

---

# IV-LEED Untersuchungen an Ag(001): Experimentelle Einflüsse und Datenanalyse

---

Masterarbeit vorgelegt im Rahmen der Prüfung  
für den Master-Studiengang Materialwissenschaften

Matrikel-Nummer: 953091  
Osnabrück, 30. November 2017

*Autor:* Jascha BAHLMANN

*Erstprüfer:* Prof. Dr. Joachim WOLLSCHLÄGER

*Zweitprüfer:* Dr. Lutz HAMMER



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Allgemeines . . . . .	3
2.1.1	Festkörper und Oberfläche . . . . .	3
2.1.2	Reziproker Raum . . . . .	6
2.2	IV-LEED . . . . .	8
2.2.1	Beugung an periodischen Strukturen . . . . .	8
2.2.2	Kinematische Beugungstheorie . . . . .	10
2.2.3	Beugung niederenergetischer Elektronen . . . . .	13
2.2.4	LEED-Aufbau . . . . .	15
2.2.5	Datenakquisition . . . . .	16
2.3	Pendry-R-Faktor . . . . .	18
2.4	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie . . . . .	19
2.5	Experimentelles . . . . .	20
2.5.1	Ultrahochvakuum (UHV) . . . . .	20
2.5.2	Probenpräparation . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Materialsystem</b>	<b>23</b>
3.1	Ag(001) . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Messergebnisse und Auswertung</b>	<b>25</b>
4.1	Überprüfung des Präparationsverfahrens . . . . .	25
4.2	Theoretische IV-Spektren . . . . .	27
4.3	Glättung der IV-Spektren . . . . .	30
4.4	Experimentelle Spektren . . . . .	34
4.4.1	Symmetrieäquivalenz . . . . .	34
4.4.2	Vergleich mit berechneten Spektren . . . . .	35
4.4.3	Winkelabhängigkeit . . . . .	39
4.4.4	Temperaturabhängigkeit . . . . .	46
4.5	Empfindlichkeit der Struktursuche auf Fehlwinkel . . . . .	51
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>53</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>55</b>



# 1 Einleitung

Diese Arbeit widmet sich der systematischen Untersuchung verschiedener Einflüsse auf die Analyse von Oberflächenstrukturen mittels IV-LEED (*Intensity Voltage - Low Energy Electron Diffraction*). IV-LEED ist eine beugende Messmethode, mit der die geometrische Struktur einer Oberfläche bestimmt werden kann. Hierbei bezeichnet der Begriff der *Oberfläche* die obersten atomaren Lagen, deren Struktur und physikalische Eigenschaften von denen des Festkörpers abweichen können. Ein präzises Wissen um die Anordnung der Atome der Oberfläche ist von Bedeutung, um die elektronischen sowie magnetischen Eigenschaften zu verstehen. Dies ist für die Herstellung und Optimierung diverser Bauteile wie beispielsweise Riesenmagnetowiderständen, die in der Datenspeicherung von praktischem Interesse sind, erforderlich.

Der Vorteil gegenüber anderer Methoden zur Aufklärung der geometrischen Struktur wie der Rastertunnelmikroskopie besteht bei IV-LEED darin, dass nicht ausschließlich die oberste Lage untersucht wird, sondern auch präzise Aussagen über die sich darunter befindlichen Lagen getroffen werden können. Dass dennoch ausschließlich die obersten paar Lagen analysiert werden, wird durch den großen Streuquerschnitt der verwendeten Elektronen an den Oberflächenatomen ermöglicht.

Für die Auswertung von IV-LEED ist es notwendig die verschiedenen experimentellen Einflüsse, wie die Temperatur der Probe und den Einfallswinkel des Elektronenstrahls, abschätzen zu können. Des Weiteren gibt es ebenfalls in der Auswertung der Messdaten diverse Einflüsse zu beachten, wie beispielsweise das Entfernen des experimentellen Rauschens aus den Messdaten. Im Rahmen dieser Arbeit sollen eben diese Einflüsse untersucht werden.

Als Substrat wurde die Silber(001)-Oberfläche gewählt, da sie auf Grund ihrer hohen Symmetrie und gut bekannten Struktur die Möglichkeit bietet, den Fokus auf die experimentellen und auswertungstechnischen Einflüsse zu legen, um diese zu studieren.

Kapitel 2 befasst sich mit den für diese Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen. Des Weiteren wird dort eine genauere Übersicht über die Messtechnik IV-LEED gegeben und der im Rahmen dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau dargestellt. In Kapitel 3 werden Details zu dem Substrat Ag(001) erläutert. Kapitel 4 beinhaltet schließlich die ausführliche Darstellung der Ergebnisse dieser Arbeit. Dabei werden zum einen die experimentellen Messergebnisse präsentiert, zum anderen wird auf die auswertungstechnischen Einflüsse eingegangen. Abschließend befindet sich in Kapitel 5 eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit.



## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die zur Anfertigung dieser Arbeit notwendigen Grundlagen geschaffen. Dabei wird zuerst die für diese Arbeit relevante Physik der Festkörper- und Oberflächenstrukturen dargestellt. Anschließend werden die theoretischen sowie experimentellen Aspekte der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messmethoden diskutiert. Insbesondere werden dabei die Hintergründe zu *Intensity Voltage - Low Energy Electron Diffraction* (IV-LEED) beschrieben. Abschließend folgt eine Besprechung der allgemeinen experimentellen Voraussetzungen für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen. Die Unterkapitel 2.1.1, 2.1.2 und 2.2.1 wurden dabei analog zu den entsprechenden Abschnitten aus [1] verfasst und angepasst.

### 2.1 Allgemeines

In diesem Unterkapitel werden die allgemeinen physikalischen Hintergründe zur Oberflächenphysik dargelegt, auf denen die weiteren Kapitel aufbauen.

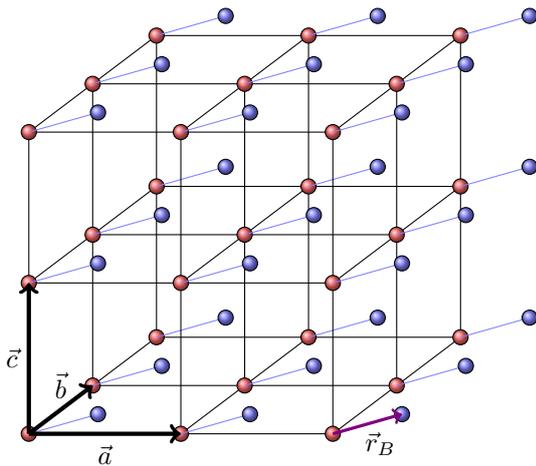
#### 2.1.1 Festkörper und Oberfläche

In der Festkörperphysik wird streng zwischen dem Festkörper und seiner Oberfläche unterschieden. Viele Eigenschaften des Festkörpers beruhen auf seiner Periodizität, die in jeder Raumrichtung vorliegt. Er ist somit aus sich wiederholenden Einheitszellen aufgebaut, die sich in keiner Weise voneinander unterscheiden. Diese Anordnung kann als Raumgitter aufgefasst werden, zu dessen mathematischer Beschreibung der Translationsvektor  $\vec{r}_{\text{Festkörper}}$  eingeführt wird, der von jedem Punkt des Gitters jeden anderen Punkt des Gitters erreichen kann.

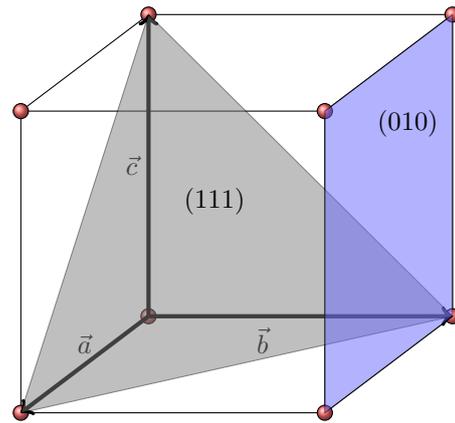
$$\vec{r}_{\text{Festkörper}} = m_1 \vec{a} + m_2 \vec{b} + m_3 \vec{c} \quad \text{mit } \{m_1, m_2, m_3\} \in \mathbb{Z} \quad (2.1)$$

Zur Beschreibung von Kristallstrukturen ist es nötig eine Basis zu berücksichtigen. Zweckmäßig wird der Bezugspunkt des Gitters in das Zentrum eines Basisatoms gelegt. Enthält die Einheitszelle mehr als ein Atom, werden die relativen Koordinaten der Atome  $\vec{r}_{\text{B}}$  in Bezug auf den Ursprung der Basis angegeben. In Abbildung 2.1 ist der Ausschnitt eines Gitters mit zweiatomiger Basis dargestellt.

Zur Benennung von Ebenen werden die Millerschen Indizes verwendet. Sie errechnen sich aus den Kehrwerten der Maßzahlen  $m_1$ ,  $m_2$  und  $m_3$ , an denen die Ebene die jeweiligen Achsen schneidet. Diese Kehrwerte werden anschließend mit dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen der Maßzahlen multipliziert, um die Millerschen Indizes zu erhalten. Liegt kein Schnittpunkt mit einer Achse vor, ergibt sich der entsprechende Index zu 0. Für die Ebene mit den Achsenschnittpunkten 4, 3 und 2 lauten demnach die Millerschen Indizes (346).



**Abbildung 2.1:** Kristallgitter mit den primitiven Translationsvektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$ . Der Ursprung des Bezugssystems befindet sich an der Position eines „roten Atoms“. Die Beschreibung der zweiatomigen Basis (rot und blau) erfolgt mittels des Vektors  $\vec{r}_B$ , der die Lage des „blauen Atoms“ relativ zum Bezugspunkt angibt.



**Abbildung 2.2:** Kubisch primitive Einheitszelle. Die grau und blau gefärbten Flächen entsprechen den Ebenen mit den Millerschen Indizes (111), bzw. (010).

In Abbildung 2.2 sind beispielhaft zwei Ebenen mit den jeweiligen Millerschen Indizes dargestellt.

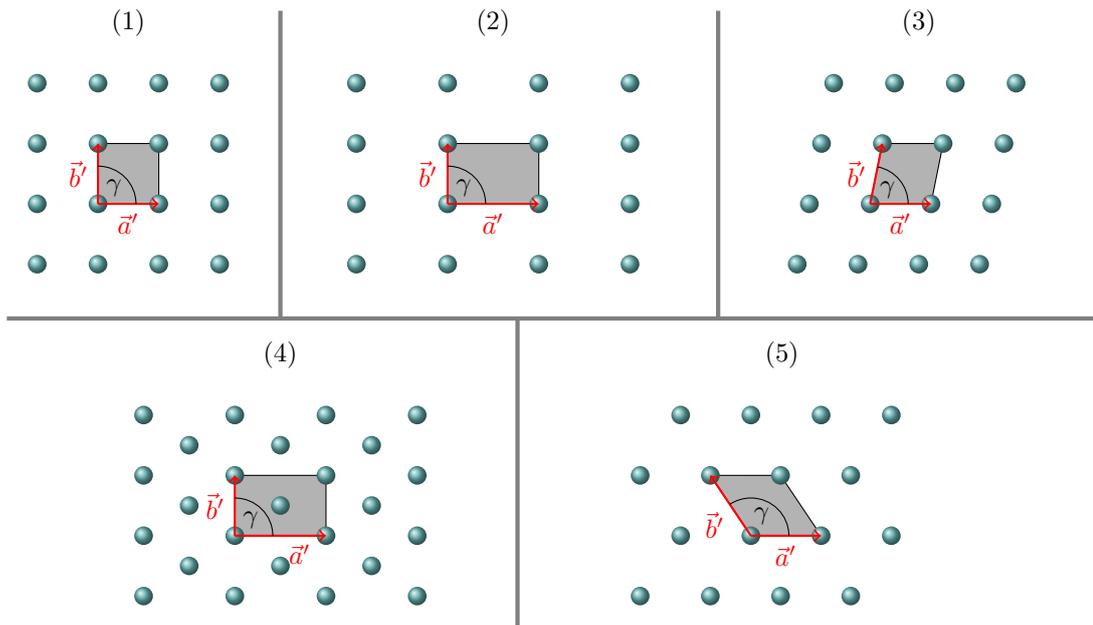
Richtungen in einem Kristall werden hingegen mit eckigen Klammern angegeben. Eine Richtung mit den selben Indizes wie eine Ebene steht dabei immer senkrecht auf dieser Ebene.

Bei der Oberfläche hingegen ist die Translationsinvarianz des Gitters in einer Raumrichtung gebrochen. Die ungesättigten Bindungen an der Oberfläche können eine Rekonstruktion der Oberflächenatome verursachen, welche die Gesamtenergie des Systems minimiert. Die so entstandene rekonstruierte Oberfläche kann sich von einer äquivalenten Ebene im Festkörper durch eine Änderung der Translationsymmetrie unterscheiden. Aus diesem Grund wird für die Oberfläche ein eigener Translationsvektor  $\vec{r}_{\text{Oberfläche}}$  eingeführt, der aus zwei lateralen primitiven Translationsvektoren zusammengesetzt ist.

$$\vec{r}_{\text{Oberfläche}} = m'_1 \vec{a}' + m'_2 \vec{b}' \quad \text{mit } \{m'_1, m'_2\} \in \mathbb{Z} \quad (2.2)$$

Das Parallelogramm, das die Vektoren  $\vec{a}'$  und  $\vec{b}'$  aufgespannen, wird als laterale Einheitszelle oder Einheitsmasche bezeichnet. Auch um eine zweidimensionale Struktur vollständig beschreiben zu können, muss gegebenenfalls eine mehratomige Basis berücksichtigt werden. Statt der 14 BRAVAIS-Gitter, die zur Klassifizierung verschiedener dreidimensionaler Kristallstrukturen dienen, lässt sich die Oberfläche mit 5 BRAVAIS-Gittern beschreiben (vgl. Abbildung 2.3).

Die üblichen Notationen zur Beschreibung von Überstrukturen verknüpfen die primitiven



**Abbildung 2.3:** Die 5 BRAVAIS-Gitter für zweidimensionale Strukturen:

- (1) quadratisch  $|\vec{a}'| = |\vec{b}'|$  ;  $\gamma = 90^\circ$ ,  
 (2) rechteckig  $|\vec{a}'| \neq |\vec{b}'|$  ;  $\gamma = 90^\circ$ ,  
 (3) schiefwinklig  $\gamma \neq 90^\circ \wedge \gamma \notin \{60^\circ, 120^\circ\}$ , wenn  $|\vec{a}'| = |\vec{b}'|$ ,  
 (4) rechteckig zentriert  $|\vec{a}'| \neq |\vec{b}'|$  ;  $\gamma = 90^\circ$  mit zentriertem Basisatom ,  
 (5) hexagonal  $|\vec{a}'| = |\vec{b}'|$  ;  $\gamma \in \{60^\circ, 120^\circ\}$  .

Das rechteckig zentrierte Gitter ist kein primitives Gitter. Es wird jedoch häufig benutzt, da es auf Grund seiner Symmetrie leicht zu beschreiben ist.

Einheitsvektoren der Überstruktur mit den primitiven Einheitsvektoren einer darunterliegenden, nicht rekonstruierten Ebene des Festkörpers mit den lateralen Translationsvektoren  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$ .

Bei der Matrix-Notation wird die Beziehung zwischen den Translationsvektoren des Substrats und den Translationsvektoren der Überstruktur in eine Matrix überführt.

$$\vec{a}' = G_{11}\vec{a} + G_{12}\vec{b} \qquad \vec{b}' = G_{21}\vec{a} + G_{22}\vec{b} \qquad (2.3)$$

Die Überstruktur wird durch die Matrix

$$\underline{G} = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} \qquad (2.4)$$

beschrieben. WOOD's Notation hingegen betrachtet das Verhältnis der Längen der Translationsvektoren.

$$\frac{|\vec{a}'|}{|\vec{a}|} = m \qquad \frac{|\vec{b}'|}{|\vec{b}|} = n \qquad (2.5)$$

Die Überstruktur wird als  $X(hkl)c(m \times n) - R\varphi - Ad$  angegeben, wobei  $hkl$  den Millerschen Indizes des Substrats  $X$  entspricht. Eine Drehung zwischen den Basis-Translationsvektoren

des Substrats und der Überstruktur wird gegebenenfalls mit dem Winkel  $\varphi$  angegeben, während eine eventuelle Zentrierung durch das  $c$  dargestellt wird (z.B. Si(001) $c(4 \times 2)$ ). Wird die Überstruktur von Adsorbatatomen induziert, wird  $Ad$  durch das entsprechende chemische Symbol mit der Anzahl der in einer Einheitszelle vorhandenen Adsorbatatome ersetzt (z.B. Si(111)( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) –  $R30^\circ$  – 3Bi).

Zu beachten ist, dass WOOD's Notation im Gegensatz zu der Matrix-Notation nur korrekt verwendet werden kann, wenn der Winkel zwischen den Translationsvektoren des Substrats dem Winkel zwischen den Translationsvektoren der Überstruktur entspricht.

### 2.1.2 Reziproker Raum

Der reziproke Raum ist ein Konzept, das sehr nützlich bei der Verwendung von beugenden Messmethoden wie LEED ist. Dabei wird jedem Punktgitter, das die Periodizität einer Oberflächenstruktur beschreibt, eindeutig ein reziprokes Gitter zugeordnet. Dieses reziproke Punktgitter lässt sich mathematisch analog zu Gleichung 2.2 beschreiben.

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* \quad \text{mit } \{h, k\} \in \mathbb{Z} \quad (2.6)$$

Die reziproken Translationsvektoren ergeben sich aus den Translationsvektoren des zugrunde liegenden Gitters nach

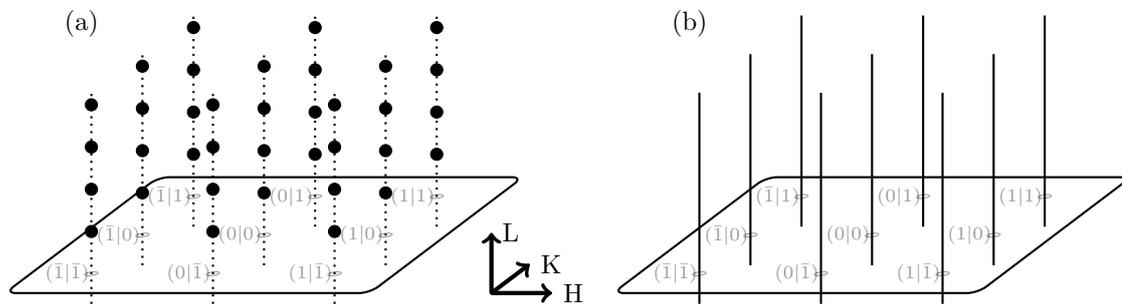
$$\vec{a}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{b} \times \vec{n}}{|\vec{a} \times \vec{b}|} \quad \vec{b}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{n} \times \vec{a}}{|\vec{a} \times \vec{b}|} \quad , \quad (2.7)$$

wobei  $\vec{n}$  ein Einheitsvektor senkrecht zu der Oberfläche ist. Die Dimension der reziproken Translationsvektoren ist somit  $[\frac{1}{\text{Länge}}]$ . Zudem ist zu bemerken, dass  $\vec{a}$  senkrecht auf  $\vec{b}^*$  und  $\vec{b}$  senkrecht auf  $\vec{a}^*$  steht.

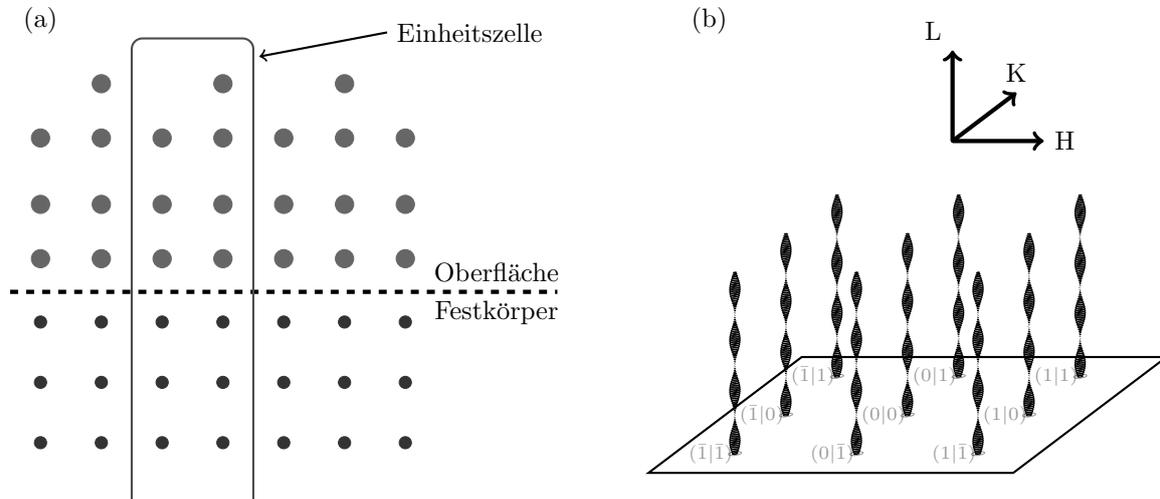
Der reziproke Raum eines dreidimensionalen Kristallgitters besteht aus Punkten. Bei zweidimensionalen Gittern kann wegen der fehlenden Periodizität der Abstand zweier Gitterpunkte in vertikaler Richtung als unendlich angenommen werden, wodurch die Punkte im reziproken Raum so dicht zusammenrücken, dass Stangen entstehen. Abbildung 2.4 zeigt den reziproken Raum eines dreidimensionalen sowie zweidimensionalen Kristallgitters. Der zweidimensionale Fall entspricht dabei einer einzigen Lage des dreidimensionalen Kristalls.

Da im Experiment die Oberfläche eines dreidimensionalen Festkörpers untersucht wird, liegt jedoch keiner der in Abbildung 2.4 gezeigten Grenzfälle vor.

Stattdessen erstreckt sich die Einheitszelle von der Oberfläche bis tief in den Kristall (vgl. Abbildung 2.5 (a)). Bei der Verwendung von Elektronen zur Analyse von Oberflächen führt die endliche Eindringtiefe dazu, dass ausschließlich der oberflächennahe Bereich untersucht werden kann. Durch Rekonstruktionen und Relaxationen ist die Periodizität in vertikaler Richtung nahe der Oberfläche nicht perfekt. Somit liegt eine Mischung aus den beiden Grenzfällen aus Abbildung 2.4 vor. Dies führt zu Beugungsstangen gemäß Abbildung 2.5 (b), bei denen die Intensität von dem Punkt abhängt, an dem die Beugungsstange betrachtet wird.



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung des reziproken Raumes für ein dreidimensionales (a) sowie zweidimensionales (b) Kristallgitter mit quadratischer Einheitszelle. Während bei dem Kristall scharfe Bragg-Reflexe vorliegen, entstehen durch die verminderte Translationssymmetrie bei (b) Beugungsstangen.



**Abbildung 2.5:** (a) Schematische Darstellung der Einheitszelle einer Oberflächenstruktur. Zu unterscheiden sind die Oberfläche, in welcher die Positionen der Atome von den Kristallgitterplätzen abweichen und der Festkörper, in dem die Atome gemäß des Kristallgitters angeordnet sind. (b) Durch die dreidimensionale Einheitszelle, deren Periodizität in einer Raumrichtung durch die Oberfläche gebrochen ist, entstehen Beugungsstangen im reziproken Raum. Dabei soll der variierende Durchmesser der Stangen versinnbildlichen, dass die Intensität der Stangen nicht konstant ist.

## 2.2 IV-LEED

In diesem Unterkapitel werden zuerst Grundlagen der Beugungstheorie dargestellt, um anschließend auf Besonderheiten der Beugung niederenergetischer Elektronen einzugehen. In der kinematischen Beugungstheorie werden zunächst der Strukturfaktor sowie DEBYE-WALLER-Faktor hergeleitet, um anschließend die Besonderheiten der dynamischen Streutheorie sowie ihre Bedeutung für IV-LEED aufzuzeigen. Da ein IV-LEED-Experiment im Wesentlichen ein einfaches LEED-Experiment ist, bei dem die Energie der beugenden Elektronen variiert wird, wird zu Beginn LEED vorgestellt, um im Anschluss auf die Besonderheiten in der Auswertung von IV-LEED einzugehen. Abschließend werden technische Aspekte des IV-LEED-Experiments diskutiert.

### 2.2.1 Beugung an periodischen Strukturen

In diesem Teil wird zuerst die Beugungsbedingung an periodischen Oberflächenstrukturen hergeleitet, um anschließend über die EWALD-Konstruktion im reziproken Raum veranschaulicht zu werden.

#### Beugungsbedingung

Nach dem Welle-Teilchen-Dualismus der Quantenphysik lässt sich den für die Beugung verwendeten Elektronen eine DE-BROGLIE-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_e E}} \quad (2.8)$$

zuordnen. Der bei LEED verwendete Energiebereich von 50 eV bis 700 eV entspricht dabei einer Wellenlänge von etwa 0.5 Å bis 1.7 Å, was in der Größenordnung typischer atomarer Abstände in Kristallen liegt. Da der Abstand der Elektronenquelle zur Probenoberfläche hinreichend groß ist, können die Elektronen als ebene Welle aufgefasst werden.

Aus Abbildung 2.6 lässt sich die Bedingung für konstruktive Interferenz durch zwei benachbarte Streuzentren, deren Lage zueinander durch  $\vec{a}$  beschrieben wird, herleiten. Konstruktive Interferenz ist somit zu erwarten, wenn

$$\vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = h\lambda \quad \text{mit } h \in \mathbb{Z} \quad (2.9)$$

erfüllt ist, da der Gangunterschied beider Wellen in diesem Fall einem Vielfachen der Wellenlänge  $\lambda$  entspricht.

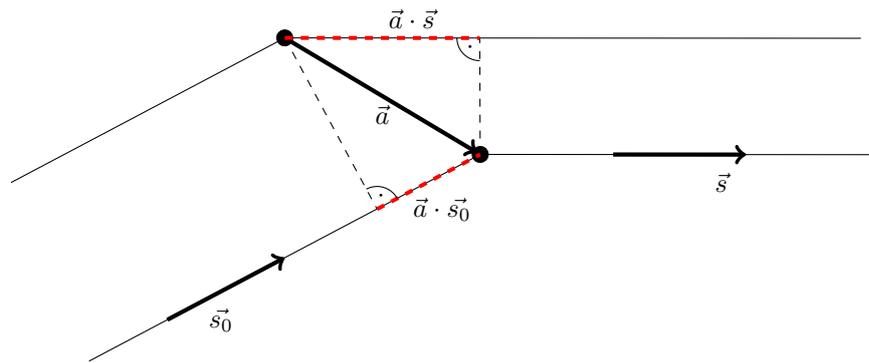
Für zwei Punkte, deren relative Lage zueinander  $\vec{b}$  oder  $\vec{c}$  beschreibt, folgt analog

$$\vec{b} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = k\lambda \quad \text{mit } k \in \mathbb{Z} \quad (2.10)$$

$$\vec{c} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = l\lambda \quad \text{mit } l \in \mathbb{Z} \quad (2.11)$$

Für einen beliebigen Translationsvektor des reziproken Gitters  $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  lassen sich die Gleichungen 2.9 bis 2.11 zu

$$\vec{s} - \vec{s}_0 = \frac{\lambda}{2\pi} \vec{G} \quad (2.12)$$



**Abbildung 2.6:** Zeichnung zur Herleitung der Beugungsbedingung von zwei benachbarten Streuzentren, deren relative Lage zueinander durch  $\vec{a}$  beschrieben wird. Die Vektoren  $\vec{s}$  und  $\vec{s}_0$  sind Einheitsvektoren mit der Richtung des einfallenden beziehungsweise des gebeugten Strahls. Aus den Längen der rot gestrichelten Linien lässt sich der Gangunterschied bestimmen.

zusammenfassen, was der Beugungsbedingung für einen dreidimensionalen Kristall entspricht. Als Beweis können beide Seiten skalar mit  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  oder  $\vec{c}$  multipliziert werden. Unter Beachtung der Definition der reziproken Gittervektoren werden die Gleichungen 2.9 bis 2.11 erhalten.

Da der reziproke Raum einer Oberfläche aus Stangen besteht, kann die Komponente von  $\vec{G}$ , die senkrecht zur Oberfläche ist, einen beliebigen Wert annehmen, um Gleichung 2.12 zu erfüllen. Somit sind alleine die Komponenten von  $\vec{s}$  und  $\vec{s}_0$ , die parallel zur Oberfläche sind, von Bedeutung. Werden außerdem  $\vec{s}$  und  $\vec{s}_0$  durch die Wellenzahlvektoren  $\vec{k}$  und  $\vec{k}_0$  gemäß

$$\vec{s} = \frac{\lambda}{2\pi} \vec{k} \quad \text{und} \quad \vec{s}_0 = \frac{\lambda}{2\pi} \vec{k}_0 \quad (2.13)$$

ersetzt, ergibt sich die Beugungsbedingung an zweidimensionalen Oberflächen

$$\vec{k}_{\parallel} - \vec{k}_{0,\parallel} = \vec{G}_{\parallel} \quad (2.14)$$

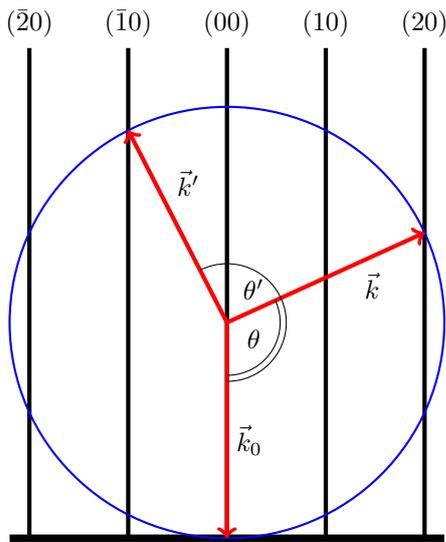
mit  $\vec{G}_{\parallel} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*$ .

### Ewald-Konstruktion

Da bei LEED ausschließlich elastisch gestreute Elektronen detektiert werden, muss  $|\vec{k}| = |\vec{k}_0|$  gelten. Mit dieser zusätzlichen Bedingung lässt sich Gleichung 2.14 durch die EWALD-Konstruktion veranschaulichen (Abbildung 2.7).

Bei herkömmlichem LEED trifft der Elektronenstrahl senkrecht auf die Probe. Aus diesem Grund wird  $\vec{k}_0$  parallel zu den Beugungsstangen gezeichnet, sodass sich sein Endpunkt auf der (00)-Beugungsstange befindet. Um den Anfangspunkt wird nun ein Kreis mit dem Radius  $|\vec{k}_0|$  gezeichnet.

Für die Gültigkeit von Gleichung 2.14 sind nur die Komponenten der Vektoren  $\vec{k}_0$  und  $\vec{k}$ , die parallel zur Oberfläche verlaufen, von Bedeutung. Die Komponenten senkrecht



**Abbildung 2.7:** EWALD-Konstruktion für LEED für die beiden Reflexe  $(2|0)$  und  $(\bar{1}|0)$  bei senkrechtem Einfall.  $\vec{k}_0$  zeigt auf den Ursprung des reziproken Raumes. Reflexe können unter den Winkeln  $\theta$  beobachtet werden, da bei diesen Gleichung 2.14 erfüllt wird. Zur besseren Veranschaulichung wird nur ein Schnitt durch den reziproken Raum und die EWALD-Kugel gezeigt.

zur Oberfläche haben keinen Einfluss auf Gleichung 2.14. Somit ist die Gleichung stets erfüllt, wenn  $\vec{k}$  vom Anfangspunkt von  $\vec{k}_0$  zu einem Schnittpunkt des Kreises mit den Beugungsgittern verläuft. In den dadurch vorgegebenen Raumrichtungen sind somit im Beugungsexperiment Reflexe zu erwarten.

Im Rahmen dieser Arbeit werden zusätzlich Versuchsgeometrien verwendet, in denen der Einfall des Elektronenstrahls vom senkrechten Einfall abweicht. Auch in diesen Fällen kann die EWALD-Konstruktion analog durchgeführt werden.

### 2.2.2 Kinematische Beugungstheorie

In der kinematischen Beugungstheorie wird davon ausgegangen, dass nur ein Streuvorgang zwischen Emission und Detektion der Wellen stattfindet. Zudem werden nur elastische Streuprozesse angenommen, sodass  $|\vec{k}_0| = |\vec{k}|$  gilt.

Für die korrekte Beschreibung der Elektronenbeugung an der Oberfläche muss jedoch die ausgeprägte Mehrfachstreuung von den niederenergetischen Elektronen beim LEED berücksichtigt werden, was in Kapitel 2.2.3 näher diskutiert wird. Dennoch lässt sich auch über die kinematische Beugungstheorie abschätzen, wie die Reflexintensitäten von der Temperatur abhängen, was in diesem Kapitel durchgeführt wird. Dazu wird zuerst der Strukturfaktor hergeleitet, um anschließend den DEBYE-WALLER-Faktor bestimmen zu können.

### Strukturfaktor

Aus Gleichung 2.14 lässt sich lediglich ableiten unter welchen Winkeln konstruktive Interferenz zu erwarten ist, nicht jedoch wie hoch die relative Intensität unter diesem Winkel ist. Diese hängt vom Strukturfaktor des jeweiligen Materials ab. Er ergibt sich sowohl aus dem Streuvermögen der Atome in der Basis, als auch aus deren Positionierung zueinander. Zudem hat ebenfalls die Temperatur des Kristalls durch den DEBYE-WALLER-Faktor einen Einfluss auf die Intensität.

Zur Bestimmung des Strukturfaktors lässt sich analog zu Abbildung 2.6 die Phasendifferenz  $\varphi$  zwischen zwei gebeugten Strahlen innerhalb der Einheitszelle bestimmen. Gibt  $\vec{r}$  die Lage eines beliebigen Volumenelements innerhalb der Einheitszelle relativ zu dem Bezugspunkt an, folgt für die Phasendifferenz

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) \quad . \quad (2.15)$$

Im Folgenden beziehen wir uns ausschließlich auf den Fall konstruktiver Interferenz, wodurch unter Einbeziehung von Gleichung 2.12

$$\varphi = \vec{r} \cdot \vec{G} \quad (2.16)$$

folgt. Die Amplitude der gebeugten Welle ist proportional zu der Größe

$$F = \int_{V_{\text{EZ}}} n(\vec{r}) e^{i\varphi} dV \quad . \quad (2.17)$$

Hierbei gibt  $n(\vec{r})$  die Elektronendichte des Kristalls an. Das Integral erstreckt sich über das gesamte Volumen der Einheitszelle. Durch Einsetzen von  $\varphi$  ergibt sich

$$F = \int_{V_{\text{EZ}}} n(\vec{r}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} dV \quad . \quad (2.18)$$

Des Weiteren lässt sich der Ortsvektor  $\vec{r}$  in die Vektoren  $\vec{r}_z$  und  $\vec{R}$  aufteilen, welche die Lage der  $z$  Basisatome relativ zum Bezugspunkt bzw. die Lage eines Volumenelements der Atomhülle relativ zum Atomkern der Basisatome angeben. Dabei muss über alle Atome der Basis summiert werden, sodass

$$F = \sum_z e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_z} \int_{V_{\text{AH}}} n_z(\vec{R}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} dV \quad (2.19)$$

folgt. Das Integral erstreckt sich nun über die gesamte Atomhülle des  $z$ -ten Atoms der Basis und wird auch als *atomarer Streufaktor*  $f_z$  bezeichnet. Damit lässt sich der Strukturfaktor  $F$  weiter zu

$$F = \sum_z f_z e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_z} \quad (2.20)$$

vereinfachen. Da der Strukturfaktor proportional zur Amplitude der gebeugten Welle ist, gilt für die Intensität  $I$  des Reflexes

$$I \propto |F|^2 \quad . \quad (2.21)$$

### Debye-Waller-Faktor

Der DEBYE-WALLER-Faktor beschreibt die Abhängigkeit der Intensität eines Reflexes von der Temperatur des Kristalls. Die thermische Bewegung führt zu einer zeitabhängigen

Auslenkung  $\vec{u}(t)$  jedes Atoms um seinen Gitterplatz. Für den zeitlichen Mittelwert des Strukturfaktors bei der Temperatur  $T$  folgt somit

$$\overline{F(T)} = \sum_z f_z \overline{e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r}_z+\vec{u})}} = \sum_z f_z e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}_z} \overline{e^{i\vec{G}\cdot\vec{u}}} = F(T=0) \overline{e^{i\vec{G}\cdot\vec{u}}} . \quad (2.22)$$

Für kleine Auslenkungen gilt in guter Näherung die nach dem zweiten Glied abgebrochene Reihenentwicklung

$$\overline{e^{i\vec{G}\cdot\vec{u}}} \approx 1 + i \overline{\vec{G}\cdot\vec{u}} - \frac{1}{2} \overline{(\vec{G}\cdot\vec{u})^2} . \quad (2.23)$$

Im Folgenden wird angenommen, dass die Schwingungen der Atome isotrop sind, also keine bevorzugten Richtungen auf Grund einer Wechselwirkung mit dem Gitter auftreten. Dadurch fällt das erste Glied der Reihenentwicklung weg. Das zweite Glied lässt sich umschreiben zu

$$\frac{1}{2} \overline{(\vec{G}\cdot\vec{u})^2} = \frac{1}{2} |\vec{G}|^2 \overline{u^2} \overline{\cos^2 \Theta} , \quad (2.24)$$

wenn  $\Theta$  den Winkel zwischen  $\vec{G}$  und  $\vec{u}$  angibt. Für die isotrope Schwingung um den Gitterplatz muss  $\overline{\cos^2 \Theta}$  über eine Kugel gemittelt werden.

$$\overline{\cos^2 \Theta} = \frac{\int_{\Theta=0}^{\pi} d\Theta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \cos^2 \Theta \sin \Theta}{\int_{\Theta=0}^{\pi} d\Theta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \sin \Theta} = \frac{4}{3} \frac{\pi}{4\pi} = \frac{1}{3} \quad (2.25)$$

Damit kann Gleichung 2.23 auch als

$$\overline{e^{i\vec{G}\cdot\vec{u}}} \approx 1 - \frac{1}{6} |\vec{G}|^2 \overline{u^2} \quad (2.26)$$

geschrieben werden. Dies ist ebenfalls die nach dem ersten Glied abgebrochene Reihenentwicklung der Funktion  $e^{-\frac{1}{6}|\vec{G}|^2 \overline{u^2}}$ . Somit ergibt sich für Gleichung 2.22

$$F(T) \approx F(T=0) e^{-\frac{1}{6}|\vec{G}|^2 \overline{u^2}} \quad (2.27)$$

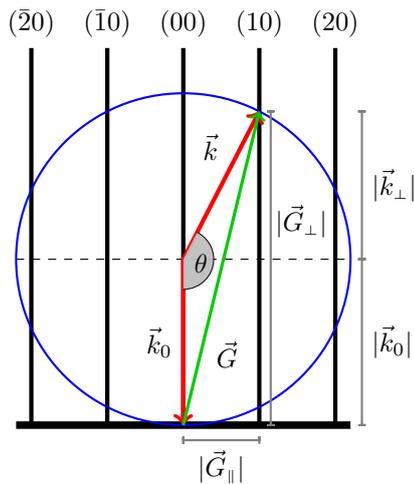
Unter Benutzung von Gleichung 2.21 folgt für die Intensität

$$I(T) \approx I(T=0) e^{-\frac{1}{3}|\vec{G}|^2 \overline{u^2}} , \quad (2.28)$$

wobei  $e^{-\frac{1}{3}|\vec{G}|^2 \overline{u^2}}$  als Debye-Waller-Faktor bezeichnet wird. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität ergibt sich aus der temperaturabhängigen mittleren quadratischen Auslenkung der Gitteratome. In dieser Arbeit von davon ausgegangen, dass die mittlere quadratische Auslenkung proportional zu der Temperatur ist.

$$T \propto \overline{u^2} \quad (2.29)$$

Bei steigender Temperatur ist somit eine exponentielle Abnahme der Intensität zu erwarten. Zudem ist die Intensität durch den Einfluss von  $|\vec{G}|^2$  von der Energie der beugenden



**Abbildung 2.8:** EWALD-Konstruktion für die Bestimmung des Einflusses der Reflexindizierung und Elektronenenergie auf  $|\vec{G}|^2$  bei senkrechtem Einfall. Zur besseren Veranschaulichung wird nur ein Schnitt durch den reziproken Raum gezeigt.

Elektronen als auch von der Indizierung des jeweiligen Reflexes abhängig. Abbildung 2.8 zeigt die EWALD-Konstruktion bei senkrechtem Einfall. Es gilt

$$|\vec{G}|^2 = |\vec{G}_{\parallel}|^2 + |\vec{G}_{\perp}|^2 \quad . \quad (2.30)$$

Des Weiteren ist  $|\vec{G}_{\parallel}|^2 = h^2 |\vec{a}^*|^2 + k^2 |\vec{b}^*|^2$ , wenn  $\vec{a} \perp \vec{b}$  gilt. Da außerdem für senkrechten Einfall  $|\vec{G}_{\perp}|^2 = \left( |\vec{k}_0| + |\vec{k}_{\perp}| \right)^2$  gilt, ergibt sich

$$|\vec{G}|^2 = h^2 |\vec{a}^*|^2 + k^2 |\vec{b}^*|^2 + \left( |\vec{k}_0| + |\vec{k}_{\perp}| \right)^2 \quad . \quad (2.31)$$

Bei elastischer Beugung gilt zudem  $|\vec{k}_{\perp}| = \sqrt{|\vec{k}_0|^2 - |\vec{k}_{\parallel}|^2}$ , wobei  $|\vec{k}_{\parallel}|^2 = h^2 |\vec{a}^*|^2 + k^2 |\vec{b}^*|^2$  ist. Es folgt schließlich

$$|\vec{G}|^2 = h^2 |\vec{a}^*|^2 + k^2 |\vec{b}^*|^2 + \left( |\vec{k}_0| + \sqrt{|\vec{k}_0|^2 - h^2 |\vec{a}^*|^2 - k^2 |\vec{b}^*|^2} \right)^2 \quad . \quad (2.32)$$

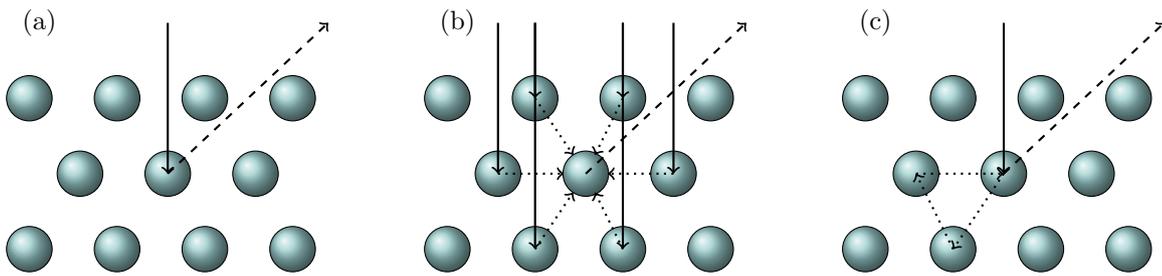
Gemäß  $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}$  und Gleichung 2.8 lässt sich der Wellenzahlvektor als

$$|\vec{k}_0| = \frac{\sqrt{2m_e E}}{\hbar} \quad (2.33)$$

ausdrücken. Somit lässt sich der Einfluss der Energie und Reflexindizierung auf  $|\vec{G}|^2$  bei senkrechtem Einfall bestimmen.

### 2.2.3 Beugung niederenergetischer Elektronen

Der Streuquerschnitt von Elektronen an Atomen ist bei den in LEED-Experimenten genutzten Energien sehr groß, weshalb die Eindringtiefe der Elektronen gering ist. Dadurch ist LEED äußerst oberflächensensitiv, weil nur die obersten Atomlagen bedeutsam zum Signal beitragen. Durch den hohen Streuquerschnitt tritt ebenfalls zu einem signifikanten Anteil Mehrfachstreuung auf (vgl. Abbildung 2.9). Das bedeutet, dass ein Atom nicht



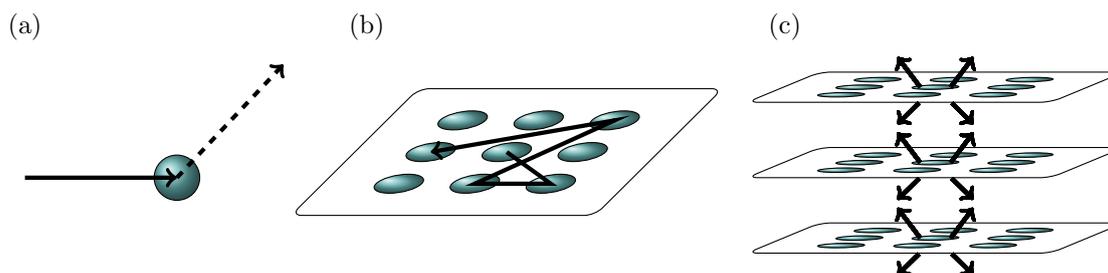
**Abbildung 2.9:** Darstellung verschiedener Beiträge zur Streuintensität eines Atoms bei möglicher Mehrfachstreuung. (a) Das Atom streut die Primärwelle direkt. (b) Das Atom streut die von seiner Umgebung zu ihm gebeugten Wellen. (c) Das Atom streut die Primärwelle zuerst in seine Umgebung ab, aber die Nachbarn beugen die Welle zurück.

nur die Primärwelle streut, sondern auch die von den umliegenden Atomen gestreuten Wellen. Selbst streut es aber ebenfalls zu seinen Nachbarn. Dadurch wird eine selbstkonsistente Behandlung der Beugung notwendig. Die atomaren Streufaktoren aus Kapitel 2.2.2 beschreiben das Problem somit nicht korrekt. Werden jedoch dynamische Streufaktoren eingeführt, die alle Streuprozesse berücksichtigen, bleibt Gleichung 2.21 formal gültig, wenn der Strukturfaktor  $F$  durch einen dynamischen Strukturfaktor  $F_D$  ersetzt wird.

Die Intensität der Reflexe wird durch die Mehrfachstreuung stark abhängig von der geometrischen Struktur der Atome innerhalb der Einheitszelle. Aus diesem Grund lässt sich aus der Analyse der Intensitätsverteilung der verschiedenen Reflexe auf die zugrunde liegende Struktur schließen. Da im Beugungsexperiment nur die Intensität beobachtet werden kann, geht durch die Betragsquadrierung (vgl. Gleichung 2.21) die Information zur Phase der Gesamtamplitude verloren, sodass es nicht möglich ist, die Struktur direkt aus der Intensität zu bestimmen. Stattdessen werden mittels dynamischer Streutheorie die Intensitäten für verschiedene Strukturen berechnet, bis die theoretischen Daten mit den experimentellen Daten zufriedenstellend übereinstimmen.

Da insbesondere bei komplexen Strukturen der zu optimierende Parameterraum sehr groß werden kann, wird im IV-LEED-Experiment die Intensität als Funktion der Energie aufgenommen, um möglichst viele experimentelle Daten zu erhalten ( $I(E)$ - oder IV-Spektren). Im Vergleich zur kinematischen Streutheorie liefert die dynamische Streutheorie deutlich detailreichere IV-Spektren [2]. Der Unterschied ist so dramatisch, dass nur die dynamische Streutheorie in der Lage ist, eine Übereinstimmung mit experimentellen Spektren zu erzielen, sodass eine IV-LEED-Analyse über die kinematische Streutheorie nicht möglich ist.

Zur theoretischen Berechnung von IV-Kurven wird das Problem in drei Schritte gemäß Abbildung 2.10 strukturiert. Zur Bestimmung des atomaren Streufaktors kann über die Annahme kugelsymmetrischer Atome und eines konstanten Hintergrundpotentials die Partialwellendarstellung der einfallenden ebenen Welle verwendet werden, um Streuphasen zu bestimmen. Diese beschreiben die intra-atomare Streuung als Phasensprünge, die bei der Streuung an einem Atom auftreten. Anschließend wird die selbstkonsistente Beugung innerhalb einer Lage berechnet (inter-atomare Streuung). Dies ist in der Regel der aufwändigste Teilschritt. Die Beugung an der gesamten Oberfläche wird dann durch Stapelung der Lagen und der Mehrfachbeugung zwischen den Lagen bestimmt. Der

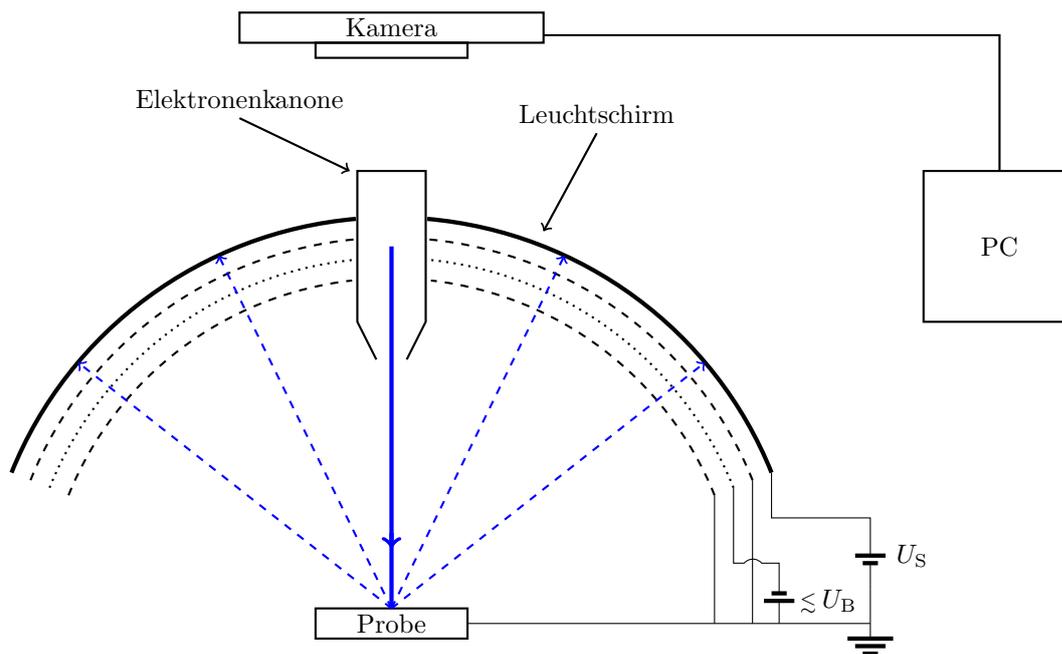


**Abbildung 2.10:** Die Aufteilung der Berechnung theoretischer IV-Spektren in drei Schritte: (a) Bestimmung des Streuverhalten eines Atoms über Streuphasen aus der Partialwellendarstellung. (b) Betrachtung der Beugung innerhalb einer Lage. (c) Berücksichtigung der Beugung zwischen den Lagen inklusive Mehrfachbeugungsprozesse.

Rechenaufwand hierbei liegt deutlich über dem der kinematischen Näherung und hängt empfindlich von der Größe der Einheitszelle ab. IV-LEED kann strukturelle Parameter mit einer Genauigkeit von unter  $0.1 \text{ \AA}$  bestimmen. Bei vertikalen Positionen ist die Messtechnik besonders sensitiv und kann eine Genauigkeit von  $0.01 \text{ \AA}$  bis  $0.02 \text{ \AA}$  erreichen [2]. Ein weiterer wichtiger Parameter zur Berechnung der IV-Spektren ist neben der Struktur das innere Potential, das sich aus einem Real- und einem Imaginärteil zusammensetzt. Der Realteil  $V_r$  beeinflusst die kinetische Energie der Elektronen beim Eintritt in den Festkörper und repräsentiert somit eine Potentialstufe, die zu einer Verschiebung der IV-Spektren entlang der Energieachse führt. Der Imaginärteil  $V_i$  beschreibt die Dämpfung der Elektronenwellen in der Oberfläche und liegt typischerweise im Bereich von etwa  $4 \text{ eV}$  bis  $6 \text{ eV}$  [2], um die relativ geringe Eindringtiefe der Elektronen zu simulieren. Die Halbwertsbreite von Strukturen im IV-Spektrum wird durch die Zahl der an der Beugung beteiligten Lagen bestimmt. Somit hat  $V_i$  einen direkten Einfluss auf die Breite der Maxima in den IV-Spektren, da eine hohe Dämpfung dazu führt, dass weniger Lagen an der Beugung beteiligt sind und sich somit breite Maxima im Spektrum ergeben. Es lässt sich zeigen, dass die Halbwertsbreite eines einzelnen Maximums  $2V_i$  ist [3]. Durch die Überlagerung mehrerer verschiedener Maxima ist es jedoch durchaus möglich breitere Peaks zu erhalten.

#### 2.2.4 LEED-Aufbau

Abbildung 2.11 zeigt den schematischen Aufbau eines LEED-Experiments, das aus einer Elektronenkanone und einem sphärischen Leuchtschirm mit vorgeschalteten Gittern besteht, in dessen Zentrum die Probe positioniert wird. In einer Elektronenkanone durchlaufen Elektronen die Beschleunigungsspannung  $U_B$  und werden auf die Probe geschossen. Zur Fokussierung werden mehrere Elektroden verwendet, die als Linsensystem fungieren. Die von der Probe zurückgebeugten Elektronen werden daraufhin auf dem Leuchtschirm detektiert. Vor dem Leuchtschirm befinden sich in den meisten LEED-Aufbauten drei Gitter. Das von der Probe aus gesehen erste Gitter ist ebenso wie die Probe geerdet, um sicherzustellen, dass der Raum zwischen der Probe und den Gittern feldfrei ist, um unerwünschte Ablenkungen von den radialen Bahnen zu verhindern. Es folgt ein Gitter mit einer negativen Spannung, die etwas geringer als  $U_B$  ist, damit nur elastisch gestreute Elek-



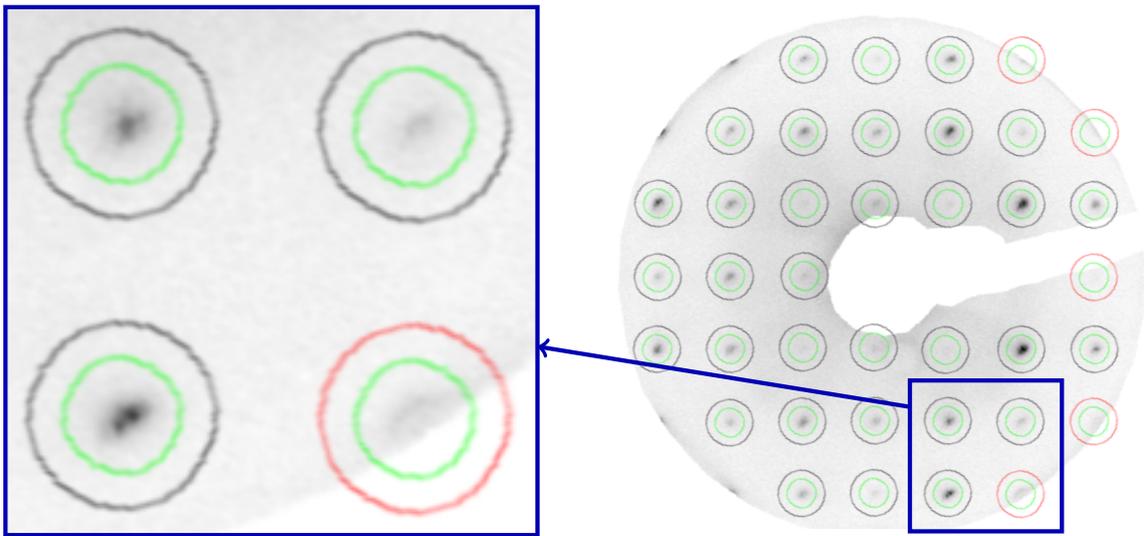
**Abbildung 2.11:** Schematischer Aufbau einer LEED-Optik. Das Gitter mit der Gegenspannung von etwa  $U_S$  dient dazu inelastisch gestreute Elektronen herauszufiltern, damit diese nicht zum Signal auf dem Leuchtschirm beitragen. Die Schirmspannung  $U_S$  wird benötigt, damit die Elektronen genug Energie besitzen, um auf dem Schirm durch Lumineszenz Leuchtereignisse zu erzeugen. Die Kamera ist für die Aufnahme und Übertragung des Beugungsbildes an den Computer zuständig, an dem die Daten weiter ausgewertet werden.

tronen vom Leuchtschirm detektiert werden. Darauf folgt ein weiteres geerdetes Gitter, das verhindern soll, dass das elektrische Feld aus der Schirmspannung  $U_S$  zu den anderen Gittern durchgreift. Die Potentialdifferenz  $U_S$  beschleunigt die Elektronen zum Leuchtschirm und wird dafür benötigt, dass die Elektronen genug kinetische Energie besitzen, um durch Lumineszenz ein Leuchtereignis auf dem Schirm auszulösen. Eine Kamera nimmt die Beugungsbilder auf und leitet sie zur weiteren Analyse an den Computer weiter.

## 2.2.5 Datenakquisition

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Beugungsbilder in 1 eV-Schritten aufgenommen, wobei die Belichtungszeit der Kamera 240 ms betrug. Die so erhaltenen Beugungsbilder der verschiedenen Energien wurden im Anschluss in MATLAB verarbeitet, um letztendlich an die IV-Spektren zu gelangen.

Dazu werden zu Beginn über eine Maske die Kanone und der Bereich außerhalb des Leuchtschirms herausgeschnitten. Durch elektromagnetische Störfelder in der Kammer können die Elektronen von ihren radialen Bahnen abgelenkt werden. Dies führt ebenso wie die Abbildung des sphärischen Leuchtschirms auf eine Ebene zu einer Verzerrung des Beugungsbildes. Diese Verzerrung wird entfernt, um die automatische Ermittlung der Reflexpositionen zu vereinfachen. Dazu benötigt ein Skript die Pixelkoordinaten als auch Indizes der Reflexe eines Beugungsbildes bei einer bestimmten Energie sowie die Gitter-

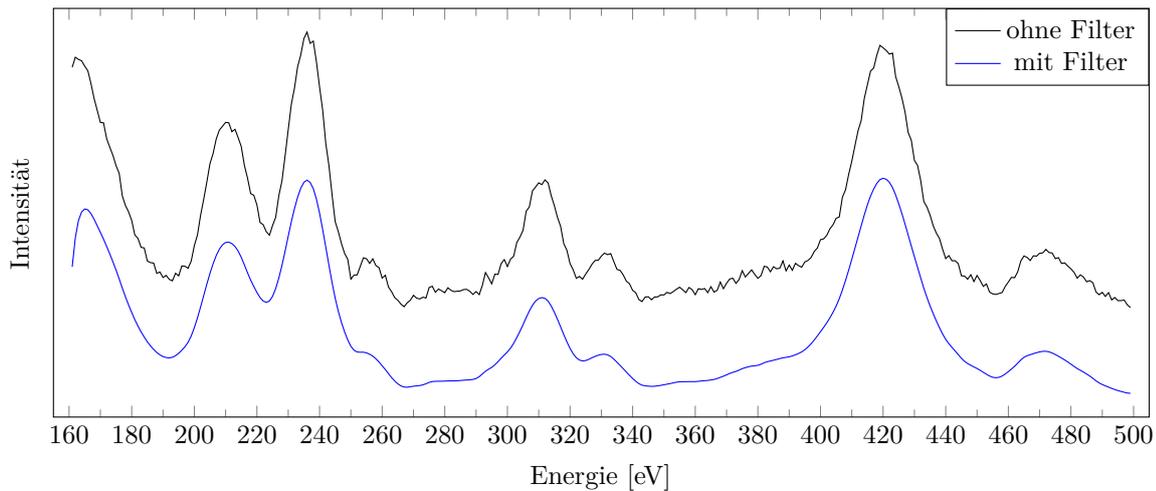


**Abbildung 2.12:** Ansicht eines Beugungsbildes nachdem das Skript die Reflexe gefunden hat. Der weiße Hintergrund entsteht durch die gesetzte Maske. Die Farben werden invertiert dargestellt, sodass schwarz für eine hohe Intensität steht. Der größere Kreis wird für die Bestimmung der lokalen Hintergrundintensität benötigt. Ein schwarzer Kreis bedeutet, dass erfolgreich ein Reflex gefunden wurde. Reflexe, die sich zu dicht an der Maske befinden, werden automatisch verworfen und mit einem roten Kreis markiert.

konstanten der Einheitszelle. Damit die Entzerrung möglichst viele Stützstellen hat, sollte ein Beugungsbild mit vielen Reflexen gewählt werden. Die so ermittelte Verzerrung kann auch für jedes andere Beugungsbild verwendet werden, so lange der experimentelle Aufbau unverändert bleibt.

Daraufhin ist das Skript in der Lage die Position der Reflexe bei allen Energien vorherzusagen. Ein Algorithmus sucht die nähere Umgebung dieser vorhergesagten Positionen nach vorhandenen Reflexen ab. Um die gefundenen Reflexe werden, wie in Abbildung 2.12 gezeigt, jeweils zwei Kreise mit verschiedenen Radien gezogen. Aus der innerhalb dieser Kreise gefundenen Intensität lässt sich die Intensität des jeweiligen Reflexes abzüglich des lokalen Hintergrundes bestimmen.

Die so erhaltenen IV-Spektren enthalten ein starkes, experimentell bedingtes Rauschen, auf das der in Kapitel 2.3 dargestellte PENDRY-R-Faktor sehr empfindlich reagiert. Aus diesem Grund ist die Verwendung eines Filters nötig, der das Rauschen entfernt, ohne die sonstigen Charakteristika der Spektren zu verfälschen. In Kapitel 4.3 werden verschiedene Glättungsverfahren diskutiert. Abbildung 2.13 zeigt exemplarisch ein IV-Spektrum der Rohdaten im Vergleich zu dem geglätteten Spektrum. Ohne Filter ist insbesondere bei geringen Intensitäten ein hochfrequentes Rauschen erkennbar, das für einen quantitativen Vergleich mit anderen Spektren über den PENDRY-R-Faktor entfernt werden muss. Das gefilterte Spektrum weist die selbe Struktur auf. Positionen, Breiten und relative Intensitäten bleiben erhalten, das hochfrequente Rauschen wurde jedoch entfernt. In dem



**Abbildung 2.13:** Beispielhaftes IV-Spektrum für einen Reflex. Die schwarze Kurve entspricht dem vom Skript ausgegebenen IV-Spektrum. Durch Verwendung des Filters in Gleichung 2.34 ergibt sich das blaue Spektrum. Die Spektren wurden zur besseren Übersicht entlang der Ordinate nach unten verschoben.

Rahmen dieser Arbeit hat sich die Glättung

$$I' = \frac{1}{\pi} \int \frac{I(E') \Sigma}{(E - E')^2 + \Sigma^2} dE' \quad (2.34)$$

bewährt, die im Folgenden als LORENTZ-Filter bezeichnet wird. Dabei ist zu beachten, dass  $\Sigma < V_i$  zu wählen ist, damit keine Informationen aus den Spektren verloren gehen. In Abbildung 2.13 ist das IV-Spektrum eines Reflexes sowohl ohne, als auch mit Glättung dargestellt. Die Charakteristika der Spektren bleiben erhalten, obwohl das Rauschen entfernt wurde. Für die Glättungen in dieser Arbeit wurde  $\Sigma = 4 \text{ eV}$  verwendet.

## 2.3 Pendry-R-Faktor

Da beim IV-LEED die Übereinstimmung der gemessenen IV-Spektren mit den berechneten IV-Spektren quantitativ bestimmt werden muss, wird ein objektives Maß für diese Übereinstimmung benötigt. Entscheidend sind hierbei weniger die absoluten Intensitätswerte bei einer bestimmten Energie, da sie von thermischen Einflüssen, inelastischen Stößen oder auch der experimentellen Datenaufnahme abhängen können. Vielmehr sollte zum einen eine hohe Sensitivität auf die Positionen der Maxima bestehen, zum anderen sollten auch relative Intensitätsverhältnisse nah beieinanderliegender Peaks berücksichtigt werden [3].

Der von PENDRY vorgeschlagene *Reliability*-Faktor (R-Faktor) beachtet diese Bedingungen. Zur Berechnung wird zuerst die logarithmische Ableitung  $L$  von  $I(E)$  gemäß

$$L(E) = \frac{dI}{dE} \frac{1}{I} \quad (2.35)$$

bestimmt, um eine von der absoluten Intensität unabhängige Funktion zu erhalten. Über die Definition der  $Y$ -Funktionen nach

$$Y(E) = \frac{L^{-1}}{(L^{-2} + V_i^2)} \quad (2.36)$$

ergibt sich der PENDRY-R-Faktor  $R_P$  zu:

$$R_P = \frac{\sum_g \int (Y_{g,\text{theo}} - Y_{g,\text{exp}})^2 dE}{\sum_g \int (Y_{g,\text{theo}}^2 + Y_{g,\text{exp}}^2) dE} \quad (2.37)$$

Die Summation erfolgt dabei über alle  $g$  Reflexe und bildet so ein gewichtetes Mittel der R-Faktoren einzelner Spektren. Der Nenner dient zur Normierung. So wird  $R_P = 1$ , falls keine Korrelation zwischen den theoretischen und experimentellen Spektren vorliegt. Ist  $R_P = 0$ , sind die Spektren identisch, während sich  $R_P = 2$  bei einer Antikorrelation ergibt. Wenn  $R_P < 0.2$  ist, wird üblicherweise davon ausgegangen die richtige Struktur gefunden zu haben [2].

## 2.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, kurz: XPS) ist eine Methode zur oberflächensensitiven Untersuchung von Proben, durch die sich die enthaltenen chemischen Elemente qualitativ und quantitativ nachweisen lassen.

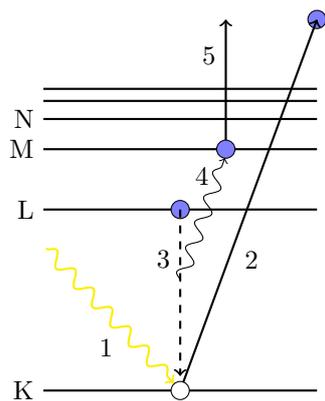
Ein aus der Röntgenquelle stammendes Photon mit der Energie  $\hbar\omega$  regt dabei ein an ein Atom gebundenes Elektron an. Ist die Summe aus Bindungsenergie  $E_{\text{bind}}$  und Austrittsarbeit  $\Phi$  des Elektrons geringer als  $\hbar\omega$ , wird das Elektron aus der Probe ausgelöst und besitzt die kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_{\text{bind}} - \Phi \quad (2.38)$$

Sind  $\hbar\omega$  und  $\Phi$  bekannt, lässt sich aus der Messung der kinetischen Energie die Bindungsenergie des Elektrons bestimmen. Diese Bindungsenergien hängen von der chemischen Umgebung der Elektronen in der Probe ab und sind elementspezifisch. Durch eine geringe mittlere freie Weglänge der angeregten Elektronen innerhalb der Probe können nur die Elektronen aus oberflächennahen Bereichen die Probe verlassen und zum Messsignal beitragen.

Das XP-Spektrum eines Elements besteht dabei aus den Peaks bei den jeweiligen Bindungsenergien der einzelnen Energieniveaus der Atomhülle. Diese Energieniveaus hängen von der Schalennummer  $n$ , aus der das Elektron stammt, sowie seinem Bahndrehimpuls  $l$  ab, die in der üblichen Notation ( $n = 1, 2, \dots$  und  $l = s, p, d, \dots$ ; zusammen beispielsweise „3s“) angegeben werden. Dabei ist zu beachten, dass innerhalb eines dieser Niveaus, bei Bahndrehimpulsen größer Null, durch die Spin-Bahn-Kopplung eine Aufspaltung der Energieniveaus stattfindet.

Zusätzlich dazu, verursacht der AUGER-Effekt weitere im XP-Spektrum sichtbare Peaks. Dabei relaxiert ein Elektron in einer energetisch höher liegenden Schale in das Loch,



**Abbildung 2.14:** Schematische Darstellung des AUGER-Effekts. Ein Röntgenphoton (1) schlägt ein Elektron aus einer tiefen Schale heraus (2). Ein weiteres Elektron relaxiert in das so entstandene Loch (3) und überträgt die auf diese Weise freiwerdende Energie auf ein weiteres Elektron (4). Dieses Elektron wird ebenfalls emittiert (5) und besitzt eine von den Energieniveaus der beteiligten Schalen abhängige kinetische Energie.

welches das vom Röntgenquant herausgeschlagene Elektron zurücklässt. Dieser Vorgang induziert wiederum die Emission eines weiteren Elektrons (vgl. Abbildung 2.14). Die Energie des durch den AUGER-Effekt emittierten Elektrons hängt von den an diesem Prozess beteiligten Schalen ab. Der in Abbildung 2.14 gezeigte Prozess wird als KLM Übergang bezeichnet. Auch hier ist zu beachten, dass sich innerhalb der einzelnen Schalen energetisch unterschiedliche Niveaus befinden, sodass ein Übergang Elektronen verschiedener Energien emittieren kann.

Als Röntgenquelle wird im Labor oft die charakteristische Röntgenstrahlung der Elemente Magnesium oder Aluminium genutzt, da sie bei einer hohen Intensität eine relativ geringe spektrale Breite aufweist. Zur Analyse von  $E_{\text{kin}}$  wird in der Regel eine Kombination aus einem Linsensystem und einem hemisphärischen Analysator verwendet, in dem die Elektronen durch ein radialsymmetrisches elektrisches Feld abgelenkt werden. Abbildung 2.15 zeigt den schematischen Aufbau eines XPS-Experiments. Die Flugbahn der Elektronen durch den Analysator hängt von ihrer kinetischen Energie ab, sodass eine Selektion nach der Energie stattfindet. Das Linsensystem dient sowohl zur Fokussierung, als auch zur Beschleunigung der emittierten Elektronen. Die Höhe der Beschleunigungsspannung im Linsensystem legt fest, welche Elektronen die Passenergie des Analysators erreichen. Durch Variation dieser Beschleunigungsspannung kann so mittels eines Channeltrons als Detektor die Intensität in Abhängigkeit der kinetischen Energie der emittierten Elektronen bestimmt werden.

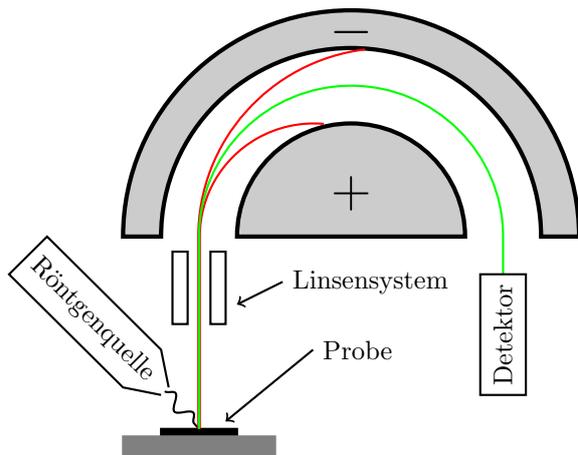
Des Weiteren ist eine Ultrahochvakuumkammer notwendig, damit die ausgelösten Elektronen ihre kinetische Energie nicht durch Stöße an Gasmoleküle abgeben.

## 2.5 Experimentelles

In diesem Unterkapitel wird eine Übersicht über den experimentellen Aufbau sowie die Präparation der Proben gegeben.

### 2.5.1 Ultrahochvakuum (UHV)

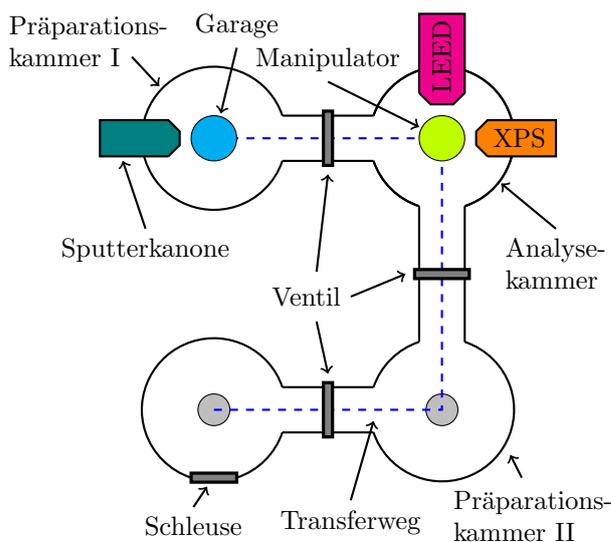
Wegen der hohen Oberflächensensitivität ist für LEED Untersuchungen eine adsorbatfreie Oberfläche notwendig. Zudem muss die mittlere freie Weglänge der Elektronen deutlich



**Abbildung 2.15:** Schematischer Aufbau eines Experiments zur Röntgen-Photoelektronenspektroskopie. Die durch die Röntgenstrahlen aus der Probe ausgelösten Elektronen werden durch ein Linsensystem beschleunigt und auf einen hemisphärischen Analysator fokussiert, den nur Elektronen mit der Passenergie durchqueren können. Durch Variation der Beschleunigung im Linsensystem, kann die Intensität der Photoelektronen gegen die kinetische Energie und somit nach Gleichung 2.38 ebenfalls gegen die Bindungsenergie aufgetragen werden.

größer sein als der doppelte Abstand zwischen Elektronenquelle/Detektor und Probe. Aus diesen Gründen ist eine Ultrahochvakuumkammer unerlässlich.

Der Druck von  $10^{-10}$  mbar in der Analyse- und  $10^{-9}$  mbar in der Präparationskammer I wurde durch ein mehrstufiges Pumpensystem erzeugt. Eine Drehschieberpumpe liefert den Vordruck von  $10^{-2}$  mbar für die Turbomolekularpumpen, von denen sich jeweils eine an jeder Kammer befindet und einen Druck von  $10^{-8}$  mbar erzeugt. Der Enddruck in der Analyse- und Präparationskammer I wird jeweils durch eine Ionengetterpumpe erreicht. An der Analyse- und Präparationskammer I befindet sich zusätzlich noch eine Titansublimationspumpe. Abbildung 2.16 zeigt schematisch die in dieser Arbeit verwendete UHV-Kammer. Die Präparation der Probe wurde in der Präparationskammer I durchgeführt. Anschließend wurde die Probe für die Messungen in die Analyse- und Präparationskammer geschleust.



**Abbildung 2.16:** Schematischer Aufbau des verwendeten UHV-Kammersystems. Die einzelnen Kammern können durch Ventile voneinander getrennt werden. Transferstäbe ermöglichen den Transport der Probe zwischen den Kammern. Durch die Schleuse können neue Proben in die Kammer eingeführt werden, ohne die anderen Kammern belüften zu müssen. Der Probenhalter kann in der Analyse- und Präparationskammer auf einem Manipulator platziert werden, um die Probe vor dem LEED justieren zu können. Die Garage dient zur Positionierung der Probe vor der Sputterkanone sowie zur Heizung der Probe durch Elektronenstoßheizung. In der Präparationskammer II befinden sich Verdampfer, die im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet wurden.

### 2.5.2 Probenpräparation

Da die Schmelztemperatur von Silber bei etwa 961 °C liegt [4], ist es nicht möglich vorhandene Adsorbate auf der Oberfläche durch einfaches Heizen vollständig zu entfernen, da die Desorptionsraten bei dieser Temperatur zu gering sind. Daher ist die Verwendung einer Sputterkanone zur Reinigung der Oberfläche notwendig. Dabei werden Ionen über eine Hochspannung auf die Probe beschleunigt, auf der sie beim Auftreffen Stoßkaskaden auslösen, die zur Desorption von Oberflächenatomen führen können. Dieses Verfahren verursacht jedoch Schäden an der kristallinen Struktur der Oberfläche, die durch anschließendes Heizen des Substrats ausgeheilt werden müssen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Argongas in die Kammer eingeleitet, sodass ein Partialdruck von  $10^{-5}$  mbar erreicht wurde. Bei diesem Druck wurden so viele Atome ionisiert, dass sich bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV ein Probenstrom von 1  $\mu$ A einstellte. Nach 20 min Sputtern wurde die Probe durch Elektronenstoßheizung auf etwa 650 °C erwärmt. Dabei betrug die mittlere Heizrate etwa 90 K  $\text{min}^{-1}$ . Auf der maximalen Temperatur wurde die Probe für 10 min gehalten, um sie anschließend durch sukzessives Herunterfahren der Leistung der Elektronenstoßheizung mit etwa 40 K  $\text{min}^{-1}$  bis 300 °C abzukühlen. Bei ausgeschalteter Heizung benötigte die Probe von da an noch über eine Stunde, um Raumtemperatur zu erreichen.

Nachdem dieser Zyklus dreimal durchgeführt wurde, lag eine geordnete, adsorbatfreie Oberfläche vor.

## 3 Materialsystem

In diesem Kapitel wird mit Silber das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Substrat und seine relevanten Eigenschaften vorgestellt, wobei insbesondere die Ag(001)-Oberfläche dargestellt wird.

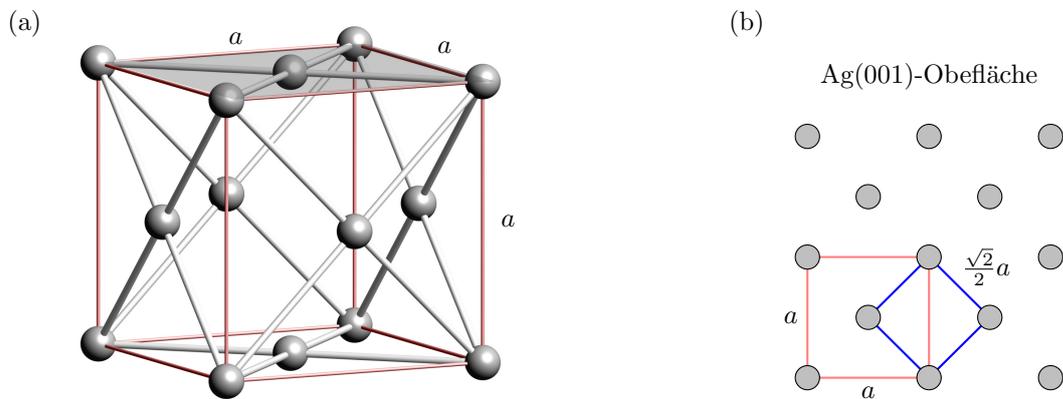
### 3.1 Ag(001)

Silber hat die Ordnungszahl 47 und gehört zu der 11. Gruppe nach IUPAC und somit zu der selben Nebengruppe wie Kupfer und Gold. Es kristallisiert im kubisch-flächenzentrierten Gitter mit einer kubischen Gitterkonstante von  $4.085 \text{ \AA}$  [4] und besitzt von allen Metallen die höchste elektrische sowie Wärmeleitfähigkeit. Die Schmelztemperatur liegt bei  $961 \text{ }^\circ\text{C}$ .

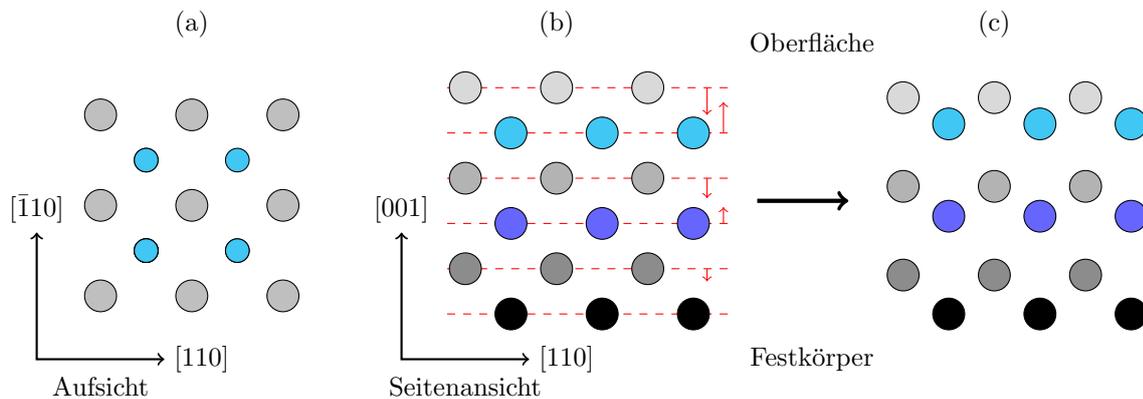
In dieser Arbeit wurde der Schnitt entlang der (001)-Ebene des Kristalls verwendet, was einer Seitenfläche der kubischen Einheitszelle entspricht (Abbildung 3.1). Auf Grund der Flächenzentrierung ergibt sich eine Seitenlänge der quadratischen Einheitszelle der Oberfläche von  $\frac{\sqrt{2}}{2} \cdot 4.085 \text{ \AA} = 2.889 \text{ \AA}$ .

An der Oberfläche findet keine laterale Rekonstruktion statt, sodass eine  $(1 \times 1)$ -Oberflächenstruktur vorliegt. Die einzelnen atomaren Lagen relaxieren allerdings, um den Symmetriebruch an der Oberfläche zu kompensieren. Das bedeutet, dass der vertikale Lagenabstand einige Lagen tief in das Substrat variiert, bis er den Wert vom Kristallgitter annimmt. Abbildung 3.2 zeigt diese Relaxation schematisch. Der obersten atomaren Lage fehlen Bindungspartner auf einer Seite. Diese energetisch ungünstige Situation kann durch eine Absenkung der ersten Lage und Anhebung der zweiten Lage und einem somit verringerten ersten Lagenabstand teilweise kompensiert werden. Die Auslenkung der einzelnen Lagen von den Kristallgitterplätzen nimmt mit zunehmender Tiefe ab. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen gehen davon aus, dass nur die obersten fünf Lagen relaxieren.

Da keine lateralen Rekonstruktionen bei der Ag(001)-Oberfläche zu erwarten sind, genügt im Folgenden die Angabe der Lagenabstände zur vollständigen Beschreibung der Struktur.



**Abbildung 3.1:** (a) Kubische Einheitszelle eines flächenzentrierten Kristallgitters. Die roten Stangen markieren die kubische Einheitszelle mit der Seitenlänge  $a = 4.085 \text{ \AA}$ , während die weißen Stangen nur zur besseren Veranschaulichung der Struktur dienen. Die Ag(001)-Oberfläche entspricht der schraffierten Seitenfläche der kubischen Einheitszelle. In der danebenstehenden Grafik sind die Oberflächenatome der (001)-Oberfläche dargestellt. Dabei ist erneut die kubische Einheitszelle des Kristalls rot markiert. Es ist zu beachten, dass die quadratische Einheitszelle der Oberfläche (blau) jedoch um  $45^\circ$  rotiert vorliegt.



**Abbildung 3.2:** (a) Aufsicht auf die (001)-Oberfläche. Die grauen Kreise symbolisieren die Oberflächenatome, während die hellblauen Kreise für die Atome der darunter liegenden Lage stehen.

(b)|(c) Seitenansicht der oberflächennahen Atomlagen ohne und mit Relaxation. Die rot gestrichelten Linien markieren die einzelnen Lagen, während die roten Pfeile die Richtung und relative Stärke der zu erwartenden Auslenkung der Lagen durch die Relaxation andeuten.

## 4 Messergebnisse und Auswertung

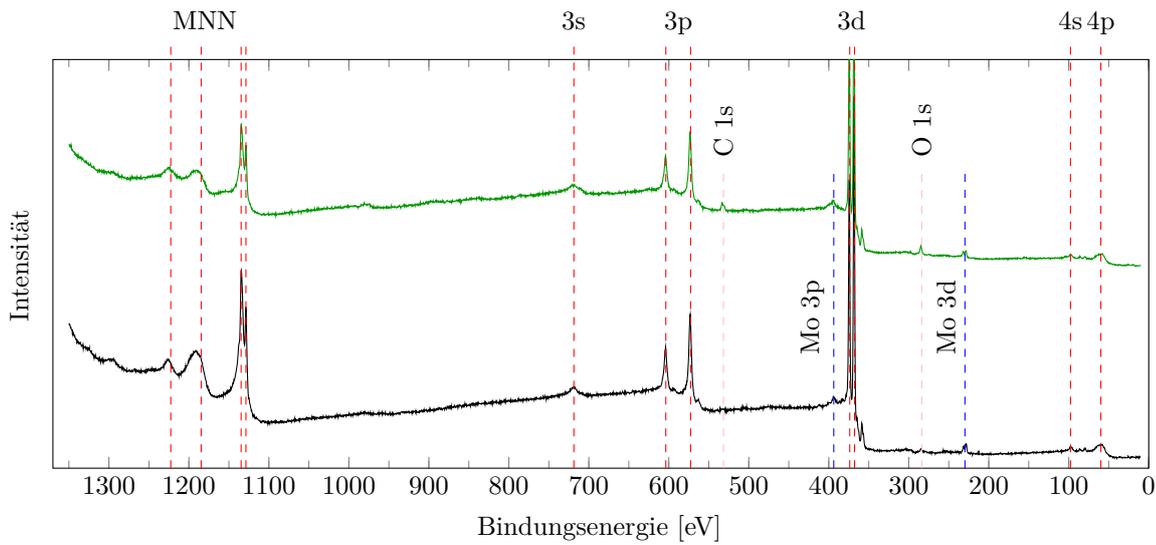
In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen und Untersuchungen dieser Arbeit präsentiert. Nach einer Analyse des Präparationsverfahrens folgt eine Darstellung der Aspekte, auf denen die Berechnung theoretischer IV-Spektren beruht. Anschließend wird die Glättung experimenteller Spektren untersucht. Daran schließt sich die Auswertung der Messdaten an, die sich in die Untersuchung der Einflüsse von Temperatur der Probe sowie Einfallswinkel des Elektronenstrahls auf die Probe gliedert. Zudem werden die experimentellen Spektren mit den berechneten Spektren verglichen.

### 4.1 Überprüfung des Präparationsverfahrens

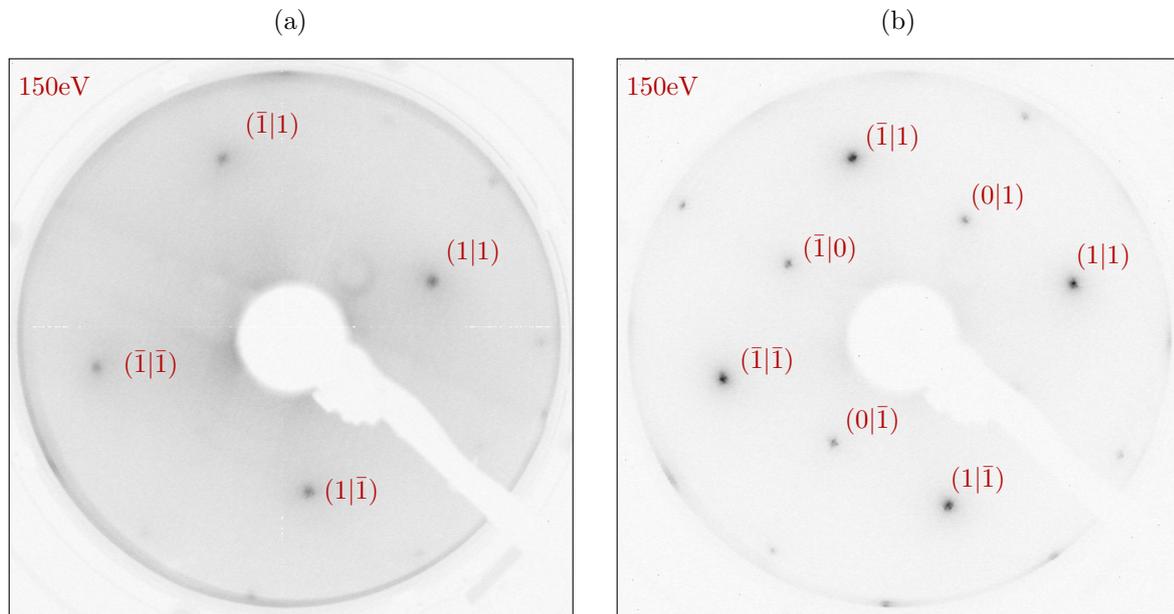
Für die Auswertung mittels IV-LEED ist eine adsorbatfreie, gut geordnete Oberfläche notwendig. Um sicher zu gehen, dass während der Messungen eine reine adsorbatfreie Silberoberfläche vorlag, wurden XPS-Messungen durchgeführt. Die XP-Spektren vor und nach erfolgter Probenpräparation gemäß Kapitel 2.5.2 werden in Abbildung 4.1 gezeigt. Die im XP-Spektrum gefundenen Peaks können den Literaturwerten der Bindungsenergien von Silber [5] zugeordnet werden. Die Aufspaltung der 3p- und 3s-Energieniveaus ist zu erkennen. Außerdem finden sich im Bereich  $1100 \text{ eV} < E_{\text{bind}} < 1250 \text{ eV}$  zusätzliche Peaks, die von dem AUGER-Übergang MNN verursacht werden. Weitere Peaks geringer Intensität bei etwa 230 eV und 390 eV können den Elektronenniveaus von Molybdän zugeordnet werden. Da die Probenhalterung aus Molybdän gefertigt wurde, spricht dies nicht für eine Kontamination der Oberfläche, sondern dafür, dass der Röntgenstrahl nicht optimal auf die Probe zentriert wurde. Ausschließlich bei der unpräparierten Probe sind Peaks zu erkennen, die Sauerstoff bzw. Kohlenstoff zugeordnet werden können. Das XP-Spektrum deutet somit darauf hin, dass durch die wiederholten Sputter und Heizzyklen Adsorbate vollständig entfernt werden konnten.

Wichtig für IV-LEED-Messungen ist außerdem noch eine geordnete Struktur der oberflächennahen Bereiche. Um dies zu prüfen, wurden LEED-Messungen durchgeführt. Ein LEED-Bild mit scharfen Beugungsreflexen spricht für große Domänen. In Abbildung 4.2 ist ein Beugungsbild der unpräparierten sowie der präparierten Ag(001)-Oberfläche dargestellt. Bei einer Elektronenenergie von 150 eV ist bei der unpräparierten Probe eine hohe Hintergrundintensität zu erkennen. Die einzelnen Reflexe weisen entsprechend eine sehr geringe Intensität auf. Die  $(1 \times 1)$ -Periodizität der Oberfläche ist bei der präparierten Probe hingegen gut zu erkennen. Es liegen scharfe Beugungsreflexe vor, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass durch das Heizen die sputterbedingten Schäden an der kristallinen Struktur gut ausheilen konnten. Große gut geordnete Domänen sind wichtig für IV-LEED-Messungen, damit die veränderten Bindungsabstände an den Fehlstellen nur einen geringen Einfluss auf die IV-Spektren besitzen.

Weder im XP-Spektrum, noch im LEED-Bild, sind Hinweise auf eine verschmutzte Ober-



**Abbildung 4.1:** XP-Spektrum des Silbers vor (grün) und nach durchgeführter Probenpräparation (schwarz). Die aus der Literatur [5] bekannten Werte für die Bindungsenergien der Elektronen von Silber sind als gestrichelte rote Linien eingetragen. Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum ist gut. Zwei zusätzliche Peaks (blau) können dem aus Molybdän bestehenden Probenhalter zugeordnet werden. Ausschließlich vor der Präparation sind zusätzliche Peaks, die Sauerstoff und Kohlenstoff zugeordnet werden können, zu erkennen. Weitere Peaks, die auf Adsorbate hindeuten, sind nicht zu erkennen.



**Abbildung 4.2:** LEED-Beugungsbild vor (a) und nach durchgeführter Probenpräparation (b). Die Farben wurden für eine bessere Sichtbarkeit invertiert, sodass schwarz für eine hohe Intensität steht. Bei der unpräparierten Probe ist eine starke Hintergrundintensität zu erkennen. Die Intensität der Reflexe ist so gering, dass nicht alle Reflexe sichtbar sind. Bei der präparierten Probe hingegen ist die  $(1 \times 1)$ -Periodizität gut zu erkennen. Die scharfen Beugungsreflexe deuten auf eine gut geordnete, kristalline Oberflächenstruktur hin.

fläche zu finden. Aus diesem Grund wurde davon ausgegangen, dass eine gut präparierte Ag(001)-Oberfläche vorliegt.

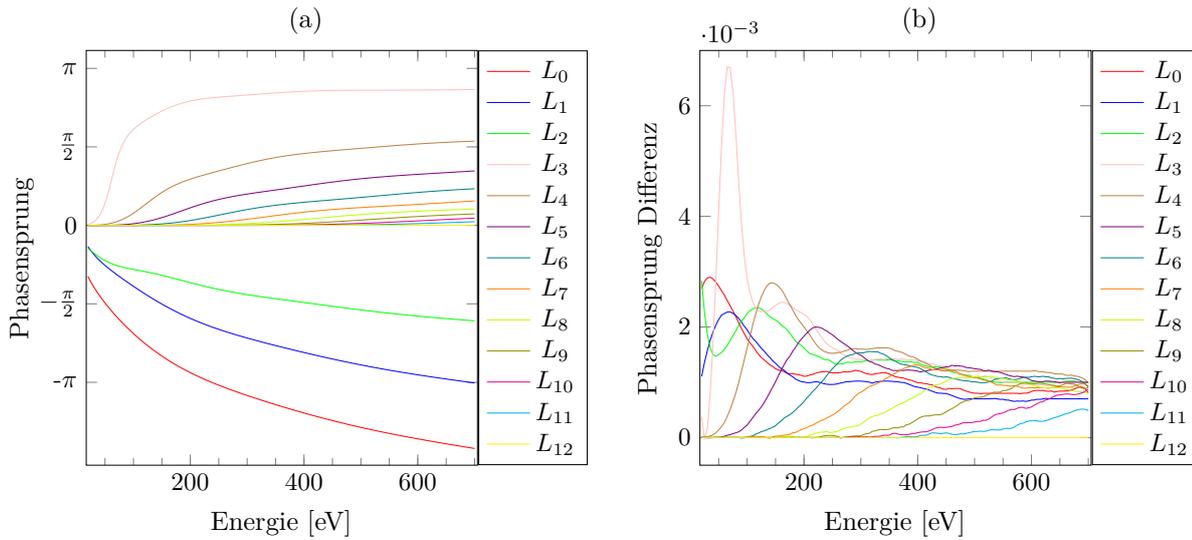
## 4.2 Theoretische IV-Spektren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden theoretische IV-Spektren verwendet, die von zwei verschiedenen Programmen berechnet wurden. Zum einen wurden, wie in diesem Kapitel dargestellt, Berechnungen mit *CLEED* durchgeführt. Außerdem wurden IV-Spektren, die an der *Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg* mit *TensErLEED* berechnet wurden [6], verwendet.

Für die Berechnung von IV-Spektren mit *CLEED* benötigt das Programm unter anderem die Streuphasen der intra-atomaren Streuung. Diese wurden mit dem *Phase Shift Package* von BARBIERI und VAN HOVE [7] berechnet. Das Programm benötigt zur Berechnung der Streuphasen die elektronische Struktur der einzelnen Atome sowie die Geometrie der Einheitszelle. Dafür wurden die Strukturparameter verwendet, die an der *Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg* mit *TensErLEED* ermittelt wurden. Abbildung 4.3(a) zeigt die energieabhängigen Phasensprünge für intra-atomare Streuung der einzelnen Drehimpulse  $L_n$  der Partialwellendarstellung. Der Betrag der Phasensprünge nimmt mit der Energie zu und mit steigendem Drehimpuls der Partialwellen ab. Bei einer Energie von 200 eV haben nur die Partialwellen  $L_0$  bis  $L_6$  deutlich von 0 verschiedene Streuphasen, während dies bei 600 eV auf die Partialwellen bis  $L_{10}$  zutrifft. Die IV-Spektren wurden für das Energieintervall 45 eV bis 700 eV bestimmt. Für die Berechnungen wurden die Partialwellen  $L_0$  bis  $L_{12}$  verwendet, da Partialwellen mit höheren Drehimpulsen den Rechenaufwand erhöhen, jedoch auf Grund der geringen Streuphasen vernachlässigbaren Einfluss auf die IV-Spektren haben.

Um den Einfluss der verwendeten Struktur abzuschätzen, wurden ebenfalls die Streuphasen für die Strukturparameter des Festkörpers bestimmt. Abbildung 4.3(b) zeigt die Differenz der Phasensprünge beider Strukturen. Eine Änderung der Lagenabstände um Werte von bis zu 0.03 Å hat nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Streuphasen in der Größenordnung  $10^{-3}$ . Das bedeutet, dass in guter Näherung auch bei einer Änderung der strukturellen Parameter der gleiche Satz an Streuphasen verwendet werden kann. Auffällig ist, dass die gesamten Streuphasen der relaxierten Geometrie größer sind als die der nicht-relaxierten Geometrie.

Neben den Streuphasen benötigt *CLEED* zur Berechnung der IV-Spektren zudem noch die geometrische Struktur der Einheitszelle und Parameter wie das innere Potential und die mittlere Amplitude der thermischen Auslenkung einzelner Atome. Diese Parameter wurden bei Berechnungen per Hand variiert, um bestmögliche Übereinstimmungen zu erzielen. In Abbildung 4.4 werden exemplarisch vier von *CLEED* berechnete IV-Spektren mit den entsprechenden IV-Spektren von *TensErLEED* verglichen. Insgesamt sind die Verläufe der Spektren sehr ähnlich. Im Bereich bis etwa 300 eV sind die Abweichungen beider Programme am größten. Auffällig ist, dass die Maxima von *CLEED* tendenziell um wenige eV zu höheren Energien verschoben sind. Dies ist bei Energien größer 300 eV nicht mehr der Fall; dort ist die Übereinstimmung der Spektren besser. Insgesamt ergibt sich für die Spektren aller Reflexe ein PENDRY-R-Faktor von 0.035, was für eine sehr gute Über-

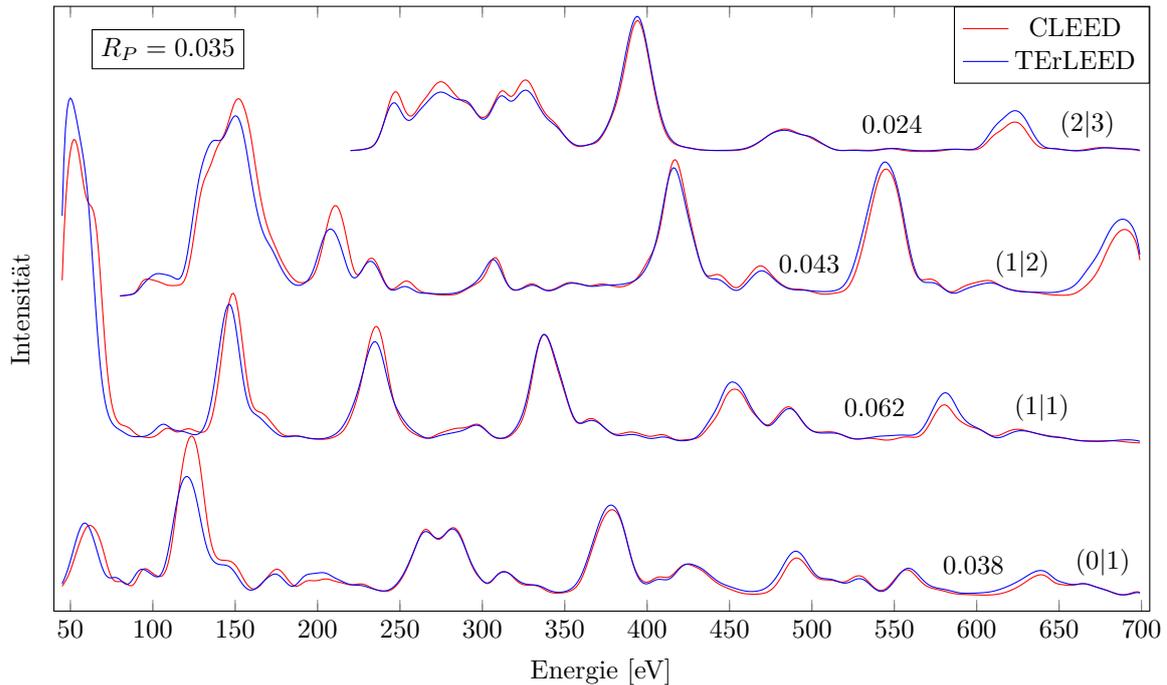


**Abbildung 4.3:** (a) Darstellung der energieabhängigen Phasensprünge für die jeweiligen Drehimpulse  $L_n$  der Partialwellendarstellung für die intra-atomare Streuung in der relaxierten Ag(001)-Oberfläche. (b) Differenz der energieabhängigen Streuphasen von der relaxierten Struktur und der Geometrie des Festkörpers ohne Lagenrelaxation.

einstimmung spricht. Ein Grund für die leichten Abweichungen, insbesondere im Bereich einer Elektronenenergie von weniger als 300 eV, kann die Verwendung unterschiedlicher Näherungen innerhalb der Programme sein. Die genauen Ursachen für die Abweichungen konnten im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht geklärt werden.

*CLEED* besitzt zudem einen Algorithmus, der die Strukturparameter variiert, um eine bestmögliche Übereinstimmung der berechneten IV-Spektren mit den als Referenz verwendeten Spektren zu finden. Dies wurde durchgeführt, sodass *CLEED* die Struktur dahingehend variiert, eine möglichst gute Übereinstimmung mit den von *TensErLEED* berechneten Spektren zu erreichen. Auf diese Weise soll eine Abschätzung ermöglicht werden, ob die beiden Spektren trotz der Unterschiede auf die gleiche Struktur hindeuten. Dazu wurde die den *TensErLEED*-Berechnungen zu Grunde liegende Struktur als Startgeometrie verwendet (Suche1). Nach dem ersten Suchlauf wurden bei *CLEED* Parameter wie das innere Potential und die mittlere Amplitude der thermischen Auslenkung per Hand optimiert und mit den neuen Strukturparametern ein weiterer Suchlauf (Suche2) durchgeführt. Zudem wurde ein Suchlauf mit den so erhaltenen Parametern und der Struktur des Festkörpers als Startgeometrie durchgeführt (Suche3). Außerdem wurden die aus der Festkörperstruktur resultierenden IV-Spektren berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen werden in Tabelle 4.1 dargestellt.

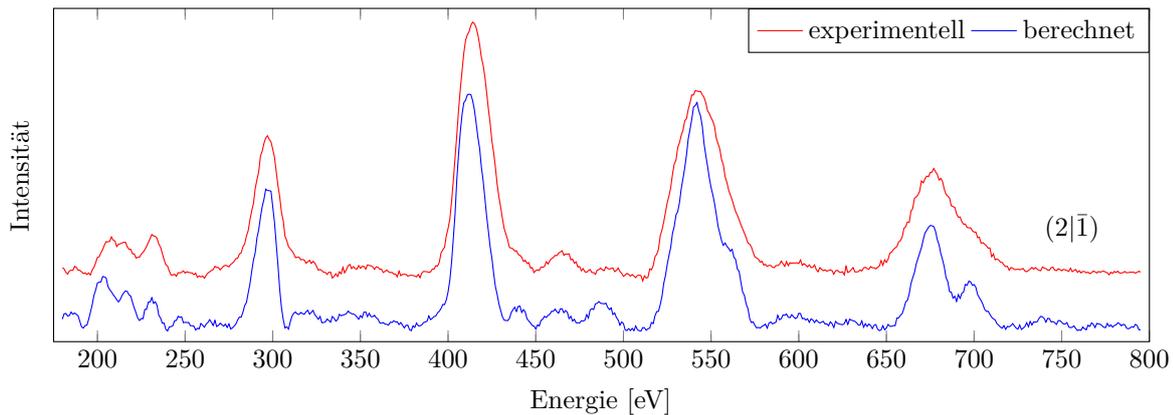
Die PENDRY-R-Faktoren konnten durch die Strukturänderung nochmals auf  $R_P = 0.032$  verbessert werden, wobei die drei verschiedenen Suchen sehr gut übereinstimmende Ergebnisse liefern. Die Änderungen der Lagenabstände gegenüber der Strukturergebnisse von *TensErLEED* befinden sich dabei in der Größenordnung  $\leq 0.007 \text{ \AA}$  und sind somit vernachlässigbar, da die Sensibilität von IV-LEED auf vertikale Positionsänderungen bei etwa  $0.01 \text{ \AA}$  bis  $0.02 \text{ \AA}$  liegt [2]. Die geringen Unterschiede der Struktur zeigen, dass die Abweichungen der IV-Spektren (vgl. Abbildung 4.4) nicht relevant sind, da sie auf die



**Abbildung 4.4:** Vergleich von IV-Spektren vier ausgewählter Reflexe, die mit TensErLEED, bzw. CLEED berechnet wurden. Es wurde das selbe Strukturmodell verwendet. Parameter in CLEED, wie das innere Potential  $V_i$ , wurden zur Minimierung von  $R_P$  variiert. Die Übereinstimmung ist gut, jedoch weichen die Spektren sichtbar voneinander ab. Die Spektren wurden zur besseren Übersicht entlang der Ordinatenachse verschoben und gestreckt. Die  $R$ -Faktoren einzelner Spektren wurden an den jeweiligen Spektren notiert.

Lage	$L(\text{Festkörper})$	$L(\text{TLEED})$	$\Delta L(\text{Suche1})$	$\Delta L(\text{Suche2})$	$\Delta L(\text{Suche3})$
$L_1$	2.037	2.009	-0.005	-0.007	-0.003
$L_2$	2.037	2.051	-0.003	-0.002	-0.001
$L_3$	2.037	2.043	-0.006	-0.007	-0.005
$L_4$	2.037	2.037	-0.003	-0.005	-0.002
$L_5$	2.037	2.037	-0.005	-0.007	-0.002
$R_P$	0.070	0.000	0.033	0.032	0.033

**Tabelle 4.1:** Darstellung der Lagenabstände  $L_n$  des Festkörpers sowie der Strukturparameter der TensErLEED-Berechnungen (TLEED) in Å. Die Ergebnisse der Lagenabstände der verschiedenen Struktursuchen mit CLEED werden als Abweichung in Å von den TensErLEED-Lagenabständen angegeben. Suche1 benutzte die Startgeometrie, die TensErLEED errechnete. Suche2 benutzt die aus Suche1 resultierende Struktur. Zusätzlich wurde das innere Potential und die mittlere Amplitude der thermischen Auslenkung per Hand optimiert. Suche3 startete mit der Geometrie des Festkörpers und ansonsten identischen Parametern wie Suche2. Zusätzlich wurden die IV-Spektren für die Struktur des Festkörpers ohne Relaxation bestimmt. Die PENDRY- $R$ -Faktoren resultieren jeweils aus dem Vergleich einer Berechnung mit CLEED mit den von TensErLEED berechneten Spektren.



**Abbildung 4.5:** Experimentelles und berechnetes IV-Spektrum des  $(2|\bar{1})$ -Reflexes. Auf die Intensitäten des berechneten Spektrums wurden Zufallswerte addiert, um ein künstliches Rauschen zu erzeugen. Das experimentelle Spektrum wurde entlang der Ordinatenachse verschoben, um einen besseren Vergleich zu ermöglichen. Das künstlich erzeugte Rauschen ist mit dem experimentellen Rauschen vergleichbar.

gleiche Struktur hindeuten. Außerdem zeigt sich, dass eine Änderung der Startgeometrie, sowie geringe Änderungen der Parameter des inneren Potentials sowie der mittleren Amplitude der thermischen Auslenkung der Atome keinen signifikanten Einfluss auf die durch *CLEED* berechneten IV-Spektren besitzen. Der erhöhte PENDRY-R-Faktor der aus der Festkörpergeometrie resultierenden Spektren zeigt zudem, wie sensibel IV-LEED auf geringe Änderungen der vertikalen Position der Atome reagiert. Eine Änderung der ersten drei Lagenabstände um jeweils weniger als  $0.03 \text{ \AA}$  resultiert bereits in einer deutlichen Erhöhung von  $R_P$ .

### 4.3 Glättung der IV-Spektren

Da der PENDRY-R-Faktor die logarithmische Ableitung der Spektren verwendet, ist er sehr empfindlich auf Rauschen in den experimentellen Spektren. Dadurch hängt  $R_P$  erheblich davon ab, in welchem Maß die Spektren geglättet wurden. Die Glättung muss stark genug sein, um eventuell vorhandenes Rauschen möglichst vollständig zu entfernen, darf jedoch nicht die tatsächlichen Strukturen der Spektren verfälschen.

Um den Einfluss verschiedener Glättungen zu untersuchen, wurde ein künstliches Rauschen über ein berechnetes Spektrum gelegt. Dabei wurde jeder Datenpunkt um einen zufällig erzeugten Wert in einem bestimmten Intervall  $\pm \Delta I$  entlang der Ordinatenachse verschoben. Die Größe des Intervalls wurde variiert, bis das künstliche Rauschen dem experimentellen Rauschen subjektiv ähnelte. Abbildung 4.5 zeigt sowohl das experimentelle Spektrum, als auch das berechnete Spektrum mit dem künstlichen Rauschen.

Das künstlich erzeugte Rauschen weist im Bereich geringer Intensitäten eine mit der des experimentellen Rauschens vergleichbare Amplitude auf. Bei den Maxima mit hoher Intensität (300 eV, 410 eV und 540 eV) ist das Rausch-zu-Signal-Verhältnis beider Spektren

$R_P$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$	$S_6$	$S_7$	$S_8$
ungeglättet	0.577	0.524	0.529	0.517	0.537	0.515	0.484	0.501
S-GOLAY $k_5 n_3$	0.057	0.044	0.030	0.048	0.036	0.034	0.049	0.040
S-GOLAY $k_3 n_1$	0.006	0.023	0.008	0.017	0.014	0.011	0.021	0.010
LORENTZ	0.008	0.012	0.006	0.008	0.007	0.009	0.012	0.008

**Tabelle 4.2:** PENDRY- $R$ -Faktoren der verschiedenen Glättungsmethoden für unterschiedliche Sätze an künstlichem Rauschen. Die  $R$ -Faktoren stammen aus dem Vergleich des reinen berechneten Spektrums des  $(2|\bar{1})$ -Reflexes mit den künstlich verrauschten Spektren. Der jeweilige Filter wurde auf beide Spektren angewendet.

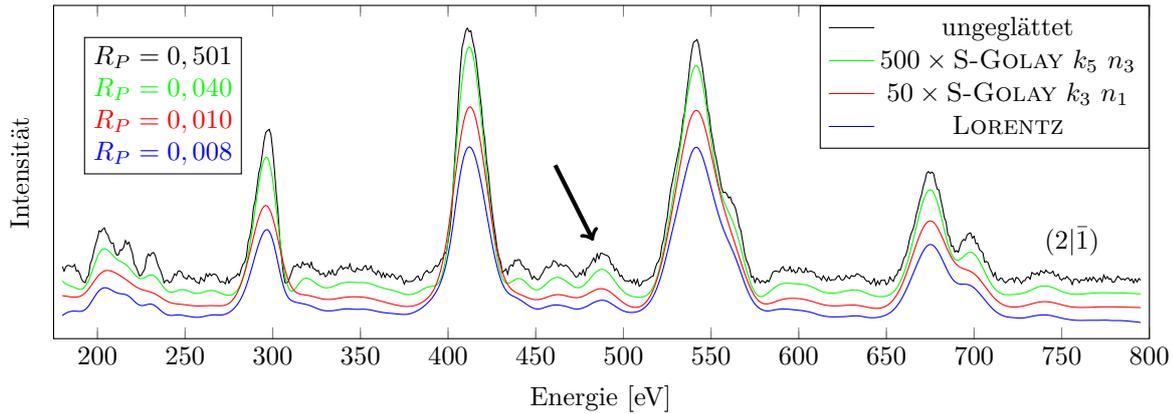
deutlich geringer. Es wird daher davon ausgegangen, dass das künstlich erzeugte Rauschen das experimentelle Rauschen gut imitiert.

Auf diese Weise besitzen das berechnete und das künstlich verrauschte Spektrum die selben Charakteristika. Eine gute Glättung sollte daher dazu führen, dass  $R_P$  minimal wird, ohne dass eine deutlich sichtbare Veränderung der Formen der Peaks der Spektren erkennbar ist.

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei Glättungsmethoden untersucht. Zum einen der in Kapitel 2.2.5 vorgestellte LORENTZ-Filter, zum anderen ein SAVITZKY-GOLAY-Filter, der wiederholt eine polynomiale Regression  $n$ -ten Grades über einen Bereich von  $k$  Datenpunkten durchführt. Dieser Bereich wird entlang des gesamten Datensatzes verschoben. Für den SAVITZKY-GOLAY-Filter entscheidet somit die Wahl der Parameter des Bereichs  $k$  und der Regression des Grades  $n$  über die Art der Glättung. Wird  $k$  zu groß gewählt, führt dies dazu, dass benachbarte Peaks zu einem einzigen zusammengefasst werden und somit eine unerwünschte Veränderung des Spektrums resultiert. Zu große Werte von  $n$  erlauben wiederum eine Anpassung an das Rauschen, wodurch dieses nicht hinreichend gefiltert wird. Aus diesem Grund wurde für den SAVITZKY-GOLAY-Filter eine Regression mit einem Polynom dritten Grades über einen Bereich von etwa 11 eV durchgeführt. Es zeigt sich jedoch, dass auch hier ein geringes Rauschen in den Spektren verbleibt. Um die Glättwirkung weiter erhöhen zu können, ist es möglich den SAVITZKY-GOLAY-Filter wiederholt anzuwenden. Die besten Ergebnisse folgten dabei für etwa 50 Wiederholungen eines Filters mit  $k = 3$  und  $n = 1$  sowie für etwa 500 Wiederholungen bei den Parametern  $k = 5$  und  $n = 3$ .

Um die Qualität der Filter zu prüfen, wurden acht verschiedene künstlich verrauschte Spektren  $S_n$  erstellt. Anschließend wurden die  $R$ -Faktoren dieser verrauschten Spektren und den reinen berechneten Spektren nach Anwendung der verschiedenen Glättungsverfahren bestimmt. Das jeweilige Glättungsverfahren wurde dabei stets auf beide Spektren angewendet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 4.2 dargestellt.

Der PENDRY- $R$ -Faktor der ungeglätteten Spektren befindet sich in der Größenordnung  $R_P \approx 0.5$ . Daran wird deutlich, dass eine Glättung experimenteller Daten unausweichlich ist, um über  $R_P$  ein objektives Maß zum Vergleich von Spektren zu erhalten. Der LORENTZ-Filter liefert die niedrigsten  $R$ -Faktoren, wobei bei den verschiedenen verrauschten Spektren nur geringe Schwankungen von  $R_P$  im Bereich von 0.006 bis 0.012 auftreten. Etwas höhere Werte von  $R_P$  werden erzielt, wenn der SAVITZKY-GOLAY-Filter 50 Mal

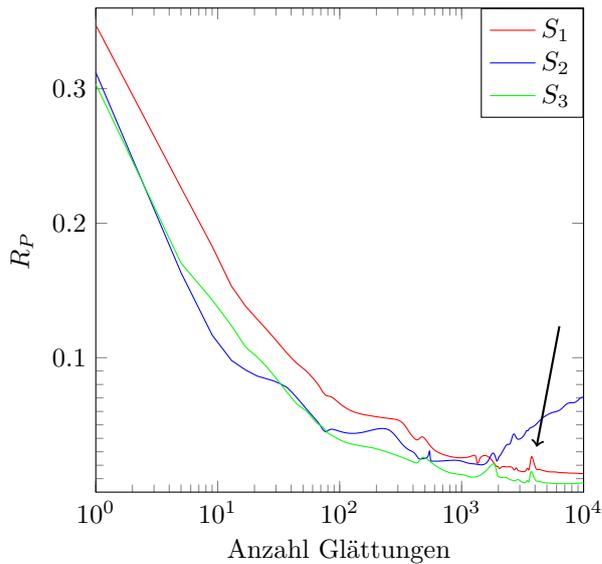


**Abbildung 4.6:** Berechnetes IV-Spektrum des  $(2|\bar{1})$ -Reflexes mit künstlichem Rauschen sowie durch die SAVITZKY-GOLAY-Filter und einen LORENTZ-Filter geglättete Spektren. Die PENDRY-R-Faktoren beziehen sich auf den Vergleich des Spektrums mit dem künstlichen Rauschen mit dem unverrauschten berechneten Spektrum nach der jeweiligen Glättungsmethode. Die Spektren wurden zur besseren Übersicht entlang der Ordinatenachse verschoben.

mit den Parametern  $k = 3$  und  $n = 1$  wiederholt wird. Hierbei sind PENDRY-R-Faktoren von 0.006 bis 0.023 zu beobachten. Dieser Filter erreicht somit ebenso niedrige R-Faktoren wie der LORENTZ-Filter, weist jedoch eine größere Variation der Werte von  $R_P$  auf. Der andere SAVITZKY-GOLAY-Filter mit  $k = 5$  und  $n = 3$  liefert bei 500 Wiederholungen die schlechtesten R-Faktoren im Bereich von 0.030 bis 0.057. In Abbildung 4.6 wird das künstlich verrauschte Spektrum  $S_8$  vor und nach den drei Glättungen gezeigt.

Der R-Faktor des LORENTZ-Filters ist mit  $R_P = 0.008$  am geringsten. Die verschiedenen SAVITZKY-GOLAY-Filter liefern mit  $R_P = 0.010$ , bzw.  $R_P = 0.040$  etwas schlechtere Resultate. Allerdings ist die Abweichung des vom LORENTZ-Filters geglätteten Spektrums von den ungeglätteten Daten am größten. Dies äußert sich insbesondere durch eine Herabsetzung der Intensitäten der intensivitätsstärksten Peaks bei 300 eV, 410 eV und 540 eV. Außerdem ist eine deutliche Erhöhung der Halbwertsbreite von Maxima mit geringeren Intensitäten (z.B. 480 eV, schwarzer Pfeil) zu erkennen. Veränderungen mit diesen Tendenzen sind auch bei dem SAVITZKY-GOLAY-Filter ( $k = 3$  und  $n = 1$ ) zu beobachten. Der andere SAVITZKY-GOLAY-Filter ( $k = 5$  und  $n = 3$ ) gibt den ursprünglichen Verlauf am besten wieder.

Die polynomiale Regression dritten Grades des SAVITZKY-GOLAY-Filters über einen Bereich von 5 eV wurde dabei 500 Mal durchgeführt. Um festzustellen, ob diese Wiederholungszahl das Optimum darstellt, wurde in Abbildung 4.7 der PENDRY-R-Faktor in Abhängigkeit der Anzahl der Glättungen mit diesem SAVITZKY-GOLAY-Filter für drei verschieden verrauschte Spektren aufgetragen. Innerhalb der ersten Glättungen sinkt  $R_P$  aller drei Spektren stark. Nach etwa 100 Glättungen sinkt der R-Faktor langsamer. Für  $S_2$  ergibt sich sogar ein Plateau.  $S_1$  und  $S_3$  konvergieren ab etwa 4000 Wiederholungen bei  $R_P \approx 0.01$ . Hingegen beginnt der R-Faktor von  $S_3$  ab etwa 2000 Wiederholungen erneut zu steigen. Die Ursachen hierfür sind nicht klar. In den Verläufen sind zudem kleine Peaks (schwarzer Pfeil) zu beobachten. Sie resultieren vermutlich aus der Zusammenfassung benachbarter Maxima der IV-Spektren, die zuerst in einem Spektrum erfolgt, was



**Abbildung 4.7:** Der PENDRY- $R$ -Faktor der Spektren des  $(2|\bar{1})$ -Reflexes in Abhängigkeit der Anzahl der Glättungen mit dem SAVITZKY-GOLAY-Filter ( $k = 5$  und  $n = 3$ ). Es wurde über einen Bereich von 5 eV eine polynomiale Regression dritten Grades durchgeführt. Nach einer starken Verkleinerung von  $R_P$  nach den ersten Glättungen, findet nach 100 Wiederholungen nur noch eine langsame Verringerung statt.

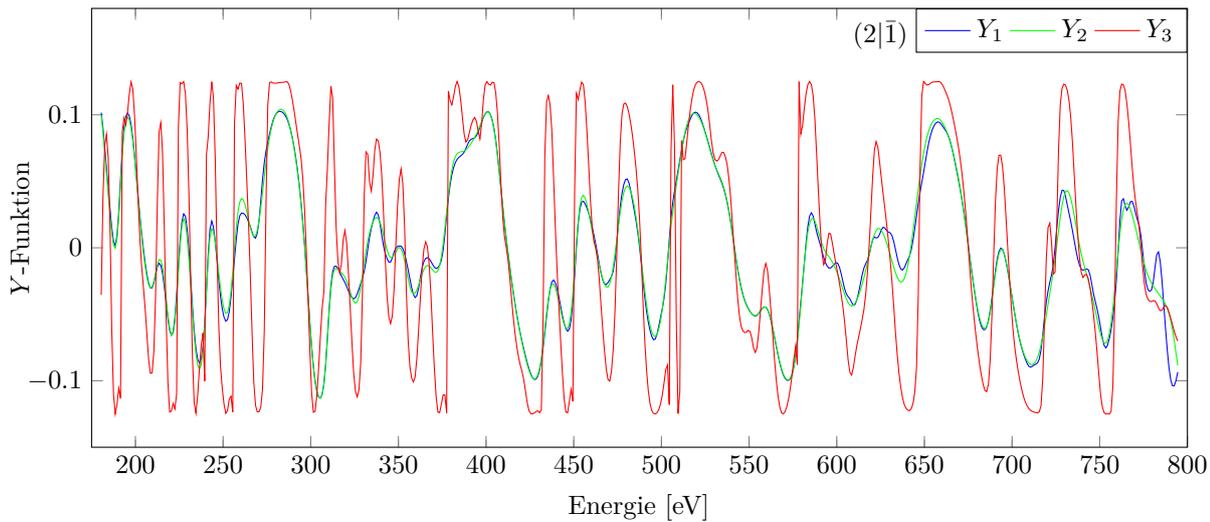
den  $R$ -Faktor erhöht. Sobald diese Verschmelzung auch im anderen Spektrum stattfindet, sinkt  $R_P$  erneut.

Auf Grund dieser Ungewissheiten bei der Glättung wird dieser SAVITZKY-GOLAY-Filter im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet.

Eine Steigerung der Wiederholungszahl der Glättungen mit dem anderen SAVITZKY-GOLAY-Filter ( $k = 3$  und  $n = 1$ ) führt ebenfalls zu einer stärkeren Änderung der Spektren, sodass sich die Breiten der einzelnen Maxima erhöhen, bis eine Zusammenfassung benachbarter Peaks resultiert. Da es keine physikalische Begründung gibt, die die Glättung bis zu einer gewissen Stärke rechtfertigt, wird auch diese Glättungsmethode für diese Arbeit verworfen.

Um zu prüfen, ob die Änderungen im Verlauf der Spektren durch den LORENTZ-Filter zu signifikanten Änderungen der Aussagekraft der Spektren führen können, wird die  $Y$ -Funktion (vgl. Kapitel 2.3) des künstlich verrauschten Spektrums nach Anwendung des Filters in Abbildung 4.8 mit der des reinen berechneten Spektrums verglichen. Der Verlauf der  $Y$ -Funktionen ist ähnlich. Die Positionen der Extrema stimmen gut überein. Jedoch sind die Beträge der Extrema von der  $Y$ -Funktion des ungeglätteten Spektrums ( $Y_3$ ) größer als die der  $Y$ -Funktion der geglätteten Spektren. Da die Extrema in den  $Y$ -Funktionen der geglätteten Spektren ihre Positionen nicht ändern und auch keine neuen Extrema entstehen oder verschwinden, spricht dies dafür, dass der LORENTZ-Filter keine signifikanten Änderungen an den Charakteristika der IV-Spektren vornimmt. Die Verläufe der  $Y$ -Funktionen der geglätteten Spektren sind bis auf minimale Abweichungen identisch. Das bedeutet, dass der LORENTZ-Filter das künstliche Rauschen sehr gut entfernt hat, ohne einen signifikanten Einfluss auf die Aussagekraft des Spektrums genommen zu haben.

Im Rahmen dieser Arbeit wird somit der LORENTZ-Filter zur Glättung der experimentellen Spektren verwendet. Dabei ist zu beachten, dass auch die berechneten IV-Spektren geglättet werden, da ansonsten die leichten Änderungen der geglätteten Spektren zu einer Erhöhung von  $R_P$  führen.



**Abbildung 4.8:** *Y-Funktionen der berechneten IV-Spektren des  $(2|\bar{1})$ -Reflexes.  $Y_1$  stammt aus dem künstlich verrauschten Spektrum nach Glättung mit dem LORENTZ-Filter.  $Y_2$  resultiert aus dem geglätteten Spektrum der berechneten Kurve ohne künstliches Rauschen.  $Y_3$  ist die Y-Funktion des berechneten Spektrums ohne zusätzliche Glättung. Die Positionen der Extrema sind sehr ähnlich; die Amplituden von  $Y_3$  sind jedoch deutlich größer.*

## 4.4 Experimentelle Spektren

In diesem Unterkapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen IV-Spektren präsentiert und ausgewertet. Dazu zählen die Untersuchung der temperaturabhängigen Intensitäten sowie die Analyse von symmetrieäquivalenten Reflexen und das Verhalten der Reflexe bei einer Variation des Einfallswinkels. Die Probe wurde mit Hilfe von flüssigem Stickstoff auf etwa 93 K gekühlt. Die gezeigten Spektren wurden, soweit nicht explizit anders angegeben, bei 93 K aufgenommen.

### 4.4.1 Symmetrieäquivalenz

Die Ag(001)-Oberfläche besitzt eine sehr hohe Symmetrie. Die zu Grunde liegende Struktur ist invariant gegen Spiegelung an zwei senkrecht zueinander stehenden Ebenen sowie gegen eine Rotation von  $90^\circ$  und gehört somit der ebenen kristallografischen Gruppe  $p4m$  an.

Bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls auf die Probe, liegt der Elektronenstrahl parallel zu beiden Spiegelebenen, was dazu führt, dass verschieden indizierte Reflexe ein identisches IV-Spektrum aufweisen. Auf Grund der Symmetrie sind beispielsweise die  $(\bar{1}|1)$ -,  $(1|1)$ -,  $(\bar{1}|\bar{1})$ - und  $(1|\bar{1})$ -Reflexe bei senkrechtem Einfall äquivalent. Ist der Einfall der Elektronen jedoch nicht senkrecht zur Probe, wird die Symmetrie gebrochen. Dies führt dazu, dass die Symmetrieäquivalenz verloren geht und unterschiedliche IV-Spektren zu erwarten sind. Dies lässt sich anschaulich mit der EWALD-Konstruktion verstehen. Weicht der Elektronenstrahl vom senkrechten Einfall ab, werden im reziproken Raum die Stangen symmetrieäquivalenter Reflexe von der EWALD-Kugel an unterschiedlichen Stel-

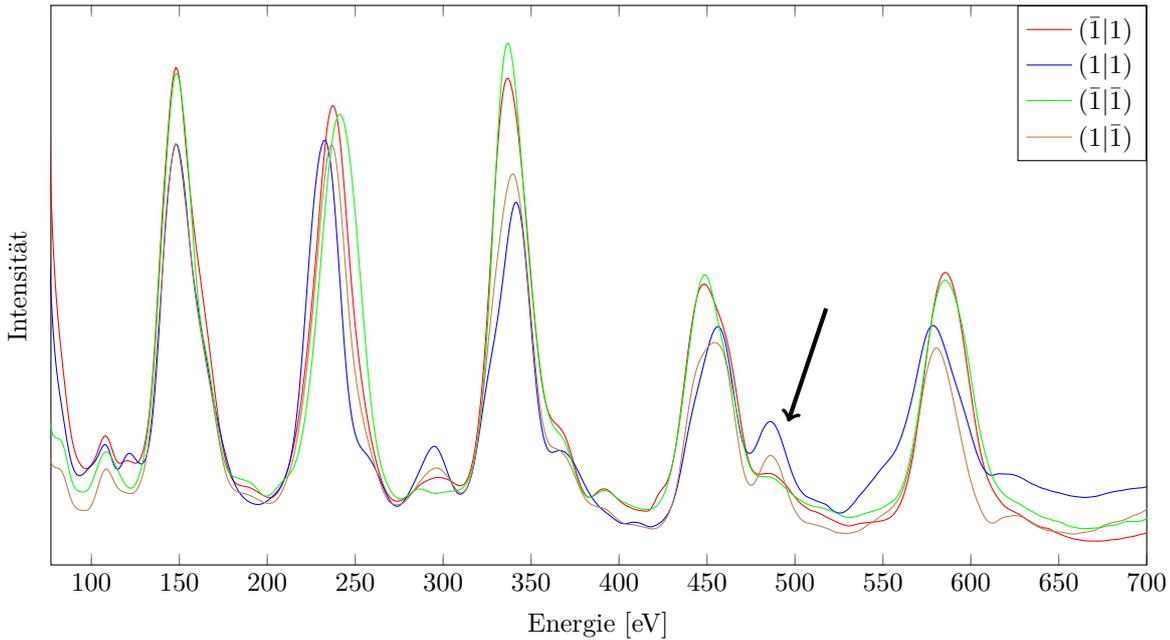
len geschnitten. Zusätzlich dazu hängt ebenfalls die zu erwartende Mehrfachstreuung der Elektronen in der Oberfläche von dem Einfallswinkel ab.

Durch den Vergleich symmetrieäquivalenter Reflexe lässt sich daher sehr genau bestimmen, ob der Elektronenstrahl senkrecht auf der Probe steht. Abbildung 4.9 zeigt exemplarisch die IV-Spektren der  $(1|1)$ -symmetrieäquivalenten Reflexe. Der grundsätzliche Verlauf der Spektren ist ähnlich; es befinden sich prägnante Maxima bei den Energien 150 eV, 230 eV, 340 eV, 450 eV und 570 eV. Die Positionen weichen jedoch um einige eV voneinander ab. Die Positionen und absoluten Intensitäten der  $(\bar{1}|1)$ - und  $(\bar{1}|\bar{1})$ -Reflexe sowie der  $(1|1)$ - und  $(1|\bar{1})$ -Reflexe ähneln sich untereinander stark. Zwischen diesen beiden Paaren sind jedoch deutliche Unterschiede zu erkennen. Zwischen den Maxima befindet sich insbesondere bei 480 eV (schwarzer Pfeil) ein Maximum geringer Intensität das bei dem  $(1|\bar{1})$ - und  $(1|1)$ -Reflex deutlich ausgeprägt ist, während es bei den  $(\bar{1}|\bar{1})$ - und  $(\bar{1}|1)$ -Reflexen nicht prägnant auftritt. Diese Unterscheidbarkeit der IV-Spektren findet sich auch bei symmetrieäquivalenten Reflexen mit anderer Indizierung. Dies lässt sich dadurch erklären, dass der Elektronenstrahl nicht senkrecht auf die Probe fällt, sondern einen leichten Fehlwinkel zum senkrechten Einfall besitzt. Die Bildung ähnlicher IV-Spektren trotz eines Fehlwinkels deutet zudem darauf hin, dass der Elektronenstrahl innerhalb einer Spiegelebene verkippt ist, sodass die Symmetrieäquivalenz nicht vollständig gebrochen ist. Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Manipulator ermöglichte die Rotation des Probenhalters um nur eine Achse, sodass ein Freiheitsgrad zur optimalen Einstellung des Einfallswinkels fehlte. Dieser ließ sich nur über die Positionierung der Probe im Probenhalter beeinflussen, wodurch eine Optimierung des Fehlwinkels zu aufwendig wurde.

#### 4.4.2 Vergleich mit berechneten Spektren

Für den Vergleich der experimentellen Spektren mit dem kleinen Fehlwinkel mit den berechneten IV-Spektren ergeben sich zwei Möglichkeiten. Zum einen können die Spektren der symmetrieäquivalenten Reflexe gemittelt und mit den für senkrechten Einfall berechneten Spektren verglichen werden. Dabei steigt der R-Faktor mit zunehmendem experimentellem Fehlwinkel. Eine nähere Untersuchung bis zu welchem Winkel dieses Verfahren anwendbar ist, findet sich im Unterkapitel 4.5. Zum anderen können die Spektren für einen gegebenen Fehlwinkel berechnet werden, um diese mit den experimentellen Spektren zu vergleichen. *CLEED* besitzt eine Routine, die es erlaubt, den Einfallswinkel ebenfalls als Parameter anzufitten, um eine bestmögliche Übereinstimmung des PENDRY-R-Faktors zu erreichen. Die Berechnung von Spektren mittels *TensErLEED* erfolgt stets bei senkrechtem Einfall.

Diese beiden Verfahren wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. In Tabelle 4.3 werden die von *CLEED* bestimmten Lagenabstände angegeben, bei denen der PENDRY-R-Faktor der berechneten und gemittelten experimentellen Spektren minimal wurde. Die Ergebnisse stimmen gut mit den Lagenabständen der Berechnung mit *TensErLEED* überein. Die ersten drei Lagenabstände weichen jeweils um etwa  $\pm 0.01 \text{ \AA}$  ab, was in etwa der Genauigkeit für die Bestimmung der vertikalen Position durch IV-LEED entspricht. Es ist zu beachten, dass die Mittelung der durch den vorhandenen Fehlwinkel des Elektronenstrahls im Experiment voneinander unterschiedlichen Spektren zu Abweichungen führen



**Abbildung 4.9:** Auftragung der IV-Spektren der symmetrieäquivalenten Reflexe  $(\bar{1}|\bar{1})$ ,  $(1|1)$ ,  $(\bar{1}|\bar{1})$  und  $(1|\bar{1})$ . Die Verläufe der Spektren sind ähnlich, jedoch unterscheiden sich Feinstrukturen sowie Peakpositionen deutlich. Ursache hierfür ist ein schräger Einfallswinkel des Elektronenstrahls. Auf Grund des Aufbaus des Manipulators war eine bessere Orientierung der Probe nicht möglich.

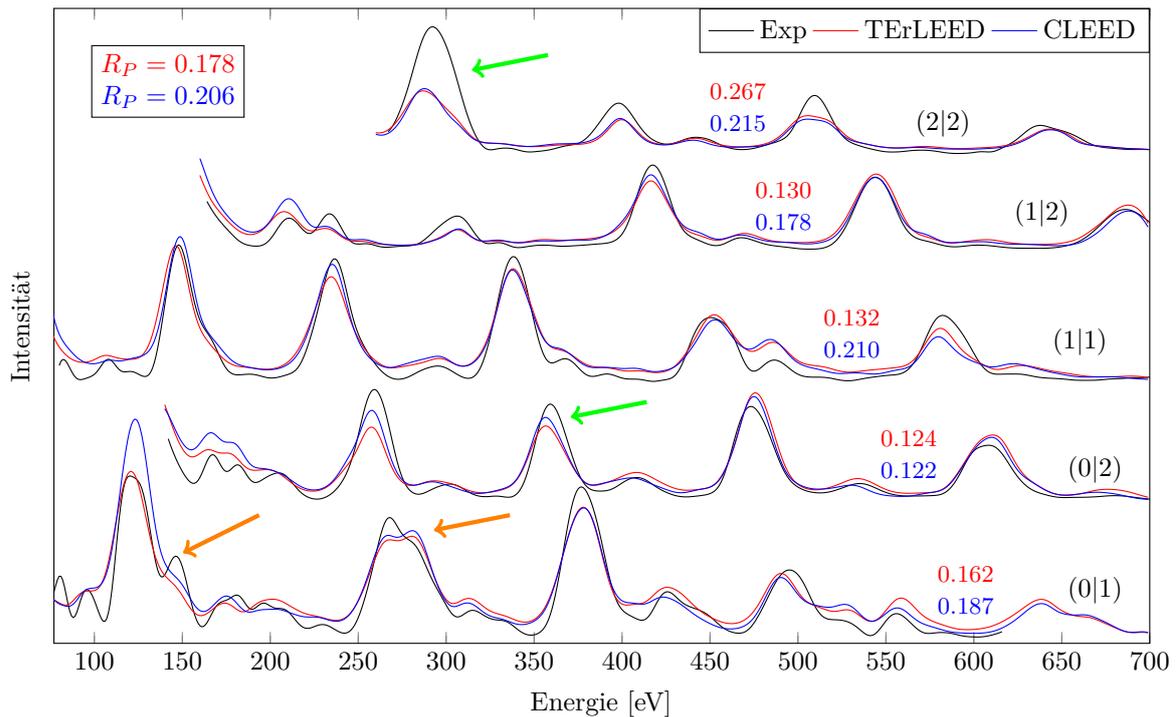
Lage	$L(\text{Mittel})[\text{\AA}]$	$\Delta L(\text{TLEED})[\text{\AA}]$
$L_1$	2.017	0.008
$L_2$	2.041	-0.010
$L_3$	2.054	0.011
$L_4$	2.034	-0.003
$L_5$	2.042	0.005

**Tabelle 4.3:** Lagenabstände  $L_n$  der von CLEED gefundenen Struktur mit dem niedrigsten PENDING-Faktor bei den gemittelten experimentellen Spektren als Referenz sowie Abweichung der Lagenabstände zum Strukturmodell von TensErLEED. Die Lagenabstände stimmen innerhalb des Auflösungsvermögens von IV-LEED mit den Lagenabständen der Berechnung mit TensErLEED überein (vgl. Tabelle 4.1).

kann. Zudem kann durch die unterschiedlichen Präparationsverfahren, die in Erlangen, beziehungsweise im Rahmen dieser Arbeit, durchgeführt wurden, eine unterschiedliche Güte der Kristallinität der Ag(001)-Oberfläche resultieren. Durch die unterschiedlichen Dichten an Fehlstellen können die IV-LEED-Resultate beeinflusst werden.

In Abbildung 4.10 sind die gemittelten experimentellen und berechneten IV-Spektren (CLEED und TensErLEED) für eine Auswahl von Reflexen aufgetragen. Für die Mittelung der experimentellen Kurven wurden Reflexe verwendet, die bei senkrechtem Einfall symmetrieäquivalent sind.

Die Verläufe der Spektren stimmen gut überein, auch wenn einige Feinstrukturen sowie Peakpositionen nicht optimal getroffen werden. Beispielsweise sind die Maxima des  $(0|2)$ -Reflexes bei etwa 360 eV und des  $(2|2)$ -Reflexes bei etwa 290 eV (grüne Pfeile) der experimentellen Spektren um wenige eV gegenüber den berechneten Spektren verschoben. Bei den meisten anderen Maxima stimmen die experimentellen Spektren mit den berechneten



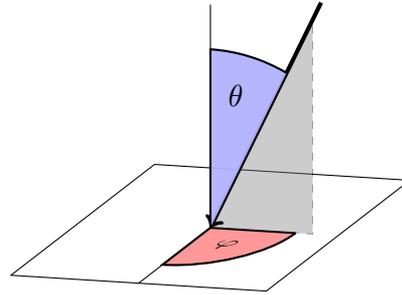
**Abbildung 4.10:** Auftragung der experimentellen und berechneten IV-Spektren fünf verschiedener Reflexe. Für die experimentellen Spektren wurden die jeweiligen Spektren symmetrieäquivalenter Reflexe gemittelt. Die Berechnung mit CLEED wurde unter senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls durchgeführt. Die Verläufe der Spektren stimmen gut überein, was sich im PENDRY-R-Faktor widerspiegelt. Die IV-Spektren wurden zur besseren Übersicht entlang der Ordinatenachse verschoben.

Spektren in dieser Hinsicht besser überein. Allerdings werden relative Intensitätsverhältnisse an einigen Stellen nicht gut wiedergegeben. Bei dem (0|1)-Reflex bei etwa 150 eV sowie 280 eV (orange Pfeile) befinden sich zwei Maxima dicht beieinander. Auch wenn die Positionen gut übereinstimmen, weichen die Spektren aufgrund unterschiedlicher relativer Intensitäten voneinander ab. Dies sollte allerdings keinen großen Einfluss auf den PENDRY-R-Faktor haben, da dieser insbesondere sensibel auf die Positionen reagiert. Die beiden berechneten Spektren unterscheiden sich untereinander hingegen deutlich weniger voneinander. Dies deutet, ebenso wie die geringe Abweichung der Lagenabstände, darauf hin, dass der vorliegende Winkel im Experiment nur einen vernachlässigbaren Einfluss darauf hat, welche Struktur die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefert. Allerdings wird durch den Fehlwinkel ein größerer R-Faktor erzielt, wodurch die Glaubwürdigkeit der Struktursuche geschwächt wird.

Des Weiteren wurde eine Struktursuche mit CLEED durchgeführt, bei der der Einfallswinkel des Elektronenstrahls ebenfalls als Parameter angepasst wurde. Als Ergebnis wurde der Einfallswinkel mit  $\theta = 1.1^\circ$  und  $\varphi = 161^\circ$  bestimmt. Abbildung 4.11 visualisiert die Definition dieser Winkel gemäß CLEED. In Tabelle 4.4 sind die Lagenabstände der Struktur angegeben. Während die Abweichung der Lagenabstände der Lagen 2 bis 5 zu denen der TensErLEED-Berechnung unter  $0.01 \text{ \AA}$  liegt, ist die Differenz der ersten Lage

Lage	$L(\text{Winkel})[\text{\AA}]$	$\Delta L(\text{TLEED})[\text{\AA}]$
$L_1$	2.022	0.013
$L_2$	2.043	-0.008
$L_3$	2.051	0.008
$L_4$	2.038	0.001
$L_5$	2.034	-0.003

**Tabelle 4.4:** *Lagenabstände der von CLEED gefundenen Struktur mit dem geringsten PENDRY-R-Faktor bei den experimentellen Spektren als Referenz sowie Abweichung der Lagenabstände zum TensErLEED-Strukturmodell. Der Winkel wurde mit  $\theta = 1.1^\circ$  und  $\varphi = 161^\circ$  bestimmt. Die Lagenabstände stimmen innerhalb des Auflösungsvermögens mit den Lagenabständen der Ergebnisse von TensErLEED überein (vgl. Tabelle 4.1).*



**Abbildung 4.11:** *Schematische Darstellung der Definition des Einfallswinkels, wie er in CLEED verwendet wird.  $\theta$  gibt den Winkel zwischen dem Elektronenstrahl und der Normalen der Probenoberfläche an, während  $\varphi$  den selben Effekt erzielt wie eine Rotation der Probe um die Normale der Oberfläche. Bei  $\theta = 0$  ist der Wert von  $\varphi$  somit unerheblich.*

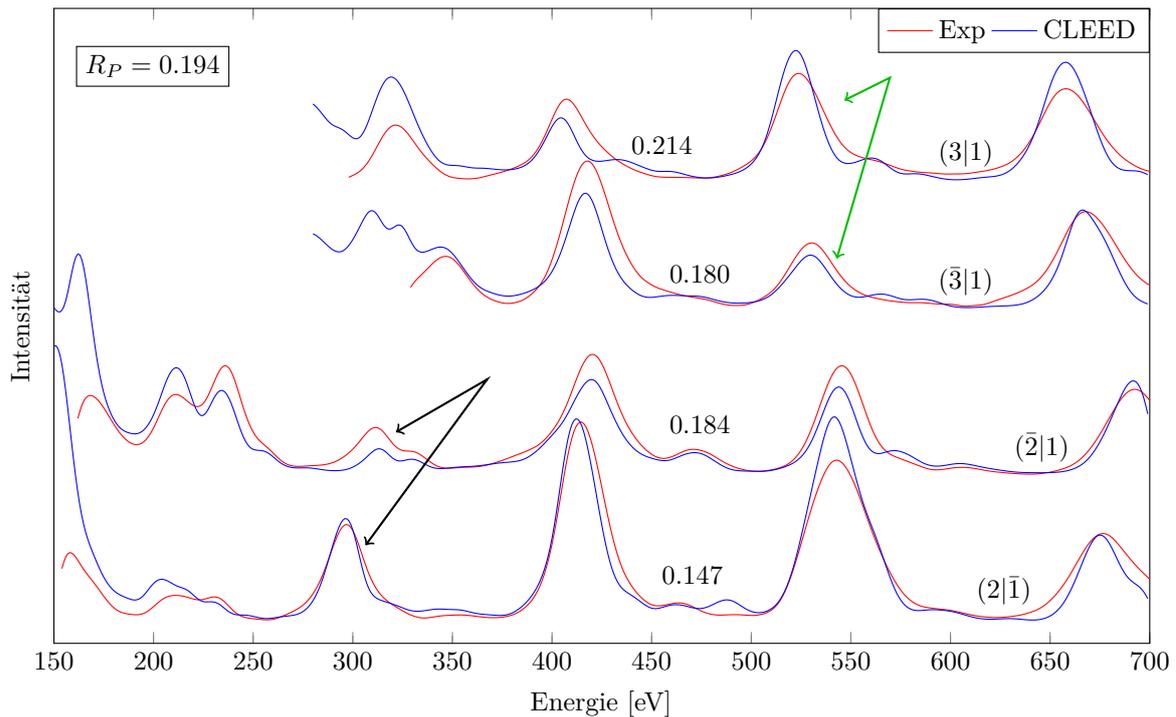
mit  $0.013 \text{\AA}$  deutlich größer. Dennoch befindet sie sich noch im Rahmen des vertikalen Auflösungsvermögens von IV-LEED.

In Abbildung 4.12 werden die berechneten sowie experimentellen IV-Spektren ausgewählter Reflexe gezeigt. Die Übereinstimmung ist gut. Die Positionen der verschiedenen Maxima stimmen bis auf wenige Ausnahmen, wie dem  $(3|1)$ -Reflex bei  $400 \text{ eV}$  überein. Die relativen Intensitäten passen nicht optimal zueinander.

Auffällig ist der starke Unterschied der IV-Spektren von Reflexen, die bei senkrechtem Einfall symmetrieäquivalent wären. Zum einen unterscheiden sich relative Intensitäten deutlich, wie es bei dem  $(3|1)$ -Reflex und  $(\bar{3}|1)$ -Reflex bei etwa  $530 \text{ eV}$  zu erkennen ist (grüner Pfeil). Zum anderen verschieben sich die Maxima durch den Fehlwinkel von etwa  $1.1^\circ$  zu unterschiedlichen Energien. Beide Phänomene sind bei dem  $(2|\bar{1})$ -Reflex und  $(\bar{2}|1)$ -Reflex bei etwa  $310 \text{ eV}$  zu beobachten (schwarzer Pfeil). Diese experimentell gefundenen Veränderungen werden von CLEED gut wiedergegeben.

Am R-Faktor von  $0.194$  ist zu erkennen, dass die Übereinstimmung insgesamt gut ist. Durch die Anpassung des Einfallswinkels von CLEED konnte  $R_P$  gegenüber den gemittelten Spektren aber nur unwesentlich verbessert werden. Den geringsten R-Faktor liefert TensErLEED mit  $0.178$ . An der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg wurde beim Vergleich experimenteller Spektren mit den berechneten Spektren von TensErLEED  $R_P = 0.06$  erreicht [6]. Dies deutet darauf hin, dass die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Präparation der Ag(001)-Oberfläche deutlich verbessert werden kann.

Zur Strukturbestimmung mittels IV-LEED macht es bei einem geringen experimentellen Fehlwinkel von etwa  $1^\circ$  keinen nennenswerten Unterschied, ob die experimentellen Spektren symmetrieäquivalenter Reflexe gemittelt werden, oder der Fehlwinkel durch das Programm mit angepasst wird. Diese Aussage ist nur für die Ag(001)-Oberfläche gültig.

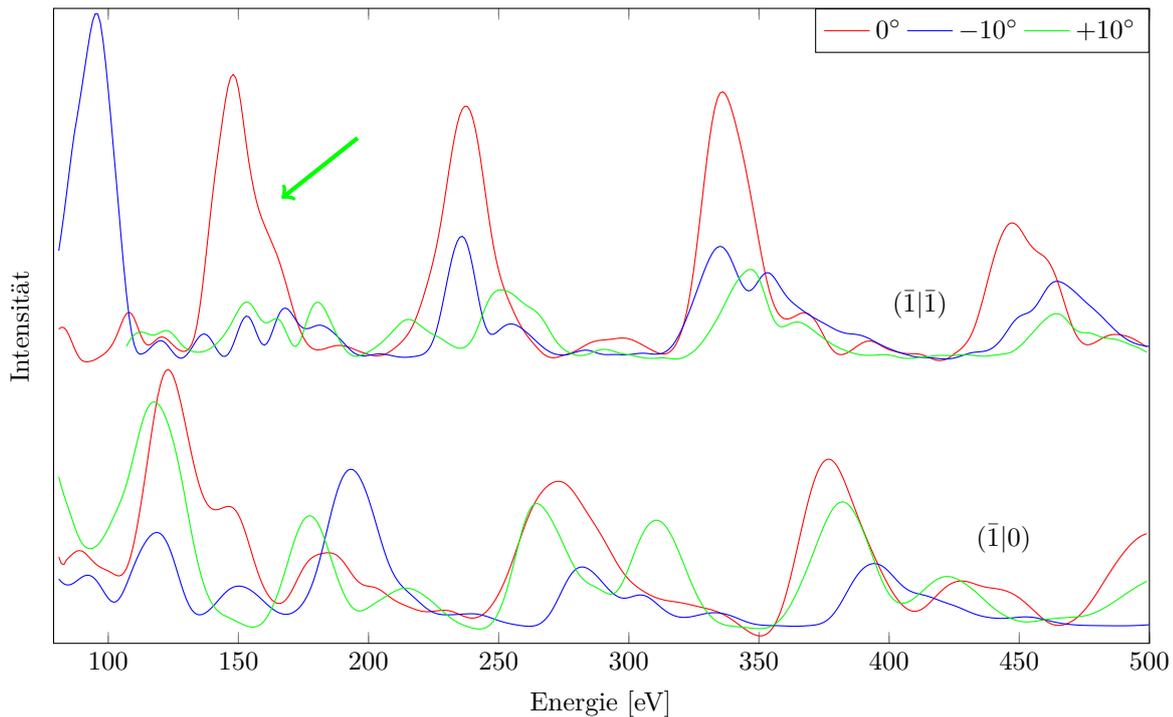


**Abbildung 4.12:** Auftragung der experimentellen und durch CLEED berechneten IV-Spektren verschiedener Reflexe aus der Struktursuche mit dem Einfallswinkel als Parameter. Die Übereinstimmung der Spektren ist zufriedenstellend. Die Reflexe  $(\bar{3}|1)$  und  $(3|1)$  sowie  $(\bar{2}|1)$  und  $(2|\bar{1})$  sind bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls symmetrieäquivalent. Der Fehlwinkel im Experiment von  $\theta = 1.1^\circ$  führt jedoch bereits zu deutlichen Unterschieden der IV-Spektren.

Bei komplexeren Strukturen kann der Einfluss des Fehlwinkels auf die IV-Spektren deutlich stärker sein, was zu einer Verfälschung des Ergebnisses durch die Mittelung führen kann. Allerdings muss auch beachtet werden, dass der Rechenaufwand bei komplexeren Strukturen deutlich größer ist, weshalb die Hinzunahme der Winkel als weitere Parameter zusätzliche Rechenzeit kostet.

#### 4.4.3 Winkelabhängigkeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfallswinkel des Elektronenstrahls systematisch variiert, um die Einflüsse auf die IV-Spektren zu untersuchen. Durch die geänderte Streugeometrie sind deutliche Veränderungen aller IV-Spektren zu erwarten. Der Einfallswinkel wurde durch eine Probenrotation  $\gamma$  mit Hilfe des Manipulators in  $1^\circ$ -Schritten im Intervall  $\pm 10^\circ$  um den (möglichst) senkrechten Einfall variiert. In Kapitel 4.4.2 wurde gezeigt, dass der experimentell erreichte Einfallswinkel etwa  $1.1^\circ$  vom senkrechten Einfall abweicht. Da der verwendete Manipulator nur eine Achse zur Rotation des Probenhalters besitzt, war es nicht ohne Weiteres möglich diesen Winkel zu optimieren. Es ist zu beachten, dass diese Verkippung der Probe bei  $\gamma_{\text{Skala}} = 0^\circ$  vorliegt, da die Rotationsachse der Verkippung der Probe nicht mit der von  $\gamma$  übereinstimmt. Zudem kann durch mögliche Ungenauigkeiten der Justage der Probe der an der Skala eingestellte Winkel  $\gamma_{\text{Skala}}$  von dem real eingestellten Winkel  $\gamma_{\text{real}}$  im Laborsystem abweichen. Im Folgenden wird mit  $\gamma_{\text{Skala}} = 0^\circ$  der Winkel

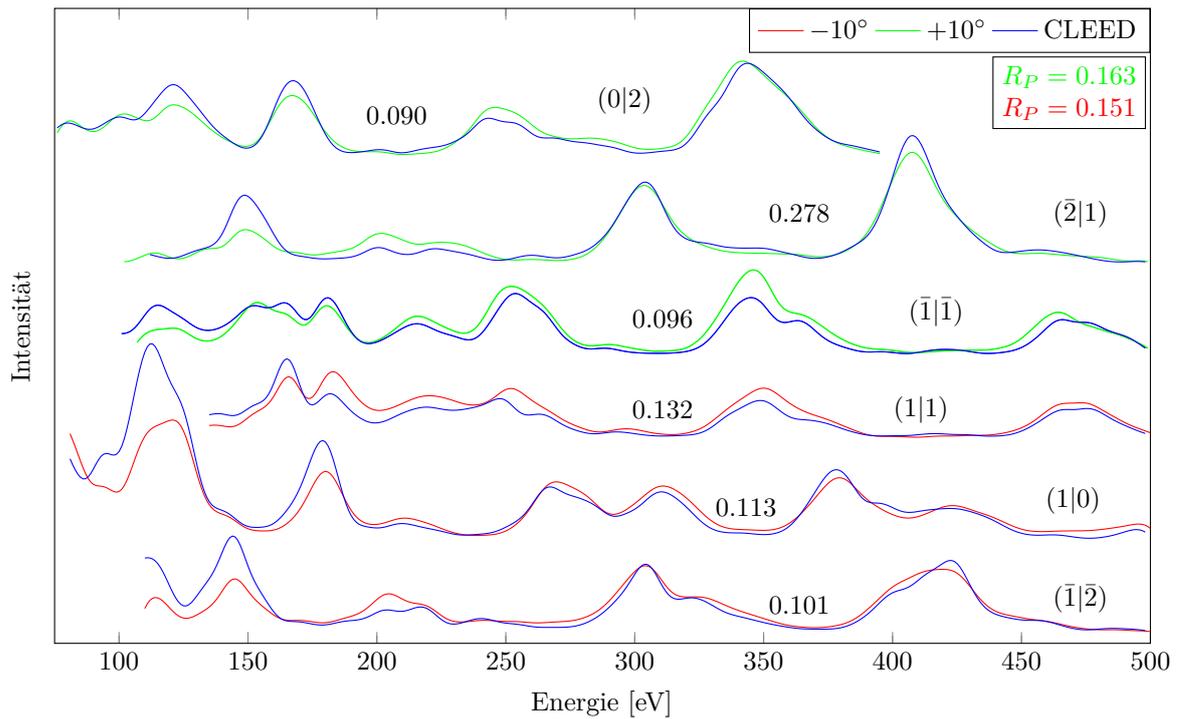


**Abbildung 4.13:** IV-Spektren zweier Reflexe bei verschiedenen Einfallswinkeln des Elektronenstrahls relativ zu senkrechtem Einfall. Die einzelnen Spektren unterscheiden sich erheblich voneinander.

bezeichnet, bei dem der Elektronenstrahl um  $\theta = 1.1^\circ$  vom senkrechten Einfall abweicht und die bestmögliche Einstellung des Manipulators kennzeichnet.

Abbildung 4.13 zeigt die IV-Spektren zweier Reflexe für die Einfallswinkel  $\gamma_{\text{Skala}} \in \{0^\circ, -10^\circ, +10^\circ\}$ . Die verschiedenen IV-Spektren der jeweiligen Reflexe unterscheiden sich untereinander deutlich. Während bei  $0^\circ$  bei dem  $(\bar{1}|\bar{1})$ -Reflex bei 150 eV ein ausgeprägtes Maximum mit einer Schulter zu beobachten ist (grüner Pfeil), befinden sich bei dieser Energie bei  $\pm 10^\circ$  mehrere Maxima mit deutlich geringeren Intensitäten. Auch bei dem  $(\bar{1}|0)$ -Reflex sind die Peakpositionen der Spektren deutlich verschieden. Insgesamt ist in den Spektren keine Korrelation zu beobachten, was durch R-Faktoren im Bereich von 0.556 bis 1.160 wiedergegeben wird.

Es wurde jeweils eine Struktursuche für die experimentellen Spektren der beiden Winkel  $+10^\circ$  und  $-10^\circ$  mit *CLEED* durchgeführt. Die Berechnungen liefern auch bei diesen großen Fehlwinkeln gute Resultate, wie exemplarische Spektren in Abbildung 4.14 zeigen. Die Positionen der Maxima der Spektren sämtlicher Reflexe sind gut getroffen. Ebenso stimmen die Breiten der Maxima zwischen den berechneten und experimentellen Spektren gut überein. Relative Intensitäten werden allerdings insbesondere bei Energien unter 200 eV nicht sehr gut wiedergegeben. Beispielsweise liefern die Berechnungen des  $(\bar{1}|\bar{2})$ -Reflexes bei 150 eV bei einem Winkel von  $10^\circ$  deutlich geringere absolute Intensitäten. Bei Energien über 200 eV werden die relativen Intensitäten besser getroffen. Die R-Faktoren sind mit 0.163, bzw. 0.151 gut. Bemerkenswert ist, dass die R-Faktoren wesentlich geringer sind als bei  $\gamma_{\text{Skala}} = 0^\circ$  (vgl. Abbildung 4.12). Tabelle 4.5 gibt die gefundenen Lagenabstände der

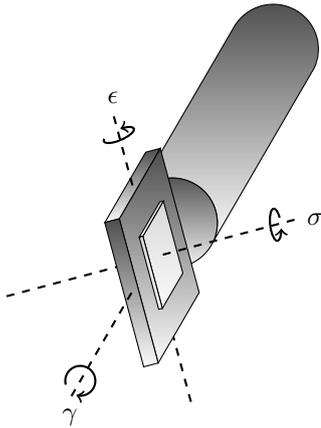


**Abbildung 4.14:** IV-Spektren verschiedener Reflexe bei den Winkeln  $\gamma_{\text{Skala}} = +10^\circ$  und  $\gamma_{\text{Skala}} = -10^\circ$  sowie berechnete Spektren für die entsprechenden Einfallswinkel. Die mit CLEED berechneten Spektren stimmen mit den experimentellen Spektren gut überein. R-Faktoren einzelner Spektren wurden an den jeweiligen Spektren notiert.

Berechnungen an. Die Differenzen zu den Ergebnissen bei  $\gamma_{\text{Skala}} = 0^\circ$  liegen gerade noch innerhalb der Genauigkeit von IV-Untersuchungen. Diese Abweichungen könnten darauf hindeuten, dass bei  $\gamma_{\text{Skala}} = 0^\circ$  ein Oberflächenbereich mit erhöhter Fehlstellendichte untersucht wurde, was ebenfalls den schlechteren R-Faktor erklären kann. Die Differenz der gefundenen Werte für  $\varphi$  der beiden Experimente beträgt in etwa  $180^\circ$  und entspricht somit dem zu erwartenden Wert bei einer Rotation der Probe relativ zu senkrechtem Einfall um eine Achse bei verschiedenen Vorzeichen der Drehung. Die beiden Werte für  $\theta$  weichen um  $1^\circ$  voneinander ab. Die Ursache hierfür ist zum einen der leichte Fehlwinkel zum senkrechten Einfall bei optimaler Einstellung des Manipulators sowie eventuelle Ungenauigkeiten beim Einstellen des Manipulators (Skalengenauigkeit  $\pm 2^\circ$ ).

Lage	$L(0^\circ)$	$\Delta L(-10^\circ)$	$\Delta L(+10^\circ)$
$L_1$	2.022	-0.005	-0.018
$L_2$	2.043	0.003	0.004
$L_3$	2.051	-0.018	-0.019
$L_4$	2.038	-0.002	0.000
$L_5$	2.034	0.010	0.011
$\theta$	$1.1^\circ$	$10.4^\circ$	$9.4^\circ$
$\varphi$	$161^\circ$	$117^\circ$	$-70^\circ$

**Tabelle 4.5:** Differenz der Lagenabstände  $L_n$  zwischen der gefundenen CLEED-Struktur bei  $0^\circ$  und den von CLEED gefundenen Strukturen bei  $\gamma_{\text{Skala}} \in \{+10^\circ, -10^\circ\}$  in Å. Die Lagenabstände  $L_3$  sowie der Lagenabstand  $L_1$  bei  $10^\circ$  weichen von der errechneten Struktur bei senkrechtem Einfall am stärksten ab.  $\theta$  und  $\varphi$  geben die von CLEED bestimmten Winkel an.



**Abbildung 4.15:** Schematische Darstellung des Manipulators mit Probenhalter und Probe. Die Winkel des Laborsystems  $\gamma$ ,  $\epsilon$  und  $\sigma$  beschreiben die Orientierung der Probe im Raum eindeutig. Eine Rotation der Probe wird in der Reihenfolge  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \sigma$  durchgeführt, wobei zu beachten ist, dass eine Rotation die Orientierung der Achsen der nachfolgenden Drehungen beeinflusst. Sind  $\gamma$  und  $\epsilon$  gleich null, liegt ein senkrechter Einfall des Elektronenstrahls vor.

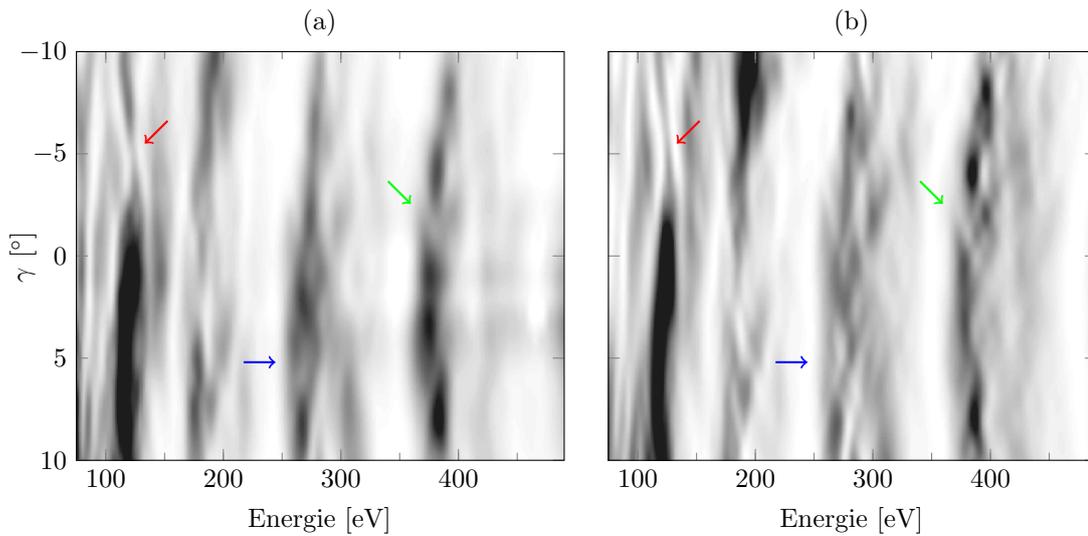
$\gamma_{\text{real}}$	$\epsilon$	$\sigma$	$\theta_{\text{Trafo}}$	$\varphi_{\text{Trafo}}$
$-0.75^\circ$	$-0.8^\circ$	$156^\circ$	$1.1^\circ$	$161^\circ$
$-10.4^\circ$	$-0.8^\circ$	$156^\circ$	$10.4^\circ$	$118^\circ$
$9.4^\circ$	$-0.8^\circ$	$156^\circ$	$9.4^\circ$	$-71^\circ$

**Tabelle 4.6:** Ermittelte Winkel des Laborsystems  $\gamma_{\text{real}}$ ,  $\epsilon$  und  $\sigma$ . Während des Experimentes wurde ausschließlich  $\gamma$  variiert. Die durch die Koordinatentransformation erhaltenen Winkel im Probensystem  $\theta_{\text{Trafo}}$  und  $\varphi_{\text{Trafo}}$  stimmen mit den von CLEED berechneten Werten gut überein.

Ein selbstgeschriebenes Skript, welches zur Transformation der Koordinaten des Laborsystems in die des Probensystems dient, indem es die drei Winkel (Drehung der Probe im Probenhalter  $\sigma$ , Kippung der Probe im Probenhalter  $\epsilon$  sowie Rotation des Manipulators  $\gamma$ , vgl. Abbildung 4.15) bei gegebener Richtung des Elektronenstrahls, in die beiden Winkel des Probensystems  $\theta_{\text{Trafo}}$  und  $\varphi_{\text{Trafo}}$  umwandelt. Aus den drei von CLEED bestimmten Winkelpaaren lassen sich somit Rückschlüsse auf den nur schwer messbaren experimentellen Aufbau schließen. Tabelle 4.6 gibt die abgeschätzten Winkel im Laborsystem an sowie die aus der Transformation resultierenden Winkel  $\theta_{\text{Trafo}}$  und  $\varphi_{\text{Trafo}}$ .

Die Werte der Winkel  $\epsilon$  und  $\sigma$  müssen konstant sein, da während des Experiments nur der Winkel  $\gamma$  variiert wurde. Die systematischen Abweichungen von  $\gamma_{\text{real}}$  gegenüber den gewünschten Einstellungen ( $+10^\circ$ ,  $-10^\circ$  und  $0^\circ$ ) deuten darauf hin, dass  $\gamma_{\text{real}}$  um etwa  $-0.6^\circ$  von  $\gamma_{\text{Skala}}$  abweicht. Da diese Abweichung bei allen drei Einstellungen vorliegt, ist es möglich, dass die Einstellung des Manipulators trotz der Skalengenauigkeit von  $\pm 2^\circ$  relativ genau mit einem Fehler von  $\pm 0.2^\circ$  erfolgte. Die über die Transformation bestimmten Winkel  $\theta_{\text{Trafo}}$  und  $\varphi_{\text{Trafo}}$  stimmen mit den von CLEED bestimmten Werten sehr gut überein, sodass im Folgenden davon ausgegangen wird, dass die in Tabelle 4.6 angegebenen Winkel den tatsächlich im Experiment eingestellten Winkeln entsprechen.

Um die stetigen Änderungen innerhalb der Spektren bei variierendem Winkel  $\gamma$  darstellen zu können, ist eine alternative Auftragung der IV-Spektren notwendig. Abbildung 4.16 zeigt die experimentellen und berechneten Intensitäten als Funktion der Elektronenenergie sowie des Winkels des Manipulators  $\gamma$ . Hierfür wurden experimentelle Spektren für die Einstellungen  $\gamma_{\text{Skala}}$  von  $-10^\circ$  bis  $+10^\circ$  in  $1^\circ$ -Schritten aufgenommen. Für die theoretischen Spektren wurde jeweils eine Berechnung für die sich aus den Werten für  $\gamma_{\text{real}}$  ergebenden Winkel  $\theta$  und  $\varphi$  durchgeführt.

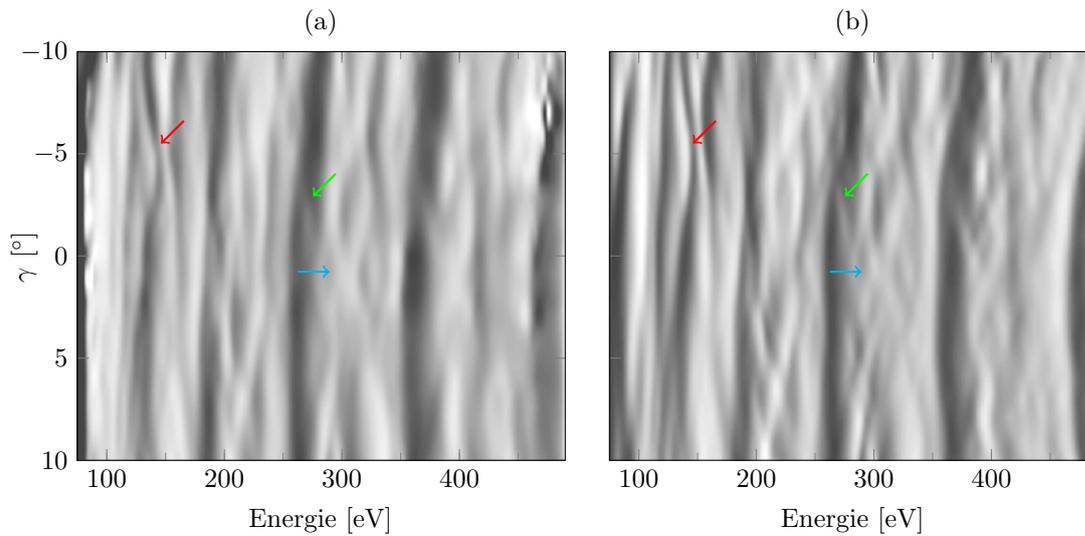


**Abbildung 4.16:** Experimentelle (a) und berechnete (b) IV-Spektren des  $(\bar{1}|0)$ -Reflexes in Abhängigkeit des Einfallswinkels sowie der Elektronenenergie. Zwischen den Datenpunkten wurde interpoliert. Außerdem wurde die Farbskala invertiert, sodass schwarz für hohe Intensität steht. Die Pfeile markieren beispielhaft drei lokale Strukturen, die in den berechneten sowie experimentellen Daten zu finden sind (siehe Fließtext).

Die winkelabhängigen Spektren der berechneten Daten weisen deutlich feinere Strukturen auf. Dennoch sind einige Charakteristika gut wiedergegeben. Die Intensitätsverhältnisse der Maxima bei etwa 180 eV, 270 eV und 390 eV stimmen nicht sehr gut überein, dafür gibt es zahlreiche Ähnlichkeiten in feineren Strukturen. Beispielsweise befindet sich bei etwa 120 eV ein Intensitätsmaximum, das bei  $-3^\circ < \gamma < 10^\circ$  sehr breit ist. Bei den Winkeln  $\gamma < -3^\circ$  wird es jedoch sehr scharf (roter Pfeil). Der blaue Pfeil markiert einen Peak bei etwa 270 eV, der sich bei  $4^\circ < \gamma < 7^\circ$  in zwei Peaks teilt, die von geringer Intensität getrennt werden. Bei etwa 390 eV und  $-2^\circ$  (grüner Pfeil) ist ein Bereich geringer Intensität zu erkennen, der das ansonsten über den gesamten Winkelbereich verlaufende Maximum bei dieser Elektronenenergie unterbricht. Diese drei exemplarischen Beispiele sind sowohl in den experimentellen als auch in den berechneten Spektren zu beobachten. Diese Auftragung macht deutlich wie empfindlich die IV-Spektren auf eine Variation des Einfallswinkels reagieren. Bereits eine Änderung um  $1^\circ$  kann dazu führen, dass sich Maxima um einige eV verschieben, oder deutlich an Intensität verlieren. Dass in Kapitel 4.4.2 trotz des Fehlwinkels von  $1.1^\circ$  keine abweichenden Strukturen resultierten und die Übereinstimmung mit den berechneten Spektren für senkrechten Einfall trotzdem gut waren, deutet darauf hin, dass sich die Änderungen symmetrieäquivalenter Reflexe durch die Mittelung zumindest teilweise kompensieren.

Um einen besseren Eindruck zu bekommen, wie gut der berechnete mit dem experimentellen 2D-Plot übereinstimmt, wurden in Abbildung 4.17 die den Spektren zugehörigen Y-Funktionen gegen die Energie und den Winkel  $\gamma$  aufgetragen.

Die Y-Funktionen der berechneten Spektren stimmen mit denen der experimentellen Spektren gut überein. Verschiedenste Strukturen sind in beiden Auftragungen zu finden. Beispielsweise sind die starken Schwankungen der Werte der Y-Funktion bei 150 eV und  $-5^\circ$

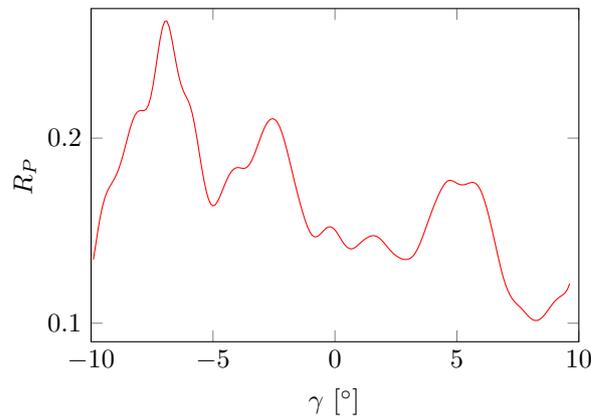


**Abbildung 4.17:** *Y-Funktionen der experimentellen (a) und berechneten (b) IV-Spektren des  $(\bar{1}|0)$ -Reflexes in Abhängigkeit des Einfallswinkels sowie der Elektronenenergie. Zwischen den Datenpunkten wurde interpoliert. Außerdem wurde die Farbskala invertiert, sodass schwarz für hohe Werte steht. Die Pfeile markieren beispielhaft drei lokale Strukturen, die in den berechneten sowie experimentellen Daten zu finden sind (siehe Fließtext).*

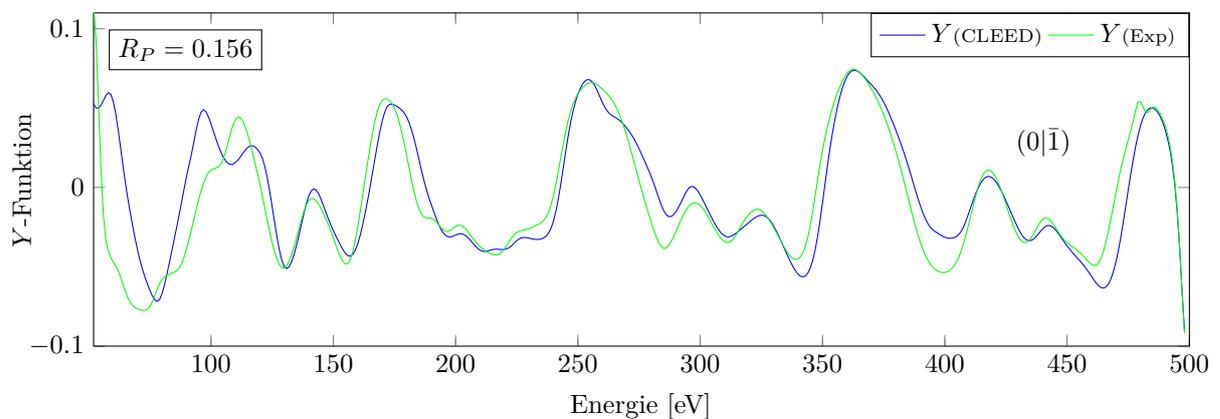
bei geringer Variation der Energie (roter Pfeil). Ebenso findet sich in beiden Auftragungen eine Verzweigung geringer Werte bei  $-2^\circ$  in den Bereich bei 270 eV, der ansonsten durchweg hohe Werte der  $Y$ -Funktion enthält (grüner Pfeil). Zudem ist bei  $0^\circ$  bei 300 eV eine Struktur zu erkennen, die einem weißen  $x$  ähnelt und von dem blauen Pfeil markiert wird.

Um die beiden zweidimensionalen Auftragungen quantitativ vergleichen zu können, wurde in Abbildung 4.18 der  $R$ -Faktor in Abhängigkeit des Winkels  $\gamma$  aufgetragen. Es sind mehrere lokale Minima sowie Maxima zu erkennen. Zudem scheint es, als würde  $R_P$  bei positiven Winkeln tendenziell besser sein als bei negativen Winkeln. Warum die Übereinstimmung der *CLEED*-Berechnungen mit den experimentellen Daten diese Winkelabhängigkeit aufweist, ist nicht ganz klar. Eine Möglichkeit besteht darin, dass die experimentellen Schritte von  $\Delta\gamma$  einen zu großen Fehler aufweisen, sodass die verglichenen berechneten und experimentellen Spektren zu unterschiedliche Winkel des Elektronenstrahls aufweisen.

Wird ein zweidimensionaler *Reliability*-Faktor bestimmt, indem analog zur Definition des *PENDRY*- $R$ -Faktors (vgl. Gleichung 2.37) die  $Y$ -Funktionen über die Energie und den Winkel integriert und normiert werden, folgt für diesen alternativen *Reliability*-Faktor  $R_{2D} = 0.248$ . Dieser Wert ist schlechter als der Mittelwert der *PENDRY*- $R$ -Faktoren der jeweiligen Winkel (vgl. Abbildung 4.18). Die  $Y$ -Funktionen wurden gerade so definiert, dass sie empfindlich auf Nullstellen und Peaks mit *LORENTZ*-Form sind [3]. Da die Formen der Intensitätsverläufe bei variierendem Einfallswinkel nicht den selben physikalischen Zusammenhängen folgen, wie die Intensitätsverläufe bei variierender Energie, kann der auf diese Weise bestimmte  $R_{2D}$ -Faktor Werte liefern, die nicht direkt mit dem *PENDRY*- $R$ -Faktor verglichen werden können.



**Abbildung 4.18:** Der PENDRY-R-Faktor der berechneten und experimentellen Spektren des  $(0|\bar{1})$ -Reflexes in Abhängigkeit des Winkels  $\gamma$ .



**Abbildung 4.19:** Über den Winkelbereich  $\gamma = \pm 10^\circ$  gemittelte  $Y$ -Funktionen des berechneten und experimentellen IV-Spektrums des  $(0|\bar{1})$ -Reflexes. Die  $Y$ -Funktionen zeigen deutliche Ähnlichkeiten, sodass der PENDRY-R-Faktor mit  $R_P = 0.156$  gut ist.

Eine Möglichkeit den Einfluss der Abweichungen der Einfallswinkel der berechneten und experimentellen Spektren zu verringern, besteht darin, die  $Y$ -Funktionen über den gesamten Winkelbereich zu mitteln. Die auf diese Weise erhaltenen  $Y$ -Funktionen sind relativ unempfindlich gegen die Fehler bei der Einstellung von  $\gamma$  und werden in Abbildung 4.19 dargestellt. Die  $Y$ -Funktionen sehen einander sehr ähnlich, auch wenn insbesondere im Energiebereich unter 100 eV deutlichere Abweichungen zu erkennen sind. Der R-Faktor deutet mit dem Wert von 0.156 ebenfalls auf eine gute Übereinstimmung hin. Dieser Wert stimmt zudem mit den R-Faktoren überein, die sich aus der *CLEED*-Struktursuche bei den Winkeln  $\gamma \in \{-10^\circ, 10^\circ\}$  ergaben. Er stimmt außerdem mit dem Mittelwert der über alle Winkel  $\gamma$  gemittelten PENDRY-R-Faktoren aus Abbildung 4.18 von 0.166 überein. Abschließend lässt sich sagen, dass durch die Aufnahme experimenteller IV-Spektren bei variierendem Einfallswinkel die Zahl der experimentellen Daten signifikant erhöht wird. Dies unterstützt bei guter Übereinstimmung mit berechneten Daten die Glaubwürdigkeit der gefundenen Struktur deutlich. Bei großen Einheitszellen kann die Winkelvariation sogar erforderlich sein, um genügend Daten für den großen Parameterraum zu erhalten, um aussagekräftige Ergebnisse zu liefern.

#### 4.4.4 Temperaturabhängigkeit

Um den Einfluss der Proben­temperatur auf die IV-Spektren zu untersuchen, wurde die Probe mit flüssigem Stickstoff von Raumtemperatur auf unter 100 K abgekühlt. Während des Abkühlvorgangs wurden regelmäßig IV-LEED-Aufnahmen durchgeführt. Da die Probe mit etwa  $2 \text{ K min}^{-1}$  abgekühlt wurde, kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass während einer IV-LEED-Aufnahme, die weniger als 2 min dauerte, die Probenoberfläche eine konstante Temperatur hatte.

Abbildung 4.20 zeigt die temperaturabhängigen IV-Spektren des  $(\bar{1}|0)$ -Reflexes. Mit sinkender Temperatur nimmt die Intensität der Peaks im Spektrum deutlich zu. Dieses Verhalten ist im gesamten Spektrum zu beobachten. Auch bei einem lokalen Minimum der Intensität bei 410 eV (blauer Pfeil) führt eine Verringerung der Temperatur zu einer Intensitätszunahme. Dieser Effekt der Intensitätszunahme ist bei hohen Elektronenenergien stärker ausgeprägt als bei niedrigen, da die Sensitivität auf die temperaturbeding­ten Auslenkungen der Atome von ihrem Gitterplatz mit steigender Elektronenenergie und somit geringerer Wellenlänge zunimmt. Außerdem zeigen sich bei niedrigen Temperaturen zwischen 300 eV und 350 eV sowie 420 eV und 470 eV (grüne Pfeile) Strukturen in den Spektren, die bei Raumtemperatur nicht zu erkennen waren.

Abbildung 4.21 zeigt die Intensität sowohl als Funktion der Energie, als auch als Funktion der Temperatur. In dieser Darstellungsweise ist ebenfalls gut zu erkennen, dass die Intensität einzelner Maxima bei einer Abnahme der Temperatur zunimmt. Des Weiteren wird deutlich, dass eine Änderung der Temperatur nicht dazu führt, dass Maxima ihre Positionen entlang der Energieachse ändern. Dies deutet darauf hin, dass die Struktur der Silberoberfläche bei der Abkühlung unverändert bleibt, was den Erwartungen entspricht. Für die Untersuchung durch IV-LEED ist es von sehr großem Vorteil, die Spektren bei tiefen Temperaturen aufzunehmen. Zum einen ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis wesentlich besser, zum anderen bilden sich bei tiefen Temperaturen intensitätsschwache Strukturen im Spektrum deutlich besser aus. Der R-Faktor zwischen dem IV-Spektrum bei 93 K und dem bei 292 K beträgt 0.552. Dies bestätigt die starken subjektiven Veränderungen im Spektrum durch die Kühlung.

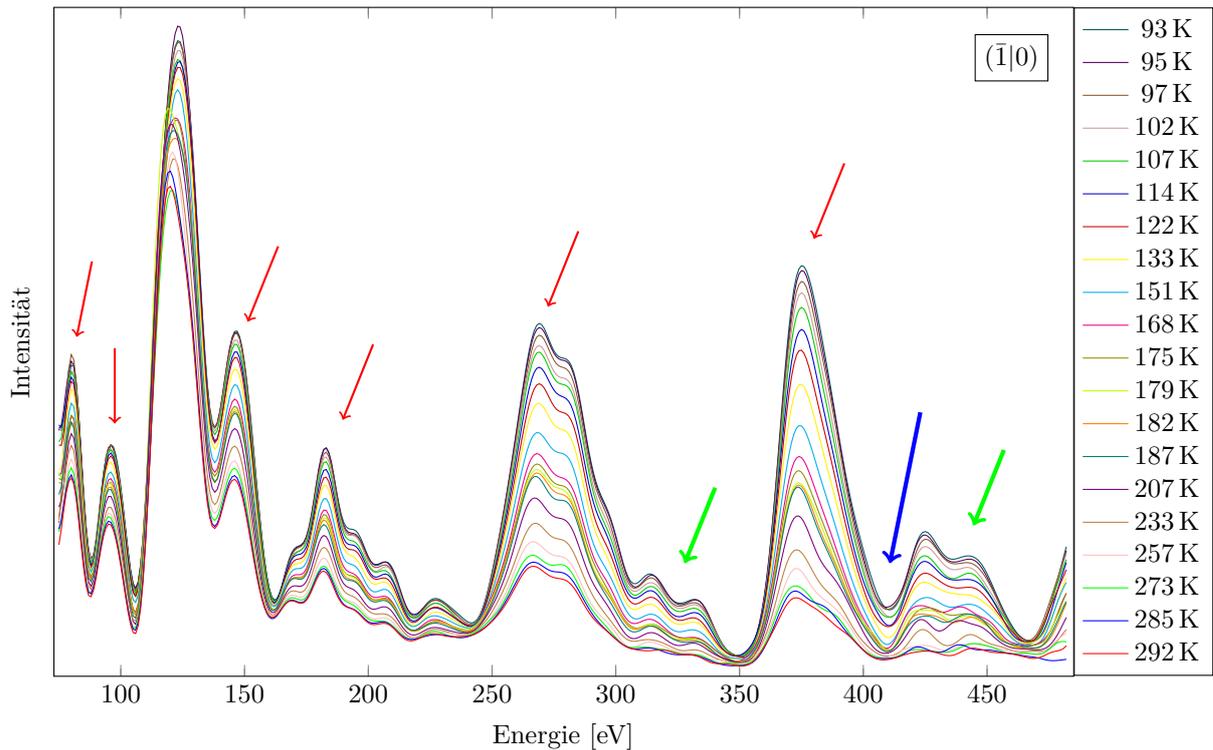
Für die Bestimmung des DEBYE-WALLER-Faktors wird die Annahme getroffen, dass das mittlere Auslenkungsquadrat der Atomschwingungen proportional zur Temperatur ist, sodass

$$\overline{u^2} = 3 k T \tag{4.1}$$

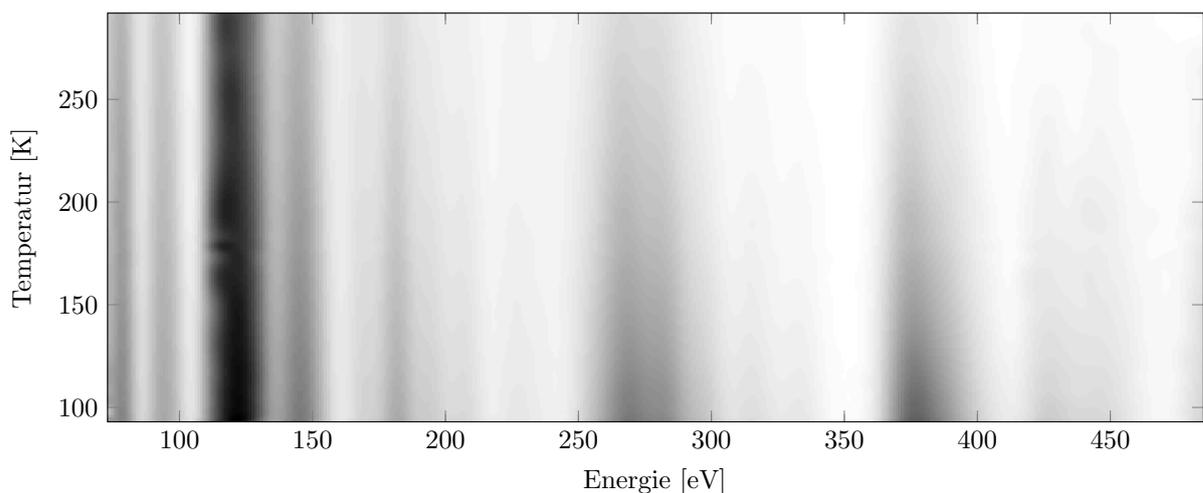
gilt, wobei  $k$  eine von der Temperatur unabhängige Konstante ist. Dadurch lässt sich Gleichung 2.28 zu

$$\ln(I(T)) = \ln(I(T=0)) - k |\vec{G}|^2 T \tag{4.2}$$

linearisieren. Die Temperatur im Experiment wurde durch ein Thermocouple bestimmt, das an dem Manipulator in der Analyse­kammer angebracht war. Hierbei ist zu beachten, dass während des Abkühlvorgangs die Temperatur des Thermocouples von der Temperatur der Probenoberfläche abweicht.



**Abbildung 4.20:** IV-Spektren des  $(\bar{1}|0)$ -Reflexes während des Abkühlvorgangs bei verschiedenen Temperaturen. Eine Zunahme der Intensität der Peaks bei sinkender Temperatur ist klar erkennbar. Zwischen den prägnanten Maxima hoher Intensitäten erscheinen bei geringeren Temperaturen zudem zusätzliche Strukturen in den Spektren, die bei Raumtemperatur nicht zu erkennen sind.



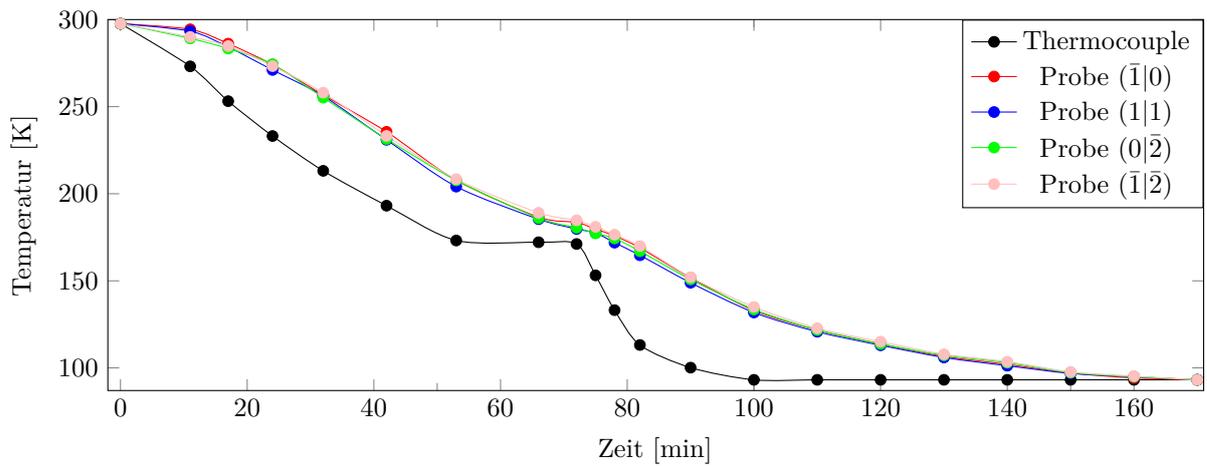
**Abbildung 4.21:** Intensität der IV-Spektren des  $(\bar{1}|0)$ -Reflexes als Funktion der Energie und der Temperatur während des Abkühlvorgangs. Die Farbskala wurde invertiert, sodass schwarz für hohe Intensität steht.

Zur Bestimmung der Proben­temperatur wurde dazu angenommen, dass sich die Probe bei der letzten Messung, 170 min nach Beginn der Kühlung, im thermischen Gleichgewicht befand. Auf diese Weise werden zwei Stützpunkte für Gleichung 4.2 erhalten, wodurch sich die Parameter  $I_{(T=0)}$  und  $k |\vec{G}|^2$  bestimmen lassen. Mithilfe dieser Parameter lässt sich die Temperatur der Probe bei einer gegebenen Intensität berechnen. Die Intensität lässt sich aus den IV-Spektren entnehmen. Dafür wurden jeweils die Intensitäten der verschiedenen Maxima der Spektren eines Reflexes bestimmt. Für verschiedene Maxima (in Abbildung 4.20 beispielsweise bei den Energien 80 eV, 94 eV, 146 eV, 182 eV, 267 eV und 374 eV, gekennzeichnet durch rote Pfeile) folgt daraus jeweils ein eigener Wert der Parameter aus Gleichung 4.2, woraus sich jeweils eine Temperaturkurve der Probenoberfläche ermitteln lässt. Dieses Verfahren wurde bei den Reflexen  $(\bar{1}|0)$ ,  $(1|1)$ ,  $(0|\bar{2})$  und  $(\bar{1}|\bar{2})$  durchgeführt, wobei die Temperaturkurve eines Reflexes dem arithmetischen Mittel der Temperaturkurven der einzelnen Maxima entspricht. Abbildung 4.22 zeigt die auf diese Weise bestimmten Abkühlkurven der Probe sowie die Abkühlkurve des Thermocouples. Es ist zu erkennen, dass das Thermocouple schneller abkühlt als die Probe, was durch die Verzögerung auf Grund der endlichen Wärmeleitfähigkeit des Manipulators und Probenhalters zwischen Probe und Thermocouple erklärt werden kann. Die Temperatur des Thermocouples fällt in den ersten 20 min deutlich schneller als die der Probe. Nach 20 min sinken beide Temperaturkurven mit ähnlicher Geschwindigkeit, bis das Thermocouple im Bereich von 50 min bis 75 min ein Plateau erreicht, das durch eine Verstopfung der Kühlleitung verursacht wurde. Daraufhin verringert sich ebenfalls die Abkühlrate der Probe. Nachdem die Verstopfung behoben wurde, sinkt die Temperatur des Thermocouples erneut mit erhöhter Abkühlrate. Nach 100 min war die Tiefsttemperatur von 93 K erreicht. Die Probe brauchte jedoch etwa 170 min, um diese Temperatur zu erreichen. Die große Zeitspanne, die deshalb zwischen der Probenpräparation und der Aufnahme der IV-Spektren aus den vorherigen Kapiteln verging, kann durch die stattfindenden zahlreichen Adsorptionsvorgänge ebenfalls zu den schlechten R-Faktoren im Vergleich zu den Untersuchungen an der *Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg* [6] führen.

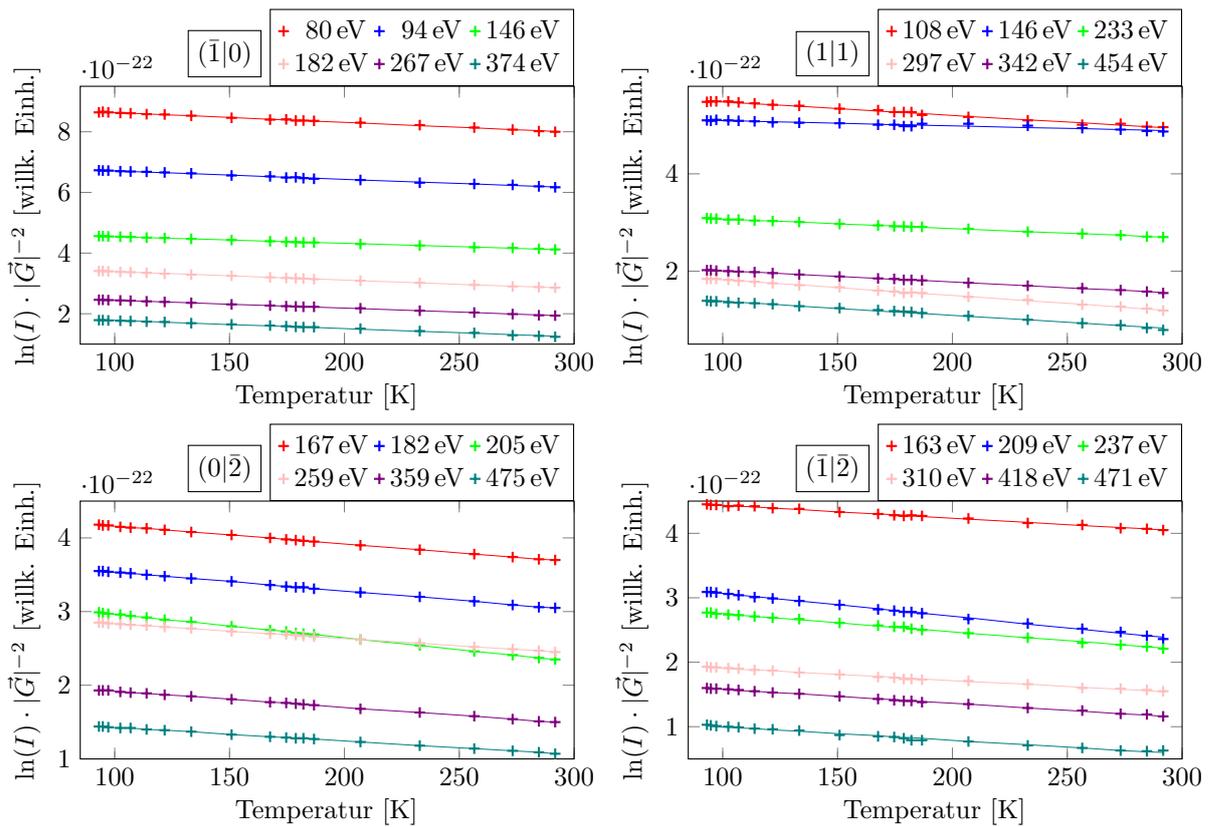
Die berechneten Abkühlkurven der Probe aus den Spektren der verschiedenen Reflexe stimmen sehr gut miteinander überein. Die Proben­temperatur wurde somit als Mittelwert der jeweiligen Kurven angenommen.

Die Auftragung des Quotienten der logarithmierten Intensitäten  $I$  und des Quadrats des reziproken Gittervektors  $|\vec{G}|^2$  gegen die Proben­temperatur, sollte gemäß Gleichung 4.2 eine Gerade mit der Steigung  $-k$  ergeben. Dies wurde in Abbildung 4.23 durchgeführt. Ein Datensatz entspricht dabei einem Peak eines IV-Spektrums. Die Intensitäten wurden aus dem Maximum dieses Peaks bei einer bestimmten Energie gewonnen. Dieses Verfahren wurde für jeweils sechs Peaks der IV-Spektren von vier Reflexen durchgeführt. Das Quadrat des reziproken Gittervektors  $|\vec{G}|^2$  wurde trotz des geringen experimentellen Fehlwinkels in der Größenordnung  $1^\circ$  gemäß der nur für senkrechten Einfall gültigen Gleichung 2.32 bestimmt. Der hierdurch entstehende Fehler kann in guter Näherung vernachlässigt werden.

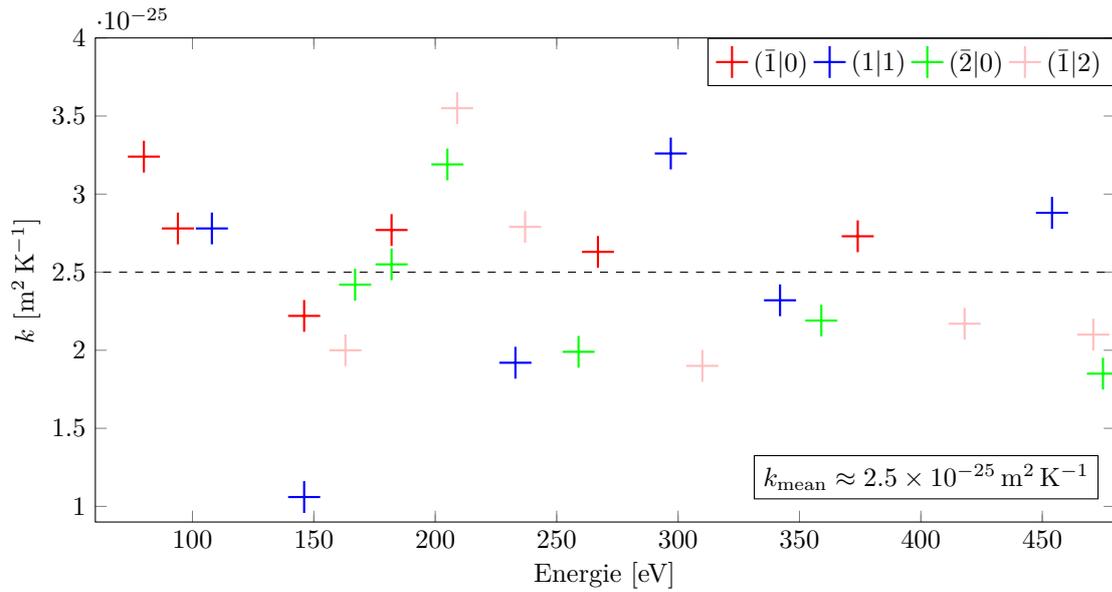
Die Daten zeigen den linearen Zusammenhang aus Gleichung 4.2 sehr gut. Alle Geraden eines Reflexes zeigen eine ähnliche Steigung, sind allerdings entlang der Ordinatenachse versetzt. Dies wird durch die Energieabhängigkeit von  $|\vec{G}|^2$  verursacht, die dazu führt, dass die Ordinaten mit zunehmender Energie sinken. Dieser Trend ist bei allen Reflexen



**Abbildung 4.22:** Vom Thermocouple gemessene Temperatur sowie berechnete Probentemperaturen in Abhängigkeit von der Zeit. Das Thermocouple kühlt schneller ab als die Probe. Das Plateau im Bereich von 50 min bis 75 min ist auf Probleme mit der Kühlleitung zurückzuführen, die behoben werden konnten. Die aus den verschiedenen Reflexen ermittelten Abkühlkurven für die Probe stimmen sehr gut überein.



**Abbildung 4.23:** Auftragung des Quotienten des Logarithmus der Intensität und des Quadrats des reziproken Gittervektors  $|\vec{G}|^2$  gegen die Temperatur. Es wurden die Intensitäten von Peaks unterschiedlicher Energien im IV-Spektrum vier verschiedener Reflexe verwendet. Die „+“-Zeichen markieren die Daten, während die Linien eine lineare Regression dieser Daten darstellen. Die Daten zeigen den linearen Zusammenhang aus Gleichung 4.2 sehr gut.



**Abbildung 4.24:** Auftragung der Steigungen  $k$  der regressierten Geraden aus Abbildung 4.23 gegen die Energie. Es ist keine Abhängigkeit zwischen  $k$  und der Energie oder der Indizierung der Reflexe zu erkennen.  $k_{\text{mean}}$  gibt den gemittelten, und somit temperatur- und energieunabhängigen, Wert für alle Reflexe an.

zu beobachten. Die Steigung  $-k$  weist eine geringe Varianz auf, was insbesondere bei dem (1|1)-Reflex bei den Energien 108 eV und 146 eV sowie bei dem (0|2)-Reflex bei den Energien 205 eV und 259 eV deutlich wird.

Zur genaueren Untersuchung einer eventuellen Energieabhängigkeit von  $k$ , wurden die Steigungen in Abbildung 4.24 gegen die Energie aufgetragen. Es ist weder eine Energieabhängigkeit der Steigung, noch eine Abhängigkeit der Indizierung der Reflexe zu erkennen. Aus diesem Grund wurde für  $k$  der Mittelwert

$$k_{\text{mean}} = 2.5 \times 10^{-25} \text{ m}^2 \text{ K}^{-1} \quad (4.3)$$

angenommen. Gemäß Gleichung 4.1 folgt daraus für die Wurzel des mittleren Auslenungsquadrat der Atome um ihre Ruhelage bei Raumtemperatur

$$\sqrt{\overline{u^2}} = 0.15 \text{ \AA} \quad , \quad (4.4)$$

was sehr gut mit den Ergebnissen von CARTZ [8] übereinstimmt. Für den DEBYE-WALLER-Faktor  $DW$  ergibt sich somit näherungsweise

$$DW = \frac{I(T)}{I(T=0)} = e^{k|\vec{G}|^2 T} \quad . \quad (4.5)$$

	$L(\theta=0^\circ)$	$\Delta L(0.1^\circ)$	$\Delta L(0.2^\circ)$	$\Delta L(0.5^\circ)$	$\Delta L(1^\circ)$	$\Delta L(1.5^\circ)$	$\Delta L(3^\circ)$	$\Delta L(5^\circ)$
$L_1$	2.022	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.005	-0.018
$L_2$	2.043	0.000	0.000	0.000	0.001	0.003	0.000	-0.006
$L_3$	2.051	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.009	0.011
$L_4$	2.038	0.000	0.000	0.001	-0.001	-0.005	0.007	0.035
$L_5$	2.034	0.001	0.001	0.001	0.000	0.004	0.022	0.031
$R_P$	0.000	0.002	0.004	0.031	0.121	0.228	0.476	0.623

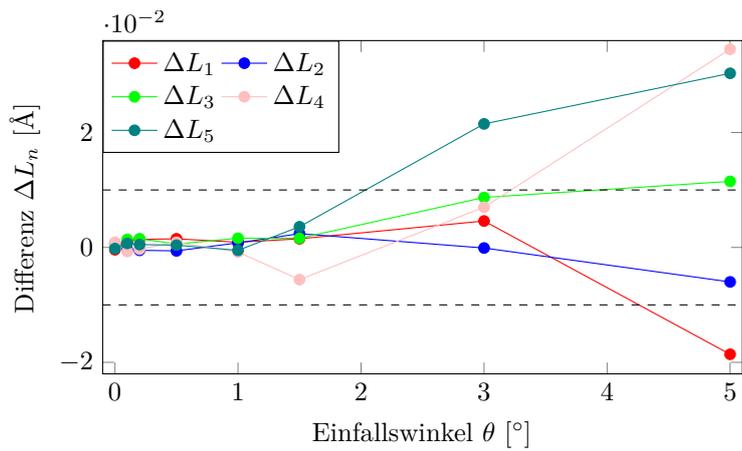
**Tabelle 4.7:** Abweichungen der Lagenabstände  $\Delta L$  der von CLEED berechneten Strukturen von der Ausgangsgeometrie  $L(\theta=0^\circ)$ . Es wurden mit CLEED Spektren für verschiedene Einfallswinkel  $\varphi = 27^\circ$  und  $\theta$  unter Verwendung der Lagenabstände  $L(\theta=0^\circ)$  berechnet. Die Spektren symmetrieäquivalenter Reflexe wurden gemittelt und für eine CLEED-Struktursuche bei senkrechtem Einfall als Referenz verwendet. Als Start für die Struktursuche wurde jeweils die Geometrie des Festkörpers verwendet.

## 4.5 Empfindlichkeit der Struktursuche auf Fehlwinkel

Um den Einfluss eines experimentellen Fehlwinkels auf die resultierende Geometrie einer IV-LEED Struktursuche für senkrechten Einfall abzuschätzen, wurden mittels CLEED IV-Spektren bei verschiedenen Einfallswinkeln berechnet. Die verwendete Struktur entspricht dem Ergebnis der Struktursuche mit den experimentellen Spektren als Referenz aus Kapitel 4.4.2. Die bei senkrechtem Einfall symmetrieäquivalenten Reflexe wurden anschließend gemittelt und als Referenzspektren einer CLEED-Struktursuche bei senkrechtem Einfall verwendet. Tabelle 4.7 zeigt die so gefundenen Lagenabstände sowie die PENDRY-R-Faktoren der gemittelten Spektren und den Spektren der von CLEED berechneten Struktur. In Abbildung 4.25 sind die Ergebnisse zur besseren Übersicht grafisch aufgetragen.

Der Einfluss eines Fehlwinkels auf den PENDRY-R-Faktor ist sehr groß. Auch wenn geringe Abweichungen vom senkrechten Einfall im Bereich  $\theta \leq 0.2^\circ$  nur einen Einfluss auf die dritte Nachkommastelle des R-Faktors haben, ist  $R_P$  bei einem Einfallswinkel von  $1^\circ$  relativ zum senkrechten Einfall bereits größer als 0.1. Dies entspricht etwa dem besten Winkel, der experimentell im Rahmen dieser Arbeit eingestellt werden konnte. Die Abweichungen der Lagenabstände sind jedoch deutlich unter dem Auflösungsvermögen eines IV-LEED-Experiments. Somit führen Fehlwinkel von weniger als  $1^\circ$  nur zu einer Verschlechterung des PENDRY-R-Faktors, jedoch nicht zu einer anderen resultierenden Struktur. Wird der Fehlwinkel weiter erhöht, ist ein dramatischer Anstieg von  $R_P$  zu beobachten. Bereits bei  $1.5^\circ$  deutet der R-Faktor nicht mehr darauf hin, die korrekte Struktur gefunden zu haben, obwohl die Änderung der Lagenabstände deutlich unter dem Auflösungsvermögen von IV-LEED liegt. Die Abweichungen der Lagenabstände erreichen bei  $3^\circ$  etwa das Auflösungsvermögen und steigen bei weiterer Erhöhung des Fehlwinkels noch weiter, sodass Aussagen zur Struktur unbrauchbar werden. Der R-Faktor ist dabei bereits so groß, dass von einer falschen Struktur ausgegangen werden muss, obwohl die gefundene Struktur bei  $\theta = 3^\circ$  nicht sehr weit von der korrekten Struktur entfernt liegt.

Diese Ergebnisse gelten nur für die Ag(001)-Oberfläche. Bei komplexeren Strukturen mit größeren Einheitszellen ist es möglich, dass die Winkelabhängigkeit noch ausgeprägter ist.



**Abbildung 4.25:** Auftragung der Differenz zwischen den berechneten Lagenabständen und den Initialwerten in Abhängigkeit des Winkels  $\theta$  für die jeweiligen Lagenabstände  $\Delta L_n$ . Die gestrichelten Linien geben das vertikale Auflösungsvermögen von IV-LEED an.

Bei IV-LEED-Experimenten sollte der experimentell eingestellte Winkel somit möglichst gut bekannt sein. Auch wenn bei geringen Fehlwinkeln die korrekten Strukturen gefunden werden, kann der R-Faktor die Glaubwürdigkeit der Ergebnisse deutlich mindern.

## 5 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war das Studium der experimentellen sowie der auswertungstechnischen Einflüsse auf die Ergebnisse einer IV-LEED Untersuchung.

Unter anderem wurde der Einfluss der Temperatur untersucht. Hierbei zeigte sich eine signifikante Verbesserung der Qualität der gewonnenen IV-Spektren bei einer gekühlten Probe. Diese äußerte sich insbesondere durch ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis, als auch in der Herausbildung zusätzlicher Charakteristika im Verlauf der Spektren, weshalb es sich stets empfiehlt IV-LEED bei tiefen Temperaturen durchzuführen. Des Weiteren konnte über den DEBYE-WALLER-Faktor die temperaturabhängige mittlere Auslenkung der Silberatome um ihre Ruhelage bestimmt werden. Für die Wurzel des mittleren Auslenkungsquadrates ergab sich bei Raumtemperatur ein Wert von  $0.15 \text{ \AA}$ .

Des Weiteren wurde der Einfallswinkels des Elektronenstrahls variiert. Hierbei zeigte sich, dass eine Variation um wenige Grad zu dramatischen Änderungen im IV-Spektrum führte. Deshalb ist es für eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Spektren von größter Bedeutung, den Einfallswinkel möglichst genau zu kennen. Durch die gezielte Variation dieses Winkels ist es möglich, die Anzahl der experimentellen Datenpunkte zu erhöhen und somit eine stärkere Aussagekraft der Ergebnisse zu erhalten.

Es wurde außerdem gezeigt, dass eine IV-LEED-Struktursuche die korrekten Strukturparameter liefert, obwohl gemittelte Spektren symmetrieäquivalenter Reflexe mit einer Abweichung von mehr als  $1.5^\circ$  vom senkrechten Einfall des Elektronenstrahls als Referenz verwendet wurden. Bei diesen Fehlwinkeln wird der PENRY-R-Faktor sehr groß, obwohl noch die richtigen Strukturparameter gefunden werden. Für geringe R-Faktoren und somit aussagekräftige Resultate sollten die Einfallswinkel von Experiment und Berechnung nicht mehr als  $0.2^\circ$  voneinander abweichen.

Die Berechnung der Streuphasen, die von den IV-LEED-Programmen für die Kalkulation der IV-Spektren benötigt werden, ist relativ unempfindlich gegen Veränderungen der geometrischen Struktur. Daher kann der selbe Satz an Streuphasen in sehr guter Näherung für verschiedene Strukturen verwendet werden.

Es wurde zudem festgestellt, dass verschiedene IV-LEED-Programme trotz identischer Struktur unterschiedliche IV-Spektren berechnen. Der R-Faktor ist mit 0.035 zwar sehr gering, zeugt aber dennoch von den sichtbaren Abweichungen.

Ebenfalls besitzt die Glättung der experimentellen Spektren einen immensen Einfluss auf den R-Faktor. Es muss stets beachtet werden, dass das experimentelle Rauschen möglichst vollständig entfernt wird, die Charakteristika der Spektren durch die Glättungen aber nicht verfälscht werden.

Für weitere Analysen bietet sich insbesondere an, zu überprüfen, ob andere Substrate vergleichbare Abhängigkeiten der Temperatur und des Einfallswinkel des Elektronenstrahls aufzeigen. Interessant wäre zudem eine weitere Untersuchung der Änderung der Intensität eines Reflexes mit dem Winkel und die Bestimmung eines *Reliability*-Faktor für die zweidimensionalen Spektren zu bestimmen.



## Literaturverzeichnis

- [1] J. Bahlmann. SPA-LEED-Untersuchungen an quasi-eindimensionalen Dysprosiumsilizidstrukturen auf Si(001). Bachelorarbeit, Universität Osnabrück, 2015.
- [2] K. Heinz T. Fauster, L. Hammer and A. Schneider. *Oberflächenphysik: Grundlagen und Methoden*. Oldenbourg, 2013.
- [3] J. B. Pendry. Reliability factors for leed calculations. *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, 13:937–44, 1980.
- [4] Technical data for Silver. Internet. <http://periodictable.com/Elements/047/data.html>/ Stand: 05.09.2017.
- [5] J.F. Moulder and J. Chastain. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [6] L. Hammer. private communication, 2017.
- [7] A. Barbieri and M.A. Van Hove. private communication.
- [8] L. Cartz. Thermal vibrations of atoms in cubic crystals ii : The amplitude of atomic vibrations. *Proc. Phys. Soc. B*, 68:957, 1955.
- [9] K. Kopitzki and P. Herzog. *Einführung in die Festkörperphysik*. Lehrbuch Physik. Teubner, 2004.
- [10] K. Oura, V.G. Lifshits, A. Saranin, A.V. Zotov, and M. Katayama. *Surface Science: An Introduction*. Advanced Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2003.



## Summary

The subject matter of this thesis was the investigation of influences of the experimental setup and aspects of data analysis on the results of IV-LEED.

Amongst other influences, the sample temperature was examined. Low sample temperatures exhibited a significant improvement in the quality of IV spectra manifesting in an improved signal-to-noise ratio and the formation of additional characteristics in the spectra. Therefore it is always advantageous to perform IV-LEED experiments at low temperatures. The determination of the DEBYE-WALLER factor allowed the calculation of the root mean square of the thermal displacement of silver atoms which resulted in 0.15 Å.

Furthermore the angle of incidence of the electron beam was varied, leading to dramatical changes in the spectra. Hence, for a good match between calculated and experimental spectra, it is of utmost importance to know the angle of incidence as accurately as possible. By selective variation of this angle, it is possible to increase the number of experimental data points and thus to obtain a stronger reliability of the results.

It has been shown that IV-LEED calculations provided correct structural parameters, although averaged spectra of symmetry equivalent diffraction spots with a deviation of more than 1.5° from perpendicular incidence were used as the reference. At these mismatches, the PENDRY-R-factor becomes very large. To obtain low R-factors and thus convincing results, the angle of incidence should not differ more than 0.2°.

The calculation of scattering phaseshifts is relatively insensitive to structural changes. Therefore, the same set of scattering phases can be used for different geometrical structures.

It has been observed that different IV-LEED programs calculated distinguishable spectra despite using the same structure. Although the R-factor is very small at 0.035, it still confirms the visible deviations.

Another influence on the R-factor is the smoothing of the experimental spectra. It has to be noted, that experimental noise is removed as completely as possible while preserving the characteristics of the spectra.

For further investigations, it would be reasonable to check whether other substrates exhibit comparable dependencies of the temperature and angle of incidence. It would also be interesting to examine the angle dependence of the intensity of diffraction spots further and to determine a *reliability*-factor for the two-dimensional spectra.



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Besonders danken möchte ich Prof. Dr. Wollschläger, der mir die Anfertigung dieser Arbeit in seiner Arbeitsgruppe *Dünne Schichten und Grenzflächen* ermöglicht hat.

Ein großer Dank gilt außerdem Frederic Timmer, allgemein für die Betreuung und insbesondere für die ausführlichen Antworten auf meine Fragen sowie das aufmerksame Korrekturlesen dieser Arbeit.

Vielen Dank an alle Mitglieder der Arbeitsgruppe für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Ein herzlicher Dank geht außerdem an meine Familie und meine Verlobte Miriam für die bedingungslose Unterstützung.



Ich versichere, dass ich die eingereichte Masterarbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst habe. Anderer als der von mir angegebenen Hilfsmittel und Schriften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlich oder sinngemäß den Schriften anderer Autoren entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.

Osnabrück, 30. November 2017

---

Jascha Bahlmann