

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

2.1 Einleitung

Schwerpunkt der Arbeit ist die Strukturbestimmung verschiedener Adsorbatsysteme und Kristalloberflächen, nicht die weitere Entwicklung der LEED-Theorie. Für die Auswertung wurde ein bereits erprobtes Programm, welches von Prof. Moritz an der LMU München entwickelt wurde [6], auf einer VMS Alpha Workstation implementiert. Im folgenden wird daher nur kurz auf wesentliche, zum Verständnis der Arbeit beitragende Aspekte der LEED-Theorie eingegangen.

Nach der deBroglie Gleichung kann ein Elektronenstrahl als Materiewelle mit der Wellenlänge λ aufgefaßt werden [1]:

$$\lambda[A] = \sqrt{\frac{150[A]}{E[eV]}}$$

Für Energien E zwischen 30 und 500 eV werden diese Wellenlängen vergleichbar mit Gitterabständen und können daher am Kristallgitter gebeugt werden.

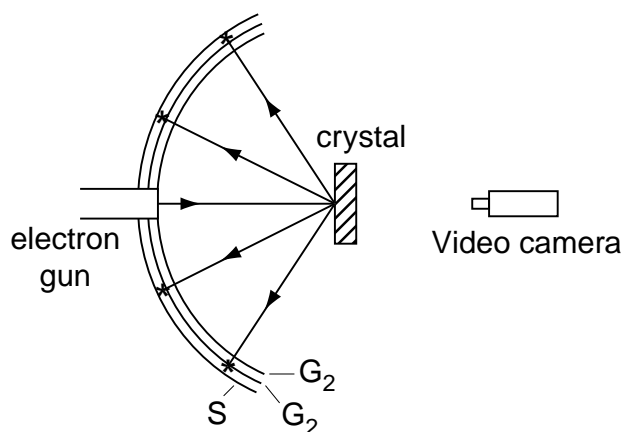


Abbildung 2.1: Schematische Abbildung einer LEED-'optik'. S: Leuchtschirm, G_1, G_2 Gitter, \star Beugungsreflexe.

Die LEED-Apparatur besteht dabei aus einer Elektronenkanone, die einen Elektronenstrahl von ca. $1 \mu\text{A}$ und mit Energien zwischen 20 und 400 eV liefert. Diese treffen auf den Kristall auf und werden in Richtung eines Leuchtschirms reflektiert. Drei bis vier feinmaschige Metallnetze, die sogenannten Gitter, befinden sich zwischen Kristall und Leuchtschirm. Das erste und letzte dieser Netze ist auf das gleiche Erdpotential wie der Kristall gesetzt, an das zweite bzw. die beiden folgenden liegt eine Spannung an, die ungefähr der Energie der von der Elektronenkanone emittierten Elektronen entspricht. Dadurch werden nicht-elastisch gestreute Elektronen abgefangen, und nur die elastisch gestreuten Elektronen passieren. Diese werden danach wiederum in Richtung Leuchtschirm durch eine an diesen anliegende Spannung von ca. 5 kV beschleunigt. Auf diesem Leuchtschirm produzieren sie das Beugungsmuster, eine Anordnung von fluoreszierenden Punkten, die Beugungsreflexe. Abb. 3.4 zeigt Beispiele von derartigen Beugungsbildern für das System Pt(111)-Na. Die Intensität und Position der Beugungsreflexe auf dem Leuchtschirm ist charakteristisch für die Struktur der Kristalloberfläche sowie abhängig von der Energie der eingestrahnten Elektronen. Sie kann z.B. mit Hilfe photographischer Methoden oder einer Videokamera aufgezeichnet werden. Die Intensität eines solchen Reflexes als Funktion der Energie der eingestrahnten Elektronen wird $I(E)$ -Kurve genannt.

¹Sowie inelastisch gestreute Elektronen, die zufälligerweise diese Energie besitzen.

Eine physikalische Beschreibung dieses geometrischen Beugungsmusters wird durch folgende auf der Bragg'schen Gleichung basierende Gleichung ermöglicht, die einen Zusammenhang zwischen den Wellenvektoren der ein- und ausfallenden Welle (k und k'), der Wellenlänge λ und dem Netzebenenabstand d herstellt.

$$d(k' - k) = n\lambda$$

Die mittlere freie Weglänge der Elektronen bei Energien zwischen 40 und 400 eV beträgt ca. 5 Å. Aufgrund des hohen Streuquerschnitts (der Querschnitt der rückstreuenden Atomrümpfe kann bis zu 1 Å² betragen) dominiert die Rückstreuung das Streuverhalten. Beide Effekte tragen ungefähr zu gleichen Anteilen zur Oberflächensensitivität von LEED bei.

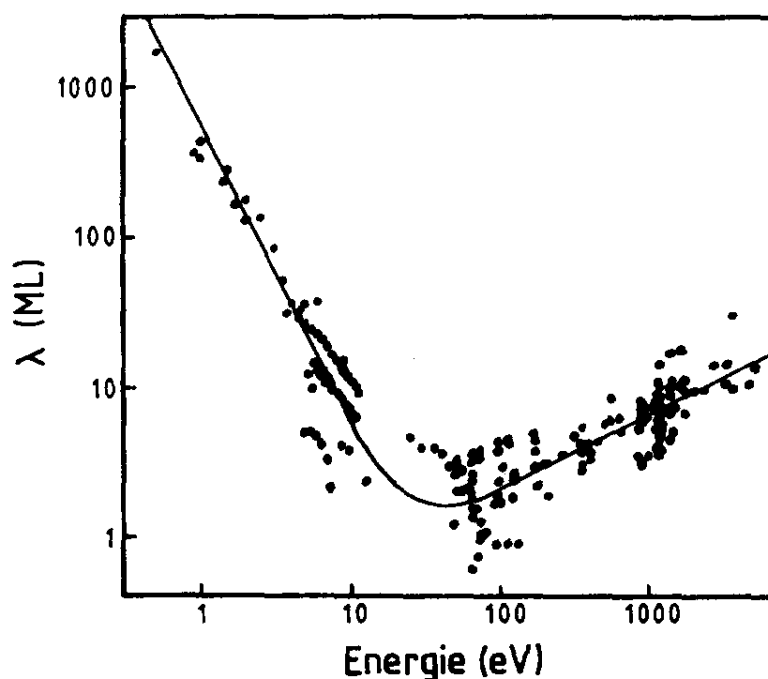


Abbildung 2.2: Ausdringtiefe als Funktion der Elektronenenergie [7]

Fig. 2.2 zeigt die Ausdringtiefe als Funktion der Energie der Elektronen. Die Eindringtiefe von Elektronen mit kinetischen Energien von 40-400 eV beträgt ca. 15 Å , was etwas 7

² $2d\sin\Theta=n\lambda$, Θ Einfallswinkel der zu beugenden Welle, n Beugungsordnung, d Netzebenenabstand

Monolagen entspricht. Insbesondere in Materialien geringerer Ordnungszahl ermöglicht es LEED, nicht nur die oberste Substratschicht zu analysieren, sondern auch Informationen über tieferliegende Substratschichten zu gewinnen. Damit decken sich der Empfindlichkeitsbereich der Meßmethode und der Bereich der strukturellen Änderungen durch Oberflächeneffekte in idealer Weise. Beispiele dafür bilden die in dieser Arbeit untersuchten Systeme Cu(110)/N und Pt(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Na.

Der hohe atomare Streuquerschnitt der in LEED-Experimenten verwendeten Elektronen führt zu einer Mehrfachstreuung der Elektronen, so daß die exakte Strukturinformation nicht mehr durch eine einfache Fouriertransformation des Strukturfaktors erhalten werden kann. Dennoch kann eine derartige kinematische Analyse des Beugungsbildes wertvolle Hinweise über die mittleren relativen Intensitäten des Beugungsbildes liefern, da mit dieser Methode z.B. abgeschätzt werden kann, ob Überstruktureffekte bei schwächeren Beugungsbildern beobachtbar sein werden. Für eine quantitative Analyse reicht dieser Ansatz jedoch nicht aus, und es muß die sogenannte dynamische LEED-Theorie zur Anwendung kommen. Diese berücksichtigt die Streuung innerhalb der Elektronenhülle eines einzelnen Atoms, als auch die Mehrfachstreuung zwischen den einzelnen Atomen. Letztere bewirkt, daß das einfallende Wellenfeld eines Atoms von den Positionen der anderen Streuer abhängt.

Die Durchführung einer LEED-Strukturanalyse unterteilt sich daher in folgende Schritte:

Nach der Probenpräparation und Messung der I(E)-Kurven des betreffenden Systems (Kap. 3) stehen als nächstes Überlegungen zu grundlegenden strukturellen Parametern an: Die Größe der Elementarzelle läßt sich an Hand des Diffraktionsmusters geometrisch bestimmen. Weiterhin stellen aus den Präparationsbedingungen bekannte Konzentrationen und Verhältnisse der Adsorbatatome zu beachtende Randbedingungen dar. Zusätzlich liefern bekannte Atomgrößen und Bindungslängen Hinweise auf physikalisch sinnvolle

³Der Vorteil von Materialien mit geringerer Ordnungszahl besteht darin, daß die maximal zu berücksichtigende Drehimpulsquantenzahl der Streuphasen relativ klein ist ($l_{max} < 8$). Dies führt zu kleineren Arraygrößen und einem schnelleren ProgrammDurchlauf, was die Rechenzeit selbst für einen größeren Parameterraum in einem vertretbarem Rahmen hält.

Strukturmodelle. Gegebenenfalls fließen Ergebnisse früherer Untersuchungen mit anderen Meßmethoden in die Aufstellung der Strukturmodelle mit ein.

Mittels der dynamischen LEED-Theorie werden dann die sogenannten 'theoretischen' $I(E)$ -Kurven für diese Modelle errechnet und anschließend mit den experimentellen Kurven verglichen. Durch Variation der geometrischen Parameter und derjenigen, die die Schwingungen der Atome charakterisieren, wird anschließend versucht, ein Modell zu erhalten, dessen rechnerische $I(E)$ -Kurven möglichst gut mit den experimentell erhaltenen übereinstimmen. Statistische Überlegungen belegen, daß eine hohe zufällige Übereinstimmung zwischen den theoretischen Kurven einer falschen Modellstruktur und den experimentell erhaltenen sehr unwahrscheinlich ist [7].

Um genügend Information über die Struktur zu erhalten, könnte im Prinzip bei fester Energie der eingestrahlten Elektronen ihr Einfallswinkel variiert werden: $I(\delta, \theta)$ -Kurven. Da sich im Gegensatz zu Röntgenstrahlen die Energie von Elektronen sehr einfach variieren läßt, ist aufgrund der einfacheren apparativen Durchführbarkeit nur eine Aufnahme von $I(E)$ -Kurven allgemein üblich.

2.2 Strukturbestimmung

Die Theorie der Strukturbestimmung läßt sich in verschiedene Abschnitte unterteilen: Erstens, die Berechnung der Streuphasen, die einer mathematische Beschreibung der Streuung am einzelnen Atom entsprechen. Zweitens, die Berechnung der $I(E)$ -Kurven aus der Streuung zwischen den Atomen. Drittens, der Vergleich der $I(E)$ -Kurven von Theorie und Experiment und viertens, die Abschätzung der Genauigkeit des Verfahrens. Für Details und eine Übersicht der Originalliteratur wird auf die Bücher von Pendry [7] und van Hove und Tong [8] verwiesen.

2.2.1 Berechnung von atomaren Streuphasen und Kristallpotential

Um die Streuung an einem einzelnen Atom zu betrachten, ist es sinnvoll, die einfallende Welle nach Kugelwellen zu entwickeln, die durch die Quantenzahlen l (Drehimpulsquantenzahl) und m (Magnetquantenzahl) charakterisiert sind. In einer solchen Darstellung kann die Streuung einer Kugelwelle durch eine energie-, material- und drehimpulsabhängige Phasenverschiebung beschrieben werden, falls das Streupotential eines Atoms eine sphärische Symmetrie besitzt. Wie Untersuchungen gezeigt haben, ist diese Näherung auch für auf einer Kristallfläche adsorbierte Moleküle gültig [9].

Die atomaren Streuphasen basieren auf Rechnungen folgender Art: Die Ladungsverteilung eines Atoms wird relativistisch berechnet, indem die Diracgleichung gelöst wird. Die Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen wird dabei mit einem Ein-Elektronen-Potential, dem Slater-Austauschterm beschrieben, der mit den optimierten α -Parametern von Schwarz [10] angenähert wird. Für das Kristallpotential wird die "Muffin-Tin"-Näherung verwendet. Diese beschreibt die Ladungsdichteverteilung des Kristalles als Potentialmulden, den Atomrümpfen, deren Ausdehnung durch den "Muffin-Tin"-Radius begrenzt wird, die in ein Kontinuum delokalisierte Ladung, den Leitungselektronen, eingebettet sind. Innerhalb des "Muffin-tin"-Radius wird das atomare Streupotential durch Verwendung der Poisson-Gleichung unter Berücksichtigung der Beträge benachbarter Atomrümpfe bestimmt. Dabei ist wesentlich, daß sich die Atomrümpfe benachbarter Atome nicht überlappen dürfen.

Der Bereich zwischen den Atomrümpfen wird auf ein konstantes Potential V_0 gesetzt, die inelastische Streuung wird durch den Imaginärteil des konstanten Potentials V_{0i} beschrieben. Dabei entspricht V_{0i} der Halbwertsbreite eines typischen Intensitätsmaximums [8]. Da eine genaue empirische Bestimmung beider Größen aus experimentellen Daten nicht möglich ist, müssen sie in der Intensitätsanalyse angepaßt werden.

Langsame Elektronen streuen hauptsächlich an den Atomrumpfpotentialen, also dem Kern und den inneren abgeschlossenen Schalen; somit stellt diese Beschreibung eine sehr gute Näherung dar. Bei der Berechnung der Streuphasen wird diese Wechselwirkung relativistisch behandelt, was zu spinabhängigen Streuphasen führt. Da die LEED-Experimente jedoch nicht mit spin-polarisierten Elektronen durchgeführt wurden, werden die Streuphasen anschließend über den Spin gemittelt.

Isotrope thermische Schwingungen und die daraus folgenden Verteilungen der Atome um ihre Gleichgewichtslage werden durch eine Korrektur der atomaren Streuphasen berücksichtigt, in die Debyetemperatur, atomspezifische Masse und Meßtemperatur eingehen.

2.2.2 Berechnung der $I(E)$ -Kurven

Als zweiter Schritt muß zur Berechnung der $I(E)$ -Kurven die Mehrfachstreuung zwischen den Atomen berücksichtigt werden. Zunächst werden dafür die einzelnen Streuwege berechnet, indem Kugelwellen um die atomaren Punktstreuer innerhalb einer Schicht entwickelt werden. Eine solche Welle geht von jedem Atom A aus und bewegt sich bis zum nächsten Atom B im konstanten Potential $V_o + V_{oi}$. (Wie oben erwähnt, wird die Dämpfung durch den imaginären Anteil V_{oi} beschrieben). Dort erfährt sie eine Phasenverschiebung und pflanzt sich anschließend weiter im Kristall fort oder verläßt diesen.

Durch diese Einzelprozesse entsteht selbst bei einer endlichen Anzahl von Atomen eine unendliche Anzahl von Streuwegen. Die Summe dieser läßt sich als geometrische Reihe beschreiben und durch Matrixinversionen analytisch lösen. In der numerischen Behandlung durch das Programm werden jedoch nur Atome im Radius von 100 Å berücksichtigt. Dies ist zulässig, da durch die Dämpfung die Streupfade konvergieren. Dieser Schritt, die Berechnung der Gittersumme, kostet den größten Teil der Rechenzeit und ist proportional zu $\sim N^6(l_{max} + 1)^6$ mit N als der Zahl der Atome pro Elementarzelle und l_{max} als maximal berücksichtigte Drehimpulsquantenzahl der Streuphasen. Entscheidend ist bei dieser

Methode, daß alle Vielfachstreuprozesse selbstkonsistent beschrieben werden. In einem zweiten Schritt werden die Kugelwellen außerhalb der Schicht zu ebenen Wellen zusammengesetzt, deren Wellenvektoren k die Bragg-Bedingung für die Parallelkomponente der Streuung k_{\parallel} erfüllen. Die z-Komponente k_z der Wellenvektoren ergibt sich im Inneren des Kristalls aus:

$$|k_{\parallel}|^2 + k_z^2 = \frac{2m}{\hbar}(E + V_0 + V_{0i})$$

(E Energie, m Elektronenmasse, V_0 Inneres Potential (Realteil), V_{0i} Inneres Potential Imaginärteil), Demnach hat auch k_z einen imaginären Anteil, der zu einer exponentiellen Dämpfung führt. Dieser wird dominant, wenn $k_{\parallel} > \frac{2m}{\hbar}E$ ist, wodurch die sogenannten 'evanescent waves' definiert sind. Diese spielen keine Rolle auf der Vakuumseite, sind jedoch wichtig für eine konvergente Beschreibung des Beugungsverhaltens im Kristall, da hier immer mehr Wellenvektoren zu höher indizierten Gitterstangen bei den Rechnungen mitgenommen werden müssen, als tatsächlich Reflexe im Beugungsbild sichtbar sind.

In einem weiteren Schritt wird die Mehrfachstreuung zwischen den Schichten nach dem 'Layer-doubling'-Verfahren [7] berechnet. Hierbei werden die einzelnen Streupfade aufsummiert, was mathematisch wiederum durch Matrixinversionen ausgeführt wird. Der Aufwand für diesen an Rechenzeit weniger aufwendigen Schritt skaliert mit N_g^3 wobei N_g die Anzahl der berücksichtigten reziproken Gitterstangen ist. Daher empfiehlt es sich, das Strukturmodell in möglichst viele Schichten mit möglichst wenigen Atomen zu zerlegen. Die Schichten müssen dabei, um die Dämpfung richtig wiederzugeben, einen Mindestabstand von 1 \AA besitzen.

⁴Gitterstangen anstelle von Reflexen, da aufgrund der nur zweidimensionalen Translationssymmetrie der Oberfläche die dritte Dimension unbestimmt ist. Die Reflexe im Beugungsbild entsprechen Schnitte durch besagte Gitterstangen.

Für die identischen Volumenschichten findet das Layer-doubling in seiner eigentlichen Wortbedeutung Einsatz, da der Algorithmus es hier erlaubt, durch einen Schritt die Zahl der durch Mehrfachstreuung gekoppelten Schichten zu verdoppeln. Dieses Verfahren konvergiert meistens bereits nach 3 bis 4 Schritten.

Um nun die $I(E)$ -Kurven zu errechnen, müssen die so erhaltenen Intensitäten der ins Vakuum auslaufenden Wellen noch für verschiedene Energien berechnet werden. Es ist dabei oftmals ausreichend, die Rechnungen mit einer Energieschrittweite von 5 eV durchzuführen und anschließend zwischen den Stützstellen zu interpolieren.

2.2.3 Vergleich von theoretischen und experimentellen $I(E)$ Kurven

Die berechneten ('theoretischen') $I(E)$ -Kurven werden anschließend in dem sogenannten 'Theorie-Experiment-Fit' mit den Meßdaten verglichen. Die theoretischen $I(E)$ -Kurven werden dazu für verschiedene, physikalisch-chemisch plausibel erscheinende Modellstrukturen ermittelt.

Der Vergleich mit dem Experiment erfolgt unter der Zuhilfenahme sogenannter r-Faktoren (reliability factors). Diese ermöglichen es, automatisch mittels des LEED-Programms [6] einen für die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment charakteristischen Wert zu bestimmen. Der Zahlenwert eines r-Faktors, der nach den Formeln Zanazzi-Jona, Pendry [11] und Kleinle [12] (R_{DE}) ermittelt wurde liegt zwischen 0 und 2. 0 bedeutet eine vollständige Übereinstimmung, 1 keine Korrelation und 2 entspricht einer Antikorrelation. In der Praxis signalisieren für die Zanazzi-Jona, Pendry und R_{DE} r-Faktoren Werte von 0.15 bis 0.3 eine gute Übereinstimmung, zwischen 0.3 und 0.45 kann insbesondere bei komplizierteren Koadsorbatsstrukturen davon ausgegangen werden, daß wesentliche Strukturmerkmale gefunden wurden, und oberhalb von 0.5 ist das Strukturmodell aller

Wahrscheinlichkeit nach falsch oder zumindestens stark verbesserungsbedürftig. In unserer Arbeit wurden die R_{Pendry} und R_{DE} r-Faktoren verwendet. Der Pendry r-Faktor r_p [11] basiert auf Y-Funktionen, die im wesentlichen logarithmische Ableitungen der Intensitäten nach der Energie sind.

$$r_p = \sum_g \frac{\sum_i |Y_{i,g}^{exp} - Y_{i,g}^{th}|^2}{\sum_i ((Y_{i,g}^{exp})^2 + (Y_{i,g}^{th})^2)}$$

mit

$$Y = \frac{L}{1 + V_{0i}^2 L^2}, \quad L = \frac{I'(E)}{I(E)}$$

Die Summe über g geht dabei über alle vermessenen Strahlen, die Summe über i über alle Datenpunkte (Energien) des Strahls g , für den die Intensitäten sowohl vermessen als auch berechnet worden sind.

In der logarithmischen Ableitung kürzt sich der absolute Wert der Intensitäten heraus, was dazu führt, daß dieser r-Faktor weniger auf die Intensitäten als auf die Positionen der Beugungsmaxima sensitiv ist. Die Größe V_{0i} im Nenner verhindert die unerwünschte Betonung sehr kleiner Intensitätsmaxima. Da der r-Faktor von der Ableitung der Intensität nach der Energie abhängt, muß die Schrittweite der einzelnen Energiepunkte hinreichend klein sein; Schritte von 5 eV sind ausreichend [12].

Zusätzlich wurde noch als zweiter r-Faktor der R_{DE} -Faktor einbezogen [12]. Dieser würde im Prinzip eine größere Energieschrittweite ermöglichen, um aber die Kurven optisch vergleichen zu können und den r_p -Wert zugleich zu berechnen, wurde in dieser Arbeit hierauf verzichtet. Der R_{DE} r-Faktor wird nach folgender Formel ermittelt:

$$r_{DE} = \sum_g w_g \frac{\sum_i |I_{i,g}^{exp} - c_g I_{i,g}^{th}|}{(\sum_i I_{i,g}^{exp})^2}$$

mit

$$c_g = \frac{\sum_i I_{i,g}^{exp}}{\sum_i I_{i,g}^{th}}, w_g = \frac{n_g}{\sum_g n_g}$$

Die mehrdimensionale Ergebnisfläche des r-Faktors, betrachtet als Funktion der zu optimierenden Parameter, weist verschiedene lokale Minima auf. Diese können je nach zu betrachtendem r-Faktor an verschiedenen Stellen liegen, das absolute Minimum ist für alle jedoch gleich. Es konnte daher gezeigt werden, daß eine automatische Optimierung sowohl ausschließlich nach dem r_{DE} als auch allein nach dem Pendry r-Faktor nicht immer zu der optimalen Geometrie führt [13]. Daher ist ein Vergleich der Tendenzen beider r-Faktoren in der Endoptimierung vorteilhaft, um zu vermeiden, daß ein lokales Minimum fälschlich für das absolute gehalten wird.

2.2.4 Genauigkeit der Strukturuntersuchung

Um die Qualität eines Strukturmodells sinnvoll beurteilen zu können, müssen auch Aussagen über die Signifikanz des Modells gemacht werden können. Eine Abschätzung des statistischen Fehlers ist mittels der Methode der Varianzgrenzen möglich. In dieser vereinfachten Fehlerrechnung wird allerdings in Fällen stark gekoppelter Parameter der Fehler unterschätzt. Der Aufwand für die genaue Betrachtung ist jedoch erheblich und nur selten gerechtfertigt und reicht überdies in der Regel für den Vergleich verschiedener Experimente aus. Bei diesem Verfahren wird so vorgegangen, daß zunächst die sogenannte 'Varianz' ausgerechnet wird. Diese ist ein Maß der Qualität von Datensatzes und Auswertung. Anschließend wird der r-Faktor (nach Pendry) als Funktion eines Parameters graphisch aufgetragen. Der Wert der Varianz wird zu dem Minimum des r-Faktors addiert. Es wird eine Gerade in dieser Höhe durch die Graphik gelegt. Dort, wo sie die Funktion des r-Faktors schneidet, werden die Werte der x-Achse als Fehlergrenzen des Parameters definiert (Abb.2.3). Die Varianz errechnet sich für den Pendry-r-Faktor nach folgendem Formalismus [11]

$$\text{var } r_{p(\text{minimum})} = r_{\text{Pendry}} \times RR = r_{\text{Pendry}} \times \sqrt{\frac{8V_{0i}}{\sum eV}}$$

Durch die Einbeziehung des Wertes von V_{0i} gehen Schwingungen der Atome in das Experiment ein. Da dieser Parameter jedoch auch mit der Breite des Intensitätsmaximums der gemessenen Kurven korreliert, wird zugleich auch die experimentelle Datenqualität mitberücksichtigt. $\sum eV$ ist hierbei die Summe über die Länge der $I(E)$ -Kurven in eV.

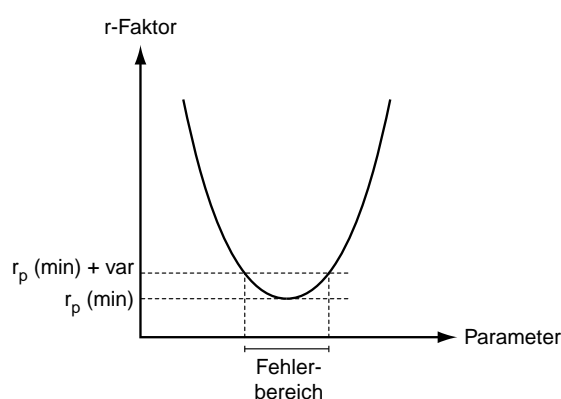


Abbildung 2.3: Fehlerabschätzung nach der Varianzmethode von Pendry. Der r-Faktor ist als Funktion des 'Parameters' aufgetragen, für den den der Fehler abgeschätzt werden soll.

Allgemein läßt sich sagen, daß die Genauigkeit der Strukturuntersuchung sowohl von der experimentellen Qualität der Messung als auch von der Genauigkeit der Simulierung der Streuung in der Berechnung der theoretischen Kurven abhängt. Letztere wird hauptsächlich von der Anzahl der Streuphasen l_{max} bestimmt. Für die Qualität der experimentellen Messung ist das Signal-Rauschverhältnis sowie die verfügbare Datenmenge maßgebend. Diese läßt sich durch eine Messung bei verschiedenen Einfallswinkeln erhöhen. Allerdings sind die r-Faktoren für nichtsenkrechten Einfall oft schlechter als die für normalen Einfall. Einer der Gründe hierfür liegt darin, daß die Näherung des 'Muffin-tin' Potentials für nicht-normale Einfallswinkel schlechter ist.

Als Faktoren, die das Signal-Rausch-Verhältnis beeinflussen, sind an allererster Stelle Ordnungsgrad der Struktur und die Reinheit der Struktur (Abwesenheit von Kontamination)

aber auch die Qualität des LEED-Schirms, die Empfindlichkeit der Videokamera sowie die Qualität der Spannungseinstellung der Gitter zu nennen. Weiterhin ist eine genaue Kenntnis des Einfallswinkels der Elektronen wichtig.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mittels des Pendry r-Faktors direkt der statistische Fehler in der Struktur abgeschätzt werden kann. Dieser liegt bei LEED-Messungen für Werte lateral zur Oberfläche bei ca. 0.05-0.1 Å und beträgt für Gitterabstände normal zur Oberfläche typischerweise 0.015 bis 0.06 Å. Dabei nimmt die Genauigkeit mit zunehmender Schichttiefe ab. LEED ist somit auf laterale Distanzen weniger empfindlich als auf vertikale.

Weiterhin besteht eine prinzipielle Einschränkung der Gültigkeit der Strukturinformation: Aufgrund der für die Beugung erforderlichen weitreichenden Ordnung läßt LEED nur Schlüsse auf den geordneten Teil einer Kristalloberfläche zu, Adsorption an Stufenkanten oder ungeordnete Bereiche der Oberfläche werden nicht erfaßt.

2.3 Oberflächenschwingungen der Adsorbatatome

Die Position der Intensitätsmaxima in den LEED-Kurven wird durch die Streuwege analog der dynamischen Beugungstheorie bestimmt. Allerdings werden die die Höhen und Breiten dieser Intensitätsmaxima zusätzlich durch den Ordnungsgrad des Gitters beeinflusst. In diesen gehen in gleichem Maße Defekte und Gitterschwingungen ein. Letztere werden in konventionellen LEED-Rechnungen durch eine Variation der Oberflächen-Debyetemperatur sowie durch eine Verfeinerung des imaginären Anteils des 'Inneren Potentials' simuliert.

Die Debye-Temperatur gibt jedoch nur isotrope Schwingungen wieder. Dadurch können die charakteristischen Schwingungsmoden von auf der Oberfläche adsorbierten Atomen und Molekülen, denen Koordinationspartner in allen Raumrichtungen fehlen, nur in ungenügender Weise simuliert werden. Ein Ansatz ist es daher, nichtdiagonale Streumatrizen zu verwenden. Dieser verlängert die Rechenzeit jedoch erheblich [14].

Eine alternative Methode stellt die Verwendung von 'split-positions' [14], [15] dar. Dabei wird das vibrierende Adatom durch - in unserem Fall - drei äquivalente Atome ersetzt (Fig. 2.4).

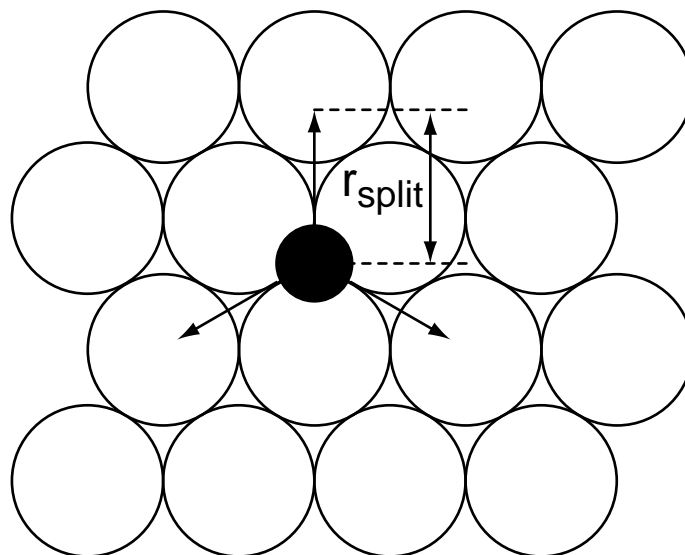


Abbildung 2.4: Split-Positionen

Diese gehen mit einem Wichtungsfaktor von $1/3$ in bezug auf ihre lokale Besetzungsdichte in die Berechnung ein und werden als lateral um die Distanz r_{split} von der mittleren Position entfernt angenommen. Die Mehrfachstreuung zwischen diesen 'split'-Atomen wird durch das Programm unterdrückt, die Debye-Temperatur wird gleichzeitig verfeinert. Durch diese Methode wird der Wert der Debye-Temperatur scheinbar erhöht, da durch die 'split'-Positionen schon ein Teil der Schwingungen parallel zur Oberfläche berücksichtigt wurde.

Eine solche Überlagerung von drei Atomen, die harmonisch gegeneinander schwingen, gibt bei einer 3-fachen Rotationssymmetrie die Schwingung korrekt wieder, falls r_{split} kleiner oder gleich 0.5 \AA gewählt wird. Für größere Auslenkungen müssen sechs Splitpositionen gewählt werden. Ausgehend vom Modell eines harmonischen Oszillators können somit die Schwingungsamplituden des Adatoms aus der Atommasse m , der Proben temperatur T und der Debye-Temperatur T_{Debye} berechnet werden.

⁵Eine hohe Debye Temperatur korreliert mit einer kleinen Schwingungsamplitude.

$$\Delta r_{\perp} = \sqrt{\frac{3\hbar T}{mkT_{Debye}^2}}$$

$$\Delta r_{\parallel} = \sqrt{2(\Delta_{\perp})^2 + r_{split}^2}$$

Der Wert r_{split} bezeichnet die 'split-position', das heißt die (virtuelle) Distanz, um die das Atom von der hochsymmetrischen mittleren Position entfernt ist. Die Gleichung für die Berechnung der Schwingungsamplituden senkrecht zur Oberfläche, Δr_{\perp} , leitet sich von der Schwingung eines harmonischen Oszillators her. Die Schwingungsamplitude parallel zur Oberfläche, Δr_{\parallel} , ist eine Überlagerung der beiden Gaußverteilungen, der der 'split-position'-Schwingung und einer zweiten, sich aus dem lateralen Betrag der Debye-Temperatur ergebenden Schwingungsverteilung [14].

⁶In einer Näherung ersten Grades sind die 'split-positions' identisch zur mittleren quadratischen Abweichung der Schwingungsamplitude eines harmonischen Oszillators.