

# Beugung langsamer Elektronen an kugelförmigen oxydierten Kupfer-Einkristallen \*

W. BERNDT

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem \*\*

(Z. Naturforsch. 22 a, 1655—1671 [1967]; eingegangen am 21. Juni 1967)

The surfaces of spherical copper monocrystals were investigated with slow electron diffraction. The crystals were grown in the UHV of the diffraction apparatus by cooling-down molten droplets of the metal according to MENZEL's method. By turning the crystal the diffraction pattern of an arbitrary crystallographic pole may be observed some minutes after crystal growth. On the untreated crystal only the interferences of the copper lattice appear. The patterns have the character of space lattice diffraction if the incident beam strikes a larger spherical calotte of the surface (focussing on the fluorescence screen). If the beam is focussed on the crystal surface (diameter 0.3 mm) the spots on the screen are enlarged and weaker, but the diffraction resembles more the usual two-dimensional type. These facts are explained by taking account of the shape transform of the irradiated spherical surface region. — By heating the crystal flat regions may be produced to some extent at low index poles, giving sharp diffraction spots surrounded by diffuse halos. — The main subject of this work is the study of structure produced by weak oxidation ( $10^{-4}$  Torr  $O_2$ , 150 °C, 30 min.). A  $c(2 \times 2)$  superstructure develops at the (001)-pole, a  $c(2 \times 6)$  structure at the (110)-pole. The most remarkable effect of oxygen chemisorption is a very pronounced facetting of the surface: In the neighbourhood of (001) the surface is built up by four macroscopic facets of the type {410}, showing no superstructure. Other types of facetting appear near the (011)- and (111)-pole; in the surrounding of the latter facets of the type {011} appear. — Reduction with hydrogen produces firstly {113} facets near the (001)-pole. After complete reduction this pole is transformed again to a small flat region surrounded by a spherical surface without any facets.

Die Beugung langsamer Elektronen (kinetische Energie  $\lesssim 500$  eV) hat sich in den letzten Jahren als Hilfsmittel zur Untersuchung der Strukturen von Kristalloberflächen und Adsorptions- oder Aufdampfschichten bewährt. Bei den bisherigen Experimenten war man bestrebt, ebene Oberflächen von bestimmter kristallographischer Orientierung zu untersuchen. Die Flächen wurden meistens außerhalb der Beugungsapparatur präpariert, z. B. durch Spalten oder durch Anschleifen von Einkristallen (mechanisch oder durch Funkenerosion) und anschließendes elektrolytisches Polieren<sup>1-8</sup>. (Diese Literaturangaben beziehen sich nur auf die bisher durchgeführten Experimente mit Kupfereinkristallen.) Gute Beugungsbilder liefert eine so erzeugte Oberfläche in den meisten Fällen erst dann, wenn die bei der Präparation entstandene Verunreinigung und ungeordnete Deckschicht entfernt wird. Das lässt sich im allgemeinen durch Beschießen mit Edelgas-Ionen und thermische Behandlung erreichen. In der Regel wird man aber so keine atomar glatte, kristallographisch

wohldefinierte Oberfläche erzeugen können. Über die Realstruktur einer so präparierten Fläche (Stufen, Versetzungen usw.) und deren Einfluss auf das Beugungsbild können keine sicheren Aussagen gemacht werden. Die „Güte“ des erhaltenen Beugungsbildes darf jedenfalls nicht als ein Kriterium für die Qualität der Oberfläche gelten.

Es erscheint zweckmäßig, nach Präparationsmethoden zu suchen, die eine besser definierte Struktur der Oberfläche garantieren. Es wurde das von MENZEL angegebene Verfahren zur Züchtung kugelförmiger Einkristalle<sup>9</sup> gewählt. Für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurden Kugel-Einkristalle aus Kupfer verwendet. Sie können mit geringem technischen Aufwand direkt in der Beugungskammer unter Ultrahochvakuumbedingungen hergestellt werden. Ihre außerordentlich glatten Oberflächen<sup>10</sup> enthalten demzufolge relativ wenig adsorbierte Atome oder Moleküle des Restgases. Verunreinigung der Oberfläche durch nichtflüchtige Fremdstoffe kann eventuell an Hand des Beu-

\* D 188

\*\* Abt. Prof. Dr. K. MOLIÈRE.

1 H. E. FARNSWORTH, Phys. Rev. **34**, 679 [1929].

2 H. E. FARNSWORTH, Phys. Rev. **35**, 1131 [1930].

3 H. E. FARNSWORTH, Phys. Rev. **40**, 684 [1932].

4 H. E. FARNSWORTH, Phys. Rev. **49**, 605 [1936].

5 R. E. SCHLIER u. H. E. FARNSWORTH, J. Appl. Phys. **25**, 1333 [1954].

6 H. E. FARNSWORTH u. R. N. LEE, Surface Sci. **3**, 461 [1965].

7 D. F. MITCHEL, G. W. SIMMONS u. K. R. LAWLESS, Appl. Phys. Letters **7**, 173 [1965].

8 C. A. HAQUE u. H. E. FARNSWORTH, Surface Sci. **4**, 195 [1966].

9 E. MENZEL, Optik **10**, 407 [1953].

10 E. MENZEL, Rept. Progr. Phys. **26**, 47 [1963].



gungsbildes beurteilt werden. Die Verwendung sphärischer Einkristalle hat den besonderen Vorzug, daß man im Prinzip die Reflexion des Elektronenstrahls an beliebigen Stellen der Kugeloberfläche beobachten, also die Beugung an kristallographischen Flächen beliebiger Orientierung untersuchen kann.

In dieser Arbeit wurden die Adsorptionserscheinungen studiert, welche durch die Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf sphärische Kupfereinkristalloberflächen hervorgerufen werden. Gleichzeitig sollten die Ergebnisse die Eignung der Kugelkristalle für Oberflächenuntersuchungen mit Hilfe langsamer Elektronen demonstrieren<sup>11</sup>.

### I. Herstellung der Kupfereinkristallkugeln

Die kugelförmigen Einkristalle wurden auf dem Präparathalter der Beugungsapparatur gezüchtet. Als Material für die Kristallunterlage diente Graphit. Dieses Material wird durch das flüssige Kupfer nicht benetzt, und damit wird die Entstehung von Spannungen im Kristall bei der Erstarrung vermieden. Einige Änderungen der MENZELSchen Technik sorgen dafür, daß 1. die Stromzuleitungen nicht zu heiß werden und dadurch zu stark gasen, 2. der Kristall fixiert ist und bei einer Kippung nicht von seiner Unterlage fällt und daß 3. das Beugungsbild möglichst wenig verdeckt wird. In Abb. 1 a ist die Vorrichtung für die Kristallzüchtung dargestellt. Das Kupfer, von einem Reinheitsgrad von 99,999% (Koch-Light Laboratories Ltd., England), wird auf einem hohlzylindrischen Träger aus spektralreiner Kohle (Ringsdorff-Werke GmbH, Deutschland) geschmolzen und für etwa 1 Minute auf einer Temperatur von ungefähr 1200 °C gehalten. Der dünnwandige Graphitträger wird durch direkten Stromdurchgang über platinbelegte Molybdän-Halterungsbleche geheizt. Es ist ein Heizstrom von 15 bis 20 A notwendig. Während des Schmelzvorgangs schützt ein mit Hilfe von Bimetallbändern über die flüssige Kugel gestülptes Glashütchen die im Rezipienten befindlichen Teile vor abdampfendem Kupfer. In dem Hütchen ist ein Schirmblech so angebracht, daß ein Teil seiner Innenfläche vom aufgedampften Kupferfilm frei bleibt, so daß der Schmelz- und Erstarrungsvorgang mit Hilfe eines kleinen Spiegels beobachtet werden kann. Das Glas erwärmt sich zwar erheblich, aber die Aufdampfschicht schützt die Schmelze vor Verunreinigung durch aus dem Glas abdampfende Substanzen. Nach dem Abschalten des Heizstroms wird die im flüssigen Kupfer aufgespeicherte Wärmeenergie hauptsächlich über einen in der Achse des Graphitzylinders angeordneten, von

den Stromzuführungen elektrisch isolierten Stachel aus dünnem Wolframblech abgegeben, dessen Spitze als Kristallisationskeim wirken soll. Dadurch wird ein von der Auflagefläche auf dem Graphit ausgehendes polykristallines Wachstum des Kristalls vermieden. Der Abkühlprozeß dauert etwa 15 Sekunden. Dabei wandert die Phasengrenze fest-flüssig von unten, d. h. vom Wolframstachel ausgehend, zum oberen Pol der Kugel. Dort sammeln sich auch die unvermeidbaren, nicht-flüchtigen Fremdstoffe des Kupfers. Der Kristallisationsstachel dient gleichzeitig als Halterung der Einkristallkugel. Er kommt mit dem Graphitträger nicht in Berührung. Eine Wolframkarbidbildung ist daher unwahrscheinlich. Vor der Züchtung des Einkristalls in der Beugungsapparatur wird das Schmelzgut im Hochvakuum auf einem gleichen Graphitzylinder entgast und durch Schmelzen und Erstarrenlassen zur Kugel geformt. Abb. 1 b zeigt eine Mikrophotographie eines sphärischen Kupfer-Einkristalls. Der Kugeldurchmesser beträgt etwa 4 mm.

### II. Versuchsanordnung

Die Experimente wurden in einer kommerziellen Beugungsapparatur der Firma Varian Ass., Palo Alto, Calif., USA, durchgeführt. Das Beugungsbild wird bei dieser Apparatur auf einem sphärisch gekrümmten Leuchtschirm sichtbar gemacht und kann durch ein in der Wand des Rezipienten gegenüber dem Leuchtschirm angebrachtes Glasfenster photographiert werden. Die Bewegungsmöglichkeiten des Präparathalters erlauben bei senkrechter Elektroneneinstrahlung auf den Kristall die Untersuchung einer Zone der Kugeloberfläche, die sich beiderseits vom Äquator bis etwa  $\pm 15^\circ$  erstreckt. Zur Justierung des Primärstrahls wird das Magnetfeld von zwei gekreuzten HELMLHOLTZ-Spulenpaaren benutzt<sup>13</sup>.

Der Basisdruck im Rezipienten beträgt bei eingeschalteter Elektronenkanone einige  $10^{-10}$  Torr. Mit Hilfe eines Dosiervents kann der gewünschte Partialdruck des für die Reaktion mit der Kristalloberfläche vorgesehenen spektralreinen Gases eingestellt werden. Der Druck wird mit einer Bayard-Alpert-Röhre gemessen.

### III. Die Kugel vor der Sauerstoffbehandlung

#### 1. Gasbedeckung des Kristalls während seines Wachstums

Durch mehrmaliges Schmelzen des Kupfers kann der Gasgehalt in ihm stark verringert werden. Beim vierten Schmelzvorgang betrug der Druck im Rezi-

<sup>11</sup> Eine Arbeit mit dieser Zielsetzung wurde gleichzeitig, ohne daß wir zunächst davon Kenntnis erhielten, von Herrn O. SCHOTT in Darmstadt auf Veranlassung von Herrn Prof. E. MENZEL durchgeführt<sup>12</sup>. Herr SCHOTT beschränkte sich auf die Untersuchung der reinen Kupferoberfläche.

<sup>12</sup> E. MENZEL u. O. SCHOTT, Z. Naturforsch. **20 a**, 1221 [1965].

<sup>13</sup> R. SZOSTAK u. K. MOLIÈRE, Proc. Intern. Symp. on Basic Problems in Thin Film Physics, Clausthal-Göttingen 1965, p. 10.

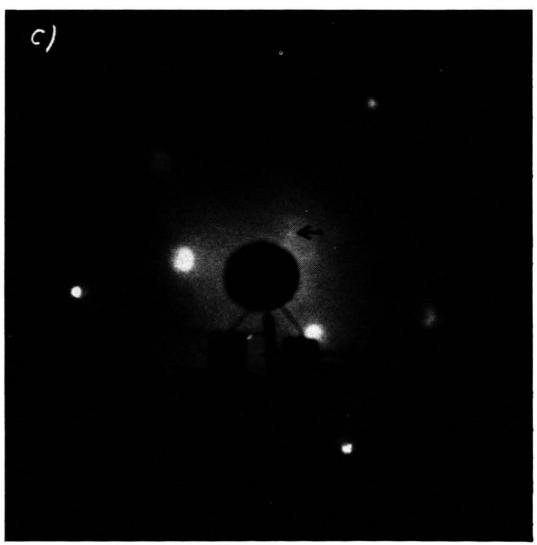
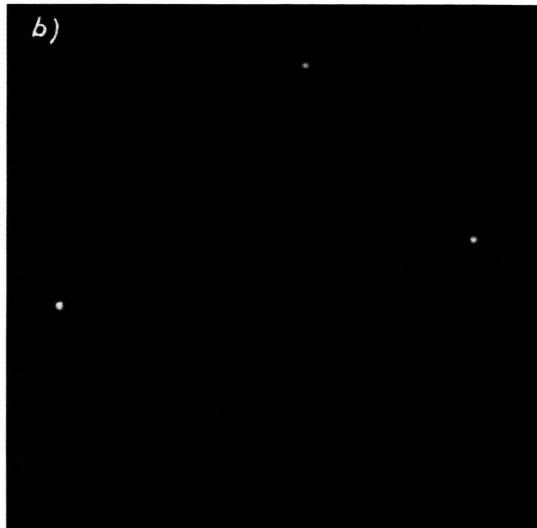
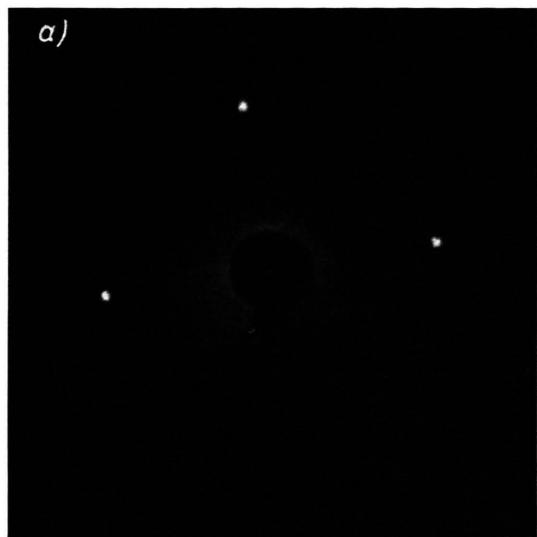
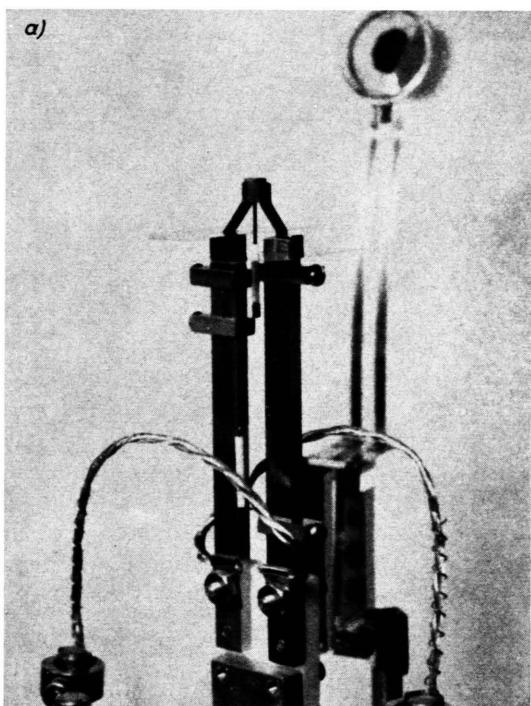


Abb. 1. Zur Präparation der Cu-Einkristallkugel. Vorrichtung zur Kristallzüchtung auf dem Präparathalter (a) ; Einkristallkugel (b).

Abb. 2. (a) (100)-Pol bei 83 V, Einstrahlung parallel zu  $[100]$ ,  
(b) (110)-Pol bei 110 V, Einstrahlung parallel zu  $[1\bar{1}0]$ , (c)  
(100)-Pol bei 218 V, schräge Einstrahlung, ( $\downarrow$ ) Nullstrahlreflex.  $\rightarrow$

pienten bereits weniger als  $3 \cdot 10^{-9}$  Torr. In der Zeit, die zwischen dem Abschalten des Heizstroms und beginnender Kristallisation verstreicht, geht der Druck außerdem um etwa eine halbe Größenordnung zurück und fällt dann langsamer. Das Beugungsbild kann einige Minuten nach Erstarren des Kupfers beobachtet werden. Bis zu diesem Zeitpunkt ist eine beachtliche Gasadsorption somit nicht anzunehmen.

## 2. Kristallorientierung

Der Kristallisationsstachel hat auf das Wachstum des Kristalls keinen besonders ausgeprägten orientierenden Einfluß. Zwischen der festen Kristallisationsrichtung (Polachse) und der ihr am nächsten liegenden Oktaeder-Richtung des kubisch flächenzentrierten Kupfergitters wurde eine maximale Winkelabweichung von etwa  $15^\circ$  gemessen. Jeder neue Züchtungsvorgang führt zu einer Veränderung der kristallographischen Orientierung des Kupfer-Einkristalls. Untersucht werden kann aber nur eine dem Äquator benachbarte Zone der Kugel wegen der beschränkten Bewegungsmöglichkeiten, welche der VARIAN-Manipulator bietet. Es ist daher oftmals notwendig und zur Vermeidung stärkerer Gasadsorption sogar unerlässlich (s. III. 1.), die Züchtung des Kristalls einige Male zu wiederholen, um die gewünschten kristallographischen Pole der Einkristall-Kugel auf ihrer Äquatorzone vorzufinden. Von Interesse waren zunächst die Pole niedrig indizierter kristallographischer Flächen.

## 3. Beugungsbild einer frisch hergestellten Kugel

Die Abb. 2 zeigt Beugungsbilder vom (100)-Pol (a) und ( $\bar{1}10$ )-Pol (b) bei senkrechter Elektroneneinstrahlung. Jeweils der unterste der vier quadratisch bzw. rechteckig angeordneten Reflexe ist vom Kristallhalter verdeckt. Die auf maximale Schärfe (Fokussierung auf den Leuchtschirm) eingestellten Reflexe haben den Charakter von Raumgitterinterferenzen: Sie besitzen Intensitätsmaxima bei denjenigen Werten der DE BROGLIE-Wellenlänge  $\lambda_B$ , die sich aus der BRAGGSchen Gleichung  $2a_0 \sin \theta = n \lambda_B$  für das Raumgitter des Kupfers errechnen lassen und nehmen in ihrer Intensität relativ schnell bei Entfernung von den „BRAGG-Spannungen“  $U_B = 150/\lambda_B$  ab. Gleichzeitig werden sie stark diffus. Dieser Effekt ist besonders deutlich zu erkennen, wenn man nicht ganz senkrecht auf den Pol einstrahlt (Abb. 2 c). Dann kann die Elektronenspannung so gewählt wer-

den, daß beispielsweise zwei Reflexe maximale Intensität haben, während einer diese noch nicht erreicht und ein vierter diese bereits überschritten hat.

Eine Erklärung für die Reflexverbreiterung gibt SCHOTT<sup>14</sup> in seiner Dissertation. Danach handelt es sich um einen Kristallformeffekt. Die Wechselwirkung ist so stark, daß zur Beugung nur ein sehr dünner Oberflächenbereich beiträgt, der wegen des endlichen Strahldurchmessers die Form einer Kugelkappe hat. Dieser Kristallform entsprechen im reziproken Raum als Intensitätsbereiche Doppelkegel, deren Spitzen in den reziproken Gitterpunkten liegen. Für die BRAGG-Spannungen geht die EWALDSche Ausbreitungskugel durch die Kegelspitzen; die Reflexe haben minimalen Durchmesser. Weicht die Spannung dagegen etwas von den BRAGG-Spannungen ab, so schneidet die EWALD-Kugel jeweils einen der beiden Doppelkegel, und die Beugungsflecken erscheinen verbreitert (Abb. 3). Mit der Reflexver-

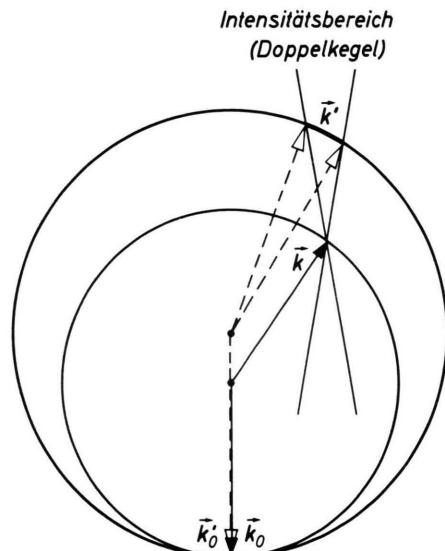


Abb. 3. EWALDSche Konstruktion im reziproken Raum eines gekrümmten Oberflächenbereiches zur Ermittlung der Streurichtungen.  $\vec{k}_0$ ,  $\vec{k}$ ,  $\vec{k}'$ : Wellenvektoren.

breiterung ist eine Abnahme der Reflexintensität verbunden, da sich die gestreuten Elektronen auf einen größeren Raumwinkel verteilen (s. Abb. 3). Die Beugung gewinnt dadurch den Charakter einer Raumgitterinterferenz. Er ist um so stärker ausgeprägt, je größer der Öffnungswinkel der Doppelkegel ist, oder, was dasselbe bedeutet, je größer der elektronenbestrahlte Bereich der Kugeloberfläche ist. Die

<sup>14</sup> O. SCHOTT, Z. Angew. Phys. 22, 63 [1967].

Beugungsbilder der übrigen kristallographischen Pole führen zu demselben Ergebnis.

Für Adsorptionsuntersuchungen ist es erwünscht, die Beugung unterschiedlich orientierter ebener Bereiche getrennt zu beobachten. Das kann prinzipiell nach zwei verschiedenen Methoden geschehen. Sie werden in den nächsten beiden Abschnitten behandelt.

a) Vergrößerung der ebenen Bereiche der Kugeloberfläche

Es wurde versucht, durch thermisches Ätzen dicht unterhalb des Schmelzpunktes größere ebene Bereiche auf der Kristalloberfläche zu bekommen. Das Temperi bewirkt jedoch eine Veränderung des Beugungsbildes. Wahrscheinlich diffundieren bei höherer Kristalltemperatur Fremdstoffe über die Oberfläche, die dem Verunreinigungspol oder der Graphitunterlage entstammen. Es wurde deshalb mehrfach abwechselnd geheizt und intensiv mit Argon-Ionen bombardiert. Während des Ionenbeschusses wurde die Kupferkugel gedreht, um die Fremdstoffe möglichst gleichmäßig von der Oberfläche zu entfernen. Lichtoptische Untersuchungen zeigten, daß sich infolge des starken Heizens, möglicherweise unter dem Einfluß der nichtflüchtigen Fremdstoffen, nur an den Würfelpolen der Kugel ebene Bereiche von etwa  $150 \mu$  Durchmesser bilden (Abb. 4 a). Das Elektronenbeugungsbild einer solchen Flä-

che zeigt die Abb. 5. Trotz der relativ großen Entfernung von den nächsten BRAGG-Spannungen (83 V und 127 V) sind in den diffusen Flecken scharfe, wenn auch nicht sehr intensive Reflexe vorhanden. Es handelt sich hierbei um Interferenzen von ebenen (100)-Bereichen der Kugeloberfläche. Abb. 4 b zeigt, daß die Ordnung in dem ebenen Teil der Oberfläche offenbar durch den Ionenbeschuß teilweise zerstört wird. Die Struktur in den diffusen Intensitätsflecken weist darauf hin, daß sich einige der (100)-Flächen benachbarte Vizinalflächen mit bevorzugter Orientierung gebildet haben.

b) Fokussierung auf die Kristalloberfläche

Zur Erzeugung intensiverer Interferenzen stellt man die WEHNELT-Spannung so ein, daß der Brennpunkt des einfallenden konvergenten Elektronenstrahlbündels auf der Kristalloberfläche liegt („Kristallfokussierung“). Dadurch wird die Primärelektronenstromdichte auf dem Kristall vergrößert und gleichzeitig der bestrahlte Oberflächenbereich verringert. Die Reflexe sind dann allerdings nicht ganz so scharf wie bei Fokussierung auf den Leuchtschirm (siehe z. B. Abb. 2 a). Abb. 6 zeigt schematisch die Wirkung der verschiedenen Fokussierungsarten auf die Größe der Beugungsflecken. Mit Hilfe eines FARADAY-Käfigs wurden bei verschiedenen Strahlspannungen die Elektronenstromdichte auf dem Kristall sowie die Größe der bestrahlten Oberflächen-

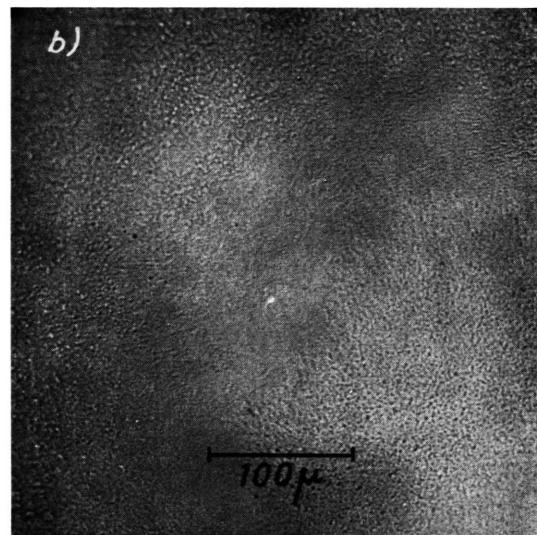
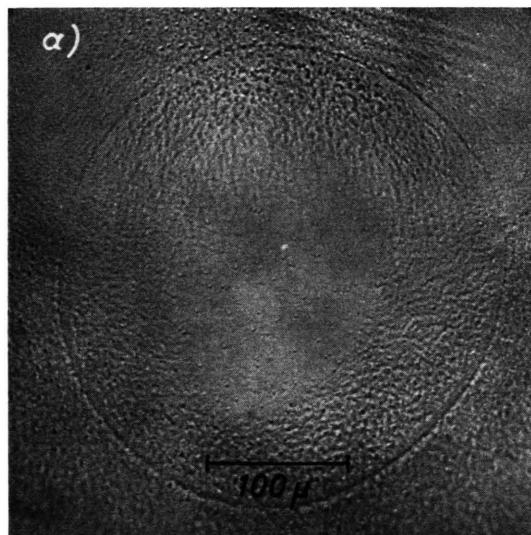


Abb. 4. Würfelpol der getemperten Einkristallkugel (lichtoptisches Bild); (a) nicht ionenbeschossen; (b) ionenbeschossen.

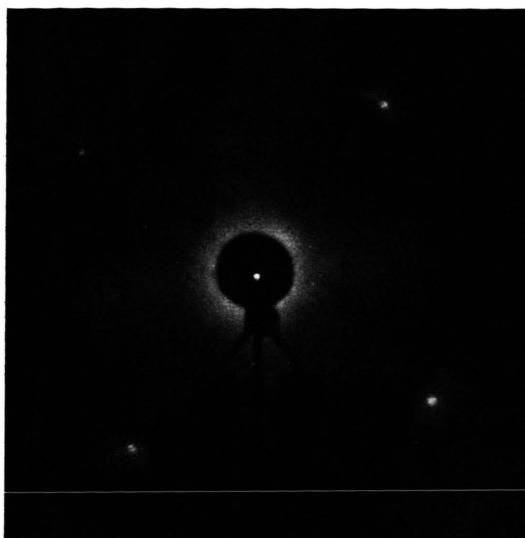


Abb. 5. Getemperter und ionenbeschossener (100)-Pol bei 111 V, Einstrahlung parallel zu [T00]. Die Kreise bedeuten die Reflexpositionen bei den angegebenen BRAGG-Spannungen.

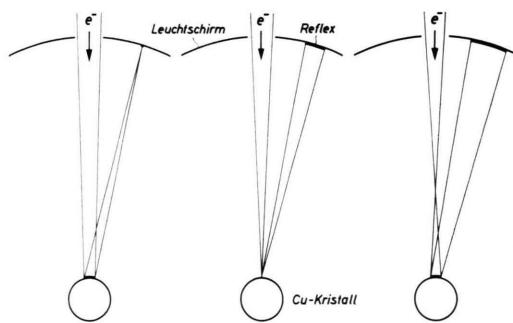


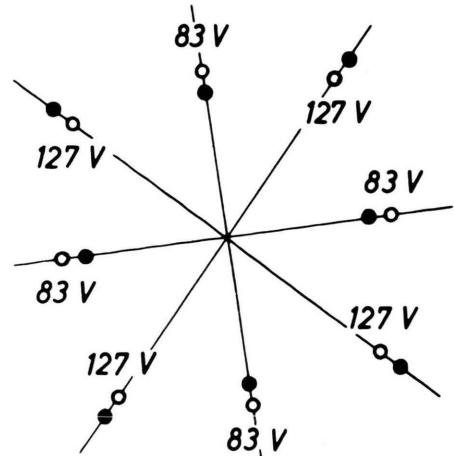
Abb. 6. Reflexdurchmesser in Abhängigkeit vom Öffnungswinkel des Elektronenstrahles.

bereiche in Abhängigkeit von der Fokussierung ermittelt. Die Meßwerte sind aus der Tabelle zu ersehen.

Strahlspann. (V)	Elektronenstr.-Dichte (A/cm <sup>2</sup> )		Strahlhalbwertsbr. auf Kristall (μ)	
	S-Fok.	K-Fok.	S-Fok.	K-Fok.
13	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	1260	365
75	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	1385	315
150	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	1370	315

Tab. 1. Halbwertsbreite und Dichte des Elektronenstrahls auf dem Kristall bei Schirm- und Kristallfokussierung in Abhängigkeit von der Strahlspannung.

Infolge der Kristallfokussierung verringert sich der Öffnungswinkel der kegelförmigen Intensitäts-



bereiche des reziproken Gitters, wenn man die experimentell bestimmte Größe des bestrahlten Oberflächenbereiches von etwa  $315 \mu$  Durchmesser und den gegebenen Kugelradius des Kristalls von 2 mm zugrunde legt, auf ca.  $9^\circ$  gegenüber ungefähr  $38^\circ$  bei Fokussierung auf den Leuchtschirm. Die Beugung findet demnach bei Kristallfokussierung an Bereichen der Oberfläche statt, die höchstens um einen Winkel von  $9^\circ$  gegeneinander geneigt sind. Im Zusammenhang damit verbreitern sich die Reflexe bei Abweichung von den BRAGG-Spannungen nur geringfügig, so daß sie im Vergleich zur Schirmfokussierung über einen weit größeren Spannungsbereich verfolgt werden können.

Wird der Fokus von der Kristalloberfläche zurückgenommen (Überfokussierung), vergrößert sich der elektronenbestrahlte Bereich auf dem Kristall. Dementsprechend nimmt auch der Öffnungswinkel der Intensitätsbereiche zu. Abgesehen von dem größeren Reflexdurchmesser, der durch die Apertur des Primärstrahls bedingt ist, gleicht das Ergebnis dem bei Schirmfokussierung.

In der Abb. 7 sind Elektronenbeugungsbilder bei Fokussierung auf den Kristall wiedergegeben. Die Beugung am (100)-Pol bei 87 V (Abb. 7 a) liefert außer den Reflexen in der Nähe der BRAGG-Positionen (d. h. Reflexlagen auf dem Leuchtschirm bei BRAGG-Spannungen) bei 83 V weitere vier Reflexe, die bei Schirmfokussierung nicht auftreten und auch

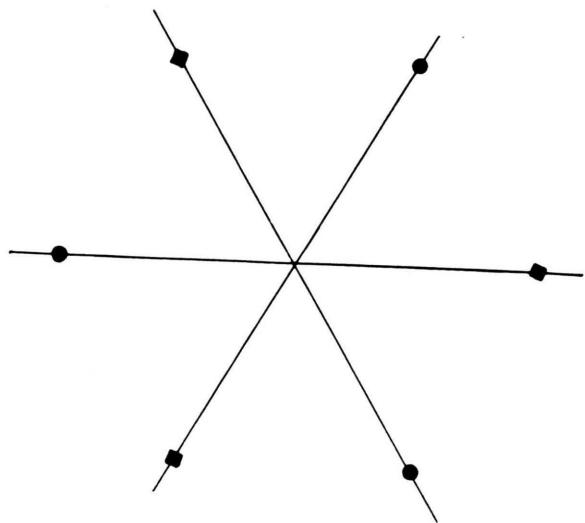
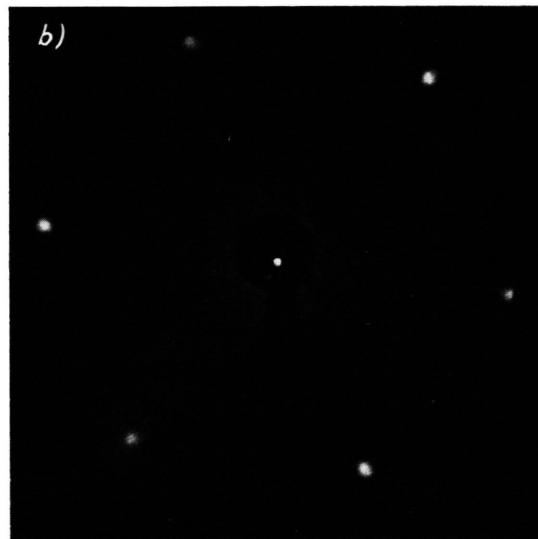
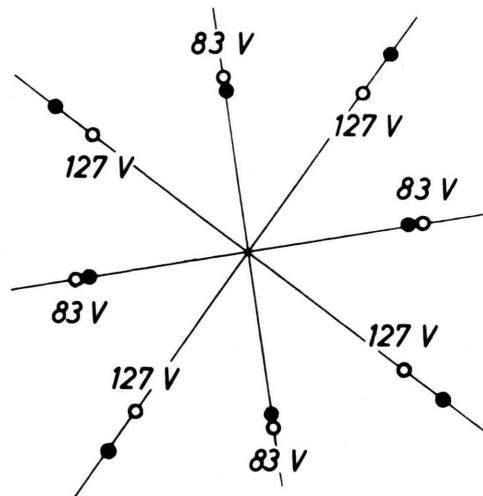
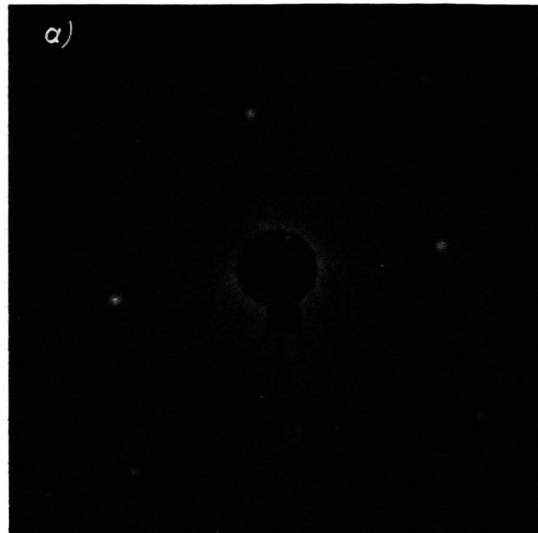


Abb. 7. (a) (100)-Pol bei 87 V und Kristallfokussierung, Einstrahlung parallel zu  $[\bar{1}00]$ . Die Kreise bedeuten die Reflexpositionen bei den angegebenen BRAGG-Spannungen; (b) (111)-Pol bei 63 V und Kristallfokussierung, Einstrahlung parallel zu  $[11\bar{1}]$ . Die Reflexe ■ sind bei Schirmfokussierung diffus.

nicht durch diffuse Intensitätsflecken angedeutet sind. Ihr Spannungsabstand von der BRAGG-Spannung ist nämlich zu groß. Erst bei 127 V erreichen sie die nächsten BRAGG-Positionen.

Die Abb. 7 b zeigt das Beugungsbild des  $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Poles der Kugel. Neben den Interferenzen an den BRAGG-Positionen für 63 V sind drei annähernd ebenso große und starke Reflexe vorhanden, welche das Bild zu einem regelmäßigen Sechseck ergänzen

und bei 78 V auf BRAGG-Positionen gelangen. Wegen der relativ kleinen Abweichung von der BRAGG-Spannung erscheinen sie bei Fokussierung auf den Leuchtschirm noch als ausgedehnte, diffuse Bereiche geringer Intensität.

Der Einfluß der Fokussierung auf die Reflexintensität ist auch aus dem Vergleich der Kurven der Abb. 8 zu erkennen. Sie geben die Nullstrahl-Intensität des (100)-Poles als Funktion der Elektronen-

spannung für die drei verschiedenen Fokussierungsarten wieder. Zur Messung der Intensität diente ein Leuchtdichte-Meßgerät. Die Größe des registrierten Bereiches auf dem Leuchtschirm betrug etwa 2 mm im Durchmesser. Etwa gleiche Ausdehnung besitzen die Reflexe bei den BRAGG-Spannungen, wenn auf die Kristalloberfläche fokussiert wird. Bei Schirmfokussierung zeigt die Intensitätskurve Maxima für Spannungen, die bis auf das bei 405 V innerhalb der Meßgenauigkeit mit den BRAGG-Spannungen zusammenfallen. Wegen der durch die Kristalltemperung entstandenen größeren ebenen Bereiche treten schon bei dieser Art der Fokussierung zusätzliche Intensitätsmaxima auf. Sie sind stark ausgeprägt, wenn man auf die Kristalloberfläche fokussiert und werden bei Überfokussierung wieder kleiner.

### c) Verunreinigung der Oberfläche

Über den Grad der Verunreinigung der Kristalloberfläche lassen sich aus den Beugungsbildern keine exakten Angaben gewinnen. Man kann nur soviel sagen:

α) Der schwache Streuuntergrund (s. Abb. 2 u. 7) deutet darauf hin, daß nur verhältnismäßig wenig Fremdstoff amorph auf der Oberfläche angeordnet ist.

β) Eine periodische Verteilung von Fremdstoff mit einer vom Kupfer abweichenden Gitter-

konstanten muß ausgeschlossen werden, da entsprechende Interferenzen im Beugungsbild nicht auftreten.

γ) Als eine weitere Möglichkeit bleibt eine Anordnung von Fremdatomen, die genau der der Kupferatome entspricht. Die Bestätigung dafür könnte dadurch erfolgen, daß man die Reflexintensitäten mißt und mit den für eine reine Oberfläche berechneten Werten vergleicht. Für eine Berechnung der Intensitäten ist aber zur Zeit noch keine adäquate Theorie vorhanden; die kinematische Theorie ist für langsame Elektronen nicht ausreichend.

## IV. Die Kugel nach der Sauerstoffbehandlung

Die Einkristallkugel wurde bei ungefähr  $150^{\circ}\text{C}$  30 Minuten lang einem Sauerstoffdruck von  $1 \cdot 10^{-4}$  Torr ausgesetzt. Nach dieser Behandlung zeigt die Kristalloberfläche das in der Abb. 9 skizzierte Aussehen. Am wenigsten scheinen die Würfelpole, stärker die Dodekaederpole und am stärksten die Oktaederpole der Kugel verändert worden zu sein. Man erkennt das an den Größenverhältnissen der noch spiegelnden Bereiche. Untersucht wurden die kristallographischen Pole (100), (011) und (111).

Bei geringerer Exposition, etwa bei einem Sauerstoffdruck von  $1 \cdot 10^{-6}$  Torr während einer Zeit von einer Minute, zeigte sich sowohl bei Raumtemperatur

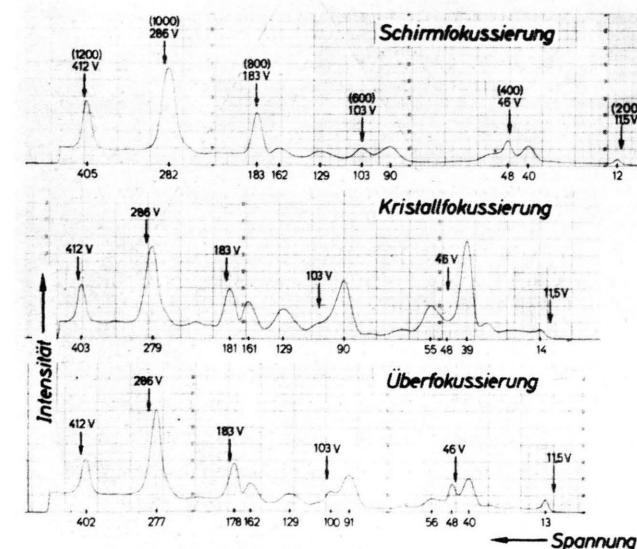


Abb. 8. Nullstrahlintensität des (100)-Pols in Abhängigkeit von der Strahlspannung und der Fokussierungsart. Die Pfeile bezeichnen die BRAGG-Spannungen.

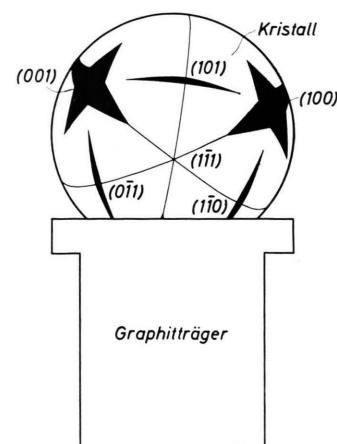


Abb. 9. Skizze der sauerstoffbehandelten Einkristallkugel. Die dunklen Figuren stellen spiegelnde Bereiche der Oberfläche dar.

als auch bei erhöhter Temperatur des Kristalls keine Änderung des der reinen Kupferoberfläche zuzuordnenden Beugungsbildes.

### 1. Der (100)-Pol

In Abb. 10 sind die Beugungsbilder des (100)-Poles der unter den oben angegebenen Bedingungen oxydierten Kugel für zwei verschiedene Spannungen und bei einer Elektroneneinstrahlung parallel zur  $[\bar{1}00]$ -Richtung des Kupferkristalls bei Kristall-

fokussierung (a) und Schirmfokussierung (b) dargestellt.

Der Indizierung der Reflexe<sup>15</sup> wird die primitive, quadratische Grundzelle des (100)-Flächengitters des Kupfers zugrunde gelegt, deren Grundvektoren die halben Flächendiagonalen  $[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$  und  $[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$  des Raumgitters sind. Die dem entsprechenden reziproken Netz zuzuordnenden Reflexe  $10, 01, \bar{1}0$  sind in dem mit einer Elektronenenergie von 57,5 V aufgenommenen Bild der Abb. 10 a außen sichtbar

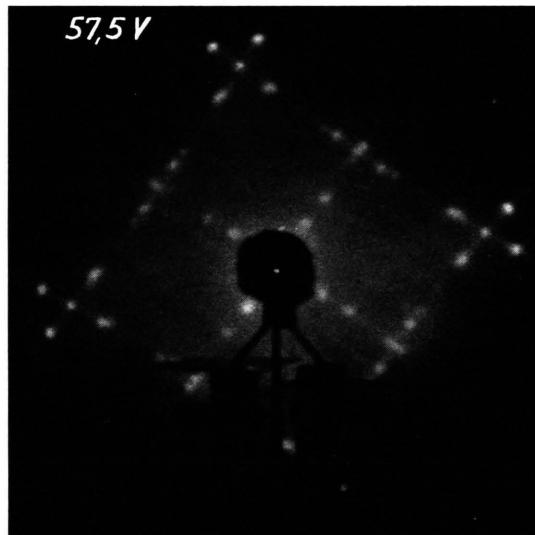
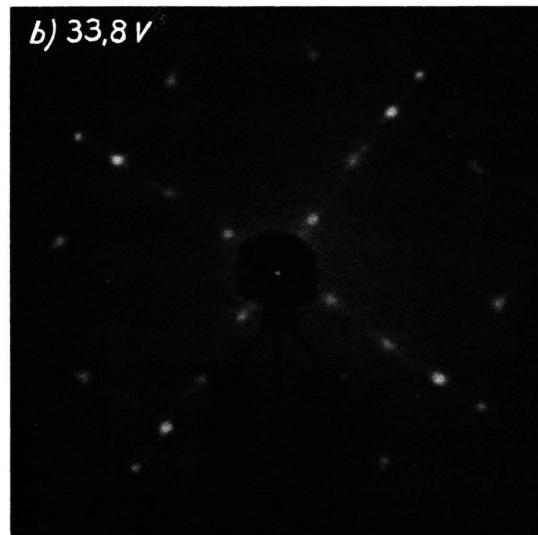
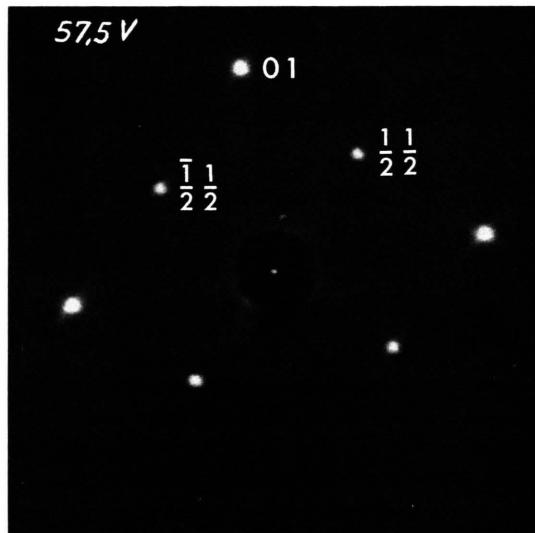


Abb. 10. (100)-Pol bei 33,8 V und 57,5 V; Einstrahlung parallel zu  $[\bar{1}00]$ ; (a) Kristallfokussierung, (b) Schirmfokussierung.

<sup>15</sup> E. A. Wood, J. Appl. Phys. **35**, 1306 [1964].

(der vierte,  $0\bar{1}\bar{1}$ , ist durch den Kristallhalter verdeckt). Die übrigen Reflexe sind halbzahlig zu indizieren, wie in Abb. 11 angedeutet. Bei der niedrigen Spannung (38,8 V) erscheinen nur diese Überstruktur-Reflexe. Die Überstruktur ist gemäß der Nomenklatur von Wood<sup>15</sup> eine „Cu(100)  $c2 \times 2\text{-O}$ “-Struktur, die hier kurz als  $c(2 \times 2)$ -Struktur bezeichnet werden soll. Diese Bezeichnung besagt, daß es sich um eine zentrierte („c“) Grundzelle handelt, deren Abmessungen in beiden Achsenrichtungen gegenüber der Grundzelle des Substrates verdoppelt sind.

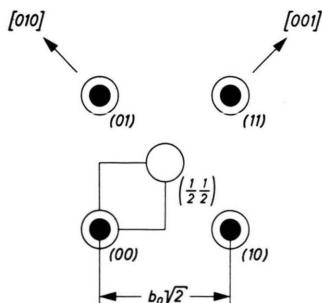


Abb. 11. Elementarzelle im reziproken Raum der Streuzentrenanordnung auf dem (100)-Pol.  $b_0 = \frac{1}{a_0}$ ;  $a_0$  = Gitterkonstante des Kupfers (3,62 Å).

Es ist nicht unwahrscheinlich, kann aber zur Zeit noch nicht bewiesen werden, daß in der Oberflächen-Netzebene Cu- und O-Ionen in Richtung der Flächen-diagonalen alternierend angeordnet sind.

Fokussiert man auf den Leuchtschirm (Abb. 10 b), so werden die Beugungsflecken kleiner und schwächer. Für die Reflexe maximaler Intensität (bei 33,8 V) ist die Intensitätsabnahme jedoch nur geringfügig.

Auffallend sind die vielen zusätzlichen Beugungsreflexe. Sie bewegen sich bei Änderung der Elektronenspannung anders als die Interferenzen der  $c(2 \times 2)$ -Struktur. In der Bilderserie der Abb. 12 ist dieser Effekt deutlich zu erkennen. Die Spannung wurde von Bild zu Bild um 4 V erhöht. Alle Reflexe sind auf Linien angeordnet, welche parallel zur [001]- und [010]-Richtung des Kupfergitters verlaufen und deren Kreuzungspunkte mit den Reflexpositionen der  $c(2 \times 2)$ -Struktur zusammenfallen. Längs dieser Linien wandern bei einer Spannungsänderung alle Reflexe bis auf vier „Festreflexe“, die in der Abbildung durch Pfeile gekennzeichnet sind, und zwar je zur Hälfte in die eine oder die entgegengesetzte Richtung. Gleichzeitig zieht

sich das Liniensystem etwas in Richtung auf den (00)-Reflex zusammen, oder es expandiert sich ein wenig, je nachdem, ob die Spannung erhöht oder verringert wird. Durch Zusammensetzung dieser beiden Bewegungen kommt es zustande, daß sich bei Spannungserhöhung jeder der zusätzlichen Reflexe längs einer Geraden auf jeweils einen der vier Festreflexe zu bewegt. Kommt die Elektronenspannung in die Nähe irgendeiner BRAGG-Spannung für das Kupfer, so laufen jeweils vier Reflexe aufeinander zu, überlagern sich bei der BRAGG-Spannung an den entsprechenden BRAGG-Positionen und streben bei gleichsinniger Spannungsänderung wieder auseinander. Die übrigen Kreuzungspunkte der Linien zeigen keine solche Satelliten-Gruppierung der Reflexe. Vor der Sauerstoffbehandlung waren nahe den BRAGG-Spannungen an Stelle der Satellitenreflexe diffuse Intensitätsflecken vorhanden. Die doppelkegelförmigen Intensitätsbereiche des reziproken Kupfergitters sind also entartet in je vier Intensitätsstachel, die mit der [100]-Richtung bestimmte Winkel einschließen. In bezug auf das Kristallgitter bedeuten die Intensitätsstachel ebene Oberflächenbereiche mit Normalenrichtungen parallel zu den Stäbchenachsen. Die kristallographischen Orientierungen dieser Vizinalflächen lassen sich am einfachsten aus den Lagen ihrer Nullstrahlreflexe (Spiegelbilder des einfallenden Strahles an den betreffenden Vizinalflächen) bestimmen. Als solche kommen nur die vier in der Abbildung markierten, positionsmäßig spannungs-unabhängigen Reflexe in Betracht. Weitere Festreflexe kann es nicht geben, da die Anzahl der Vizinal-Nullstrahlreflexe gleich der der Satellitenreflexe sein muß. Die vier Nullstrahlreflexe der Vizinalflächen treten schon bei einer Elektronenspannung von etwa 10 V auf und können innerhalb eines großen Spannungsbereiches beobachtet werden. Sie befinden sich genau an den Positionen, an denen bei 207 V, der BRAGG-Spannung für die (820)-Reflexe des Kupfers, vier Satellitenreflexe zusammenfallen (Abb. 13). Daraus folgt für die Vizinalflächen, daß sie parallel zu den {410}-Ebenen des Kupfergitters gelegen sind.

Durch Sortieren der Reflexe hinsichtlich gleicher Bewegungsrichtung auf den Linien erhält man vier Gruppen, die in ihrer geometrischen Anordnung den Reflexdiagrammen der einzelnen {410}-Vizinalflächen des Kupfergitters entsprechen. Für das Beugungsbild der Abb. 12 a ist diese Aufteilung aus der Abb. 14 zu ersehen.

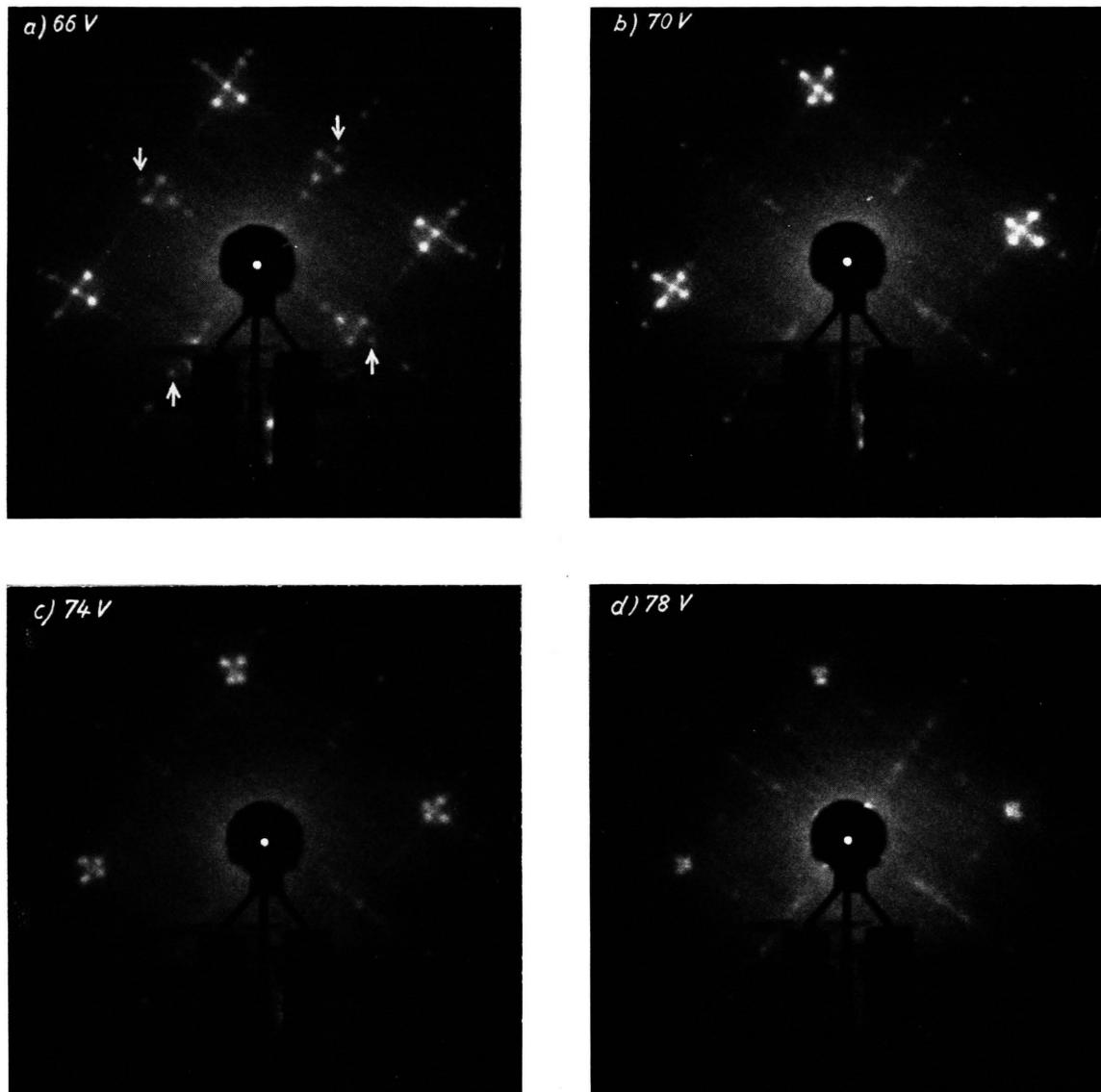


Abb. 12. (100)-Pol bei verschiedenen Spannungen und Schirmfokussierung; Einstrahlung parallel zu  $[\bar{1}00]$ , ( $\downarrow$ ) Festreflexe.

Zur Erläuterung gibt die Abb. 15 einen Schnitt parallel zur (001)-Ebene des Kupfers durch das reziproke Gitter des bestrahlten Oberflächenbereiches am (100)-Pol der Kugel wieder. Für die Elektronenspannung von 33,8 V (s. Abb. 10 b) sind außerdem die Streurichtungen eingezeichnet, unter denen die Beugungsflecken auf dem Leuchtschirm erscheinen.

Durch Fokussierung des Elektronenstrahls auf den Kristall und geringe Änderung der Magnetfelder der HELMHOLTZ-Spulen zur Strahlablenkung kann

man die Beugung der einzelnen Vizinalflächen getrennt erhalten. Die Abb. 16 zeigt beispielsweise das Interferenzbild der (410)-Vizinalfläche bei annähernd parallel zur  $[\bar{1}00]$ -Richtung des Kupferkristalls einfallendem Elektronenstrahl.

Das Flächengitter der (410)-Ebene des Kupfers kann durch eine zentrierte Rechteckzelle dargestellt werden, die durch die Grundvektoren  $[001]$  und  $[\bar{1}40]$  gegeben ist. In Abb. 17 ist anstatt dessen eine schiefwinklige Darstellung mit einer primitiven Grundzelle gewählt.

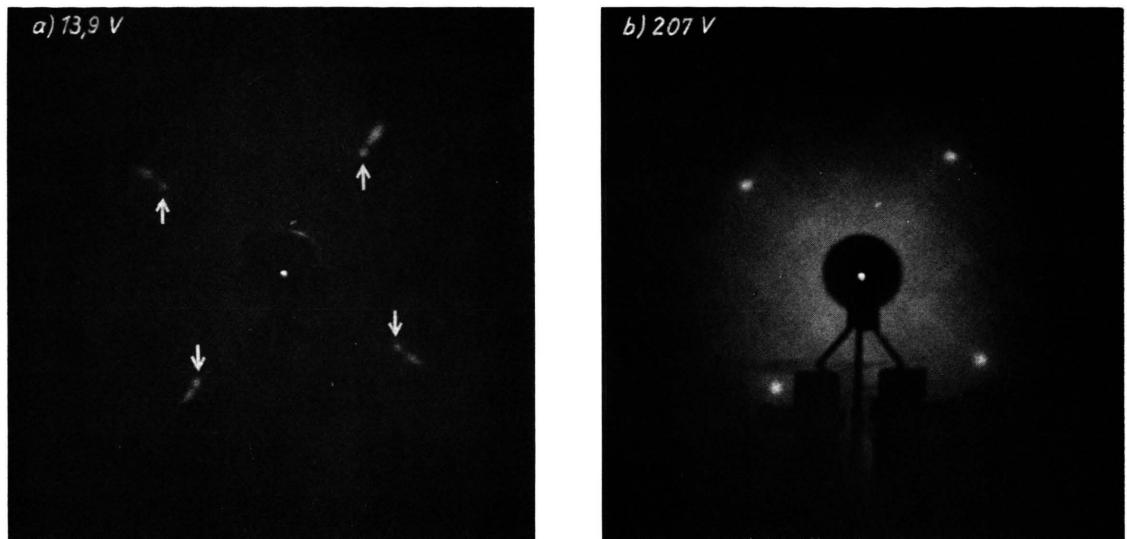


Abb. 13. Festreflexe ( $\downarrow$ ) am (100)-Pol, Schirmfokussierung, Einstrahlung parallel zu  $[\bar{1}00]$ .

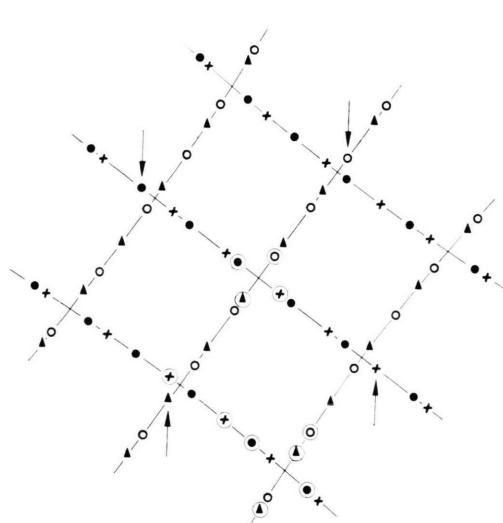


Abb. 14. Reflexanordnung der vier Vizinalflächen ( $\bullet$ ,  $\circ$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\triangleright$ ), entnommen aus der Abb. 12 a. Die von Kreisen umgebenen Reflexe sind durch den Präparathalter verdeckt, ( $\downarrow$ ) Nullstrahlreflexe.

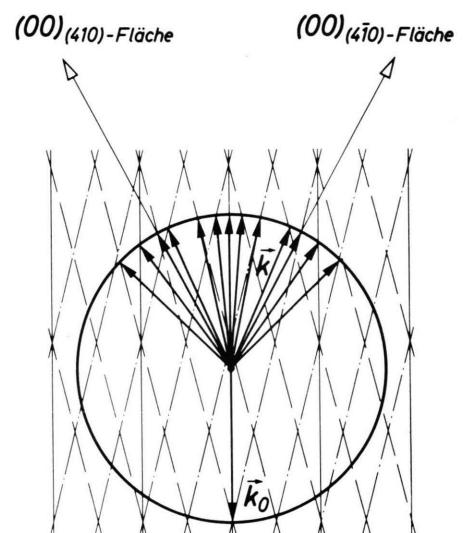


Abb. 15. Schnitt parallel zur (001)-Ebene des Kupfers durch das reziproke Gitter am (100)-Pol mit Streurichtungen für eine Elektronenspannung von 33.8 V. —: als Geraden idealisierte Intensitätsbereiche der  $c(2 \times 2)$ -Struktur, — —: als Geraden idealisierte Intensitätsbereiche der (410)-Vizinalfläche, — — —: als Geraden idealisierte Intensitätsbereiche der (4-10)-Vizinalfläche.

Sämtliche Beugungsreflexe sind in dieser Basis durch die reziproken Gittervektoren mit ganzzahligen Koeffizienten darstellbar. Das bedeutet, daß sich die reziproke Elementarzelle der gegebenen Reflexanordnung nicht von der der (410)-Kupferfläche unterscheidet (Abb. 17 a). Die Struktur des zweidimensionalen Kristallgitters ist daher vom Typ  $p(1 \times 1)$ .

Zusammen mit den tiefer gelegenen Atomlagen erhält man die in Abb. 17 b gezeigte Anordnung.

Über die Lage der Sauerstoffatome lassen sich hierbei keine sicheren Aussagen machen. Energetisch bevorzugt und gleichwertig wären die Gitterplätze an den Stufen der Terrassen (volle Kreise der Abb. 17 b). Werden sie vom Sauerstoff eingenommen, so

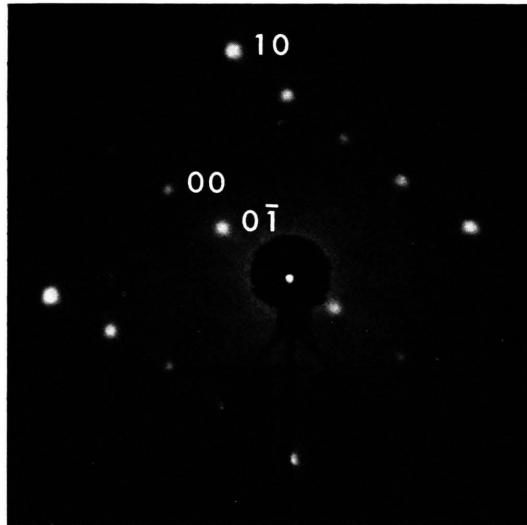


Abb. 16. (410)-Vizinalfläche bei 55,3 V und Kristallfokussierung, Einstrahlung fast parallel zu  $[\bar{1}00]$ .

entspricht ihre Anordnung genau derjenigen des Flächengitters der Kupferatome. Die Streuung am Sauerstoff dürfte nur einen geringen Einfluß auf die Intensitäten der Reflexe haben.

## 2. Der $(0\bar{1}1)$ -Pol

Die Abb. 18 zeigt zwei Beugungsbilder vom  $(0\bar{1}1)$ -Pol der Kugel bei verschiedenen Spannungen und einer Elektroneneinstrahlrichtung, welche bis auf eine Winkelabweichung von etwa  $6^\circ$  mit der  $[01\bar{1}]$ -Richtung des Kupferkristalls übereinstimmt. Fast alle starken Reflexe bewegen sich bei Änderung der Elektronenspannung gemeinsam zur Position des Nullstrahlreflexes der  $(0\bar{1}1)$ -Kupferfläche hin oder von ihr fort. Das bedeutet, daß die kohärent streuenden

Oberflächenbereiche vorwiegend dieselbe Normaleinstellung besitzen wie die  $(0\bar{1}1)$ -Kupferunterlage. Der Indizierung wird deshalb eine von den Vektoren  $[\bar{1}00]$  und  $[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$  aufgespannte Elementarzelle des Flächengitters zugrunde gelegt. Die entsprechende Grundzelle des reziproken Gitters ist in Abb. 19 dargestellt. Neben den Reflexen des Kupfers (ausgefüllte Kreise) erscheinen im Beugungsbild (Abb. 18) Zusatztreflexe, deren Indizierung durch  $(h_1, h_2)$ ,  $(h_1, h_2 \pm \frac{1}{3})$ ,  $(h_1 + \frac{1}{2}, h_2 + \frac{1}{2})$  und  $(h_1 + \frac{1}{2}, h_2 + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{3})$  gegeben ist, wobei  $h_1, h_2$  ganze Zahlen darstellen. Für das Flächengitter folgt daraus eine  $c(2 \times 6)$ -Struktur der Streuzentrenanordnung. Ein detailliertes Bild von der Verteilung der Cu- und O-Atome kann zur Zeit noch nicht aus den Beugungsaufnahmen entnehmen.

Neben den Reflexen der  $c(2 \times 6)$ -Struktur liefern die Beugungsbilder zwei weitere Arten von Beugungsflecken, welche von Vizinalflächen herrühren. Die eine Gruppe, bestehend aus schwächeren Reflexen, bewegt sich bei Spannungsänderung parallel zu den Richtungen  $[011]$  und  $[0\bar{1}\bar{1}]$  des Kupfers längs solcher Linien, auf denen sich die Kupferpositionen [oder die Reflexe  $(h_1, h_2)$ ] befinden. Ihre Nullstrahlreflexe sind an den BRAGG-Positionen für die Kupferreflexe  $(0\bar{1}0)$  und  $(0\bar{1}\bar{0}6)$  lokalisiert. In der Abb. 18 b ist einer der Nullstrahlreflexe durch den Pfeil gekennzeichnet. Die beiden Vizinalflächen liegen demnach parallel zu den  $(0\bar{3}5)$ - und  $(0\bar{5}3)$ -Ebenen des Kupfers.

Zur anderen Gruppe gehören alle übrigen Reflexe. Sie sind nur in der Nähe der BRAGG-Spannungen für das Kupfer als Satellitenreflexe der entsprechenden BRAGG-Positionen zu erkennen (in Abb. 18 b dicht am  $(00)$ -Reflex). Wenn die Elektronenspan-

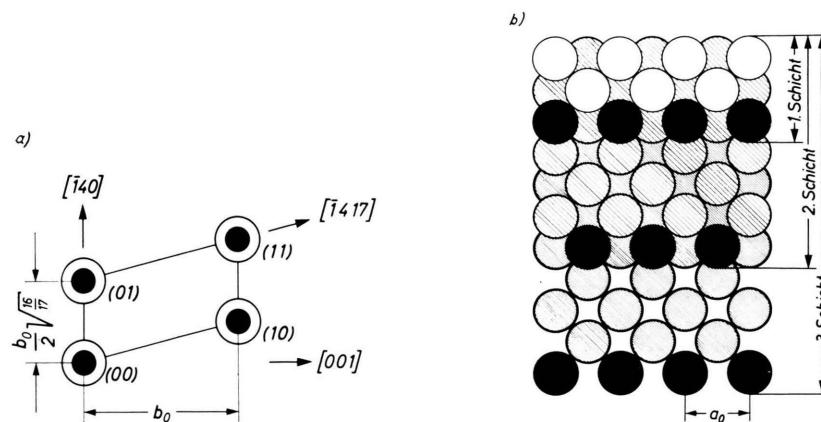


Abb. 17. Reziproke Elementarzelle der (410)-Ebene (a) und Anordnung der elementaren primitiven Flächengitterzelle vom Typ  $p(1 \times 1)$  im Kristallgitter (b).

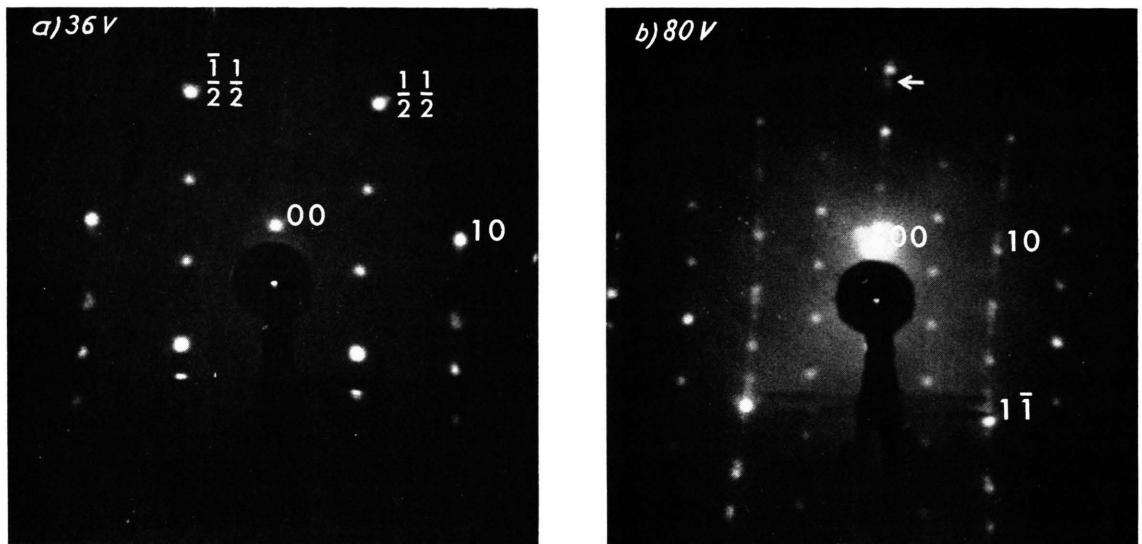


Abb. 18.  $(0\bar{1}1)$ -Pol bei verschiedenen Spannungen, Einstrahlung bis auf etwa  $6^\circ$  parallel zu  $[01\bar{1}]$ , ( $\downarrow$ ) Nullstrahlreflex der  $(0\bar{3}5)$ -Vizinalfläche.

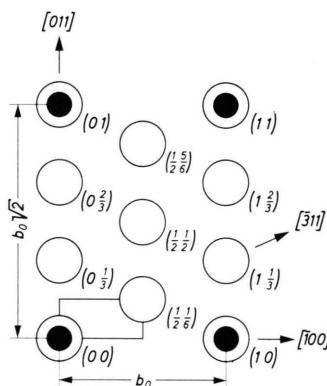


Abb. 19. Elementarzelle im reziproken Netz der Streuzentrenanordnung auf dem  $(0\bar{1}1)$ -Pol.

nung geändert wird, bewegen sie sich parallel zu den  $\pm [311]$ - und  $\pm [311]$ -Richtungen des Kristalls und fallen bei den BRAGG-Spannungen zusammen. Die Orientierung der Vizinalflächen, die diesen Reflexen zugeordnet sind, ließ sich nicht ermitteln. Aus der Bewegungsrichtung der Reflexe folgt jedoch, daß die Normalenrichtungen der Vizinalflächen in den Ebenen liegen, welche von den Vektoren  $[0\bar{1}1]$ ,  $\pm [311]$  und  $[0\bar{1}1]$ ,  $\pm [311]$  aufgespannt werden.

Die obigen Beugungsbilder wurden bei einer Elektronenstrahl-Fokussierung zwischen Leuchtschirm und Kristall aufgenommen. Aus diesem Grunde nehmen auch die Vizinalflächen an der Streuung teil. Für die Reflexe der  $c(2 \times 6)$ -Struktur bewirkt die Abweichung von der Kristallfokussierung kaum

einen Intensitätsverlust. Selbst bei Schirmfokussierung waren sie noch genügend stark. Das deutet darauf hin, daß sich am  $(0\bar{1}1)$ -Pol der Kugel größere ebene Bereiche vom Typ  $c(2 \times 6)$  ausgebildet haben.

### 3. Der $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Pol

Im Gegensatz zu den bereits behandelten Kugelpolen zeigt der  $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Pol bei senkrechter Elektroneneinstrahlung (parallel zur  $[11\bar{1}]$ -Richtung des Kupfers) und bei Kristallfokussierung keine Überstrukturreflexe. Statt dessen ist eine starke Untergrundintensität vorhanden, welche auf die Existenz ungeordneter Oberflächenbereiche schließen läßt. Bei Schirmfokussierung kann man jedoch zusätzliche Reflexe beobachten. Das Beugungsbild besteht dann, gemäß der dreizähligen Symmetrie des Oktaederpoles der Kugel, aus einer Überlagerung von drei gegeneinander um einen Winkel von  $120^\circ$  gedrehten, äquivalenten Reflexgruppen. In der Abb. 20 ist eine solche Gruppe von Reflexen bei Kristallfokussierung und geringer Auslenkung des Elektronenstrahls mit Hilfe der HELMHOLTZ-Spulen-Magnetfelder vom  $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Pol in  $[2\bar{1}1]$ -Richtung dargestellt. Sämtliche Reflexe besitzen, wenn die Spannung des Elektronenstrahls variiert wird, ein gemeinsames Bewegungszentrum. Es fällt mit der Position des Nullstrahl-Reflexes des  $(0\bar{1}1)$ -Poles zusammen. Die Streuung erfolgt demnach an einer parallel zur  $(0\bar{1}1)$ -Kupfer-

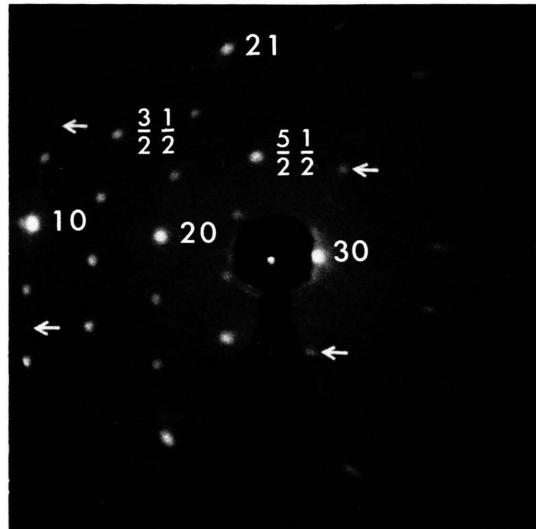


Abb. 20.  $(0\bar{1}1)$ -Facette am  $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Pol bei 63 V und Kristallfokussierung, Einstrahlung fast parallel zu  $[11\bar{1}]$ .

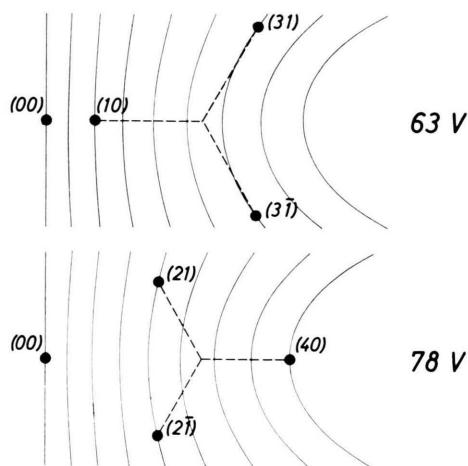


Abb. 21. Zur Erklärung der  $c(2 \times 6)$ -Struktur am  $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Pol.

Ebene gelegenen Fläche. Ihre Struktur ist wie die der ebenen Oberflächenbereiche am  $(0\bar{1}1)$ -Pol vom Typ  $c(2 \times 6)$ . Deswegen wurden auch die Indizes der Reflexe beibehalten. An Hand der Abb. 21 wird die  $c(2 \times 6)$ -Struktur der  $(0\bar{1}1)$ -Facette (als Facette bezeichnet man eine gegen eine Bezugsfläche stärker

<sup>16</sup> Bei Abb. 20 ist es auffällig, daß die Reflexreihen auf ellipsenähnlichen Kurven liegen, deren Krümmung von links nach rechts zunimmt. Das ist dadurch zu erklären, daß in diesem Falle die Einfallrichtung des Primärstrahls stark gegen die Normale der beugenden Fläche geneigt war. Wegen der beschränkten Bewegungsmöglichkeiten des Kristallmanipulators war es außerdem nicht möglich, die vom Strahl getroffene Kristallstelle in das Zentrum des sphärischen Leuchtschirms zu bringen. Der schematisch auch in

geneigte Vizinalfläche) deutlich. Von allen Beugungsflecken sind nur die Reflexe  $(h_1, h_2)$ , entsprechend der Einstrahlrichtung der Elektronen jeweils zu dritt, bei den BRAGG-Spannungen für die Kupferreflexe an den zugehörigen BRAGG-Positionen angeordnet. Bei 63 V handelt es sich um die Reflexe  $(10)$ ,  $(31)$  und  $(3\bar{1})$ , bei der nächsthöheren BRAGG-Spannung (78 V) um die Reflexe  $(21)$ ,  $(2\bar{1})$  und  $(40)$  usw. Die reziproke Elementarzelle gleicht also, wenn man von ihrer Verzerrung<sup>16</sup> auf Grund der schrägen Einstrahlung absieht, der der Abb. 19. Unberücksichtigt bleiben allerdings die in der Abb. 20 durch Pfeile markierten Reflexe.

#### 4. Das Modell der Kristalloberfläche

Überträgt man die experimentellen Ergebnisse der Abschnitte IV. 1 – 3 auf ein Kristallmodell, so zeigt seine Oberfläche das in der Abb. 22 wiedergegebene Aussehen. Durch die Linien soll hervorgehoben werden, daß sich die Untersuchungen nur auf die Würfel-, Oktaeder- und Dodekaederpole der sauerstoffbehandelten Kristallkugel einschließlich der näheren Umgebung beschränken. Insofern kommt also der Oberflächenstruktur in dem zusammenhängenden Gebiet zwischen den Linien keine reale Bedeutung zu. Die weißen Kugeln repräsentieren lediglich die

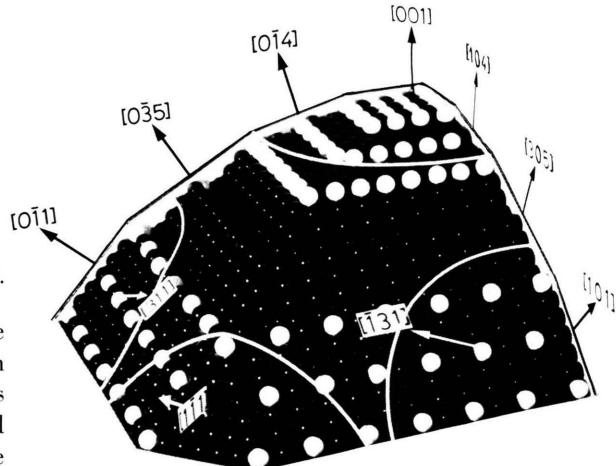


Abb. 22. Modell der Kristalloberfläche.

Abb. 21 wiedergegebene Verlauf der Linien, auf denen die Reflexreihen erscheinen, läßt sich mit Hilfe einfacher geometrischer Betrachtungen verstehen. — Rechts in Abb. 20 zeigen die Reflexe eine längliche Form. Das hängt damit zusammen, daß hier die EWALD-Kugel, welche wegen der Unschärfe der Energie eine endliche Dicke besitzt, von den stachelförmigen Intensitätsbereichen unter kleinen Winkeln durchschnitten wird.

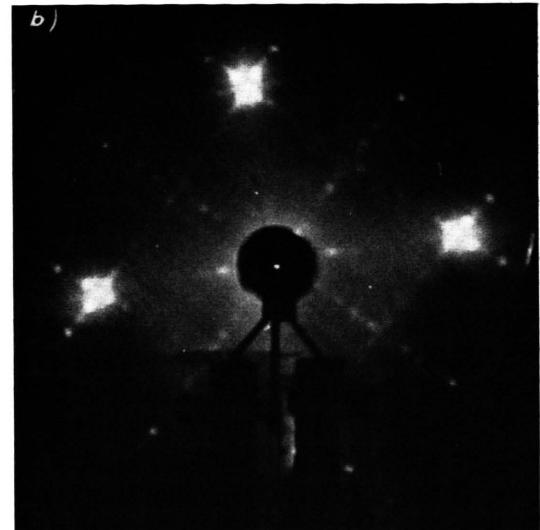
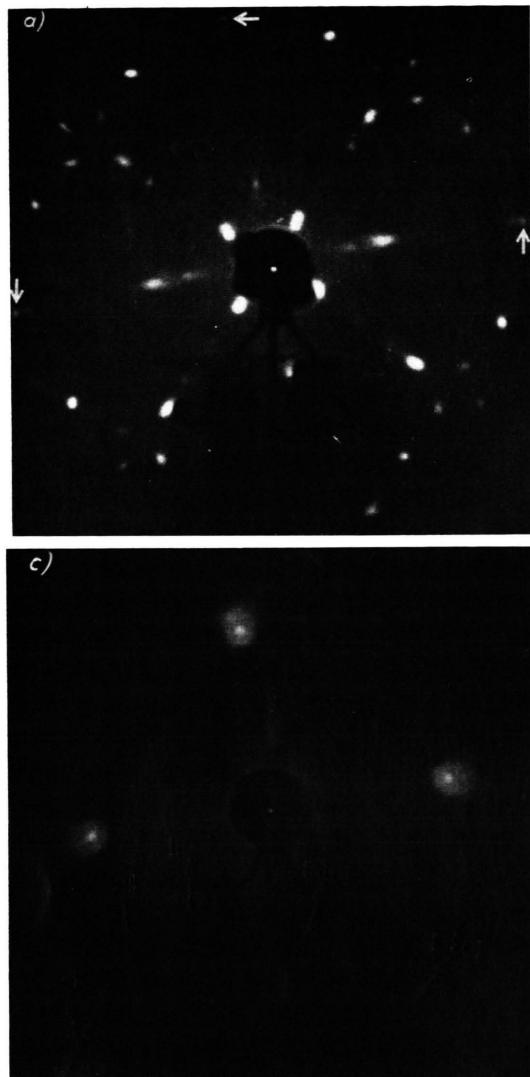


Abb. 23. (100)-Pol bei verschiedenen Spannungen und Schirmfokussierung, Einstrahlung parallel zu  $[\bar{1}00]$ . (a) schwach reduzierter Pol bei 26 V, ( $\downarrow$ ) Festreflexe; (b) stärker reduzierter Pol bei 72,5 V; (c) vollständig reduzierter Pol bei 72,5 V.

ederpolen erkennen. Parallel zur Diagonalen der Elementarzelle weicht nämlich die Streupериode vom doppelten Betrag der Gitterkonstanten des  $\text{Cu}_2\text{O}$  (4,26 Å) nur um 0,36% ab. Über die Streuzentrenanordnung der Vizinalflächen (035) und (305) liegen zur Zeit keine Resultate vor. Die Richtungsangaben [311] und [ $\bar{1}31$ ] beziehen sich auf die unbekannten Vizinalflächen in der Nähe der Dodekaederpole der Kugel (s. IV. 2.).

#### V. Die mit Wasserstoff reduzierte Kugel

Die sauerstoffbehandelte Kristallkugel wurde mehrmals bei einer Reaktionstemperatur von ungefähr  $450^\circ\text{C}$  einem Wasserstoffdruck von etwa  $1 \cdot 10^{-3}$  Torr ausgesetzt, um die Veränderungen der Oberflächenstruktur am (100)-Pol in Abhängigkeit vom Reduktionsgrad zu verfolgen. Schon nach wenigen Minuten Reaktionsdauer zeigten sich im Beugungsbild zusätzliche Reflexe. Sie sind, wie aus der Abb. 23 a (bei Schirmfokussierung) ersichtlich ist, auf Linien angeordnet, welche parallel zur  $[0\bar{1}1]$ - und  $[011]$ -Richtung der Kupferunterlage verlaufen. Die durch Pfeile gekennzeichneten Reflexe (der vierte wird vom Präparathalter verdeckt) verharren bei Spannungsänderung an ihren Positionen, besitzen also den Charakter von Nullstrahl-Reflexen. Auf Grund ähnlicher Überlegungen und Experimente, die zur Bestimmung der {410}-Vizinalflächen führ-

Symmetrien der Streuzentren. Es ist angenommen, daß es sich um Zentren handelt, die in die Oberfläche des Kupferkristalls eingebaut sind. Diese Anordnung steht zwar nicht in Widerspruch zur Geometrie der Beugungsbilder, muß aber noch durch Intensitätsmessungen entweder bewiesen oder korrigiert werden. Ebenso bleibt vorerst ungeklärt, ob die Streuzentren mit einzelnen Atomen (z. B. Sauerstoff) identisch sind oder aus Atomgruppen oder z. B. auch aus Fehlstellen im Cu-Gitter bestehen. Der Sauerstoff spielt bei der Streuung im Vergleich zum Kupfer wahrscheinlich eine untergeordnete Rolle, ist aber für die Umordnung der Oberflächenschichten verantwortlich. Eine gewisse Beziehung zum Kupferoxydul läßt die  $c(2 \times 6)$ -Struktur auf den Dodeka-

ten, müssen die Zusatzreflexe ebenen, parallel zu den  $\{311\}$ -Ebenen des Kupfers gelegenen Oberflächenbereichen zugeordnet werden, wobei die Streuzentrenanordnung dieser Bereiche mit der Struktur der  $\{311\}$ -Kupfer-Vizinalflächen übereinstimmt [ $p(1 \times 1)$ -Struktur].

Im weiteren Verlauf der Reduktion treten in der Nähe der BRAGG-Spannungen für das Kupfer wieder die diffusen Intensitätsflecken auf (Abb. 23 b). Das bedeutet, daß ein Teil der bestrahlten Oberfläche am (100)-Pol die ursprüngliche, vom Sauerstoff unbeeinflußte sphärische Form angenommen hat. Noch sind aber die  $\{410\}$ - und  $\{311\}$ -Vizinalflächen stark ausgeprägt, was durch die nur geringfügig verminderte Intensität der Beugungsreflexe bewiesen wird. Setzt man die Wasserstoffbehandlung fort, so verschwinden schließlich alle Interferenzen der Vizinalflächen, und zwar diejenigen der  $\{410\}$ -Flächen gleichzeitig mit denen, welche von den  $\{311\}$ -Flächen herrühren. Aus dieser Tatsache und der erfor-

derlichen relativ hohen Reaktionstemperatur folgt die Möglichkeit, daß sich die  $\{410\}$ -Oberflächenschichten zunächst in  $\{311\}$ -Bereiche umordnen, von denen der Sauerstoff wahrscheinlich leichter entfernt werden kann.

Übrig bleiben die nunmehr intensiven diffusen Beugungsflecken (Abb. 23 c). Der (100)-Pol ist vollständig reduziert. Sein Beugungsbild entspricht genau dem eines getemperten Würfelpoles einer frisch geschmolzenen Kupferkugel (s. Abb. 5).

Herrn Prof. Dr. K. MOLIÈRE möchte ich meinen besonderen Dank für sein stets förderndes Interesse aussprechen. Für fruchtbare Diskussionen danke ich den Herren Dr. G. LEHMPFUHL und Dr. K. KAMBE ebenso wie Herrn Prof. Dr. E. MENZEL und Herrn Dr. O. SCHOTT. Ich bedanke mich außerdem bei Herrn H.-J. KRAUSS für die Anfertigung der Zeichnungen. — Der Max-Planck-Gesellschaft und der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Gewährung von Stipendien zu Dank verpflichtet.

## Fluctuation Theory of Irreversible Processes

CH. SCHNEEWEISS \*

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt/Main

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1671—1677 [1967]; received 13 June 1967)

LANGEVIN equations of the type  $\frac{d^n x(t)}{dt^n} + \dots + c x(t) = \zeta(t)$  constitute the starting point of a phenomenological fluctuation theory of irreversible processes. These equations are not constructed from transport equations (as in the older theory), but via a generalized MASTER equation from phase space mechanics. The MARKOFF processes of first and higher order defined by the various LANGEVIN equations are studied by the prediction theory of stationary stochastic processes. Instead of the variation principle of the ONSAGER-MACHLUP theory one has the minimization of the prediction error. The mean relaxation path and the entropy of the considered processes are calculated. It is shown that the entropy consists of one part which is given by the relaxation path and another which is determined by the prediction error.

### 1. Introduction

The fluctuation theory of irreversible processes starts from stochastic differential equations of the type

$$\frac{d^n x(t)}{dt^n} + \dots + c x(t) = \zeta(t) \quad (1.1)$$

where  $\zeta(t)$  is a random force,  $x(t)$  an external (thermodynamic) parameter and  $c$  a constant. Eq. (1.1) is called a LANGEVIN equation of order  $n$ .

Originally<sup>1</sup> these equations were derived from the phenomenological equations of irreversible processes. This, however, had as a main disadvantage that the nature of the process  $\zeta(t)$  could only be guessed. Later, VAN KAMPEN<sup>2</sup> was able to remove partly this deficiency in showing the intimate relation between the theory of the phenomenological phase space<sup>3</sup> and fluctuation theory. But since VAN KAMPEN's theory of phenomenological phase space is restricted to MARKOFF processes he was only able

\* Present address: Institut für Gesellschafts- und Wirtschaftswissenschaften der Universität Bonn, Statistische Abteilung, 53 Bonn, Lennéstr. 37.

<sup>1</sup> L. ONSAGER and S. MACHLUP, Phys. Rev. **91**, 1505 [1953].

<sup>2</sup> N. G. VAN KAMPEN, Physica **23**, 707 [1957].

<sup>3</sup> M. S. GREEN, J. Chem. Phys. **20**, 1281 [1952].