

Kapitel 4

Korrugation tieferer Schichten:

Cu(110)(2 x 3)-N

4.1 Einleitung

Die (2x3)-Oberflächenrekonstruktion, die durch Chemisorption von N auf Cu gebildet wird, wurde in der Vergangenheit bereits mit diversen Techniken untersucht, wobei zwei kontroverse Strukturmodelle vorgeschlagen wurden. Photoelektronenbeugung (PED) und niederenergetische Ionenstreuung (LEIS) [21] wiesen auf eine (100)-rekonstruierte Oberflächenstruktur hin, während ein sogenannte "missing-row" Struktur von diversen anderen Autoren auf der Grundlage von Untersuchungen mit Ionenbeugung von Edelgasatomen [22] (NICISS = Noble gas impact collision ion scattering spectroscopy) und Rastertunnelmikroskopie [23] (STM = Scanning tunneling Microscopy) vorgeschlagen wurde. Dieses Modell wurde weiterhin durch eine volldynamische LEED-Studie bestätigt [24]. Im Gegensatz hierzu favorisierten Untersuchungen mittels Röntgenbeugung [25], Tensor-LEED[26] und Röntgenabsorption [27] (SEXAFS = Surface Extended X-Ray Adsorption Fine Structure) eine pseudo-(100)-rekonstruierte Oberfläche.

Letzteres Strukturmodell wurde im Rahmen dieser Arbeit erneut aufgegriffen. Allerdings führte diese LEED-Analyse zu sehr schlechten r-Faktoren, sowohl für Parameterwerte aus den SEXAFS- als auch aus den Tensor LEED-Ergebnissen. Die Übereinstimmung von Theorie und Experiment wurde deutlich besser, wenn das Ergebnis der Röntgenbeugungsstudie zur Grundlage genommen wurde. Ausschließlich die Röntgenbeugungsstudie und die T-LEED- Arbeit bezogen eine mögliche Korrugation tieferliegender Substratschichten in die Untersuchung mit ein. Die Resultate der beiden Untersuchungen unterschieden sich jedoch: Die LEED-Studie schlägt eine Korrugation von +41 % (bezogen auf die Lagenabstände im Festkörper) und eine kleine gegenläufige Korrugation von -2 % für die zweite Cu-Lage vor, während die Röntgenbeugungsstudie eine gleichsinnige Korrugation in den ersten vier Substratschichten und zwar von 50 %, 13 %, 22 % und 9 %, allerdings mit hohen Fehlertoleranzen, postulierte.

4.2 Die $\text{Cu}(110)(2 \times 3)\text{-N}$ -Struktur

Zunächst wurde die saubere $\text{Cu}(110)$ -Oberfläche untersucht. Die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment (Abb. 4.1) wurde für eine Kontraktion des ersten Lagenabstandes von $7 \% \pm 2 \%$ und einer Expansion des zweiten Lagenabstandes um $4 \pm 2 \%$ erzielt. Die Werte beziehen sich auf den Abstand im Festkörper. Die mittleren r-Faktoren betragen sowohl für den R_{Pendry} [11] als auch für den R_{DE} [12] 0.23. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit denen von Adams [28].

Für die $\text{Cu}(110)(2 \times 3)\text{-N}$ -Struktur wurden folgende Modelle in der Untersuchung berücksichtigt: eine pseudo-(100)-rekonstruierte Struktur, eine "missing-row"-Struktur und eine pseudo-(100)-rekonstruierte Oberfläche, bei der die Cu-Atome in der ersten Schicht im Uhrzeigersinn um ein adsorbiertes Stickstoffatom rotationssymmetrisch verschoben wurden. Weiterhin wurden Strukturen mit "sub-surface" adsorbiertem Stickstoff in Betracht gezogen. Für die endgültige Modellstruktur wurde die vertikale und laterale Position sämt-

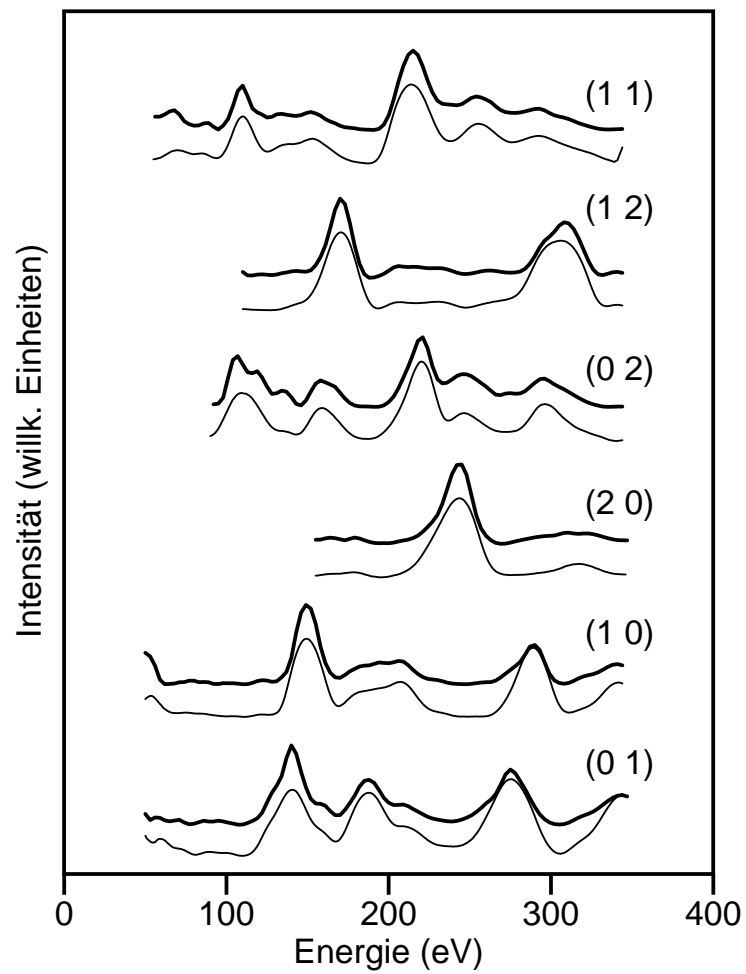


Abbildung 4.1: $I(E)$ -Kurven für die saubere $\text{Cu}(110)$ -Oberfläche. Theoretische Kurven sind fett gedruckt, experimentelle dünn.

licher Atome in der Einheitszelle in den ersten fünf Substratschichten verfeinert. Als Ausgangspunkt wurden die Atompositionen aus der kürzlich veröffentlichten Tensor-LEED-Struktur gewählt [26]. Abb. 4.3 zeigt detailliert das endgültige, verfeinerte Modell, für die pseudo-(100)-rekonstruierte Oberfläche, daß für den Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen $I(E)$ -Kurven die niedrigsten r-Faktoren liefert. Die r-Faktoren für diese Struktur betragen 0.414 für den r_{Pendry} -Faktor und 0.407 für den r_{DE} -Faktor. Die Genauigkeit wurde mit der Formel von Pendry (Kapitel 2.2.4) abgeschätzt und beträgt 0.03 \AA in vertikaler Richtung in der ersten Lage und 0.1 \AA in horizontaler Richtung. Die r-Faktoren für die anderen beiden Modelle betragen 0.89 für das "missing-row"-Modell und 0.57 für das Rotationsmodell. Abb. 4.2 zeigt einen Vergleich der theoretischen und experimentellen $I(E)$ -Kurven für senkrechten Einfall bei 100 K Kristalltemperatur.

Die Debye-Temperaturen wurden ursprünglich dem Literaturwert entsprechend als 250 K für Cu und 750 K für Stickstoff gesetzt. In der automatischen Optimierung ergeben sich für Stickstoff Schwingungskonstanten von 0.0028 \AA in den $\langle 110 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$ Richtungen und 0.0223 \AA in Richtung der z-Achse senkrecht zur Oberfläche.

Ausgehend von der Lagen-Anordnung von Ref. [25] wurden andere Lagenpositionen ('registries') getestet. Dazu wurde die oberste Substratschicht um jeweils 0.0, 0.25, 0.5 und 0.75 in [%] der Abmessungen der Einheitszelle lateral zu den übrigen Substratschichten verschoben. Dies erbrachte jedoch keine Verbesserung der r-Faktoren.

Die endgültige Struktur ist in Abb. 4.3 abgebildet. Die oberste Schicht wird von nahezu quadratisch angeordneten Cu-Atomen gebildet. Auf diesen sind die Stickstoffatome in einer $c(2 \times 2)$ -Anordnung adsorbiert. Die im Beugungsbild erkennbare pmm-Symmetrie beruht auf der Kombination der Symmetrie der obersten rekonstruierten Schicht mit der des darunterliegenden Cu-Gitters. Die Stickstoffatome sind vier (N_b) bis fünffach (N_i und N_t) koordiniert. Vier dieser Koordinationspartner werden durch die oberste rekonstruierte Substratschicht bereitgestellt, ein weiterer stammt aus der zweiten Cu-Schicht. Die nahezu quadratische Anordnung der obersten Cu-Schicht kommt durch eine zusätzliche Cu-Reihe

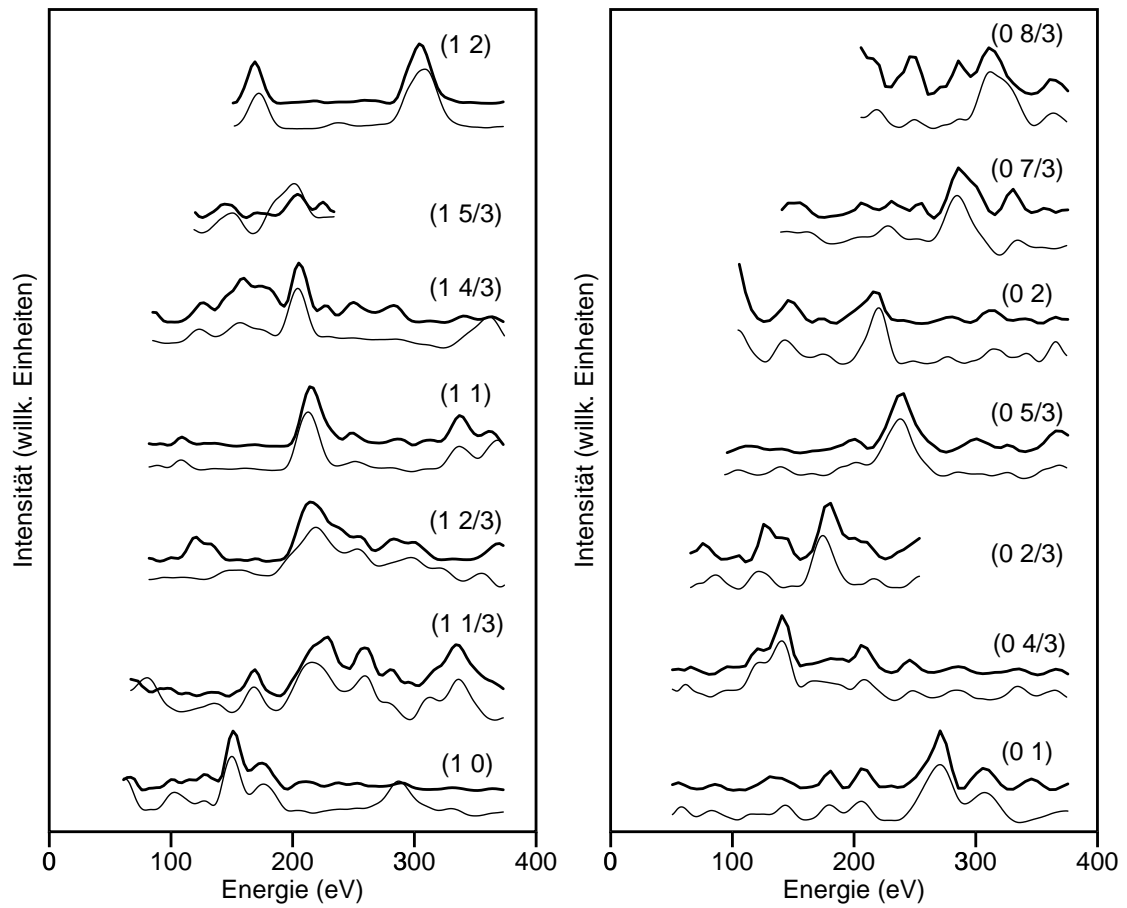


Abbildung 4.2: $I(E)$ -Kurven (Theoretische Kurven dick, experimentelle Kurven dünn) für die 'best-fit'-Struktur.

pro Einheitszelle zustande. Diese könnten durch eine Veränderung der Terrassengröße der Kristalloberfläche frei werden, also von Stufenkanten stammen.

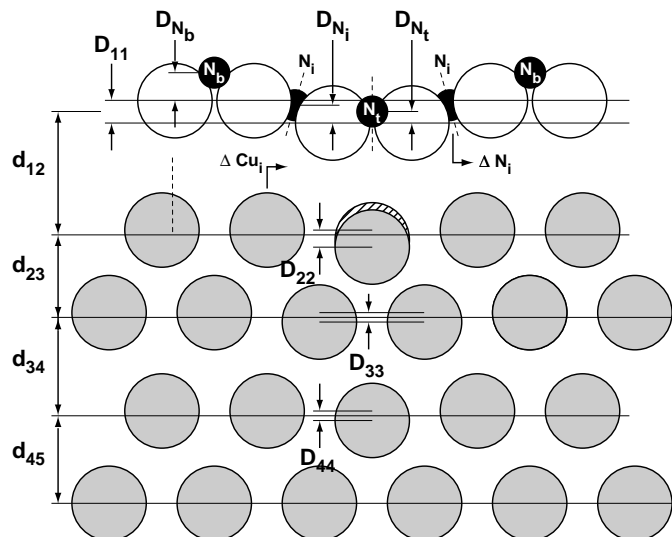


Abbildung 4.3: 'best-fit'-Modell für die rekonstruierte Oberfläche. (Schnitt senkrecht zur Oberfläche). Die oberste Substratschicht wird durch offene Kreise dargestellt, die folgenden Schichten sind grau gezeichnet. Die schwarzen Kreise sind N-Atome. Die schraffierten Kupferatome sind höherliegend im Vergleich zu den einfach grau gezeichneten der ersten Substratschicht.

Die starke Korrugation in der obersten Schicht ermöglicht eine fünffache Koordination nicht nur der N_t - sondern auch der N_i -Atome mit optimalem Bindungsabstand. Der Bindungsabstand ist für beide Koordinationspartner im Rahmen der Fehlergrenzen gleich. Die nächsten beiden Substratschichten zeigen eine bezüglich der obersten Substratschicht gleichsinnige Korrugation. Im Gegensatz zum Ergebnis der Röntgenbeugungsstudie nimmt die Amplitude der Korrugation mit zunehmender Schichttiefe ab. Geometrische Überlegungen ergeben, daß durch die kontinuierlich abnehmende Korrugation die Bindungsabstände zwischen den Cu-Atomen denen der - vermutlich am energetisch günstigsten - Geometrie des Volumens angenähert werden.

Weiterhin wurde versucht, die lokale Besetzungswahrscheinlichkeit der Adsorptionsplätze abzuschätzen. Die r-Faktoren reagierten sehr empfindlich in bezug auf Änderungen der lokalen Besetzung der N_i - und N_t -Plätze. Besetzungswahrscheinlichkeiten der N_i und N_t -

		FD-LEED	T-LEED	Röntgenstreuung	SEXAFS
Bedeckung	N_b	30%	100%		46%
D_{11}		0.52[Å] 41 ± 2%	0.52[Å] 41%	0.64[Å] 50 ± 7%	
D_{22}		0.15[Å] 11 ± 2%	-0.03[Å] -2%	0.17[Å] 13 ± 8%	
D_{33}		0.12[Å] 10 ± 3%		0.28[Å] 22 ± 8%	
D_{44}		0.08[Å] 6 ± 3%		0.11[Å] 9 ± 8%	
d_{12}		1.96[Å] +54 ± 2%	1.92[Å] +51%	2.01[Å] +57 ± 12%	+59 ± 2%
d_{23}		1.24[Å] -2 ± 2%	1.27[Å] 0%	1.30[Å] +2 ± 5%	
d_{34}		1.28[Å] +1 ± 2%	1.27[Å] 0%	1.27[Å] ±0 ± 2%	
d_{45}		1.25[Å] -1 ± 3%	1.27[Å] 0%	1.27[Å] -1 ± 3%	
$D(N_b)$		0.22[Å]	0.22[Å]	0.75[Å]	0.22[Å]
$D(N_i)$		-0.11[Å]	-0.11[Å]	0.75[Å]	-0.17[Å]
$D(N_t)$		0.08[Å]	0.08[Å]	0.75[Å]	0.08[Å]
ΔN_i		+0.15[Å]	+0.22[Å]		
ΔCu_i		+0.05[Å]	+0.22[Å]		

Tabelle 4.1: Strukturparameter für die Cu(110)(2×3)-N-Struktur

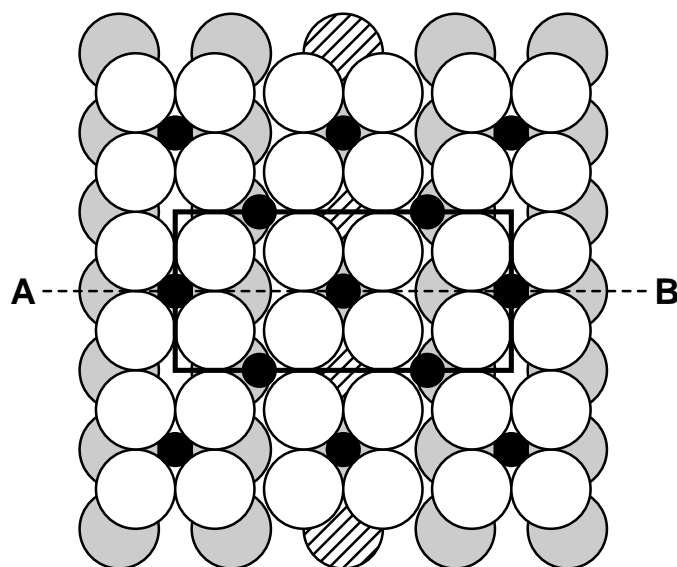


Abbildung 4.4: Best-fit Modell für die rekonstruierte Oberfläche. (Aufsicht).

Plätze von kleiner als 1 konnten mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Interessanterweise war die LEED-Analyse weniger sensitiv in Bezug auf die Besetzungswahrscheinlichkeit der N_b -Position. Aufgrund der LEED-Messungen für unterschiedlich stark getemperte Strukturen ist damit nur ein potentieller temperaturabhängiger Übergang von einer Struktur, in der alle drei Plätze mit Stickstoff belegt sind, zu einer, in der nicht alle N_b Plätze besetzt sind, denkbar. Damit unterstützt die LEED-Rechnung die Überlegungen aus Kapitel 3.2.1, in denen ein möglicher temperaturabhängiger Phasenübergang verneint wird. Es ist somit wahrscheinlich, daß eine partielle Desorption und Wiederherstellung der reinen unrekonstruierten $\text{Cu}(110)$ -Oberfläche die temperaturabhängigen Änderungen der Intensitäten in den $I(E)$ -Kurven bewirkt. Eine Änderung der Besetzung der N_i - und N_t -Plätze hätte gänzlich andere, nicht experimentell beobachtete $I(E)$ -Kurven zur Folge. Obwohl die LEED-Analyse weniger sensitiv in bezug auf die Besetzungswahrscheinlichkeit dieses Platzes war, ergab sich für eine lokale Bedeckung von 30% ein schwaches Minimum für den r -Faktor. Die Gesamtbedeckung kann daher im Mittel zu $\Theta=0.55$ errechnet werden. [3.3 N auf 6 Kupferatome pro rekonstruierter Elementarzelle].

Eine ähnliche Oberflächenrekonstruktion wurde für N auf $\text{Cu}(111)$ [32] und für $\text{Cu}(100)$

[30] gefunden. Die beobachtete Korrugation der zweiten Cu-Schicht parallel zur $\langle 100 \rangle$ Richtung ist identisch mit der lateralen Verschiebung des entsprechenden Cu-Atoms in der Cu (100)-N-Struktur. Ein Vergleich mit Cu_3N [31] zeigt, daß diese Strukturen in etwa der (100)-Oberfläche von Cu_3N entsprechen.

Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die Strukturparameter mit den Ergebnissen der früheren Untersuchungen. Während die groben Züge der Struktur durch Photoelektronenbeugung [21] (nicht in der Tabelle aufgeführt) als (100)-Rekonstruktion richtig vorgeschlagen wurde, konnte die Gitterkorrugation der rekonstruierten Substratschicht erst durch T-LEED-, SEXAFS- und Röntgenstreuungsuntersuchungen aufgeklärt werden. Die Untersuchung mittels Röntgenbeugung führte bereits zu einer sehr genauen Bestimmung der lateralen Gitterverschiebungen und zu einer recht guten Abschätzung der vertikalen Abstände der einzelnen Schichten, konnte jedoch keine Aussagen über die Position der Stickstoffatome treffen. Deren Bestimmung mittels T-LEED [26] wurde durch die SEXAFS-Studie [27] und diese Arbeit bestätigt. In dieser konnte zusätzlich das Ausmaß der Korrugation der ersten vier Schichten quantitativ genau bestimmt werden.

4.3 Einfluß des Energiebereichs der $I(E)$ -Kurven auf den r-Faktor

Die Anzahl der für die LEED-Rechnungen nötigen Phasenverschiebungen wächst mit der kinetischen Energie der Elektronen. Gleichzeitig erhöht sich die Rechenzeit drastisch. Will man nur erste Informationen über die erste Lage, d.h. den Adsorptionsplatz, erhalten und möchte die Betrachtung der tiefen Substratlagen zunächst ausklammern, so ist es möglich, sich auf geringere Energien zu beschränken. Dies zeigt auch das Ergebnis der T-LEED-Studie, welche die Geometrie der ersten Schicht richtig bestimmt. Dies kann z.B. beim Eingrenzen von möglichen Strukturmodellen von Vorteil sein. Wie im folgenden gezeigt wird, ist es dabei nicht nur möglich, sondern auch notwendig, sich auf einen Bereich niedri-

ger Energie zu beschränken und zu berücksichtigen, daß Informationen über tieferliegende Schichten verfälscht werden können.

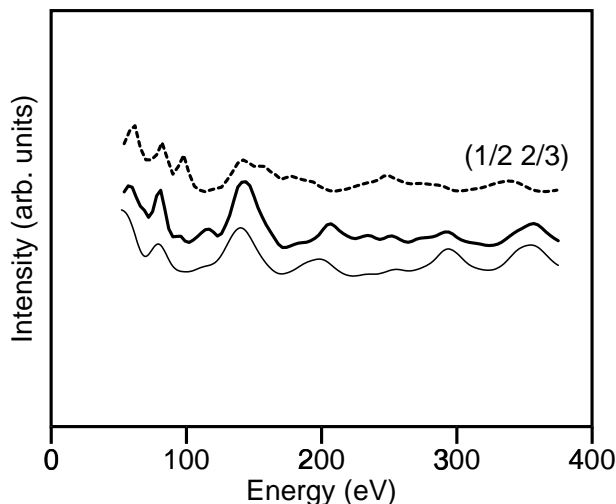


Abbildung 4.5: $I(E)$ -Kurven (Theoretische Kurven dick bzw. gestrichelt, experimentelle Kurve dünn) für die 'best-fit'-Struktur. Die gestrichelte Kurve entspricht einem Strukturmodell, bei dem die tieferen Schichten nicht berücksichtigt wurden.

Abb. 4.5 zeigt eine zweite berechnete $I(E)$ -Kurve (gestrichelte Linie) für den $(1/2, 2/3)$ -Strahl. Diese wurde berechnet, indem die Koordinaten des Strukturmodells der LEED-Studie [26] benutzt wurden. Die r -Faktoren für unseren Datensatz betragen für den r_{Pendry} und den r_{DE} Wert 0.71 bzw. 0.72, obwohl sich die oberste Schicht des in dieser Arbeit vorgestellten Strukturmodells nur unwesentlich von der Struktur aus [26] unterscheidet. Der Unterschied zwischen beiden Modellen ist lediglich, daß in dem einen nur die zweite Substratlage in die Berechnung miteinbezogen wurde und zwar mit einer leichten, zur ersten Lage gegenläufigen Korrugation. Von den sechs größeren Beugungsmaxima bei 50 eV, 65 eV, 150 eV, 190 eV, 290 eV und 350 eV werden nur die bei 50 eV, 65 eV und 150 eV richtig erfaßt. Die kleineren Maxima bei 120 eV und 250 eV werden nicht wiedergegeben, stattdessen erscheinen falsche Maxima bei 100 eV, 160 eV und 330 eV. Die $I(E)$ -Kurve, für deren Berechnung die Korrugation der obersten vier Schichten berücksichtigt wurde, gibt indessen alle größeren und kleineren Maxima richtig wieder. Allerdings taucht zusätzlich ein Nebenmaximum bei 80 eV auf, welches in der experimentellen, geglätteten $I(E)$ -Kurve

nicht (mehr) vorhanden ist. Die Notwendigkeit eines verbesserten Strukturmodells, welches eine mögliche Korrugation von mehr als zwei Substratschichten beinhaltet, wird dadurch klar demonstriert.

Dieses konnte erreicht werden, weil experimentelle Kurven zur Verfügung standen, die einen größeren Energiebereich - bis zu 380 eV - umfaßten. Bei diesem stehen Elektronen, die eine ausreichend große Eindringtiefe besitzen, zur Verfügung. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment konnte daher für alle Strahlen bis in den mittleren Energiebereich verbessert werden, was die Bestimmung der tieferen Schichten ermöglichte. Falls der Energiebereich auf Energien kleiner als 300 eV beschränkt wurde, wurden jedoch mit $r_{\text{Pendry}} = 0.40$ und $r_{\text{DE}} = 0.36$ etwas bessere r-Faktoren erzielt. Dieses ist aller Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, daß die Zahl der "Phaseshifts" in dieser Untersuchung auf $l = 9$ beschränkt wurde und das "Innere Potential" konstant gehalten wurde. Letzteres führt zu einer weniger genauen Wiedergabe der Schwingungen in der Simulation - insbesondere bei höheren Energien. Auch ist eine noch weitergehende, wenn auch sehr geringe Korrugation tieferer Schichten nicht auszuschließen.

4.4 Zusammenfassung

Das pseudo-(100)-Rekonstruktionsmodell für $\text{Cu}(110)(2 \times 3)\text{-N}$ wird durch die LEED-Strukturanalyse bestätigt. Die Stickstoffatome sind vier und fünffach koordiniert und besetzen vierfache Lochplätze in der stark korrigierten rekonstruierten ersten Cu-Schicht. Ein konzentrationsabhängiger Phasenübergang erscheint unwahrscheinlich, die Stöchiometrie konnte zu 1:2 (N:Cu) abgeschätzt werden.

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsstudie sowie diese Arbeit zeigen die Notwendigkeit der Einbeziehung tieferer Substratschichten in Systemen mit einer starken Korrugation der ersten Substratschicht auf. Durch die höhere Empfindlichkeit der LEED-Methode

auf vertikale Distanzen wurde es möglich, die bestehenden Strukturvorschläge substantiell weiter zu verfeinern.