

3. Methoden und Experimentelles

3.1 Beugung niederenergetischer Elektronen

3.1.1 Kristallografie in zwei Dimensionen

Die Ewaldsche Konstruktion ist ein Hilfsmittel, um die Streubedingungen zu veranschaulichen (Abb. 3.1.1). Dazu zeichnet man den Vektor \vec{k}_0 von einem beliebig gewählten, reziproken Gitterpunkt als Ursprung ausgehend in das reziproke Gitter ein. Der Streuvektor sei $\vec{K} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$ und bei elastischer Streuung ist $|\vec{k}_1| = |\vec{k}_0| = 2\pi/\lambda$ (mit λ Wellenlänge der Strahlung). Alle Punkte auf der Kugel um das „Fußende“ von \vec{k}_0 mit dem Radius $r = |\vec{k}_0| = |\vec{k}_1|$ beschreiben die Endpunkte des Vektors $\vec{K} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$. Wenn der Kreis durch Punkte des reziproken Gitters geht, ist die Streubedingung $\vec{G} = \vec{K}$ erfüllt und es entsteht ein Beugungsreflex.

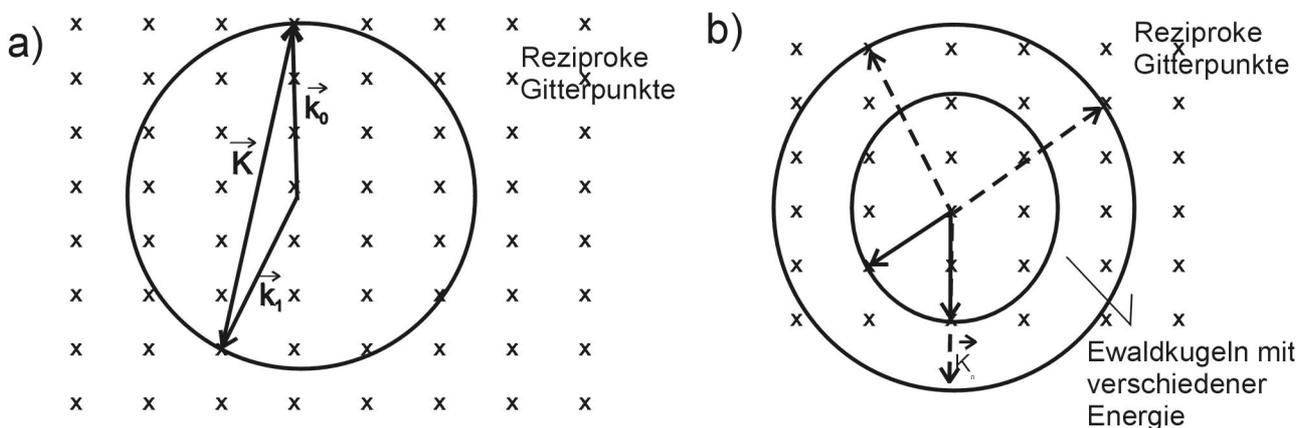


Abb. 3.1.1: (a) Die Streubedingung in der Ewaldschen Konstruktion. \vec{K} ist der Streuvektor $\vec{K} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$. (b) Ewaldkugeln mit verschiedener Energie: Der Radius der Ewaldkugel ist proportional zu $1/\lambda$ und damit zu \sqrt{E} .

Für die Oberflächenstrukturanalyse sind im wesentlichen drei wichtige Beugungsmethoden zu nennen, die in Abbildung 3.1.2 gezeigt sind: Röntgenbeugung (a), Heliumatom-Streuung (b) und die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED, c). Röntgenstrahlen wechselwirken nur sehr schwach mit Materie, die Streuung erfolgt in allen drei Dimensionen und kann durch Einfachstreuungsprozesse beschrieben werden. Die dreidimensionale Periodizität eines Einkristalls erzeugt Beugung entsprechend den drei Laue-Bedingungen und macht sich in der Ewald-Konstruktion durch das Erscheinen wohldefinierter reziproker Beugungspunkte bemerkbar (Abb. 3.1.2a). Auch Röntgenstrahlen lassen sich aber für oberflächenempfindliche Messungen ausnutzen, indem man die Oberfläche unter streifendem Einfall bestrahlt (engl. *grazing incidence X-ray*

diffraction (GIXD) oder *surface X-ray diffraction* (SXRD)). Die endliche Eindringtiefe von Röntgenstrahlen unter streifendem Einfall führt dazu, dass eine halbunendliche Periodizität senkrecht zur Oberfläche besteht, die eine Berücksichtigung aller drei Laue-Bedingung notwendig macht. Daraus folgt, dass die reziproken Gitterpunkte senkrecht zur Oberfläche etwas „verschmiert“ sind (Abb. 3.1.2a). Aus diesen sogenannten *Crystal Truncation Rods* (CTR) lässt sich ebenfalls eine Oberflächenstrukturanalyse durchführen. SXRD ist in der Regel experimentell anspruchsvoller als LEED, die Auswertung ist aber wegen des geringeren Einflusses von Mehrfachstreuung einfacher und auch auf größere Überstrukturzellen anwendbar.

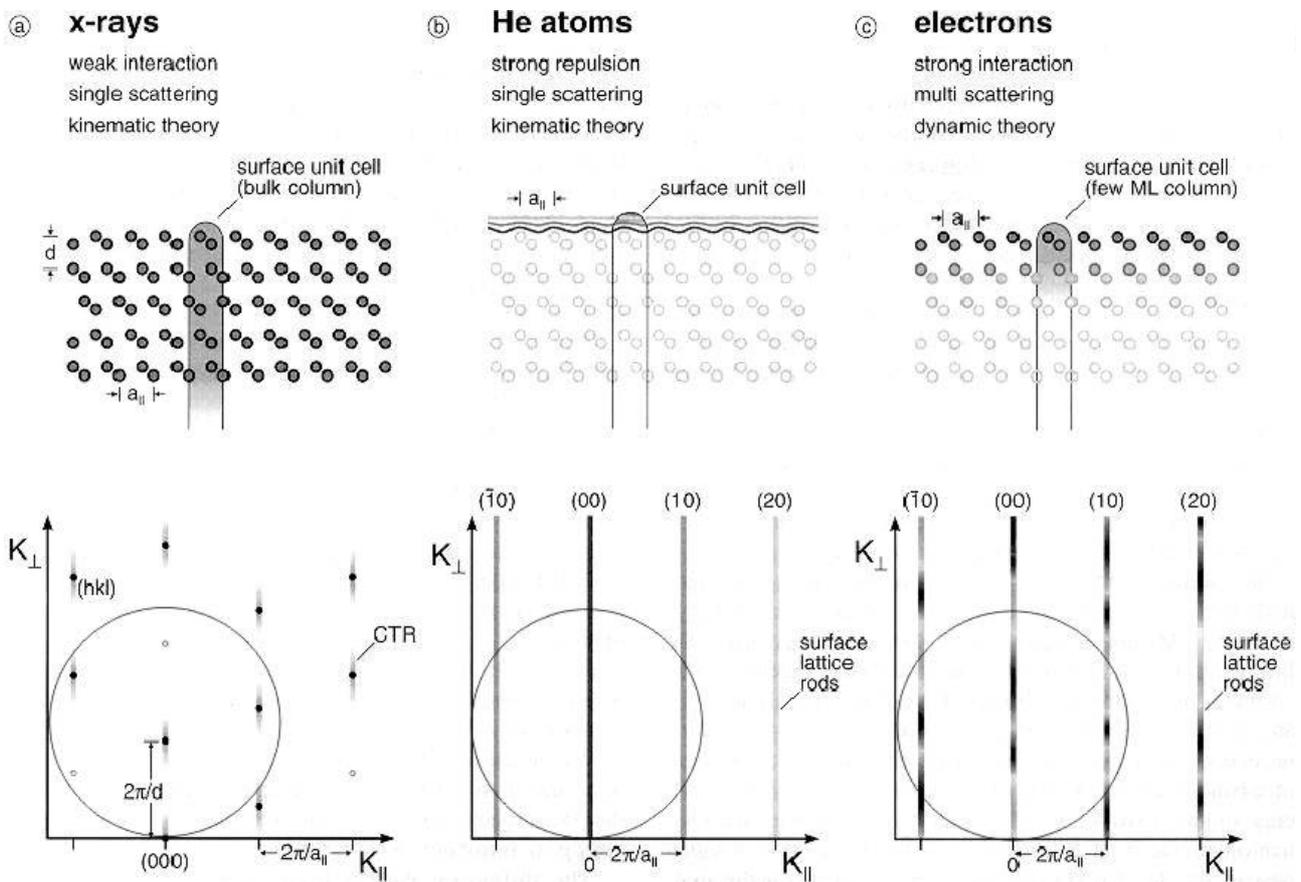


Abb. 3.1.2: Beugung an Oberflächen mit (a) Röntgenstrahlen unter streifendem Einfall, (b) Heliumatomen und (c) niederenergetischen Elektronen (aus [155]).

Die starke Wechselwirkung von neutralen Heliumatomen mit Materie führt zu einer starken Abstoßung der Heliumatome an der ersten Oberflächenschicht und ist daher äußerst oberflächenempfindlich (Abb. 3.1.2b). Da eine der drei Laue-Bedingungen in zwei Dimensionen wegfällt, erhält man anders als bei der Beugung an einer dreidimensionalen Struktur unabhängig von der Wellenlänge bzw. Energie der eingestrahlten Wellen immer eine Intensität des gebeugten Reflexes. In der dreidimensionalen Ewaldkonstruktion lässt sich dies durch Stangen senkrecht zu

den Gitterpunkten der Oberfläche veranschaulichen, die für jeden Radius (d.h. für jede hinreichend große Energie) von der Kugel geschnitten werden und Beugungsreflexe liefern (Abb. 3.1.2b).

Daneben gibt es noch Methoden zur Strukturaufklärung von lokalen Strukturen (z.B. die lokale Geometrie um ein Atom oder ein Adsorbat). Hier sind vor allem Photoelektronenbeugung (PhD), und die Röntgenadsorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (EXAFS) zu nennen (ein Vergleich der verschiedenen Methoden zur Strukturbestimmung kann in [156] gefunden werden).

Die bei der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) verwendeten Elektronen haben eine Energie von 30 bis 400 eV und besitzen nach de Broglie ($\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}}$) eine Wellenlänge von 0.6

bis 2.2 Å und liegen damit in der Größenordnung atomarer Abstände. Die mittlere Eindringtiefe solcher niederenergetischer Elektronen ist in der Größenordnung von 10 Å [157], dies bedingt die Oberflächenempfindlichkeit dieser Methode. Durch die endliche Eindringtiefe erhält man in der Ewald-Konstruktion eine Modulation der Intensität entlang der reziproken Oberflächengitterstangen mit einer erhöhten Intensität nicht nur an den Stellen, an denen bei der Beugung in drei Dimensionen Beugungsreflexe auftauchen (Abb. 3.1.2c), sondern wegen der Mehrfachstreuung auch anderswo. Dies bedeutet, dass die Intensität der Reflexe sich mit Veränderung der Energie verändert, da der Radius der Ewaldkugel proportional zu $1/\lambda$ und damit \sqrt{E} ist. Gleichzeitig wandern die Beugungsreflexe mit steigender Energie (also größerem Radius der Ewaldkugel) auf den (00)-Reflex zu.

Wird ein Einkristall mit einem kleinen Winkel gegenüber einer niedrig indizierten Kristallfläche geschnitten, so erhält man eine gestufte Oberfläche (eine sogenannte Vicinalfläche) mit einer definierten Terrassenbreite, die durch die makroskopische Orientierung bezüglich dieses Winkels vorgegeben wird. Eine solche gestufte Oberfläche lässt sich als eine periodische Überstruktur der niedrig indizierten Terrassenflächen mit einer Orientierung senkrecht zu der vicinalen Oberfläche beschreiben, das heißt gewinkelt in bezug auf die niedrig indizierten Terrassenflächen. Alle Reflexe spalten nun bei bestimmten Wellenlängen in zwei Reflexe auf, deren Abstand der reziproken Terrassenbreite entspricht (Abb. 3.1.3).

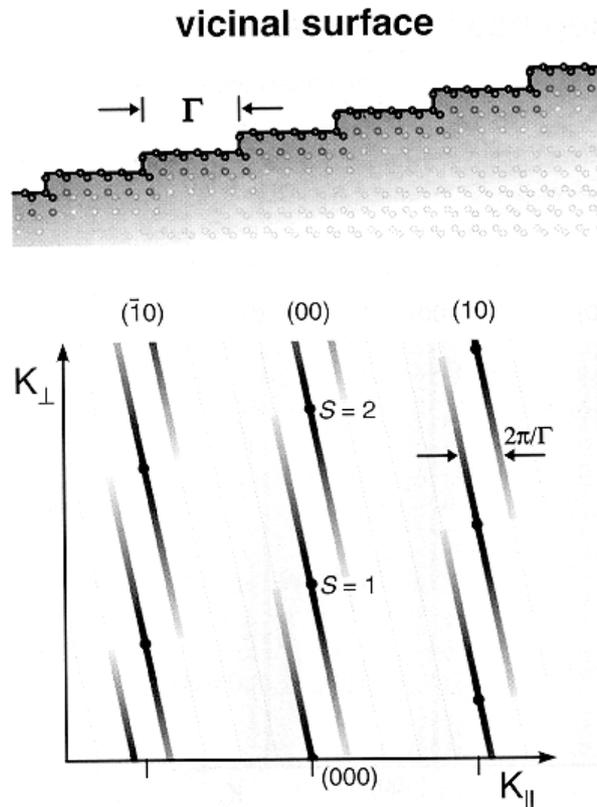


Abb. 3.1.3: Beugungsmuster von einer vicinalen Oberfläche mit einer regelmäßigen Terrassenbreite. Alle LEED-Reflexe sind aufgespalten. Die Reflexe bewegen sich entsprechend dem Winkel der Spaltflächen zur Flächennormalen der Terrassen (aus: [155]).

3.1.2 Kinematische LEED-Theorie

Die Intensität eines LEED-Reflexes hängt von dem Absolutquadrat der Amplitude der gestreuten Welle $\varphi_{ij} = A_{ij} \exp(ikr)$ ab. Die Amplitude lässt sich in eine Strukturamplitude F und einen Gitterfaktor G zerlegen.

$$I_{ij} = |A_{ij}(k, E)|^2 = |F|^2 |G|^2 \quad (12)$$

Der Gitterfaktor $G = \sum_{m,n,p} \exp(i(\vec{k}_1 - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_{mnp})$ hat Maxima für $\vec{k}_1 - \vec{k}_0 = 2\pi$, wobei \vec{r}_{mnp} den Ursprung

der Zelle festlegt. Der Gitterfaktor bestimmt die Richtungen und die Form der Beugungsmaxima. Der Strukturfaktor bestimmt die Intensität der Reflexe und berücksichtigt die geometrische Anordnung der streuenden Atome in der Basis und lautet

$$F = \sum_i f_i \exp(-2\pi i(hu_i + kv_i + lw_i)) \quad (13)$$

mit f_i Streukraft der Atome, h, k, l Miller-Indizes, u_i, v_i, w_i Gittervektoren. Für die Beugung entlang der Flächennormalen in den Kristall gilt als Interferenzbedingung $z_i + z_i \cos\phi = n\lambda$ mit $z_i = lw_i$. Für die Phasendifferenz gilt $\Phi = \frac{2\pi}{l} z_i (1 + \cos\Theta_{hk})$. Damit folgt für den Strukturfaktor

$$F = \sum_i f_i \exp(-2\pi i(hu_i + kv_i + z_i \left(\frac{1 + \cos\phi}{l} \right))) \quad (14)$$

Wie man sieht, sollte die Intensität der Reflexe periodisch von der Wellenlänge, beziehungsweise

über $l = \sqrt{\frac{150.4}{E_p - V_i}}$ (in [Å] mit $V_i =$ inneres Potential, s.u.) von der Energie abhängig sein. Aus der

Abhängigkeit der Intensität der Beugungsreflexe von der Energie sollten sich also -ähnlich wie bei der Röntgenbeugung- Aussagen über die Atompositionen in der Oberflächenregion erhalten lassen.

Thermische Gitterschwingungen werden durch einen Debye-Waller-Faktor $\exp(-2w)$ berücksichtigt.

Die kinematische Theorie berücksichtigt nur Einfachstreuung und vernachlässigt Mehrfachstreuungsprozesse, die Energieabhängigkeit der atomaren Streufaktoren und inelastische Streuprozesse, z.B. Phononenanregungen. Mehrfachstreuungen können durch eine kinematische Beugungstheorie nicht mehr behandelt werden, spielen aber bei LEED wegen des hohen Wirkungsquerschnitts bei Elektron-Atom Stößen eine große Rolle, so dass eine vollständigere Beschreibung des Streuprozesses nur durch eine dynamische Beugungstheorie erfolgen kann.

3.1.3 Dynamische LEED-Theorie

Zur Beschreibung der Mehrfachstreuung betrachten wir im folgenden zunächst die Streuung an einem einzelnen Atom, dann berücksichtigen wir die Fortbewegung einer an diesem Atom gestreuten Welle zu einem anderen Atom, die Streuung an diesem zweiten Atom usw. Das elastische Streupotential der Atome in der Oberflächenregion lässt sich durch Lösung der Schrödingergleichung für die einzelnen Atome unter Annahme eines Muffin-Tin-Potentials und der Annahme eines konstanten Potentials zwischen den Atomen (der sogenannten „Muffin-Tin-Konstante“) bestimmen, eine derartige Oberfläche ist in Abb. 3.1.4 schematisch dargestellt.

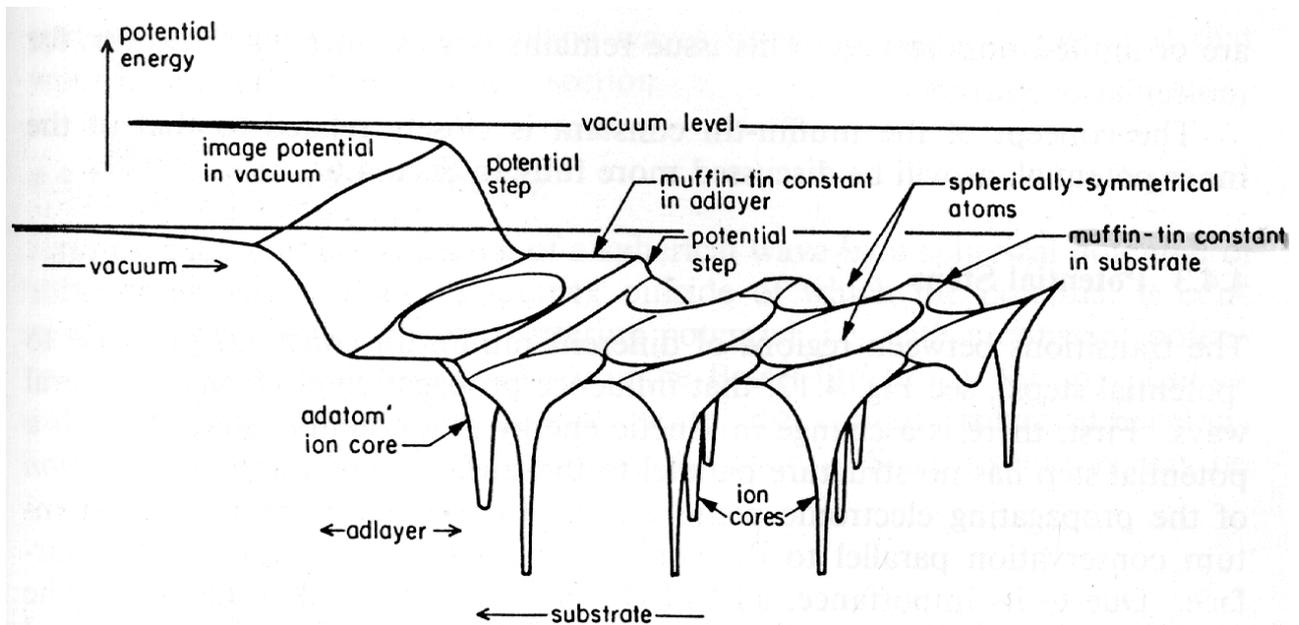


Abb. 3.1.4: Schematische Darstellung einer Oberfläche als periodische Anordnung von Muffin-Tin Potentialen (aus: [158]).

Als Lösung ergeben sich für eine Kugelwelle bei einer Aufspaltung der Wellenfunktion in einen Radial- und einen winkelabhängigen Teil $\psi_i = R_l(r) Y_{lm}(\Theta, \varphi)$ in Anwesenheit des Muffin-Tin Potentials eines streuenden Atoms die Besselfunktionen j_l (l : Drehimpulsquantenzahl) für den Radialteil $R_l(r)$:

$$j_l = \frac{1}{2} \left[\exp(i2\delta_l) h_l^{(1)}(\vec{k}\vec{r}) + h_l^{(2)}(\vec{k}\vec{r}) \right], \quad (15)$$

mit δ_l Phasenverschiebung, $h_l^{(1)} + h_l^{(2)}$ Hankelfunktionen erster und zweiter Art. Für die ausgehende Welle besteht eine Phasenverschiebung δ_l in Bezug zur einfallenden Welle (Abb. 3.1.5).

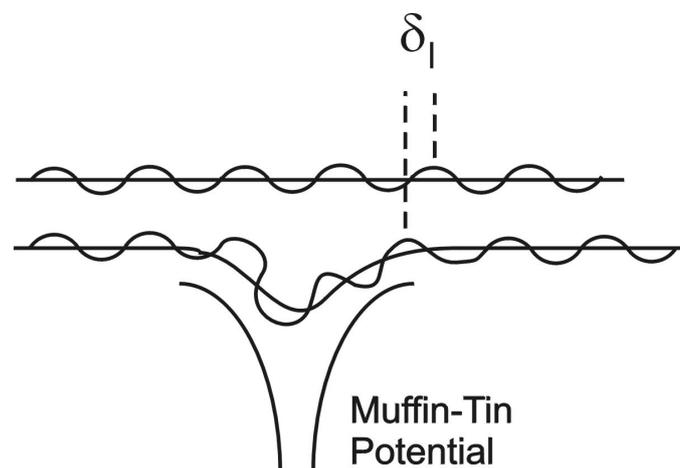


Abb. 3.1.5: Phasenverschiebung einer an einem Muffin-Tin Potential gestreuten Welle im Vergleich zu einer ungestreuten Welle (veranschaulicht an einer sinusförmigen Welle statt einer Kugelwelle).

Die Phasenverschiebungen δ_l geben also die Größe bzw. die Streukraft der einzelnen Atome an. Das Streupotential hat also eine gestreute Welle

$$j_l = \frac{1}{2} [\exp(i2r_l) - 1] h_l^{(1)}(k\vec{r}) \quad (16)$$

erzeugt, die der Differenz der beiden Lösungen für die Schrödingergleichung für eine Welle mit und ohne den Einfluss eines Muffin-Tin-Potentials entspricht. Der Vorfaktor vor $h_l^{(1)}$ entspricht der Amplitude der gestreuten Welle j_l . Die Stärke der Streuung kann auch in Form einer winkelabhängigen t-Matrix ausgedrückt werden:

$$t(\Theta) = \frac{2p\hbar^2}{k} \sum_l (2l+1) P_l(\cos \Theta) \sin d_l \exp d_l \quad (17)$$

mit $P_l(\cos \Theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^*(\vec{k}) Y_{lm}(\vec{r})$ (Legendre-Polynom). Für die Berücksichtigung thermischer

Effekte müssen die Phasenverschiebungen zusätzlich als temperaturabhängig angenommen werden, eine Berücksichtigung von Temperatureffekten im Rahmen eines Debye-Waller-Faktors ist bei Mehrfachstreuung nicht mehr korrekt.

Um nun die Streuung einer bereits gestreuten Welle an einem zweiten Atom zu berücksichtigen, lässt sich die von Atom 1 auslaufende Welle nach zentriert am Atom 2 einlaufenden Wellen entwickeln. Die Fortbewegung einer Kugelwelle mit Drehimpuls $L'=(l'm')$ von einem Atom an Position r_1 zu einem zweiten an r_2 wird durch die Greensche Funktion G^{12} gegeben. Damit lässt sich die Streuung einer von Atom 1 auslaufenden Welle (Streumatrix t_1) an dem kugelsymmetrischen Potential von Atom 2 als $t_1 G^{12} t_2$ ausdrücken. Wandert diese Welle danach zurück zu Atom 1 und wird dort gestreut, so lautet die Streumatrix $t_1 G^{12} t_2 G^{21} t_1$ usw. Diese Streuanteile setzen sich zu der Gesamtstreuamplitude T_1 zusammen:

$$T_1 = t_1 + t_1 G^{12} t_2 + t_1 G^{12} t_2 G^{21} t_1 + \dots \quad (18)$$

Ausgehend von dem zweiten Atom lässt sich für eine zuerst hier einfallende Welle nach den beschriebenen Streuvorgängen analog eine Streuamplitude T_2 formulieren.

$$T_2 = t_2 + t_2 G^{21} t_1 + t_2 G^{21} t_1 G^{12} t_2 + \dots \quad (19)$$

Da die beiden Streupfade an unterschiedlichen Atomen beginnen, muss man im allgemeinen Fall eine Phasenverschiebung $\exp(ikr_{12})$ zwischen den beiden Wellen annehmen. Diese muss also in der Greenschen Funktion G^{21} noch zusätzlich berücksichtigt werden. Die Symmetrie dieser Gleichungen lässt sich ausnutzen [159], wie man aus folgender Umformung sehen kann:

$$T_1 = t_1 + t_1 G^{12} [t_2 + t_2 G^{21} t_1 + t_2 G^{21} t_1 G^{12} t_2 + \dots] = t_1 + t_1 G^{12} T_2 \quad (20)$$

$$T_2 = t_2 + t_2 G^{21} [t_1 + t_1 G^{12} t_2 + t_1 G^{12} t_2 G^{21} t_1 + \dots] = t_2 + t_2 G^{21} T_1 \quad (21)$$

Als Lösung dieses Gleichungssystems ergibt sich für N Atome die Matrixgleichung

$$\begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ \dots \\ T_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & -t^1 G^{12} & \dots & -t^1 G^{1N} \\ -t^2 G^{21} & I & \dots & -t^2 G^{2N} \\ \dots & \dots & I & \dots \\ -t^N G^{N1} & -t^N G^{N2} & \dots & I \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} t^1 \\ t^2 \\ \dots \\ t^3 \end{pmatrix} \quad (22)$$

Wenn der Elektronenstreuprozess an einer Oberfläche durch diese Matrize angemessen beschrieben werden soll, so müssen sehr viele Atome ($N \geq 100$) berücksichtigt werden, die Inversion einer solchen Matrix erfordert einen erheblichen Rechenaufwand. Um diesen zu minimieren nutzt man die Periodizität der geordneten Oberfläche.

3.1.4 Die Tensor LEED Näherung und Modifikationen des SATLEED Programm Codes*

Die LEED-Rechnungen wurden an einem Ultra Sparc 2 Arbeitsplatz mit dem Barbieri/Van Hove Symmetrized Automated Tensor LEED (SATLEED) Programm-Paket, Version 2.4, durchgeführt [160], das die Tensor-LEED Methode benutzt. Die von Rous et al. entwickelte Tensor-LEED Methode nutzt aus, dass sich LEED-Spektren durch kleine Variationen der strukturellen Parameter nur geringfügig ändern [161-163]. Ausgehend von einer volldynamischen Berechnung einer „Referenzstruktur“ können dann durch eine Störungsrechnung erster Ordnung die Beugungsintensitäten für „Modellstrukturen“ mit kleinen Verschiebungen der Koordinaten der Referenzstruktur approximativ berechnet werden. Als Modellstrukturen werden im folgenden die durch das Programm getesteten Strukturen bezeichnet, die durch leichte Verschiebungen der Atomkoordinaten der Referenzstruktur entstehen. Die Tensoren werden nur für die Referenzstruktur berechnet, sie sind also für die Modellstrukturen nur in der Näherung sehr kleiner atomarer Verschiebungen gültig (üblicherweise kleiner als 0.1 \AA). Bei größeren Verschiebungen müssen die Tensoren für die Struktur (als neue Referenzstruktur) neu berechnet werden. Durch eine Folge von Referenz- und mehreren Modellstrukturen lässt sich so ein recht großer Parameterraum effizient abtasten.

Das SATLEED Programm-Paket besteht aus zwei Teilen: Im ersten Teil wird die volldynamische Rechnung für die gewählte Referenzstruktur durchgeführt. Im zweiten Teil erfolgt die Berechnung der Beugungsintensitäten durch Störungsrechnung erster Ordnung für Modellstrukturen mit kleinen Verschiebungen der Atomkoordinaten der Referenzstruktur.

* G. Ketteler, W. Weiss, R. Doell, A. Barbieri, M. A. Van Hove; *Multi-Termination Symmetrized Automated Tensor LEED program package*; erhältlich von M. A. Van Hove (vanhove@lbl.gov),

Zunächst wird dazu die atomare Streumatrix eines verschobenen Atoms mit Hilfe einer Renormalisierung ermittelt.

$$T_j'' = t_j + \delta t_j (\delta r_j) \quad (23)$$

δt_j gibt die Änderung der t-Matrix (vgl. oben) des j-ten Atoms an, die durch eine Verschiebung dieses Atoms um δr_j verursacht wird. Die Streuung durch dieses Atom wird nun dadurch beschrieben, dass das Atom durch die Greensche Funktion $G_{L,L'}(-\delta r_j)$ in die Referenzposition transformiert wird, dort die Streuung t_j bewirkt und dann durch $G_{L,L'}(+\delta r_j)$ wieder zurück bewegt wird:

$$\delta t_{j,L,L'} = t_{j,L,L'} \delta_{L,L'} + \sum G_{L,L''}(-\delta r_j) t_{j,L''} G_{L,L'}(+\delta r_j) \quad (24)$$

Für eine einfallende Elektronenwelle $|\Phi(k_{\parallel})\rangle$ der ungestörten Referenzstruktur \mathfrak{R} mit einem parallelen Wellenvektor k_{\parallel} und der Energie E ergibt sich durch Störungsrechnung erster Ordnung für die Änderung der Streuamplitude in Drehimpulsdarstellung

$$\begin{aligned} \delta A_g &= \sum \langle \Phi(k_{\parallel}) | \delta t_j | \Phi(k_{\parallel}) \rangle \\ &= 1/N_r \sum [F_{j,L,L'}(\mathfrak{R}) S_{j,L,L'}(\delta r_j) - F_{j,00,00}(\mathfrak{R})/4\pi] \end{aligned} \quad (25)$$

mit N_r Atomen in der Einheitszelle. Die Tensoren F und S geben dem Verfahren seinen Namen. Der Tensor S verhält sich wie der Strukturfaktor in der Röntgenstrukturanalyse, und ist nur von der Verschiebung δr_j und der Energie E abhängig. Der Tensor F (entsprechend einem Formfaktor bei der Röntgenbeugung) hängt dagegen nur von der Referenzstruktur \mathfrak{R} ab und ist unabhängig von der leicht veränderten Modellstruktur. Wenn der Tensor F also einmal berechnet wurde, können die IV-Spektren (Intensitäts-Spannungs-Spektren; diese zeigen die Veränderung der Intensität der Beugungsreflexe mit der Elektronenenergie der einfallenden Elektronen) von jeder Modellstruktur durch Berechnung von S bestimmt werden.

Durch Anwendung der Renormalized-Forward-Scattering(RFS)-Methode [158] ist die Wellenfunktion $\Phi(k_{\parallel})$ bestimmbar. Bei der RFS-Methode wird die Bevorzugung der Vorwärtsstreuung ausgenutzt und die Reflexion der Wellen an den Schichten als schwach angesehen. Durch Verwendung der RFS-Methode sind nur Schichtabstände oberhalb von 1.0 bis 1.2 Å zugelassen, für näher zusammen liegende Schichten gibt es Probleme mit der Konvergenz der Mehrfachstreuung innerhalb der Schichten. Sind die atomaren Schichten in der zu untersuchenden Struktur weniger als 1 Å voneinander entfernt wie bei $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$, so müssen mehrere atomare Schichten zu zusammengesetzten Schichten zusammengefasst werden.

Wie eingangs erwähnt ist die Tensor-LEED Näherung nur für kleine Verschiebungen der Atomkoordinaten gültig (kleiner 0.1Å). Da polare Oxidoberflächen häufig stark relaxieren oder rekonstruieren (vgl. Kapitel 2.5) [138,142,143], müssen viele verschiedene Referenzstrukturen als

Ausgangspunkt berücksichtigt werden. Die Berechnung komplexer Strukturen erfordert einen erheblichen Rechenaufwand. Die Rechenzeit hängt in erster Linie von der Berechnung der Streuung an den Atomen in einer Schicht und damit von der Größe der zweidimensionalen Einheitszelle ab. Auch die Anzahl der berücksichtigten Phasenverschiebungen geht mit der sechsten Potenz in die Rechenzeit ein [158].

Für die Überprüfung der Übereinstimmung der IV-Spektren der Referenzstruktur mit den experimentellen IV-Spektren wurde der sogenannte *Reliability*-Faktor (R-Faktor) eingeführt. Verschiedene Definitionen wurden für den R-Faktor vorgeschlagen [158,164]. Das SATLEED-Paket ermöglicht die Verwendung von verschiedenen R-Faktoren und Kombinationen davon. Die Positionen der Maxima in den IV-Spektren werden durch die Streuphasen und damit direkt durch die Geometrie der Oberfläche bestimmt. Der Absolutwert der Intensität wird demgegenüber durch eine Reihe Effekte beeinflusst, die noch nicht vollständig verstanden und teilweise schwer zu kontrollieren sind, z.B. thermische Schwingungen, inelastische Verluste und auch durch die spezifische Datenaufnahme. Daher ist es zweckmäßig, einen R-Faktor zu verwenden, der sensibel auf die Positionen der Intensitätsmaxima und -minima (d.h. auf die erste und zweite Ableitung der Intensität nach der Energie) reagiert. Ein solcher R-Faktor ist der Pendry-R-Faktor [158,164], der folgendermaßen definiert ist:

$$R_p = \frac{\int (Y_{g,th} - Y_{g,exp})^2 dE}{\int (Y_{g,th}^2 - Y_{g,exp}^2) dE} \quad (26)$$

mit $Y_g = \frac{L}{1 + V_{0i}^2 L^2}$ und $L(E) = I'/I$ mit $I =$ Intensität und $V_{0i} =$ inneres Potential. Ein

Konfidenzintervall für diesen R-Faktor ist durch

$$\Delta R \cong \sqrt{\frac{8V_{0i}}{\Delta E_{tot}}} R_p \quad (27)$$

gegeben [164]. Eine Struktur, deren R-Faktor um mehr als diesen Wert von dem kleinsten R-Faktor abweicht, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Es gibt leider keinen absoluten Wert, der die Zuverlässigkeit einer Struktur angibt, so dass man nie sicher sein kann, ob man wirklich das globale und kein lokales Minimum gefunden hat. Eine visuelle Übereinstimmung der IV-Spektren ist oft der beste Indikator für die Zuverlässigkeit einer Struktur.

Im SATLEED Programm wird der R-Faktor in einem automatisierten Suchalgorithmus minimiert (Abb. 3.1.6). Um das Mischen mehrerer unterschiedlicher Terminierungen zu ermöglichen, wurde der Programmcode modifiziert. Die entsprechenden Veränderungen sind in dem Flussdiagramm in Abb. 3.1.6 hervorgehoben. Es ist möglich, beliebig viele Strukturen zu mischen, allerdings erhöht sich der Rechenaufwand drastisch. Darüber hinaus ist es auch möglich, Datensätze zu mischen, die

unter verschiedenen Einfallswinkeln der Elektronen aufgenommen wurden. Die Änderungen des Programmcodes wurden nur im zweiten Teil des Programms vorgenommen. Der erste Teil läuft unverändert und muss separat für die zu mischenden Strukturen durchgeführt werden, d. h. die Tensoren für die Referenzstruktur werden wie gehabt berechnet und gespeichert.

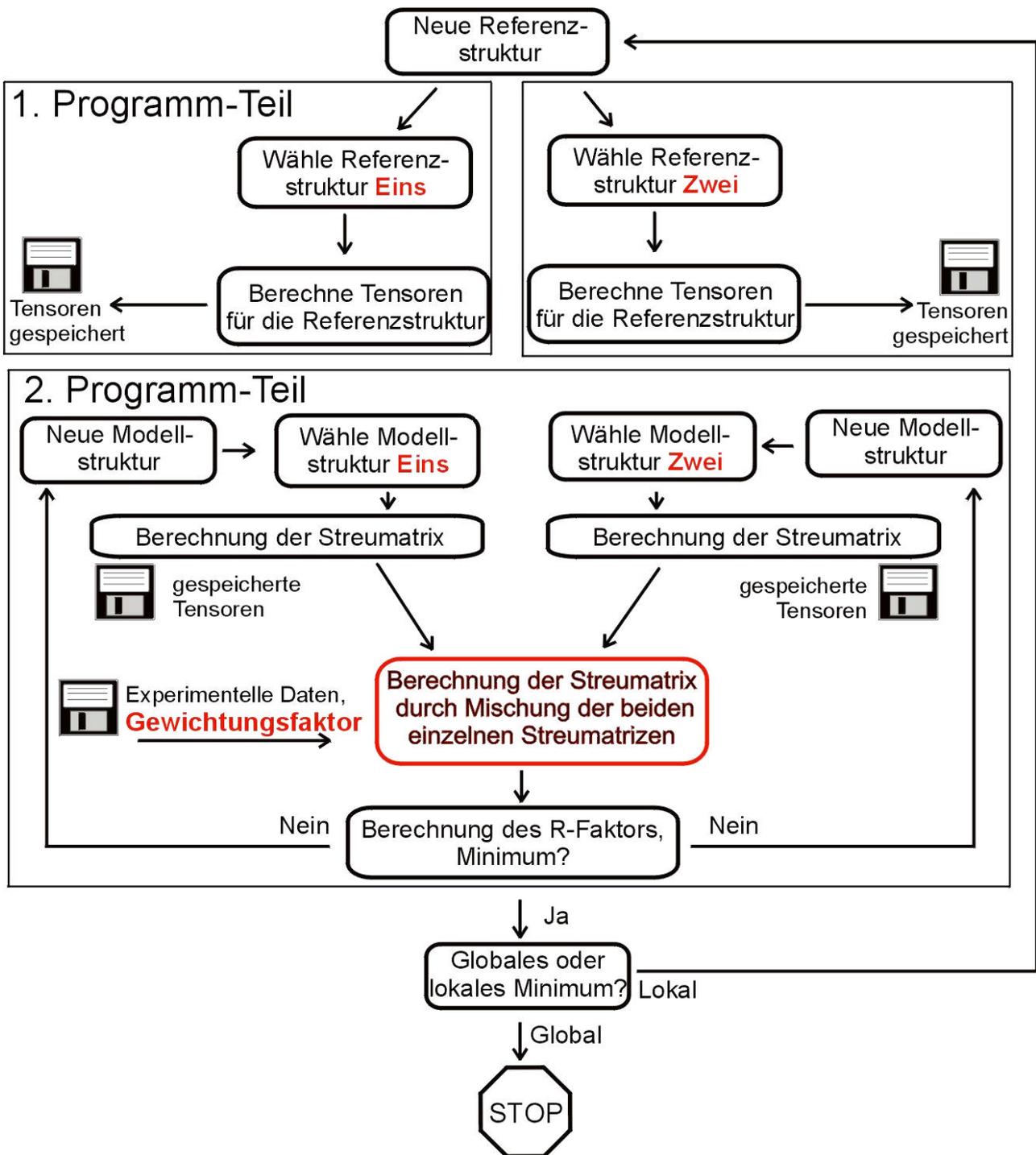


Abb. 3.1.6: Flussdiagramm für die R-Faktor Minimierung durch das modifizierte Tensor LEED Programm (Abb. modifiziert nach Rous et al. [165]).

Für die zu mischenden Strukturen müssen also separate Eingabedateien für den zweiten Programmteil bereitgestellt werden. Die Daten werden für alle Terminierungen nacheinander eingelesen. Im Optimierungsteil werden nun alle freigegebenen, strukturellen Parameter aus allen Datensätzen variiert, die Streumatrizen werden für alle Datensätze einzeln berechnet und zuletzt mit dem Gewichtungsfaktor multipliziert. Für die so verschobenen Atome wird dann der R-Faktor berechnet. Dann werden wieder die Parameter variiert, die Streumatrizen berechnet, und dies wiederholt sich so lange, bis der R-Faktor ein Minimum erreicht.

Die vorliegende Version benutzt bei der Optimierung die Symmetrie der Oberfläche (im Gegensatz zu früheren Versionen, die bereits ein Mischen verschiedener Datensätze ermöglichten (z.B. Version 2.3 des SATLEED Programmpackets). Dies verringert die Rechenzeit erheblich. Die größere Anzahl zu optimierender Parameter kann in Optimierungszyklen zu Verbesserungen führen, die nicht auf strukturellen Verbesserungen beruhen. Um dies zu überprüfen kann man das Hamilton-Test-Verhältnis anwenden [166,167]. Dieses ist definiert durch

$$H = \frac{R_c^2 - R_u^2}{R_u^2} \frac{(n - p)}{(p - q)}$$

wobei R_c = R-Faktor mit weniger freien Parametern q , R_u = R-Faktor mit mehr freien Parametern p , n = Anzahl der experimentellen Daten. Wenn H größer oder gleich 3, so kann man von einer signifikanten Verbesserung ausgehen [168]. Eine Schwierigkeit besteht in der Bestimmung von n , der Anzahl der experimentellen Datenpunkte. Hierfür kann man im Falle von LEED die Anzahl der Peaks annehmen, die in dem Energiebereich gefittet werden. Wenn man eine Breite der Intensitätsmaxima von 20 eV annimmt, so erhält man damit bei einem Datensatz mit 1000 eV einen Wert von $n=50$.

3.2 Rastertunnelmikroskopie (STM)

3.2.1 Einleitung

In der Nacht des 16. März 1981 haben Binnig und Mitarbeiter die erste exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms I_t mit dem Tunnelabstand mit ihrem neu entwickelten Rastertunnelmikroskop gemessen [169]. Der Durchbruch für diese Methode kam, als die ersten atomar aufgelösten Bilder der Si(111)-(7x7) Oberfläche im Herbst 1982 gemessen werden konnten [170].

Bis heute hat sich das Rastertunnelmikroskop und davon abgeleitete Rastersondentechniken zu einem der wichtigsten Hilfsmittel zur Charakterisierung von Materialien auf der Nano- bis Mikrometerskala entwickelt. Die besondere Stärke der Methode liegt darin, lokale Informationen über die elektronische und geometrische Struktur einer Oberfläche im atomaren Maßstab zu liefern.

Heutzutage werden Rastersondentechniken in vielen Bereichen der Oberflächenphysik, Materialwissenschaften, Metrologie oder Biologie verwendet. Ein großer Vorteil der Rastersondentechniken besteht darin, dass sie in fast jeder chemischen Umgebung angewendet werden können, von tiefen Temperaturen (bis 4K) [171,172] bis zu 1500 K [173], bei hohen Drücken [174] und in wässriger Lösung [175,176].

Bei der Rastertunnelmikroskopie wird eine Tunnelspannung zwischen einer scharfen Metallspitze und einer leitenden Oberfläche angelegt. Die Metallspitze wird dann im Abstand von wenigen Angström mit Hilfe von Piezoröhrchen über die Oberfläche gerastert (Abb. 3.2.1). Dabei fließt aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffekts ein Strom von wenigen Nanoampere, sobald die Spitze einen Abstand von wenigen Angström zur Oberfläche besitzt. Da die Wellenfunktionen der Festkörperelektronen vor der Oberfläche exponentiell abklingen, hängt auch der Tunnelstrom exponentiell und damit extrem empfindlich vom Abstand zwischen der Spitze und der Probe ab.

Rastertunnelmikroskopie kann in verschiedenen Modi betrieben werden. Im konstanten Strom-Modus wird während des Rasterns der Tunnelstrom über einen Rückkopplungskreislauf mit einem voreingestellten Wert verglichen und der Abstand entsprechend eingestellt. Es kann auch bei konstanter Höhe gerastert und direkt der gemessene Tunnelstrom gemessen werden. Der Vorteil dieses Modus besteht in der Möglichkeit schneller zu rastern, allerdings darf die Probe nicht allzu rauh sein, da es sonst zu einem Zusammenstoß der Spitze mit der Probe kommen kann.

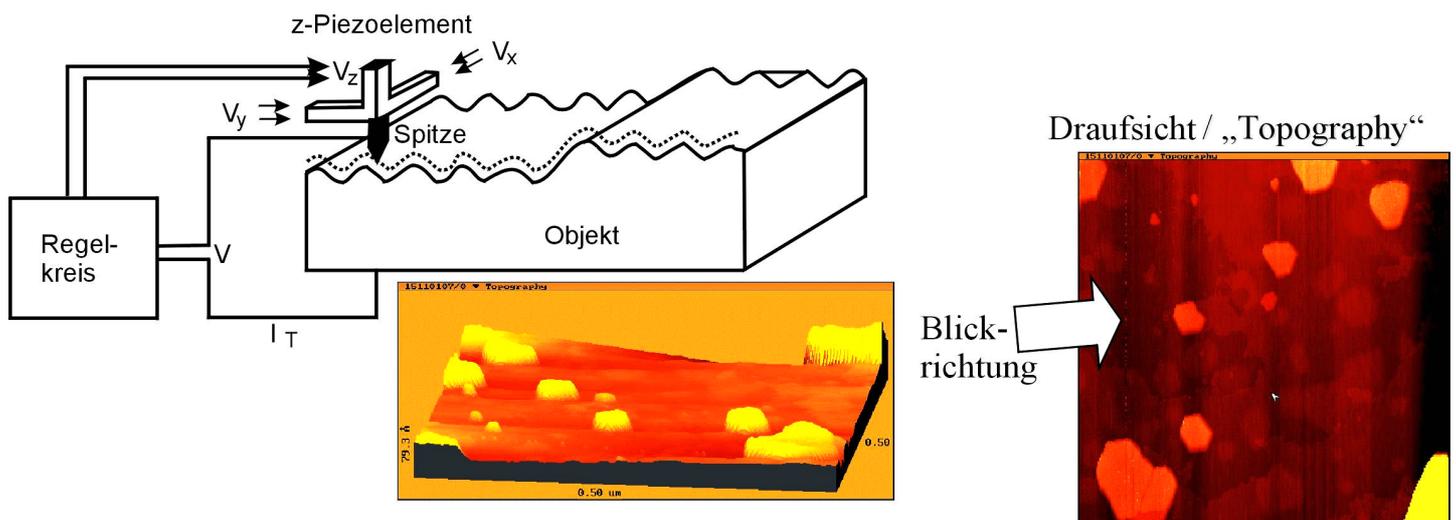


Abb. 3.2.1: Prinzip des Rastertunnelmikroskops: Eine Metallspitze wird mit Hilfe von Piezokeramiken rasterförmig über ein Objekt bewegt. Aus der Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Ort auf dem Objekt lassen sich topografische Bilder erhalten, denen die Elektronendichte am Fermi-niveau überlagert ist.

3.2.2 Theorie und Interpretation von STM-Bildern

Nach der klassischen Mechanik wird ein Elektron in einem eindimensionalen Potential $U(z)$ beschrieben durch

$$\frac{p_z^2}{2m} + U(z) = E \quad (28)$$

Wenn die Energie E größer ist als das Potential $U(z)$, so bewegt es sich mit dem Impuls p_z . Wenn die Potentialbarriere $U(z) > E$ ist, so kann das Elektron nicht in diesen Bereich eindringen. Nach der Quantenmechanik wird der Zustand des gleichen Elektrons durch eine Wellenfunktion beschrieben, die der Schrödingergleichung gehorcht,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi(z) + U(z)\Psi(z) = E\Psi(z) \quad (29)$$

Die Lösung der Schrödingergleichung für ein kastenförmiges Potential liefert

$$\Psi(z) = \Psi(0)e^{\pm ikz} \quad \text{mit } k = -\frac{\sqrt{2m(E-U)}}{\hbar} \quad (30)$$

in der klassisch erlaubten Region (k : Wellenvektor) und mit

$$\Psi(z) = \Psi(0)e^{-\kappa z} \quad \text{mit } \kappa = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar} \quad (31)$$

einen endlichen Zustand in der (klassisch verbotenen) Potentialregion, der in $+z$ Richtung exponentiell abklingt (κ ist die Zerfallskonstante). Bei einem kleinen Teilchen und einer kleinen Potentialbarriere kann ein Elektron mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Potentialbarriere überwinden. Dieser „Tunneleffekt“ wird beim Rastertunnelmikroskop ausgenutzt.

Das grundlegende Prinzip der Rastertunnelmikroskopie ist in Abb. 3.2.2 anhand eines Energiediagramms gezeigt. Der Tunnelprozess ist ein Ladungstransfer-Prozess (*charge transfer process*) zwischen elektronischen Zuständen der Probe und der Tunnelspitze. Der Tunnelstrom hängt von der Überlappung der lokalen Zustandsdichten der Probe und der Tunnelspitze in der Nähe des Fermi-niveaus ab. Das Fermi-Niveau E_F der Zustandsdichte der Tunnelspitze verschiebt sich durch die angelegte Tunnelspannung um $\Delta E = eV_B$ in Bezug auf das Fermi-Niveau der Probe. Zustände innerhalb des Energiefensters ΔE tragen bei $T = 0$ K zum Tunnelstrom bei. Bei negativer Tunnelspannung tunneln Elektronen von besetzten Zuständen der Probe in unbesetzte Zustände der Tunnelspitze (wie in Abb. 3.2.2 gezeigt). Bei positiver Tunnelspannung tunneln Elektronen aus besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte der Probe, so dass bei positiver Tunnelspannung unbesetzte Zustände und bei negativer Tunnelspannung besetzte Zustände der Probe abgebildet werden. Mehrere Orbitale tragen zum Tunnelstrom bei, dabei kommt der größte Beitrag vom höchsten Energieniveau innerhalb ΔE . Die Überlappung der Zustandsdichten von der Probe und der

Tunnelspitze ist am größten für eine kleine Höhe und Breite der Potentialbarriere. Die Breite dieser Barriere wird durch den Abstand der Spitze von der Probe bestimmt. Die durchschnittliche Höhe der Barriere hängt von den lokalen Austrittsarbeiten der Probe Φ_0 und Spitze Φ_s und der angelegten Tunnelspannung V_B ab. Da der Tunnelstrom also mit der Zustandsdichte am Fermi-niveau korreliert ist, lässt sich durch kontinuierliche Variation der Tunnelspannung in einem Energieintervall um das Fermi-niveau der Tunnelstrom messen und damit Informationen über die räumlich aufgelöste elektronische Zustandsdichte der Probe erhalten (*scanning tunneling spectroscopy*, STS) [177].

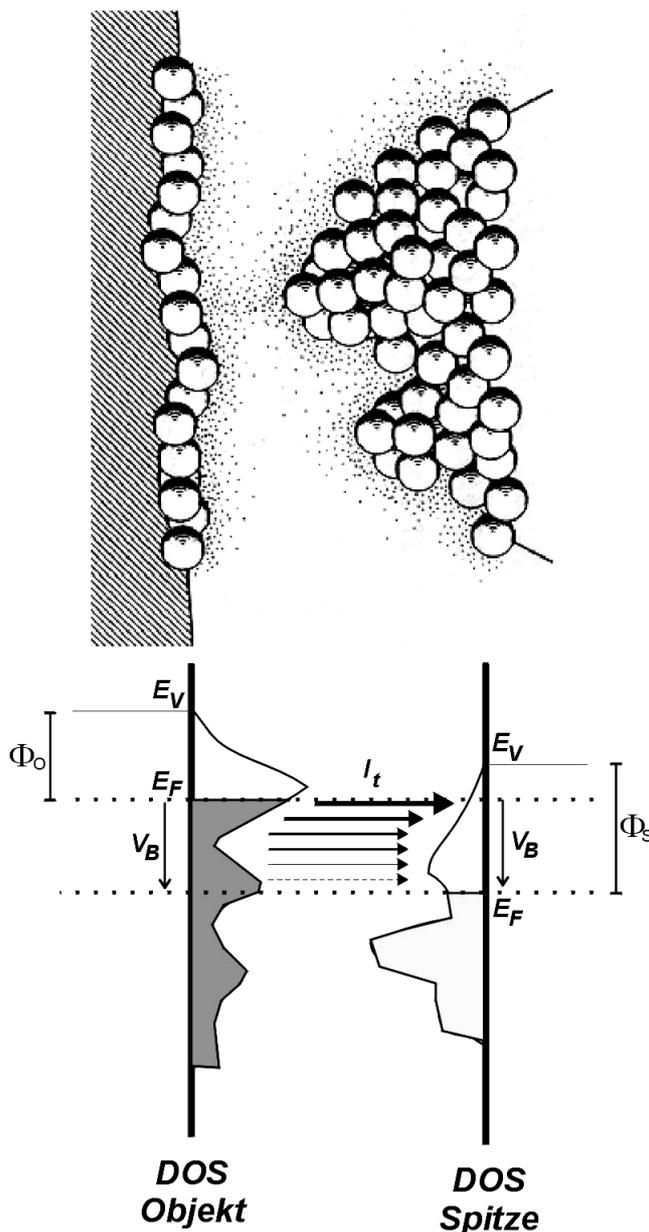


Abb. 3.2.2: Grundlegendes Prinzip des Rastertunnelmikroskops: Wird eine atomar feine Metallspitze an ein leitendes Objekt bis auf wenige Zehntel Nanometer angenähert und eine Tunnelspannung V_B angelegt, so fließt ein Tunnelstrom I_t aus besetzten Zuständen der Zustandsdichte (DOS) des Objekts in unbesetzte Zustände der Spitze ($V_B < 0$) oder umgekehrt ($V_B > 0$). Die Stärke der Pfeile symbolisiert den spezifischen Beitrag zum Tunnelstrom.

Wie aus diesen Betrachtungen deutlich wird, besteht zwischen dem Tunnelstrom und der lokalen Zustandsdichte keine einfache Beziehung. Tersoff und Hamann haben für kleine Tunnelspannungen

($eV_B \ll \Phi$) und unter Annahme einer kugelförmigen s-Wellenfunktion für die Tunnelspitze die folgende Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Tunnelspannung V_B , der Austrittsarbeit Φ und dem Abstand d näherungsweise abgeleitet [178,179]:

$$I_t \propto V_B \exp(-1.025\sqrt{\Phi d}) \quad (32)$$

Allerdings ist die Beschreibung der Tunnelspitze durch eine s-Wellenfunktion generell nicht angemessen wie Onishi und Tsukada anhand von Clusterrechnungen an W_4 - und W_5 -Clustern zeigen konnten [180]. Bei derartigen Clustern dominiert am Spitzenatom ein d_z^2 -artiger Zustand den Tunnelstrom nahe E_F . Eine exakte, theoretische Behandlung des dreidimensionalen Tunnelprozesses erfordert eine genaue Beschreibung des Elektronenpotentials in der Vakuumregion zwischen Spitze und Probe, die exakten elektronischen Zustände der Probe und der Spitze, sowie eine Bestimmung der Wellenfunktionen der Tunnelelektronen in der Tunnelregion. Wegen der geringen Symmetrie und relativ undefinierten Geometrie der Tunnelspitze ist eine Bestimmung der elektronischen Zustände der Spitze extrem schwierig. Die meist starke Kopplung der Spitze mit der Probe erfordert es zudem, dass Tunnelspitze, Tunnelregion und Probe nicht mehr als schwach wechselwirkende Einzelsysteme behandelt werden können. Die Spitze-Probe Wechselwirkung wurde von Doyen et al. und Sautet et al. in Elektronenstreu-Quantenrechnungen berücksichtigt [181-184], wodurch halb-quantitative Aussagen über den Kontrast inklusive möglicher Kontrastinversionen (d.h. topografisch höher liegende Regionen erscheinen tiefer und umgekehrt) möglich wurden. Diese Rechnungen sind jedoch sehr zeitaufwendig und daher sind noch relativ wenig STM-Bilder simuliert worden. Ein Überblick über den Fortschritt in der theoretischen Beschreibung der Rastertunnelmikroskopie kann in einigen Übersichtsartikeln gefunden werden [184-186].

Die Interpretation von STM-Bildern ist, wie aus dem vorigen Abschnitt hervorgeht, nicht einfach. Die Morphologie einer Oberfläche ist immer gefaltet mit der elektronischen und geometrischen Struktur der Spitze. Wenn die Tunnelspitze nicht von einem einzelnen Atom terminiert wird (Mehrfachspitzen-Effekte), können z.B. Stufen oder Inseln abgebildet werden, die gar nicht vorhanden sind. Aufgrund von Unterschieden in der Austrittsarbeit von Adsorbaten, Kontaminationen und der Oberfläche können höherliegende Regionen als Vertiefungen abgebildet werden (oder umgekehrt). Auch bei atomar aufgelösten Bildern können interstitielle Regionen zwischen Atomen als Maxima abgebildet werden, wie Doyen et al. für starke Spitze-Probe Wechselwirkungen zeigen konnten (Bildinversion) [182].

3.2.3 STM an Oxidoberflächen

Eine lokale Methode wie STM ist besonders geeignet, um den Einfluss nicht-periodischer Strukturen wie Defekten als potentiell aktive Zentren in chemischen Reaktionen auf Oberflächen zu bestimmen. Die Anwendung der Rastertunnelmikroskopie auf Oxide erfordert als Grundvoraussetzung eine ausreichende Leitfähigkeit der zu untersuchenden Probe. Die entsprechende Leitfähigkeit ist vorhanden bei halbleitenden Oxiden, dünnen Filmen auf leitenden Substraten oder in reduzierten (defektreichen) Oxid-Einkristallen. Bei Materialien geringer Leitfähigkeit baut sich eine Raumladungszone unter der Tunnelspitze auf. Die minimal erforderliche Leitfähigkeit einer Probe lässt sich definieren als die größtmögliche Raumladungszone, durch die Elektronen noch tunneln können.

Der gemischt ionische und kovalente Anteil an der Bindung in Oxiden impliziert zum einen, dass stark unterschiedliche Orbitale am Fermi-Niveau koexistieren können, die aber auch zu gemischten Orbitalen hybridisiert sein können. Die einfache Betrachtung, dass die Valenzbandzustände auf gefüllte O2p-Zustände zurückzuführen sind, während das Leitungsband leere metallische Zustände zeigt, und somit Sauerstoffatome bei negativen Tunnelspannungen und Metallatome bei positiven Tunnelspannungen abgebildet werden, trifft nicht zu [187]. Aus diesem Grund besteht eine der besonderen Schwierigkeiten bei der Interpretation atomar aufgelöster STM Bilder von Oxidoberflächen darin, die abgebildete LDOS auf einen Anionen- und Kationenbeitrag und die geometrische Anordnung der unterschiedlichen Atome zurück zu führen. Im Fall eines Isolatorfilms mit einer Bandlücke von einigen eV wird das Tunnelbild nur bei großen Tunnelspannungen von der Oberfläche des Filmes bestimmt. So ließ sich zeigen, dass oberhalb von etwa 4 V die Elementarzelle des Al₂O₃-Filmes auf NiAl(110) klar sichtbar wird [188]. Bei kleineren Tunnelspannungen dominiert bei dünnen Filmen die Grenzfläche zwischen Metall und Isolator den Tunnelstrom und man erhält ein durch die nun dreidimensional strukturierte Tunnelbarriere moduliertes Tunnelbild.

Als ein anschauliches Beispiel für die Interpretation von STM-Bildern von Oxiden sei hier im folgenden kurz der Bildkontrast von epitaktischen FeO(111)- und α -Fe₂O₃(0001)-Filmen auf Pt(111) diskutiert. Elektronenstreu-Quantentheorie-Berechnungen des STM-Bildkontrastes von einer Monolage FeO(111) auf Pt(111) zeigen, dass der Bildkontrast für Pt-Spitzen nicht mit der Topographie des FeO(111)-Filmes übereinstimmt [187]. Vielmehr erscheinen die „*on-top*“ Positionen tieferliegend als Brücken- oder Muldenplätze, der elektronische Beitrag zum Tunnelbild dominiert demnach über den geometrischen Beitrag. Die Beiträge der unterschiedlichen elektronischen Zustände führen aufgrund der speziellen geometrischen Anordnung von Fe- und O-Orbitalen zu einer destruktiven Interferenz beider Beiträge. Die Korngation kommt daher fasst

ausschließlich durch O-Zustände zustande. Der Zustand, der am meisten zum Tunnelbild beiträgt, ist nicht direkt am Fermi-Niveau, sondern 0.1 eV darunter. O-terminierte Tunnelspitzen verschieben die Maxima des Bildkontrastes von O- auf Fe-Positionen.

Der Bildkontrast von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ ist ebenfalls nicht identisch mit der Oberflächentopografie: *Ab initio* DFT-Rechnungen zeigen eine hohe Fe3d-Zustandsdichte an den Positionen der Eisenkationen [189]. Für eine sauerstoffterminierte Oberfläche durchdringt diese Zustandsdichte die darüber liegende Sauerstoffschicht und erzeugt die mit STM beobachtete hexagonale 5×5 Å Einheitszelle [190]. Ausführliche STM-Untersuchungen an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Einkristallen in Verbindung mit Berechnungen des STM-Bildkontrastes kommen ebenfalls zu dem Ergebnis, dass unabhängig von den Tunnelbedingungen ausschließlich Eisenatome zum Tunnelstrom beitragen [191].

Diese Beispiele zeigen, dass eine Interpretation von STM-Bildern von Oxidoberflächen sich als äusserst schwierig erweisen kann und ohne zusätzliche strukturelle Informationen oder theoretische Rechnungen nicht ohne weiteres möglich ist. Nichtsdestotrotz konnten eine Reihe grundlegend neuer Phänomene durch das Rastertunnelmikroskop entdeckt werden, so die Identifikation lokaler magnetischer Dipole in $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ [154] oder die durch den Gasphasendruck bedingte unterschiedliche Terminierung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ [189,190]. Viele STM-Studien an Oxiden waren Grundlage zum Studium chemischer Wechselwirkungen mit Oxidoberflächen (z.B. als Modellkatalysatoren) [192,193].

3.2.4 Ausblick: Potential von Rastersondentechniken

Neben dem Rastertunnelmikroskop sind eine Reihe weiterer Rastersondentechniken entwickelt worden, die verschiedene Spitze-Probe-Wechselwirkungen ausnutzen wie interatomare Wechselwirkungen, Reibungs-, Adhensions-, magnetische und elektrostatische Kräfte, allen voran das Rasterkraftmikroskop (*atomic force microscopy*, AFM) [194]. Hierbei wird nicht das Tunneln von Elektronen, sondern anziehende und abstoßende Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche als bildgebende Größe benutzt. Dadurch ist diese Methode vielseitiger anwendbar, da sie auch auf nicht-leitende Systeme wie Oxide oder biologische Systeme angewendet werden kann. Mittlerweile wird auch mit Rasterkraftmikroskopen atomare oder sogar subatomare [195] Auflösung erreicht. Mit dem Magnetkraftmikroskop (*magnetic force microscopy*, MFM) [196] lässt sich die magnetostatische Wechselwirkung einer ferromagnetischen AFM-Spitze mit der Probe untersuchen. Die laterale Auflösung liegt üblicherweise im Bereich von 50 nm. Wesentlich besser ist die Auflösung magnetischer Nanostrukturen mit dem Spin-polarisierten STM (*spin-polarized STM*, SP-STM) [197-199]. Im Prinzip wird die Tunnelspitze eines konventionellen STMs mit einem

magnetischen Material beschichtet. Der magnetische Kontrast beruht hier auf der Abhängigkeit des spin-polarisierten Anteils der Tunnelelektronen von der relativen Orientierung der Magnetisierungsvektoren zwischen einer mit einem magnetischen Material (Fe, Cr, Gd) beschichteten Tunnelspitze und der Probe.

Neben der Abbildung von Oberflächen oder Adsorbaten zur Strukturaufklärung eignen sich die Rastersondentechniken auch zur Auslösung von lokal begrenzten, chemischen Reaktionen wie z.B. die Induktion von Molekülrotationen [200], die Dissoziation von Molekülen [201,202] oder die Schwingungsanregung von Adsorbaten [203-205]. Es konnte sogar eine lokale Oberflächenreaktion durch eine Tunnelspitze katalysiert werden [206].

Rastersondentechniken haben sich auch zu einem Hilfsmittel zur Manipulation und Herstellung von Nanostrukturen entwickelt. Potentielle Anwendungen bestehen in der Nanolithographie [207,208], Metallabscheidung [209] oder im „*Micromachining*“ [210]. So lassen sich einzelne Atome oder Moleküle aufgrund von attraktiven Wechselwirkungen an der Tunnelspitze physisorbieren und auf der Oberfläche zu beliebigen Strukturen (z.B. dem „Kanji“-Symbol, vgl. Abb. 2.4.6a) zusammensetzen [211,212]. Mit dieser Technik konnte kürzlich eine vollständige chemische Reaktion inklusive aller Teilschritte mit einer Tunnelspitze ausgeführt werden: Die Ullmann-Reaktion von zwei Iodbenzol-Molekülen zu einem Biphenyl-Molekül [213]. Auch regelmäßig angeordnete Muster von Nanostrukturen im Submikrometerbereich sind durch Varianten der Nanolithographie zugänglich [214,215]. Unter Ausnutzung des Wasser-Meniskus an einer mit verschiedenen organischen S-Verbindungen (entsprechend „verschiedenfarbiger Tinte“) vorbedeckten AFM-Spitze konnte ein sogenannter „Nanodrucker“ auf Au-Oberflächen verwirklicht werden [216,217]. In einer modifizierten Form konnten magnetische Fe₃O₄-Nanopartikel abgeschieden werden [218]. Eine Reihe von Übersichtsartikeln fassen den Fortschritt der Rastertunnelmikroskopie an Metallen [219] und Halbleitern [220] zusammen (siehe auch Chem. Rev. **97** (1997) Ausgabe Nr. 4). Eine Übersicht über die Anwendung der Rastertunnelmikroskopie auf Oxidoberflächen und Oxidkatalysatoren kann in den Literaturstellen [192,193,221] gefunden werden. Die Manipulation mit dem STM wird in [222,223] diskutiert.

3.3 Experimenteller Aufbau

3.3.1 Das UHV-System

Die Messungen wurden in einer Kammer eines UHV-Systems durchgeführt, das für die Präparation und Charakterisierung von Modellkatalysatoren entwickelt wurde. Einzelheiten werden in [224] beschrieben. Die Kammer, an der die hier beschriebenen Experimente durchgeführt wurden, ist mit

einem kommerziell erhältlichen STM-Kopf (Burleigh Instruments), einer 4-Gitter LEED-Optik mit einem integriertem Retarding-Field-Analyser(RFA)-Auger-Spektrometer (Omicron), einer Ar^+ -Sputterkanone und Gasdosierventilen für verschiedene Gase ausgerüstet.

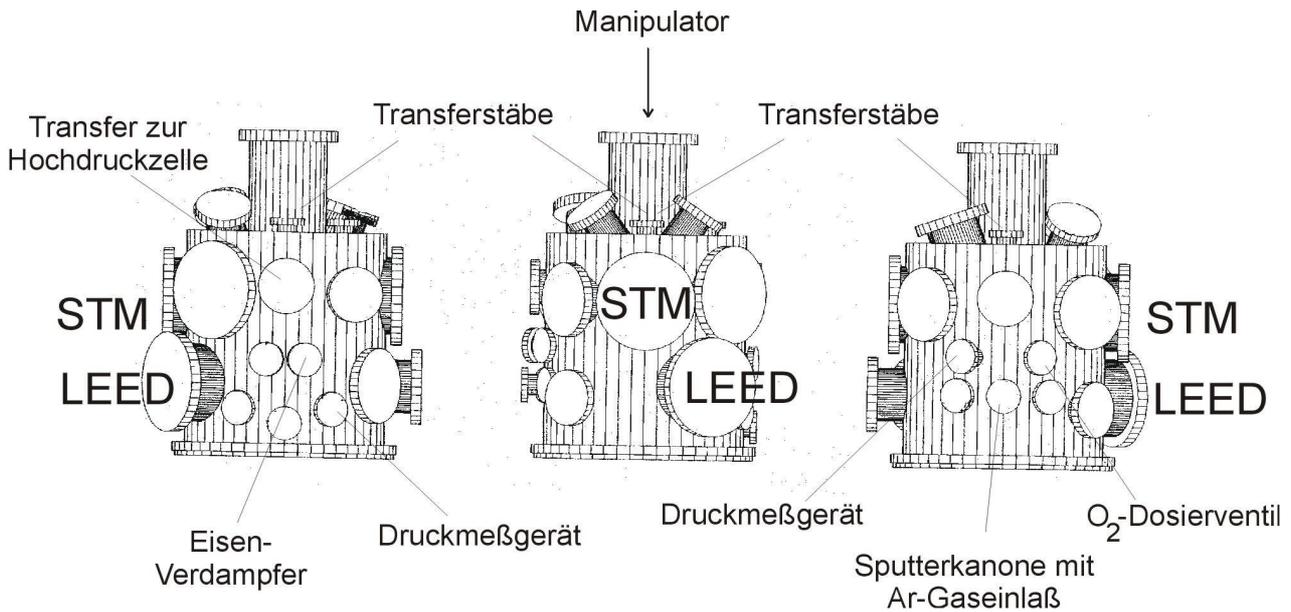


Abb. 3.3.1: Drei Seitenansichten der Ultra-Hochvakuum Apparatur, in der die experimentellen Messungen durchgeführt wurden.

Der Basisdruck in der Kammer beträgt 5×10^{-11} mbar. An der Kammer ist eine Hochdruckzelle angebracht, die Präparationen bei Drücken bis zu 1 bar erlaubt. Heizen der Probe erfolgt über eine Strahlungsheizung. Temperaturen bis zu 1100 K können bei Drücken größer als 10^{-3} mbar erreicht werden, bei niedrigeren Drücken kann auch höher geheizt werden. Die Hochdruckzelle ist über ein 64mm Doppelkreuz mit der Hauptkammer verbunden und lässt sich durch ein 64mm Ventil komplett trennen. Sie wird über eine Nebenverbindung zur Turbomolekularpumpe gepumpt. Der Transfer in die Hochdruckzelle erfolgt über Transferstäbe („Wobble-Sticks“) und einen Magnetschieber. Dazu wird der Probenträger vor das Ventil zu der Hochdruckzelle positioniert. Das Ventil wird geöffnet und der Magnetschieber vor den Einkristall geschoben, bis er in zwei Löcher einrastet (vgl. Abb. 3.3.2). Mit einem Transferstab wird der Probenträger in den Magnetschieber geschoben, wo er durch einen Magneten festgehalten wird. Den Magnetschieber zieht man in die Hochdruckzelle, und mit einem Transferstab schiebt man den Probenträger in den Probenhalter.

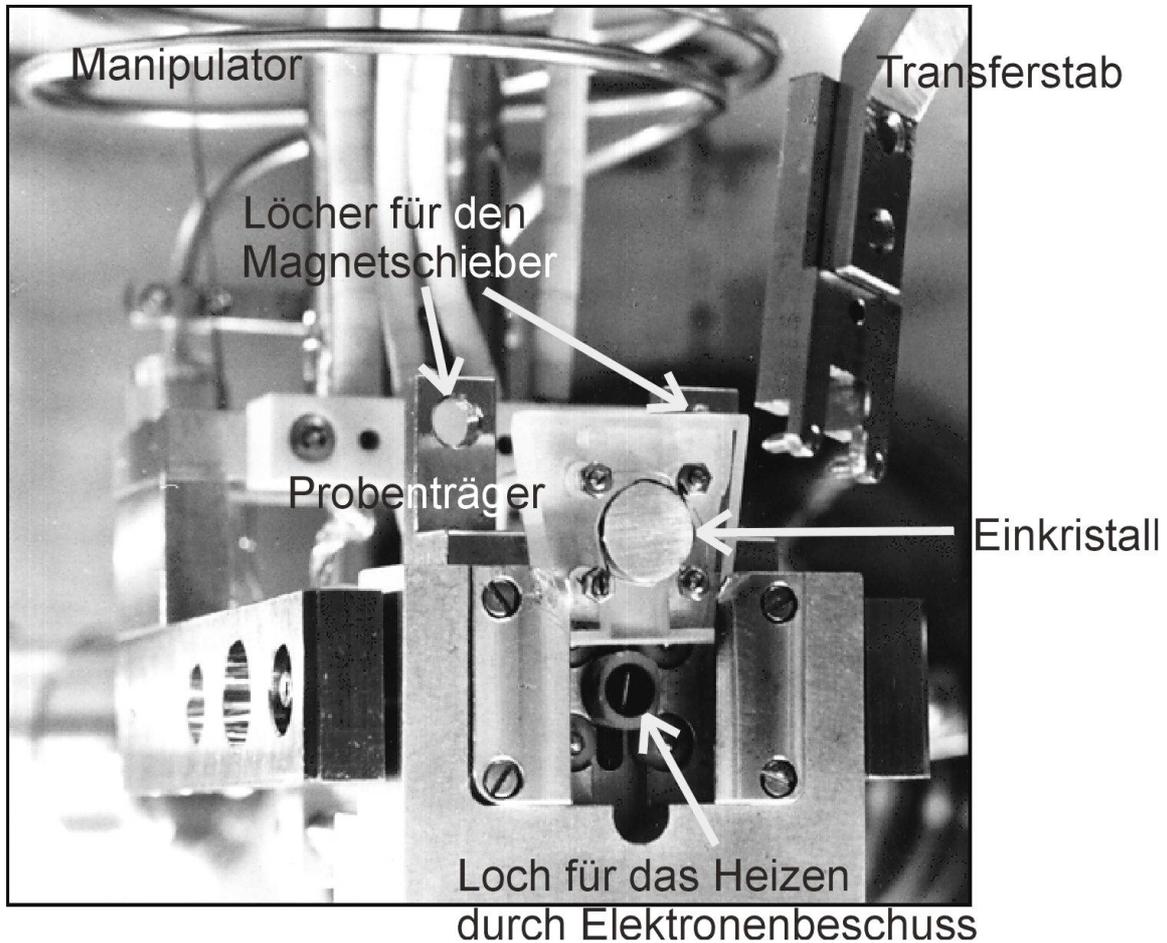


Abb. 3.3.2: Unteres Ende des Manipulators mit Probenträger aus einkristallinem Saphir und darauf befestigtem Platineinkristall.

Der Einkristall wird auf einem Probenträger aus einkristallinem Saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) befestigt. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist elektrisch isolierend und wird durch Hochdruckoxidationen nicht angegriffen. Die hohe thermische Stabilität und niedrige thermische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen ermöglichen ein Heizen der Probe ohne dass die Umgebung sich stark aufheizt, und die hohe thermische Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen erlaubt schnelles Kühlen der Probe mit flüssigem Stickstoff. Die Probentemperatur wird über ein Chromel-Alumel Thermoelement gemessen, das durch Punktschweißen an der Probe befestigt wird. Über zwei Kontakte kann die Probe geheizt oder auf ein bestimmtes Potential gebracht (z. B. geerdet) werden. Heizen der Probe erfolgt durch Elektronenbeschuss von hinten durch ein Loch im Zentrum des Saphir-Kristalls. Der Probenträger ist am Ende eines Manipulators befestigt. Dieser ermöglicht Bewegungen des Kristalls in x,y und z-Richtung, Drehungen von 360° um die Manipulatorachse, sowie ein Kippen der Probe senkrecht zur Probennormalen.

3.3.2 Das LEED System

In einem LEED-Experiment wird ein Elektronenstrahl durch eine Elektronenkanone erzeugt und auf die zu untersuchende Probe gerichtet. Dort wird der Strahl in verschiedene Richtungen gestreut, und es entsteht das Beugungsbild der Oberfläche.

Ein Standard LEED-System (Abb. 3.3.3) besteht aus einem halbkugelförmigen Fluoreszenzschirm mit einer fest installierten Elektronenkanone entlang der zentralen Achse des Schirms. Aus einem erhitzten Wolfram- oder LaB_6 -Filament werden Elektronen emittiert und durch Linsen und einen Wehnelt-Zylinder auf die Probe fokussiert. Im Mittelpunkt des Radius des halbkugelförmigen Schirms befindet sich die zu untersuchende Probe.

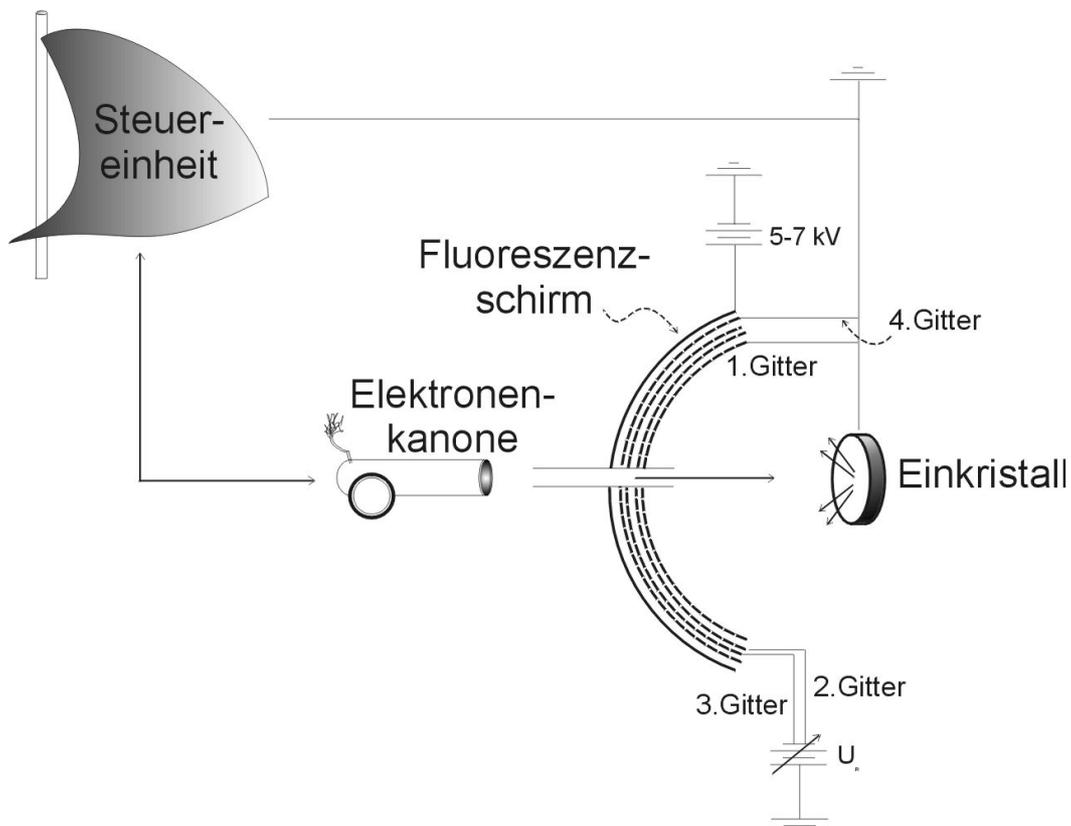


Abb. 3.3.3: Schematischer Aufbau eines typischen LEED-Systems.

Vor dem Fluoreszenzschirm sind vier Gitter angebracht. Das Gitter, das sich am nächsten zu der Probe befindet, besitzt keine Potentialdifferenz zu der Probe, d.h. es ist normalerweise geerdet, so dass von der Oberfläche zurück gestreute Elektronen sich im feldfreien Raum bewegen und nicht elektrostatisch abgelenkt werden. Am zweiten Gitter liegt eine negative Bremsspannung U_R an, die etwas kleiner als die Energie des Primärstrahls ist. Dadurch können Elektronen den Fluoreszenzschirm nicht erreichen, wenn diese beim Streuprozess mehr Energie verloren haben, als dieser Spannung U_R entspricht („inelastische Streuung“). Das dritte Gitter besitzt das gleiche Potential wie das zweite und dient dazu, Feld-Inhomogenitäten des zweiten Gitters auszugleichen

und somit die Energie-Selektivität für elastisch gestreute Elektronen zu verbessern. Dieses fehlt bei einem Drei-Gitter-LEED-System. Das vierte Gitter ist wieder geerdet, um das Potential des Fluoreszenzschirms von dem Potential des zweiten und dritten Gitters abzuschirmen. Am Fluoreszenzschirm liegt ein Potential von +5-7 kV an. Die Elektronen werden dadurch auf den Schirm beschleunigt und lösen auf dem Schirm Elektronenübergänge aus, die in Form von Fluoreszenz sichtbar werden. Ein Vier-Gitter LEED-System besitzt eine deutlich bessere Energieauflösung als ein Drei-Gitter-System. Dies ist vor allem dann von Vorteil, wenn das Gerät auch zur Messung von Auger-Spektren verwendet wird. Über eine Steuereinheit lässt sich die Energie der Elektronen, die Stromstärke des Filaments und des Wehnelt-Zylinders und die Spannung der Gitter variieren.

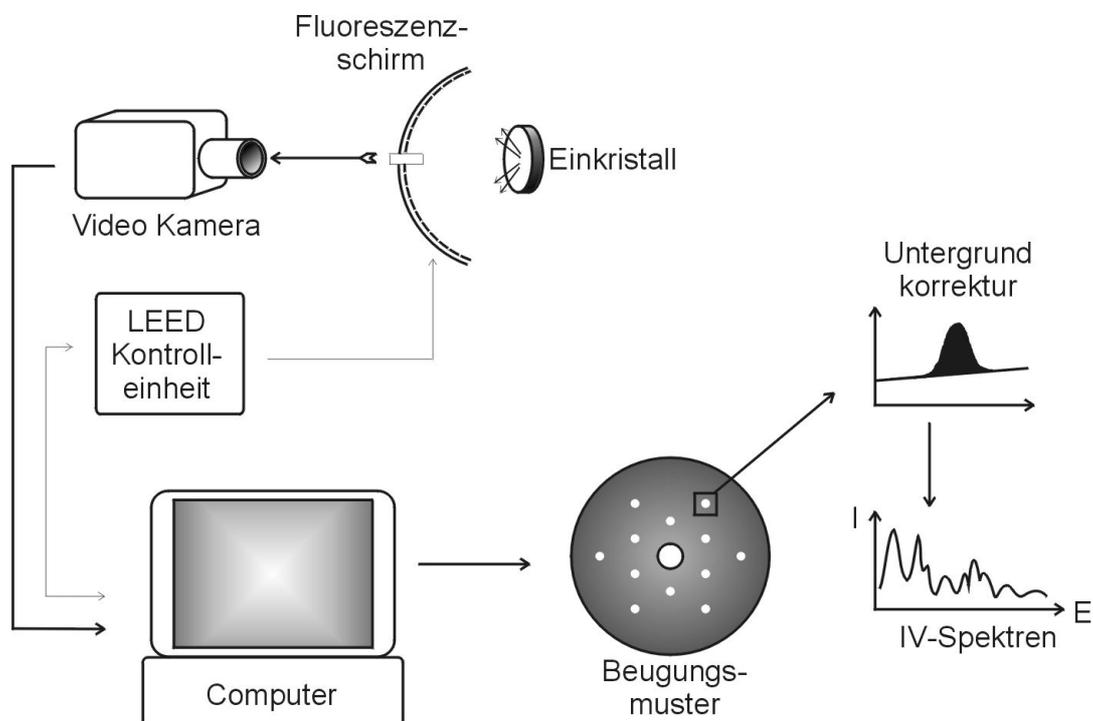


Abb. 3.3.4: Experimenteller Aufbau für die Aufnahme der IV-Spektren. Die zurückgestreuten Elektronen werden über eine Videokamera mit Hilfe eines Echtzeitcomputers auf einem Computer gespeichert.

Die Intensität der gestreuten Strahlen kann entweder direkt (z. B. mit Hilfe eines Faradaybechers) gemessen werden, oder sie wird indirekt durch Abbildung des Beugungsbildes auf einen Fluoreszenzschirm und Messen der Helligkeit der einzelnen Lichtpunkte bestimmt. Das Beugungsbild kann so unmittelbar mit dem Auge beobachtet und mit Hilfe einer Foto- oder Videokamera, die mit einem Computer verknüpft ist, gespeichert werden (vgl. Abb. 3.3.4). Der Computer ist mit der LEED-Kontrolleinheit verknüpft, um die Elektronenenergie zu variieren und um die Intensität des einfallenden Elektronenstrahls zu messen. Die einzelnen LEED-Bilder können dann später in Abhängigkeit von der Elektronenenergie analysiert werden (IV-Spektren).

3.3.3 Präparation von epitaktischen Eisenoxidfilmen

Die verschiedenen Eisenoxide lassen sich selektiv im Ultrahochvakuum auf verschiedenen Metallsubstraten wie Pt(111), Pt(100), einem vicinalen Pt(9 11 11) oder Ru(0001) durch Variation von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck entsprechend der thermodynamisch zu erwartenden Phasen herstellen [55] (s. Kap. 2.2). Dazu wird das Metallsubstrat zunächst durch wiederholte Zyklen von Argonionenbeschuss und Tempern bei 1300 K mit und ohne Sauerstoff gereinigt bis sich ein scharfes (1x1) LEED-Muster zeigt und keine Verunreinigungen im Augerelektronenspektrum zu sehen sind. Ein Ru(0001)-Einkristall muss bei etwas höheren Temperaturen getempert werden (1450 K).

Eisen wird bei Raumtemperatur durch thermisches Erhitzen aus einem Eisendraht verdampft, der um ein Wolframfilament gewickelt wurde. Das abgeschiedene Eisen wird dann in 10^{-6} mbar Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 870 und 1000 K oxidiert. Nach dem Abkühlen unter 600 K wird der Sauerstoff abgepumpt. Diese Zyklen aus Eisenabscheidung und Oxidation in 10^{-6} mbar Sauerstoff werden wiederholt, um die Dicke des Eisenoxidfilms zu erhöhen (Abb. 3.3.5).

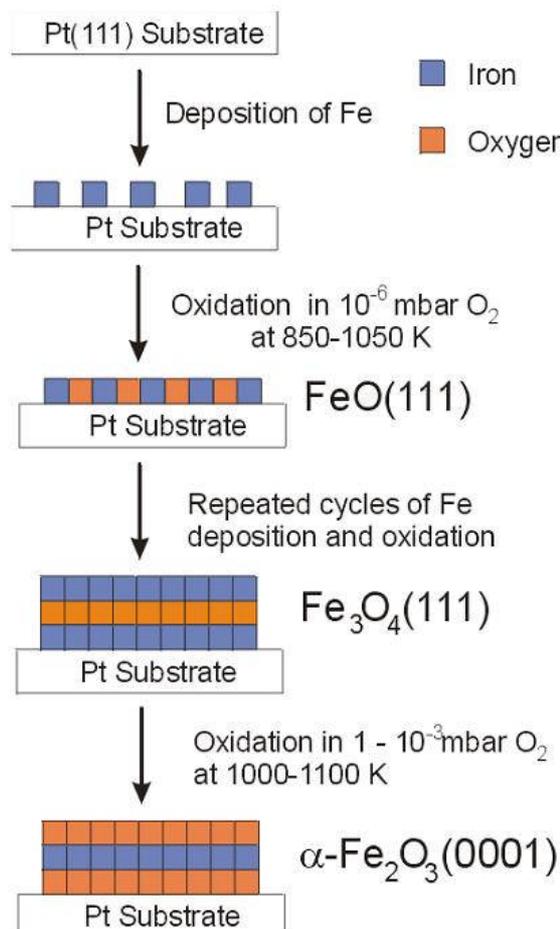


Abb. 3.3.5: Schematische Darstellung der Präparation von Eisenoxidfilmen auf einem Pt(111)-Substrat.

Auf allen in dieser Arbeit untersuchten Substraten (Pt(111), Pt(9 11 11), Ru(0001)) wächst zunächst ein dünner FeO(111)-Film. Bei dickeren Filmen werden – je nach Temperatur und Sauerstoffpartialdruck - die entsprechend der Thermodynamik zu erwartenden Phasen Fe₃O₄ oder α-Fe₂O₃ gebildet (vgl. Kapitel 2.3). Die Präparation von α-Fe₂O₃ erfordert höhere Sauerstoffpartialdrücke, die in der Hochdruckzelle realisiert werden können. Dazu wird ein Fe₃O₄-Film in die Hochdruckzelle transferiert und dort für 5 Minuten bei 850°C bei Sauerstoffdrücken größer als 10⁻³ mbar oxidiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Sauerstoff abgepumpt, um die hergestellte Struktur einzufrieren. Erst dann erfolgt der Rücktransfer in die Hauptkammer.

Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, hängt die Phase, Qualität und Terminierung der gebildeten Eisenoxid-Filme entscheidend von dem gewählten Substrat, der Temperatur und dem angebotenen Sauerstoffpartialdruck ab. Die Bildung und Struktur der verschiedenen Eisenoxidphasen in Abhängigkeit dieser Variablen wird in den folgenden Kapiteln ausführlich diskutiert.

Kaliumpromotierte Eisenoxidfilme werden durch Bedampfen von Fe₃O₄(111)-Filmen mit Kalium (SAES-Kaliumgetter) und anschließender Oxidation bei Temperaturen zwischen 600 und 970 K erhalten. Die Präparation und Phasenzusammensetzung dieser Filme wird in Kapitel 4.3 detailliert diskutiert. Einzelheiten zur Präparation von epitaktischen Zirkoniumoxidfilmen werden in Kapitel 5 dargestellt.