

## 4 Physikalische Grundlagen der Untersuchungsmethoden von Oberflächen

Der Oberflächenanalytik stehen inzwischen eine Vielzahl von Untersuchungsmethoden zur Verfügung. Diese beruhen im Wesentlichen auf der Wechselwirkung von Photonen, Elektronen, Ionen und Neutralteilchen, thermischer Energie sowie elektrischen und magnetischen Feldern mit der Probe. In der vorliegenden Arbeit wurden neben Thermodesorptionsmessungen (TDS) vorrangig Experimente mit dem Rastertunnelmikroskop (RTM) und Untersuchungen zur Austrittsenergieänderung ( $\Delta\Phi$ ) durchgeführt. Die Monolageneichung wurde aufgrund der TD-Ergebnisse vorgenommen. Daneben ist diese Methode hervorragend geeignet, um Aussagen zur Energetik und Kinetik des Adsorptions- bzw. des Desorptionsprozesses zu machen. Messungen der Austrittsenergieänderung liefern Hinweise zur Stärke und Art der elektronischen Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat. Im Vergleich zu diesen beiden Methoden, bei denen nur indirekt eine Aussage hinsichtlich der Struktur der Oberfläche bzw. des Wachstumsmechanismus getroffen werden kann, liefern RTM-Messungen direkte Abbilder der Oberfläche. Weitere hier verwendete Untersuchungsmethoden waren die Beugung langsamer Elektronen (LEED) und die Auger-Elektronenspektroskopie. Letztere wurde nur zur Untersuchung der Reinheit der Oberfläche benutzt bzw. zur Überprüfung der Präparationsmethoden und soll deswegen hier nicht weiter beschrieben werden. Zahlreiche Veröffentlichungen ([CHR91], [HEN91], [ERT85]) geben einen umfassenden Überblick über diese Untersuchungsmethoden, die im folgenden Kapitel kurz vorgestellt und deren physikalisches Prinzip erläutert werden.

### 4.1 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Bei dieser Methode wird die Probe mit einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit erwärmt und die Konzentration der desorbierenden Spezies in Abhängigkeit von der Desorptionstemperatur massenspektroskopisch bestimmt. Das Thermodesorptionsspektrum erhält man durch eine Auftragung der pro Zeiteinheit desorbierten Teilchenrate über die Temperatur. Die Thermodesorptionsspektren können Aufschluss über die Bindungszustände der Adatome und damit über die Stärke der Wechselwirkung mit dem Substrat geben.

Nach Redhead [RED62] lassen sich aus diesen Spektren neben der Zahl der Bindungszustände der Adatome und deren relativer Population die kinetische Ordnung der Desorption  $n$ , die Aktivierungsenergie  $E_{\text{des}}^*$  und der präexponentielle Faktor bestimmen. Aus der Fläche unter den TD-Kurven lässt sich der Bedeckungsgrad  $\Theta_T$  bei einer gegebenen Zeit bzw. Temperatur bestimmen.  $\Theta$  ist wie folgt definiert:

$$\Theta_T = \frac{N^{ad}}{N^{Sub}} \quad (4.1)$$

$\Theta_T$  Bedeckungsgrad bei der Temperatur T

$N^{\text{sub}}$  Zahl der Substratome pro Fläche

Die Artikel von Redhead [RED62], King [KIN75], Chan [CHA78], Ehrlich [EHR63] und Menzel [MEN75] geben einen umfassenden Überblick über die Analyse von TD-Spektren. Sind Pump- und Heizgeschwindigkeit ausreichend groß, können Readsorptionseffekte bzw. Desorption von den Kammerwänden vernachlässigt werden. Eine Blende oder Tüte zwischen Massenspektrometer und Probe sollte gewährleisten, dass nur desorbierende Spezies von der Probe und nicht von den Halterungen bzw. Kristallrändern detektiert werden. Sind diese Bedingungen erfüllt, kann die Desorptionsrate, die sowohl bedeckungs- als auch temperaturabhängig ist, als einfache kinetische Gleichung, bekannt als Polanyi-Wigner-Gleichung, formuliert werden,

$$r_{\text{des}}(\Theta, T) = -\frac{d\Theta}{dt} = -\beta \frac{d\Theta}{dT} = \nu_n \cdot \Theta^n \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right) \quad (4.2)$$

wobei  $\nu$  der Frequenzfaktor,  $E_{\text{des}}$  die Aktivierungsenergie der Desorption,  $\Theta$  der Bedeckungsgrad,  $n$  die Desorptionsordnung,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die Temperatur ist. Die Temperatureffekte werden über die Aktivierungsenergie, die Bedeckungsabhängigkeit über die Ordnung erfasst. Die in Gleichung (4.2) eingeführten Parameter Reaktionsordnung  $n$ , Aktivierungsenergie  $E_{\text{des}}$  und der präexponentielle Faktor lassen sich aus TD-Experimenten mit linearer Aufheizrate  $\beta = dT / dt$  ermitteln. Für das Desorptionsmaximum erhält man nach Differenzieren von (4.2) und Nullsetzen der ersten Ableitung

$$\frac{E_{\text{des}}}{RT_{\text{max}}^2} = \frac{n \nu_n}{\beta} \Theta^{n-1} \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT_{\text{max}}}\right). \quad (4.3)$$

Dementsprechend erhält man für eine Reaktion erster Ordnung ( $n = 1$ ), die charakteristisch für eine Desorption unabhängiger Teilchen ist

$$\frac{E_{\text{des}}}{RT_{\text{max}}^2} = \frac{\nu}{\beta} \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT_{\text{max}}}\right). \quad (4.4)$$

Wie Gleichung (4.4) zeigt, ist die Temperatur des Desorptionsmaximums unabhängig von der Bedeckung. Die Aktivierungsenergie wird in dieser Ableitung als konstant angenommen und kann direkt durch Messung von  $T_{\text{max}}$  unter Annahme eines Wertes für  $\nu$  bestimmt werden. Häufig wird  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  gesetzt. Redhead zeigte, dass die Beziehung zwischen der Aktivierungsenergie  $E_{\text{A,des}}$  und der Temperatur  $T_{\text{max}}$  des Desorptionsmaximums in einem weiten Bereich (für  $10^{13} > \nu / \beta > 10^8 \text{ [K}^{-1}\text{]})$  linear ist, so dass die Aktivierungsenergie näherungsweise gegeben ist durch

$$E_{\text{des}} = RT_{\text{max}} \left( \ln \frac{T_{\text{max}} \nu}{\beta} - 3.64 \right). \quad (4.5)$$

Daneben werden auch noch Kinetiken zweiter, nullter und sogar gebrochenzahliger Ordnung beobachtet.

Eine Desorptionskinetik zweiter Ordnung wird zum Beispiel gefunden, wenn zwei benachbarte Atome rekombinieren und anschließend als zweiatomiges Molekül schnell desorbieren. Die Temperatur des Desorptionsmaximums ist dann nicht mehr unabhängig von der Anfangsbedeckung. Bei einer Kinetik nullter Ordnung ist die Desorptionsrate unabhängig von der Teilchenzahl des Adsorbates. Dies ist zum Beispiel bei Desorption aus Mehrfachschichten der Fall. Die Desorptionsenergie und der präexponentielle Faktor lassen sich aus der logarithmierten Form der Gleichung (4.2)

$$\ln\left(-\frac{d\Theta}{dT}\right) = \ln\left(\frac{\nu_0}{\beta}\right) - \frac{E_{des}}{RT} \quad (4.6)$$

durch Auftragung von  $\ln(-d\Theta/dT)$  gegen  $1/T$  aus einem einzigen TD-Spektrum bestimmen.

Die Bestimmung der Ordnung einer Desorption kann qualitativ durch Analyse der Kurvenform und Vergleich von  $T_{max}$  mit zunehmender Bedeckung erfolgen. Bei einer Kinetik erster Ordnung bleibt  $T_{max}$  konstant, hingegen beobachtet man bei einer Kinetik nullter Ordnung eine Verschiebung zu höheren Temperaturen und bei einer Kinetik zweiter Ordnung eine Verschiebung zu niederen Temperaturen mit zunehmender Bedeckung. Während die Peakform bei einer Kinetik zweiter Ordnung relativ symmetrisch ist, ergeben sich für Desorptionen nullter und erster Ordnung unsymmetrische Kurven. Eine Desorption nullter Ordnung zeichnet sich durch eine gemeinsame Anstiegsflanke mit einem exponentiellen Anstieg im Niedertemperaturbereich aus.

Es ergeben sich jedoch oft Schwierigkeiten in der Abschätzung der Reaktionsordnung. So beobachtet man mehrere Desorptionszustände, die sich überlagern, so dass die Peakgestalt nicht mehr eindeutig zu erkennen ist. Oder es kommt zu einer Peakverschiebung und damit zu einer Bedeckungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie der Desorption und des Frequenzfaktors, so dass diese recht einfache Abschätzung der Desorptionsenergie unbefriedigend wird. Zur genaueren Bestimmung der Desorptionsenergie von Metalladsorbaten wurde das Verfahren von Bauer [BAU75] angewandt, welches auf einer Isosterenauswertung ( $\Theta = \text{konstant}$ ) unter Verwendung der Polanyi-Wigner-Gleichung (4.2) beruht und nachfolgend vorgestellt wird.

#### 4.1.1 Auswertung nach Bauer

Aus einem TD-Spektrum, welches eine Auftragung der Rate gegen die Temperatur darstellt, kann unter Berücksichtigung der Polanyi-Wigner-Gleichung (4.2) durch Aufintegration der Fläche unter der Kurve von der Hoch- zur Niedertemperaturseite die Restbedeckung  $\Theta_i$  bestimmt werden. Für eine Serie gemessener Spektren erhält man dann Wertetripel  $(\Theta_i, T_i, r_i)$ , bei denen jedem Ratenwert  $r_i$  eine Substrattemperatur  $T_i$  sowie eine Restbedeckung zugeordnet wird. Bei der von Bauer entwickelten Methode wird anstelle der Desorptionsrate

die Lebensdauer der adsorbierten Teilchen zur Bestimmung der Desorptionsenergie verwendet. Zwischen Desorptionsrate und Lebensdauer besteht folgender Zusammenhang:

$$\frac{\Theta}{\tau} = r_{Des} \cdot \quad (4.7)$$

Entsprechend erhält man mit Gleichung 4.2

$$\tau = \frac{\beta}{\nu} \exp\left(\frac{E_{des}}{RT}\right). \quad (4.8)$$

Die gesamte Desorptionsordnung wurde dabei in  $\nu$  integriert.

Die  $\tau$ -Werte werden logarithmiert. Da zur Bestimmung der Desorptionsenergie Isothermen ( $\Theta = \text{konstant}$ ) benötigt werden, werden jeder Restbedeckung  $\Theta_i$  die aus allen Spektren erhaltenen Wertepaare von  $\ln(\tau)$  und  $T$  zugeordnet. Zur Bestimmung der Desorptionsenergie wird  $\ln(\tau)$  gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Entsprechend der logarithmierten Form von Gleichung (4.8)

$$\ln(\tau) = \ln\left(\frac{\beta}{\nu}\right) + \frac{E_{des}}{RT} \quad (4.9)$$

lässt sich aus dieser Arrheniusauftragung die Desorptionsenergie aus der Steigung bestimmen. Der Ordinaten Schnittpunkt ergibt bei bekannter Heizrate  $\beta$  den präexponentiellen Faktor  $\nu$ . Bei dem analogen Verfahren nach King [KIN75] wird die logarithmierte Rate gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Da beide Verfahren auf dem gleichen Ansatz beruhen, werden ähnliche Ergebnisse erzielt.

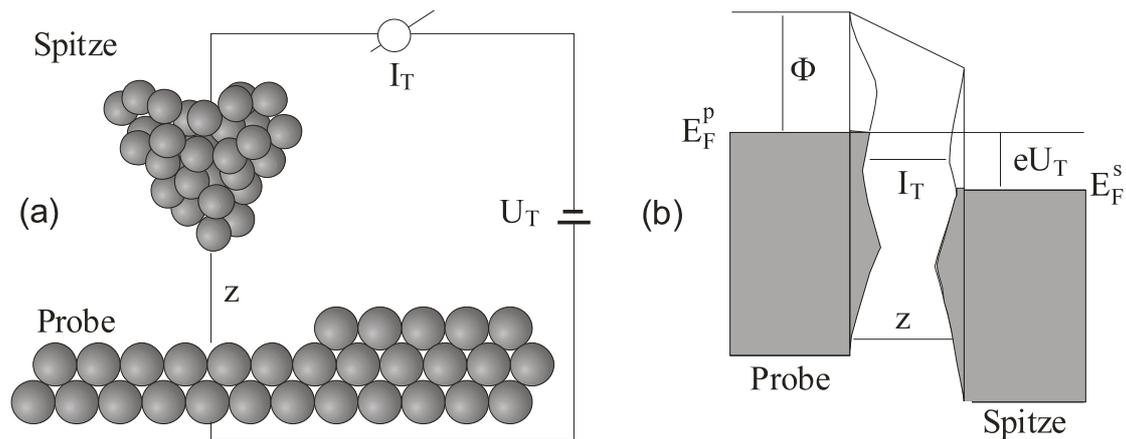
Basierend auf dem Auswerteverfahren von Bauer hat Schlatterbeck ein numerisches Verfahren erarbeitet, welches von Wagner weiterentwickelt wurde. Im Gegensatz zu der früher grafisch vorgenommenen Auswertung lassen sich mit dem Computer große Datenmengen verarbeiten, was die Auswertung erheblich erleichtert. In [WAG03] und [SCH98/1] findet sich eine detaillierte und umfassende Beschreibung dieses Auswerteverfahrens.

## 4.2 Rastertunnelmikroskopie (RTM)

Mit der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (RTM) im Jahre 1982 von G. Binnig und H. Rohrer [BIN82] war es erstmals möglich, dreidimensionale Abbilder von Oberflächen elektrisch leitender Materialien im Realraum bis hin zur atomaren Auflösung sichtbar zu machen. Mit dieser Methode können sehr schnell beeindruckende Ergebnisse erzielt werden, zu deren Interpretation jedoch häufig noch Informationen aus anderen Untersuchungsmethoden notwendig sind. Der Einsatz des Rastertunnelmikroskops ist sehr vielfältig. Neben der Oberflächenanalytik zur Untersuchung des Wachstumsverhaltens dünner

metallischer Filme auf Halbleiter- und Metallsubstraten können z. B. in der Elektrochemie im flüssigen Medium Abscheidungs Vorgänge untersucht werden. Aber auch in der organischen Chemie und Biologie hat sich das RTM zur Strukturuntersuchung organischer Moleküle auf leitenden Trägermaterialien als hervorragende Untersuchungsmethode etabliert. Neben der Untersuchung von Wachstumsverhalten und Strukturen können einzelne Atome bzw. Moleküle gezielt manipuliert und so definierte Mikrostrukturen erhalten werden. Grenzen bezüglich des Einsatzgebietes sind noch lange nicht erreicht.

Das physikalische Prinzip des Rastertunnelmikroskops ist in Abbildung 4.1 dargestellt.



**Abb. 4.1:** a) Prinzip der Funktionsweise des Rastertunnelmikroskops nach [PAR96]  
 b) Darstellung der energetischen Verhältnisse beim Tunnelvorgang zwischen Probe und Spitze mit den Fermi-niveaus  $E_F^p$  und  $E_F^s$

Die physikalische Grundlage dieses Messprinzips ist der quantenmechanische Tunneleffekt. Im Experiment wird eine sehr feine Metallspitze, bestehend aus Wolfram oder einer Platin-Iridium-Legierung, als Messsonde mittels eines Piezomotors ganz dicht ( $z \leq 1\text{nm}$ ) vor die Oberfläche gebracht. Im Idealfall befindet sich nur ein einziges Atom an deren Ende. Aufgrund der unterschiedlichen Lage ihrer Fermi-niveaus baut sich bei hinreichend kleinem Abstand zwischen Probe und Spitze eine Potentialbarriere auf. Wird nun eine kleine Spannung, die sogenannte Tunnelspannung  $U_t$ , zwischen Spitze und Probe angelegt, können auf Grund des quantenmechanischen Tunneleffektes die Elektronen die Potentialbarriere durchdringen, und je nach Polung fließt ein positiver bzw. negativer Tunnelstrom  $I_t$  zwischen Spitze und Probe.

Unter der Annahme, dass es sich bei Spitze und Probe im vereinfachten Fall um zwei planparallele Elektroden handelt, hängt der Tunnelstrom bei reinen Metalloberflächen bei konstanter Tunnelspannung exponentiell vom Abstand  $z$  zwischen Probe und Spitze ab:

$$I_T \propto \left( \frac{U_T}{z} \right) \exp(-Az\sqrt{\phi}) \quad (4.10)$$

A Konstante mit dem Wert  $1.025 \text{ \AA}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$

$\phi$	Mittelwert der Austrittsarbeiten von Spitze und Probe (eV) ( $\phi = 1/2(\phi_{\text{Spitze}} + \phi_{\text{Probe}})$ )
$I_T$	Tunnelstrom
$U_T$	Tunnelspannung
$z$	Abstand zwischen Probe und Spitze

Die Spitze ist an einer Rastereinheit (Scanner) aus Piezokeramiken befestigt, an der die Spannungen  $V_x$ ,  $V_y$  und  $V_z$  anliegen. Durch Variation dieser drei Spannungen lässt sich die Spitze über die Oberfläche in x-, y- bzw. z- Richtung bewegen.

Bei vorgegebenen x- und y- Koordinaten lässt sich die Probe entweder bei konstantem Tunnelstrom, dem constant current mode, oder bei konstantem Abstand zwischen Probe und Spitze, dem constant height mode, abrastern. In dem am häufigsten verwendeten Arbeitsmodus, dem des konstanten Tunnelstroms, regelt eine Steuerelektronik den Abstand zwischen Spitze und Probe über die Spannung am z- Piezo-Element, so dass der Tunnelstrom einen konstanten Sollwert beibehält. Die gemessene Spannung  $V_z$  ist proportional zu  $z$ . Bei vorgegebenen x- und y-Koordinaten über die Spannungen  $V_x$  und  $V_y$  lässt sich die Topographie der Oberfläche der Probe über die gemessene Spannung  $V_z$  am z-Piezo-Element aufzeichnen.

Die quantenmechanische Beschreibung des Tunnelvorganges beim RTM ist recht kompliziert. Danach stellt der Tunnelstrom ein Maß für die Überlappung der Wellenfunktionen von Spitze und Probe dar. Seine exakte Berechnung ist praktisch unmöglich, da man hierzu die Wellenfunktion des Gesamtsystems, bestehend aus Probe und Spitze, berechnen müsste. Deswegen sei hier nur auf die weiterführende Literatur ([TER83/85], [BAR84], [DEM88]) verwiesen, die sich intensiv mit dieser Problematik auseinandersetzt.

Im Gegensatz zur vertikalen Auflösung, die durch mechanische oder elektrische Störungen begrenzt wird, ist die laterale Auflösung extrem abhängig von der Spitzenform. Trotz der unterschiedlichsten Spitzenpräparationsmethoden liegt es am Geschick des Experimentators, eine gute Spitze herzustellen, die im Idealfall nur ein Atom am Ende besitzt. Abbildungsfehler bzw. zu geringe Auflösung sind meistens auf eine schlechte Spitze zurückzuführen. Da sich die Spitze bis auf wenige Angström der Probe nähert, ist ein erschütterungsfreies Arbeiten Voraussetzung für atomare Auflösung. Die Auskopplung von störenden Schwingungen aus der Umgebung kann recht einfach, z. B. durch Montieren des RTM auf Schwingungsdämpfer, erreicht werden. Weiterhin kann es durch die thermische Drift der Tunnelspitze während der Messung zu Verzerrungen der abgebildeten Oberflächenstruktur kommen. Ebenso haben die Oberflächenstruktur und die Art und Wachstumsform des Adsorbates, sowie die Mobilität der Atome Einfluss auf das Abbildungsverhalten. Diese Schwierigkeiten können zum Teil durch das Arbeiten bei tiefen Temperaturen ( $< 10$  K) behoben werden, wie es derzeit schon in mehreren Arbeitsgruppen praktiziert wird.

### 4.3 Änderung der Elektronenaustrittsarbeit ( $\Delta\Phi$ )

Die Austrittsarbeit  $\phi$  einer Oberfläche ist definiert als diejenige Arbeit, die von den Elektronen aufgebracht werden muss, um vom Inneren des Festkörpers bis auf einen Abstand von ca.  $10^{-6}$  m vor die Oberfläche ins Vakuum zu gelangen. Sie setzt sich zusammen aus dem chemischen Potential  $\mu$  der Elektronen im Festkörper und dem Oberflächenpotential  $\chi$

$$e\phi = \mu - e\chi. \quad (4.11)$$

e - Ladung des Elektrons

$\phi$  - Galvanipotential

Letzteres resultiert aus der Bildung einer Dipolschicht an der Grenzfläche Metall / Vakuum. Aufgrund fehlender Koordinationspartner wirken auf die Teilchen der Oberfläche unsymmetrische Kräfte. Bei Metallen werden diese Kräfte dadurch neutralisiert, dass das Elektronengas über die positiven Atomrümpfe hinaustritt und sich so eine Dipolschicht bildet. Während das chemische Potential eine Volumeneigenschaft ist, ist das Oberflächenpotential stark von Zustand und Beschaffenheit der Oberfläche abhängig. Demzufolge sind adsorbatinduzierte Änderungen der Austrittsarbeit bei Metallen fast ausschließlich auf Änderungen des Oberflächenpotentials zurückzuführen. Es gilt:

$$\Delta\phi = -\Delta\chi. \quad (4.12)$$

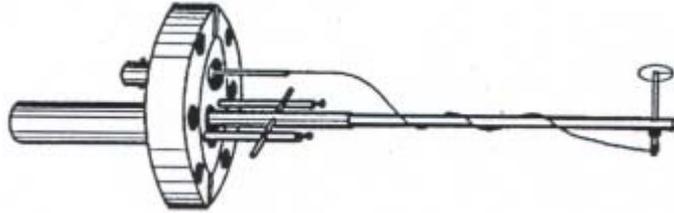
Je nach Richtung des Elektronenübergangs zwischen Adsorbat und Substrat beobachtet man eine positive bzw. negative Austrittsarbeitsänderung. Wandern die Elektronen vom Substrat zum Adsorbat, so ist  $\Delta\phi$  positiv. Im umgekehrten Fall, also vom Adsorbat zum Substrat, negativ.

Da die Austrittsarbeit eine substratspezifische und sehr oberflächenempfindliche Größe ist, lassen sich aus deren Änderung wichtige Aussagen zur Natur des Adsorbates bzw. zur Art und Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat machen.

Zur Messung der Austrittsarbeit wurde eine Vielzahl von Methoden entwickelt. Zum einen kann die Austrittsarbeit mit Hilfe thermischer, photoelektrischer und feldelektrischer Elektronenemission direkt gemessen werden. Recht einfach dagegen sind die indirekten Methoden, wie die auch bei unseren Untersuchungen verwendete Kelvinmethode, bei der die Austrittsarbeitsänderung bezogen auf ein Referenzmaterial gemessen wird. Auf Grund der unterschiedlichen Austrittsarbeit zweier Materialien besteht im thermischen Gleichgewicht bei hinreichend kleinem Abstand zwischen ihnen ein elektrisches Feld, welches gut messbar ist. Bei der Kelvinmethode wird die Probe vor dem sogenannten Kelvinschwinger, wie er in Abb. 4.2 dargestellt ist, positioniert.

Der Kelvinschwinger selbst besteht aus einem periodisch schwingenden Glasarm, an dessen Ende eine Drahtschleife aus einem inerten Material wie z. B. Gold oder oxidiertes Tantal als Referenzelektrode angebracht ist. Am anderen Ende befindet sich ein Permanentmagnet,

welcher in ein von hinten verschlossenes Edelstahlrohr ragt. Mit Hilfe einer Spule, die von außen auf das Edelstahlrohr geschoben wird, wird der Glasstab zu den oben erwähnten Schwingungen angeregt.



**Abb. 4.2:** Aufbau des Kelvinschwingers [CHR91]

Die Anordnung von Probe und Referenzelektrode stellt einen Plattenkondensator dar. Durch die periodische Änderung des Abstandes zwischen Probe und Referenzmaterial ändert sich seine Kapazität, und ein Verschiebungsstrom fließt:

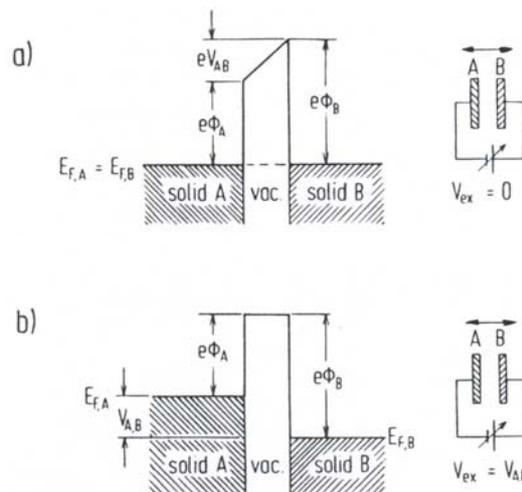
$$i(t) = \frac{dQ}{dt} = V_{AB} \frac{dC}{dt} = V_{AB} C_0 \omega \cos \omega t. \quad (4.13)$$

C – Kapazität der Anordnung

$V_{AB}$  – Kontaktpotential

$\omega$  - Schwingungsfrequenz

An den Kelvinschwinger kann von außen eine Gegenspannung  $V_{ex} = V_{AB}$  angelegt werden und so der Verschiebungsstrom zu Null kompensiert werden. Diese Gegenspannung entspricht der Differenz der Austrittsarbeiten von Probe und Referenz. Das physikalische Prinzip der Kelvinmethode ist in Abb. 4.3 dargestellt.



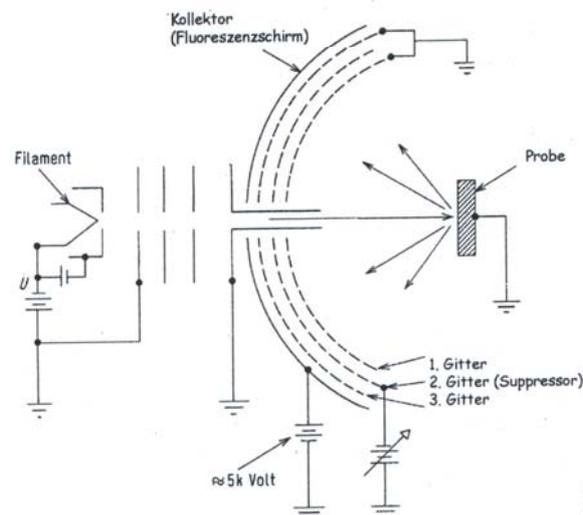
**Abb. 4.3:** Physikalisches Prinzip der Kelvinmethode [CHR91]

a) Aufbau der Kontaktpotentialdifferenz  $V_{AB}$ , b) Kompensation der Kontaktpotentialdifferenz mit einer Gegenspannung  $V_{ex}$

Wird das Oberflächenpotential beispielsweise durch Adsorption oder Desorption von Teilchen verändert, fließt erneut ein Verschiebungsstrom. Dieser kann wieder zu Null kompensiert werden, bzw. mit einer selbstkompensierenden Lock-In-Technik die so induzierte Austrittsänderung während des Adsorptions- oder Desorptionsprozesses direkt als Funktion der Zeit bzw. Temperatur gemessen werden.

#### 4.4 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Die Beugung niederenergetischer Elektronen wird häufig zur Charakterisierung von Oberflächenstrukturen verwendet. Auf Grund ihrer Welleneigenschaften können die Elektronen analog der Röntgenbeugung an periodischen Oberflächenstrukturen gebeugt werden. Dazu wird ein Elektronenstrahl mit einer Elektronenenergie von 10 bis 500 eV auf die Probe gerichtet. Entsprechend der de Broglie- Beziehung ergibt sich für diese kinetische Energie eine Wellenlänge zwischen 0,55 und 3,8 Å. Diese Wellenlängen liegen in der Größenordnung von Atomabständen, so dass konstruktive Interferenz möglich ist. Damit überhaupt ein Beugungsbild sichtbar wird, muss die Oberfläche eine gewisse laterale Ordnung aufweisen. Die gebeugten Elektronen werden dann auf einen halbkugelförmigen Fluoreszenzschirm beschleunigt und als reziprokes Abbild des zweidimensionalen realen Oberflächengitters sichtbar gemacht. Abb. 4.4 zeigt den schematischen Aufbau eines LEED-Experimentes.



**Abb. 4.4:** Schematischer Aufbau eines LEED-Experimentes nach [CHR91]

Die Beugung kann formal als eine Reflexion des Elektronenstrahls an Netzebenen beschrieben werden, so dass entsprechend der Braggschen Reflexionsbedingung

$$2d_{h,k} \sin \vartheta = n \lambda \quad (4.14)$$

$\lambda$	Wellenlänge des Elektrons
$d_{hk}$	Netzebenenabstand (zweidimensional)
$n$	Ordnung des gebeugten Strahls
$\vartheta$	Glanzwinkel
$h, k$	Miller Indices

konstruktive Interferenz erfolgt. Demnach muss der Gangunterschied zwischen den an zwei aufeinanderfolgenden parallelen Netzebenen reflektierten Elektronenstrahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  betragen. Da im verwendeten Energiebereich die niederenergetischen Elektronen in fester Materie nur eine sehr geringe Reichweite (ca. 4 Å) aufweisen, reduziert sich die Bedingung nahezu auf den zweidimensionalen Fall. Einen Zusammenhang zwischen reziprokem Gitter und dem Realraum geben die Laue-Bedingungen [ERT85], die bei konstruktiver Interferenz erfüllt sein müssen.

Oftmals beobachtet man neben den Grundgitterreflexen adsorbatinduzierte Überstrukturen. Nach der Nomenklatur von Wood [WOO64] lassen sich diese Strukturen mit Hilfe der Basisvektoren der Überstruktur  $b_1$  und  $b_2$  bezüglich der vom Substrat  $a_1$  und  $a_2$  beschreiben.

$$\frac{|\vec{b}_1|}{|a_1|} \times \frac{|\vec{b}_2|}{|a_2|} \cdot R\gamma \quad (4.15)$$

Manchmal ist die Überstruktur bezüglich des Grundgitters verdreht. Der entsprechende Drehwinkel  $\gamma$  wird ebenfalls angegeben.

Aus der Lage und der Intensität der Reflexe können Rückschlüsse auf die Periodizität und im Falle von Adsorbaten auf die Bedeckung gemacht werden. Auf Grund von Mehrfachstreuung ist es jedoch oft schwierig, aus dem Beugungsbild direkt auf die reale Struktur zu schließen. Die Strukturbestimmung erfolgt dann mit Hilfe von  $I(V)$ -Kurven, bei der die Intensität der Beugungsreflexe in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung der Elektronen gemessen wird. Diese  $I(V)$ -Kurven können für unterschiedliche Adsorptionsmodelle simuliert werden. Bei bestmöglicher Übereinstimmung beider Kurven kann davon ausgegangen werden, dass Modell und tatsächliche Struktur übereinstimmen.