1.2 \cdot 10^{-6}$ mbar·s bei 130 K hergestellt. Messungen der C1s-Linienstärke im XP-Spektrum im Vergleich zur Linienstärke bei Sättigungsbedeckung [62] ($\Theta = 0.5$) lieferten eine ungefähre Bedeckung von $\Theta = 0.2$. Im LEED wurden im Gegensatz zur hohen Bedeckung, bei der eine (2×4)-Struktur mit *missing spots* in $(0,(2n+1)/2)$-Richtung auftritt, keine geordneten Überstrukturen beobachtet, was darauf hinweist, daß kein Inselwachstum des Adsorbats auftritt oder daß die Inseln kleiner sind als die Transferweite der LEED-Optik.

Die C1s-PhD-Spektren wurden bei einer Probentemperatur von 120 K und bei Energien von 75 eV bis 450 eV gemessen. Als Emissionsrichtung wurden die Azimute ⟨110⟩, ⟨111⟩, ⟨112⟩, ⟨100⟩, für die Polarwinkel zwischen 0° und 60° in 10°-Schritten gewählt.

4.3 Strukturbestimmung und Diskussion

Im Gegensatz zum System bei Sättigungsbedeckung, bei dem sterische Effekte und Symmetrieargumente die möglichen Adsorptionsgeometrien stark einschränken, ist der Parameterraum bei niedriger Bedeckung sehr groß, so daß eine Suche nach allen möglichen Strukturen nicht durchgeführt werden kann. Darüber hinaus können auch durch Symmetriebetrachtungen keine Einschränkungen gemacht werden, da von Steinrück und Weinelt *et al.* [52, 57, 58] eine C_1-Symmetrie

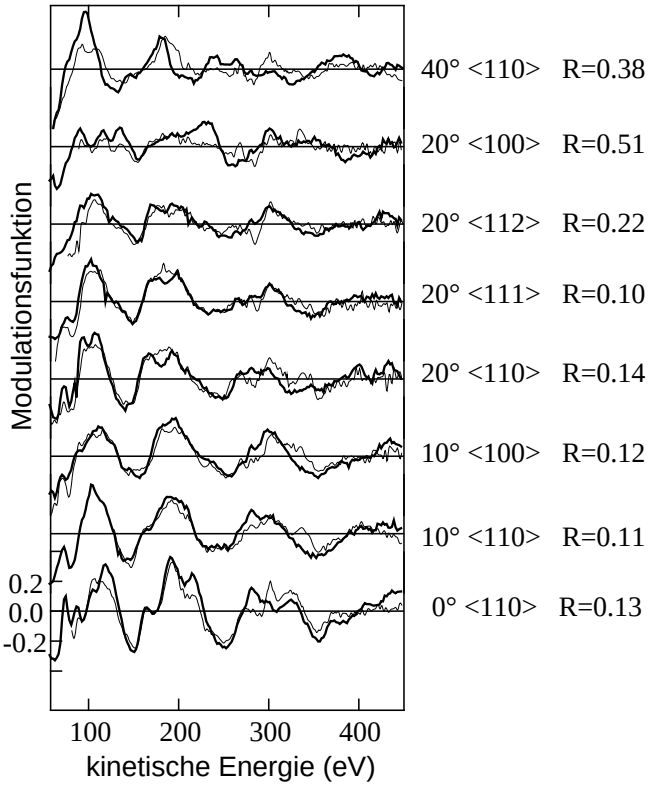


Abbildung 4.3: Vergleich der experimentellen PhD-Spektren bei Sättigungsbedeckung ($\Theta = 0.5$, dicke Linien) und bei niedriger Bedeckung ($\Theta \approx 0.2$, dünne Linien). Der R-Faktor, angewendet auf die experimentellen Spektren beträgt $R_{exp} = 0.18$.

abgeleitet wurde. Ein direkter Vergleich der experimentellen PhD-Spektren für hohe und niedrige Bedeckung, wie in Abb. 4.3 zu sehen ist, zeigt jedoch, daß beide Datensätze sehr ähnlich sind. Die Anwendung des R-Faktors auf die beiden experimentellen Datensätze aus Abb. 4.3 liefert $R_{ex} = 0.18$, also einen Wert, der dem R-Faktor zwischen den theoretischen Spektren der optimierter Adsorptionsgeometrie und dem Experiment bei Sättigungsbedeckung („sat7“, [62]) sehr ähnlich ist.

Das Ergebnis der Anwendung der Projektionsmethode für die Ethenschicht bei niedriger Bedeckung ist in Abb. 4.4 dargestellt. Es zeigt, daß mindestens ein C-Atom in der Nähe der *atop*-Position etwa 2 Å über dem Ni-Atom adsorbiert. Daraus kann geschlossen werden, daß sich das Molekülzentrum nicht nahe dem *atop*-Platz befindet. Die Annahme, daß sich das Molekülzentrum in der Brückenposition befindet und die C-Atome deshalb eine Position nahe *atop* einnehmen, führt jedoch zu einer unsinnigen C-C-Bindungslänge von etwa 2.5 Å gegenüber 1.33 Å in der Gasphase. Das Ergebnis der Projektionsmethode ist jedoch mit den

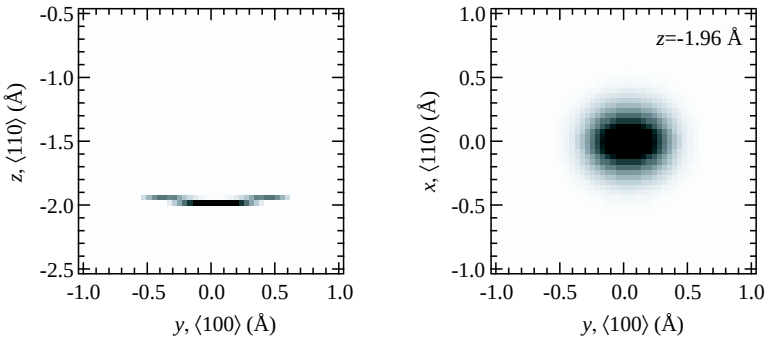


Abbildung 4.4: Ergebnis der Projektionsmethode, angewandt auf die C1s PhD-Spektren von Ethen auf Ni{110}. Links: Schnitt durch den Emitter bei (0,0,0) senkrecht zur Oberfläche parallel in ⟨100⟩-Richtung. Rechts: Schnitt parallel zur Oberfläche, 1.96 Å unterhalb des Emitters.

Modellen „sat2“ bis „sat7“ (Abb. 4.1) nach Gießel, bei der aufgrund des *half-bridge*-Adsorptionsplatzes ein C-Atom pro Molekül *atop* adsorbiert, im Einklang.

Aus diesen Überlegungen folgt die Vermutung, daß die lokale Adsorptionstruktur bei beiden Systemen sehr ähnlich ist. Dies wird auch dadurch unterstützt, daß ARUPS-Untersuchungen zu den azimutalen Orientierungen der Ethenmoleküle bei beiden Bedeckungen ähnlich sind [52, 57, 58]. Aus dem niedrigen R-Faktor folgt allerdings nicht, daß die Adsorptionsgeometrien identisch sind, denn die Gründe für Abweichungen zwischen theoretischen und experimentellen Spektren können andere Ursachen haben als kleine Unterschiede zwischen zwei experimentellen Datensätzen. Unter der Annahme, daß der *half-bridge*-Adsorptionsplatz und die leichten unsymmetrischen Abweichungen von dieser Idealposition durch die hohe Dichte der Adsorbatmoleküle bei der c(2×4)-Struktur zustande kommen, könnte man aus der starken Übereinstimmung der beiden PhD-Datensätze folgern, daß im Falle der niedrigen Bedeckung Inselwachstum auftritt. Obwohl im Gegensatz zur Sättigungsbedeckung bei dem System in niedriger Bedeckung keine Überstrukturen im LEED-Bild beobachtet wurden, schließt dies Inselwachstum nicht aus, da die Inseln wesentlich kleiner als die Transferweite der LEED-Optik sein können, die etwa 100 Å beträgt. Andererseits ergibt die Simulation der Struktur „sat7“ (Abb. 4.1) bei Sättigungsbedeckung mit den experimentellen Modulationsfunktionen für niedrige Bedeckung einen R-Faktor von 0.24. Dieser Wert ist signifikant schlechter als der Wert, den man bei der Simulation der gleichen Struktur mit den experimentellen Spektren der c(2×4)-Phase erhält („sat7“: $R = 0.18$), was vermuten läßt, daß es sich um eine ähnliche, aber andere Struktur handelt.

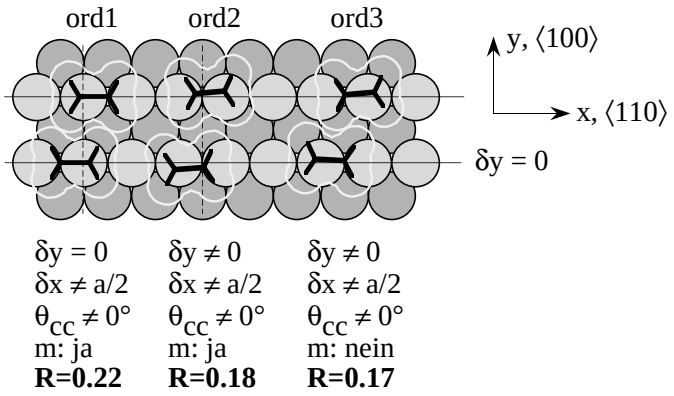


Abbildung 4.5: Optimierte Adsorptionsgeometrien bei niedriger Bedeckung ($\Theta = 0.2$) unter der Annahme, daß Inselwachstum vorliegt, also lokal eine geordnete c(2×4)-Struktur auftritt. Geometrie „ord2“ zeigt die *best-fit*-Struktur mit, Geometrie „ord3“ ohne Gleitspiegelsymmetrie.

Um die optimierte Struktur bei niedriger Bedeckung zu identifizieren, wurden zwei verschiedene Möglichkeiten in Erwägung gezogen: In der einen wurde die Bildung lokaler Inseln der c(2×4)-Phase angenommen. Deshalb sind diese Simulationen denen bei Sättigungsbedeckung sehr ähnlich und haben auch dieselben Randbedingungen, nämlich bis zu vier verschiedene C-Adsorptionsplätze in einer Elementarzelle, aus denen sich die geordnete Schicht ergibt. Im Falle des Inselwachstums kann es sein, daß die Unterschiede der Daten für Sättigungs- und niedrige Bedeckung eine Folge der Relaxation von Molekülen, die am Rand einer Insel liegen, sind. Bei der Simulation kann jedoch nur eine gemittelte, aber perfekte periodische Struktur der ganzen Insel berücksichtigt werden.

Bei der zweiten Möglichkeit wird angenommen, daß Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen bei niedriger Bedeckung vernachlässigbar sind und die adsorbierten Ethenmoleküle als räumlich isoliert betrachtet werden können. Ein wichtiger Unterschied zum Modell des Inselwachstums ist, daß bei isolierten Molekülen keine intermolekulare Streuung auftritt. Des weiteren wird angenommen, daß sich alle Moleküle in lokal identischen Positionen befinden, so daß nur zwei verschiedene Kohlenstoff-Adsorptionsplätze berücksichtigt werden müssen.

Inselwachstum

Abb. 4.5 zeigt optimierte Strukturen unter der Annahme von Inselwachstum ana-

Modell	Atom	x (Å)	Δx_z (Å)	y (Å)	Δy_z (Å)	z (Å)
sat4	C_{11}	$-a_x/2-0.13$	0.00	0.16	0.20	1.69
$R=0.25$	C_{12}	0.13		0.25		1.94
	C_{21}	-0.13	0.00	$(a_y+)0.25$	0.20	1.94
	C_{22}	$a_x/2+0.13$		$(a_y+)0.16$		1.69
sat6	C_{11}	$-a_x/2-0.25$	-0.12	0.17	0.17	1.73
$R=0.19$	C_{12}	0.01		0.17		1.98
	C_{21}	-0.22	-0.10	$(a_y+)0.22$	0.22	1.91
	C_{22}	$a_x/2-0.02$		$(a_y+)0.22$		1.72
sat7	C_{11}	$-a_x/2-0.14$	-0.05	0.16	0.18	1.67
$R=0.18$	C_{12}	0.04		0.21		1.98
	C_{21}	-0.23	$+0.08$	$(a_y+)0.25$	0.21	1.91
	C_{22}	$a_x/2-0.06$		$(a_y+)0.18$		1.75
ord3	C_{11}	$-a_x/2-0.10$	-0.01	0.18	0.25	1.68
$R=0.17$	C_{12}	0.08		0.31		1.95
	C_{21}	-0.40	$+0.34$	$(a_y+)0.29$	0.17	1.90
	C_{22}	$a_x/2-0.29$		$(a_y+)0.06$		1.75
dis5	C_{11}	$-a_x/2+0.20$	$+0.28$	0.00	0.00	1.72
$R=0.21$	C_{12}	0.36		0.00		1.93
dis6	C_{11}	$-a_x/2+0.20$	$+0.26$	0.15	0.23	1.71
$R=0.18$	C_{12}	0.33		0.32		1.92

Tabelle 4.1: Koordinaten für die optimierten Strukturmodelle aus Abb. 4.1,4.5 und 4.7 mit der Nomenklatur aus Abb. 4.2 und Verschiebung des Molekülzentrums Δx_z, Δy_z vom idealen *half-bridge*-Adsorptionsplatz in x- und y-Richtung. Δx_z ist positiv definiert, wenn die Verschiebung in Richtung *atop* ist. Die Strukturmodelle „sat4“, „sat6“ und „sat7“ sind Optimierungen bei Sättigungsbedeckung [62], „ord3“, „dis5“ und „dis6“ beziehen sich auf niedrige Bedeckung. Die Definition der Variablen zeigt Abb. 4.2.

log zu den Strukturen bei Sättigungsbedeckung in Abb. 4.1. Die Geometrie „ord1“ entspricht „sat2“, d. h. die C-Atome liegen in y-Richtung auf den Ni-„Rücken“, allerdings ohne die Einschränkung, daß die Molekülzentren um $a/2$ in $\langle 110\rangle$-Richtung verschoben sind. Die Struktur „ord2“ entspricht analog dem System „sat5“ bei Sättigungsbedeckung, somit also der optimierten Struktur mit Spiegelsymmetrie.

Die optimierte Adsorptionsgeometrie ohne Spiegelsymmetrie ist in „ord3“ dargestellt und entspricht „sat7“ in Abb. 4.1. Die exakten Positionen für beide Systeme sind in kartesischen Koordinaten in Tab. 4.1 angegeben. Die Unterschiede in der lokalen Geometrie zwischen Modell „ord3“ und „sat7“ sind sehr gering. Speziell

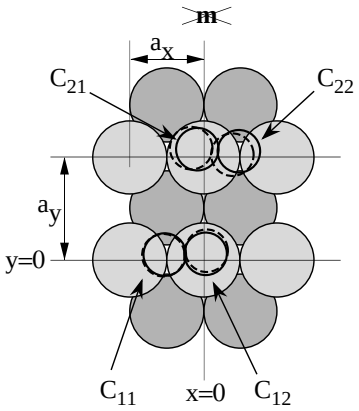


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der optimierten Strukturgeometrie bei Sättigungsbedeckung nach Gießel („sat7“ in Abb. 4.1, durchgezogene Kreise) mit der optimierten Geometrie „ord3“ bei niedriger Bedeckung unter der Annahme von Inselwachstum (Abb. 4.5, gestrichelte Kreise). Die exakten Positionen sind in Tab. 4.1 aufgeführt. Das Molekül bestehend aus C_{12}-C_{22} ist signifikant (0.34 Å) in *atop*-Richtung verschoben.

die Unterschiede in den C-Ni-Abständen, auf die die PhD-Methode am empfindlichsten ist, sind sehr klein (< 0.03 Å). Innerhalb der Oberflächenebene sind die Positionsunterschiede größer. Eines der beiden Moleküle ist um 0.34 Å signifikant in Richtung *atop* verschoben. Abb. 4.6 zeigt einen Vergleich der Unterschiede zwischen den optimierten lateralen Positionen bei hoher und niedriger Bedeckung unter der Annahme, daß die c(2×4)-Struktur in beiden Fällen auftritt.

Isolierte Moleküle

Die optimierten Adsorptionsgeometrien für isolierte Moleküle sind in Abb. 4.7 und Tab. 4.1 dargestellt. Da im Fall der Sättigungsbedeckung sowohl die Adsorption in der *half-bridge*-Position als auch die C_1-Symmetrie ihre Ursache in sterischen Effekten der dicht gepackten Moleküle haben können, wurden bei der Simulation von isolierten Molekülen auch höhersymmetrische Adsorptionsplätze untersucht, aufgrund des enormen Parameterraumes jedoch mit Einschränkungen. Die Adsorptionsgeometrien, bei denen das Molekül entlang der ⟨110⟩-Achse ausgerichtet ist und das Molekülzentrum *atop* (Abb. 4.7, „dis1“) und im Brückenplatz („dis2“) liegt, die Systeme also eine C_{2v}-Symmetrie besitzen, können aufgrund des hohen R-Faktors ausgeschlossen werden. Das gleiche gilt, wenn man den Winkel zur ⟨110⟩-Richtung optimiert, also nur noch eine C_2-Symmetrie vorliegt („dis3“ bzw. „dis4“). Der R-Faktor konnte dadurch, daß man die Position des Zentrums des parallel zu den Ni-„Rücken“ ausgerichteten Moleküls (z. B. „dis1“)

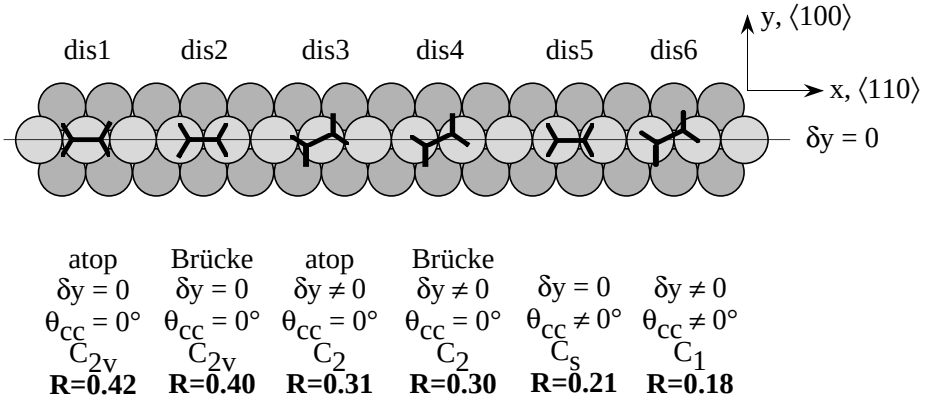


Abbildung 4.7: Optimierte Adsorptionsgeometrien bei niedriger Bedeckung ($\Theta = 0.2$) unter der Annahme, daß kein Inselwachstum vorliegt, also die Moleküle isoliert adsorbieren. Geometrie „dis6“ zeigt die *best-fit*-Struktur.

entlang der ⟨110⟩-Richtung optimierte („dis5“), auf 0.21 wesentlich verbessert werden. Das Molekülzentrum liegt nahe der *half-bridge*-Position, ist allerdings um 0.28 Å zur *atop*-Position hin verschoben. Fehlerabschätzungen, die analog zum System bei Sättigungsbedeckung durchgeführt wurden, ergaben, daß diese Abweichung signifikant ist, da der R-Faktor für die ideale *half-bridge*-Position 0.32 beträgt und weit außerhalb der Varianz liegt. Die Symmetrie der Adsorptionsgeometrie beträgt deshalb C_s.

Das Ergebnis von „dis5“ liegt trotzdem noch außerhalb der Varianz von System „dis6“, bei dem zusätzlich die Position der C-Atome in ⟨100⟩-Richtung optimiert wurde. Somit ist auch die Verschiebung der C-Atome in diese Richtung signifikant. Dadurch erreicht der R-Faktor den Wert 0.18. Die Symmetrie ist die wie bei der c(2 × 4)-Struktur C_1. Auch in dem Systemen „dis6“ ist die Verschiebung des Molekülzentrums um 0.26 Å von der *half-bridge*- zur *atop*-Position signifikant, wie an den Werten von Δx_z in Tab. 4.1 zu sehen ist.

Ein Vergleich der theoretischen und experimentellen Modulationsfunktionen ist in Abb. 4.8 links dargestellt. Die optimierten Strukturen für isolierte Moleküle „ord3“ und „dis6“ deuten darauf hin, daß es signifikante Unterschiede zwischen der Adsorptionsgeometrie bei Sättigungs- und niedriger Bedeckung gibt. Dies zeigen auch Simulationen, bei denen die optimierte geordnete Struktur für niedrige Bedeckung „ord3“ mit den experimentellen Modulationsfunktionen der hohen Bedeckung und die optimierte Struktur bei Sättigungsbedeckung „sat7“ mit den experimentellen Daten der niedrigen Bedeckung verglichen wurden. Die resultierenden R-Faktoren (0.24 und 0.23) liegen beide außerhalb der Varianz, obwohl im Falle des Inselwachstums und bei Sättigungsbedeckung die Adsorptionsgeo-

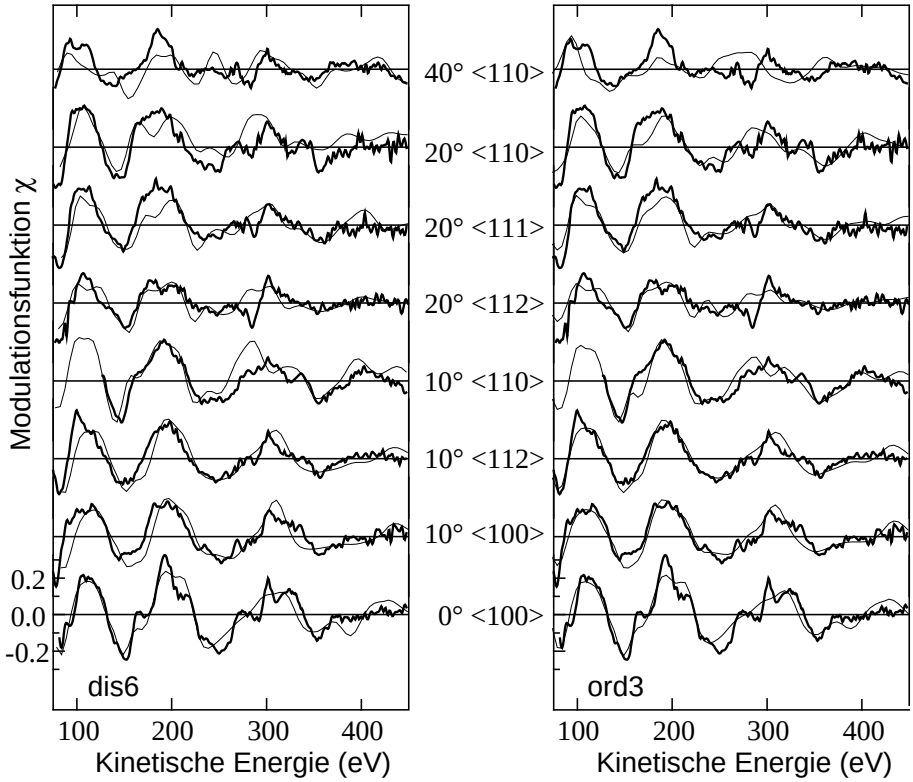


Abbildung 4.8: Vergleich der C1s PhD-Modulationsfunktionen (dick) bei niedriger Bedeckung ($\Theta = 0.2$) mit den theoretischen Kurven (dünn) der optimierten Strukturen unter der Annahme von isolierten Molekülen („dis6“, links) mit einem R-Faktor von 0.18 und von Inselwachstum („ord3“, rechts) mit $R = 0.17$.

metrien sehr ähnlich sind.

Das wichtigste Ergebnis, das man aus den Ergebnissen bei niedriger Bedeckung ziehen kann, ist, daß das Ethenmolekül bevorzugt eine niedrigsymmetrische Adsorptionsgeometrie nahe der *half-bridge*-Position einnimmt, wie es auch aus den Messungen bei Sättigungsbedeckung hervorgeht.

Das Ergebnis der *half-bridge*-Geometrie zeigt auch die Problematik, die Adsorptionsstruktur aus der Klassifikation der Bindungen aus der Vibrationsspektroskopie zu folgern. Normalerweise wird angenommen, daß die di-σ-Bindung einer Brückenposition mit gleichwertigen Bindungen zu zwei Atomen entspricht. Die π-Bindung zu einem Atom hingegen entspricht einer *atop*-Position. Auch wenn die ermittelte Adsorptionsgeometrie nicht die Natur der Bindung des Ethens genau definiert, so kann man jedoch folgern, daß eine Mischung der beiden Bindungsarten vorliegt. Dies hebt noch einmal das fundamentale Problem einer zu einfachen Klassifikation von Bindungsarten hervor und weist auf die theoretischen Berech-

nungen hin, die den Zusammenhang zwischen lokaler Geometrie und Schwingungsspektren in Frage stellen, wie auch von Ge und King [63] für Ethen auf Pt{111} festgestellt wurde.

Eine weitere wichtige Frage ist die der Präzision der Strukturen, ob also die Abweichungen von der *half-bridge*-Geometrie signifikant sind. Ein Problem hierbei ist die Unterscheidung zwischen statischen und dynamischen Abweichungen in der Struktur. Speziell für die niedrigsymmetrischen Geometrien, die bis zu vier nichtäquivalente C-Adsorptionsplätze pro Einheitszelle aufweisen, kann das Aufsummieren der Emissionen der vier Emitter mit lokal unterschiedlicher Symmetrieabweichungen zu ähnlichen Ergebnissen führen, wie höhersymmetrische Adsorptionsgeometrien, bei denen starke Schwingungen vorliegen.

Bei der Optimierung der anisotropen Schwingungsamplituden der C-Atome senkrecht zur Oberfläche sowie in ⟨100⟩- und ⟨110⟩-Richtung sinkt der R-Faktor der Adsorptionsgeometrie „ord1“ von 0.22 auf 0.18, was im Gegensatz zur Struktur ohne Schwingungsoptimierung innerhalb der Varianz der *best-fit*-Struktur „ord3“ liegt. Das mittlere Auslenkungsquadrat parallel zur Oberfläche war bei dieser Optimierung vergrößert, besonders für die *atop* C-Spezies und in ⟨100⟩-Richtung. Ein ähnliches Resultat ergab die Schwingungsoptimierung für das System „dis5“, bei dem der R-Faktor von 0.21 auf 0.18 sank. Andererseits sank bei der idealen *half-bridge*-Geometrie, bei der das Molekül entlang der ⟨110⟩-Achse ausgerichtet war, durch die Optimierung der Auslenkungsquadrate der R-Faktor von 0.32 auf 0.26, was außerhalb der Varianz der Struktur „dis6“ liegt.

Daraus folgt, daß einige Abweichungen in den optimierten niedrigsymmetrischen Geometrien genauso gut durch Anpassung der Schwingungen der C-Atome in höhersymmetrischen Strukturen simuliert werden können. Die Abweichung des Molekülzentrums in Richtung *atop* ist jedoch auch nach der Optimierung der Schwingungsamplituden signifikant, unabhängig davon, ob bei niedriger Bedeckung Inselwachstum oder isolierte Moleküle vorliegen.

Der Fall, bei dem isolierte Moleküle auftreten, ist interessanter, da der ungewöhnliche Adsorptionsplatz nicht durch Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen erklärt werden kann. Aufgrund der hier behandelten Daten kann nicht zwischen isolierten Molekülen oder Inseln der c(2×4)-Struktur unterschieden werden, auch wenn die LEED-Untersuchungen zeigen, daß im Falle von Inselwachstum diese Inseln klein sein müßten. Zusätzlich zeigen ARUPS-Arbeiten bei diesem System bei niedriger Bedeckung, daß im Gegensatz zur c(2×4)-Struktur [55] keine Dispersion der adsorbatinduzierten Bänder beobachtet wird [52, 57, 58], was ebenfalls auf isolierte Moleküle hindeutet.

4.3.1 Zusammenfassung

Die lokale Adsorptionsstruktur von Ethen auf Ni{110} wurde bei niedriger Bedeckung ($\Theta = 0.2$) bestimmt. Dabei ergab sich, daß das C_2H_4-Molekül nicht auf einem hochsymmetrischen *atop*- oder Brückenplatz adsorbiert, sondern auf einem niedrigsymmetrischen Adsorptionsplatz nahe der *half-bridge*-Position. Dabei ist die C-C-Achse entlang der ⟨110⟩-„Rücken“ ausgerichtet, jedoch um etwa 10° gegenüber der Oberfläche geneigt. Ein Vergleich mit einer älteren Untersuchung des gleichen Systems bei Sättigungsbedeckung ergab, daß die Adsorptionsgeometrie bei niedriger Bedeckung – unter der Annahme von Inselwachstum – der bei Sättigungsbedeckung sehr nahe kommt. Unter der Annahme isoliert adsorbierender Moleküle ergab sich ebenfalls eine Adsorptionsgeometrie nahe der *half-bridge*-Position. Sowohl unter der Annahme von Inselwachstum als auch bei isoliert adsorbierenden Molekülen wurde eine signifikante Verschiebung des Molekülzentrums von der *half-bridge*- zur *atop*-Position festgestellt.

Kapitel 5

CO auf Cu{210}

5.1 Einleitung

Da Kohlenmonoxid für die katalytische Oxidation auf Metallen von Bedeutung ist und darüber hinaus auf den meisten Einkristalloberflächen geordnete Überstrukturen bildet, ist es in der Vergangenheit ausgiebig untersucht worden. Auch quantitative Analysen z. B. mit Hilfe von LEED zur Adsorption von CO auf ⟨100⟩-, ⟨110⟩- und ⟨111⟩-Einkristalloberflächen sind schon in großer Zahl durchgeführt worden. Dabei hat sich gezeigt, daß das Molekül in Abhängigkeit von dem Kristall, der Oberfläche und dem Bedeckunggrad verschiedene Adsorptionsplätze einnehmen kann [64–67].

Die Adsorption an Oberflächen mit höheren Indizes ist jedoch bisher in relativ wenigen Fällen quantitativ untersucht worden [68, 69], obwohl diese Oberflächen oft eine höhere Aktivität gegenüber Adsorbaten aufweisen als niedrigindizierte Oberflächen [70, 71]. Dieses Verhalten kann durch einen speziellen Adsorptionsplatz oder erhöhte Oberflächenrauhigkeit erklärt werden. So zeigen unter anderem Untersuchungen von NO auf Pt, daß die katalytische Aktivität für NO-Zerfall auf Pt{410} höher ist als auf den entsprechenden {100}-, {110}- und {111}-Oberflächen [72–74].

Des weiteren ist bei höher indizierten Substraten die Oberfläche „offener“. Dies kann zu einer Rekonstruktion, also einer Verschiebung der Atome der äußeren Schicht oder Schichten zu neuen Gleichgewichtspositionen, vor oder während der Adsorption führen [75]. So ist z. B. bei Cu{211}, das einer {111}-Oberfläche mit Terrassen einer Länge von etwa 6 Å entspricht, eine Relaxation der fünf obersten Lagen festgestellt worden [76], wobei eine Kontraktion der ersten zur zweiten Lage auftrat. LEED-Untersuchungen an einer reinen Pt{210}- [77] und Al{210}-Oberfläche [78] ohne Adsorbat ergaben ebenfalls eine Oberflächenrekonstruktion, bei der sich der Abstand der ersten beiden Lagen verringerte.

Qualitative STM-Untersuchungen zur Adsorption von CO auf Cu{211} [79–81] sowie theoretische Betrachtungen auf Cu{211} und Cu{511} [82] sind ebenfalls durchgeführt worden. Hiernach kann CO abhängig von der Bedeckung eine (2×1)-, (3×1)- oder (4×1)-Struktur annehmen. Die CO-Moleküle adsorbieren *atop* auf den intrinsischen Stufenkanten ohne Änderung der lokalen Adsorptionsgeometrie. Bei der theoretischen Untersuchung adsorbiert das CO ebenfalls *atop* auf den Cu-Atomen der Stufenkanten, ist aber um ca. 30° gegenüber der Oberflächennormalen geneigt.

Quantitative Studien belegen ebenfalls, daß auf verschiedenen Cu-Oberflächen das CO etwa senkrecht zur Oberfläche mit dem C-Atom *atop* und mit vergleichbaren Werten für den C-Cu- und den O-C-Abstand adsorbiert. LEED-Untersuchungen nach Andersson *et al.* ergaben, daß für Cu{100}$c(2 \times 2)$-CO das Molekül mit dem C-Atom *atop* und senkrecht zur Oberfläche adsorbiert [64, 65]. Dabei beträgt die C-Cu-Bindungslänge 1.90 Å und die intramolekulare Bindungslänge 1.15 Å. Zu fast dem gleichen Ergebnis kamen auch McConville *et al.* [83] ($d_{C-Cu} = 1.92$ Å, $d_{O-C} = 1.13$ Å) in einer NEXAFS-/PhD-Studie. Die Molekülachse befindet sich nach dieser Untersuchung ebenfalls vertikal zur Oberfläche.

Hofmann *et al.* bestimmten mit Hilfe von PhD für das System Cu{110}(2×1)-CO die C-Cu- und O-C-Abstände [84]. Hier wurde ebenfalls festgestellt, daß das Molekül vertikal zur Oberfläche adsorbiert und eine *atop*-Geometrie einnimmt. Die Bindungslängen betragen nach dieser Arbeit 1.87 Å für den C-Cu-Abstand und für den intramolekularen Abstand 1.11 Å.

Die {210}-Oberfläche eines flächenzentrierten kubischen Kristalls weist eine sehr hohe Stufendichte auf und besteht aus {100}-, {110}- und {111}-Terrassen, wie in Abb. 5.1 zu sehen ist. Sie entspricht einer gestuften {110}-Oberfläche mit Stufenlänge von ca. 8 Å, bei der die {110}-Oberfl. um ca. 18° gegenüber der {210}-Ebene geneigt. Somit stellt sich die Frage, ob CO auf einer Cu{210}-Oberfläche den bisherigen Ergebnissen entsprechend *atop* und senkrecht zur dieser Oberfläche adsorbiert, oder ob eine lokale Adsorptionsgeometrie wie auf einer Oberfläche mit niedrigerem Index auf einer der Terrassen eingenommen wird. Des weiteren ist von Interesse, ob es aufgrund der verbesserten Meßverfahren gelingt, den C-O-Abstand so genau zu messen, daß man eine Änderung gegenüber der Gasphase feststellen kann.

5.2 Experimentelles

Der Cu{210}-Kristall wurde durch Ar^+-Beschuß mit einer Ionenenergie von 1 kV und einem Ar-Hintergrunddruck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar und anschließendes Ausheilen

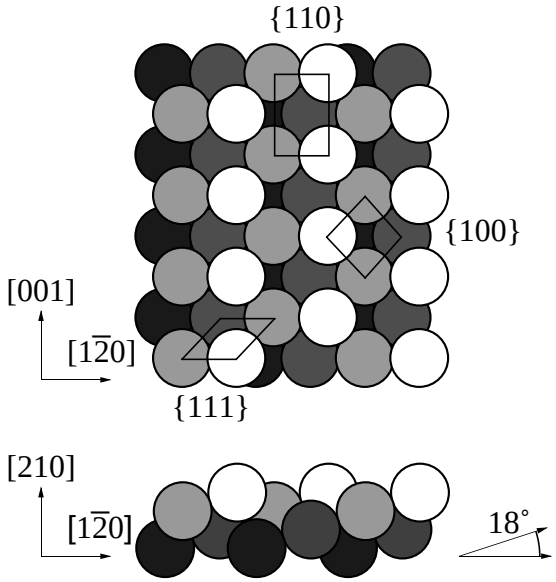


Abbildung 5.1: Seitenansicht und Aufsicht der Cu{210}-Oberfläche mit den {100}-, {110}- und {111}-Terrassen. Sie entspricht einer gestuften {110}-Oberfläche mit einer Stufenlänge von ca. 8 Å, die um ca. 18° geneigt ist.

durch Erwärmen auf 770 K gereinigt bis ein klares (1×1)-LEED-Bild zu erkennen war und im XPS keine Verunreinigungen mehr zu erkennen waren.

Zur Herstellung der CO-Schicht bei Sättigungsbedeckung wurde eine Dosis von $1\cdot 10^{-5}$ mbar·s bei einer Kristalltemperatur von 110 K auf den Kristall aufgebracht.

Das LEED-Bild zeigte nach der Adsorption ebenfalls ein (1×1)-Bild, jedoch mit anderer I-V-Charakteristik als beim gereinigten Cu-Kristall.

Die C1s- und O1s-Spektren wurden bei einer Energie von 80 bis 450 eV in den drei Symmetrierichtungen [001], [$\bar{1}$20] und [1$\bar{2}$0] für polare Emissionswinkel von 0° bis 40° im Fall der C1s-Spektren und von 0° bis 20° für die O1s-Modulationsfunktionen in 10°-Schritten aufgenommen. Die Probentemperatur betrug während der Messung ebenfalls $T_S = 110\ K$.

Die XP-Spekren des adsorbierten CO zeigen, wie für auf Kupfer adsorbiertes CO üblich, eine Doppelpeakstruktur aufgrund von Vielkörperanregungen unter Beteiligung des 2π-Orbitals von CO, welches nur schwach an die metallischen Zustände koppelt [85, 86].

Deshalb wurden die XPS-Kurven mit zwei Gaußkurven gefittet. Die berechneten zwei Modulationskurven in Abhängigkeit von der Energie zeigten im Rahmen des statistischen Rauschens Übereinstimmung. Deshalb wurden sie zur Verbesserung

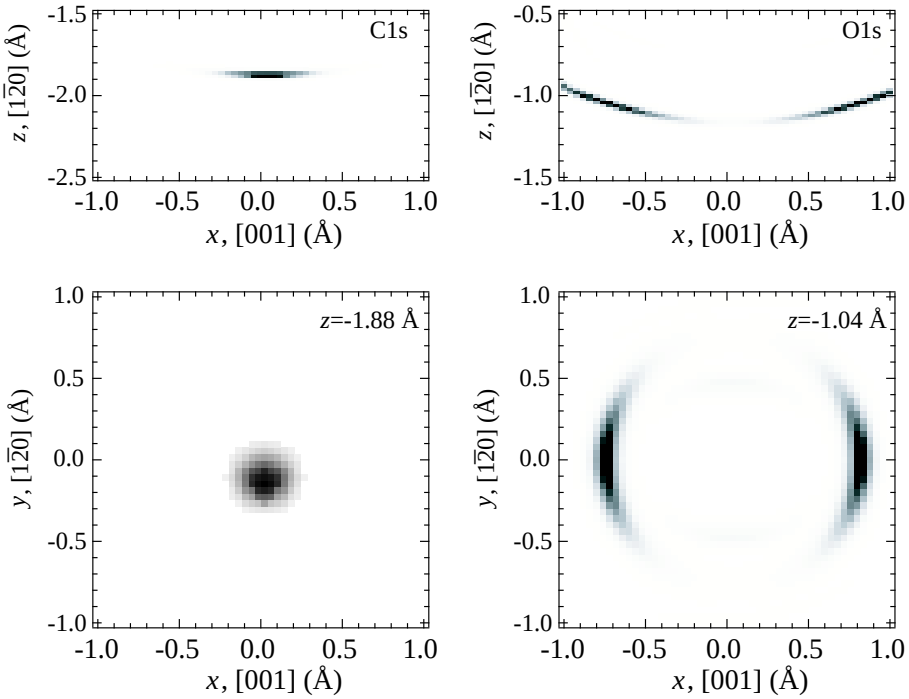


Abbildung 5.2: Ergebnisse der Projektionsmethode, angewendet auf die C1s-Spektren (links) und die O1s-Spektren (rechts). Oben: Darstellung des Projektionskoeffizienten in einem Schnitt vertikal zur {210}-Oberfläche in ⟨001⟩-Richtung (x). Unten: Schnitt parallel zur Oberfläche 1.88 Å (links) bzw. 1.04 Å (rechts) unterhalb des Emitters. Mit dem größten Projektionskoeffizienten links kann die Position des nächsten Cu-Atoms unterhalb des C-Atoms identifziert werden, rechts deutet der größte Koeffizient das C-Atom unterhalb des O-Emitters an.

des Signal/Rauschverhältnisses aufaddiert.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Optimierung der Adsorptionsstruktur

In Abb. 5.2 ist das Ergebnis der Projektionsmethode, angewendet auf die C1s-Spektren (links) und die O1s-Spektren (rechts), abgebildet. Gemäß den Projektionskoeffizienten der C1s-Modulationsfunktionen adsorbiert das CO-Molekül mit dem C-Atom auf dem *atop*-Platz des Cu-Atoms in einem Abstand von etwa 1.9 Å. Jedoch kann diese Position bezüglich eines Cu-Atoms aufgrund der offenen {210}-

Oberfläche in der ersten, zweiten oder dritten Lage eingenommen werden, wie in Abb. 5.1 zu sehen ist.

Bei der Anwendung der Projektionsmethode auf die O1s-Spektren muß bedacht werden, daß zumindest das normale Emissionsspektrum eine Überlagerung aus der Streuung am unter dem O- befindlichen C-Atom und dem Cu-Atom darstellt. Unter der Voraussetzung, daß das CO-Molekül senkrecht zur Oberfläche *atop* auf einem Cu-Atom adsorbiert, sind alle drei Atome kollinear und es tritt gleichzeitig Rückstreuung am C- und am Cu-Atom auf. Diese Annahme ist sinnvoll, da sowohl die C1s- als auch die O1s-Spektren in normaler Emissionsrichtung die stärksten Modulationen haben. Da die Entfernung des O zum C etwa einem Drittel des O-Cu-Abstandes entspricht, wird die in Rückstreurichtung viel schwächere C-Streuung durch die geringere Dämpfung der gestreuten Welle teilweise kompensiert.

Aus der Projektionsmethode ergab sich bei Anwendung der Cu-Streufaktoren ein Maximum in einer Entfernung von 2.9 Å und einen Neigungswinkel von 35° zur Oberflächennormalen in ⟨120⟩-Richtung zum O-Emitter. Für die C-Streuung hingegen ergab sich ein Maximum in einem Abstand von 1.2 Å und ein Winkel von 35° in ⟨001⟩-Richtung, wie in Abb. 5.2 dargestellt. Beide Ergebnisse erscheinen zweifelhaft. Im Fall der C-Streuung ist einerseits zu bedenken, daß der Streufaktor auch bei niedrigen Energien kein ausgeprägtes Maximum für Rückstreuung hat, wie in Abb. 2.2 zu sehen ist. Deswegen kann die Richtung verfälscht werden. Andererseits erzeugt das C-Atom nur eine kleine Modulationsamplitude aufgrund des kleinen Streuquerschnitts, was ebenfalls zu falschen Ergebnissen führen kann.

Die Streuung am Cu-Atom überwiegt trotz des großen Abstandes, jedoch tritt bei der Rückstreuung noch Vorwärtsstreuung am C-Atom auf. Diese führt zu einer Phasenverschiebung. Dies wird in der Projektionsmethode jedoch nicht berücksichtigt, so daß es auch hier zu einem falschen Wert für den Abstand kommen kann.

Da die Projektionsmethode prinzipiell nur für das Auffinden eines einzelnen Hauptstreuers geeignet ist, kann sie zwar im Fall der C1s-Spektren für die Bestimmmung der Cu-Position genutzt werden, aus den O1s-Spektren können jedoch keine eindeutigen Aussagen abgeleitet werden. In diesem Fall kann deshalb eine Fouriertransformation weitere Informationen liefern. Diese gibt zwar einen ungenaueren Wert für die Abstände der Streuer zum Emitter an, versagt jedoch nicht bei einer Überlagerung aus mehreren Modulationsfunktionen. Das Ergebnis ist in Abb. 5.3 dargestellt.

Die Fouriertransformation ist nur auf das O1s-Spektrum in normaler Emissionsrichtung angewendet worden. Dies ist sinnvoll, wenn das CO-Molekül wie auf anderen Cu-Oberflächen näherungsweise senkrecht auf einem *atop*-Platz adsorbiert. In diesem Fall sind die drei Atome kollinear und nur die Abstände zueinander

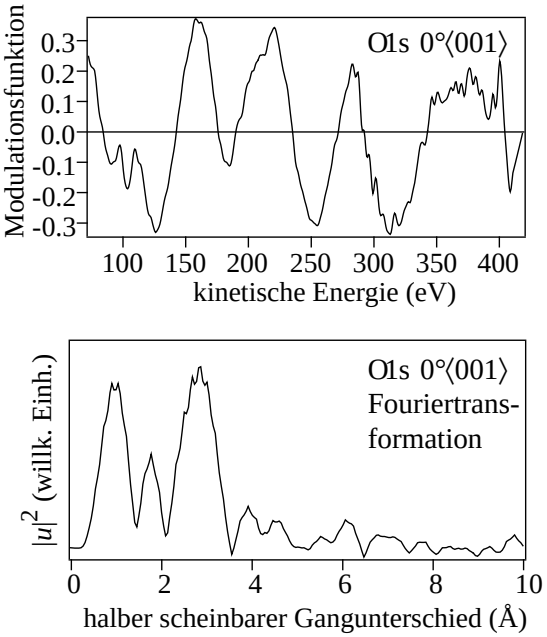


Abbildung 5.3: Das O1s 0°⟨001⟩-Spektrum (oben) zeigt keine einfache Rückstreuung, sondern deutet auf eine Überlagerung von zwei gestreuten mit der direkten Welle hin. Die Fourier-Transformierte (unten) zeigt zwei lokale Maxima bei einem scheinbaren halben Gangunterschied von ca. 1,0 Å und 2,9 Å an. Diese sind gleich den ungefähren Abständen der beiden Streuer (C- und nächstes Cu-Atom).

unbekannt. Abb. 5.3 zeigt das Spektrum (oben) und die Fouriertransformierte (unten). Die abgeschätzten Abstände vom O-Atom sind hiernach 1.0 Å für das C-Atom und 2.9 Å für das nächste Cu-Atom. Diese Distanzen sind mit dem aus der Projektionsmethode bestimmten C-Cu-Abstand von 1.9 Å konsistent.

Aus dem (1×1)-LEED-Bild mit einer anderen I-V-Charakteristik als bei der reinen Cu-Oberfläche folgt, daß die Adsorbatatome eine geordnete (1×1)-Struktur einnehmen.

Mit dem gefundenen Adsorptionsplatz, den abgeschätzen Bindungslängen und der Annahme, daß das CO-Molekül senkrecht zur Oberfläche steht, wurde dieses Startmodell durch weitere Vielfachstreurechnungen quantitativ analysiert. Dabei wurden die sieben C1s-Spektren und die vier O1s-Kurven mit den stärksten Modulationen zur Simulation verwendet und der Gesamt-R-Faktor über alle 11 Funktionen minimiert. Abb. 5.4 zeigt die Modulationsfunktionen für die optimierte Adsorptionsgeometrie.

Wie in Abb. 5.5 veranschaulicht, wurden folgende Strukturparameter zur Optimierung der Modellstruktur definiert: Der vertikale Lagenabstand der obersten

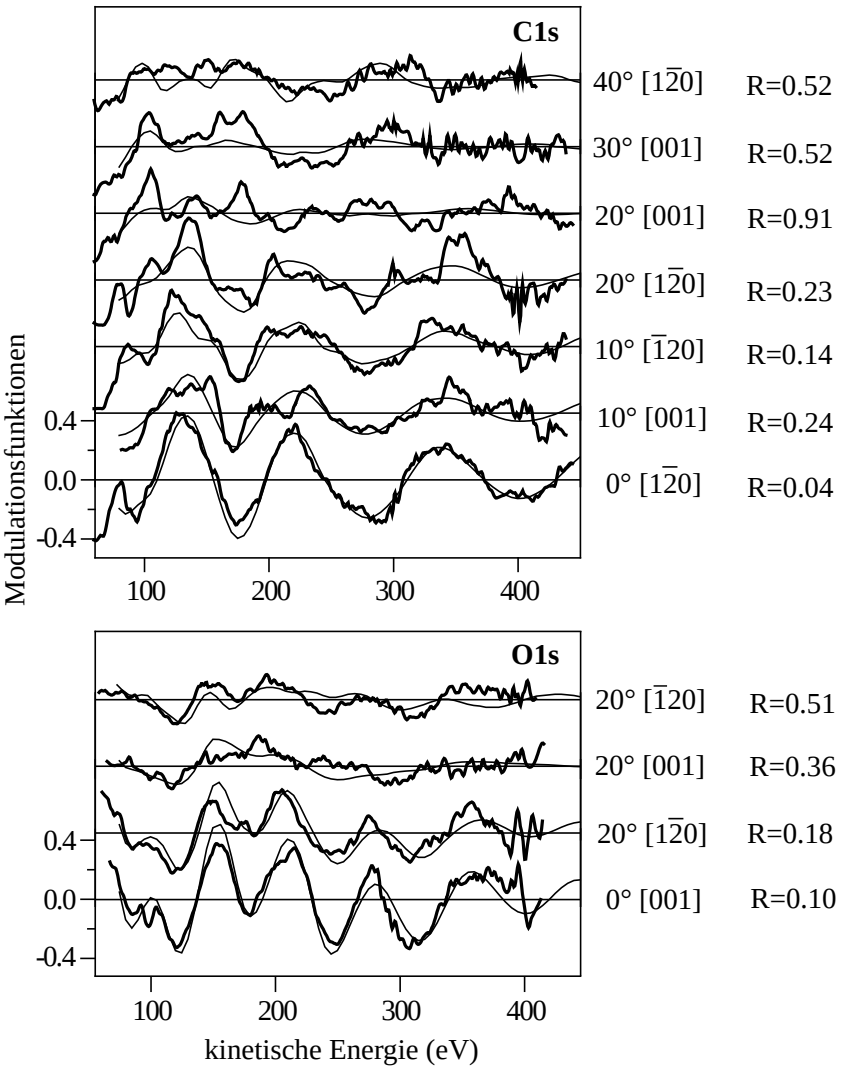


Abbildung 5.4: Vergleich der theoretischen (dünn) und experimentellen Modulationsfunktionen (dick) für die optimierte Struktur. Die oberen sieben Kurven zeigen die Modulationen der C1s-Linienstärke, die unteren vier die Modulationen des O1s-Peaks. Die stark modulierten C1s- und O1s-Rückstreuspektren in normaler Emissionsrichtung deuten auf ein senkrecht stehendes CO-Molekül in *atop*-Position hin.

Cu- zur zweiten Lage z_{12} und der Abstand in [1$\bar{2}$0]-Richtung zum nächsten Cu-Atom in der zweiten Lage geben die Rekonstruktion der obersten Substratlage an. Die Position des C-Atoms wurde über den Winkel, den dieses bezüglich des nächsten Cu-Atoms mit der Oberflächennormalen einschließt θ_{C-Cu}, den Winkel den die Projektion in der Oberflächenebene mit der [1$\bar{2}$0]-Richtung einschließt φ_{C-Cu} und den Bindungsabstand zum Cu-Atom d_{C-Cu} definiert. Analog wur-

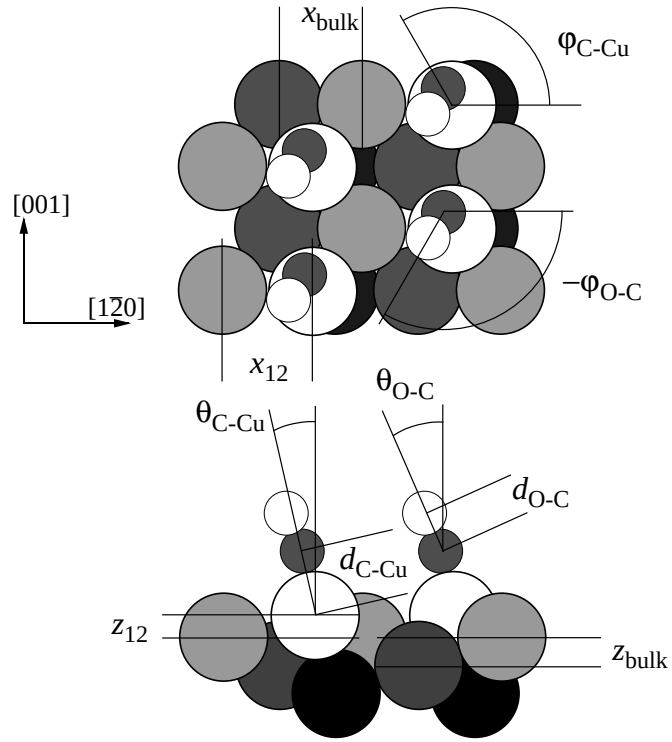


Abbildung 5.5: Definition der Strukturparameter. Das C-Atom ist bezüglich dem nächsten Cu-Nachbarn, das O-Atom bezüglich dem C-Atom in Polarkoordinaten (r, φ, θ) definiert worden. Eine Rekonstruktion der obersten Cu-Lage wurde durch die Variablen x_{12} und z_{12} definiert.

den die Winkel θ_{O-C} und φ_{O-C} und die Bindungslänge d_{O-C} definiert, mit dem Unterschied, daß in diesem Fall das C-Atom der Bezugspunkt war. Durch diese Definition der C- und O-Positionen in Kugelkoordinaten sollte eine geringere Korrelation gewährleistet sein, als bei der Definition durch kartesische Koordinaten.

Die optimierten Strukturparameterwerte, die zu einem Gesamt-R-Faktor von 0.18 führten, sind in Tab. 5.1 dargestellt und zeigen, daß das CO-Molekül fast senkrecht zur Oberfläche und fast *atop* auf einem Cu-Atom in der Oberflächenlage adsorbiert.

Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind denen der Systeme Cu{100}c(2×2)-CO und Cu{110}(2×1)-CO ähnlich. Hier wurde ein C-Cu-Abstand von etwa 1.90 Å festgestellt, wie in Tab. 5.2 zu sehen ist. Im Vergleich dazu ist der hier beobachtete Abstand mit 1.87 ± 0.02 Å signifikant kleiner. Die gemessene O-C-Distanz ist mit 1.16 ± 0.03 Å gegenüber den anderen Messungen leicht vergrößert. Der Wert für

Parameter	Optimierter Parameterwert
z_{12}	0.68 ± 0.19 Å
(z_{bulk})	(0.81 Å)
x_{12}	2.54 ± 0.75 Å
(x_{bulk})	(2.42 Å)
d_{C-Cu}	1.87 ± 0.02 Å
θ_{C-Cu}	$6 \pm 5°$
φ_{C-Cu}	$150 \pm 57°$
d_{O-C}	1.16 ± 0.03 Å
θ_{O-C}	$18 \pm 6°$
φ_{O-C}	$-112 \pm 37°$

Tabelle 5.1: Optimierte Parameterwerte für das Strukturmodell, bei dem sich das C-Atom nahe *atop* über dem Cu-Atom der obersten Lage befindet.

System	Methode	d_{C-Cu} (Å)	d_{O-C} (Å)	θ_{O-C}	Ads.-platz
Cu{100}c(2 × 2)-CO Andersson *et al.* [64]	LEED	1.90 ± 0.1	1.15 ± 0.1	0°	*atop*
Cu{100}c(2 × 2)-CO Andersson *et al.* [65]	LEED	1.90 ± 0.1	1.13 ± 0.1	0°	*atop*
Cu{100}c(2 × 2)-CO McConville *et al.* [83]	NEXAFS PhD	1.92 ± 0.05	1.13	$0 \pm 15°$	*atop*
Cu{110}(2 × 1)-CO Hofmann *et al.* [84]	PhD	1.87 ± 0.02	1.11 ± 0.05	$0 \pm 15°$	*atop*
Cu{211}-CO ($\Theta \ll 1$) Rouzo *et al.* [82]	Simulation	1.91	1.13	30°	*atop*

Tabelle 5.2: Ergebnisse quantitativer Untersuchungen zur CO-Adsorption auf anderen Cu-Oberflächen. Demzufolge adsorbiert das CO-Molekül auf allen untersuchten Cu-Oberflächen senkrecht zur Oberfläche und nahe *atop* mit vergleichbaren C-Cu- und O-C-Bindungslängen.

das Cu{110}(2×1)-CO-System mit 1.11 Å liegt gerade außerhalb der Varianz. Der Wert für die O-C-Bindungslänge in der Gasphase von 1.13 Å, der für einige andere Untersuchungen auf diesem Wert festgehalten wurde, liegt jedoch innerhalb der Fehlergrenzen. Es ist also keine signifikante Änderung der Bindungslänge durch die Adsorption festgestellt worden. Auch die auf der Cu{211}-Oberfläche aus Potentialberechnungen und dynamischen Simulationen bestimmten Bindungslängen

[82] stimmen gut mit den Werten auf den anderen Cu-Oberflächen überein.

Die C-Cu-Bindung ist um $6 \pm 5°$ gegenüber der Oberflächennormale geneigt, d. h. die ideale *atop*-Position liegt gerade an der Fehlergrenze. Dem gegenüber ist die O-C-Achse um $18 \pm 6°$ verschoben. Hier liegt die senkrechte Adsorption außerhalb der Varianz. Bei den Untersuchungen auf Cu{110} und Cu{100} wurde jedoch die Molekülachse als senkrecht angenommen oder konnte nur mit einem Fehler von 15° bestimmt werden. Bei der Untersuchung von Le Rouzo *et al.* [82] wurde sowohl für die C-Cu- als auch die O-C-Bindung ein Winkel von ca. 30° bestimmt.

Da die {110}-Terrassen des {210}-Kristalls ebenfalls um 18° gegenüber der Oberfläche geneigt sind, liegt die Vermutung nah, daß die C-O-Moleküle nahezu senkrecht auf den {110}-Terrassen adsorbieren. Der azimutale Winkel des O-Atoms relativ zum C-Atom beträgt allerdings 112° statt der notwendigen 180°. Daraus ergibt sich zwischen C-O-Achse und der Normalen der {110}-Terrasse ein Winkel von 20°.

Des weiteren wurde eine Kontraktion der obersten zur zweiten Cu-Lage um 0.13 ± 0.19 Å von 0.81 Å auf 0.68 Å festgestellt, was einer Kontraktion von -16% entspricht und eine Verschiebung um 0.12 ± 0.75 Å von 2.42 Å auf 2.54 Å (5%) in $[1\bar{2}0]$-Richtung beobachtet. Allerdings ist diese Rekonstruktion nicht signifikant. Diese Veränderung scheint oberflächenspezifisch zu sein, da auf der {110}-Oberfläche keine vertikale Verschiebung der obersten Cu-Lage festgestellt wurde [84]. Auf der {211}-Oberfläche ohne Adsorbat wurde jedoch mit Hilfe von LEED festgestellt, daß ebenfalls eine leichte Kontraktion von 0.11 ± 0.03 Å (15%) der ersten zur zweiten Lage stattfindet [76]. Weitere LEED-Untersuchungen an einer ebenfalls reinen Pt{211}-Oberfläche [77] ergaben eine Kontraktion der ersten beiden Lagen von 23%. Der Abstand der Atome der ersten beiden Lagen verkleinerte sich in $[1\bar{2}0]$-Richtung um 2%. Eine analoge LEED-Untersuchung an Al{211} [78] ergab eine Kontraktion um 16% und keine Veränderung in $[1\bar{2}0]$-Richtung.

Da die Spektren der Adsorption auf Cu{210} hauptsächlich vom nächsten Cu-Nachbarn beeinflußt werden, wurde von einer Optimierung der zweiten und tieferer Cu-Lagen abgesehen.

Der R-Faktor für die Adsorption auf den *atop*-Plätzen der Cu-Atome in der zweiten Lage liegt bei $R = 0.20$, bezüglich der dritten Lage ergibt sich ein R-Faktor von $R = 0.23$. Somit ist diese Übereinstimmung schlechter, die Adsorption auf den Cu-Atomen der zweiten Lage liegt jedoch innerhalb der Varianz. Eine Adsorption bezüglich der dritten Lage kann allerdings ausgeschlossen werden. Die Unempfindlichkeit der Methode, auf welcher Cu-Lage die CO-Moleküle adsorbieren, kommt dadurch zustande, daß die Spektren stark von der Streuung des nächsten Cu-Nachbarn beeinflußt sind. Aufgrund dieser Untersuchung kann also nicht zweifelsfrei geklärt werden, ob die CO-Moleküle nur in der ersten Lage ad-

Parameter	Optimierte Auslenkung im C-Ruhesystem
$\langle u^2_O \rangle$	$0.002(+0.005/-0.002)$ Å^2
$\langle u^2_{Cu,nn} \rangle$	0.007 ± 0.003 Å^2
$\langle u^2_{Cu,surf} \rangle$	0.029 $(+0.061/-0.029)$ Å^2
$\langle u^2_{Cu,bulk} \rangle$	0.016 ± 0.008 Å^2

Tabelle 5.3: Optimierte mittlere quadratische Auslenkungen im C-Ruhesystem (RS). Die Schwingungen wurden sowohl für die C1s- als auch die O1s-Spektren im Ruhesystem des jeweiligen Emitters optimiert. Dabei wurde $\langle u^2_{O,C-RS} \rangle = \langle u^2_{C,O-RS} \rangle$ angenommen.

sorbieren. Die STM-Untersuchungen auf der Cu{211}-Oberfläche [79–81] zeigen jedoch, daß in diesem Fall die CO-Moleküle bei verschiedenen Bedeckungsgraden ausschließlich auf der obersten Cu-Lage an der Stufenkante adsorbieren. Auch die theoretische Studie von Le Rouzo *et al.* [82] zeigt, daß die Position fast *atop* auf der obersten Lage am wahrscheinlichsten ist. Allerdings ist die zweitwahrscheinlichste Möglichkeit ein Platz nahe *atop* auf der zweiten Substratlage.

5.3.2 Optimierung der Schwingungsamplituden

Die mittleren quadratischen Schwingungsamplituden wurden wie schon in Kap. 3 beschrieben im Ruhesystem (RS) des Emitters optimiert. Dies hat den Vorteil, daß man aus den relativen Schwingungsamplituden auf die Korrelation der Schwingungen relativ zum Emitter schließen kann, aber den Nachteil, daß für den Emitter nicht die Anisotropie der Schwingung festgestellt werden kann.

Im Fall der sieben C1s-Modulationsfunktionen wurde also $\langle u^2_C \rangle = 0$ gesetzt, für die vier O1s-Spektren wurde $\langle u^2_O \rangle = 0$ gesetzt. Dadurch wird die Optimierung in jedem Fall im Ruhesystem des Emitters durchgeführt. Die Schwingungsamplitude des jeweils nicht emittierenden Atoms im Molekül wurde mit dem gleichen Wert optimiert, d.h $\langle u^2_{O,C-RS} \rangle = \langle u^2_{C,O-RS} \rangle$. Zusätzlich wurde bei der Optimierung zwischen den Schwingungsamplituden der anderen Cu-Atome in der ersten Lage $\langle u^2_{Cu,surf} \rangle$ sowie der restlichen Cu-Atome $\langle u^2_{Cu,bulk} \rangle$ unterschieden. Die optimierten Schwingungsamplituden sind in Tab. 5.3 dargestellt.

Die Werte für die Schwingungen liegen im erwarteten Bereich, obwohl die Fehler relativ groß sind. Kleine scheinbare Auslenkungsquadrate im Emitter-Ruhesystem deuten auf eine starke Korrelation zum Emitter hin. Demzufolge sind die Schwingungen des C-, des O- und des nächsten Cu-Nachbarn stark korreliert, wie es durch die Bindung zu erwarten ist. Es ist außerdem zu sehen, daß die Cu-Atome an der Oberfläche stärker schwingen als im Festkörper. Da anzunehmen ist, daß die Schwingungen der nichtnächsten Substratatome nicht mit

dem adsorbierten CO-Molekül korreliert sind, kann man die absoluten mittleren Auslenkungsquadrate für das C-Atom und das O-Atom abschätzen, indem man von dem relativen Wert für das Substrat den absoluten Wert des Auslenkungsquadrats abzieht. Letzteres läßt sich bei bekannter Debyetemperatur (Θ_D = 343 K [25]) bestimmen und beträgt bei einer Probentemperatur von T = 110 K $\langle u^2_{Cu,bulk}\rangle = 0.003$ Å^2. Somit ergibt sich für das C- und das O-Atom ein absolutes Schwingungsquadrat von $\langle u^2_{CO}\rangle = 0.013$ Å^2. Unter der Annahme, daß auch die Schwingungen der Cu-Atome der Oberflächenlage unabhängig von den Emitter-Schwingungen sind, kann man daraus auf die absoluten Wert der quadratischen Auslenkung von $\langle u^2_{Cu,surf}\rangle = 0.016$ Å^2 schließen.

Hofmann *et al.* [84] schätzten die mittlere quadratische Auslenkung parallel und senkrecht zur Oberfläche für das C- und das O-Atom. Hier ergab sich $\langle u^2_{C,\parallel}\rangle$ = 0.15 Å, $\langle u^2_{C,\perp}\rangle = 0.001$ Å, $\langle u^2_{O,\parallel}\rangle = 0.1$ Å und $\langle u^2_{O,\perp}\rangle = 0.007$ Å. Andersson *et al.* [65] haben die Schwingungen parallel und senkrecht zur Oberfläche für das gesamte CO-Molekül abgeschätzt: $\langle u^2_{CO,\parallel}\rangle = 0.09$ Å, $\langle u^2_{CO,\perp}\rangle = 0.007$ Å.

Im Gegensatz zu diesen beiden Ergebnissen sind die Schwingungen bei dieser Untersuchung signifikant um fast eine Größenordnung kleiner. Dies ist aber dadurch erklärbar, daß für die Auswertung nur die Spektren mit starken Modulationen verwendet wurden. Da deren Polarwinkel im Bereich von 0° bis 40° für C1s- und von 0° bis 20° für die O1s-Spektren liegen, haben die Schwingungen senkrecht zur Oberfläche einen viel stärkeren Einfluß als die parallel zur Oberfläche.

Um den Nachteil auszugleichen, daß im Emitter-Ruhesystem keine Anisotropien angenommen werden können, wurden Vergleichsrechnungen im Ruhesystem des an der Adsorption beteiligten nächsten Cu-Nachbarn durchgeführt. Hier können für das C- und das O-Atom verschieden Schwingungsamplituden in xy- und in z-Richtung angenommen werden und zusätzlich die vorhandene Korrelation zwischen C- und dem nächsten Cu-Atom berücksichtigt werden. Diese Optimierung ergab aber weder einen verbesserten R-Faktor noch Aufschluß über anisotrope Schwingungen im Molekül.

5.3.3 Fehlerrechnung und Korrelationen

Die Größtfehler und die Korrelationen wurden nach dem in Kap. 2.3.3 beschriebenen Verfahren bestimmt. Eine nicht vernachlässigbare Korrelation von 45% ergab sich demnach zwischen dem C-Cu- und dem O-C-Abstand, wie in Abb. 5.6 links dargestellt. Dies ist dadurch zu erklären, daß diese beiden Werte zwar für das C-Atom nicht korreliert sind, wohl aber für das O-Atom, denn für dieses ändert sich bei einer Variation des O-C-Abstandes auch der O-Cu-Abstand. Tatsächlich verringert sich die Korrelation auf den relativ geringen Wert von 25%, wenn nur C1s-Spektren betrachtet werden.

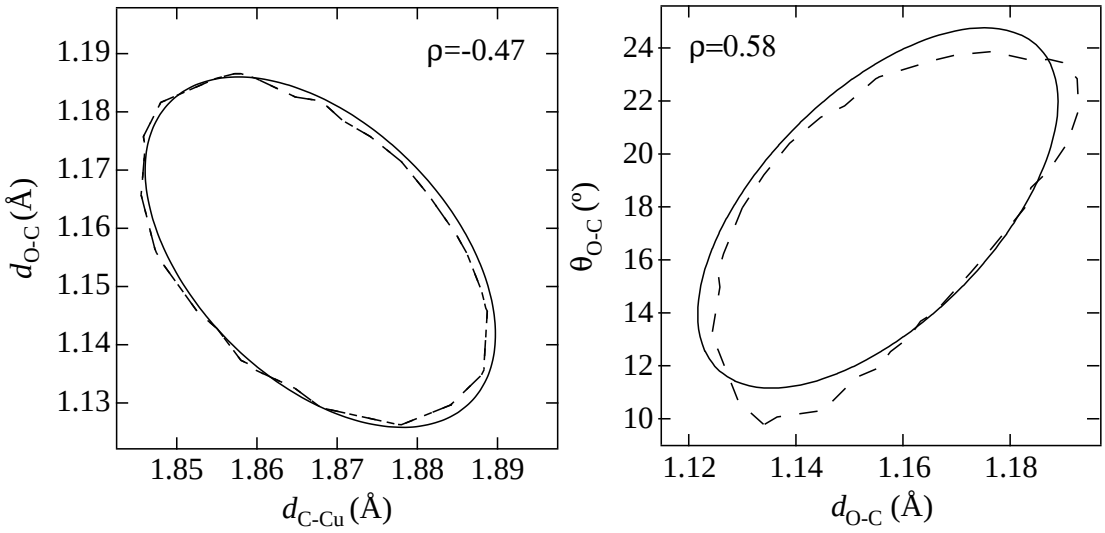


Abbildung 5.6: Links: R-Faktor in Abhängigkeit vom O-C- (d_{O-C}) und C-Cu-Abstand (d_{C-Cu}). Die durchgezogene Linie zeigt den Verlauf des R-Faktors, bei dem die Varianz geschnitten wird, nach der Hesse-Approximation. Die gestrichelte Linie ergibt sich aus der Interpolation einer zweidimensionalen Gittersuche. Rechts: Analoge Darstellung des R-Faktor in Abhängigkeit vom O-C-Abstand d_{O-C} und O-C-Polarwinkel ϑ_{O-C}.

Des weiteren ergaben sich Korrelationen von 58% zwischen dem O-C-Abstand d_{O-C} und dem polaren O-C-Bindungswinkel θ_{O-C} (Abb. 5.6 rechts). Dieser Fall wurde schon in Kap. 2 erwähnt. Er tritt auf, wenn hauptsächlich Spektren nahe normaler Emissionsrichtung verwendet und diese von Einfachstreuung dominiert werden, was aufgrund der Position des O-Atoms nahe dem *atop*-Platz des Cu-Atoms auch der Fall ist. Da, wie in Abb. 2.10 dargestellt, bei einer Vergrößerung des Bindungswinkels zwischen Emitter und Streuer auch deren Abstand vergrößert werden muß, um die gleiche Weglängendifferenz zu erhalten, muß die Korrelation positiv sein, was auch tatsächlich der Fall ist. Es ist zu erwarten, daß die Korrelation beim Hinzufügen weiterer Spektren, deren Emissionswinkel weiter von der Oberflächennormalen entfernt ist, abnimmt. Dies ist für die Abhängigkeit des C-Cu-Abstandes und -Bindungswinkels tatsächlich zutreffend, denn bei den verwendeten C1s-Spektren bis 40° zur Oberflächennormalen ergab sich eine Korrelation von 22%. Die O1s-Modulationsfunktionen mußten jedoch aufgrund der geringen Modulationen auf Emissionswinkel bis zu 20° zur Oberflächennormalen beschränkt werden.

Zusätzlich ergab sich eine Korrelation zwischen dem polaren und dem azimutalen O-C-Bindungswinkel (40%), wie in Abb. 5.7 dargestellt. Diese Korrelation beruht

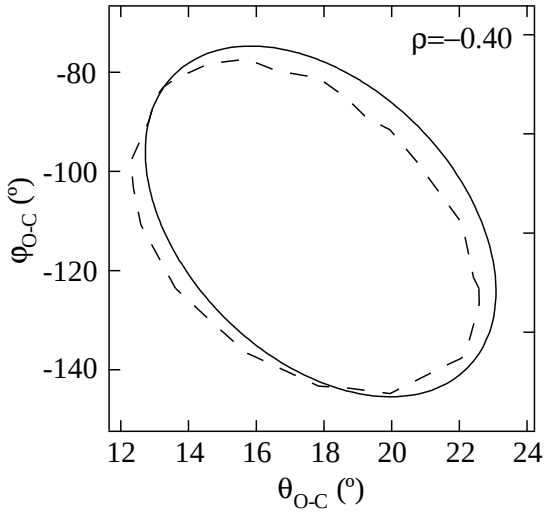


Abbildung 5.7: R-Faktor in Abhängigkeit von φ_{O-C} und θ_{O-C}.

im Prinzip nur auf den beiden O1s-Modulationsfunktionen in normaler Emission und in 10° und [1$\bar{2}$0]-Richtung, da diese die O1s-Spektren mit den stärksten Amplituden sind. Dies zeigt auch der Korrelationskoeffizient von ca. 50%, der sich bei der Berücksichtigung nur dieser beiden Spektren ergibt. Da die Spektren sich von der Streuung am Cu-Atom dominiert werden, sind nicht die Winkel zwischen O- und C-Atom entscheidend, sondern die Winkel zwischen O- und Cu-Atom. Die beste Übereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller Modulationsfunktion ergibt sich, wenn sich das O-Atom relativ zum Cu-Atom bezüglich der beiden Spektren nicht in perfekter Rückstreugeometrie befindet, sondern um etwa 10° versetzt ist, so daß am Cu-Atom etwa 170°-Streuung auftritt. Wird nun einer der beiden Winkel verändert, so ändert sich der Streuwinkel. Es kann jedoch durch geeignete Variation des anderen Winkels erreicht werden, daß wieder 170°-Streuung am Cu-Atom auftritt. Diese Korrelation ließe sich durch eine Definition der O-Position relativ zum Cu-Atom verkleinern, dann würden jedoch größere Korrelationen zwischen der O- und der C-Position auftreten.

5.3.4 Zusammenfassung

Die Struktur von CO auf Cu{210} wurde bei Sättigungsbedeckung bestimmt. Das CO-Molekül adsorbiert nahezu senkrecht zur Oberfläche in einer *atop*-Geometrie. Der C-Cu-Abstand beträgt 1.87 Å und die Bindung ist um 6° zur Oberflächennormalen geneigt. Mit einer C-O-Bindungslänge von 1.16 ± 0.03 Å liegt der Wert von 1.13 Å für die Bindungslänge in der Gasphase ab der Fehlergrenze. Der Bindungswinkel beträgt 18°. Zusätzlich wurde eine Relaxation der obersten Cu-Lage festgestellt.

Kapitel 6

2-Methyl-Pyridin auf Cu{110}

6.1 Einleitung

Neben der Adsorption von einfachen Molekülen und Atomen wurde auch das Verhalten verschiedener aromatischer Verbindungen auf Metalloberflächen untersucht. Viele Untersuchungen konzentrierten sich dabei auf die Adsorption von komplexen Molekülen wie Benzol (C_6H_6) oder die heterozyklische Verbindung Pyridin (C_5H_5N) [87–91]. Benzol ist für die Adsorption von Interesse, da es über ein delokalisiertes π-Elektronensystem senkrecht zur Ringebene verfügt, das auf die Bindung an der Substratoberfläche großen Einfluß hat. Deshalb bindet es meistens so, daß die Molekülebene parallel zur Oberfläche liegt, obwohl es auch Ausnahmen gibt, bei denen die Molekülebene gegenüber der Oberfläche geneigt ist [92–94].

Auch Pyridin wurde als Testmolekül bei der Adsorption auf verschiedenen Substratoberflächen wie z. B. Ag{111} [95, 96], Ni{100} [97] und Cu{111} [98] untersucht. Der Grund dafür ist, daß dieses neben dem π-Elektronensystem noch über ein *lone pair*-Elektronen-Orbital am Stickstoffatom verfügt. Dies ist ein einsames Elektronenpaar, das nicht zur Bindung des Moleküls beiträgt und somit für die Adsorption an einer Oberfläche zur Verfügung steht. Die Chemisorption von Pyridin auf Metalloberflächen ist deshalb ein interessantes Modellsystem, um die Beiträge der *lone pair*- und der π-Bindung zu untersuchen. Dominiert die π-Bindung, so adsorbiert Pyridin mit der Molekülebene fast parallel zur Oberfläche. Im Falle einer dominierenden Bindung mit dem Stickstoff-*lone pair* ist die Molekülebene nahezu senkrecht zur Oberfläche. Oft tritt jedoch auch eine Mischung aus beiden Mechanismen auf. Auf vielen Metalloberflächen wurde deshalb auch festgestellt, daß das Molekül bei geringer Bedeckung mit der Ringebene parallel zur Oberfläche adsorbiert, sich mit höherer Bedeckung aber aufrichtet. Quantitative Untersuchungen zur Bestimmung der Orientierung wurden dabei meist

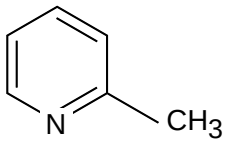


Abbildung 6.1: Struktur von 2-Methyl-Pyridin.

mit Hilfe von NEXAFS durchgeführt. Es gab jedoch nur zwei PhD-Studien zur Bestimmung der lokalen Adsorptionsgeometrie auf Ni{111} [99] und Cu{110} [62, 100]. Gießel *et al.* [62, 100] gehen dabei ausführlich auf frühere spektrokopische und NEXAFS-Untersuchungen zur Adsorption von Pyridin auf Ni, Ru, Pd, Cu, Ir und Pt ein. Cu{110} ist von speziellem Interesse, da sich in diesem Fall das Molekül nicht mit steigender Bedeckung aufrichtet [101], sondern auch bei niedrigen Bedeckungen mit der Molekülebene senkrecht zur Oberfläche adsorbiert [62, 96, 100–102]. Es tritt außerdem keine chemische Reaktion auf, bei der z. B. eine 2-Pyridyl-Spezies (C_5H_4N) entsteht, wie z. B. auf Pt{111} [102–104].

Bei der Untersuchung der lokalen Adsorptionsgeometrie von Pyridin auf Cu{110} wurde von Gießel *et al.* – analog zu Fritzsche *et al.* auf Ni{111} [99] – festgestellt, daß das Pyridin-Molekül mit dem N-Atom auf den Cu{110}-„Rücken“ fast *atop* adsorbiert. Wie auch in Tab. 6.1 rechts, S. 83 zu sehen, beträgt der N-Cu-Bindungsabstand hierbei 2.00 Å und der Winkel der N-Cu-Bindung zur Oberflächennormalen 8°. Die Molekülebene ist gegenüber der Oberflächennormalen um 20° geneigt.

Aufgrund dieser Ergebnisse stellt sich die Frage, wie ein ähnliches Molekül auf dieser Oberfläche adsorbiert, bei dem durch die räumliche Ausdehnung zusätzlicher Gruppen eine veränderte Adsorptionsgeometrie angenommen werden kann, die Adsorption also sterisch behindert ist. Dadurch kann es zu einer Veränderung des Einflusses der π- bzw. der *lone pair*-Bindung und damit zu einem anderen Neigungswinkel der Ringebene zur Oberfläche kommen.

Als Adsorbat wurde 2-Methyl-Pyridin gewählt. Bei diesem Molekül handelt es sich um einen Pyridin-Ring, bei dem eine Methylgruppe in ortho-Stellung angelagert ist, wie in Abb.6.1 dargestellt ist. Da sich diese Gruppe sehr dicht am Stickstoffatom befindet, kann diese die für Pyridin festgestellte Adsorptionsgeometrie behindern und Einfluß auf die Adsorption nehmen.

6.2 Experimentelles

Der Cu{110}-Kristall wurde durch Neonätzen bei einer Energie der Ionen von 1 kV und bei einem Ne-Hintergrunddruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und anschließendes

Ausheilen bei 830 K gereinigt bis eine klare 1 × 1-LEED-Struktur und keine Verunreinigungen mehr im XP-Spektrum zu erkennen waren.

Die Schicht von 2-Methyl-Pyridin (Reinheit: > 98%) bei Sättigungsbedeckung wurde durch Dosieren von von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar·s bei einer Probentemperatur von 190 K hergestellt. Das Verhältnis der N1s-Linienstärke relativ zur Cu3s-Linienstärke war bei dieser Bedeckung vergleichbar mit dem N1s-Cu3s-Verhältnis bei der Adsorption von Pyridin auf Cu{110}, d. h. der Bedeckungsgrad ist für beide Systeme vergleichbar und beträgt etwa 0.4. Während der Messung betrug die Kristalltemperatur 110 K.

Es wurden N1s-Spektren zwischen 80 eV und 450 eV in den Azimuten ⟨110⟩, ⟨111⟩, ⟨112⟩ und ⟨100⟩ sowie für polare Emissionswinkel von 0° bis 40° in 5°-Schritten gemessen, da sich das Signal/Rauschverhältnis mit größerem Polarwinkel stark verschlechterte. Ein testweise gemessenes C1s-Spektrum in normaler Emissionsrichtung zeigte extrem schwache Modulationen, so daß keine weiteren C1s-Spektren in anderen Polarwinkeln gemessen wurden.

Zusätzlich wurden noch NEXAFS-Untersuchungen an der N K-Kante bei gleicher Dosierung und Temperatur durchgeführt, indem die Intensität der Elektronenemission bei der Energie des N KVV-Auger-Elektronenpeak (380 eV) in Abhängigkeit von der Photonenenergie gemessen wurde. Die Messungen erfolgten in den azimutalen ⟨110⟩- und ⟨100⟩ -Richtungen sowie in den Winkeln 20° (fast streifender Einfall), 40°, 60°, 75° und 90° (normaler Einfall) zur Oberflächennormalen für den **E**-Vektor der einfallenden Strahlung.

6.3 Strukturbestimmung und Diskussion

6.3.1 Die geometrische Struktur

Zur Bestimmung des Adsorptionsplatzes des Moleküls wurden nur N1s-Spektren verwendet, da das gemessene C1s-Spektrum durch Mittelungseffekte über sechs C-Atompositionen pro Molekül kaum Modulationen zeigte. Selbst falls sich eines der C-Atome sehr nah an einem Cu-Atom befinden sollte, können sich relativ starke Modulationen eines C-Emitters, mit schwachen Modulationen der fünf anderen C-Emitter im Molekül, zu einem schwachen Signal mitteln, wenn sich die C-Atome an unsymmetrischen Plätzen befinden. Dies ist zu erwarten, da im Falle von Pyridin schon ein extrem unsymmetrischer Adsorptionsplatz eingenommen wird und bei 2-Methyl-Pyridin aufgrund sterischer Effekte die Adsorption noch eingeschränkter sein kann.

Um zu überprüfen, ob sich die Adsorptionsplätze von 2-Methyl-Pyridin und dem sehr ähnlichen Molekül Pyridin im Rahmen der Fehlergrenzen gleichen, wurde der

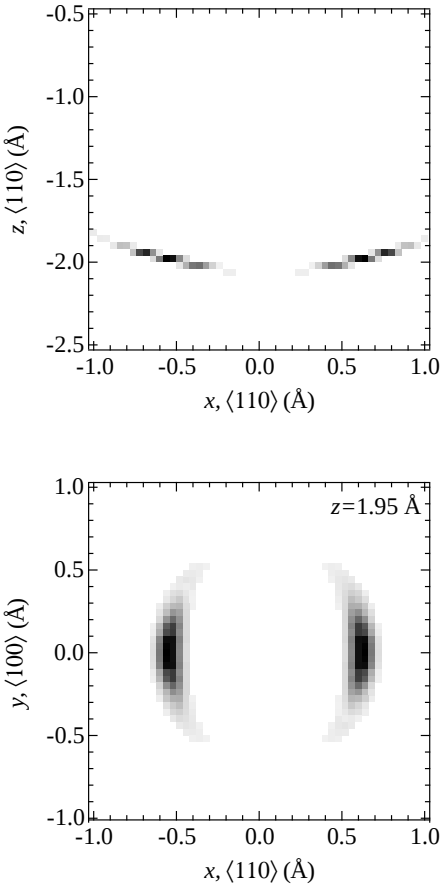


Abbildung 6.2: Ergebnis der Projektionsmethode. Das obere Bild zeigt einen Schnitt senkrecht, das untere einen Schnitt parallel zur Oberfläche, 1.95 Å unterhalb des Emitters bei (0,0,0).

R-Faktor für die beiden Sätze von experimentellen Modulationen bestimmt. Der Wert von $R_{ex} = 0.39$ zeigt jedoch, daß die Modulationen signifikante Unterschiede aufweisen, da dieser Wert außerhalb der Varianz der optimierten Pyridin-Struktur mit einem R-Faktor von 0.18 liegt, was auf eine unterschiedliche Geometrie hindeutet.

Die Anwendung der Projektionsmethode auf die N1s-Spektren ergab, daß das Stickstoffatom nahe *atop* adsorbiert, wie in Abb. 6.2 für einen Schnitt senkrecht und parallel zur Oberfläche zu sehen ist. Der N-Cu-Bindungsabstand beträgt ca. 2.0 Å, der Winkel zur Oberflächennormalen ca. 15° in ⟨110⟩, was einer Verschiebung von etwa 0.5 Å parallel zur Oberflächenebene entspricht. Dieses Ergebnis ist fast mit den Ergebnissen für Pyridin auf Cu{110} [62, 100] identisch, wo ein N-Cu-Abstand von 2.00 Å und ein Bindungswinkel von 8° festgestellt wurde.

Für die Vielfachstreurechnungen wurde die Position des N-Atoms in Kugelkoordi-

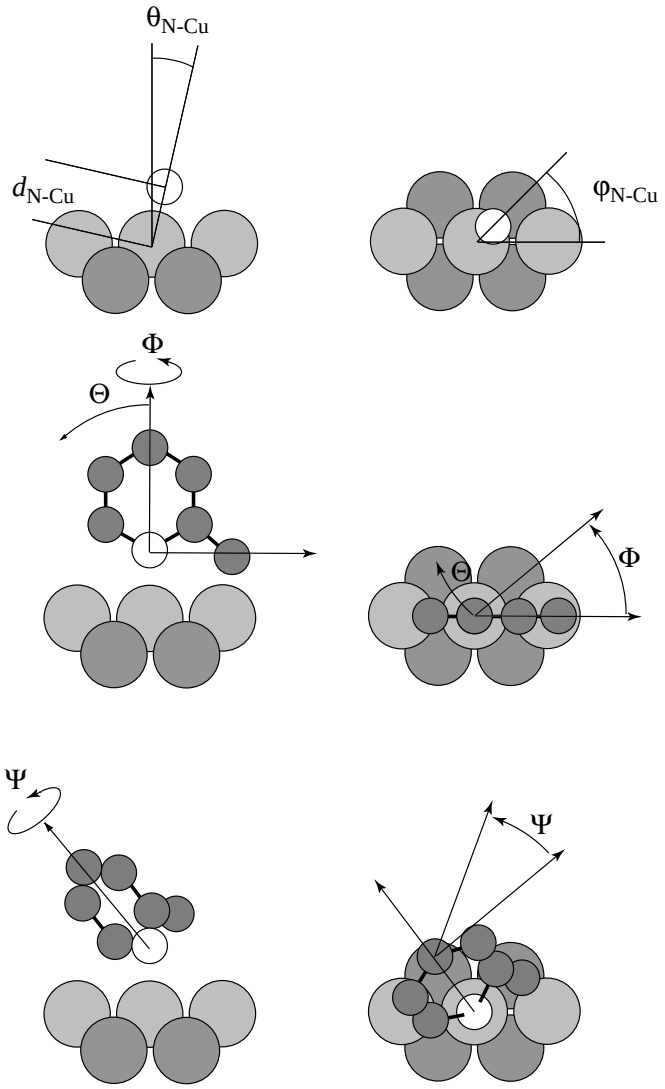


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Adsorptionsgeometrie des 2-Methyl-Pyridin-Moleküls und Definition der Strukturparameter. Das adsorbierende Stickstoffmolekül (weiß) wurde bezüglich des nächsten Cu-Nachbarn in Kugelkoordinaten beschrieben (oben), die Stellung des Molekül-Ringes wurde mit Hilfe der Eulerwinkel definiert (mitte, unten). Links ist die Seitenansicht, rechts die Aufsicht dargestellt.

naten relativ zum nächsten Cu-Atom (d_{N-Cu}, θ_{N-Cu}, φ_{N-Cu}) definiert, da bei dieser Definition normalerweise nur eine geringe Korrelation der Variablen auftritt. Die Definition der Ringposition erfolgte in Analogie zu Gießel [62] über die Eulerwinkel Φ, Θ und Ψ, wie in Abb. 6.3 und 6.4 dargestellt ist. Die Eulerwinkel geben an, wie das körperfeste, mitrotierende Koordinatensystem des 2-Methyl-Pyridin-

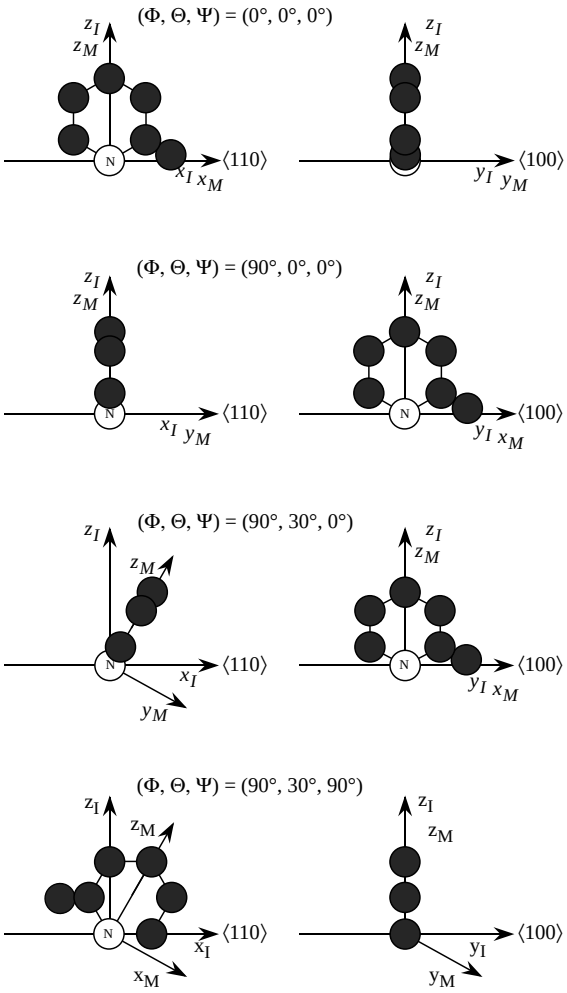


Abbildung 6.4: Darstellung verschiedener spezieller Adsorptionsgeometrien des 2-Methyl-Pyridin-Moleküls mit den dazugehörigen Eulerwinkeln analog zu Gießel *et al.* [62, 100].

Moleküls (x_M,y_M,z_M) gegen das raumfeste System des Cu-Kristalls (x_I,y_I,z_I) verdreht ist. Dabei wurde als Ursprung das N-Atom gewählt. Die Ausgangsstellung des Moleküls ist bezüglich der Ringebene senkrecht zur Oberfläche, d. h. das dem N-Atom gegenüberliegende C-Ringatom, hat die gleiche x- und y-, aber eine andere z-Koordinate.

Die erste Drehung des Moleküls erfolgt um den Winkel Φ um die Oberflächennormale z_I, die gleichzeitig die Achse z_M ist. Die zweite Drehung um den Winkel Θ wird in der Ebene senkrecht zur Oberfläche und senkrecht zur Molekülebene durchgeführt, d. h. die Molekülebene wird um die x_M-Achse geneigt. Die dritte Drehung um Ψ erfolgt um die neue Verbindungsachse z_M. In Abb. 6.4 sind einige spezielle Molekülgeometrien und die dazugehörigen Eulerwinkel mit Hilfe des

raumfesten und molekülfesten Koordinatensystems dargestellt.

Die Definition der Molekülstellung über die Eulerwinkel ist hier naheliegend, da diese eine Verdrehung des Moleküls um das N-Atom beschreiben. So bleibt das adsorbierte N-Atom, auf dessen Position die Spektren sehr empfindlich sind, an der gleichen Position. Außerdem läßt sich anhand des zweiten Eulerwinkels die Neigung des Moleküls zur Oberflächennormalen relativ einfach ablesen. Es ist jedoch zu beachten, daß diese Variablendefinition Korrelationen aufweisen kann. Die erste Drehung um Φ um die Oberflächennormale und die letzte Drehung um die neue Molekülachse Ψ haben bei großem Neigungswinkel Θ vermutlich eine kleine Korrelation. Bei kleinem Θ liegen jedoch Oberflächennormale und neue Molekülachse sehr nahe beieinander. Dann sind sehr große Korrelationen zu erwarten, im Spezialfall $\Theta = 0°$ beträgt die Korrelation sogar eins, denn die beiden Winkel beschreiben dann die gleiche Drehung. In dem Fall kann eine Variation des Winkels Φ um $\Delta\Phi$ immer durch eine Variation von Ψ um $\Delta\Psi = -\Delta\Phi$ exakt ausgeglichen werden und das Fehlerintervall wäre unendlich groß. Es erscheint deshalb sinnvoll, zusätzlich den Winkel $\tilde{\Psi} = \Psi + \Phi$ zu definieren. Dieser gibt bei nicht zu großer Neigung des Moleküls über Θ näherungsweise den Winkel der Molekülebene zur $\langle 110 \rangle$-Richtung unabhängig vom Wert des Winkels Φ an. Deshalb ist er zum Winkel Φ weniger korreliert als Ψ.

Eine weitere Problematik zeigt sich darin, daß der zweite Eulerwinkel Θ nicht den Winkel der Molekülebene zur Oberflächennormalen angibt, wenn danach noch eine Drehung um den Winkel $\Psi \neq 0°$ durchgeführt wird. Um jedoch direkt eine Vorstellung von der Orientierung des Moleküls zu erhalten wurde noch der Winkel $\tilde{\Theta}$ definiert, der den Polarwinkel der Molekülebene nach der Ausführung aller drei Drehungen angibt.

Die Positionen der C-Atome innerhalb des Moleküls wurden nicht angepaßt, denn eine Änderung der Molekülgeometrie ist bei der Adsorption allein über das N-Atom unwahrscheinlich. Hierbei wurde vereinfachend angenommen, daß das Molekül die Ringeometrie von Pyridin hat und die Methylgruppe den gleichen Bindungswinkel und -abstand wie Methylbenzol.

Des weiteren wurden die isotropen mittleren quadratischen Auslenkungen des an der Adsorption beteiligten nächsten Cu-Nachbarn $\langle u^2_{Cu,nn} \rangle$, des restlichen Cu-Substrats $\langle u^2_{Cu,bulk} \rangle$ und der C-Atome im Molekül $\langle u^2_C \rangle$ im Ruhesystem des N-Emitters, wie schon in den vorherigen Kapiteln beschrieben, optimiert. Auf eine Unterscheidung der Schwingungsamplituden der C-Atome innerhalb des Moleküls wurde wegen des geringen Streubeitrages der C-Atome verzichtet.

Mit Hilfe dieses Startmodells wurden zunächst Vielfachstreurechnungen ohne Kohlenstoffatome durchgeführt, um die Position des N-Atoms genauer zu bestimmen. Bei dieser Näherung wird angenommen, daß die C-Atome nur einen sehr geringen Einfluß auf die Spektren haben, da die Streuung an den Cu-Atomen

wesentlich stärker ist.

Die optimierte Struktur ohne C-Atome ergab einen R-Faktor von 0.22 bei einem N-Cu-Abstand von $d_{N-Cu} = 2.05$ Å und einen N-Cu-Bindungswinkel von $\phi_{N-Cu} = 10°$ zur Oberflächennormalen. Dies stimmt in etwa mit dem Ergebnis der Adsorption von Pyridin auf Cu{110} überein (Tab. 6.1).

Es kann davon ausgegangen werden, daß die Adsorptionsgeometrie des Moleküls aus sterischen Gründen stark eingeschränkt ist. Deshalb wurde zusätzlich abgeschätzt, welche Molekülpositionen bei festem N-Adsorptionsplatz möglich sind, ohne daß die CH_3-Gruppe oder das zum N-Atom benachbarte Wasserstoffatom Cu-Atome berühren. Dazu wurden für alle Kombinationen der drei Eulerwinkel in 5°-Schritten die Positionen dieser Gruppe bzw. dieses H-Atoms zu den nächsten fünf Cu-Atomen bestimmt. Die Abstände zu den umgebenden Cu-Atomen wurden mit der Summe der Van-der-Waals-Radien des Cu-Atoms und der Methylgruppe bzw. des H-Atoms verglichen. Es wurden für Wasserstoff 1.2 Å, für die Methylgruppe (mit Mittelpunkt im C-Atom) 2.0 Å und für Kupfer 1.4 Å als Van-der-Waals-Radius zugrunde gelegt [105].

Diese Untersuchung ergab, daß die meisten Geometrien des Moleküls nicht möglich sind. So kann das Molekül selbst bei aufrechter Stellung mit der Ebene nicht entlang der ⟨110⟩-Richtung ausgerichtet sein, da in diesem Fall mindestens die CH_3-Gruppe oder das H-Atom den Van-der-Waals-Abstand zu den benachbarten Cu-Atomen deutlich unterschreitet. Aus diesem Grund kann auch eine Adsorption des Moleküls in den „Gräben“ direkt ausgeschlossen werden, da hierzu das Molekül ebenfalls etwa in ⟨110⟩-Richtung ausgerichtet sein müßte. Auch bei einer Ausrichtung entlang der ⟨100⟩-Achse berührt die Methylgruppe ein Cu-Atom aus dem benachbarten „Rücken“ oder das H-Atom das an der Adsorption beteiligte Cu-Atom. Somit kann nur eine Position eingenommen werden, bei der die Molekülebene einen Winkel in der Nähe von 45° mit der ⟨110⟩-Richtung einschließt. Das Molekül kann auch bei dieser Stellung keine innerhalb der Molekülebene zu stark gedrehte Position einnehmen, da dann die Methylgruppe die Cu-Atome der zweiten Lage in den „Gräben“ berührt oder das H-Atom ein Cu-Atom berührt.

Von den möglichen Winkelkombinationen ergab sich keine Position, bei der ein Überlapp der Van-der-Waals-Radien vermieden werden konnte. Legte man das Minimum des Cu-H-Abstandes jedoch auf mindestens 2.5 Å und des Cu-CH_3-Abstandes auf mindestens 3.3 Å fest, so waren 19 Stellungen möglich. Für diese Stellungen durchgeführte Vielfachstreurechnungen ergaben vier Modelle, die aufgrund des niedrigen R-Faktors sinnvoll erschienen. Die Optimierung zeigte jedoch, daß alle vier Startmodelle gegen die gleiche Adsorptionsgeometrie konvergierten.

Die Parameter der optimierten Struktur sind in Tab. 6.1 im Vergleich zur Adsorptionsgeometrie von Pyridin auf Cu{110} aufgeführt. Abb. 6.5 zeigt die dazu-

Parameter	2-Methyl-Pyridin	Pyridin nach [62]
d_{N-Cu}	2.04 ± 0.02 Å	2.00 ± 0.02 Å
θ_{N-Cu}	$12 \pm 4°$	$8 \pm 5°$
φ_{N-Cu}	$96 \pm 32°$	$120 \pm 90°$
Φ	$-72 \pm 45°$	$60(+15/-28)°$
Θ	$16 \pm 7°$	$20 \pm 15°$
Ψ	$104 \pm 40°$	$0 \pm 15°$
$\tilde{\Psi} = \Psi + \Phi$	$32 \pm 20°$	-
$\tilde{\Theta}$	$4 \pm 17°$	$(20 \pm 15°)$

Tabelle 6.1: Vergleich der Adsorptionsgeometrien von 2-Methyl-Pyridin und Pyridin [62] auf Cu{110}. $\tilde{\Psi}$ gibt den Winkel zwischen der Molekülebene und der ⟨110⟩-Richtung, $\tilde{\Theta}$ den Winkel zwischen der Molekülebene und der Oberflächennormalen näherungsweise an. Die optimierte Geometrie ist in Abb. 6.5 dargestellt.

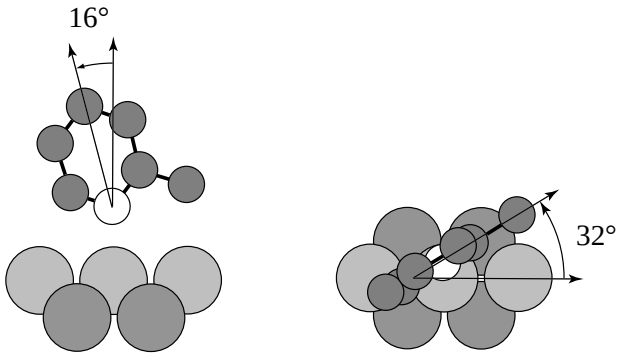


Abbildung 6.5: Darstellung der optimierten Adsorptionsgeometrie von 2-Methyl-Pyridin auf Cu{110}. Die dazugehörigen Strukturparameter sind in Tab. 6.1 aufgeführt.

gehörige optimierte Adsorptionsgeometrie. Die experimentellen und die zur optimierten Struktur gehörigen N1s-Modulationsfunktionen sind in Abb. 6.6 zu sehen. Der R-Faktor beträgt 0.16, die zugehörige Varianz 0.025. Dies ist signifikant besser als das Ergebnis der Berechnungen, die ohne C-Atome durchgeführt worden sind und einen R-Faktor von 0.22 ergaben. Viele der getesteten Adsorptionsgeometrien führten zu Ergebnissen weit oberhalb dieses Wertes, so daß gesagt werden kann, daß die PhD-Methode empfindlich auf den Beitrag durch die C-Streuung ist.

Bei der Adsorptionsgeometrie hat die N-Cu-Bindung einen Winkel zur Oberflächennormalen von 12° und eine Bindungslänge von 2.04 Å. Die Bindungslänge ist damit gegenüber dem Pyridin-System bei (im Rahmen der Fehlergrenzen) glei-

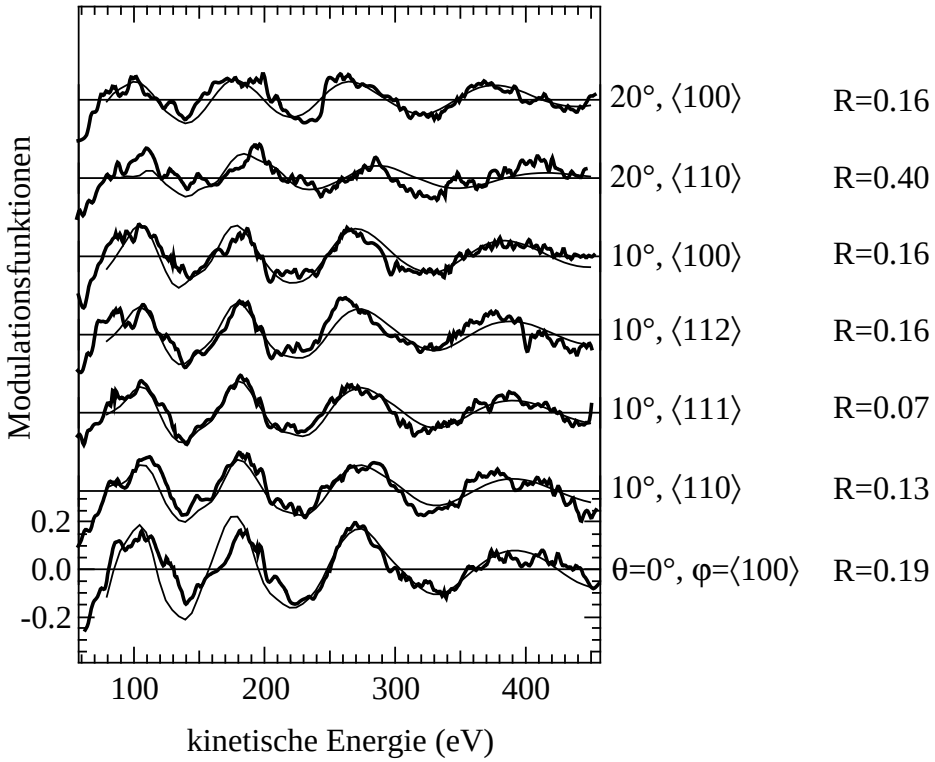


Abbildung 6.6: Vergleich der experimentellen N1s-Spektren (dicke Linien) mit den theoretischen Modulationsfunktionen (dünne Linien) für die optimierte Struktur für 2-Methyl-Pyridin auf Cu{110}.

chem Bindungswinkel signifikant größer. Da dieser Abstand den größten Einfluß auf die Spektren hat, ist er wahrscheinlich die Ursache für die schlechte Übereinstimmung der beiden experimentellen Modulationsfunktionen ($R_{ex} = 0.39$). Der Winkel der Molekülebene zur ⟨110⟩-Achse beträgt jedoch nur 32°, im Gegensatz zum Wert von 60° bei Pyridin. Diese Werte haben aber aufgrund des geringen Einflusses und der Korrelation große Fehler. Die Molekülebene ist um $\tilde{\Theta} = 4°$ zur Oberflächennormalen geneigt, also fast aufrecht, was ebenfalls mit dem Wert im Pyridin-System innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt. Ein signifikanter Unterschied ist, daß bei 2-Methyl-Pyridin die Neigungsrichtung dieses Winkels des Moleküls nahezu innerhalb der Molekülebene liegt ($\Psi \approx 90°$), bei der Pyridinadsorption hingegen ist die Neigungsrichtung senkrecht zur Ebene ($\Psi = 0°$). Dadurch findet beim 2-Methyl-Pyridin-Molekül die Drehung um 16° fast innerhalb der Molekülebene statt, so daß der Abstand der CH_3-Gruppe zur Oberfläche vergrößert wird. Ursache hierfür kann die Methylgruppe sein, die die Adsorption in der Geometrie des Pyridins behindert. Darauf deutet auch der um 0.04 Å vergrößerte N-Cu-Abstand.

Um zu überprüfen, ob bei dem optimierten Adsorptionsplatz die Abstände der Methylgruppe und des zum N-Atom benachbarten H-Atoms zu den nächsten Cu-Atomen sinnvoll sind, wurden diese nochmal für diese optimierte Geometrie berechnet. Da das Molekül um 32° gegen die ⟨110⟩-Richtung und fast innerhalb der Molekülebene so gedreht ist, daß die Methylgruppe einen größeren Abstand zur Oberfläche hat, befindet sich das H-Atom sehr nahe an dem Cu-Atom, das in ⟨110⟩-Richtung neben dem an der Adsorption beteiligten Cu-Atom liegt. In dieser Position beträgt der H-Cu-Abstand 1.9 Å, was viel kleiner als der erwartete Abstand von 2.6 Å ist, der sich aus den Van-der-Waals-Radien ergibt. Alle anderen Abstände liegen im durch die Van-der-Waals-Radien vorgegebenen Bereich. Ein Vergleich zu neueren LEED-Studien zur Adsorption von H auf Ni{111} [106] und Ni{110} [107] ergibt jedoch einen Wert von 1.73 Å für den H-Ni-Bindungsabstand. Obwohl die H-Cu-Bindungslänge im 2-Methyl-Pyridin-System signifikant kürzer ist als die Summe der Van-der-Waals-Radien, ist sie trotzdem signifikant länger als der Wert, der bei einer chemischen H-Cu-Bindung (die in diesem Fall definitiv nicht möglich ist) zu erwarten wäre.

Es sind jedoch noch zwei weitere Möglichkeiten in Betracht zu ziehen: Eine besteht darin, daß dieses H-Atom fehlt und sich eine Pyridyl-Spezies gebildet hat. In diesem Fall sollte allerdings das benachbarte C-Atom stärker mit der Oberfläche in Wechselwirkung treten und deshalb das Molekül stärker zur Oberfläche geneigt sein. Eine vergleichbare Reaktion des Pyridins auf Cu{110} wurde bisher ebenfalls nicht festgestellt. Die andere Möglichkeit ist die Neigung der H-C-Bindung aus der Molekülebene heraus. Dazu läßt sich sagen, daß bei den Analysen zu Benzol-Adsorptionssystemen, bei denen das Molekül flach auf der Oberfläche liegt, ähnliche Neigungen der C-H-Achse aus der Molekülebene heraus nötig sind, damit der Abstand der H-Atome von etwa 2 Å nicht unterschritten wird.

6.3.2 Schwingungen der Atome

Die Analyse der mittleren quadratischen Schwingungsamplituden erfolgte analog zur den in Kap. 3 und 5 beschriebenen Untersuchungen: Die Optimierung wurde im Ruhesystem des N-Emitters durchgeführt. Dabei wurde zwischen den C-Atomen im Molekül und zwischen den nächsten Cu-Nachbaratom, den Oberflächen- und den Substrat-Cu-Atomen unterschieden, da bei diesen Gruppen unterschiedliche Korrelationen zu erwarten waren. Die Ergebnisse sind in Tab. 6.2 aufgeführt. Wie zu erwarten, ist der Wert der relativen Schwingungsamplitude des nächsten Cu-Nachbarn aufgrund der starken Korrelation mit $\langle u^2_{Cu,nn}\rangle = 0.006$ Å^2 am kleinsten. Die Vibrationen des Cu-Kristalls liegen etwa eine Größenordnung höher, wobei die Schwingung an der Cu-Oberfläche etwas größer ist.

Die Schwingungsamplituden der C-Atome im Molekül sind mit $\langle u^2_C\rangle = 0.03$ Å^2 relativ hoch. Allerdings ist der Fehlerbereich sehr groß. Des weiteren ist zu be-

Parameter	Optimierte Auslenkung im N-Ruhesystem
$\langle u^2_C \rangle$	0.032($\pm$0.028) Å^2
$\langle u^2_{Cu,nn} \rangle$	0.006($\pm$0.003) Å^2
$\langle u^2_{Cu,surf} \rangle$	0.040($+0.051/-0.040$) Å^2
$\langle u^2_{Cu,bulk} \rangle$	0.025($\pm$0.018) Å^2

Tabelle 6.2: Optimierte mittlere quadratische Auslenkungen im Ruhesystem (RS) des Stickstoffemitters für die C-Streuer im Molekül, den an der Adsorption beteiligten nächsten Cu-Nachbarn, die Cu-Atome in der Oberflächenlage und die Cu-Atome ab der zweiten Lage.

achten, daß alle C-Atome im Ring auf die gleiche Schwingungsamplitude gesetzt wurden. Somit ist dieser Wert eine Mittelung über die dem N-Atom benachbarten C-Atome sowie der weiter entfernten C-Atome im Ring. Die nächsten C-Atome haben vermutlich aufgrund einer höheren Korrelation eine kleinere relative Schwingungsamplitude als die nichtnächsten C-Nachbarn.

Aus der Cu-Debyetemperatur (343 K) [25] und der Probentemperatur (110 K) läßt sich mit Hilfe der Gl. 2.18 die absolute Schwingungsamplitude des Substrats zu $\langle u^2_{Cu,bulk} \rangle = 0.003$ Å^2 bestimmen. Unter der Annahme, daß die Emitterschwingungen zu den Substratatomen unkorreliert sind, kann somit auf die absolute Schwingungsamplitude im Laborsystem geschlossen werden. Sie beträgt für das N-Atom $\langle u^2_N \rangle = 0.022 \pm 0.018$ Å^2. Mit diesem Ergebnis lassen sich, unter der zusätzlichen Annahme, daß darüber hinaus zwischen dem N-Emitter und den betreffenden Atomen keine Korrelation vorliegt, auch weitere absolute Amplituden berechnen. Eine kleine Korrelation kann für $\langle u^2_{Cu,surf} \rangle$ angenommen werden und führt zu dem Zahlenwert $0.018(+0.054/-0.018)$ Å^2, der wesentlich größer ist als der Wert für die Amplituden im Innern des Substrats. Für die Auslenkungen der Cu- und C-Atome, die die nächsten Nachbarn des N-Atoms sind, gilt diese Annahme nicht. Deswegen kann in diesem Fall nur gesagt werden, daß Werte bezüglich des N-Atoms ($\langle u^2_{C-N,rel} \rangle$ und $\langle u^2_{C-Cu,rel} \rangle$) unverändert bleiben.

6.3.3 Fehlerabschätzungen und Korrelationen

Auch bei diesem System wurde die Fehlerabschätzung mit Hilfe der Hessematrix durchgeführt, um auf die Korrelationen und die allgemeineren Fehlerintervalle schließen zu können. Wie zu erwarten, sind die beiden Eulerwinkel Φ und Ψ sehr stark korreliert und haben einen Korrelationskoeffizienten von -71% (Abb. 6.7 links). Diese Korrelation kann zwar, wie schon beschrieben, durch Ersetzen des dritten Eulerwinkels Ψ durch $\tilde{\Psi} = \Psi + \Phi$ auf etwa -40% gesenkt werden. Eine

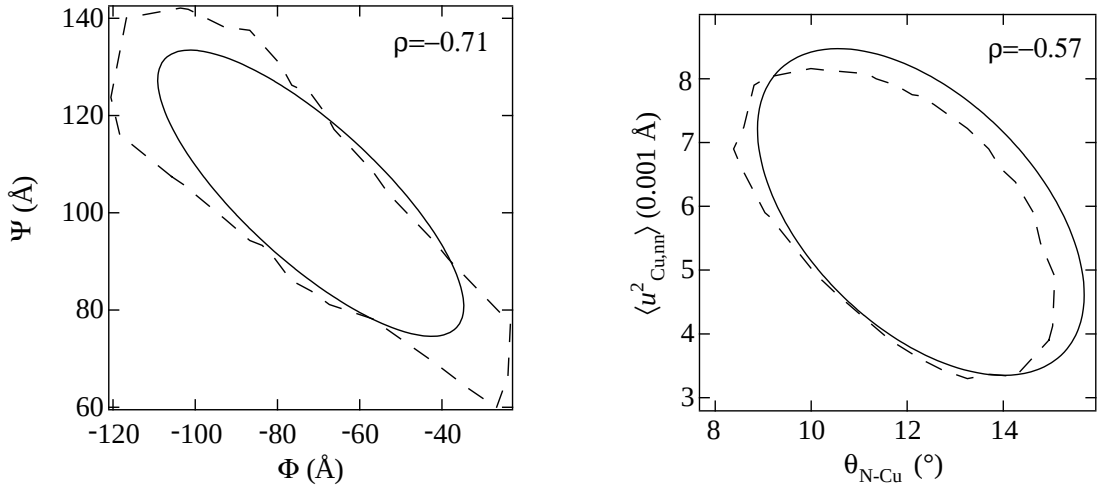


Abbildung 6.7: R-Faktor in Abhängigkeit von den Eulerwinkeln Φ und Ψ (links) und in Abhängigkeit vom N-Cu-Bindungspolarwinkel θ und der Schwingungsamplitude des an der Bindung beteiligten Cu-Atoms (rechts). Eingezeichnet ist die Konturlinie, für die der R-Faktor gerade die Varianz schneidet: Einerseits für die Näherung durch die Hessematrix (durchgezogene Linie), andererseits für eine zweidimensionale Gittersuche und anschließende Interpolation. Diese Linie markiert den Fehlerbereich. Die Stärke der Verdrehung ist ein Maß für die Korrelation ρ.

völlige Entkopplung ist jedoch nicht möglich. Durch Einführung dieses Winkels ändern sich auch die Fehlerintervalle der beiden Winkel: Für Φ stiegt der Fehler auf etwa 50°, für $\tilde{\Psi}$ sinkt er auf etwa 20°.

Eine weitere auffällige, aber nicht vermeidbare Korrelation ergab sich zwischen der mittleren quadratischen Auslenkung des dem N benachbarten Cu-Atoms $\langle u^2_{N-Cu}\rangle$ und dem N-Cu-Bindungswinkel relativ zur Oberflächennormalen θ_{N-Cu}. Sie betrug -57%. Diese läßt sich dadurch erklären, daß die Modulationsfunktionen nahe der normalen Emissionsrichtung die größten Amplituden aufgrund der Position des Emitters nahe dem *atop*-Platz haben. In diesem Fall führt nämlich die Vergrößerung des Polarwinkels zu einer Abnahme der Modulationsamplituden nahe der normalen Emissionsrichtung, da sich das N-Atom von der *atop*-Position entfernt und das System sich von der idealen Rückstreugeometrie entfernt. Die Amplitude der Modulationsfunktionen wird aber auch kleiner, falls die Schwingungsamplitude des nächsten Cu-Nachbarn vergrößert wird. Somit kann einer Vergrößerung des einen Parameters durch eine entsprechende Verkleinerung des anderen entgegengewirkt werden, was sich auch in dem negativen Korrelationskoeffizienten zeigt.

6.4 NEXAFS-Untersuchungen

Mißt man das Verhalten des Absorptionskoeffizienten eines Adsorbat-Substratsystems, bei dem das Adsorbat aus Molekülen besteht, in Abhängigkeit von der Photonenenergie sehr nahe an einer Absorptionskante, so zeigt das Spektrum für Energien oberhalb der Kante eine Feinstruktur, die als Nahkantenstruktur (*near edge X-ray absorption fine structure*, NEXAFS) bezeichnet wird. Diese werden durch intramolekulare Übergänge in den Orbitalen des adsorbierten Moleküls verursacht, bei denen Elektronen aus inneren Atomschalen in ungefüllte Molekülorbitale von π- und σ-Symmetrie angeregt werden. Man bezeichnet diese daher als π- und σ-Resonanzen. Da die Stärke der Resonanz über das Übergangsmatrixelement von der Einstrahl- und Polarisationsrichtung der Photonen relativ zum Orbital abhängt, kann daraus auf die Orientierung der Molekülbindungen und damit der Moleküle an der Oberfläche geschlossen werden.

Zur Abschätzung der Position des gesamten Moleküls wurden deshalb NEXAFS-Messungen an der Stickstoff K-Kante durchgeführt. Diese geben über die Orientierung des Sticktoff-π-Orbitals Auskunft. Da dieses Orbital senkrecht zur Molekülebene steht, kann somit auch die Orientierung der Molekülebene relativ zur Oberfläche bestimmt werden. Es ist jedoch zu beachten, daß eine Drehung des Moleküls innerhalb der Ringebene, die aufgrund der symmetriebrechenden Methylgruppe von speziellem Interesse ist, nicht festgestellt werden kann, da sich bei einer solchen Drehung die Orientierung des π-Orbitals nicht ändert. Dennoch kann der Parameterraum weiter eingeschränkt sowie die Genauigkeit der Orientierungsbestimmung verbessert werden.

Um die Intensitäten der π^*-Anregungen zu ermitteln, wurden NEXAFS-Spektren mit Adsorbat mit Hilfe des Spektrums der sauberen Probe normiert. Anschließend wurden bei den so normierten Spektren die π^*- und die σ^*-Anregungen mit zwei Lorentzkurven gefittet. Abb. 6.8 links zeigt die Intensitäten der π^*-Resonanz bei ca. 388 eV in Abhängigkeit vom Polarwinkel $\theta_{\boldsymbol{En}}$ des $\boldsymbol{E}$-Vektors zur Oberflächennormalen $\boldsymbol{n}$ und für die Ausrichtung des $\boldsymbol{E}$-Vektors in die beiden azimutalen Richtungen $\langle 110\rangle$ und $\langle 001\rangle$. Demnach sind die Intensitäten bei kleinem $\theta_{\boldsymbol{En}}$, also bei streifendem Einfall am kleinsten und bei normalem Einfall ($\theta_{\boldsymbol{En}}$=90° bzw. $\theta_{\boldsymbol{En}} = 75°$) am größten. Desweiteren sind in die Resonanzen in $\langle 110\rangle$-Richtung größer als in $\langle 001\rangle$-Richtung.

Dies deutet darauf hin, daß die „Keulen“ des N-π^*-Orbitals fast parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind und der Winkel der „Keulen“ zur $\langle 110\rangle$-Achse kleiner ist als zur $\langle 001\rangle$-Achse. Um genauere Werte für die beiden Winkel zu erhalten, wurden die Kurven gemäß der Formel

$$I = A(\cos^2\theta_{\boldsymbol{En}}\cos^2\alpha_{\pi\boldsymbol{n}} + \sin^2\theta_{\boldsymbol{En}}\sin^2\alpha_{\pi\boldsymbol{n}}\cos^2\phi_{\pi\boldsymbol{E}}) \tag{6.1}$$

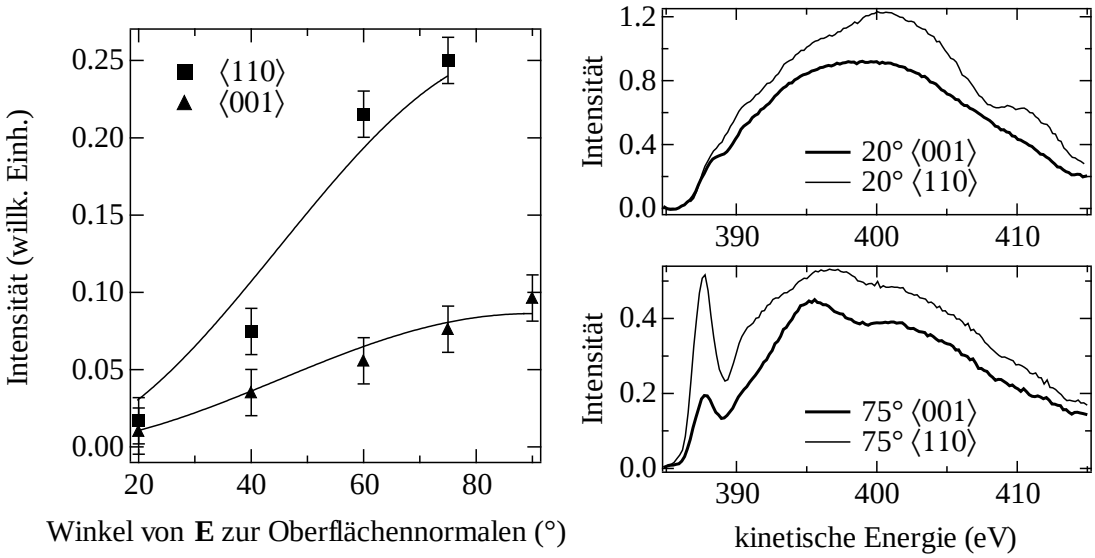


Abbildung 6.8: Links: Intensitäten des π^*-Peaks in Abhängigkeit vom Winkel $\theta_{\boldsymbol{En}}$ des Polarisationsvektors $\boldsymbol{E}$ zur Oberflächennormalen $\boldsymbol{n}$ in $\langle 110\rangle$- und $\langle 001\rangle$-Richtung und Verlauf der Intensitäten bei gefitteten Azimuten und Polarwinkeln. Rechts: Normierte NEXAFS-Spektren mit der π^*-Resonanz bei ca. 388 eV für fast streifenden Einfall ($\theta_{\boldsymbol{En}} = \angle(\boldsymbol{E},\boldsymbol{n})$=20°, oben) und fast normalen Einfall ($\theta_{\boldsymbol{En}} = 75°$, unten).

nach [108] gefittet. Dabei ist I die Intensität der π^*-Resonanz, A eine Normierungsvariable, $\theta_{\boldsymbol{En}}$ der Winkel zwischen $\boldsymbol{E}$ und $\boldsymbol{n}$, $\alpha_{\pi\boldsymbol{n}}$ der Polarwinkel des π-Orbitals und $\phi_{\pi\boldsymbol{E}}$ der Azimut bezüglich der $\boldsymbol{E}$-Projektion auf die Oberfläche. Den besten Fit erhielt man für einen Polarwinkel $\alpha_{\pi\boldsymbol{n}} = 90 \pm 10°$ und einen azimutalen Winkel zur $\langle 110\rangle$-Richtung von $\phi_{\pi\langle 110\rangle} = 32(+5/-10)°$ für die Messung in $\langle 001\rangle$-Richtung und $\alpha_{\pi\boldsymbol{n}} = 90\pm10°$, $\phi_{\pi\langle 110\rangle} = 22(+10/-15)°$ in $\langle 110\rangle$-Richtung.

Da das π-Orbital des N-Atoms senkrecht zur Molekülebene steht, hat das Molekül somit eine nahezu aufrechte Stellung (d. h. Molekülebene und Oberfläche stehen senkrecht aufeinander) und bildet mit der $\langle 110\rangle$-Achse einen Winkel von ca. 65°.

Für die aus der PhD-Messung optimierte Struktur und den Fehlern für die Eulerwinkel ergeben sich für das π-Orbital die Werte $\alpha_{\pi\boldsymbol{n}} = 86 \pm 17°$ und $\phi_{\pi\langle 110\rangle} = 59 \pm 20°$ zur $\langle 001\rangle$-Achse. Die Polarwinkel $\alpha_{\pi\boldsymbol{n}}$ stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein, die Azimute weichen allerdings stark voneinander ab. Aufgrund der niedrigeren Empfindlichkeit der PhD-Messung auf die azimutale Ausrichtung des Moleküls ist der das Fehlerintervall größer als bei der NEXAFS-Untersuchung. Die beiden Werte für den Azimut überlappen sich innerhalb der Fehlergrenzen.

Bei NEXAFS kann die azimutale Orientierung der Molekülebene genauer ange-

geben werden. Diese Folgerung erscheint sinnvoll, wenn man bedenkt, daß diese azimutale Orientierung im Fall von NEXAFS ein primärer Parameter, bei PhD jedoch nur ein sekundärer Parameter ist, da er nur Einfluß auf die intramolekulare Streuung hat. Andererseits kann durch NEXAFS nicht die uns interessierende Neigung des Moleküls innerhalb der Ringebene bestimmt werden.

6.4.1 Zusammenfassung

Die Adsorptionsgeometrie von 2-Methyl-Pyridin auf Cu{110} wurde untersucht und mit einer älteren Studie über die Adsorption von Pyridin auf der gleichen Oberfläche verglichen, um festzustellen, inwiefern die Adsorptionsgeometrie durch die zusätzliche Methylgruppe behindert wird und sich ändert. 2-Methyl-Pyridin adsorbiert mit dem N-Atom, das sich in *atop*-Position zu einem Cu-Atom befindet. Der N-Cu-Bindungsabstand beträgt 2.04 Å und der Winkel zur Oberflächennormalen 12°. Die Molekülebene ist um 4° gegenüber der Oberflächennormalen geneigt und schließt einen Winkel von etwa 32° zu den ⟨110⟩-„Rücken“ der Cu-Oberfläche ein. Das Molekül ist innerhalb der Ringebene um 16° so gedreht, daß sich der Abstand der Methylgruppe zur Oberfläche vergrößert.

Nach Gießel [62, 100] befindet bei der Adsorption von Pyridin auf Cu{110} das N-Atom ebenfalls in *atop*-Position zu einem Cu-Atom, der N-Cu-Bindungsabstand beträgt jedoch 2.00 Å. Das Molekül ist senkrecht zur Ringebene gegenüber der Oberflächennormalen um 20° geneigt. Die Molekülebene schließt mit den ⟨110⟩-„Rücken“ der Cu-Oberfläche einen Winkel von 60° ein.

Es wurde somit für 2-Methyl-Pyridin tatsächlich eine andere Adsorptionsgeometrie als für Pyridin gefunden, bei der keine Drehung innerhalb der Molekülebene festgestellt wurde. Dieser Effekt kann dem Einfluß der Methylgruppe zugeschrieben werden.

Kapitel 7

Ethin auf Si{100}

7.1 Einleitung

In letzter Zeit gab es wachsendes Interesse an der Adsorption von organischen Molekülen auf Silizium aufgrund technologisch wichtiger Prozesse, wie dem Wachstum von Diamantfilmen, der Bildung von Siliziumkarbid durch Gasphasenepitaxie oder auch allgemeineren Untersuchungen an der Reaktivität einer nichtpassivierenden Si-Oberfläche. Die Wechselwirkung von kleinen ungesättigten Kohlenwasserstoffen auf Si{100} ist ein einfaches Modellsystem, um die elektronische Struktur und die relevante zugrunde liegende Physik zu erforschen. Dabei ist zu beachten, daß bei der reinen Siliziumoberfläche eine Rekonstruktion auftritt. Jeweils zwei benachbarte Si-Atome in der Oberflächenlage bilden über die sogenannten *dangling bonds* (nicht gesättigte Valenzorbitale) ein Dimer. Dadurch reduziert sich die Anzahl der *dangling bonds* pro Atom von zwei für einen ideal abgeschnittenen Kristall auf eins für eine voll rekonstruierte Oberfläche, was als treibende Kraft für die Rekonstruktion angesehen werden kann. Die gleiche Ursache, nämlich, daß durch die Reduktion der Anzahl der *dangling bonds* ein energetisch günstigerer Zustand eingenommen wird, ist auch für die 7×7-Überstruktur [109] auf Si{111} oberhalb von 650 K verantwortlich.

Die benachbarten Si-Atome der Si{100}-Oberfläche verschieben sich bei der Rekonstruktion aufeinander zu und bilden Dimere. Dadurch entsteht eine (2×1)-Struktur [110]. Da die Oberfläche nicht atomar glatt ist, gibt es auch Domänen, bei denen die oberste Atomlage fehlt, also die Oberfläche eine Atomlage tiefer liegt. Da auf diesen Domänen die gesamte Struktur um 90° verdreht ist, besteht die makroskopische Oberfläche aus zwei unterschiedlichen, aber gleich großen, um 90° gegeneinander verdrehten Domänen. Aus diesem Grund besteht auch das LEED-Bild aus zwei Domänen.

Bei tiefen Temperaturen (unterhalb 200 K) ergibt sich jedoch eine zweidomänige

c(4 × 2)- statt einer (2 × 1)-Struktur. Dies kommt dadurch zustande, daß die gebildeten Dimere asymmetrisch sind: Die beiden Si-Atome des Dimers haben einen unterschiedlichen Abstand zur Oberfläche und die Si-Si-Bindung nimmt eine gewinkelte Position ein, so daß sie nicht mehr parallel zur Oberfläche ist [111, 112]. Da die Neigung der Si-Si-Bindung alternierend ist, kommt es zu einer Vergrößerung der Oberflächeneinheitszelle, und es entsteht eine zweidomänige c(4 × 2)-Struktur. Oberhalb der kritischen Temperatur von 200 K haben die Dimere soviel Energie, daß sie schnell zwischen den beiden äquivalenten Stellungen hin- und herklappen können. Dadurch haben im Mittel alle Dimere die gleiche Geometrie und es ergibt sich eine (2 × 1)-Struktur.

In der letzten Zeit wurde mehrfach die Adsorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe Ethen (C_2H_4) und Ethin (C_2H_2) auf Si untersucht. Diese bilden eine stabile Bindung zur Si{100}-Oberfläche, indem das Molekül in einer Brückenposition auf einem Dimer über die beiden unbesetzten *dangling bonds* des Si bindet [113–131]. Beim Ethen wird dadurch die C-C-Doppelbindung auf eine Einfachbindung reduziert, da ein Orbital jedes Kohlenstoffatoms eine Bindung zum Si-Atom eingeht. Dadurch ändert sich die C-Hybridisierung von einer sp^2- zu einer sp^3-Konfiguration. Auch beim Ethin wird die C-C-Dreifachbindung (sp-Konfiguration) reduziert, jedoch ist nicht eindeutig geklärt, ob sie nach der Adsorption die Bindungsordnung zwei, was einer sp^2-Hybridisierung entspricht [114–116, 119, 122–124, 132], oder eins hat (sp^3-Hybridisierung [113, 117]).

Bei der Adsorption von Ethen konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden, ob durch die Bindung zum Kohlenwasserstoffmolekül die Si-Dimerbindung aufbricht oder bestehen bleibt. In Arbeiten mit Hilfe von theoretischen Berechnungen [114, 115, 121, 127] sowie NEXAFS- und UPS-Experimenten [119] wurde abgeleitet, daß das Si-Dimer durch die Adsorption bestehen bleibt. Aus HREELS- und LEED-Untersuchungen [128, 130, 131] und TPD-Studien [129] geht jedoch hervor, daß das Dimer aufgebrochen wird.

Die neueste Untersuchung zur Adsorption von Ethen auf Si{100} ist mit PhD-Messungen durchgeführt worden [125, 133]. In der Arbeit wurde gezeigt, daß die C-Atome nahe *atop* auf den Si-Atomen des Dimers adsorbieren und lokal äquivalent sind. Somit liegt die C-C-Achse parallel zur Oberfläche. Das Ethenmolekül dissoziiert nicht, weist aber eine größere C-C-Bindungslänge als im Gaszustand auf, was durch das Aufbrechen einer C-C-Bindung zustande kommt. Die Bindungslänge des adsorbierten Ethenmoleküls liegt mit 1.62 Å nahe an dem Wert für Ethan in der Gasphase (1.54 Å) – im Gegensatz zur Ethenbindungslänge von 1.33 Å in der Gasphase.

Für das Si-Si-Dimer ergab sich ein Abstand von 2.36 Å. Dieser Wert stimmt fast mit dem Dimerabstand von 2.29 Å an einer reinen Si-Oberfläche überein. Im Gegensatz dazu würde der Si-Si-Abstand ohne Rekonstruktion, d. h. ohne Dimerbildung 3.84 Å betragen. Damit befindet sich das C-Atom ca. 0.4 Å neben

dem idealen *atop*-Adsorptionsplatz, was etwa einem Winkel von 11° zur Oberflächennormalen entspricht.

Auch bei der Adsorption von Ethin auf Si{100} ist noch nicht geklärt, ob das Si-Dimer durch das C_2H_2-Molekül aufgebrochen wird. Hier ergaben HREELS- und LEED-Messungen [113], theoretische Berechnungen [114–118, 120, 121] sowie eine NEXAFS- und UPS-Studie [119], daß das Si-Dimer erhalten bleibt. Aus Untersuchungen mit Hilfe von AES und TPD [122], HREELS [123] und einer theoretischen Berechnung [124] wurde allerdings gefolgert, daß das Dimer aufgebrochen ist.

7.2 Experimentelles

Als Substrat wurde ein ca. 10 mm × 10 mm großes und etwa 0.5 mm dickes Stück Silizium aus einem P-dotierten {100}-Wafer benutzt, welcher einen spezifischen Widerstand von 10 Ωcm hatte. Er wurde vor dem Einbau durch Methanol und destilliertes Wasser gereinigt.

Das Erhitzen der Probe erfolgte durch eine direkte Widerstandsheizung durch den Si-Kristall mit Hilfe von zwei Tantal-Klammern. Die Temperatur während des Heizens wurde durch ein Pyrometer bestimmt. Eine Kupferlitze, die an eine der Klammern angebracht war und thermischen Kontakt zu flüssigem Stickstoff hatte, diente zur Kühlung des Kristalls. Tiefe Temperaturen wurden durch ein NiCr-Ni-Thermoelement gemessen, das nicht direkt an der Si-Probe, sondern an einer der Klammern angebracht wurde, da schon geringste Mengen von Nickel zu einer Rekonstruktion der Si-Oberfläche führen.

Der Si-Kristall wurde durch zyklisches Erhitzen auf 1470 K gereinigt, bis mit Hilfe von XPS-Messungen keinerlei Verunreinigungen mehr zu erkennen waren und das LEED-Bild eine scharfe zweidomänige (2×1)-Struktur zeigte.

Bei einer Probentemperatur von 100 K, bei der ein klares zweidomäniges c(4×2)-LEED-Muster zu beobachten war, erfolgte die Präparation der Ethinschicht durch das Aufbringen einer Dosis von $2 \cdot 10^{-5}$ mbar·s. Diese Dosis wurde ebenfalls für die Präparation von Ethen auf Si{100} verwendet [125, 133]. Messungen der C1s-Linienintensität im XP-Spektrum nach sukzessivem Aufbringen von Dosen ergaben, daß bei dieser Dosis Sättigungsbedeckung vorlag. Nach dem Dosieren zeigte das LEED eine (2×1)-Struktur mit zwei Domänen, was als ethininduzierte Aufhebung der Si-Dimer-Asymmetrie interpretiert wird [113, 114, 116, 117, 119–123]. Die C1s-Spektren wurden in den beiden Azimuten ⟨100⟩ und ⟨110⟩ sowie für Polarwinkel von 0° bis 30° in 5°-Schritten aufgenommen. Für größere Winkel hatten die Spektren ein zu schlechtes Signal/Rauschverhältnis. Die Temperatur des Si-Kristalls betrug während der Messung ebenfalls 100 K.

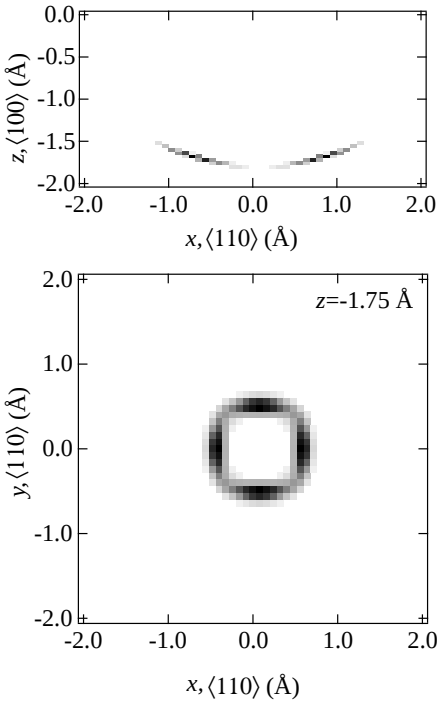


Abbildung 7.1: Ergebnis der Projektionsmethode, die auf die C1s-Spektren von Ethin auf Si{100} angewandt wurde. Oben: Darstellung des Projektionskoeffizienten in einem Schnitt senkrecht zur Oberfläche in ⟨110⟩-Richtung (x) in der Ebene des Emitters ($y = 0$ Å). Unten: Schnitt parallel zur Oberfläche 1.75 Å unterhalb des Emitters, der das Maximum des Projektionskoeffizienten in der oben dargestellten Abbildung schneidet.

7.3 Strukturbestimmung und Diskussion

7.3.1 Die optimierte Struktur

Die experimentellen C1s-Modulationfunktionen zeigen nahe der normalen Emissionsrichtung die stärksten Modulationen. Bei polaren Emissionswinkeln, die größer als 30° sind, liegen die Oszillationen in der Größenordnung des Rauschens. Da aber keines der Spektren Modulationen von 10% überschreitet, sind alle vom Rauschen beeinflußt. Abb. 7.1 zeigt das Ergebnis, das sich aus der Anwendung der Projektionsmethode ergab. Demnach adsorbiert mindestens eines der beiden C-Atome nahe *atop* in einer Höhe von etwa 1.8 Å über der Oberfläche. Die größten Projektionskoeffizienten ergeben sich jedoch nicht im Zentrum der Struktur, sondern für einen Ring um das Zentrum bei einem Polarwinkel des Si-Atoms zum C-Atom von ca. 15° zur exakten *atop*-Position. Dieses Ergebnis ist

mit den stärksten Oszillationen bei den Modulationsfunktionen nahe der normalen Emissionsrichtung konsistent. Aus anderen Untersuchungen geht hervor, daß das Ethin-Molekül durch die Adsorption nicht aufbricht [113, 114, 116, 117, 119–123], obwohl es seine Struktur, wie eine Vergrößerung des C-C-Bindungsabstandes und eine Verkleinerung des C-C-H-Bindungswinkels von 180°, verändert. Da der Projektionskoeffizient in Abhängigkeit vom Abstand zum C-Atom nur ein relativ stark lokalisiertes Maximum hat, kann man ausschließen, daß sich die C-Atome in unterschiedlichen Höhen über den Si-Atomen befinden. Somit könnte sich das Ethin-Molekül z. B. über eine mono-σ-Bindung am Si anlagern, bei der nur ein C-Atom eine Bindung zu einem Si-Atom eingeht und sich das andere C-Atom in sehr großem Abstand über der Oberfläche befindet [122]. Sehr viel wahrscheinlicher ist es, daß das Molekül eine di-σ-Bindung zu den beiden Si-Atomen eines Dimers eingeht [113, 114, 116, 117, 119–121, 123], bei denen sich dann die beiden C-Atome aufgrund der Ergebnisse der Projektionsmethode in lokal äquivalenten Positionen befinden. Das bedeutet in diesem Fall, daß die C-C-Verbindungsachse parallel zur Oberfläche ausgerichtet sein muß. Aus dieser Überlegung folgt, daß das Ethin-Molekül mit dem Zentrum im Brückenplatz zwischen den beiden Si-Atomen des Dimers adsorbiert. Ob die C-C-Verbindungsachse dabei auch genau parallel zum Si-Si-Dimer ist oder das C_2H_2-Molekül um das Molekülzentrum um einen Winkel verdreht adsorbiert, läßt sich allerdings nicht sagen. Wie zu erwarten, zeigt sich, daß die Adsorption von Ethin und Ethen sehr ähnlich ist.

Unter der Annahme, daß sich die C-C-Bindungsordnung bei der Adsorption von drei auf zwei verringert, sollte die Bindungslänge den Wert des Ethens in der Gasphase von etwa 1.3 Å annehmen. Wird nun noch berücksichtigt, daß der C-Si-Winkel ungefähr 15° und die C-Si-Bindungslänge ca. 1.8 Å beträgt und dadurch das C- zum Si-Atom um etwa 0.5 Å parallel zur Oberfläche verschoben ist, so läßt sich der Abstand des Si-Si-Dimers zu 2.3 Å abschätzen. Dieser Wert entspricht praktisch dem Wert einer reinen Si-Oberfläche, bei dem der Dimerabstand 2.29 Å beträgt [134]. Im Gegensatz dazu liegt der Wert bei einem gebrochenen Dimer, der dem Si-Si-Abstand bei einer unrekonstruierten Oberfläche entspricht, bei 3.84 Å. Bei diesem Dimer-Abstand müßte jedoch bei einem sinnvollen C-C-Abstand das C-Atom sehr weit von der *atop*-Position entfernt sein (C-Si-Bindungswinkel zur Oberflächennormalen mehr als 40°), dem sowohl das Ergebnis der Projektionsmethode als auch die stärksten Amplituden der Spektren in der Nähe der normalen Emissionsrichtung widersprechen würden.

Es gibt verschiedene geometrische Möglichkeiten, die beiden C-Atome nahezu *atop* über den beiden Si-Dimeratomen bei festgesetzten C-C- und Si-Si-Bindungslängen anzuordnen [125, 133]. Um den Parameterraum jedoch einzuschränken, wurden bei den Simulationen einige Vereinfachungen gemacht. So ist der Si-Dimerbindung parallel zur Oberfläche und in ⟨110⟩-Achse ausgerichtet worden. Für C-Atome wurden die gleichen Einschränkungen gemacht. Darüber hinaus wurde die C-C-Achse der Si-Si-Achse parallel und das Ethinmolekülzentrum über

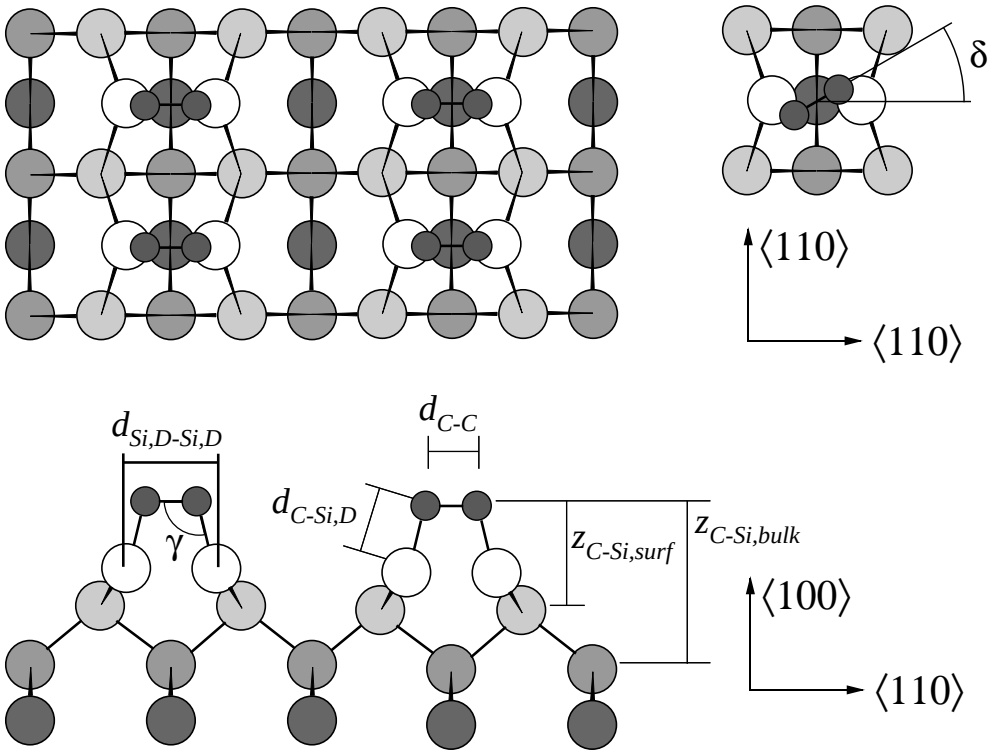


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung der optimierten Strukturparameter für Ethin auf Si{100}. Oben: Aufsicht, unten: Seitenansicht.

das Si-Dimerzentrum gesetzt, so daß sich entlang der beiden ⟨110⟩-Richtungen Spiegelsymmetrie ergab. Diese Einschränkungen sind sinnvoll, da der Parameterraum der eingeschränkten Information, die die Modulationsfunktionen beinhalten, angepaßt werden muß.

Für die Optimierung mit Vielfachstreurechnungen wurden folgende Strukturparameter optimiert: der C-C-Bindungsabstand d_{C-C}, der C-Abstand zum nächsten Si-Dimeratom $d_{C-Si,D}$, der Bindungswinkel zwischen C-C- und C-Si-Bindung γ und der Abstand der C-Atome zur ersten nichtrekonstruierten Si-Lage (Oberflächenlage) $z_{C-Si,surf}$ bzw. zur darunter, schon im Innern des Substrats liegenden Si-Lage $z_{C-Si,bulk}$ senkrecht zur Oberfläche. Die Definition der Variablen ist in Abb. 7.2 dargestellt. Durch die Wahl der Parameter relativ zu den emittierenden C-Atomen sollte die Korrelation so gering wie möglich gehalten werden. Aus d_{C-C}, $d_{C-Si,D}$ und γ kann der Abstand die Si-Atome im Dimer $d_{Si,D-Si,D}$ und der Fehler über das Gaußsche Fehlerfortpflanzungsgesetz bestimmt werden. Die optimierten Parameterwerte sind in Tab. 7.1 links, die entsprechenden Werte des Systems C_2H_4 auf Si{100}(2×1) [125, 133] zum Vergleich rechts aufgeführt. Obwohl ein eindeutiges Minimum des R-Faktors gefunden werden konnte, lag

Parameter	diese Arbeit	C_2H_4 auf Si{100}(2×1) [125, 133]
d_{C-C}	1.36 ± 0.19 Å	1.62 ± 0.08 Å
$d_{C-Si,D}$	1.83 ± 0.04 Å	1.90 ± 0.01 Å
γ	$107 \pm 9°$	$101.2 \pm 3.0°$
$d_{Si,D-Si,D}$	2.44 ± 0.58 Å	2.36 ± 0.21 Å
$z_{C-Si,surf}$	2.78 ± 0.25 Å	2.81 ± 0.18 Å
$z_{C-Si,bulk}$	$4.55 + 1.42/-\infty$ Å	4.41 ± 0.17 Å
δ	$0 \pm 23°$	$0 \pm 13°$

Tabelle 7.1: Optimierte Parameterwerte für das Strukturmodell und Vergleich zum System Ethen auf Si{100}(2×1) nach Baumgärtel *et al.*

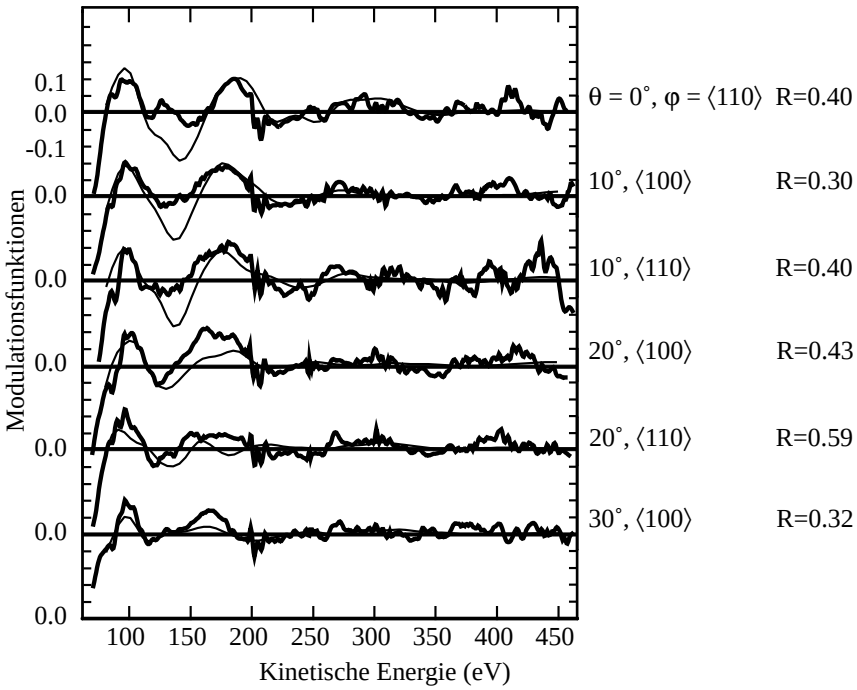


Abbildung 7.3: Vergleich der theoretischen (dünn) und experimentellen (dick) C1s-Modulationsfunktionen für Ethin auf Si{100}.

der Wert hierfür nur bei 0.40. Die Varianz war demzufolge mit 0.07 auch sehr hoch. Die dazugehörigen experimentellen und theoretischen Modulationsfunktionen sind in Abb. 7.3 gezeigt. Tab. 7.2 zeigt zum Vergleich Literaturwerte, die ebenfalls ein intaktes Si-Dimer vorhersagen und die alle auf theoretische Berechnungen beruhen.

Die C-C-Bindungslänge liegt der optimierten Struktur zufolge mit 1.36 Å sehr

Parameter	[114, 115]	[116]	[117]	[118]	[120]	[121]
d_{C-C}	1.37 Å	1.36 Å	1.49 Å	1.40 Å	1.33 Å	1.324 Å
$d_{Si,D-Si,D}$	2.40 Å	2.36 Å	2.23 Å	2.40 Å	2.23 Å	2.428 Å
$d_{C-Si,D}$	-	1.90 Å	1.98 Å	1.94 Å	1.87 Å	(1.776 Å)
γ	(105°)	105°	101°	104.9 °	(104°)	(108 °)

Tabelle 7.2: Vergleich der vier wichtigsten Strukturparameter mit anderen Arbeiten, die ebenfalls ein intaktes Dimer festgestellt haben. Alle Vergleichsstudien beruhen auf theoretischen Berechnungen.

nah an der Bindungslänge für Ethen in der Gasphase (1.33 Å), was für eine zweifache C-C-Bindung spricht. Aufgrund des Fehlers von 0.19 Å liegt jedoch auch die Bindungslänge von Ethan in der Gasphase (1.58 Å) und somit eine C-C-Bindung der Ordnung eins noch im Fehlerintervall. Der gefundene Wert stimmt sehr gut mit den in Tab. 7.2 aufgeführten Berechnungen überein, alle Werte liegen im Fehlerintervall. Die Verringerung der Bindungsordnung um eins steht auch im Einklang zur Messung von Ethen auf Si{100}, bei dem sich die C-C-Bindungslänge von 1.33 Å (Gasphase) auf 1.62 Å erhöht [125, 133], was leicht über dem Wert für Ethan in der Gasphase liegt (1.54 Å).

Auch für die Si-Dimer-Bindungslänge liegen die Werte der anderen Studien im Fehlerbereich und ergeben zu dem Wert von 2.44 Å eine Differenz von weniger als 0.2 Å. Somit liegt der Si-Dimer-Abstand sehr nah am Wert für die reine rekonstruierte Si-Oberfläche mit Dimeren (2.29 Å) und der Wert für eine unrekonstruierte Oberfläche mit aufgebrochenen Dimeren weit außerhalb der Varianz. Da es aufgrund vieler verschiedener (hauptsächlich theoretischer) Studien eine kontroverse Diskussion darüber gibt, ob das Dimer bei der Adsorption aufgebrochen wird oder nicht, ist das wichtigste Ergebnis, daß das Dimer bei der Ethin-Adsorption (ebenso wie bei der Ethen-Adsorption nach Baumgärtel *et al.*) nicht aufgebrochen wird.

Lediglich bei dem C-Si-Abstand, für den ein Wert von 1.83 Å gefunden wurde, ergeben sich Abweichungen zu den theoretischen Veröffentlichungen. Auf diesen Parameter ist die PhD-Methode am empfindlichsten und führt deshalb zu einem sehr kleinen Fehler (0.04 Å). Hier geben Craig und Smith [121] mit 1.78 Å als einziger einen kleineren Wert an, der schon außerhalb der unteren Fehlergrenze liegt. Imamura *et al.* [116], Zhou *et al.* [117] und Meng *et al.* [118] jedoch geben C-Si-Abstände an, die signifikant größer sind als der Wert für die PhD-Messung. Dies ist allerdings auch bei der PhD-Messung von Ethen auf Si{100} [125, 133] der Fall. Hier wurde ein C-Si-Abstand von 1.90±0.01 Å ermittelt, andere theoretische Arbeiten [114, 127, 135] geben jedoch Werte von 1.93 bis 2.01 Å an.

Nishijima *et al.* [113] hat mit Hilfe von EELS festgestellt, daß die Symmetrie des

Systems kleiner oder gleich C_{2v} ist. Widdra *et al.* [132] leiten aus HREELS- und LEED-Ergebnissen ab, daß die Symmetrie geringer als C_{2v}, wahrscheinlich sogar C_1 ist. Eine sinnvolle Adsorptionsgeometrie, die die Symmetrie von C_{2v} auf C_2 reduziert, ist die, bei der die Ethin-Moleküle in azimutaler Richtung um den Winkel δ gedreht sind, d. h. der Winkel zwischen der C-C- und der Si-Si-Achse in der Oberflächenebene δ beträgt. Diese Geometrie wurde auch von Birkenheuer *et al.* [127] für den Fall von Ethen auf Si{100} mit $\delta = 11°$ vorgeschlagen. Diese Rotation wurde für das Ethin-System in Anlehnung an die Studie von Baumgärtel *et al.* ebenfalls als zusätzlicher Parameter δ eingeführt. Bei der Variation von δ wurde die Höhe des Ethin-Moleküls gleichzeitig so angepaßt, daß der C-Si-Abstand $d_{C-Si,D}$ konstant bleibt, damit der Winkel δ zu dem C-Si-Abstand d_{C-Si} weitgehend unkorreliert bleibt. Sowohl eine Optimierung dieses Parameters allein als auch eine Optimierung aller Parameter ergab jedoch, daß das R-Faktorminimum bei $\delta = 0°$ liegt, also bei der von Beginn an angenommenen Struktur, bei der C-C- und Si-Si-Bindung parallel zueinander sind. Der Fehler für diesen Winkel liegt bei 23°. Dieser Fehler wurde jedoch für die weitere Fehlerrechnung nicht mit einbezogen.

Der Versuch, auch die Position der H-Atome zu bestimmen, führte zu keinem sinnvollen Ergebnis. Das größte Problem dabei ist, daß die H-Atome extrem schwache Streuer sind. Somit ist nur ein nennenswerter Einfluß zu erwarten, wenn sich die H-Atome nahezu *atop* zu den C-Atomen befinden, also Vorwärtsstreuung vorliegt. Das Ethinmolekül ist in der Gasphase linear, im adsorbierten Zustand ist jedoch ein verwinkeltes Molekül zu erwarten, da die C-C-Bindungsordnung nahe zwei ist und die C-Orbitale somit sp^2-hybridisiert sind. Im Idealfall betragen dann der C-C-Si- und der C-C-H-Winkel 120°, ist damit also 30° von der *atop*-Position entfernt. Bei den Ergebnissen der theoretischen Arbeiten hatte die C-H-Bindung einen Winkel etwa 23-33° [114, 117, 118] zur Oberflächennormalen und eine Länge von etwa 1.1 Å. Mit diesen Startwerten konnten keine sinnvollen Optimierungen durchgeführt werden.

7.3.2 Optimierung der Schwingungsamplituden

Zusätzlich zu den Strukturparametern wurden auch die mittleren quadratischen Schwingungsamplituden optimiert. Dafür wurde in Anlehnung an Baumgärtel *et al.* [125, 133] das Schwingungsquadrat des Si-Substrats $\langle u^2_{Si,bulk}\rangle$ auf einen konstanten Wert von 0.002 Å^2 fixiert, wie er sich aus einer Debye-Temperatur von 645 K [25] für Si und einer Probentemperatur von 100 K während der Messung nach Gl. 2.18 ergibt. Für die Si-Dimer-Atome $\langle u^2_{Si,D}\rangle$ wurden die Amplituden isotrop optimiert, für die C-Atome wurde in Amplituden parallel zur C-C-Bindung $\langle u^2_{C,\parallel C-C}\rangle$, senkrecht zur C-C-Bindung in der Oberflächenebene $\langle u^2_{C,\perp C-C}\rangle$ und senkrecht zur Oberflächenebene $\langle u^2_{C,z}\rangle$ unterschieden. Die Ergebnisse hierzu sind

Parameter	diese Arbeit	C_2H_4 auf Si{100}(2×1)
$\langle u^2_{C,\parallel C-C}\rangle$	0.00002 Å^2 $(+0.04/-0.00002)$	0.006 Å^2 (± 0.003)
$\langle u^2_{C,\perp C-C}\rangle$	0.07 Å^2 $(+1.0/-0.07)$	0.07 Å^2 $(+0.16/-0.05)$
$\langle u^2_{C,z}\rangle$	0.010 Å^2 (± 0.007)	0.003 Å^2 (± 0.002)
$\langle u^2_{Si,D}\rangle$	0.004 Å^2 $(+0.012/-0.004)$	0.0003 Å^2 $(+0.0023/-0.0003)$
$\langle u^2_{Si,bulk}\rangle$	0.002 Å^2 -	0.0004 Å^2 $(+0.012/-0.0004)$

Tabelle 7.3: Optimierte Schwingungsamplituden von Ethin auf Si{100} bei entsprechend der Debye-Temperatur definierten Si-Substratschwingungen $\langle u^2_{Si,bulk}\rangle$ (Meßtemperatur: 100 K). Im Vergleich dazu sind die entsprechenden Werte für Ethen auf Si{100} aufgeführt ($T = 60$ K) [125, 133].

in Tab. 7.3 im Vergleich zu den Schwingungen des entsprechenden Systems mit Ethen aufgeführt [125, 133].

Es zeigt sich, daß die Werte, obwohl sie große Fehler haben, in sinnvollen Bereichen liegen. So sind die Schwingungen der Si-Dimer-Atome größer als die des Si-Substrats, was aufgrund der Umgebung mit weniger Nachbarn verständlich ist. Die anisotropen Schwingung der C-Atome haben extrem große Fehler. Trotzdem läßt sich sagen, daß die Amplituden in Richtung des C-Nachbarn und senkrecht zur Oberfläche aufgrund der Bindungen kleiner sind als die Schwingungsamplitude $\langle u^2_{C,\perp C-C}\rangle$. Diese Schwingung kann ausgeführt werden, ohne die C-C- und die C-Si-Bindungslänge stark zu verändern. Es kann allerdings nicht gesagt werden, ob die Schwingung von beiden C-Atomen gleichphasig oder gegenphasig abläuft, was einer frustrierten Translation bzw. Rotation entspricht. Die große Amplitude für diese Schwingung ist wahrscheinlich auch dafür verantwortlich, daß das System auf die oben beschriebene azimutale Drehung des Ethin-Moleküls um den Winkel δ so unempfindlich ist.

Obwohl die Struktur von Ethin der von Ethen auf Si{100} sehr ähnlich ist (Tab. 7.1 und 7.3), sind die experimentellen Spektren sehr unterschiedlich. Ein Vergleich mit Hilfe des R-Faktors ergab einen Wert von $R_{ex} = 0.80$. Dies ist dadurch zu erklären, daß die Modulationsfunktionen des Ethens größere Amplituden und eine Phasenverschiebung aufweisen. Um festzustellen welche Strukturunterschiede zwischen den Systemen signifikant sind, wurden die experimentellen Ethin-Spektren mit den theoretischen Spektren aus der Struktur des Ethens (Tab. 7.1 rechts, 7.3 rechts) verglichen und nur einzelne Variablen auf die optimierten Wer-

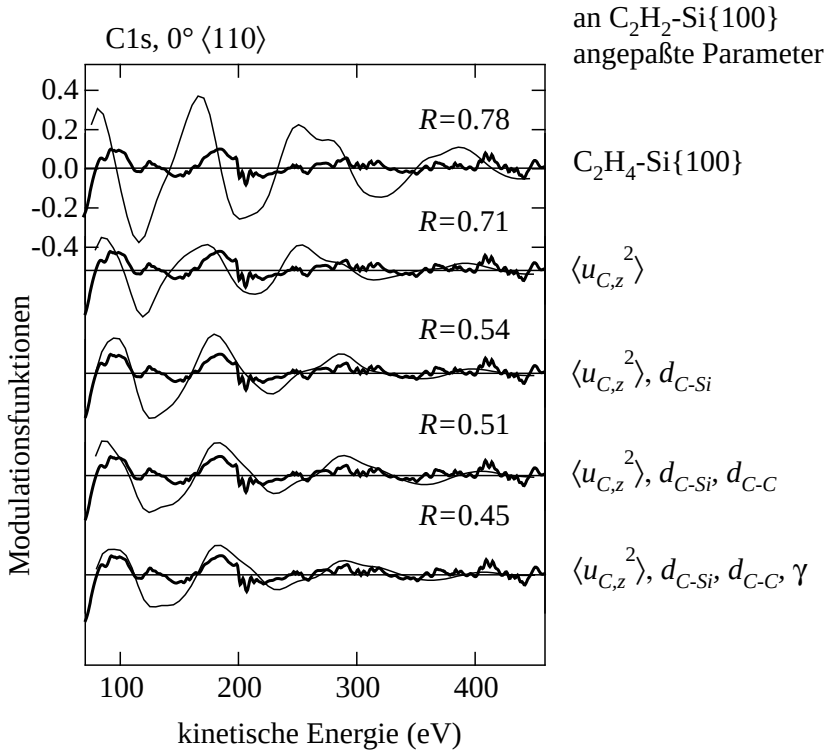


Abbildung 7.4: Vergleich der experimentellen Modulationsfunktionen des Systems Ethin auf Si{100} für die optimierte Struktur von Ethen auf Si{100} nach Baumgärtel et al. [125, 133] (unten) und nach sukzessiver Anpassung der signifikant unterschiedlichen Parameter an das Ethin-System. Nach Anpassung der vier Variablen $\langle u_{C,z}^2 \rangle$,$d_{C-Si}$, d_{C-C} und γ liegt der Gesamt-R-Faktor mit 0.45 innerhalb der Varianz der optimierten Ethin-Struktur ($R_{min} = 0.40$, oben). Dargestellt sind jeweils nur die Spektren in normaler Emissionsrichtung.

te des Ethin-Systems (Tab. 7.1 links, 7.3 links) gesetzt. Der R-Faktor ergibt für die optimierte Struktur des Ethens 0.78. Die Parameter des Ethen-Systems liegen bis auf die C-Si-Bindungslänge d_{C-Si}, die C-C-Bindungslänge d_{C-C} und die C-Schwingungsamplitude senkrecht zur Oberfläche $\langle u_{C,z}^2 \rangle$ innerhalb der Fehlergrenzen des Ethin-Systems. Durch sukzessives Anpassen der drei Parameter (in der Reihenfolge $\langle u_{C,z}^2 \rangle$,$d_{C-Si}$, d_{C-C}) sank der R-Faktor von 0.78 auf 0.71, 0.54 und 0.51. Durch zusätzliche Anpassung des C-Si-Bindungswinkels γ sinkt der R-Faktor auf 0.45, liegt also innerhalb der Varianz. Dieser Übergang ist in Abb. 7.4 dargestellt. Werden jedoch nur drei der vier Parameter angepaßt, so liegt der R-Faktor in jedem Fall außerhalb der Varianz.

Wie in Abb. 7.4 zu sehen ist, zeigt das theoretische Spektrum für das Ethen-System nicht nur stärkere Modulationen als das experimentelle Ethin-Spektrum,

sondern auch eine Phasenverschiebung, was eine Änderung in der Länge der Weglängendifferenz impliziert. Der in Tab. 7.3 angegebene Wert für die mittlere Schwingungsamplitude des C-Emitters senkrecht zur Oberfläche $\langle u^2_{C,z}\rangle$ zeigt, daß es zwischen beiden Systemen einen signifikanten Unterschied gibt. Die Werte von $\langle u^2_{C,z}\rangle = 0.003 \pm 0.002$ Å^2 für das Ethen-System und $\langle u^2_{C,z}\rangle = 0.010 \pm 0.007$ Å^2 im Fall des Ethins können teilweise durch die unterschiedliche Temperatur während der Messung ($T = 60$ K für Ethen, $T = 100$ K für Ethin) zustande kommen. Die Vergrößerung der Schwingungsamplitude führt zu einer Erniedrigung der Modulationsamplitude in den Spektren, wie in Abb. 7.4 gezeigt ist. Eine Änderung nur dieses Parameters führt zu dem kaum verbesserten R-Faktor von 0.71. Wird zusätzlich noch der C-Si-Abstand d_{C-Si} angepaßt, so sinkt der R-Faktor auf 0.54, da sich hierdurch die Phase und die Frequenz der Modulation ändert. Durch Anpassung der Parameter d_{C-C} und γ sinkt der R-Faktor mit 0.45 auf einen Wert innerhalb der Varianz. Die signifikante Änderung der drei Strukturparameter $\langle u^2_{C,z}\rangle$,d_{C-Si}, d_{C-C} im Ethin-System gegenüber dem Ethen erscheint sinnvoll, denn sie ist durch die andere Bindungsart des Ethins mit einem kürzeren C-C-Abstand bedingt.

7.3.3 Fehlerabschätzung und Korrelationen

Die Fehler für die Strukturvariablen bis auf $z_{C-Si,bulk}$ und für die Schwingungsamplitude $\langle u^2_{C,z}\rangle$ wurden zusammen mit den Korrelationen mit Hilfe der Hessematrix berechnet. Alle anderen Parameter konnten in diese Berechnung nicht einbezogen werden, da das Minimum zu flach und zu unsymmetrisch war. So liegt für alle Schwingungsvariablen bis auf $\langle u^2_{C,z}\rangle$ eine Amplitude von Null noch innerhalb der Varianz. Auch kann das Si-Substrat ab der zweiten nichtrekonstruierten Lage entfernt werden, ohne den R-Faktor so zu verschlechtern, daß die Varianz überschritten wird. Dies liegt vor allem an dem durch verrauschte Spektren bedingten sehr hohen Wert des R-Faktors von 0.40 am Minimum und dem daraus folgenden großen Wert für die Varianz. Aus diesem Grund sind auch die Fehler der anderen Parameter größer als die entsprechenden Parameter des Ethen-Systems, bei dem der R-Faktor einen Wert von 0.06 hatte [125, 133].

Die größte Korrelation in diesem System von -46% ergibt sich zwischen dem Winkel γ und der Schwingungsamplitude $\langle u^2_{C,z}\rangle$ wie dies auch schon in Kap. 5 der Fall war. Dies kommt dadurch, daß sowohl eine Vergrößerung von γ als auch ein größerer Wert von $\langle u^2_{C,z}\rangle$ zu einer Verkleinerung der Modulationsamplitude der Spektren nahe der normalen Emissionsrichtung führt. Im ersten Fall wird das Si-Dimer-Atom, das auf die Modulationsfunktionen am meisten Einfluß hat, unter dem C-Emitter wegbewegt und das System entfernt sich von der idealen Rückstreugeometrie. Im zweiten Fall wird durch ein hohes mittleres Auslenkungsquadrat senkrecht zur Oberfläche über verschiedene C-Si-Abstände gemittelt, was

zu einer Verbreiterung und damit auch Verkleinerung der Strukturen in den Modulationsfunktionen führt. Somit kann z. B. eine Vergrößerung der Winkels γ durch eine Verkleinerung der Schwingungsamplitude $\langle u^2_{C,z}\rangle$ kompensiert werden, was durch einen Korrelationskoeffizienten $\rho < 0$ wiedergegeben wird.

Die Parameter d_{C-Si} und γ zeigen eine positive Korrelation von 31%. Der analoge Effekt wurde schon in Kap. 6 beschrieben. Der C-Si-Abstand $d_{C-Si,D}$ und der Winkel γ definieren die Position des Si-Dimer-Atoms relativ zum C-Atom in Polarkoordinaten. Da, wie in Kap. 2 und Abb. 2.10 gezeigt, für Modulationsfunktionen nahe normaler Emissionsrichtung die Kurve konstanter Weglängendifferenz eine Parabel geringerer Krümmung ist als ein entsprechendes Kreissegment, bleibt bei einer Vergrößerung des C-Si-Bindungswinkels die Weglängendifferenz nur erhalten, wenn der C-Si-Abstand etwas vergrößert wird. Diese Korrelation ist, wie auch die Korrelation zwischen γ und $\langle u^2_{C,z}\rangle$, darauf zurückzuführen, daß nur Spektren mit Winkeln bis maximal 30° zur normalen Emissionsrichtung verwendet werden konnten.

Es zeigt sich außerdem eine Korrelation zwischen d_{C-Si} und d_{C-C} von -37%. Für diese beiden Variablen sind zwar die beiden nächsten Nachbarn des Emitters, nämlich das C-Atom desselben Moleküls und das Si-Atom, an das das C-Atom gebunden ist, entkoppelt. Jedoch wird durch wird die Variation jeweils einer der beiden Variablen das Si-Atom, an das das andere, nichtemitterende C-Atom gebunden ist, relativ zum Emitter verschoben. Eine Berechnung der Korrelation dieser beiden Variablen nur aufgrund eines Ethenmoleküls und des zugehörigen Si-Dimers zeigte mit einer Korrelation von -28%, daß dies stimmt.

7.3.4 Zusammenfassung

Die Bestimmung der lokalen Adsorptionsgeometrie von Ethin auf Si{100} bei Sättigungsbedeckung ergab, daß die C_2H_2-Moleküle mit der C-C-Achse parallel zur Si-Si-Dimerachse auf den Dimeren adsorbieren. Dabei nehmen die C-Atome eine *atop*-nahe Position über den Si-Atomen ein. Die C-C-Bindungslänge verlängert sich auf 1.36 Å und liegt damit – wie erwartet – sehr nah an der Bindungslänge von 1.33 Å für Ethen in der Gasphase. Aus der C-Si-Bindungslänge von 1.83 Å und einem C-C-Si-Bindungswinkel von 107°folgt ein Si-Si-Dimerabstand von 2.44 Å, der eindeutig zeigt, daß das Dimer, wie im Falle der Untersuchung von Ethen auf Si{100}, nicht aufgebrochen ist.

Kapitel 8

Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Mit Hilfe von Photoelektronenbeugung im *scanned-energy mode* wurde in den vorherigen Kapiteln die geometrische Struktur von Atomen oder Molekülen auf Metall- oder Halbleiteroberflächen bestimmt. Die Meßmethode beruht darauf, daß durch weiche Röntgenstrahlung Photoelektronen aus dem Rumpfniveau bestimmter Atome im Adsorbat ausgelöst werden. Die am Detektor gemessene Elektronenintensität ist eine Überlagerung aus einer direkten und ein- oder mehrfach gestreuten Komponenten der Photoelektronenwelle. Die Interferenzen werden durch die Gangunterschiede der Teilwellen und diese wiederum durch die lokale Geometrie, den Emissionswinkel und die Energie bestimmt. Durch Variation der Energie während einer Messung und mehrere Messungen für verschiedene Emissionswinkel kann dann durch Vergleich mit Simulationen auf die Struktur geschlossen werden.

In der Arbeit wurden unter anderem Adsorbatsysteme mit niedrigsymmetrischen Adsorptionsplätzen untersucht. Handelt es sich hierbei um Moleküle, die mehrere Atome der gleichen Spezies enthalten, so können sich die Strukturen in den Modulationsfunktionen durch die inkohärente Überlagerung der Streuereignisse herausmitteln. Dadurch steigen bei der Auswertung die Fehlergrenzen und die Anzahl nicht auszuschließender Strukturmodelle. Es hat sich jedoch gezeigt, daß in einigen Fällen die intramolekulare Streuung relativ viel Einfluß auf die Spektren hat und somit die Struktur durch diesen Effekt bestimmt werden kann. Ein Beispiel hierfür ist das Kapitel 6.

Des weiteren zeigte sich in dieser Arbeit, daß es sinnvoll ist, die mittleren Schwingungsamplituden der verschiedenen Atomspezies und der an der Bindung zum Emitter beteiligten Atome getrennt voneinander im Ruhesystem des Emitters zu optimieren. Oft wird das experimentelle Spektrum vom Streuereignis am nächsten

Nachbaratom dominiert. Dies liegt nicht nur am besonders geringen Abstand, sondern auch daran, daß der Emitter und seine Nachbarn aufgrund der chemischen Bindung korreliert schwingen.

Ein im Rahmen der Arbeit entwickeltes Verfahren zur Ermittlung der Korrelationen zwischen den Variablen und zur Abschätzung des sich daraus ergebenden Größtfehlers wurde an den untersuchten Systemen ausführlich getestet. Es hat sich gezeigt, daß es sinnvoll ist, die Strukturparameter möglichst bezüglich des Emitters zu definieren. Die Benutzung von Polarkoordinaten an Stelle von kartesischen Koordinaten verringert zusätzlich die Korrelation, da die PhD-Methode wesentlich empfindlicher auf den Abstand als auf den Winkel zwischen einem Streuer und dem Emitter ist. Trotzdem kann es zu unvermeidbaren Korrelationen, z. B. zwischen Struktur- und Nichtstrukturparametern kommen. Es kann jedoch in Zukunft durch die Anwendung dieses Verfahrens mit wenig Rechenaufwand geprüft werden, ob die Definition eines Variablensatzes große Korrelationen aufweist und deshalb ein Übergang zu einer anderen Definition sinnvoll ist.

Die Strukturanalyse von Kohlenstoff auf Ni{100} bei niedriger und bei Sättigungsbedeckung ergab, daß die C-Atome in beiden Fällen in den Vierfachlochplätzen nahe der Ni-Oberfläche adsorbieren. Bei Sättigungsbedeckung kommt es zur (2×2)p4g-Rekonstruktion. Diese Struktur wurde schon vielfach analysiert. Die Ursache für diese Rekonstruktion wurde jedoch wenig untersucht.

Bei Sättigungsbedeckung beträgt der Abstand des C-Atoms zu den nächsten Ni-Oberflächenatomen 1.81 ± 0.02 Å und zu dem nächsten Ni-Nachbarn in der zweiten Lage 1.94 ± 0.06 Å. Bei niedriger Bedeckung betragen die entsprechenden Werte 1.79 ± 0.03 Å und 1.95 ± 0.06 Å. Der Abstand benachbarter Ni-Oberflächenatome beträgt bei niedriger Bedeckung 2.49 Å wie im Inneren des Kristalls, bei Sättigungsbedeckung jedoch 2.56 ± 0.02 Å. Die C-Ni-Abstände bei niedriger Bedeckung zeigen im Vergleich zur Sättigungsbedeckung keine signifikanten Abweichungen, der Wert für die Ni-Ni-Abstand in der Oberfläche hingegen wächst signifikant an. Dies führt zu der Vermutung, daß nicht, wie bisher vermutet, eine kurzreichweitige C-Ni-Abstoßung die treibende Kraft für die bei Sättigungsbedeckung auftretende (2×2)p4g-Struktur ist, sondern eine kohlenstoffinduzierte Ni-Ni-Abstoßung.

Die Analyse der Adsorptionsgeometrie von Ethen auf Ni{110} bei niedriger Bedeckung ergab, daß das Molekül nicht auf einem symmetrischen *atop*- oder Brückenplatz adsorbiert, sondern, wie bei hoher Bedeckung, mit niedriger Symmetrie nahe der sogenannten *half-bridge*-Position adsorbiert. Obwohl nicht zwischen Inselwachstum und der Adsorption isolierter Moleküle unterschieden werden konnte, zeigten sich bei der Untersuchung beider Modelle signifikante Unterschiede zu der Adsorptionsstruktur bei Sättigungsbedeckung. Insbesondere wurde eine signifikante Verschiebung des Molekülzentrums zur *atop*-Position gegenüber der Position bei Sättigungsbedeckung festgestellt. Dies Ergebnis ist insofern un-

gewöhnlich, als bei der Annahme der Adsorption von isolierten Molekülen, was aufgrund anderer Untersuchungen der wahrscheinlichere Fall ist, die niedrigsymmetrische Adsorptionsgeometrie nicht aufgrund von Wechselwirkungen benachbarter Ethenatome, sondern durch Eigenschaften des Ethenmoleküls auf Ni{110} eingenommen wird.

Die Untersuchung der Adsorption von CO auf Cu{210} bei Sättigungsbedeckung ist von Interesse, da sich auf höher indizierten Oberflächen oft eine erhöhte katalytische Reaktivität ergeben kann. Da die Adsorption von CO schon auf vielen verschiedenen Oberflächen analysiert wurde, sollte festgestellt werden, ob das CO auf der {210}-Oberfläche, die {100}-, {110}- und {111}-Terrassen in sehr hoher Dichte enthält, eine lokale Adsorptionsgeometrie wie auf einer Oberfläche mit niedrigerem Index auf einer der Terrassen eingenommen wird und ob die Bindungslängen vergleichbar sind.

Die Bestimmung der lokalen Adsorptionsgeometrie ergab, daß das Molekül *atop* und nahezu senkrecht zur Oberfläche adsorbiert. Der C-Cu-Abstand beträgt 1.87 ± 0.02 Å, und der Bindungswinkel zur Oberflächennormalen beträgt $6 \pm 5°$. Der intramolekulare Abstand des C-Atoms zum O liegt mit 1.16 ± 0.03 Å nahe dem Wert von 1.13 Å in der Gasphase. Der polare C-O-Winkel beträgt $18 \pm 6°$. Des weiteren zeigt sich eine Verringerung des Abstandes der obersten zur zweiten Cu-Lage um 0.13 Å auf 0.68 ± 0.19 Å und eine Vergrößerung des Abstandes zu den Cu-Atomen der zweiten Lage um 0.12 Å auf 2.54 ± 0.75 parallel zur Oberfläche in $[1\bar{2}0]$-Richtung.

Durch die Bestimmung der lokalen Adsorptionsgeometrie von 2-Methyl-Pyridin (C_6H_7N) auf Cu{110} bei einer Bedeckung von etwa 0.4 ML sollte festgestellt werden, inwieweit sich die Adsorptionsstruktur von der eingenommenen Struktur von Pyridin (C_5H_5N) auf Cu{110} einer älteren Studie zufolge unterscheidet. Das 2-Methyl-Pyridin-Molekül bindet, wie Pyridin, über das N-Atom in *atop*-Position an ein Cu-Atom. Da dieses Molekül jedoch über eine Methylgruppe verfügt, die an das dem N-Atom benachbarten C-Atom gebunden ist, ist die Adsorption aus sterischen Gründen behindert.

Die N-Cu-Bindungslänge beträgt 2.04 ± 0.02 Å und Die Bindung bildet einen Winkel von $12 \pm 4°$ zur Oberflächennormalen. Dieses Ergebnis ist dem der älteren Untersuchung von Pyridin auf Cu{110} sehr ähnlich. Die Ringebene schließt mit der $\langle 110 \rangle$-Richtung einen Winkel von etwa 32° ein und ist um $4 \pm 17°$ gegenüber der Oberflächennormalen geneigt. Das Molekül ist innerhalb der Ringebene um etwa 16° gedreht, so daß die Methylgruppe einen größeren Abstand zur Oberfläche hat, was auf den Einfluß der Methylgruppe zurückzuführen ist. Die Orientierung des Molekülringes konnte erstaunlich genau bestimmt werden, obwohl zur Auswertung nur N1s-Spektren herangezogen wurden. Deshalb wurden die Positionen nur aufgrund der intramolekularen Streuung bestimmt. Aus diesem Grund sind die Fehler für die Orientierung des Moleküls größer als z. B. für die Position des

N-Atoms und können durch NEXAFS genauer bestimmt werden.

Die Strukturbestimmung von Ethin auf Si{100} diente neben der Feststellung der genauen Geometrie auch der Beantwortung der Frage, ob durch die Adsorption von Ethin die Si-Dimere, die an einer reinen Si{100}-Oberfläche bestehen, aufgebrochen werden. Der C-C-Bindungsabstand beträgt 1.36 ± 0.19 Å und liegt somit in der Nähe des Bindungsabstandes von Ethen in der Gasphase. Die Distanz der C-Atome zu den nächsten Si-Dimeratomen beträgt 1.83 ± 0.04 Å und der C-C-Si-Winkel beträgt $107 \pm 9°$. Daraus ergibt sich ein Si-Si-Dimerabstand von 2.44 ± 0.58 Å, der belegt, daß durch die Adsorption die Si-Si-Dimere nicht aufgebrochen werden. Dieses Ergebnis ist einer älteren Untersuchung von Ethen auf Si{100} sehr ähnlich, aus der ebenfalls folgt, daß die Si-Dimere nicht aufgebrochen sind.

Die Ergebnisse der mit Photoelektronenbeugung untersuchten Systeme zeigen, daß eine Bestimmung der Adsorptionsgeometrie, speziell der Abstände der nächsten Nachbarn, sehr genau möglich ist. Bei einigen Systemen wurde ausgenutzt, daß bei Photoelektronenbeugung, im Gegensatz zur LEED-Analyse, keine langreichweitige Ordnung des Adsorbats vorliegen muß und deshalb auch die lokale Adsorptionsgeometrie bei niedriger Bedeckung untersucht werden kann. Falls die Adsorbatatome oder -moleküle bei niedriger Bedeckung isoliert adsorbieren, ist bei diesem System keine Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung vorhanden. Somit kann durch die Analyse der signifikanten Unterschiede zwischen niedriger und Sättigungsbedeckung auf den Einfluß der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen auf die Geometrie geschlossen werden.

Es wurde ebenfalls untersucht, wie sich die Adsorptionsgeometrie verändern kann, wenn bei einem bekannten System das Adsorbat durch eines mit einer leicht veränderten Molekülstruktur ersetzt wird. Dadurch kann überprüft werden, inwiefern z. B. bei großen organischen Molekülen einzelne Gruppen Einfluß auf die Adsorption nehmen.

Ein großer Fortschritt wird durch den Übergang auf Synchrotronquellen der dritten Generation wie der ALS oder BESSY II erreicht. Diese zeigen in Verbindung mit einem Monochromator mit vielfach höherer Auflösung eine etwa vergleichbare Intensität zu den heutigen Quellen. Dadurch ist eine bessere Trennung des Photoelektronensignals vom Untergrund gewährleistet. Auch dicht beieinanderliegende Niveaus können dadurch besser aufgelöst und getrennt analysiert werden. Dies bezieht sich nicht nur auf Elektronenniveaus, die zufällig benachbart liegen, sondern auch auf die Auflösung verschiedener Atome des gleichen Elementes in unterschiedlicher chemischer Umgebung aufgrund der chemischen Verschiebung des Rumpfniveaus.

Eine weitere wichtige Klasse ist die der Oxidkatalysatoren. Reine Elemente können leicht in Gegenwart von Sauerstoff oxidieren, das Oxid ist hingegen stabil.

Da diese auch industriell von Interesse sind, bietet es sich an, die grundlegenden und katalytischen Eigenschaften von Oxiden näher zu untersuchen.

Andererseits ist die Untersuchung von Wasser als Adsorbat bezüglich Korrosions-Untersuchungen oder geologischer und umwelttechnischer Aspekte oder bei der heterogenen Katalyse interessant. Dabei ist ein Verständnis auf mikroskopischer Ebene wichtig, da viele Eigenschaften davon abhängen, ob Wasser auf den betreffenden Oberflächen molekular adsorbiert oder dissoziiert, und welcher Adsorptionsplatz eingenommen wird.

Durch PhD-Messungen an den neuen Synchrotronstrahlungsquellen in Verbindung mit Monochromatoren ausreichend hoher Auflösung ist es somit möglich, die Adsorption von Wasser oder anderen sauerstoffhaltigen Adsorbaten (z. B. CO) auf Oxid-Oberflächen (z. B. NiO) in der nächsten Zeit zu untersuchen, da durch die hohe Auflösung eine Unterscheidung des O1s-Signals aus dem Adsorbatsauerstoff von dem Signal des Sauerstoffs in der Oxidoberfläche möglich ist.

Des weiteren können in Zukunft an anderen Synchrotronstrahlungsquellen mit einer höheren Photonenenergie PhD-Messungen von Systemen mit Emittern durchgeführt werden, deren Rumpfniveauelektronen eine wesentlich höhere Bindungsenergie haben als die, der bisher verwendeten. Hier bietet sich z. B. die *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) an, die Synchrotronstrahlung im harten Röntgenbereich zur Verfügung stellt. Damit können auch Elemente wie Schwefel als Emitter eingesetzt werden. Dadurch erschließt sich eine neue Klasse von Adsorbaten, deren Verhalten an Oberflächen untersucht werden kann.

Ferner kann auch die Methode der Auswertung erweitert werden, indem zusätzliche Optimierungsalgorithmen der Adsorptionsstruktur entwickelt und ausführlich getestet werden, die weniger empfindlich auf Nebenminima sind als der derzeit verwendete. Beispielsweise bietet es sich an, einen genetischen Algorithmus zu verwenden, der die Adsorptionsstuktur durch zufällige Variationen (Mutation) und Auslese (Selektion) das Modell optimiert.

Literaturverzeichnis

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

[2] A.M. Bradshaw und D.P. Woodruff. Structure Determination of Molecular Adsorbates using Photoelectron Diffraction. In *Applications of Synchrotron Radiation: High Resolution Studies of Molecules and Molecular Adsorbates on Surfaces*, Hrsg.: W. Eberhardt, p. 127. Springer, Berlin, 1995.

[3] A. Liebsch. Physical Review Letters **32**, 1203 (1974).

[4] A. Liebsch. Physical Review B **13**, 544 (1976).

[5] K.-U. Weiss, R. Dippel, K.-M. Schindler, P. Gardner, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, A.L.D. Kilcoyne und A.M. Woodruff. Phys. Rev. Lett. **69**, 3196 (1992).

[6] K.-U. Weiss, R. Dippel, K.-M. Schindler, P. Gardner, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, D.P. Woodruff, M.C. Asensio und A.R. Gonzáles-Elipe. Phys. Rev. Lett. **71**, 581 (1993).

[7] E. Dietz, W. Braun, A.M. Bradshaw und R. Johnson. Nucl. Instrum. Meth. **A239**, 359 (1985).

[8] K.-U. Weiß. *Strukturuntersuchung molekularer Adsorbate an Einkristalloberflächen mittels Photoelektronenbeugung unter Ausnutzung der chemischen Verschiebung von Rumpfniveaus.* Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, 1993.

[9] R. Dippel. *Photoelektronenbeugung molekularer Adsorbate.* Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, 1993.

[10] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg und C.M. Chan. *Low Energy Electron Diffraction.* (Springer, Berlin, 1986).

[11] K.-M. Schindler, V. Fritzsche, M.C. Asensio, P. Gardner, D.E. Ricken, A.W. Robinson, A.M. Bradshaw, D.P. Woodruff, J.C. Conesa und A.R. Gonzáles-Elipe. Physical Review B **46**, 4836 (1992).

[12] V. Fritzsche. Journal of Physics: Condensed Matter **2**, 9735 (1990).

[13] V. Fritzsche und P. Rennert. phys. stat. sol. (b) **135**, 49 (1986).

[14] V. Fritzsche. Surface Science **213**, 648 (1989).

[15] V. Fritzsche. Journal of Physics: Condensed Matter **2**, 1413 (1990).

[16] V. Fritzsche. Surface Science **265**, 187 (1992).

[17] V. Fritzsche und J.B. Pendry. Phys. Rev. B **48**, 9054 (1993).

[18] V. Fritzsche, K.-M. Schindler, P. Gardner, A.M. Bradshaw, M.C. Asensio und D.P. Woodruff. Surface Science **269/270**, 35 (1992).

[19] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky und W.T. Vettering. *Numerical Recipes*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).

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

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

[22] J.B. Pendry. Journal of Physics: Condensed Matter **13**, 937 (1980).

[23] S. Brandt. *Datenanalyse: mit statistischen Methoden und Computerprogrammen*. (Bibliographisches Institut AG, Zürich, 1981).

[24] J.N. Andersson, H.B. Nielsen, L. Petersen und D.L. Adams. J. Phys C **17**, 173 (1984).

[25] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. (Wiley, New York, 1967).

[26] K.-H. Hellwege. *Einführung in die Festkörperphysik*. (Springer, Berlin, 1968).

[27] J.H. Onuferko, D.P. Woodruff und B.W. Holland. Surf. Sci. **87**, 357 (1979).

[28] Y. Gauthier, R. Baudoing-Savois, K. Heinz und H. Landkron. Surf. Sci. **251/252**, 493 (1991).

[29] A.L.D. Kilcoyne, D.P. Woodruff, A.W. Robinson, Th. Lindner, J.S.Somers und A.M. Bradshaw. Surf. Sci. **253**, 107 (1991).

[30] M. Bader, C. Ocal, B. Hillert, J. Haase und A.M. Bradshaw. Phys. Rev. B **35**, 5900 (1987).

[31] E.O.F. Zdansky, A. Nilson und N.Mårtensson. Surf. Sci. **310**, L583 (1994).

[32] M. Rocca, S. Lehwald, H. Ibach und T.S. Rahman. Phys. Rev. B **35**, 9510 (1987).

[33] J.T. Hoeft. *Untersuchung der Adsorptionsgeometrie von Ni{100}-C mit Photoelektronenbeugung*. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1998.

[34] J. Ahn, H. Bu, C. Kim, V. Bykov, M.M. Sung und J.W. Rabalais. J. Phys. Chem. **100**, 9088 (1996).

[35] J. Szeftel, F. Mila und A. Khater. Surf. Sci. **216**, 125 (1989).

[36] S. Reindl, A.A. Aligia und K.H. Bennemann. Surf. Sci. **206**, 20 (1988).

[37] T.S. Rahman und H. Ibach. Phys. Rev. Lett. **54**, 1933 (1985).

[38] W. Daum, S. Lehwald und H. Ibach. Surf. Sci. **178**, 528 (1986).

[39] D. Sander, U. Linke und H. Ibach. Surf. Sci. **272**, 318 (1992).

[40] S.K. Shaikhutdinov. Surf. Sci. Lett. **395**, L215 (1998).

[41] C. Klink, L. Olesen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Laegsgaard und N.D. Lang. Phys. Rev. Lett. **71**, 4350 (1993).

[42] J.E. Müller, M. Wuttig und H. Ibach. Phys. Rev. Lett. **56**, 1583 (1986).

[43] N. Sheppard und N.T. Nguyen. Adv. IR Raman Spect. **10**, 1362 (1976).

[44] N. Sheppard und C. De la Cruz. Adv. Catalysis **41**, 1 (1998).

[45] R.A. Zuhr und J.B. Hudson. Surface Science **66**, 405 (1977).

[46] S. Bao, P. Hofmann, K.-M. Schindler, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, D.P. Woodruff, C. Casado und M.C. Asensio. J. Phys.: Condens. Matter **6**, L93 (1994).

[47] S. Bao, P. Hofmann, K.-M. Schindler, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, D.P. Woodruff, C. Casado und M.C. Asensio. Surface Science **323**, 19 (1995).

[48] J.E. Demuth und D.E. Eastman. Phys. Rev. Lett. **32**, 1123 (1974).

[49] S. Bao, P. Hofmann, K.-M. Schindler, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, D.P. Woodruff, C. Casado und M.C. Asensio. Surface Science **307-309**, 722 (1994).

[50] J.A. Stroscio, S.R. Bare und W. Ho. Surface Science **148**, 499 (1984).

[51] M. Weinelt, W. Huber, P. Zebisch, H.-P. Steinrück, B. Reichert, U. Birkenheuer und N. Rösch. Phys. Rev. B **46**, 1675 (1992).

[52] M. Weinelt, W. Huber, P. Zebisch, H.-P. Steinrück, M. Pabst und N. Rösch. Surface Science **271**, 539 (1992).

[53] J. Cramer und E. Bertel. Appl. Phys. **A 59**, 459 (1994).

[54] T.K. Sham und R.G. Carr. J. Chem. Phys. **84**, 4091 (1986).

[55] U. Gutdeutsch, U. Birkenheuer, E. Bertel, J. Cramer, J.C. Boettger und N. Rösch. Surf. Sci. **345**, 331 (1996).

[56] T. Fox und N. Rösch. Surf. Sci. **256**, 159 (1991).

[57] H.P. Steinrück. Appl. Phys. A **59**, 517 (1994).

[58] H.P. Steinrück. J. Phys.: Condens. Matter **8**, 6465 (1996).

[59] A.M. Glines und A.B. Anton. Surf. Sci. **286**, 122 (1993).

[60] N. Sheppard. Journal of Electr. Spec. and Rel. Phen. **38**, 175 (1986).

[61] C.E. Anson und N. Sheppard. Journal of Electr. Spec. and Rel. Phen. **29**, 315 (1983).

[62] T. Gießel. *Analyse von Oberflächenstrukturen mit Photoelektronenbeugung.* Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, 1998.

[63] Q. Ge und D.A. King. J. Chem. Phys. **110**, 4699 (1999).

[64] S. Andersson und J.B. Pendry. Phys. Rev. Lett. **43**, 363 (1979).

[65] S. Andersson und J.B. Pendry. J. Phys C **13**, 3547 (1980).

[66] D.J. Hannaman und M.A. Passler. Surf. Sci. **203**, 449 (1988).

[67] D.A. Wesner, F.P. Coenen und H.P. Bonzel. Phys. Rev. Lett. **60**, 1045 (1988).

[68] M. Polcik, J. Haase, M. Ondrejcek und J.H. Petersen. Surf. Sci. **412/413**, 580 (1998).

[69] S. Ladas, A. Siokou, S. Kennou, T. Fink, R. Imbihl, F. Mertens und J. Haase. Surf. Sci. **319**, 337 (1994).

[70] J.L. Gland. Surf. Sci. **71**, 327 (1978).

[71] W.F. Banholzer, Y.O. Park, K.M. Mak und R.I. Masel. Surf. Sci. **128**, 176 (1983).

[72] R.I. Masel. Rev. Sci. Eng. **28**, 335 (1986).

[73] Y.O. Park, W.F. Banholzer und R.I. Masel. Appl. Surf. Sci. **19**, 145 (1984).

[74] S. Sugai, K. Shimizu, H. Watanabe, H. Miki, K. Kawasaki und T. Kioka. Surf. Sci. **287/288**, 455 (1993).

[75] A.T.S. Wee, J.S. Foord, R.G. Egdell und J.B. Pethica. Phys. Rev. B **58**, R7548 (1998).

[76] Th. Seyller, R.D. Diehl und F. Jona. J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 1635 (1999).

[77] X.-G. Zhang, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, P.J. Rous, D. Tobin, A. Gonis, J.M. MacLaren, K. Heinz, M. Michl, H. Lindner, K. Müller, M. Ehsasi und J.H. Block. Phys. Rev. Lett. **67**, 1298 (1991).

[78] D.L. Adams, V. Jensen, X.F. Sun und J.H. Vollesen. Phys. Rev. B **38**, 7913 (1988).

[79] G. Meyer, S. Zöphel und K.-H. Rieder. Phys. Rev. Lett. **77**, 2113 (1996).

[80] G. Meyer, B. Neu und K.-H. Rieder. Chem. Phys. Lett. **240**, 379 (1995).

[81] S. Zöphel, J. Repp, G. Meyer und K.H. Rieder. Chem. Phys. Lett. **310**, 145 (1999).

[82] H. Le Rouzo, P. Parneix, G. Raseev und K.S. Smirnov. Surf. Sci **415**, 131 (1998).

[83] C.F. McConville, D.P. Woodruff, K.C. Prince, G.Paolucci, V. Chab, M. Surman und A.M. Bradshaw. Surf. Sci. **166**, 221 (1986).

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

[85] J.C. Fuggle, E. Umbach, D. Menzel, K. Wandelt und C.R. Brundle. Solid State Commun. **27**, 65 (1978).

[86] O. Gunnarsson und K. Schönhammer. Phys. Rev. Lett. **41**, 1608 (1978).

[87] N. Sheppard und C. de la Cruz. Catalysis **42**, 181 (1998).

[88] A.M. Bradshaw. Surf. Sci. **331-333**, 978 (1995).

[89] A.M. Bradshaw. Solid State Mater. Sci. **2**, 530 (1997).

[90] F.P. Netzer und M.G. Ramsay. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **17**, 397 (1992).

[91] C. Stellwag, G. Held und D. Menzel. Surf. Sci. **325**, L379 (1995).

[92] F.P. Netzer, G. Rangelov, G. Rosina, H.B. Saalfeld, M. Neumann und D.R. Lloyd. Phys. Rev. B **37**, 10399 (1988).

[93] J.R. Lomas, C.J. Baddeley, M.S. Tikhov und R.M. Lambert. Chem. Phys. Lett. **263**, 591 (1996).

[94] P. Zebisch, M. Stichler, P. Trischberger, M. Weinelt und H.-P. Steinrück. Surf. Sci. **396**, 61 (1998).

[95] J.E. Demuth, K. Christmann und P.N. Sanda. Chem. Phys. Lett. **76**, 201 (1980).

[96] M. Bader, J. Haase, K.-H. Frank, C. Ocal und A. Puschmann. J. de Physique **47**, Colloque C8 491 (1986).

[97] N.J. DiNardo, Ph. Avouris und J.E. Demuth. J. Chem Phys. **81**, 2169 (1984).

[98] M. Bader, J. Haase, K.-H. Frank, C. Ocal und A. Puschmann. J. Phys. (Paris) **47**, C8–491 (1986).

[99] V. Fritzsche, S. Bao, P. Hofmann, M. Polcik, K.-M. Schindler, A.M. Bradshaw, R. Davis und D.P. Woodruff. Surf. Sci. **319**, L1 (1994).

[100] T. Gießel, O. Schaff, R. Lindsay, R. Terborg, P. Baumgärtel, J.T. Hoeft, M. Polcik, A.M. Bradshaw, A. Koebbel, D.R. Lloyd und D.P. Woodruff. J. Chem. Phys. **110**, 9666 (1999).

[101] M.E. Bridge, M. Connolly, D.R. Lloyd, J. Somers, P. Jakob und D. Menzel. Spectrochim. Acta **43A**, 1473 (1987).

[102] S. Haq und D.A. King. J. Phys. Chem. **100**, 16957 (1996).

[103] A.L. Johnson, E.L. Muetterties, J. Stöhr und F. Sette. J. Phys. Chem. **89**, 4071 (1985).

[104] V.H. Grassian und E.L. Muetterties. J. Phys. Chem. **90**, 5900 (1986).

[105] L. Pauling. *The nature of the chemical bond*. (Cornell University Press, 1960).

[106] L. Hammer, H. Landskron, W. Nicht-Pecher, A. Fricke, K. Heinz und K. Müller. Phys. Rev. B **47**, 15969 (1993).

[107] W. Reimer, V. Penka, M. Skottke, R.J. Behm, G. Ertl und W. Moritz. Surf. Sci. **186**, 45 (1997).

[108] J. Stöhr und D.A. Outka. Phys. Rev. B **36**, 7891 (1987).

[109] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi und S. Takahashi. Surf. Sci. **164**, 367 (1985).

[110] R.E. Schlier und H.E. Farnsworth. J. Chem. Phys. **30**, 917 (1959).

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

[112] T. Tabata, T. Aruga und Y. Murata. Surf. Sci. **179**, L63 (1987).

[113] M. Nishijima, J. Yoshinobu, H. Tsuda und M. Onchi. Surf. Sci. **192**, 383 (1987).

[114] A.J. Fisher, P.E. Blöchl und G.A.D. Briggs. Surf. Sci. **374**, 298 (1997).

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

[116] Y. Imamura, Y. Morikawa, T. Yamasaki und H. Nakatsuji. Surf. Sci. **341**, L1091 (1995).

[117] R.H. Zhou, P.L. Cao und L.Q. Lee. Phys. Rev. B **47**, 10601 (1995).

[118] B. Meng, D. Maroudas und W.H. Weinberg. Chem. Phys. Lett. **278**, 97 (1997).

[119] F. Matsui, H.W. Yeom, A. Imanishi, K. Isawa, I. Matsuda und T. Ohta. Surf. Sci. **401**, L413 (1998).

[120] Q. Liu und R. Hoffmann. J. Am. Chem. Soc. **117**, 4082 (1995).

[121] B.I. Craig und P.V. Smith. Surf. Sci. **276**, 174 (1992).

[122] P.A. Taylor, R.M. Wallace, C.C. Cheng, W.H. Weinberg, M.J. Dresser, W.J. Choyke und J.T. Yates Jr. J. Am. Chem. Soc. **114**, 6754 (1992).

[123] C. Huang, W. Widdra, X.S. Wang und W.H.Weinberg. J. Vac. Sci. Technol. **A 11**, 2250 (1993).

[124] C.S. Carmer, B. Weiner und M. Frenklach. J. Chem. Phys. **99**, 1356 (1993).

[125] 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 und D.P. Woodruff. New Journal of Physics **1**, 20.1 (1999).

[126] B.I. Craig. Surf. Sci. **329**, 293 (1995).

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

[128] W. Widdra, C. Huang und W.H. Weinberg. Surf. Sci. **329**, 295 (1995).

[129] L. Clemen, R.M. Wallace, P.A. Taylor, M.J. Dresser, W.J. Choyke, W.H. Weinberg und J.T. Yates Jr. Surf. Sci. **268**, 205 (1992).

[130] W. Widdra, C. Huang, G.A.D. Briggs und W.H. Weinberg. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **64/65**, 129 (1993).

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

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

[133] P. Baumgärtel. *Untersuchungen der Adsorption von kleinen Molekülen auf Metalloberflächen mittels Photoelektronenbeugung.* Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, 2000.

[134] J.E. Northrup. Phys. Rev. B **37**, 10032 (1993).

[135] W. Pan, T. Zhu und W.Yang. J.Chem.Phys. **107**, 3981 (1997).

Verwendete Abkürzungen

AES	*Auger electron spectroscopy*
ALS	*Advanced Light Source*
ARUPS	*angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy*
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring–Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH
EDC	*energy distribution curve*
EELS	*electron energy loss spectroscopy*
HE–TGM	Hochenergie–Toroidgitter–Monochromator
I-V-Kurve	Intensitätsverlauf eines LEED-Reflexes in Abhängigkeit von der Energie
LEED	*low energy electron diffraction*
NEXAFS	*near-edge extended X-ray absorption fine structure*
PhD	*photoelectron diffraction* (im *scanned energy mode*)
R–Faktor	*reliability* Faktor
SEXAFS	*surface extended X-ray absorption fine structure*
STM	*scanning tunneling microscopy*
TGM	Toroidgitter–Monochromator
TPD	*temperature programmed desorption*
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	*ultraviolet photoelectron spectroscopy*
XPD	*X-ray photoelectron diffraction*
XPS	*X-ray photoelectron spectroscopy*

Veröffentlichungen

Einige Resultate aus dieser Arbeit wurden bzw. werden veröffentlicht:

zu Kapitel 3:

R. Terborg, J.T. Hoeft, M. Polcik, R. Lindsay, O. Schaff, A.M. Bradshaw, R. Toomes, N.A. Booth, D.P. Woodruff, E. Rotenberg und J. Denlinger. *Structural Precursor to Adsorbate-Induced Reconstruction: C on Ni{100}*, Phys. Rev. B, **60**, (1999) 10715

R. Terborg, J.T. Hoeft, M. Polcik, R. Lindsay, O. Schaff, A.M. Bradshaw, R. Toomes, N.A. Booth, D.P. Woodruff, E. Rotenberg und J. Denlinger. *The coverage dependence of the local structure of C on Ni{100}: a structural precursor to adsorbate-induced reconstruction*, Surf. Sci., **446**, (2000) 301

zu Kapitel 4:

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. Chrysostomou, T. McCabe, D.R. Lloyd, R. Davis, N.A. Booth und D.P. Woodruff. *Determination of the adsorption geometry of ethylene on Ni{110} using photoelectron diffraction*, Surf. Sci., **440**, (1999) 125

zu Kapitel 5:

R. Terborg, M. Polcik, R.L. Toomes, P. Baumgärtel, J.T. Hoeft, A.M.Bradshaw und D.P. Woodruff. *Photoelectron diffraction determination of the local adsorption geometry of CO on Cu(210)*, Surf. Sci., **473**, (2001) 203

zu Kapitel 6:

R. Terborg, M. Polcik, J.T. Hoeft, M. Kittel, M. Pascal, J.H. Kang C. Lamont, A.M. Bradshaw und D.P. Woodruff. *The local adsorption geometry of 2-methylpyridine on Cu(110) determined by photoelectron diffraction*, Surf. Sci., **457**, (2000) 1

zu Kapitel 7:

R. Terborg, P. Baumgärtel, R. Lindsay, O. Schaff, T. Gießel, J.T. Hoeft, M. Polcik, R.L. Toomes, S. Kulkarni, A.M. Bradshaw und D.P. Woodruff. *The local adsorption geometry of acetylene on Si(100)(2×1)*, Phys. Rev. B., **61**, (2000) 16697

Außerdem war ich an folgenden Veröffentlichungen beteiligt:

N.A. Booth, R. Davis, D.P. Woodruff, D. Chrysostomou, T. McCabe, D.R. Lloyd, O. Schaff, V. Fernandez, S. Bau, K.-M. Schindler, R. Lindsay, J.T. Hoeft, R. Terborg, P. Baumgärtel und A.M. Bradshaw. *CN coordination in the adsorption system Ni(110)c(2×2)-CN: an unexpected geometry*, Surf. Sci., **416**, (1998) 448

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, und D.P. Woodruff. *The dimers stay intact: a quantitative photoelectron study of the adsorption system Si{100}(2×2)-C_2H_4*, New Journal of Physics, **1**, (1999) 20.1

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

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

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 und R.M. Lambert. *Structure determination of propyne and 3,3,3-trifluoropropyne on Cu(111)*, J. Chem. Phys., **112**, (2000) 7591

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

M. Pascal, C.L.A. Lamont, P. Baumgärtel, R. Terborg, J.T. Hoeft, O. Schaff, M. Polcik, A.M. Bradshaw, R.L. Toomes und D.P. Woodruff. *Photoelectron diffraction study of the Ag(110)-(2×1)-O reconstruction*, Surf. Sci., **464**, (2000) 83

M. Kittel, M. Polcik, R. Terborg, J.T. Hoeft, P. Baumgärtel, A.M. Bradshaw, R.L. Toomes, J.-H. Kang, D.P. Woodruff, M. Pascal, C.L.A. Lamont und E. Rotenberg. *The structure of oxygen on Cu(100) at low and high coverages*, Surf. Sci., **470**, (2001) 311

S. Bao, R. Lindsay, M. Polcik, A. Theobald, T. Gießel, O. Schaff, P. Baumgärtel, R. Terborg, A.M. Bradshaw, N.A. Booth und D.P. Woodruff. *Local structure determination for benzene/NO coadsorption on Ni(111) using scanned-energy mode photoelectron diffraction*, Surf. Sci., **478**, (2001) 35

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in der Arbeitsgruppe von Prof. A.M. Bradshaw. Ihm möchte ich für die interessante Themenstellung, seine Hilfe und Diskussionsbereitschaft danken.

Prof. Richter von der Technischen Universität Berlin danke ich für die Begutachtung der Arbeit.

Bei Prof. D.P. Woodruff von der Universität Warwick, Großbritannien, möchte ich mich für die enge Zusammenarbeit und die vielen hilfreichen Diskussionen und Anregungen während der regelmäßigen Treffen bedanken.

Außerdem gilt mein besonderer Dank M. Polcik und O. Schaff, die mich betreut haben. Für die nette Arbeitsatmosphäre und gute Zusammenarbeit beim Messen, Auswerten und Lösen vieler Probleme bedanke ich mich auch bei allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe: P. Baumgärtel, T. Gießel, J.T. Hoeft, M. Kittel, R. Lindsay, A. Theobald, N.A. Booth, J.H. Kang, R. Toomes und M. Pascal. F. Meißen und O. Kugeler danke ich für die Korrekturvorschläge.

Den Mitarbeitern von BESSY und der Abteilung Oberflächenphysik danke ich für die Hilfe und Unterstützung bei technischen Problemen.

Für die sorgfältige Durchsicht der Arbeit danke ich O. Schaff und M. Polcik.

Lebenslauf

Name:	Ralf Terborg, geboren am 21.8.1969 in Detmold
Eltern:	Christel Terborg, geb. Klute Alfred Terborg
1976–1980	Grundschule in Blomberg
1980–1989	Gymnasium Blomberg
09.05.1989	Abitur
1989–1990	Zivildienst
WS 1990/91	Beginn des Physikstudiums an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
05.10.1992	Vordiplom an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
WS 1992/93	Fortsetzung des Physikstudiums an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
02.09.1996	Diplom an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
Seit Jan. 1997	Wissenschaftliche Hilfskraft mit Abschluß am Fritz–Haber–Institut der Max–Planck–Gesellschaft in der Arbeitsgruppe von Prof. A.M. Bradshaw