

Oberflächenstrukturen nach Sauerstoffadsorption auf kugelförmigen Kupfereinkristallen

L. TREPTE

Institut B für Physik, Technische Universität Braunschweig, Abteilung für Grenzflächenphysik

(Z. Naturforsch. 23 a, 1241—1252 [1968]; eingegangen am 4. Juni 1968)

The surfaces of spherical copper crystals were investigated by HEED (60 keV electrons). Grown by solidification of a drop of melt in high vacuum the untouched crystals only show diffraction patterns from the clean copper.

After adsorption of oxygen from 10^{-4} to $5 \cdot 10^{-3}$ torrmin. air at 800°C extra spots appear in the diffraction patterns. They are characteristic of diffraction from twodimensional surface structures. Special structures due the adsorption of oxygen are reported for the (001), (011), (014), (223) and (035) surfaces not only for these poles but also for their surroundings. On the high indexed surfaces (014), (035) and (223) (1×1)-adsorption structures were observed. No adsorption structures were obtained on (111) and (112). A vacuum anneal of 400°C destroys the adsorption structures by solution of the oxygen atoms into the bulk of the copper crystals.

The adsorption structures and the boundaries of their domains do not show a relationship to the known epitaxy of threedimensional Cu_2O on Cu.

1. Problemstellung

Zweidimensionale Adsorptionsstrukturen von Sauerstoff auf Kupfer sind aus zwei Gründen interessant:

Erstens als Vorstufe der Oxydation im Zusammenhang mit dem Aufwachsen dreidimensionaler Cu_2O -Schichten auf Kupfereinkristallen. Die Epitaxiegesetze für den Aufwuchs solcher Kupferoxydul-Kristallite sind seit langem bekannt¹.

Zweitens beeinflussen Adsorptionsschichten die Anisotropie der freien Oberflächenenergie von Metalleinkristallen; für das System Kupfer – Sauerstoff sollten sie in Beziehung gesetzt werden zu den beobachteten Oberflächenformen, die an Kupfer unter verschiedenen Bedingungen auftreten^{1–4}.

Um die Zusammenhänge allgemein darstellen zu können, war es notwendig, die Adsorptionsstrukturen auf möglichst allen kristallographischen Flächen des Kupfers zu ermitteln. Die Adsorption sollte zunächst bei etwa 800°C erfolgen.

Für die Untersuchung von Adsorptionsschichten auf Metalleinkristall-Oberflächen werden heute im

wesentlichen Elektronen mit Energien von einigen Volt bis zu einigen hundert Volt verwendet. Entscheidend dafür ist die geringe Eindringtiefe der langsamen Elektronen.

Beobachtungen dünnster epitaktischer Aufdampfschichten mit mittelschnellen Elektronen durch GRADMANN⁵ und später KRAUSE⁶ zeigten zuerst, daß die Empfindlichkeit der Elektronen mittlerer Energie für die Beugung an zweidimensionalen Anordnungen mit der Empfindlichkeit langsamer Elektronen vergleichbar ist.

SEWELL und COHEN⁷ fanden mit mittelschnellen Elektronen die gleichen Adsorptionsstrukturen von Sauerstoff auf Nickel, die früher mit der Beugung langsamer Elektronen gefunden worden waren⁸.

In der vorliegenden Arbeit sollte die Beugung von 60-keV-Elektronen für die Untersuchung der Sauerstoffadsorption an der Oberfläche kugelförmiger Kristalle verwendet werden. Für Sauerstoffadsorption auf Kupfer liegen bereits Ergebnisse vor, meist aus Untersuchungen mit langsamen Elektronen^{9–14}.

¹ E. MENZEL, Ann. Phys. **5**, 163 [1949].

² E. MENZEL, Z. Phys. **132**, 508 [1952].

³ E. MENZEL, J. Appl. Phys. **35**, 721 [1964].

⁴ E. MENZEL, B. SCHICHLER u. W. STÖSSEL, Mém. Sci. Rev. Métallurg. **62**, 105 [1965].

⁵ U. GRADMANN, Ann. Phys. **13**, 213 [1964]; Phys. Kondens. Materie **3**, 91 [1964].

⁶ G. KRAUSE, CHR. MENZEL-KOPP u. E. MENZEL, Phys. Stat. Sol. **6**, 121 [1964]; G. KRAUSE, J. Appl. Phys. **37**, 3691 [1966].

⁷ P. B. SEWELL u. M. COHEN, Appl. Phys. Letters **7**, 32 [1965].

⁸ L. H. GERMER u. A. U. MACRAE, J. Appl. Phys. **33**, 2923 [1962].

⁹ E. J. SCHEIBNER, H. GERMER u. C. D. HARTMANN, Rev. Sci. Instrum. **31**, 112 [1960].

¹⁰ J.-M. CHARLOT u. R. DEGEILH, C. R. Acad. Sci. Paris (Group 5, t) **259**, 2977 [1964].

¹¹ R. N. LEE u. H. E. FARNSWORTH, Surface Sci. **3**, 461 [1965].

¹² G. ERTL, Surface Sci. **6**, 208 [1967].

¹³ W. BERNDT, Z. Naturforsch. **22a**, (Heft 11) 1655 [1967].

¹⁴ D. F. MITCHELL, G. W. SIMMONS u. K. R. LAWLESS, Appl. Phys. Letters **7** (No. 6), 173 [1965].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

In den meisten der bisher bekannt gewordenen Arbeiten über die geordnete Adsorption von Fremdatomen auf Einkristall-Oberflächen wurden ebene Proben benutzt; die Flächen mußten unter extremen Bedingungen durch Spalten, Sägen usw. hergestellt und anschließend gereinigt werden. Ein Vergleich der Adsorption an Flächen verschiedener Indizierung erforderte daher eine größere Anzahl von Präparaten.

Bei kugelförmigen Kristallen liefert schon ein Präparat eine vollständige Übersicht über die Adsorptionsstrukturen auf allen kristallographischen Flächen.

Der geringe Primärstrahlquerschnitt mittelschneller Elektronen definiert den getroffenen Kristallbereich kugelförmiger Kristalle kristallographisch besser als die größeren Strahl-Querschnitte bei der Beugung langsamer Elektronen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit stützen sich auf Untersuchungen an etwa 130 Kupferkristallen; erste Ergebnisse wurden bereits mitgeteilt¹⁵.

Analoge Untersuchungen auf einigen Polen des $\langle 100 \rangle$ -Zonenkreises und auf dem Pol $\{111\}$ kugelförmiger Kristalle führte BERNDT¹³ mit langsamen Elektronen durch.

2. Präparation

Die kugelförmigen Kristalle entstanden durch asymmetrisches Abkühlen von Schmelztropfen¹⁶ bei $5 \cdot 10^{-6}$ Torr. Die „unberührten Oberflächen“ sind frei von jeder physikalischen und chemischen Behandlung. Elektrolytkupfer von der Reinheit 99,998% (Norddeutsche Affinerie, Hamburg) und von der Reinheit 99,999% (American Refining and Smelting Company) war das Ausgangsmaterial. Als Trägermaterial diente Graphit (Spektralkohle III, Ringsdorff) oder Wolframband. Die Kristalle hatten Durchmesser von etwa 5 mm.

Die Atome in der unberührten Kupfer-Einkristalloberfläche ordnen sich dem regulären Kristallgitter entsprechend an. Das geht aus Untersuchungen mit langsamen^{17, 18} und schnellen Elektronen hervor. Auch anders präparierte Kupferflächen verhielten sich in diesem Sinne^{12–14}. Kupfer verhält sich damit wie Nickel.

Unmittelbar nach der Herstellung wurden die Kristalle bei $700–900^\circ\text{C}$ 2 bis 15 Minuten lang einem Druck von 0,5 bis $3 \cdot 10^{-4}$ Torr Luft ausgesetzt, also einer Expositionsdosierung von etwa 10^{-4} bis $4,5 \cdot 10^{-3}$ Torrmin. Der Sauerstoffpartialdruck wird dabei 10^{-5} bis $6 \cdot 10^{-5}$ Torr betragen haben. Beim Beladungsdruck kühlten die Kristalle auf Zimmertemperatur ab. Unmittelbar danach wurden die Oberflächen durch die streifende Beugung von 60-keV-Elektronen untersucht. Die Herstellung der Kristalle, die Präparation der Oberfläche und die Beobachtung mit mittelschnellen Elektronen geschah in derselben Apparatur¹⁹.

3. Untersuchungsmethode

Wegen der Kugelform der Kristalle war es möglich, an einem einzigen Präparat ganze Serien von Polen zu untersuchen und die charakteristischen Erscheinungen an Flächen verschiedener Indizierung unmittelbar zu vergleichen.

Der Elektronenstrahl hatte nach dem Austritt aus einer Blende einen Durchmesser von rund 0,25 mm. Er wurde mit Hilfe einer magnetischen Linse auf den Schirm fokussiert. Aus der Geometrie der Anordnung läßt sich für den Strahldurchmesser am Kristallort ein Wert von etwa 0,13 mm angeben. Das entspricht einem bestrahlten Kristallbereich von $4–6^\circ$ in Richtung senkrecht zu den Normalen der getroffenen Flächenelemente.

In Richtung des Primärstrahls ist der bestrahlte Kristallbereich wegen des streifenden Einfalls weit größer; aber die Größe des zum Bild beitragenden Winkelbereiches ε wird hier wegen der Abschattung durch den kugelförmigen Kristall kleiner als der insgesamt bestrahlte Bereich. ε ist andererseits gleich dem Winkel zwischen einem Punkt im Beugungsdiagramm und dem Primärfleck. Beugungsscheinungen in Primärfleck-Nähe röhren also von kleinen, gut definierten Kristallbereichen her.

Durch das Einschieben einer weiteren Blende kleineren Querschnitts könnte der Strahldurchmesser noch weiter verringt werden.

Bei der Beugung mit langsamen Elektronen ist die Eindringtiefe gering, die ersten 2–3 Atomlagen reflektieren bis zu 95% der einfallenden Intensität²⁰. Die Eindringtiefe mittelschneller Elektronen liegt um ein Vielfaches höher, dennoch durchsetzen die Elektronenstrahlen wegen des streifenden Einfalls bei Reflexionsbeugung nur Schichten von wenigen Atomlagen.

Für die Beugung langsamer Elektronen muß Ultraevakuum herrschen, während Beugungsapparaturen

¹⁵ L. TREPTE, CHR. MENZEL-KOPP u. E. MENZEL, Surface Sci. **8**, 223 [1967].

¹⁶ E. MENZEL, Optik **10**, 407 [1953]; Rep. Progr. Phys. **26**, 47 [1963].

¹⁷ O. SCHOTT, Z. angew. Phys. **22** (Heft 2), 63 [1967].

¹⁸ E. MENZEL u. O. SCHOTT, Surface Sci. **8**, 217 [1967].

¹⁹ M. OTTER, W. STÖSSEL u. W. MORITZ, Z. Instrumentenkde. **71**, 201 [1963].

²⁰ H. E. FARNSWORTH u. C. A. HAQUE, Internat. Conf. El. Diff. Melbourn I, L-1 1965.

mittelschneller Elektronen mit $5 \cdot 10^{-6}$ Torr auskommen. Dieses Vakuum verursachte auf den unberührten Oberflächen innerhalb der Versuchszeiten keine unbeabsichtigten Adsorptionsstrukturen. Die mit UHV-Technik erzielten Ergebnisse anderer Autoren stimmen weitgehend mit den vorliegenden Resultaten überein. Es ist gleichgültig, ob Luft oder reiner Sauerstoff adsorbiert wird.

4. Beugungserscheinung nach Sauerstoff-adsorption

Die Reflexionsbeugung mit mittelschnellen Elektronen an Kupfereinkristallkugeln führt zu kontrastreichen Beugungsbildern mit den erwarteten Laue-Punkten und Kikuchi-Bändern des Kupfers.

Nach Sauerstoffadsorption treten in den Aufnahmen zusätzlich Reflexe auf, die als Beugungsstrukturen flächenhafter Streuzentrenanordnungen gedeutet werden können. Die Zusatzreflexe liegen in äquidistanten Abständen auf Kreisen, sie haben die Form von Strichen endlicher Länge (z. B. Abb. 1 und Abb. 2). Ihre Intensität in den höheren Ordnungen ist gering.

Die langen linienhaften Zusatzreflexe treten in den Beugungsbildern besonders deutlich im 0. LAUE-Kreis auf, wenn also der Elektronenstrahl unter kleinem, endlichem Winkel auf die beugende Ebene fällt (z. B. Abb. 1 und Abb. 2). Die Zusatzreflexe auf den Laue-Kreisen höherer Ordnung sind wesentlich kürzer, denn die einzelnen Bogenelemente der Ewald-Kugel bilden einen größeren Winkel mit den Intensitätsbereichen.

Durch ein Schwenken der Ewald-Kugel — das bedeutet eine Verkippung des Einkristalls gegenüber dem einfallenden Strahl — kann die Ausdehnung der Stäbchen im reziproken Gitter kontinuierlich abgetastet werden. Im Experiment ließen sich die Intensitätsbereiche innerhalb von Winkelbereichen bis etwa 30° verfolgen, das entspricht einer Stablänge von rund $R/2$ (R : Radius der Ewald-Kugel).

Die tatsächliche Länge der Stäbe konnte weder gemessen noch abgeschätzt werden; für eine ideale zweidimensionale Beugungsanordnung ergäben sich unendlich lange Intensitätsbereiche. Die beobachtete große Ausdehnung der Intensitätsbereiche im reziproken Gitter in Richtung der Flächennormalen rechtfertigt die Annahme, daß es sich bei den beugenden Strukturen um zweidimensionale Anordnungen handelt.

Anders verhalten sich die Reflexe, die vom räumlichen Kupfergitter herstammen und die gemeinsam mit den beschriebenen Zusatzreflexen auftreten. Solche Reflexe erscheinen im Beugungsbild nur bei bestimmten Beugungswinkeln und deren unmittelbarer Umgebung, und mit einer Schwenkung des Kristalls läßt sich feststellen, daß die Intensitätsbereiche im reziproken Gitter nicht stab-, sondern in grober Näherung kugelförmig sind.

Analysieren läßt sich die Beugungserscheinung auf zweierlei Weise, einmal über das reziproke Gitter, zum anderen mit den zwei Laue-Gleichungen für ein zweidimensionales, ebenes Beugungsgitter. Physikalisch sind die beiden Methoden gleichwertig, aber etwas genauer und einfacher ist die Auswertung der Beugungsaufnahmen mit Hilfe von Laue-Gleichungen.

5. Oberflächenstrukturen

5.1 Darstellung: charakteristisches Dreieck

Die kugelförmigen Einkristalle ermöglichen Untersuchungen von Ebenen beliebiger Indizierung.

Es stellt sich die Aufgabe, untersuchte Fläche und Ergebnis geeignet darzustellen.

Es ist üblich, kristallographische Ebenen zunächst auf die Lage- oder Polkugel zu projizieren, entweder als Großkreis (Schnitt der betreffenden Ebene mit der Kugel) oder als Flächenpol (Durchstoßpunkt der Flächennormalen auf der Lagekugel). Die Projektion in die Zeichenebene geschieht über die stereographische Projektion.

Es wurde die (001)-Standardprojektion gewählt. Aus Symmetriegründen kann man sich auf das sogenannte charakteristische Dreieck (siehe z. B. Abb. 4) beschränken, es enthält alle im kubischen System vorkommenden Kristallpole.

Die in den Beugungsbildern auftretenden kontrastreichen und mit der Kristallorientierung in fester Beziehung stehenden Kikuchi-Bänder gestatten die für die Auswertung notwendigen Bestimmungen des getroffenen Poles¹⁵ mit Hilfe eines vollständigen Reflexsystems der Elektronenbeugung an kugelförmigen Kupferkristallen²¹.

5.2 Adsorptionsstrukturen auf Dodekaederflächen

Abb. 1 zeigt ein charakteristisches Beugungsdigramm mit einer schematischen Zeichnung.

Die diffusen Reflexe und die scharfen Kikuchi-Bänder und -Linien stammen von der Beugung am Raumgitter des Kupfers. Zur besseren Übersicht enthält das Schema nur die Reflexe der Adsorptionsstruktur und die Bänder (002) und (022).

Die Zusatzreflexe liegen auf Kreisen, es sind die Schnittfiguren der Laue-Kegel verschiedener Ordnung mit der Filmoberfläche. Die Kreisradien r_n stehen mit den Beugungswinkeln α_n über die Gleichung

$$\tan \alpha_n = r_n / L \quad (1)$$

miteinander in Verbindung (L : Kameralänge).

²¹ CHR. MENZEL-KOPP, J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B II 76 [1962].

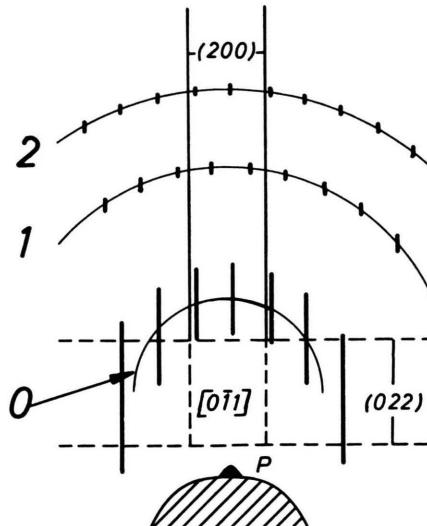


Abb. 1. Adsorptionsstruktur des Sauerstoffs auf Kupfer:
Cu(011)c(6×2)-O,
Elektroneneinschuß nahe [011];
a) Beugungsbild, b) Schema des Beugungsbildes der Struktur.

Dem Kreismittelpunkt im Beugungsbild entspricht der Durchstoßpunkt einer bestimmten Richtung, die mit Streuzentren im Abstand N besetzt ist. Es gilt die Laue-Gleichung

$$N(\cos \alpha_0 - \cos \alpha_n) = n \lambda. \quad (2)$$

Der zweidimensionale Charakter der beugenden Struktur kommt in Gl. (2) und im Bild dadurch zum Ausdruck, daß bei einer Verkipfung des Kristalls unter allen Winkeln α_n Zusatzreflexe beobachtbar sind und nicht nur für diskrete Werte. Die dritte Laue-Gleichung ist nicht beteiligt.

Mittelpunkt der konzentrischen Kreise in Abb. 1 ist der Durchstoßpunkt der Richtung [011] mit der Filmebene. Die nach Gl. (1) in Winkel α_n umgerechneten Radien r_n ergeben über Gl. (2) für den Dodekaederpol in Richtung [011] Streuzentrenabstände $N_{\parallel}[011]$ vom Betrag $15,3 \text{ \AA} \pm 5\%$. Die Streuzentren im Abstand N_{\parallel} liegen auf einer Gittergeraden, etwa parallel zum Elektronenstrahl. Die Auswertung von Gl. (2) setzt die Kenntnis der Wellenlänge λ voraus.

λ läßt sich mit ausreichender Genauigkeit auf folgende Weise aus Beugungsdiagrammen bestimmen:

Gehört eine Gruppe kristallographischer Ebenen einer Zone an, dann schneiden sich die Mitten der dazugehörigen Kikuchi-Bänder im Beugungsbild in einem Punkt, dem Durchstoßpunkt der gemeinsamen Zonenachse $[u_1 v_1 w_1]$.

Für die λ -Bestimmung ist der Kristall so zu orientieren, daß das Beugungsbild zwei solcher Durchstoßpunkte enthält. Die Indizes der Zonenachsen $[u_1 v_1 w_1]$ und $[u_2 v_2 w_2]$ werden dem vollständigen Reflexsystem der Elektronenbeugung an kugelförmigen Kristallen²¹ entnommen; der Winkel δ zwischen diesen Richtungen wird errechnet.

Die Durchstoßpunkte von $[u_1 v_1 w_1]$ und $[u_2 v_2 w_2]$ haben im Beugungsdiagramm den Abstand s , es gilt:

$$\tan \delta = s/L. \quad (3)$$

Der Wert für die Kamerakonstante $C = \lambda L = \frac{d_{hkl} \cdot B}{n}$ kann mit großer Genauigkeit aus der Breite B der Kikuchi-Bänder (hkl) oder dem Abstand eines Paares von Kikuchi-Linien errechnet werden; es gilt

$$\lambda = (C/s) \tan \delta.$$

Die Schnittpunkte der Mittellinien der Kikuchi-Bänder geben nicht genau den Durchstoßpunkt der Zonenachse mit der Filmbene an; die Abweichung ist vernachlässigbar gering ($\approx 0,5\%$), wenn die Beugungswinkel kleiner als etwa 12° bleiben.

Exakt gilt Gl. (3) nur, wenn eine der Zonenachsen und Normale der Filmbene parallel liegen. Die Fehler überschreiten aber keine $0,2\%$, selbst bei 8° Abweichung von der Parallelität.

Um Symmetrie und Aufbau der zweidimensionalen Beugungsanordnung vollständig angeben zu können, muß ein weiterer Reflexabstand ausgewertet werden.

Im weiteren Teil der Arbeit bezeichnen N_{\parallel} und N_{\perp} die auf verschiedene Weise ermittelten Werte der gleichen Perioden. Die N_{\parallel} lassen sich, wie geschildert, aus den Radien der Laue-Kreise errechnen, sie liegen bis auf eine Winkelabweichung von α_0 annähernd parallel zum einfallenden Primärstrahl. Die N_{\perp} dagegen seien Periodenlängen, die nahezu senkrecht auf der Primärstrahlrichtung stehen.

Wie Abb. 1 zeigt, liegen die Reflexe auf äquidistanten Geraden parallel zum (200)-Band. Es handelt sich hier um Schnittkurven der Filmbene mit Laue-Kegeln, deren Achse in der (011)-Ebene liegt. Die Achse steht senkrecht auf der Richtung [011],

sie hat also die Orientierung [100] und liegt nahezu senkrecht zur Primärstrahlrichtung.

Die Laue-Kegel schneiden die Filmebene in Hyperbeln. Sie erscheinen in der Nähe des Primärflecks als äquidistante Geraden.

Die mit Streuzentren im Abstand N_{\perp} besetzte Richtung [100] durchstößt die Zeichenebene erst im Unendlichen. Wegen $\alpha_0 \approx 90^\circ$ vereinfacht sich die Laue-Gleichung (2) in ausreichender Näherung zu

$$N_{\perp}[100] \cos \alpha_n = n \lambda. \quad (4)$$

z sei der Abstand der mit Reflexen besetzten Geraden, L die Kameralänge.

Mit $n z \ll L$ wird $\cos \alpha_n$ angenähert zu

$$\cos \alpha_n = n z / L$$

und $N_{\perp}[100] = \lambda L / z = C / z. \quad (5)$

Die Auswertung des Beugungsbildes führt zu

$$N_{\perp}[100] = 7,2 \text{ Å} \pm 2\%.$$

Bei einer Einfallrichtung [100] des Elektronenstrahls sieht das Beugungsbild formal verändert aus, die Dichte der Zusatzreflexe vergrößert sich entsprechend dem reziproken Zusammenhang zwischen Streuzentren- und Reflexabstand.

Abb. 2 ist die schematische Wiedergabe eines Beugungsdiagramms einer Dodekaederfläche mit einem Elektroneneinschuß nahe einer Würfelkantenrichtung.

Für die Abstände der Streuzentren in der Elementarzelle ergeben sich wiederum Werte von etwa 7,2 Å

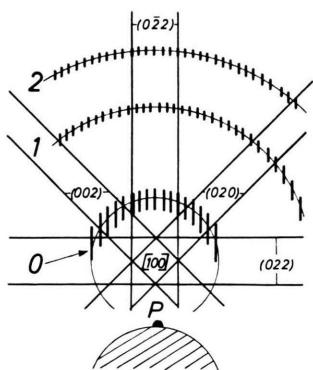


Abb. 2. Adsorptionsstruktur des Sauerstoffs auf Kupfer, Beugungsdiagramm von Struktur Cu(011)c(6×2)-O schematisch, Elektroneneinschuß nahe [100].

²² E. Wood, J. Appl. Phys. **35**, 1306 [1964].

* Das von Wood ²² vorgeschlagene und in der Literatur allgemein verwendete System zur Bezeichnung von Adsorptionsstrukturen ist nicht ganz eindeutig. — Die Zahlenwerte in der zweiten Klammer, hier 6×2 , geben an, um welchen Faktor die Kantenlängen von der Elementarzelle der Adsorptionsstruktur größer sind als die Atomabstände der Kupferunterlage in der gleichen Gitterrichtung. Die Zahlenwerte sind abhängig von frei wählbaren und nicht durch ein Bezeichnungssystem festgelegten Gitterrichtungen, in denen die Kanten der Elementarzelle liegen. — In

für [100]- und 15,3 Å für [011]-Richtungen: Die Elementarzelle im realen Kristallgitter hat also die Maße $(7,2 \text{ Å} \pm 2\%) \times (15,3 \text{ Å} \pm 2\%)$.

In der idealen Dodekaederfläche des Kupferkristalls beträgt der Abstand der Kupferatome in Richtung [100] $a \approx 3,61 \text{ Å}$ (a = Gitterkonstante des Kupfers), in Richtung [011] $a \cdot \sqrt{2}/2 \approx 2,55 \text{ Å}$. Innerhalb der Meßgenauigkeit nimmt die Elementarzelle der ebenen Streuzentrenanordnung in bezug auf Fläche und Kantenlänge ein ganzzahliges Vielfaches der darunter befindlichen Elementarzelle des Kupfers an. Für eine Kettenrichtung [011] ist es der Faktor 6 wegen $6 \cdot 2,55 \text{ Å} = 15,3 \text{ Å}$, für eine Kettenrichtung [100] der Faktor 2 mit $2 \cdot 3,61 \text{ Å} = 7,22 \text{ Å}$. Nicht an jedem Schnittpunkt von Laue-Kreis und äquidistanter Gerade liegen Reflexe (Abb. 1 und Abb. 2). Nur jeder zweite Zusatzreflex tritt wirklich auf. Das bedeutet, auf Laue-Kreisen gerader Ordnung erscheinen nur Reflexe, wenn beide Millerschen Indizes h und k gerade sind. Entsprechendes gilt für Laue-Kreise ungerader Ordnung, h und k sind dann beide ungerade. Die Streuzentren der Elementarzelle im realen Gitter müssen die Lagen 00, $\frac{1}{2} \frac{1}{2}$ haben: die Elementarzelle ist zentriert.

Unter Berücksichtigung der Lücken auf den Laue-Kreisen und bei Beachtung der bisher üblichen Nomenklatur ²² bildet sich auf dem Dodekaederpol des Kupfers nach Sauerstoffadsorption eine Cu(011)c(6×2)-O-Adsorptionsstruktur aus (Abb. 3)*. Die Abbildung zeigt Orientierung und Metrik des Streuzentren-Netzes relativ zum Netz der Kupferatome; offen bleibt, ob die Streuzentren auf oder zwischen den Kupferatomen liegen.

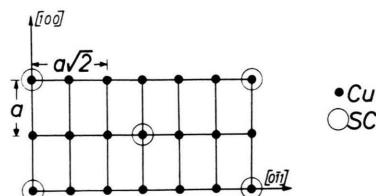


Abb. 3. Elementarzelle der Struktur Cu(011)c(6×2)-O.

der vorliegenden Arbeit wird von rechteckigen Elementarzellen der Adsorptionsstrukturen ausgegangen, wobei immer eine Kante der Elementarzelle parallel zur Gitterrichtung mit den niedrigsten Indizes verläuft. Die Indizierung geschieht über das Raumgitter der Unterlage. — Bei der Bezeichnung wird innerhalb der Klammer der Faktor zuerst aufgeführt, der sich für die von beiden am dichtesten besetzten Gitterrichtung ergibt. Die Buchstaben c und p geben an, ob es sich um zentrierte oder primitive Elementarzellen handelt. Eine Ausnahme macht die Bezeichnung der Struktur Cu(345)c(2×2) im Abschnitt 6.

Die Unsicherheit von 2% für N_{\perp} -Richtungen ist gering. Genauer ergibt sich rein anschaulich der unmittelbare Zusammenhang zwischen Streuzentrenabstand und Kupferatomabstand über einen ganzen Faktor aus dem Beugungsdiagramm, wenn bei genauer Justierung (Primärstrahlrichtung senkrecht auf N -Periode) ein Teil der äquidistanten Geraden vom Abstand z mit den parallel verlaufenden Kikuchi-Linien zur Deckung kommt. Dann werden Längen im reziproken Gitter der Streuzentrenanordnung erkennbar als Bruchteile von Längen im reziproken Gitter des Kupfers.

In gleicher Weise konnten die Streuzentrenabstände der weiter unten beschriebenen Strukturen als ganzzahlige Vielfache der Atomabstände in der Kupferunterlage angegeben werden. LAWLESS und Mitarbeiter¹⁴ beobachteten dagegen auf (111) auch Streuzentrenabstände, für die eine Ganzzahligkeit nicht zutrifft.

Für die Auswertung der Beugungsaufnahmen ist es allgemein zweckmäßig, den Primärstrahl unter kleinem endlichen Winkel (1 bis 2°) auf die zu untersuchende Ebene einzufallen zu lassen. Die intensive nullte Ordnung der Laue-Kreise hat dann einen endlichen Durchmesser und die Abstände z der gut sichtbaren Zusatzreflexe lassen sich schon in der nullten Ordnung leicht ausmessen. Außerdem ist in der Nähe des Primärfleckes der zum Beugungsbild beitragende Bereich am schärfsten definiert (Abschnitt 3).

Die Aufnahmetechnik und die Variationsmöglichkeiten mit dem Drehträger für das Präparat gestatteten in den meisten Fällen das Vertauschen von $N_{||}$ - und N_{\perp} -Richtung während einer Aufnahmeserie, so daß der ungenaue Wert für $N_{||}$ -Ketten durch einen Vergleich mit dem N_{\perp} -Wert einer weiteren Beugungsaufnahme verbessert werden konnte.

Die $c(6 \times 2)$ -Struktur tritt nicht nur auf dem Dodekaederpol selbst auf, sondern auch in einiger Entfernung von ihm. Bei einer Untersuchung aller auf dem [0T1]-Großkreis zwischen (011) und (T11) gelegenen Pole (Abb. 4) z. B., konnte die Struktur bis über den Pol (233) hinaus identifiziert werden.

Die Untersuchungen ergeben eindeutig, daß sich die $c(6 \times 2)$ -Struktur auch in größerer Entfernung vom Dodekaederpol ausbildet, und zwar nicht auf der makroskopischen Oberfläche, sondern auf (0T1)-Ebenen.

Erfolgt nämlich die erste Beobachtung auf einem (011)-Pol mit einer Einschußrichtung [100], dann liegen die N_{\perp} -Perioden in Richtung [0T1] (Abb. 2), die

äquidistanten Geraden teilen das sichtbare (022)-Kikuchi-Band in 12 Teile. Durch eine Drehung des Kristalls um die Achse [0T1] in einer bestimmten Richtung werden nacheinander alle Spuren der zur Zone [0T1] gehörenden Ebenen Tangente an den Kristall schatten im Beugungsdiagramm. Die Ebenen der Zone [0T1] lassen sich damit in einer festen Reihenfolge mit der Beugung von Elektronen untersuchen.

Die Mitte des (022)-Kikuchi-Bandes liegt im Beugungsbild immer auf dem Primärfleck. Konstant blieb in diesen Aufnahmeserien der Abstand z der äquidistanten Reflexe, d. h. der Abstand $6 \cdot a \cdot \sqrt{2}/2$ in der realen, ebenen Beugungsanordnung. Die Kreisradien vergrößerten sich kontinuierlich, entsprechend dem Winkelabstand α_0 zwischen Primärstrahl und Dodekaederebene, denn das Zentrum der Laue-Kreise bleibt auf der Horizontalspur, der Schnittgeraden von der Dodekaederfläche mit der Filmebene. Für große Winkel α_0 haben die Kreise das Aussehen von Geraden. Mit analogen Aufnahmeserien kann Ordnung und Lage der beugenden Struktur angegeben werden und es läßt sich vor allem damit entscheiden, welcher Ebene die betreffende Struktur zuzuordnen ist.

Die oben beschriebene Erscheinung ließ sich bis in eine Entfernung von etwa 7° vom Oktaederpol verfolgen. Es ist anzunehmen, daß sich die Adsorptionsstrukturen an einer facettierten Oberfläche des massiven Kristalls auf entsprechenden Ebenen ausbilden. Besonders die Beugung mit langsamem Elektronen (siehe z. B. 13, 14) schließt zweidimensionale Adsorptionsstrukturen auf Ebenen innerhalb des Kupferkristalls aus, denn die Eindringtiefe langsamer Elektronen ist gering.

Die makroskopische Fläche des Kristalls wird sich daher im Gebiet zwischen (011) und (T11) zusammensetzen aus verschiedenen indizierten Flächen, aus (011)-Facetten mit der typischen Adsorptionsstruktur und aus Facetten, die keine derartige Struktur tragen. Der Oktaederpol selbst und damit alle Oktaederflächen zeigen keine Adsorptionsstruktur. Abgesehen von der Umgebung des [100]-Großkreises muß ein analoger Aufbau der makroskopischen Oberfläche aus (011)-Facetten und strukturlosen Ebenen im ganzen Gebiet 1 (Abb. 4) angenommen werden. Ob es sich bei den die makroskopische Oberfläche kompletternden Ebenen um (T11)- oder um an das Gebiet 1 angrenzende (T12)-Ebenen handelt oder um weitere strukturlose Ebenen, ließ sich in den Beugungsexperimenten nicht feststellen.

Abb. 4 zeigt u. a. den Existenzbereich der Dodekaederstruktur (Bereich 1).

Die $c(6 \times 2)$ -Struktur entsteht bei einer Expositionsdosierung von 10^{-3} Torrmin. Luft bei einer Kristalltemperatur zwischen 800 und 900 °C. Nach

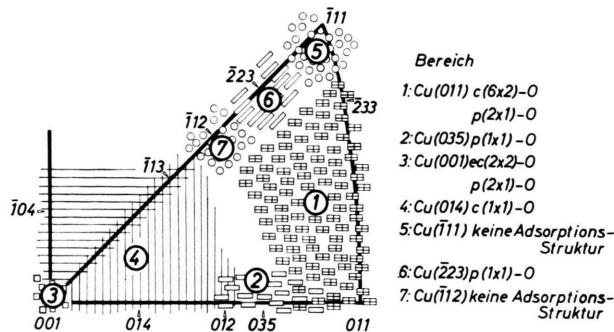


Abb. 4. Sauerstoffadsorption auf Kupfer. Darstellung der Streuzentrenanordnungen im charakteristischen Dreieck.

einer Expositionsdosierung von etwa 10^{-4} Torrmin. und weniger als 700°C zeigte sich auf dem Dodekaederpol selbst die $c(6 \times 2)$ -Struktur, im übrigen Gebiet aber häufig eine $\text{Cu}(011)\text{p}(2 \times 1)$ -O-Anordnung mit einer primitiven Elementarzelle.

Obwohl die Streuzentrendichte der Anordnung $p(2 \times 1)$ dreimal größer ist als die der Anordnung $c(6 \times 2)$, bildet sich gerade die $p(2 \times 1)$ -Struktur nur bei Anwesenheit geringer Sauerstoffmengen aus. Dieses in bezug auf die Expositionsdosierung gegenläufige Verhalten muß damit zusammenhängen, daß beiden Strukturen verschiedene Streuzentrentypen zugrunde liegen. Während sich bei einer relativ hohen Expositionsdosierung von Sauerstoff einer der bei-

den Typen zur $c(6 \times 2)$ -Struktur anordnet, ist die periodische Anordnung des zweiten Typs an niedrige Dosen gebunden.

Nur in wenigen Fällen traten die $p(2 \times 1)$ - und $c(6 \times 2)$ -Struktur auf dem Dodekaederpol gemeinsam auf. Nach einer kurzen Vakuumtemperung bei 300°C verschwand die $c(6 \times 2)$ -Anordnung und $p(2 \times 1)$ blieb übrig. Es ist anzunehmen, daß $p(2 \times 1)$ - und $c(6 \times 2)$ -Anordnung räumlich voneinander getrennt sind und ihre Beugungsdiagramme sich nur wegen des endlichen Strahlquerschnitts überlagern.

Die gleichen Anordnungen, $p(2 \times 1)$ und $c(6 \times 2)$, beobachteten nur auf dem Dodekaederpol auch ERTL¹² und BERNDT¹³ mit langsamem, LAWLESS und Mitarbeiter¹⁴ mit langsamem und schnellen Elektronen.

5.3 Adsorptionsstrukturen auf Cu(035)

In Serien von Beugungsaufnahmen, die den Bereich zwischen Pol (011) und Pol (012) auf dem [100]-Großkreis umfassen, tritt in einer Entfernung von etwa 7° vom Dodekaederpol neben der allgemeinen $c(6 \times 2)$ -Struktur eine weitere Beugungsstruktur auf. Sowohl Aufnahmen mit Elektroneneinschußrichtung [100], als auch senkrecht dazu (Abb. 5), ergeben nach der Auswertung eine primi-



Abb. 5. Adsorptionsstruktur des Sauerstoffs auf Kupfer: Cu(035)p(1x1)-O, Elektroneneinschuß nahe [053]; a) Beugungsbild, b) Schema des Beugungsbildes der Struktur.

tive Elementarzelle der Streuzentrenanordnung; sie liegt auf (035)-Flächen. Die primitive Zelle hat innerhalb der Fehlerngrenzen von $\pm 2\%$ in Richtung [100] eine Ausdehnung von der Gitterkonstanten a des Kupfers, in Richtung [053] eine Ausdehnung von $a \cdot \sqrt{34}/2$. Die Streuzentrenabstände stimmen mit den Kupferatomabständen einer idealen (035)-Ebene überein. Es liegt eine (1×1) -Anordnung vor, bzw. genauer eine Cu(035)p(1×1) - O-Anordnung (Abb. 6).

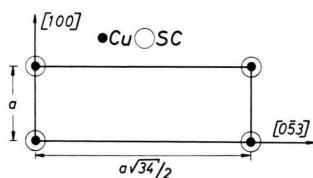


Abb. 6. Elementarzelle der Struktur Cu(035)p(1×1) - O.

Daß (1×1) -Strukturen im Beugungsdiagramm sichtbar werden, überrascht zunächst. (1×1) -Strukturen heben sich aber vom Kristallgitter der Unterlage ab, wenn die Streuzentren der ebenen Adsorptionsstruktur andere Streuamplituden besitzen als die Atome des Raumgitters oder wenn bestimmte Atome der Unterlage durch Einfluß des adsorbierten Sauerstoffs vom eigentlichen Gitterplatz verdrängt werden. Im zweiten Fall müßte die obere, zweidimensionale Atomanordnung des Kupfergitters als Gesamtheit verschoben worden sein.

Bei Einschußrichtung [100] kann zwar der Wert für $N_{\perp}[053] = 10,5 \text{ \AA}$ nur mit einer Unsicherheit von $\pm 2\%$ angegeben werden; wegen des kleinen Abstandes von $N_{\parallel} = 3,61 \text{ \AA}$ und der sich daraus ergebenden großen Beugungswinkel mußte auch hier, wie bei der Dodekaederstruktur und allen weiter unten beschriebenen Strukturen, die Einfallsrichtung des Elektronenstrahls geändert werden (nach einer Drehung um 90° geht N_{\parallel} in N_{\perp} über), dann sind die Unsicherheiten für beide N -Perioden gleich niedrig.

Durch das Auftreten von Adsorptionsstrukturen, die zu bestimmten Ebenen gehören, können Aussagen über die Art der Facettierung der kugelförmigen Kupferoberfläche nach Sauerstoffadsorption gemacht werden – unter der Annahme, die Streuzentren ordnen sich auf der Oberfläche an.

Zwischen Dodekaederpol und einem nur wenige Winkelgrad entfernten Pol überwiegen (011)-Flächen. Am (034)-Pol existieren zusätzlich ausreichend ausgedehnte (035)-Facetten: Cu(011)c(6×2) und Cu(035)p(1×1) werden gemeinsam im Beugungsbild beobachtet. Nach einer Vergrößerung des Winkels verschwindet die c(6×2)-Struktur bald und die p(1×1)-Anordnung des Bereiches 2 tritt auf, sie ist besonders intensiv auf dem 14° vom (011) entfernten Pol (035). In der unmittelbaren Umgebung vom Pol (012) bilden (035)-Facetten des Bereiches 2 mit (014)-Facetten des angrenzen-

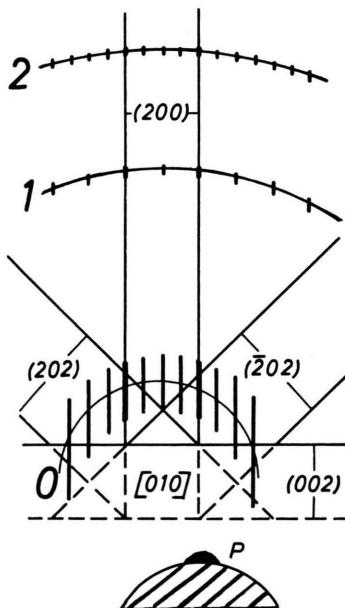
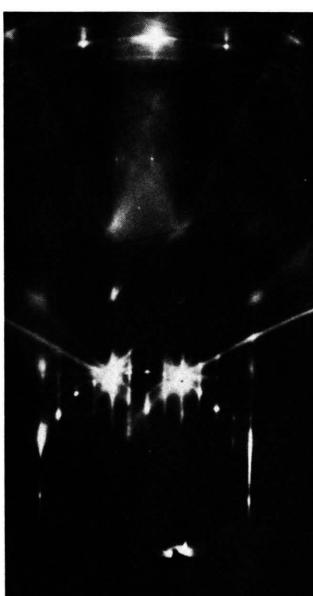


Abb. 7. Adsorptionsstruktur des Sauerstoffs auf Kupfer: Cu(001)ec(2×2) - O, Elektroneneinschuß nahe [010]; a) Beugungsbild, b) Schema des Beugungsbildes der Struktur.

den Gebietes 4 nach Sauerstoffadsorption die makroskopische Oberfläche. Das geht aus dem gleichzeitigen Auftreten der entsprechenden Adsorptionsstrukturen hervor.

5.4 Adsorptionsstrukturen auf Würfelflächen

Untersuchungen am Würfelpol zeigten nach Sauerstoffadsorption unter den im Abschnitt 2 genannten Präparationsbedingungen im reziproken Gitter eine quadratische Elementarzelle. Die vierzählige Symmetrie ist für den Würfelpol zu erwarten. Verschiedene Einfallsrichtungen des Primärstrahls führen zum gleichen Ergebnis (Abb. 7 und 8).

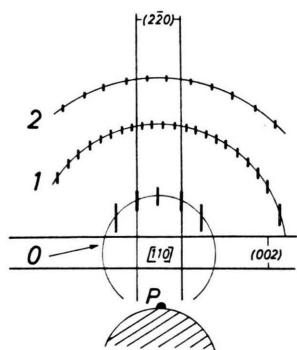


Abb. 8. Adsorptionsstruktur des Sauerstoffs auf Kupfer, Beugungsdiagramm von Struktur Cu(001)ec(2×2) – O schematisch, Elektroneneinschuß nahe [110].

Im reziproken Gitter hat die Elementarzelle der Adsorptionsstruktur die Kantenlänge $b = 1/2 \cdot a$. Es sind nicht nur die Eckpunkte mit Intensitätsstäben besetzt, sondern zusätzlich noch die Kantenmitten. Aus diesem reziproken Gitter hatten wir schon früher¹⁵ eine Anordnung Cu(001)ec(2×2) – O gefertigt.

Es kommt vor, daß vergleichbare Reflexe im Beugungsbild verschieden hell sind, obwohl sie von gleicher Intensität sein sollten. Ähnliche Erscheinungen traten auch häufig in den Diagrammen anderer Strukturen auf. Ohne erkennbare Gesetzmäßigkeit verschwinden einzelne Zusatzreflexe auf einem bestimmten Laue-Kreis ganz oder sie sind von geringerer Intensität als die benachbarten Reflexe. Die unterschiedlichen Intensitäten der Zusatzreflexe scheinen nicht nur vom Strukturfaktor oder vom Winkelabstand des Reflexes vom Primärfleck abzuhängen.

Der Bereich 3, in dem die ec(2×2)-Struktur beobachtet werden konnte, ist im Verhältnis zu allen anderen Strukturbereichen eng begrenzt. Auf den

[011]-Großkreisen wurde die Struktur bis zu einer Entfernung von 3–4° vom Würfelpol gefunden, auf den [110]-Großkreisen meist nur bis zu einer Entfernung von 2°.

Die ec(2×2)-Anordnung läßt sich nur dann als Elementarzelle (Abb. 9) verstehen, wenn für die Streuamplitude der Zentren an den Eckpunkten der doppelte Betrag der Streuamplituden der Zentren an den Kantenmittnen angenommen wird.

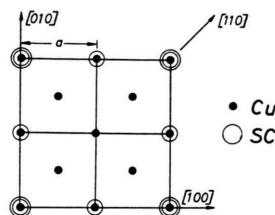


Abb. 9. Elementarzelle der Struktur Cu(001)ec(2×2) – O.

Eine weitere mögliche Deutung des Beugungsbildes bietet die Zerlegung der vierzählig-symmetrischen Zellen im reziproken Gitter in zwei zweizählige, die von zwei zueinander inkohärenten Anordnungen von Streuzentren herühren^{11, 12, 14}, und zwar von Cu(001)p(2×1)- und Cu(001)p(1×2)-Strukturen. Beide Anordnungen sind kongruent, jedoch um 90° gegeneinander gedreht.

Sie sollten an bestimmten Keimen entstehen, in Form von Inseln, räumlich voneinander getrennt, so daß sich im Beugungsbild nur die Intensitäten der an beiden Anordnungen gestreuten Wellen addieren. Die gestreuten Wellen stehen dann nicht miteinander in definierter Phasenbeziehung.

Die Annahme von zweizählig-symmetrischen Anordnungen auf der vierzählig-symmetrischen (001)-Ebene erscheint etwas willkürlich. Allerdings sind von der Epitaxie des Kupferoxyduls auf Kupfer ähnliche Erscheinungen bekannt: Cu₂O-Oktäderflächen mit dreizähleriger Symmetrie wachsen auf dem Würfelpol vom Kupfer auf¹. Hier ist die Epitaxie labil, bei geringer Abweichung von der exakten Cu(001)-Fläche dominiert eine der vier möglichen Cu₂O(111)-Lagen.

Die von anderen Autoren^{11, 12, 14} auf Cu(001) angegebenen p(2×1)- und p(1×2)-Strukturen konnten einzeln in den vorliegenden Untersuchungen nur in wenigen Fällen in größerer Entfernung vom Pol (001) gefunden werden, und zwar in Verbindung mit Cu(014)c(1×1) – O-Anordnungen auf den [100]-Großkreisen.

Die mit der Beugung langsamer Elektronen gefundenen Cu(001)p(1×1)-Strukturen¹⁴, die BERNDT¹³ als c(2×2) bezeichnet, konnten nicht beobachtet werden. LAWLESS und Mitarbeiter¹⁴ bezeichnen diese Struktur als Übergangsstruktur, die sich bei Temperung oder Erhöhung des Sauerstoffdruckes in p(2×1) umwandelt. Die p(1×1)-Anordnung ließe sich auch als Vorstufe der ec(2×2)-Struktur auffassen: 4 einzelne p(1×1)-Zellen, in einer Ebene nebeneinander quadratisch angeordnet, geben ihr mittleres Streuzentrum an die Ecke der neuen größeren Elementarzelle ab. Die Eckstreuzentren sind nun doppelt besetzt.

Nicht beobachtet wurden die von LEE und FARNSWORTH¹¹ und von ERTL¹² als „oblique“ bezeichneten Strukturen auf Würffelflächen.

5.5 Adsorptionsstrukturen auf Cu(014)

Bei Untersuchungen des Würfelpoles mit Einschuss in Würfelkantenrichtung traten häufig außer den Reflexen der ec(2×2)-Struktur weitere linienhafte Reflexe im Beugungsbild auf, die recht genau senkrecht auf 14° von der Fläche (001) gelegenen Ebenen standen. Der Primärstrahl traf nicht nur den Würfelpol selbst, sondern bereits einen Teil der Facetten, die nach Sauerstoffadsorption um den (014)-Pol beobachtet wurden^{4, 23}. Beugungsaufnahmen aus dem gesamten Bereich 4 (Abb. 4) geben die Zusatzstruktur als zentrierte Cu(014)c(1×1) - O-Anordnung an. Analog zu Cu(035)p(1×1) hat hier die Elementarzelle der Adsorptionsstruktur das gleiche Aussehen wie die adsorbierende ideale (014)-Kupferoberfläche (Abb. 10).

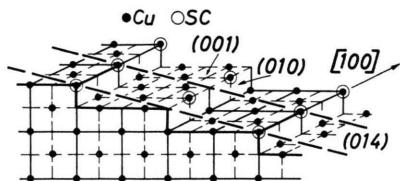


Abb. 10. Elementarzelle der Struktur Cu(014)c(1×1) - O auf der Kupferunterlage.

Beugungsbilder von Kristallpolen auf dem [110]-Großkreis zeigten bis über Pol (T13) hinaus die Überlagerung von c(1×1)-Strukturen der (014)- und (T04)-Ebenen. Allerdings lässt sich nicht mit Sicherheit erkennen, ob die betreffenden makroskopischen Oberflächen wirklich aus den beiden Flächen

[(014) und (T04)] aufgebaut werden oder ob auf Grund des endlichen Primärstrahlquerschnitts außer den (014)-Ebenen des Bereiches 4 auch Ebenen (T04) aus einem benachbarten charakteristischen Dreieck getroffen worden sind. Die Tatsache, daß bis in eine Entfernung von etwa $6 - 7^\circ$ vom Würfelpol die Vermischung nicht auftritt, sondern nur eine der beiden möglichen Anordnungen, spricht dafür, daß die zunächst relativ scharfe Trennung auf dem ersten Teilstück nach 7° wegfällt und auf den übrigen Polen Cu(014)c(1×1) und Cu(T04)c(1×1) ineinander übergreifen (Abb. 4).

Die Adsorptionsstruktur Cu(014)c(1×1) beobachtete auch BERNDT¹³ mit langsamem Elektronen.

5.6 Adsorptionsstrukturen auf Cu(111), Cu(112) und Cu(223)

Der Oktaederpol (Bereich 5 Abb. 4) zeigt unter den eingangs genannten Versuchsbedingungen keine Adsorptionsstruktur; nicht nur der Pol selbst, sondern ein Bereich von etwa 7° um den Hauptpol bleibt frei von Strukturen.

Unter extremen Versuchsbedingungen, bei mehr als $5 \cdot 10^{-3}$ Torr Luft und Beladungszeiten von einigen Minuten kam es in den Beugungsbildern der Oktaederflächen zu Veränderungen, die sich vorläufig weder als Folge zweidimensionaler noch räumlicher Gitter deuten ließen. Im Beugungsdiagramm erscheinen langgezogene Reflexe mit zerfaserten Intensitätsschwerpunkten. Eine gewisse Periodizität ließ sich erkennen aber eine eindeutige Ordnung war nicht möglich. Trotz annähernd gleicher Präparationsmethoden stimmen die beobachteten charakteristischen Veränderungen nicht mit den von LAWLESS und Mitarbeitern¹⁴ erwähnten hexagonalen Anordnungen überein. Es könnte sich um einen echten Übergang von ungeordneter Adsorptionsschicht zum orientierten Oxydul handeln.

BERNDT¹³ konnte mit der Beugung langsamer Elektronen ebenfalls keine Adsorptionsstrukturen auf dem Oktaederpol finden. LAWLESS und Mitarbeiter¹⁴ beobachteten dagegen auf Oktaederflächen nach Sauerstoffadsorption bei 700°C und einem Druck von $6 \cdot 10^{-3}$ Torr Sauerstoff – also unter anderen Bedingungen – mit mittelschnellen Elektronen zweidimensionale Beugungsstrukturen, die sich schon bei Untersuchungen von KRAUSE⁶ nach Oxydations- und Temperversuchen gezeigt hatten. Sie wurden von KRAUSE als Netzwerke von Schraubenversetzungen

²³ E. MENZEL, B. SCHICHLER u. U. JESCHKOWSKI, Surface Sci. 7, 482 [1967].

in der Verwachsungsebene (misfit dislocations) deutet. Es ist nicht ausgeschlossen, daß Baufehler in der Oberfläche oder Verunreinigungen die Bildung periodischer Adsorptionsstrukturen beeinflussen und daher eine Ursache für das Auftreten oder Nichtauftreten von Flächengittern sind.

MÜLLER²⁴ beschreibt Sauerstoffadsorptionsstrukturen, die auf (T11)-Flächen vom Silber mit langsamem Elektronen beobachtet wurden. Müller gibt sie als Ag(T11) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) – 30° – O- und Ag(T11) (3 × 3) – O-Strukturen an.

Ohne Adsorptionsstruktur blieb der Pol (T12) (Abb. 4, Bereich 7) und seine nähere Umgebung.

Als einzigen auf dem [110]-Großkreis gelegenem Pol zwischen (001) und (011) kommt es auf (223) zur Ausbildung einer spezifischen Adsorptionsstruktur: Cu(223)p(1 × 1) – O (Bereich 6). Wie im Falle des (014) und (035) handelt es sich um eine Anordnung, bei der sich Adsorptionsstruktur und Kupferatomanordnung in einer idealen (223)-Fläche entsprechen. Das Gebiet 6 umfaßt den Hauptpol und die benachbarten Pole bis in eine Entfernung von ungefähr 4°. Der Bereich, in dem sich (223)-Facetten ausbilden, ist damit relativ eng begrenzt. (223)-Facetten wurden bisher lichtoptisch noch nicht beobachtet.

6. Einfluß des Trägermaterials

Die Herstellung und Präparation der Kugelkristalle erfolgte meist auf Graphitträgern, in einigen Fällen auf Wolframband. Kupfer haftet auf Wolfram, deshalb kommt es beim Abkühlen der Schmelztropfen zu mechanischen Spannungen im Kristall. Die auf Wolfram geschmolzenen Kristalle bestehen häufig aus großen einkristallinen Blöcken, die gegeneinander verkippt sind. Es ist schwieriger und langwieriger alle Pole des charakteristischen Dreiecks auf derartigen Proben zu untersuchen, weil der Elektronenstrahl nach einer Drehung des Kristallträgers verschiedenen orientierte Kristallbereiche trifft.

Die auf (001), (011) und (014) beobachteten Anordnungen von Streuzentren unterscheiden sich bei Wolfram- oder Graphitunterlage nicht, der Pol (T11) blieb auch bei Wolframunterlage ohne Adsorptionsstruktur.

Werden die Kristalle auf Wolframband hergestellt, dann bilden sich nach Sauerstoffadsorption in den Beugungsbildern eines weiteren Poles scharfe, intensive und leicht reproduzierbare Zusatzreflexe heraus. Der Pol liegt auf dem [T21]-Großkreis ungefähr 12° ± 1,5° vom Oktaederpol entfernt. Innerhalb der Fehlergren-

zen in der Winkelangabe handelt es sich um den Pol (345); die gemessenen Streuzentrenabstände stimmen dann recht genau mit Vielfachen der Kupferatomabstände in der (345)-Fläche überein. Bezogen auf die beiden Richtungen [T21] und [503] in der (345)-Ebene käme die Bezeichnung Cu(345)c(2 × 2) in Frage. Nur ein einziges Mal ließ sich die gleiche Struktur angedeutungsweise auf einem Kristall feststellen, der auf Graphit entstanden und präpariert worden war.

Die Beugungsdiagramme niedrig indizierter Kristallpole sind bei Kristallen auf Wolframunterlage allgemein mit einigen zusätzlichen Reflexen besetzt, die weder dem Kupfer noch der charakteristischen Streuordnung zuzuordnen sind. Durch die Spannung im Kristall nach der Abkühlung scheinen Oberflächendefekte induziert zu werden, die Geometrie und Größe der Struktur entscheidend beeinflussen und Keime für neue Strukturen bilden.

Werden Graphitträger in mehreren aufeinanderfolgenden Experimenten in Verbindung mit der Beladung von Kupferkristallen hohen Sauerstoff-Expositionsrationen (insgesamt etwa 10^{-2} Torrmin.) zwischen 700° und 900° ausgesetzt, dann ließen sich anschließend mit ihnen auch im Vakuum von $5 \cdot 10^{-6}$ Torr nur noch Kupferkristalle herstellen, die von vornherein die charakteristischen Adsorptionsstrukturen trugen. Die Graphitträger waren mit Sauerstoff beladen worden. Es war notwendig, nach jeder Präparation den Träger im Vakuum durch Ausglühen mehrere Minuten zu entgasen.

7. Temperung

Die Adsorptionsstrukturen auf den Einkristalloberflächen lassen sich durch Vakuumtemperung ($5 \cdot 10^{-6}$ Torr) bei 400 °C zerstören. Besonders beständig ist die Dodekaederstruktur, sie verschwindet erst nach etwa 8 Minuten, die relativ unbeständige Würfelstruktur schon nach 3 Minuten. Die Strukturen auf den hoch indizierten Flächen (014) und (035) sind in bezug auf Reproduzierbarkeit und Beständigkeit der Dodekaederstruktur ähnlich, während die Anordnung Cu(223)p(1 × 1) in ihrem Verhalten der Würfelstruktur gleicht. Es muß angenommen werden, daß beim Tempern der adsorbierte Sauerstoff im massiven Kupferkristall gelöst wird, analog zu Temperprozessen mit Kupferoxydul^{25, 26}. Bei höheren Temperaturen existieren die Adsorptionsstrukturen nur im dynamischen Gleichgewicht.

8. Allgemeine Gesichtspunkte

Die Ausdehnung der Existenzbereiche einzelner Strukturen (Abb. 4) ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Zum Teil liegt das an der Primärstrahlbreite.

²⁴ K. MÜLLER, Z. Naturforsch. **20 a**, 153 [1964]; Z. Phys. **195**,

105 [1966].

²⁵ E. MENZEL u. W. STÖSSEL, Naturwiss. **41**, 302 [1954].

²⁶ W. STÖSSEL, Z. Naturforsch. **17 a**, 165 [1962].

Andererseits variierte die Größe der Bereiche auf einzelnen Präparaten, die Unterschiede betragen etwa 10 bis 20%. Eine ähnliche Schwankung von Bereichsgrenzen an verschiedenen Präparaten hatte sich auch bei der Epitaxie von dreidimensionalem Cu₂O auf Kupfer gezeigt¹.

Beziehungen zwischen Adsorptionsstruktur und epitaktisch aufgewachsenem Kupferoxydul ließen sich nicht erkennen. Die Bereichsgrenzen der Adsorptionsstrukturen unterscheiden sich weitgehend von den Kristallitgrenzen¹ des Cu₂O nach der Oxydation kugelförmiger Kupferkristalle.

Nach der Adsorption von Sauerstoff zeigten sich auf Cu(113) keine Besonderheiten, lediglich die bereits beschriebenen (1 × 1)-Strukturen auf (014)-Facetten konnten beobachtet werden (Abschn. 5.5). Der Pol (113) spielt aber gerade bei der Epitaxie des Cu₂O auf Cu eine wichtige Rolle¹.

9. Adsorptionsstrukturen und Facettierung der Kristalloberfläche

Der in der Kupferoberfläche gelöste Sauerstoff scheidet sich bei rascher Abkühlung an der Oberfläche in Form von Cu₂O-Nadeln aus^{25, 26}. Diese Kupferoxydul-Kristallite verursachten keine zusätzlichen Reflexe in den Elektronenbeugungsbildern.

Die sich nach langsamer Abkühlung oder nach einer Adsorption bei 500 °C ausbildenden Facet-

ten²⁶ konnten unter den vorliegenden Präparationsbedingungen (Abschn. 2) nur in wenigen Fällen andeutungsweise unter dem Mikroskop beobachtet werden. Die Facettierung, besonders die sehr schwache Facettenbildung um (014) und (035) ist interessant im Zusammenhang mit den beobachteten Adsorptionsstrukturen auf den gleichen Flächen. Auf (014), (035) und (223) bilden sich (1 × 1)-Strukturen aus.

Die (1 × 1)-Strukturen auf (223) entstehen in einem relativ kleinen Bereich (Abschn. 7). Wahrscheinlich liegt es daran, daß (223)-Facetten bisher nicht beobachtet werden konnten. Unter bestimmten Versuchsbedingungen scheinen sich die allgemein nicht sichtbaren Facetten so zu vergrößern, daß sie im Lichtmikroskop sichtbar werden.

Die Facettierung kann auf eine Variation der freien Oberflächenenergie in Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung zurückgeführt werden. Für die Klärung der Frage, wie Temperatur und Sauerstoffadsorption die Facettenbildung beeinflussen, sind Adsorptionsuntersuchungen von entscheidender Bedeutung²³.

Herr Professor Dr. E. MENZEL regte diese Arbeit an; ihm und seiner Gattin, Frau Dr. CHR. MENZEL-KOPP, danke ich für ihr förderndes Interesse. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für Leihgaben.