

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
GARCHING BEI MÜNCHEN

Chemisorption geordneter Adsorbate auf Metalloberflächen
- eine Inverse-Photoemissions-Studie

Chemisorption of Ordered Adsorbate Layers on Metal Surfaces
- an Inverse-Photoemission Study

Norbert Memmel

IPP 9/83

Januar 1991

Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über die Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.

Januar 1991

Zusammenfassung

Die unbesetzten elektronischen Zustände der reinen und adsorbatbedeckten (110)-Oberflächen von Nickel, Palladium und Silber wurden mit Inverser Photoemission vermessen. Insbesondere wurde die Abhängigkeit der Oberflächenzustände von der Bedeckung mit Natrium (Na) bzw. Kohlenmonoxid (CO) studiert.

Na-Adsorption bei 100 K führt zu einer energetischen Absenkung der Oberflächenzustände in der Bandlücke der projizierten Bandstruktur bei $\bar{\Gamma}$. Wird die Probe kurzzeitig über 300 K geheizt, so kommt es zu einer Rekonstruktion der Na-bedeckten Substratoberfläche und eine Aufwärtsverschiebung der Oberflächenzustände wird beobachtet.

Ein eindimensionales, lateral mittelndes Modell für das Oberflächenpotential erlaubt eine befriedigende Deutung dieser Ergebnisse: Die Zunahme der Dichte der Na-Atome auf der Oberfläche bzw. die mit der Rekonstruktion verbundene Verringerung der Dichte in der äußersten Atomlage des Substrats verändern das Oberflächenpotential und damit die Lage der Oberflächenzustände in gegenläufiger Richtung. Auch die Dispersion dieser Zustände wird in diesem einfachen Modell recht gut wiedergegeben. Die verschobenen Oberflächenzustände besitzen im Fall der Na-Monolage ihre maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Na-Schicht und tragen daher starken Na-Charakter.

Die Adsorption von CO führt zu keiner meßbaren Verschiebung der Oberflächenzustände. Sie verschwinden mit zunehmender Bedeckung und es entstehen neue, CO-induzierte Zustände. Dieses Verhalten, wie auch die Dispersion dieser Zustände, kann nicht in einem lateral mittelnden Modell verstanden werden. Dies ist auch zu erwarten, da die CO-Moleküle bei Adsorption auf der Festkörperoberfläche ihren molekularen Charakter bewahren und deshalb das Oberflächenpotential in der Adsorbatschicht lateral nicht als konstant angesehen werden kann. Dagegen erklären Tight-Binding-Rechnungen, welche die laterale Anordnung der CO-Moleküle berücksichtigen, die Existenz und qualitative Dispersion der CO-induzierten Zustände auf einfache Weise.

*Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im Juli 1990 bei der Universität Bayreuth eingereicht wurde.

January 1991

Abstract

The unoccupied electronic states of the clean and adsorbate covered (110)-surfaces of nickel, palladium and silver were investigated by inverse photoemission. In particular the dependence of the surface states on the sodium (Na) and carbon monoxide (CO) coverage was studied.

Adsorption of Na at 100 K leads to a downshift of the surface state energies in the projected gap of the bulk bandstructure at $\bar{\Gamma}$. If the sodium covered sample is annealed at temperatures above 300 K the substrate surface reconstructs and an upward shift of the surface states is observed.

A one dimensional lateral averaging model for the surface potential serves well to satisfactorily explain these results: The increase of the density of Na-atoms on the surface upon adsorption and the decrease of the substrate atomdensity upon reconstruction result in opposite changes of the surface potential and therefore also of the surface state energies. The simple model reproduces also the dispersion of these states quite well. For the Na-monolayer the wave functions of the shifted surface states peak in the Na-layer and therefore contain strong Na-admixture.

Adsorption of CO does not induce a measurable shift of the surface states. They rather disappear and new CO-induced states appear in the spectra. This behaviour as well as the dispersion of these CO-induced states cannot be explained in a lateral averaging model. This is to be expected since CO adsorbs molecularly on the surface - so the surface potential in the adlayer cannot be regarded as lateraly constant. On the other hand tight-binding-calculations which take into account the lateral structure of the CO-layer provide a simple explanation of the existence and qualitative dispersion of the CO-induced states.

*This report is identical to a thesis of the same title which was submitted to the Universität Bayreuth in July 1990.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Chemische Bindung: MO- und Resonanzmodell	2
3.	Meßmethode und Experiment	8
3.1	INVERSE PHOTOEMISSION	8
3.2	EXPERIMENT	10
4.	Die reine Ni(110)-Oberfläche	13
4.1	PHASENAKKUMULATIONSMODELL IN DER NÄHERUNG QUASIFREIER ELEKTRONEN	13
4.2	UNBESETZTE ZUSTÄNDE DER REINEN NI(110)-OBERFLÄCHE	20
5.	Adsorption von Natrium auf Ni(110) und Ag(110)	26
5.1	RESONANZMODELL DER ALKALI-ADSORPTION	26
5.2	GEOMETRISCHE STRUKTUR VON Na/Ni(110)	31
5.3	UNBESETZTE ZUSTÄNDE IN DER BANDLÜCKE BEI \bar{Y}	35
5.4	UNBESETZTE ZUSTÄNDE AM ZENTRUM DER BRILLOUINZONE BEI $\bar{\Gamma}$	45
5.5	DIE NATRIUM MONOLAGE	49
6.	Adsorption von Kohlenmonoxid auf Ni(110) und Pd(110)	55
6.1	BLYHOLDER-MODELL	55
6.2	GEOMETRISCHE STRUKTUR VON CO/Ni(110)	57
6.3	CO/Ni(110)	63
6.4	CO/Pd(110) - EIN VERGLEICH	72
7.	Zusammenfassung	78
	Literaturverzeichnis	81

1. Einleitung

Schon bald nach Schrödingers bahnbrechender Arbeit über die "Quantisierung als Eigenwertproblem" [Schrödinger 1926] erschienen auch die ersten quantenmechanischen Arbeiten, die sich mit dem komplexen, niedrigsymmetrischen Problem der elektronischen Zustände reiner und adsorbatbedeckter Oberflächen beschäftigten. [Maue 1935; Gurney 1935; Goodwin 1939]. Diese Arbeiten bilden auch heute noch die Grundlage der meisten Studien zu diesem Problemkreis. Mit dem Erfolg bei der Untersuchung und theoretischen Beschreibung der "Volumen"-Eigenschaften von Festkörpern ging das Interesse an der komplexeren Physik der Oberfläche jedoch zunächst zurück.

Erst das Zusammentreffen mehrerer Ereignisse ermöglichte die Entwicklung der heutigen Oberflächenphysik: Die Entwicklung der Ultrahochvakuum-Technik (UHV) im Rahmen des Raumfahrtprogramms sowie UHV-kompatibler oberflächensensitiver Meßmethoden erlaubte es, wohl definierte und saubere Oberflächen zu präparieren und zu charakterisieren. Der rasante Fortschritt in der Computertechnologie ermöglichte zugleich eine verbesserte theoretische Behandlung der Eigenschaften von Festkörperoberflächen.

Gefördert wurde diese Entwicklung durch das starke technologische Interesse an Oberflächen. Neben der klassischen Anwendung von Oberflächen als Katalysatoren - heute jedermann durch die Abgasentgiftung in Kraftfahrzeugen bekannt - ist hier vor allem die Halbleiter- und Speichertechnologie (Magnetismus) zu nennen. Die fortschreitende Miniaturisierung der Bausteine macht Oberflächeneffekte immer bedeutsamer.

Um von dem oft nur empirischen Vorgehen abzukommen, ist ein grundlegendes Verständnis der elektronischen Struktur nötig, die ja die chemischen und elektrischen Eigenschaften der Oberfläche bestimmt. Elektronische und geometrische Struktur sind selbstkonsistent miteinander verknüpft. Die Kenntnis der geometrischen Anordnung der Atome erleichtert die Interpretation der elektronischen Zustände erheblich. Andererseits kann, wie auch in dieser Arbeit gezeigt werden wird, von der elektronischen auf die geometrische Struktur zurückgeschlossen werden.

In dieser Arbeit wird die Adsorption von Natrium und Kohlenmonoxid auf einer Ni(110)-Oberfläche und ergänzend auch auf den (110)-Oberflächen von Palladium und Silber untersucht. Dies sind Materialien, die in technisch wichtigen katalytischen Reaktionen häufig verwendet werden. Nickel und Palladium sind gebräuchliche Industriekatalysatoren, Alkalimetalle werden oft als Zusätze verwendet, um gezielt katalytische Reaktionen noch weiter zu fördern. Kohlenmonoxid schließlich ist einer der Ausgangsstoffe bei der katalytischen Synthese von Kohlenwasserstoffen. Aufgrund der Nähe zu diesem Anwendungsgebiet wird in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf die Betrachtung der chemischen Bindung zwischen Adsorbat und Oberfläche gelegt.

Im folgenden Kapitel werden die grundlegenden Mechanismen vorgestellt, die zur chemischen Bindung in Molekülen und an Oberflächen beitragen. Kapitel 3 behandelt die verwendete Meßmethode und den experimentellen Aufbau. In den darauffolgenden Kapiteln werden die reine, die mit Natrium und die mit Kohlenmonoxid bedeckte Oberfläche behandelt. Jedem Kapitel ist eine kurze Einführung in die Besonderheiten des jeweils betrachteten Systems vorangestellt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse wird im siebten Kapitel gegeben.

2. Chemische Bindung: MO- und Resonanzmodell

Zur Diskussion der für eine chemische Bindung verantwortlichen Wechselwirkungen wird oft das Bild der Molekülorbitale (MO's) verwendet, die aus einer Linearkombination der Atomorbitale der beteiligten Bindungspartner aufgebaut sind (LCAO-Näherung).

Betrachten wir zunächst den einfachsten Fall der Bildung eines Moleküls AB aus zwei Atomen A und B mit jeweils nur einem Atomorbital $|A\rangle$ bzw. $|B\rangle$ der Energie E_A bzw. E_B . Die Molekülorbitale $|\bar{A}\rangle$ und $|\bar{B}\rangle$ lauten dann

$$\begin{aligned} |\bar{A}\rangle &= a_1 |A\rangle + b_1 |B\rangle \\ |\bar{B}\rangle &= a_2 |A\rangle + b_2 |B\rangle \end{aligned} \quad (2.1)$$

Variationsrechnung mit den Koeffizienten a_i und b_i als Parametern liefert für den Fall der nichtentarteten Wechselwirkung ($H_{AA} - H_{BB} \gg |H_{AB}|$; o.b.d.A. $H_{AA} > H_{BB}$, i.a. $H_{AA}, H_{BB}, H_{AB} \cdot S_{AB} < 0$) die Energien [Albright et al. 1985]

$$E_{\bar{A}} = H_{AA} + \frac{(H_{AB} - H_{AA}S_{AB})^2}{H_{AA} - H_{BB}} \quad (2.2)$$

$$E_{\bar{B}} = H_{BB} - \frac{(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})^2}{H_{AA} - H_{BB}}$$

mit $H_{ij} = \langle i|H|j\rangle$

$S_{ij} = \langle i|j\rangle$

H = Hamiltonoperator des Moleküls

Die Diagonalmatrixelemente H_{ii} werden in der Regel gleich den Energien E_i der ungestörten, isolierten Atome gesetzt, obwohl sie den Gesamthamiltonoperator des Moleküls und damit die Störung durch den Bindungspartner enthalten. Störungstheoretisch betrachtet heißt dies, daß sich in erster Ordnung Kern-Kern-, Elektron-Elektron- und Elektron-Kern-Wechselwirkung aufheben.

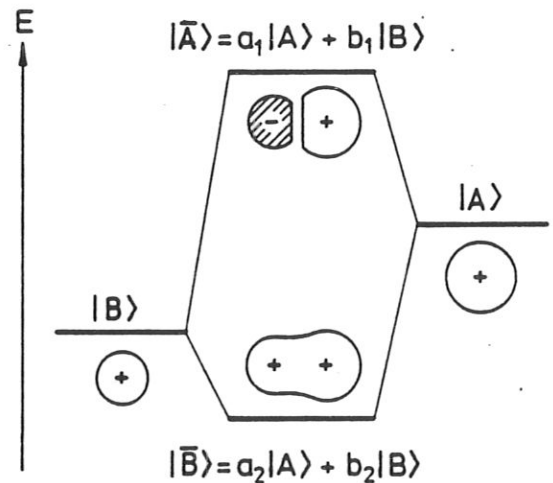


Abb. 2.1. Wechselwirkung zweier Zustände $|A\rangle$ und $|B\rangle$ in einem MO-Diagramm (siehe Text).

Abb. 2.1. zeigt das zugehörige Energiediagramm. Der Zustand $|\bar{B}\rangle$ ist gegenüber den Ausgangszuständen energetisch abgesenkt und wird als bindend bezeichnet. Der energetisch angehobene Zustand $|\bar{A}\rangle$ wird antibindend genannt. Zwei Terme bestimmen die Energieabsenkung bzw. -anhebung der Zustände und damit die Stärke der Wechselwirkung:

- das Resonanzintegral H_{AB} ; je größer dessen Betrag, desto stärker ist die Wechselwirkung. Mit zunehmendem Überlapp S_{AB} der Wellenfunktionen nimmt im allgemeinen auch der Betrag von H_{AB} zu. Da der Hamiltonoperator H totalsymmetrisch bezüglich aller Symmetrioperationen des Moleküls ist, verschwindet das Matrixelement $\langle A|H|B\rangle$, wenn $|A\rangle$ und $|B\rangle$ verschiedene Symmetrie besitzen.

Auch $S_{AB} = \langle A|B \rangle$ ist dann identisch Null. Deshalb können nur Zustände gleicher Symmetrie miteinander wechselwirken.

- b) der energetische Abstand der Ausgangszustände. Die Wechselwirkung ist umso stärker, je näher die Energien der Zustände $|A\rangle$ und $|B\rangle$ beieinander liegen. Im Extremfall entarteter Ausgangszustände ($H_{AA} = H_{BB} = E_0$) ist obige Gleichung nicht mehr anwendbar. Hier gilt dann

$$E_{\bar{A}} = \frac{E_0 - H_{AB}}{1 - S_{AB}}$$

$$E_{\bar{B}} = \frac{E_0 + H_{AB}}{1 + S_{AB}}$$

Damit ist, bei gleichen Werten von H_{AB} und S_{AB} wie im nichtentarteten Fall, die Wechselwirkung hier am stärksten [Atkins 1986].

Die Molekülorbitale $|\bar{A}\rangle$ und $|\bar{B}\rangle$ werden nun, beginnend bei der niedrigsten Energie, entsprechend dem Pauliprinzip mit Elektronen besetzt. Bringen die Atome A und B zusammen nur zwei Elektronen in die Bindung ein, so können beide Elektronen den im Vergleich zu den Atomorbitalen tieferliegenden bindenden Zustand besetzen. Das Molekül AB ist damit energetisch günstiger als die isolierten Atome, und es kommt zur Bindung. Sind dagegen die Atomorbitale der getrennten Atome schon jeweils mit zwei Elektronen voll besetzt, so muß im Molekül neben dem bindenden auch der antibindende Zustand besetzt werden. Der Energiegewinn durch Besetzung des bindenden Zustands wird durch Besetzung des antibindenden Zustands überkompensiert, und es kommt nicht zur Bindung.

Damit ein positiver Bindungsbeitrag zustande kommt, muß also einer der beteiligten Ausgangszustände zumindest teilweise besetzt, der andere zumindest teilweise unbesetzt sein.

Da nur energetisch nicht zu weit entfernte Orbitale merklich miteinander wechselwirken können, folgt, daß für die chemische Bindung vor allem die niedrigsten unbesetzten und die höchsten besetzten Zustände verantwortlich sind (Valenzorbitale). Negative Beiträge von der Wechselwirkung tieferliegender besetzter Orbitale sind wegen des im allgemeinen kleinen Überlapps S_{AB} vernachlässigbar.

Im Falle des bindenden Molekülorbitals weisen die Atomorbitale im Bereich zwischen den Atomen gleiches Vorzeichen auf; die Elektronen dieses Molekülzustandes halten sich deshalb bevorzugt zwischen den Bindungspartnern auf, was anschaulich das Zustandekommen der Bindung erklärt. Im Falle des antibindenden Zustandes dagegen werden die Atomorbitale mit verschiedenem Vorzeichen der Wellenfunktion im zwischenatomaren Bereich linear kombiniert. Dies führt zu der für antibindende Zustände charakteristischen Nullstelle der Wellenfunktion zwischen den Bindungspartnern (Abb. 2.1).

Im Verlauf der bisherigen Diskussion wurden als Bindungspartner zwei Atome mit jeweils nur einem Atomorbital angenommen. Im Falle mehrerer an der Bindung beteiligter Atomorbitale sind die Beiträge der verschiedenen Atomorbitale näherungsweise additiv; um die Energie eines Molekülorbitals zu erhalten, ist deshalb der zweite Term in Gl. (2.2) jeweils über alle wechselwirkenden Zustände zu summieren. Da nur Atomorbitale mit nicht zu großem energetischen Abstand miteinander wechselwirken, gleichzeitig jedoch in Atomen der Energieabstand zwischen den atomaren Niveaus in der Größenordnung des Wechselwirkungsmatrixelementes H_{AB} (typischerweise einige eV) liegt, tragen in

der Regel nur wenige Atomorbitale wesentlich zu einem Molekülorbital bei.

Dies ändert sich, wenn der eine Bindungspartner nicht mehr ein einzelnes Atom mit wenigen diskreten Energieniveaus, sondern ein Festkörper mit seinen quasikontinuierlichen, sich über einen weiten Energiebereich erstreckenden Bändern ist.

Das Problem vereinfacht sich dann wieder zum molekularen Fall, wenn die Bindung überwiegend lokal erfolgt und nur eine kleine Gruppe von Metallzuständen die Wechselwirkung mit den Adsorbatzuständen dominiert. Etwas anschaulicher gesprochen heißt das, daß das Adsorbatom vor allem mit den nächstliegenden Metallatomen wechselwirkt und die Bindung in diesem "Oberflächenmolekül" [Grimley 1969; Gadzuk 1974] nur noch wenig durch die restlichen Metallatome beeinflusst wird. Dieser Fall ist dann zu erwarten, wenn die die Bindung dominierenden Adsorbat- und Substratzustände relativ stark lokalisiert bzw. räumlich ausgerichtet sind. Im Festkörper bedeutet räumliche Lokalisierung auch energetische Lokalisierung in einem schmalen Band. Die in Frage kommenden Bänder sind somit die im Vergleich zu den sp-artigen (frei-elektronen-artigen) Bändern relativ schwach dispergierenden d-Bänder mit ihrer hohen Zustandsdichte.

Die Situation ist schematisch in Fig. 2.2. dargestellt: Der Adsorbatzustand $|A\rangle$ hybridisiert vor allem mit den Metall-d-Zuständen. Die Wechselwirkung mit dem räumlich und energetisch stark ausgedehnten sp-Band ist schwach und führt in erster Linie nur noch zu einer energetischen Verbreiterung der Zustände.

Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch zum molekularen Fall. Während dort die Wechselwirkung zweier voll besetzter Zustände stets bindungsschwächend wirkt, kann diese bei Adsorption auf einer Metalloberfläche auch zu einer Bindungsstärkung führen; nämlich dann, wenn der antibindende Zustand über die Fermienergie angehoben wird. Die Elektronen

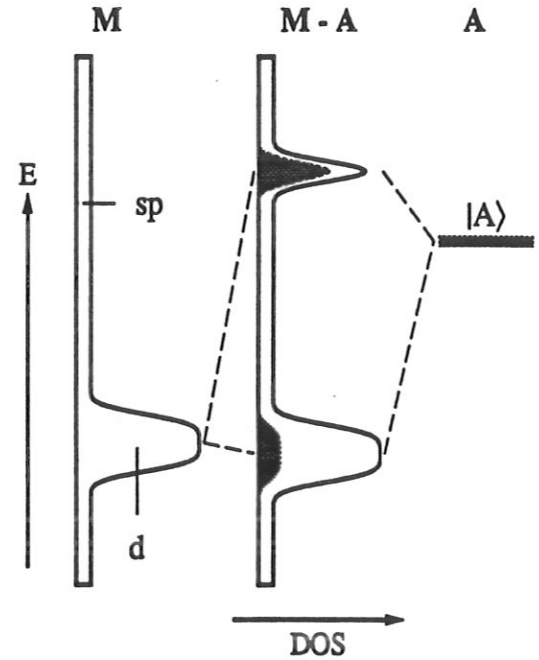


Abb. 2.2. Metall-Adsorbat-Wechselwirkung im Bild des "Oberflächenmoleküls". Der Adsorbatzustand $|A\rangle$ hybridisiert vor allem mit den räumlich und energetisch stark lokalisierten d-Zuständen. Die Adsorbatzustandsdichte ist grau unterlegt.

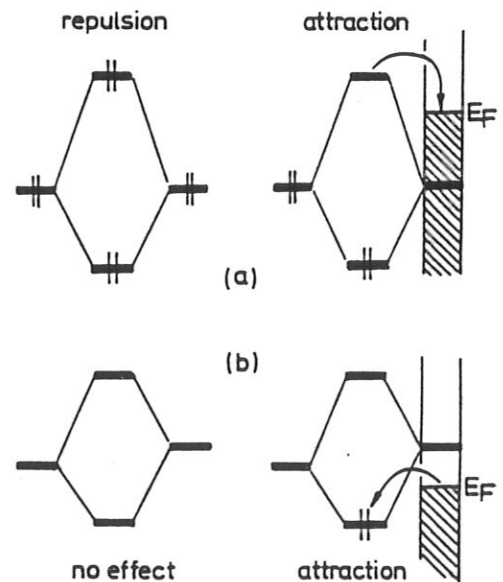


Abb. 2.3. Gegenüberstellung der Orbitalwechselwirkungen in einem Molekül (links) und bei Adsorption an einer Festkörperoberfläche (rechts). Auch die Wechselwirkung zweier besetzter (a) bzw. unbesetzter (b) Zustände kann an der Oberfläche eine Bindungsstärkung bewirken [Hoffmann 1988].

der Ausgangszustände müssen nun nicht den antibindenden Zustand besetzen, sondern können unbesetzte Metallzustände direkt an der Fermienergie einnehmen (Abb. 2.3a) [Hoffmann 1988]. Ebenso kann auch die Wechselwirkung zweier unbesetzter Zustände zu einer Bindungsstärkung führen, wenn der bindende Zustand soweit abgesenkt wird, daß er unterhalb der Fermieenergie liegt. Dann können ursprünglich an der Fermienergie liegende Elektronen diesen Zustand besetzen (Abb. 2.3b) und somit eine Energieabsenkung bewirken.

Das betrachtete "Oberflächenmolekül" ist also kein abgeschlossenes System, bei dem die Anzahl der Elektronen fest ist, sondern ein offenes System mit konstantem chemischen Potential (der Fermienergie), das mit dem restlichen, als Elektronenreservoir dienenden Metall verbunden ist.

Der zum "Oberflächenmolekül" gegensätzliche Extremfall liegt vor, wenn das Wechselwirkungsmatrix-

element $\langle A|H|k\rangle$ des Adsorbatzustandes $|A\rangle$ mit den Metallzuständen $|k\rangle$ für praktisch alle Metallzustände eines breiten, d.h. sp-artigen Bandes den selben Wert besitzt. Der Adsorbatzustand wird hier ebenfalls verschoben (Größe und Richtung der Verschiebung hängen dabei von der Art des Adsorbatzustandes und des Metallbandes sowie deren relativer Energielage ab) und durch die Wechselwirkung mit den vielen Metallzuständen zu einer lorentzförmigen "Resonanz" verbreitert (Abb. 2.4) [Newns 1969]. Je nach Besetzungsgrad dieser Resonanz relativ zum Valenzniveau des isolierten Atoms oder Moleküls besitzt die Bindung mehr ionischen oder kovalenten bzw. metallischen Charakter.

"Resonanzmodell" und das Modell des "Oberflächenmoleküls", oft kurz MO-Modell genannt, werden in der Literatur manchmal als gegensätzliche Modelle bezeichnet [z.B. Gumhalter et al. 1988], sie stellen jedoch nur verschiedene idealisierte Grenzfälle der chemischen Bindung zwischen Adsorbat und Festkörperoberfläche dar [Gadzuk 1974; Zangwill 1988].

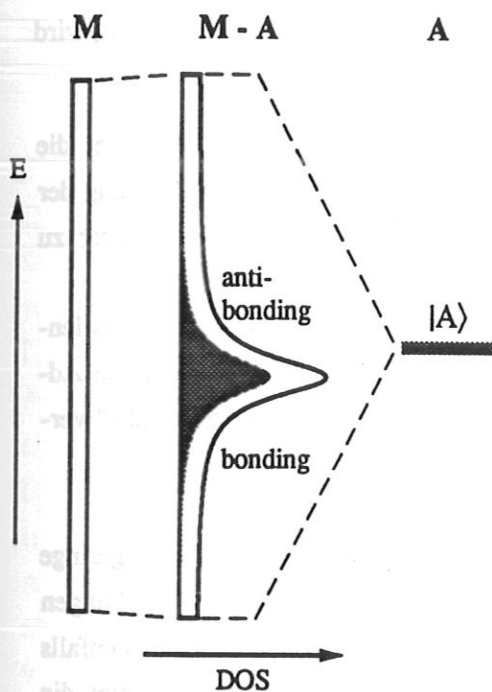


Abb. 2.4. Im Resonanzmodell wird der Adsorbatzustand $|A\rangle$ durch die Wechselwirkung mit einem breiten Metallband zu einer lorentzförmigen Resonanz verbreitert. Die Adsorbatzustandsdichte ist grau unterlegt.

Während im MO-Bild des "Oberflächenmoleküls" bindende und antibindende Anteile der adsorbat-induzierten Zustandsdichte energetisch deutlich voneinander getrennt sind (Abb. 2.2), sind im Resonanzmodell beide Anteile in der Resonanz enthalten. Der niederenergetische Teil der Resonanz entspricht den bindenden, der hochenergetische Teil den antibindenden Zuständen [Lang und Williams 1978].

Ein weiterer Unterschied, der oft mit beiden Modellen verknüpft wird, ist die zu erwartende Energieverschiebung bei Veränderung der Besetzung eines Adsorbatzustandes. So bewirkt im MO-Bild die Wechselwirkung eines unbesetzten Adsorbatzustandes $|A\rangle$ mit besetzten Metallzuständen eine teilweise Besetzung des ehemals unbesetzten Adsorbatzustandes, die sich in der Beimischung des Adsorbatzu-

standes zum bindenden, besetzten Metall/Adsorbat-Hybridzustand ausdrückt (Gl. 2.1, Abb 2.2). Eine stärkere Wechselwirkung führt zu einer stärkeren Besetzung von $|A\rangle$ und zugleich zu einer Verschiebung des antibindenden Zustands $|\bar{A}\rangle$ zu höheren Energien. Im Resonanzmodell dagegen erwartet man intuitiv bei stärkerer Besetzung einer teilweise besetzten adsorbatinduzierten Resonanz eine Abwärtsverschiebung dieser Resonanz, die dann weiter unter die Fermienergie reicht.

Diese entgegengesetzten Erwartungen beider Modelle sind eine Folge der Veränderung verschiedener Parameter, um die stärkere Besetzung des Adsorbatzustandes zu erzielen. Im MO-Modell wird dies durch Vergrößerung des Wechselwirkungsmatrixelements H_{AK} erreicht, wodurch die Form der adsorbatinduzierten Zustandsdichteverteilung verändert wird. Im Resonanzmodell dagegen wird die Form der Resonanz unverändert gelassen (d.h. H_{AK} bleibt unverändert) und die Resonanz wird als ganzes verschoben, um eine stärkere Besetzung zu erreichen. In diesem Fall ist das Matrixelement H_{AA} nicht gleich der Energie des isolierten Adsorbatzustandes. Die Störung erster Ordnung, die in H_{AA} enthalten ist, wird nicht länger, wie im MO-Modell, vernachlässigt.

Je nachdem, ob lokaler oder nichtlokaler Bindungsmechanismus überwiegt, bildet die eine oder die andere der beiden vereinfachten Betrachtungsweisen den geeigneteren Ansatzpunkt zur Behandlung der chemischen Bindung, der je nach gewähltem Adsorbat/Substratsystem noch mehr oder weniger zu modifizieren ist.

In dieser Hinsicht unterscheiden sich die in dieser Arbeit betrachteten Adsorbate Natrium und Kohlenmonoxid: Während die Alkaliadsorption vor allem im Resonanzbild diskutiert wird, wird für die Adsorption von Kohlenmonoxid auf Übergangsmetallen meist das Modell des "Oberflächenmoleküls" verwendet.

Bisher wurde nur der Fall niedriger Adsorbatbedeckungen betrachtet, bei dem keine oder nur geringe Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatatomen oder Molekülen auftreten. Bei höheren Bedeckungen im Bereich einer Monolage werden jedoch die Adsorbate auch miteinander wechselwirken und ebenfalls Bänder ausbilden. Statt der Wechselwirkung diskreter Adsorbatniveaus mit dem Metall ist nun die Wechselwirkung dieser Bänder bzw. deren Zustandsdichte mit dem Metallsubstrat zu betrachten. Im Falle geordneter Adsorbatschichten ist der Wellenvektor k_{\parallel} der Elektronen parallel zur Oberfläche eine "gute" Quantenzahl und die Bänder können dann k_{\parallel} -aufgelöst untersucht werden. Im Gegensatz zur ungeordneten Adsorption bieten damit die Dispersion der Bänder und die wegen der höheren Symmetrie schärferen Auswahlregeln im Experiment (siehe Kap. 3.1) zusätzliche Möglichkeiten zur Identifizierung dieser Zustände. Durch die höhere Symmetrie wird auch die theoretische Behandlung des Problems erheblich vereinfacht.

Die Spektroskopie der elektronischen Zustände bietet die direkteste Methode zur Überprüfung der mikroskopischen Bindungsmodelle. Das besondere Interesse richtete sich bisher auf die besetzten Zustände, da diese die Energetik der Bindung bestimmen. Sie können mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie (PES) untersucht werden. Wie sich noch zeigen wird, läßt sich aber auch aus der Untersuchung der unbesetzten Zustände Information über die Bindung gewinnen, zum Teil solche, die der Photoelektronen-Spektroskopie nicht zugänglich ist. Die Spektroskopie der unbesetzten Zustände, die

Identifizierung dieser Zustände und der Faktoren, die ihre Lage bestimmen, und schließlich die Interpretation dieser Daten in Hinsicht auf den Bindungsmechanismus sind der Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Als experimentelle Methode, unbesetzte Zustände zu spektroskopieren, wurde die Inverse Photoemission (IPE) eingesetzt. Diese Technik wird im nächsten Kapitel vorgestellt.

3. Meßmethode und Experiment

3.1. INVERSE PHOTOEMISSION

Bei der Inversen Photoemission werden Elektronen mit definierter Energie und definiertem Impuls auf die Oberfläche eines Festkörpers geschossen. Dort koppeln sie an unbesetzte Zustände des Festkörpers oberhalb der Vakuumenergie an, aus denen dann strahlende Übergänge in energetisch tieferliegende, unbesetzte Zustände des Festkörpers (d.h. in Zustände mit einer Energie oberhalb der Fermienergie) erfolgen können. Das dabei frei werdende Strahlungsquant $\hbar\omega$ wird in einem Detektor nachgewiesen. Im reduzierten Zonenschema erscheint dieser Übergang des Elektrons aus einem Anfangszustand $|i\rangle$ in den Endzustand $|f\rangle$ bei den hier verwendeten Quantenenergien ($\hbar\omega \approx 10$ eV) als direkter, k -erhaltender Übergang (Abb. 3.1).

Erfolgt der Nachweis - wie in dieser Arbeit - bei einer festen Quantenenergie $\hbar\omega$, so spricht man auch von der Bremsstrahlungs-Isochromaten-Spektroskopie (BIS). In diesem Fall wird dann die Energie der einfallenden Elektronen variiert, um ein Abtasten der unbesetzten Zustände des Festkörpers zu ermöglichen. Liegt die Energie der einfallenden Elektronen gerade um $\hbar\omega$ über einem unbesetzten Zustand, in den direkte Übergänge erlaubt sind, wird ein Maximum der Photonenzählrate zu erwarten sein (Abb. 3.1).

Bei Einfallenergien von ca. 10 bis 100 eV beträgt die mittlere freie Weglänge der Elektronen zwischen 1 und 5 Atomlagen [Ertl und Küppers 1985]. Damit ist das Experiment sowohl auf volumenartige Zustände wie auch auf Zustände, die an der Oberfläche lokalisiert sind, empfindlich. Adsorption von Atomen oder Molekülen führt zu einem veränderten Energieeigenwertspektrum und damit zur Ausbildung zusätzlicher bzw. Veränderung bereits vorhandener Strukturen in den IPE-Spektren.

Außer diesem Primärprozeß tragen auch Strahlungsübergänge mit der Übergangsenergie $\hbar\omega$ zum Spektrum bei, die stattfinden, nachdem das Elektron schon einen Teil seiner Energie in einem inelastischen Sekundärprozeß abgegeben hat. Domi-

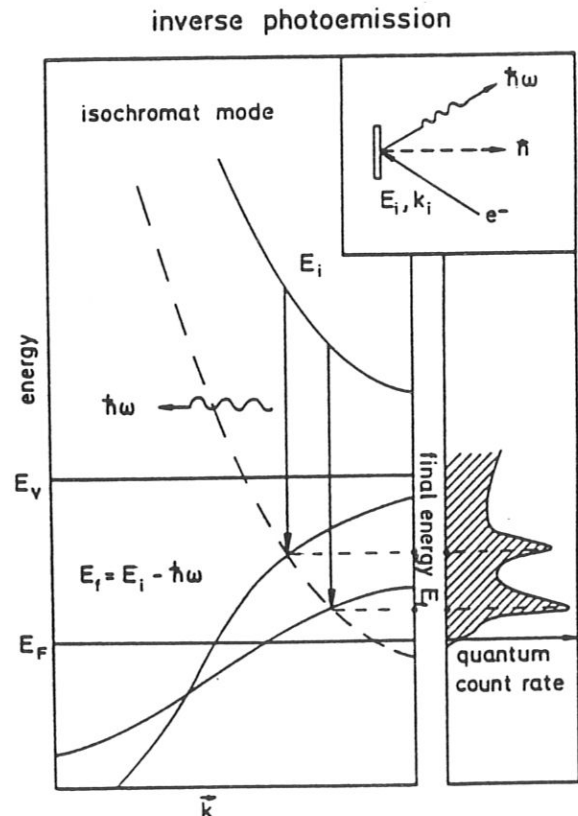


Abb. 3.1. Prinzip der direkten Übergänge in der Inversen Photoemission. Die gestrichelte Linie ist die um die Nachweisenergie verschobene Kurve der Anfangszustände. Die Schnittpunkte mit den Energiebändern der Endzustände legen die Endzustandsenergie möglicher direkter Übergänge fest. Die Übergänge führen zu den Maxima im Spektrum [Dose 1985].

nierend ist hierbei der Prozeß der Elektron-Loch-Paarbildung, der einen energieabhängigen, jedoch strukturellen Untergrund in den IPE-Spektren bewirkt [Dose und Reusing 1980].

Will man auf oben beschriebene Weise die $E(k)$ -Beziehung ausmessen, so muß noch der Einfluß der Kristalloberfläche berücksichtigt werden. Beim Eintritt des Elektrons aus dem Vakuum in den Festkörper "spürt" das Elektron das Kristallpotential und k_{\perp} , die Komponente des Wellenvektors senkrecht zur Oberfläche nimmt zu. Aufgrund der Periodizität des Potentials parallel zur Oberfläche bleibt k_{\parallel} , die Komponente parallel zur Oberfläche, bis auf reziproke Gittervektoren g_{\parallel} des Oberflächengitters erhalten ("Oberflächen-Umklapp").

$$k_{\parallel} = k_{\parallel, \text{Vakuum}} + g_{\parallel}$$

Der Betrag von $k_{\parallel, \text{Vakuum}}$ läßt sich aus der kinetischen Energie der Elektronen im Vakuum sowie deren Einfallswinkel ϑ bestimmen

$$k_{\parallel, \text{Vakuum}} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot E_{\text{kin, Vakuum}}} \sin\vartheta = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot (\hbar\omega + E_f - \Phi_P)} \sin\vartheta \quad (3.1)$$

Φ_P ist die Austrittsarbeit der Probe, E_f die Energie des Endzustandes bezogen auf die Fermienergie.

Da k_{\perp} der Messung nicht zugänglich ist, wird die Auswertung in einem $E(k_{\parallel})$ -Diagramm vorgenommen. Der Vergleich mit theoretischen Volumenbandstrukturrechnungen geschieht in zwei Stufen. Zum einen werden die Energiewerte für alle nicht äquivalenten k_{\perp} -Werte zu einem k_{\parallel} auf diesen k_{\parallel} -Wert projiziert. Die so erhaltene projizierte Bandstruktur gibt Auskunft darüber, in welchem Energiebereich mögliche Anfangs- und Endzustände von Volumenübergängen liegen können. In einem zweiten Schritt wird für alle nicht äquivalenten k_{\perp} zu einem k_{\parallel} -Wert die Volumenbandstruktur nach direkten Übergängen der Übergangsenergie $\hbar\omega$ durchsucht. Ist ein solcher Übergang energetisch möglich, dann wird die entsprechende Endzustandsenergie in das $E(k_{\parallel})$ -Diagramm eingetragen.

Auf einer (1x1)-Oberfläche, d.h. einer Oberfläche, welche die zweidimensionale Translationssymmetrie eines gedachten Volumenschnitts parallel zur Oberfläche besitzt, führen Oberflächen-Umklapp-Prozesse wieder zu einem äquivalenten k_{\parallel} -Wert; sie sind deshalb in den eben erwähnten $E(k_{\parallel})$ -Auftragungen bereits enthalten.

Anders im Falle einer mit einer geordneten Adsorbatschicht bedeckten Oberfläche. Der Austausch von reziproken Gittervektoren der Adsorbat-Überstruktur führt im allgemeinen nicht mehr zu äquivalenten k_{\parallel} -Werten. Dadurch werden zusätzliche direkte Übergänge möglich. Bevor durch Adsorbate hervorgerufene Strukturen in den Spektren als Zustände mit starkem Adsorbatcharakter interpretiert werden, müssen deshalb solche Prozesse ausgeschlossen werden [Desinger 1989].

Die Wahrscheinlichkeit für einen optischen Übergang wird von dem Matrixelement M_{fi} bestimmt, das in Dipolnäherung gegeben ist als [Plummer und Eberhardt 1982]

$$M_{fi} = A \langle f | \mathbf{p} | i \rangle$$

A ist das Vektorpotential der emittierten Strahlung, \mathbf{p} der Impulsoperator, $|i\rangle$ und $|f\rangle$ stehen für Anfangs- und Endzustand. Damit können allein aus Symmetrieüberlegungen Aussagen über M_{fi} gemacht werden. Eine in einer Spiegelebene des Kristalls auf die Oberfläche treffende Elektronenwelle besitzt gerade

Parität bezüglich einer Spiegelung an dieser Ebene und kann deshalb nur an gerade Anfangszustände $|i\rangle$ ankoppeln. Die Komponenten p_{\parallel} und p_{\perp} des Impulsoperators parallel bzw. senkrecht zur Spiegelebene haben gerade bzw. ungerade Parität. Mit

$$M_{fi} = A_{\parallel} \langle f | p_{\parallel} | i \rangle + A_{\perp} \langle f | p_{\perp} | i \rangle \quad (3.2)$$

folgt deshalb, daß bei Übergängen in gerade (ungerade) Endzustände die Strahlung parallel (senkrecht) zur Spiegelebene polarisiert sein muß, da das Matrixelement ansonsten ungerade Parität hat und identisch Null ist. Da elektromagnetische Strahlung im Vakuum transversal polarisiert ist, kann aus der Winkelverteilung der emittierten Photonen die Symmetrie des beteiligten Endzustandes bestimmt werden [Donath 1986, Fauster et al. 1989].

3.2. EXPERIMENT

Die Experimente wurden in einer Ultrahochvakuum-Apparatur durchgeführt, die mit einer Ionenpumpe, einer Titansublimationspumpe mit Kühlfalle und einem Turbomolekularpumpstand ausgerüstet war. Der erreichte Basisdruck lag unter $1 \cdot 10^{-8}$ Pa. Dies erlaubte Meßzeiten von mehreren Stunden, bis eine merkliche Verunreinigung der Probe, erkenntlich an Veränderungen der IPE-Spektren, auftrat.

Als präparative und analytische Hilfsmittel standen zur Verfügung:

- a) Eine Sputterkanone zur Reinigung der Probe durch Beschuß mit Edelgasionen (Ar).
- b) Eine 3-Gitter LEED Optik zur Überprüfung der geometrischen Struktur der sauberen und adsorbatbedeckten Oberfläche. Die Verwendung von Mikrokanalplatten zur Bildverstärkung erlaubte eine Reduktion der Probenströme um ca. 3 Größenordnungen im Vergleich zu herkömmlichen Systemen und minimierte so die durch Elektronenbeschuß hervorgerufene Zerstörung der Adsorbatschicht.
- c) Ein Quadrupolmassenspektrometer zur Restgasanalyse, Überprüfung der chemischen Reinheit eingelassener Gase und zum Aufzeichnen von Thermodesorptionsspektren (TDS). Für Thermodesorptionsmessungen wurde die Probe direkt vor der Eintrittsöffnung einer, das Massenspektrometer abschirmenden, Glaskalotte positioniert, um bevorzugt die von der Probenoberfläche desorbierenden Teilchen nachzuweisen [Feulner und Menzel 1980]. Durch Integration des Desorptionssignals $-dN/dt$ über die Zeit lassen sich die Bedeckungen verschieden dicht gepackter Schichten des gleichen Adsorbates relativ zueinander ermitteln. Die Beobachtung geordneter Adsorbatüberstrukturen mit LEED ermöglicht dann die Umrechnung in absolute Bedeckungsangaben.
- d) Ein Gaseinlaßsystem zum dosierten Einlassen verschiedener Gase (Ar, O₂, CO) in die Meßkammer.
- e) Ein widerstandsgeheizter Alkaliverdampfer der Firma SAES Getters. Vor der erstmaligen Inbetriebnahme wurde dieser sorgfältig ausgegast. Ein geheizter Glaskonus diente zur Kollimierung des Teilchenflusses auf die Probenoberfläche.
- f) Ein IPE-Spektrometer, bestehend aus einer niederenergetischen Elektronenkanone mit elektrostatisch fokussierender Einzellinse und BaO-Kathode, sowie zwei energiselektiven Geiger-Müller-Zählrohren mit Jodfüllung und SrF₂-Eintrittsfenster zum Nachweis der emittierten Photonen. Die

Kombination der Ionisationsschwelle von Jod und der Transmissionskante des Eintrittsfensters ergibt eine mittlere Nachweisenergie von 9.4 eV. Zusammen mit der Energieverbreitung der einfallenden Elektronen ergibt sich für die gesamte Apparatefunktion eine Halbwertsbreite von 0.4 eV [Dose 1977; Dose et al. 1986]. Die IPE-Kanone wurde auch zur Bestimmung der Austrittsarbeit nach der Gegenfeldmethode benutzt.

Die Temperatur der Probe konnte durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff bzw. durch direkte ohmsche Wechselstromheizung zwischen 90 K und 1500 K variiert werden. Alle gezeigten Messungen wurden bei einer Temperatur von ca. 100 K aufgenommen.

Das Magnetfeld am Probenort wurde mit Hilfe dreier Helmholtz-Spulenpaare auf weniger als 1% der Größe des Erdmagnetfeldes reduziert.

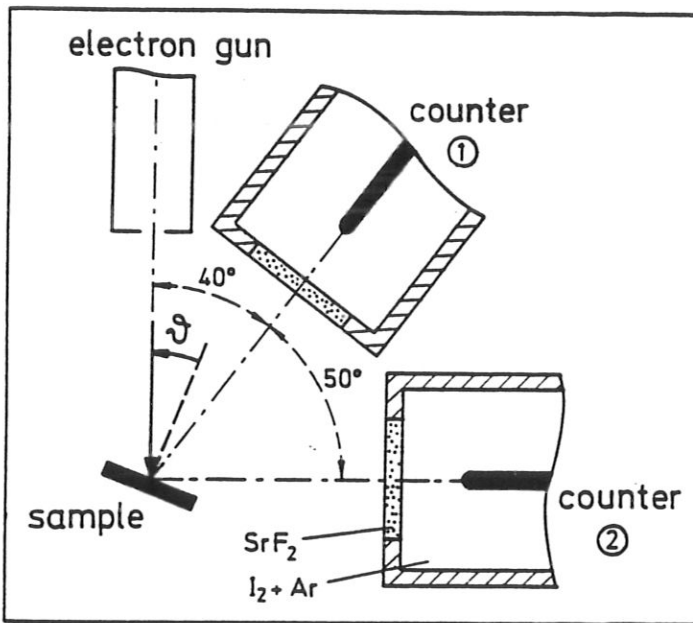


Abb. 3.2. Schematischer Aufbau des IPE-Spektrometers, bestehend aus Elektronenkanone und zwei energieselktiven Geiger-Müller-Zählrohren.

In Abb. 3.2 ist schematisch der Versuchsaufbau für die IPE-Messungen skizziert. Die beiden Zählrohre sind unter festen Winkeln von 40° (Zählrohr 1) und 90° (Zählrohr 2) zur Elektronenkanone angebracht. Die simultane Verwendung zweier Zählrohre ermöglicht eine teilweise Polarisationsanalyse, verbessert die energetische Auflösung in Fällen zweier sich überlappender Strukturen, die von Übergängen mit unterschiedlicher Emissionscharakteristik herrühren [Donath et al. 1986] und verhindert einen Übergang zu übersehen, weil das Zählrohr in eine Richtung montiert ist, in welche die Photonemission nur mit verschwindender Intensität erfolgt (d.h. bei Dipolstrahlung in Richtung der Dipolachse).

Der Einfallswinkel θ der Elektronen, definiert als Winkel zwischen Probennormale und Elektroneneinfallrichtung, kann durch Drehen der Probe variiert werden. Er wird als positiv definiert, wenn sich Zählrohre und Probennormale auf der gleichen Seite der Elektronenkanone befinden (wie in Abb. 3.2). Da alle Messungen senkrecht zu einer Spiegelebene der (110)-Oberflächen erfolgten, führt Kippen der Probe in Gegenrichtung zu einem äquivalenten, durch negatives Vorzeichen gekennzeichneten Elektroneneinfallswinkel und damit zu einem dritten Photonennachweiswinkel. Um auch bei senkrechtem Einfall noch Messungen mit Zählrohr 2 zu ermöglichen, wurde die Probe entlang der Elektroneneinfallrichtung von der Elektronenkanone weggefahren. Der mittlere Photonennachweiswinkel für Zählrohr 2 betrug dann $\sim 80^\circ$.

Isochromatenmessungen wurden in der Regel bei festem Elektroneneinfallswinkel durchgeführt. Da $k_{||}$

gemäß Gl. (3.1) von der detektierten Endzustandsenergie E_f und von der Austrittsarbeit Φ_P der Probe abhängt, ändert sich der Wert von $k_{||}$ sowohl durch Aufbringen einer Adsorbatschicht (Änderung von Φ_P) als auch während eines Isochromatenspektrums selbst (Änderung von E_f). Diese $k_{||}$ -Änderungen können bei den üblichen Parametervariationen ($\Delta E_f \approx 10$ eV, $\Delta \Phi_P \approx \pm 2$ eV) über 50% betragen. War zum direkten Vergleich mit der Theorie ein konstantes $k_{||}$ besonders wünschenswert, wurde der Einfallswinkel der Elektronen gemäß Gl. (3.1) während der Aufzeichnung eines Spektrums wiederholt nachgestellt, so daß ein konstantes $k_{||}$ erzielt wurde.

Für die Messungen an Silber und Palladium stand nur ein Zählrohr, montiert unter einem Winkel von 50° relativ zur Elektronenkanone, zur Verfügung. Auch wurde hier ein Zählrohrfenster aus CaF_2 verwendet. In diesem Fall liegt die mittlere Nachweisenergie bei 9.6 eV, die Halbwertsbreite der gesamten Apparatfunktion beträgt 0.7 eV [Dose et al. 1986].

Das Reinigen der Proben erfolgte durch wiederholte Sputter- und Heizzyklen [Musket et al. 1982]. Die Energien der zum Sputtern verwendeten Ar-Ionen und die Heiztemperaturen betragen 500 eV / 950 K für Ni, 600 eV / 1300 K für Pd und 500 eV / 1000 K für Ag. Hartnäckige Kohlenstoff-Verunreinigungen auf der Pd- und vereinzelt auch auf der Ni-Oberfläche wurden durch Sauerstoffzugabe zu CO oxidiert und konnten anschließend thermisch desorbiert werden. Zur Überprüfung der Sauberkeit der Probenoberfläche dienten LEED und TDS, meist jedoch die Isochromatenspektren selbst. Die Intensität und Lage von kristallinduzierten Oberflächenzuständen erwies sich als ein sehr empfindliches Maß für die Oberflächengüte [Donath 1989]. Die IPE-Spektren der sauberen Ag(110) [Altmann et al. 1986] und Ni(110)-Oberfläche [Donath 1989] konnten sehr gut reproduziert werden. Zur Beurteilung der Kohlenstoffverunreinigung auf Pd(110) wurde die thermische Desorption von adsorbiertem CO herangezogen, da diese deutliche Unterschiede zwischen sauberer und mit Kohlenstoff verunreinigter Probe aufweist [Goschnik et al. 1986]. Die TD-Spektren der sauberen Probe sind in guter Übereinstimmung mit den von Goschnik und Mitarbeitern publizierten Ergebnissen.

Zur Angabe des Bedeckungsgrades einer mit dem Adsorbat A bedeckten Oberfläche haben sich in der Literatur zwei verschiedene Definitionen eingebürgert: einmal das Verhältnis der Zahl der Adsorbatatome bzw. -moleküle zur Zahl der Substratome in der äußersten Atomlage einer unrekonstruierten Oberfläche. Diese Definition wird in dieser Arbeit nur selten benutzt und durch das Symbol $\Theta_{A/S}$ (A = Na, CO; S = Ni, Ag, Pd) gekennzeichnet. Eine zweite Definition gibt die Bedeckung in Bruchteilen einer physikalischen Monolage des Adsorbats A an. Zur Unterscheidung wird hierfür das einfache Symbol Θ_A und die jeweils nachgestellte Einheit ML (=Monolage) verwendet.

4. Die reine Ni(110)-Oberfläche

Die Kenntnis der elektronischen Zustände des reinen Substrats ist eine notwendige Voraussetzung für das Studium der adsorbatbedeckten Oberfläche. Für einen unendlich ausgedehnten Kristall handelt es sich um die bekannten Blochzustände. Durch das Vorhandensein der Oberfläche wird die Symmetrie senkrecht zur Oberfläche gebrochen und es kommt zur Ausbildung zusätzlicher Zustände, der sogenannten Oberflächenzustände, deren maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit nahe an der Oberfläche liegt.

Schon die Berechnung der Energieeigenwerte des idealisierten unendlich ausgedehnten Kristalls erfordert großen Rechenaufwand und intensiven Computereinsatz. Durch die erniedrigte Symmetrie im Falle eines endlichen Kristalls wird die Situation noch komplizierter und man ist zu weiteren Näherungen gezwungen. So wird meist zur Bestimmung der elektronischen Struktur reiner und adsorbatbedeckter Oberflächen das Substrat durch einen nur wenige Atomlagen dicken Film modelliert.

Um das Zustandekommen und das Verhalten der Oberflächenzustände zu verstehen, genügen aber oft auch parametrisierte Modellrechnungen. Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der an der Oberfläche lokalisierten Zustände wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

Zur Berechnung der Nickel-Volumenbandstruktur wird in dieser Arbeit ein von Th. Fauster erstelltes Combined-Interpolation-Scheme-Programm [Smith und Mattheiss 1974] verwendet. Als Eingangsdaten dienten die Ergebnisse der Bandstrukturrechnungen von Eckardt und Fritsche [1987].

Energien werden stets relativ zur Fermienergie E_F angegeben.

4.1. PHASENAKKUMULATIONSMODELL IN DER NÄHERUNG QUASIFREIER ELEKTRONEN

Dieses aus der Streutheorie stammende Modell wurde vor allem zur Beschreibung von Oberflächenzuständen entwickelt [Pendry und Gurman 1975; Echenique und Pendry 1978; Smith 1985], inzwischen jedoch auch schon zur Diskussion der elektronischen Struktur adsorbatbedeckter Oberflächen verwendet [Lindgren und Wallden 1987, 1988, 1989; Lenac et al. 1987; Chen und Smith 1989]. Im folgenden wird ein kurzer Abriß dieser Theorie gegeben.

Zur Bestimmung der Eigenwerte eines Systems ist die Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

zu lösen. Oft ist die funktionale Abhängigkeit des Potentials in verschiedenen Raumbereichen drastisch verschieden. Es bietet sich dann an, die Schrödingergleichung zunächst in den verschiedenen Teilbereichen separat zu lösen und dann die Wellenfunktion ψ und deren Ableitung $\nabla \psi$, oder einfacher die logarithmische Ableitung $L = \frac{\nabla \psi}{\psi}$, an den Schnittstellen zwischen den Teilbereichen stetig aneinander anzuschließen.

Die oben genannte Situation liegt auch an der Oberfläche eines Festkörpers vor. Das entsprechende Potential ist in Abb. 4.1 in einem Schnitt senkrecht zur Oberfläche schematisch dargestellt: im Bereich C ("crystal") das periodische Potential des Kristalls, im Bereich B ("barrier") das gegen die Vakuumenergie E_V ansteigende Barrierenpotential, dazwischen im Bereich D noch ein konstantes Potential V_D der Breite d . Dieses konstante Potential kann z.B. als einfachste Näherung für das Potential in der Nähe der Oberfläche verwendet werden. Später werden wir sehen, daß auch eine Schicht von Alkaliatomen gut durch ein konstantes Potential beschrieben werden kann.

Selbstkonsistente Berechnungen des effektiven Potentials an der Oberfläche zeigen, daß bereits eine Atomlage außerhalb der äußersten Atomschicht das Potential praktisch nur noch von der Distanz von der Oberfläche abhängt und sich parallel zur Oberfläche nur wenig ändert [siehe z.B. *Jennings et al. 1988*]. Wir wollen deshalb vereinfachend annehmen, daß das Potential in den Bereichen B und D nur noch von der Koordinate z senkrecht zur Oberfläche abhängt. Durch den Ansatz

$$\psi_B(\mathbf{r}) = \psi_{B,z}(z) \cdot e^{\pm i \mathbf{k}_{\parallel} \mathbf{r}_{\parallel}} \quad \text{bzw.}$$

$$\psi_D(\mathbf{r}) = \psi_{D,z}(z) \cdot e^{\pm i \mathbf{k}_{\parallel} \mathbf{r}_{\parallel}}$$

läßt sich die Schrödingergleichung in den Bereichen B und D separieren. r_{\parallel} und k_{\parallel} bezeichnen dabei die zweikomponentigen Vektoren des Orts- bzw. Wellenvektors parallel zur Oberfläche. Die Schrödingergleichung für $\psi_{B,z}$ bzw. $\psi_{D,z}$ enthält dann statt der Energie E die sogenannte Senkrechtenergie

$$E_{\perp} = E - E_{\parallel} = E - \frac{\hbar^2}{2m} k_{\parallel}^2$$

Mit den Definitionen

$$\begin{aligned} \kappa_D \cdot \tan\left(\frac{\varphi_B}{2}\right) &= +L_z^B(z_B) \\ \kappa_D \cdot \tan\left(\frac{\varphi_C}{2}\right) &= -L_z^C(z_C) \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\varphi_D = \kappa_D \cdot d$$

und $d = z_B - z_C$

$$\begin{aligned} \kappa_D &= \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot (E_{\perp} - V_D)} \\ L_z^{B,C} &= \frac{1}{\psi_{B,C}} \cdot \frac{\partial \psi_{B,C}}{\partial z} \end{aligned} \quad (4.2)$$

schreibt sich die Stetigkeitsbedingung für die z -Komponente L_z der logarithmischen Ableitung als

$$\varphi_B + \varphi_C + 2\varphi_D = 2\pi n \quad n=0,1,2,\dots \quad (4.3)$$

Am einfachsten ist dies für den Fall $d = 0$ ($z_B = z_C$) zu sehen. Dann muß gelten

$$L_z^B(z_B) = L_z^C(z_C) \quad , \text{damit} \quad \tan\left(\frac{\varphi_B}{2}\right) = -\tan\left(\frac{\varphi_C}{2}\right) \quad \text{und somit} \quad \frac{\varphi_B}{2} = -\frac{\varphi_C}{2} + \pi n$$

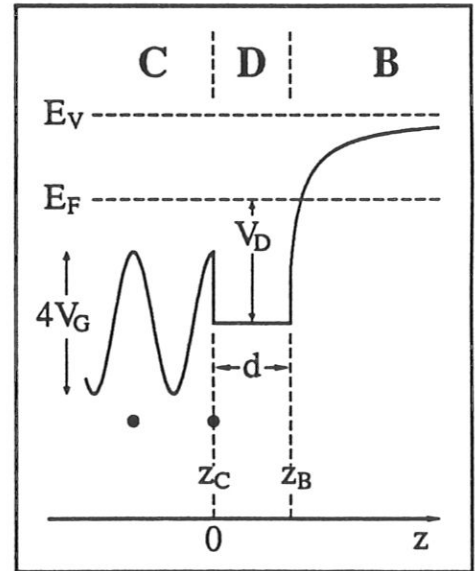


Abb. 4.1. Schematische Darstellung des Potentialverlaufs an einer Oberfläche. Die Parameter werden im Text näher erläutert.

Im Fall $d = 0$ bzw. bei der Einbeziehung des konstanten Potentialbereichs D in den Bereich B oder C kann die Größe V_D und damit κ_D beliebig gewählt werden. Üblicherweise wird dann V_D gleich dem inneren Potential des Kristalls gesetzt.

φ_B und φ_C sind gemäß den Definitionsgleichungen (4.1) nur bis auf Vielfache von 2π definiert. Der Term $2\pi n$ in Gl. (4.3) ist ein Ausdruck dieser Vieldeutigkeit. Alle folgenden Aussagen über Werte der Phasen φ_B und φ_C gelten deshalb nur bis auf Vielfache von 2π .

Sind die vorgegebenen Randbedingungen in ψ_B und ψ_C schon berücksichtigt (i.allg. die Forderung nach dem Verschwinden der Wellenfunktion im Unendlichen), dann stellt Gleichung (4.3) die Quantisierungsbedingung für die Energieeigenwerte dar.

Im Streuformalismus, aus dem dieses Phasenmodell abstammt, erhält man Oberflächenzustände als Pole in der Streuamplitude einer im Bereich D zwischen Kristall und Vakuumbarriere vielfach reflektierten Welle. Bei jedem Hin- und Herlaufen mit Reflexion an der Vakuumbarriere und am Kristallpotential ändert sich die Phase einer einfallenden ebenen Welle um $\varphi_B + \varphi_C + 2\varphi_D$. Pole in der Streuamplitude entstehen, wenn einfallende und reflektierte Wellen konstruktiv interferieren, d.h. wenn gilt

$$\varphi_B + \varphi_C + 2\varphi_D = 2\pi n$$

Da die Phasen i.allg. komplexe Zahlen sind, enthält diese Gleichung (bzw. Gl. 4.3) zwei Gleichungen für den Real- bzw. Imaginärteil der Phasen. Mit den Definitionen

$$e^{i\varphi_{B,C}} = r_{B,C} \cdot e^{i\Phi_{B,C}}$$

$$e^{i\varphi_D} = t_D \cdot e^{i\Phi_D}$$

$$(r_{B,C}, t_D, \Phi_{B,C,D} \text{ reell})$$

schreiben sich die Gleichungen für Real- und Imaginärteil als

$$\Phi_B + \Phi_C + 2\Phi_D = 2\pi n \quad (4.3a)$$

$$r_B \cdot r_C \cdot t_D^2 = 1 \quad (4.3b)$$

Im Streubild haben die Größen r_B , r_C und t_D die Bedeutung von Reflexions- bzw. Transmissionskoeffizienten. Da diese nicht größer als 1 sein können, folgt aus Gleichung (4.3b), daß alle diese Koeffizienten den Betrag 1 besitzen müssen. Das bedeutet, daß gebundene Oberflächenzustände nur existieren, wenn die Energie in einer Bandlücke der projizierten Bandstruktur liegt ($r_C = 1$) und kleiner als $E_V + E_{II}$ ist ($r_B = 1$). Die Phasen φ_C und φ_B sind dann reell. Außerhalb dieses Energiebereichs erhält man keine diskreten Zustände und man spricht dann von Oberflächenresonanzen.

In die Berechnung der Phasen gehen (bis auf den Wert von κ_D) nur Eigenschaften des jeweiligen Raumbereiches ein. Sie bieten damit gut definierte "Schnittstellen", um Näherungen in den einzelnen Bereichen einzuführen und die Möglichkeit, Auswirkungen von Parameteränderungen in diesen Bereichen schnell zu erkennen. Zur Berechnung der verschiedenen Phasen muß die Schrödingergleichung in den jeweiligen Raumbereichen gelöst werden.

Im Kristall geschieht dies näherungsweise durch den Zwei-Band-Ansatz

$$\Psi_C = u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + u_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (4.4)$$

(\mathbf{k} : Wellenvektor, \mathbf{G} : reziproker Gittervektor. Der Koordinatenursprung liegt in einem Oberflächenatom)
In diesem "Zwei-Band-Modell" ist die Energie gegeben durch [Ashcroft und Mermin 1981]

$$E = V_0 + \frac{\hbar^2}{4m} \cdot \{k^2 + (\mathbf{k}-\mathbf{G})^2\} \pm \sqrt{\frac{\hbar^4}{16m^2} \cdot \{k^2 - (\mathbf{k}-\mathbf{G})^2\}^2 + V_G^2} \quad (4.5)$$

V_0 bezeichnet das innere Potential des Kristalls und V_G die mit dem reziproken Gittervektor \mathbf{G} verknüpfte Fourierkomponente des Kristallpotentials. Am Zonenrand ($k = \frac{G}{2}$) gilt

$$E = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \pm V_G$$

und man erhält eine Bandlücke der Breite $2V_G$.

Das linke Teilbild von Abb. 4.2 zeigt den Vergleich der Combined-Interpolation-Scheme-Bandstrukturrechnung von Nickel (offene Symbole) mit der am Zonenrand an diese Rechnung angepaßten Zwei-Band-Näherung (Linie) entlang der Linie (L-) Δ -L der Brillouinzone. Die gezeigte Dispersion entspricht damit der $E(k_{\perp})$ -Dispersion am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Ni(110)-Oberflächenbrillouinzone (OBZ).

Die steilen frei-elektronen-artigen (=sp-artigen) Bänder werden durch die Zwei-Bandrechnung dort gut reproduziert, wo keine Wechselwirkung mit benachbarten d-Bändern möglich ist. Die flachen d-Bänder selbst werden im einfachen Zwei-Band Ansatz (4.4) nicht explizit berücksichtigt. Die Projektion der gezeigten $E(k_{\perp})$ -Dispersion auf den $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone liefert eine Bandlücke der projizierten Bandstruktur von von 0.2 bis 6.4 eV oberhalb der Fermienergie.

Das Auftreten von Bandlücken ist eine Folge der Translationssymmetrie des Kristalls. Rechentechnisch drückt sich dies in der Beschränkung auf reelle \mathbf{k} -Werte aus. Durch die Anwesenheit der Oberfläche wird die Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche gebrochen und die Komponente des Wellenvektors in Richtung der Oberflächennormale (z-Richtung) kann auch komplexe Werte annehmen:

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z - iq) = (k_{\parallel}, k_z - iq)$$

k_x, k_y, k_z, q sind hierbei reell. Gleichung (4.5) liefert für

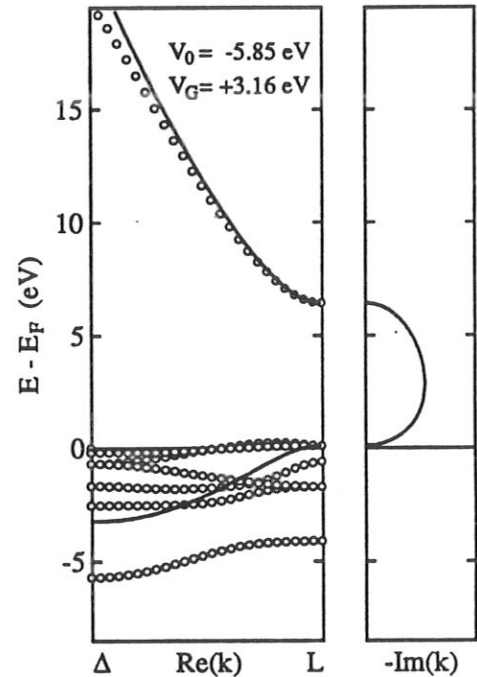


Abb. 4.2. Linkes Teilbild: Vergleich von Combined-Interpolation-Scheme-Rechnung (Symbole) und Zwei-Band-Näherung entlang der Linie (L-) Δ -L der dreidimensionalen Nickel-Brillouinzone, entsprechend der $E(k_{\perp})$ -Dispersion am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Ni(110)-OBZ. Die Bandstruktur weist am Zonenrand eine Bandlücke der Größe $2V_G$ auf.

Rechtes Teilbild: Fortsetzung der Zwei-Band-Näherung für komplexe \mathbf{k} -Vektoren, die durch das Vorhandensein der Oberfläche ermöglicht werden.

$q \neq 0$ auch Energien im sonst verbotenen Bereich der Bandlücke (Abb. 4.2, rechtes Teilbild).

Im folgenden möchte ich mich nun auf Energien in der Bandlücke und auf Werte von $k_{\parallel} = \frac{G_{\parallel}}{2}$ (das entspricht den Hochsymmetriepunkten der OBZ) beschränken, da hier die Lösung besonders einfach darstellbar ist. Für reelle Energieeigenwerte gilt dort

$$k_z = \frac{G_z}{2}$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} q^2 = -E_{\perp} + V_0 - \frac{\hbar^2}{8m} G_z^2 + \sqrt{V_G^2 + \frac{\hbar^2}{2m} G_z^2 (E_{\perp} - V_0)} \quad (4.6)$$

Als Wellenfunktion erhält man

$$\Psi_{k_{\parallel}, k_z, q}(\mathbf{r}) = e^{qz} \cos(k_{\parallel} r_{\parallel} + k_z z + \delta)$$

$$\text{mit } e^{-2i\delta} = \frac{1}{V_G} \left\{ E - V_0 - \frac{\hbar^2}{2m} \cdot (k_{\parallel}^2 + k_z^2 - q^2) + i \frac{\hbar^2}{m} k_z q \right\}$$

Gleichung (4.6) liefert zwei Lösungen $q = \pm |q|$. Liegt der Kristall im Halbraum $z < 0$, wie in Abbildung 4.1, so ergibt nur die positive Lösung eine quadratintegrale Wellenfunktion.

Für $k_{\parallel} \neq 0$ ist zu beachten, daß bei Vorhandensein einer Spiegelebene senkrecht zu k_{\parallel} (für Ni(110) ist dies bei \bar{X} und \bar{Y} der Fall) ein äquivalenter k -Punkt zu $(k_{\parallel}, k_z - iq)$ bei $(-k_{\parallel}, k_z - iq)$ existiert, mit der Wellenfunktion

$$\Psi_{-k_{\parallel}, k_z, q}(\mathbf{r}) = e^{qz} \cos(-k_{\parallel} r_{\parallel} + k_z z + \delta)$$

Die symmetrieangepaßten Lösungen sind dann die positive und negative Linearkombination beider Wellenfunktionen

$$\Psi_C^+ = e^{qz} \cos(k_{\parallel} r_{\parallel}) \cos(k_z z + \delta)$$

$$\Psi_C^- = e^{qz} \sin(k_{\parallel} r_{\parallel}) \sin(k_z z + \delta)$$

Ψ_C^+ und Ψ_C^- besitzen gerade bzw. ungerade Parität bezüglich der betrachteten Spiegelebene durch den Ursprung, der in einem Oberflächenatom liegt. Für $k_{\parallel} = 0$ bei $\bar{\Gamma}$ ist Ψ_C^- identisch Null und entfällt als Lösung. Damit lassen sich nun die Kristallphasen in Abhängigkeit von der Energie berechnen:

$$\kappa_D \cdot \tan\left(\frac{\varphi_C^+}{2}\right) = -q + k_z \cdot \tan(k_z z_C + \delta)$$

$$\kappa_D \cdot \tan\left(\frac{\varphi_C^-}{2}\right) = -q - k_z \cdot \cot(k_z z_C + \delta)$$

An der Unter- und Oberkante der Bandlücke besitzt q jeweils den Wert Null. Für positive Werte von V_G (wie im Fall der Bandlücken von Nickel bei \bar{X} und \bar{Y}) steigt somit die Phase 2δ in der Bandlücke von $-\pi$ bis 0 an. Wegen $\kappa_D \approx k_z$ folgt am Ort des äußersten Substratatoms ($z_C = 0$) für φ_C^+ ebenfalls eine Variation von $-\pi$ bis 0, φ_C^- nimmt von 0 bis π zu.

Zur Berechnung der Barrierenphase φ_B ist es nötig, den Potentialverlauf an der Oberfläche zu kennen. Einem Vorschlag von *Smith [1985]* folgend, brechen wir das periodische Kristallpotential (simuliert hier durch das Zwei-Band-Modell) bei $z_C = 0$ am Ort der äußersten Atome ab und setzen es mit dem

konstanten inneren Kristallpotential $V_D = V_0$ im Bereich D bis zum Ort z_B fort. Ab hier soll der Potentialverlauf dann dem klassischen Bildkraftpotential

$$V(z) = E_V - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{4(z-z_{im})}$$

folgen. z_{im} bezeichnet die Lage der Bildladungsebene. Mit den Substitutionen

$$\lambda = \frac{e^2}{32\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (E_V - E_{\perp}) \right\}^{-1/2}, \quad \zeta = 2(z-z_{im}) \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_V - E_{\perp})} \quad \text{und} \quad \omega(\zeta) = \psi_{B,z}(z)$$

schreibt sich die Schrödingergleichung im Bereich B als

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} + \frac{\lambda}{\zeta} - \frac{1}{4} \right\} \omega = 0.$$

Die für $z \rightarrow \infty$ verschwindenden Lösungen dieser Differentialgleichung sind die bekannten Whittakerfunktionen $W_{\lambda, 1/2}(\zeta)$ [Slater 1964].

Auf die komplizierte analytische Darstellung dieser Funktionen soll hier verzichtet werden, da sie eine umfangreiche, aber nur wenig hilfreiche Diskussion erfordert. Eine elegante Methode zur numerischen Berechnung der Whittakerfunktionen findet sich bei Lindgren und Wallden [1988a]. Charakteristisch für die zugehörigen Phase φ_B ist ein monotoner Anstieg, beginnend bei einem Wert von $-\pi$ für $E_{\perp} = V_D$ sowie das divergente Verhalten für $E_{\perp} \rightarrow E_V$ ($E \rightarrow E_V + E_{\parallel}$).

In Abb. 4.3 sind die Phasen, berechnet für die Bandlücke am \bar{Y} -Punkt der Ni(110)-OBZ dargestellt. Der Wert von E_{\parallel} beträgt hier etwa 3 eV. Die Energien der Oberflächenzustände sind durch die Schnittpunkte der Barrierenphase φ_B und der Kurven $2\pi n - 2\varphi_D - \varphi_C^{\pm}$ gegeben (ausgefüllte Symbole). Liegt die "Parallelvakuumenergie" $E_V + E_{\parallel}$ innerhalb der Bandlücke, so kommt es wegen der Divergenz der Barrierenphase ähnlich wie beim Wasserstoffatom zur Ausbildung einer rydbergartigen Serie von gebundenen Zuständen knapp unterhalb der "Parallelvakuumenergie".

Die erhaltenen Oberflächenzustände werden durch die Quantenzahl n numeriert. Da obige Definitionsgleichungen die Phasen nur bis auf Vielfache von 2π festlegen, ist diese Klassifizierung nicht eindeutig. In Analogie zum Wasserstoffatom wird deshalb die Konvention gewählt, daß die Quantenzahl n

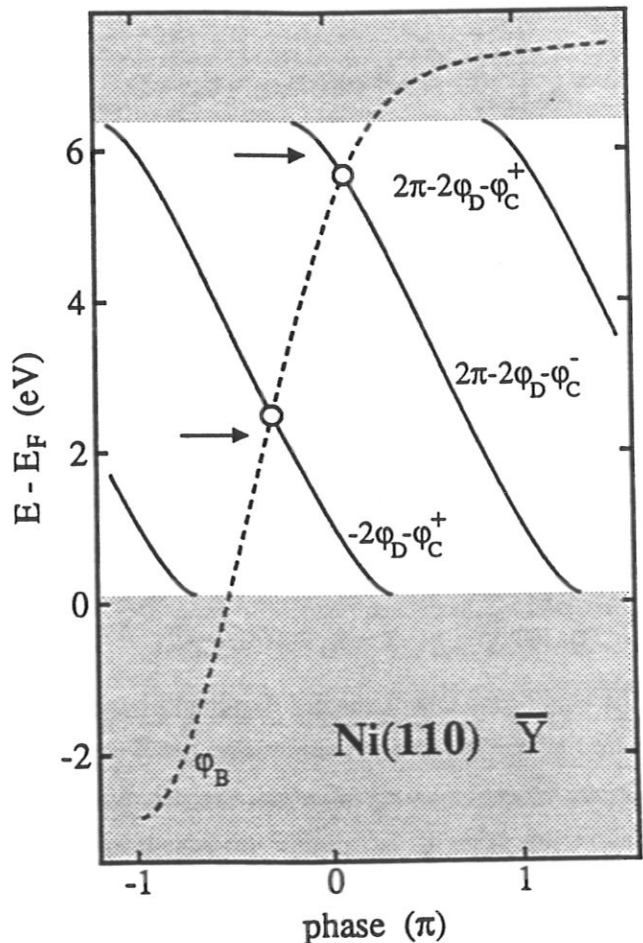


Abb. 4.3. Phasenrechnung für die Bandlücke (weißer Bereich) von Ni(110) bei \bar{Y} . Oberflächenzustände existieren für $\varphi_B = 2\pi n - 2\varphi_D - \varphi_C^{\pm}$. Die experimentell bestimmten Energielagen sind durch Pfeile gekennzeichnet.

die Zahl der Nullstellen der Wellenfunktion außerhalb des Orts der Oberflächenatome (d.h. für $z \geq 0$) angibt. Symmetrische und antisymmetrische Lösungen bezüglich der Spiegelebene des Kristalls werden durch den Zusatz "+" oder "-" unterschieden. Oberflächenzustände der sauberen Oberfläche mit $n = 0$ werden auch als kristallinduzierte Zustände, Zustände mit $n \geq 1$ als barriereninduzierte oder bildkraftinduzierte Zustände bezeichnet [Echenique und Pendry 1978; Smith 1985].

Die energetische Lage der Oberflächenzustände hängt stark von der gewählten Dicke d des konstanten Potentials im Bereich D ab. Die Phase φ_D ist proportional zur Dicke dieses Bereichs; eine Zunahme von d führt deshalb zu einer "Linksverschiebung" der Kurven $2\pi n - 2\varphi_D - \varphi_C^\pm$ und somit zu einem Absinken der Energieeigenwerte der Oberflächenzustände. Diese Aussage gilt generell, solange nur Barrierenphase φ_D und Kristallphase φ_C monoton mit der Energie ansteigen. Eine Veränderung der Tiefe V_D des konstanten Zwischenpotentials beeinflusst ebenfalls die Lage der Oberflächenzustände. Mit zunehmender Tiefe nimmt φ_D zu - wenn auch nicht proportional - und die Oberflächenzustände werden ebenfalls energetisch abgesenkt.

Wegen der starken Abhängigkeit der Energielagen von der Wahl der Parameter des Oberflächenpotentials, ist dieses einfache Modell weniger gut geeignet, um absolute Energielagen zu berechnen. Energieverschiebungen jedoch, hervorgerufen durch Modifikation des Oberflächenpotentials, z.B. durch Adsorbate, sollten zumindest in ihrem Trend gut beschrieben werden.

Die verschiedenen Parameter des Modells wurden wie folgt bestimmt:

Das innere Potential V_0 und die Fourierkomponente V_G sind durch die Anpassung der Zwei-Band-Rechnung an die Bandlücke am L-Punkt der Brillouinzone festgelegt (Abb. 4.2); sie betragen $V_0 = -5.85$ eV bzw. $V_G = +3.16$ eV. Die Lage der Vakuumenergie E_V wurde experimentell aus der Einsatzkante des Probenstromes zu $E_V = 4.8$ eV bestimmt. Die Literaturwerte schwanken zwischen 4.65 eV [Wandelt 1987] und 5.04 eV [Baker et al. 1971]. Als Ort der Bildladungsebene wird fest $z_{im} = z_B - 0.45 \text{ \AA}$ vorgegeben. Dies entspricht einem Wert des Potentials am Anschlußpunkt z_B von -3.2 eV. Das Potential weist somit bei z_B einen Sprung von $V_0 = -5.85$ auf $V_{Na} = -3.2$ eV auf. Diese Festlegung dient dem Zweck, die Adsorption von Natrium auf der Ni(110)-Oberfläche mit einem möglichst einfachen Modell zu beschreiben und wird in Kap. 5.1 näher erläutert. Der einzige noch verbleibende Parameter, die Dicke d des konstanten Potentials direkt vor der Oberfläche, wurde benutzt, um die berechneten Energieeigenwerte der Oberflächenzustände der sauberen Probe am \bar{Y} -Punkt der OBZ (und nur dort!) an die experimentell ermittelten Energielagen (siehe Kap. 4.2) anzupassen. Dies ergibt einen Wert von $d = 1.2 \text{ \AA}$. Theoretische und experimentelle Ergebnisse der adsorbatinduzierten Veränderungen der Energielagen dieser Zustände können so direkt miteinander verglichen werden.

Für die Darstellung in Abb. 4.3 wurden bereits diese Parameter verwendet. Zum Vergleich sind die zur Anpassung benutzten, experimentell bestimmten Energielagen der Oberflächenzustände durch horizontale Pfeile gekennzeichnet.

Dieses Modell ist auch auf allgemeine Werte von $k_{||}$ erweiterbar [Chen und Smith 1987]. Damit läßt sich die Dispersion $E(k_{||})$ der Oberflächenzustände in der Nähe der Hochsymmetriepunkte berechnen. Auf Grund der verringerten Symmetrie verläuft die Rechnung hier jedoch komplizierter, so daß auf eine Darstellung verzichtet wurde. Als wesentlicher Zusatzpunkt geht hier ein, daß die Fourierkomponente V_G

des (Pseudo-) Potentials für jeden Wert von k_{\parallel} neu der Bandlücke der projizierten Bandstruktur angepaßt werden muß.

Bisher wurde der zum Blochzustand mit der z-Komponente k_z des Wellenvektors äquivalente Zustand mit $k_z' = -k_z$ (zum Gittervektor G' mit $G_z' = -G_z$) außer acht gelassen. In der Bandlücke stellt dieser Zustand wegen der speziellen Forderung $k_z = G_z/2$ keine weitere linear unabhängige Lösung dar. Außerhalb der Bandlücke gilt dies nicht mehr. Dort kann immer eine Kombination der Zustände zu k_z bzw. k_z' gefunden werden, die stetig an die Lösung der Schrödingergleichung in den Bereichen B und D angeschlossen werden kann und man erhält ein Kontinuum von Zuständen. Diese "Volumen"-Zustände sind jedoch nicht quadratintegrabel, da deren Wellenfunktion in den Kristall hinein nicht abfällt ($q = 0$). An der Oberfläche lokalisierte Zustände bzw. Resonanzen außerhalb der Bandlücke können in dem einfachen hier vorgestellten Modell nicht behandelt werden.

Im Streuformalismus führt das Verlassen des Bandgaps zu einer Kristallreflektivität r_C kleiner als eins. Anstelle der Pole der Streuamplitude (Oberflächenzustände) existieren dann nur noch Maxima der Streuamplitude (Oberflächenresonanzen).

4.2. UNBESETZTE ZUSTÄNDE DER REINEN Ni(110)-OBERFLÄCHE

Winkelaufgelöste IPE-Messungen an Ni(110) wurden bereits von Donath und Goldmann durchgeführt [Donath 1984, 1989; Goldmann et al. 1985]. Da diese Messungen jedoch entweder in anderer Meßgeometrie (Winkelintegrierter Photonennachweis sowie beschränkter Bereich des Elektroneneinfallswinkels) oder mit schlechterer Auflösung (CaF₂-Fenster) aufgenommen wurden, sind sie nur bedingt als Referenzspektren zu den in dieser Arbeit besprochenen IPE-Spektren der adsorbatbedeckten Oberfläche geeignet. Deshalb wurden die unbesetzten Zustände der reinen Ni(110)-Oberfläche nochmals ausführlich entlang der beiden Hochsymmetrielinien $\bar{\Gamma}\bar{X}$ und $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ vermessen. Dieses Kapitel dient im wesentlichen der Darstellung der IPE-Ergebnisse. Für eine ausführliche Diskussion sei auf oben genannte Referenzen sowie auf die Arbeit von Garrett und Smith [1986] verwiesen.

Fig. 4.4 zeigt die geometrische Struktur der Oberfläche sowie die zugehörige zweidimensionale Oberflächenbrillouinzone (OBZ) mit den üblichen Bezeichnungen der Hochsymmetriepunkte.

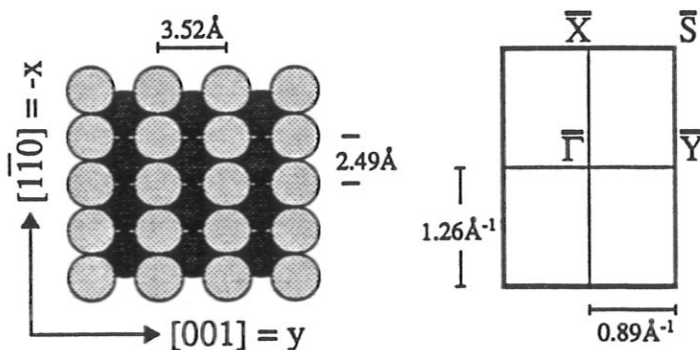


Abb. 4.4. Struktur der Ni(110)-Oberfläche (Aufsicht) und der zugehörigen Oberflächenbrillouinzone. Atome der 1. (2.) Lage sind hellgrau (dunkelgrau) gezeichnet.

IPE-Spektren für beide Hochsymmetrielinien, aufgenommen unter verschiedenen Photonennachweiswinkeln sind in Abb. 4.5 und 4.6 dargestellt. Die Nachweisgeometrie ist jeweils schematisch in der rechten unteren Bildecke angedeutet. Die Peaklagen der Übergänge sind in einem $E(k_{\parallel})$ -Diagramm zusammengefaßt (Fig. 4.7). Bereiche der projizierten Bandstruktur sind durch Graufärbung erkennbar, Bandlücken sind weiß gezeichnet. Mögliche direkte Übergänge aus, bezüglich der jeweiligen Spiegelebene geraden Anfangszuständen sind als gepunktete Linien eingetragen. Durchgezogene Linien geben die mit dem Phasenakkumulationsmodell berechneten $E(k_{\parallel})$ -Dispersionen der Oberflächenzustände wieder. Wie im letzten Kapitel schon erwähnt, wurden die theoretisch berechneten Energielagen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt (jedoch nur dort) an die experimentellen Daten angepaßt.

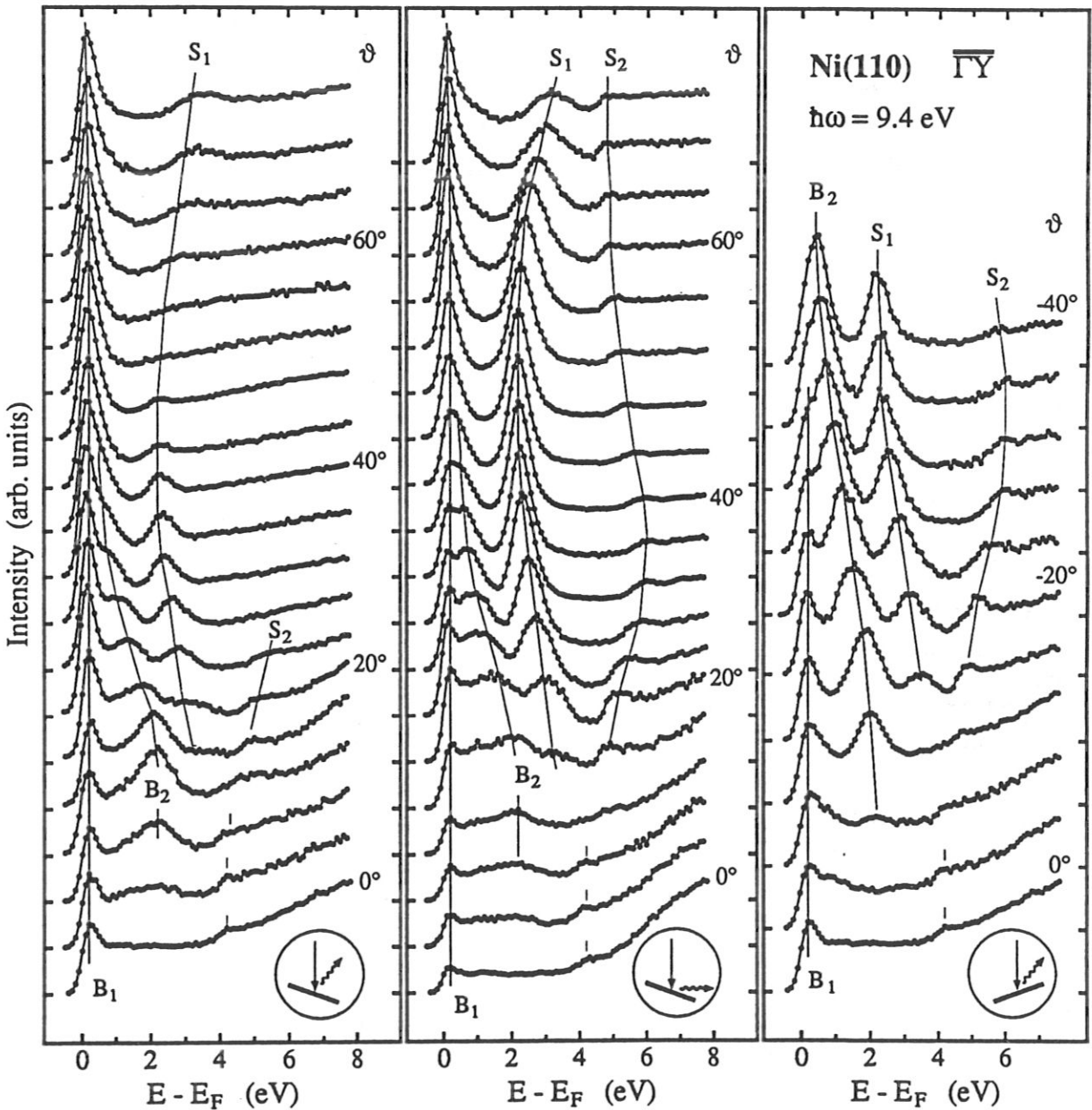


Abb. 4.5. Winkelaufgelöste IPE-Messungen von Ni(110) - $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ für verschiedene Photonennachweisgeometrien. Der Elektroneneinfallswinkel wurde in Schritten von 4° verändert.

Entlang des $\overline{\Gamma\Gamma}$ -Azimuts können vier deutliche Strukturen verfolgt werden:

Die praktisch nicht dispergierende Struktur B_1 wird durch Übergänge in den unbesetzten Teil des Ni-d-Bandes hervorgerufen. Bei nahezu senkrechtem Elektroneneinfall dominiert nicht k-erhaltende Zustandsdichte-Emission, während bei größeren Einfallswinkeln direkte Übergänge überwiegen. Dies ist aus den Dipolauswahlregeln zu erwarten [Donath 1989] und zeigt sich experimentell in verschiedenem Verhalten bei Heizen und Aufrauen (Sputtern) der Probe: Bei größerem Einfallswinkel erfolgt die für direkte Übergänge zu erwartende Intensitätsschwächung, nahe bei $\vartheta=0^\circ$ dagegen steigt die Peakintensität an.

Peak B_2 stammt von direkten Übergängen in frei-elektronen-artige Bänder des Ni-Kristalls. Die gemessene Dispersion folgt gut dem theoretisch erwarteten Verlauf.

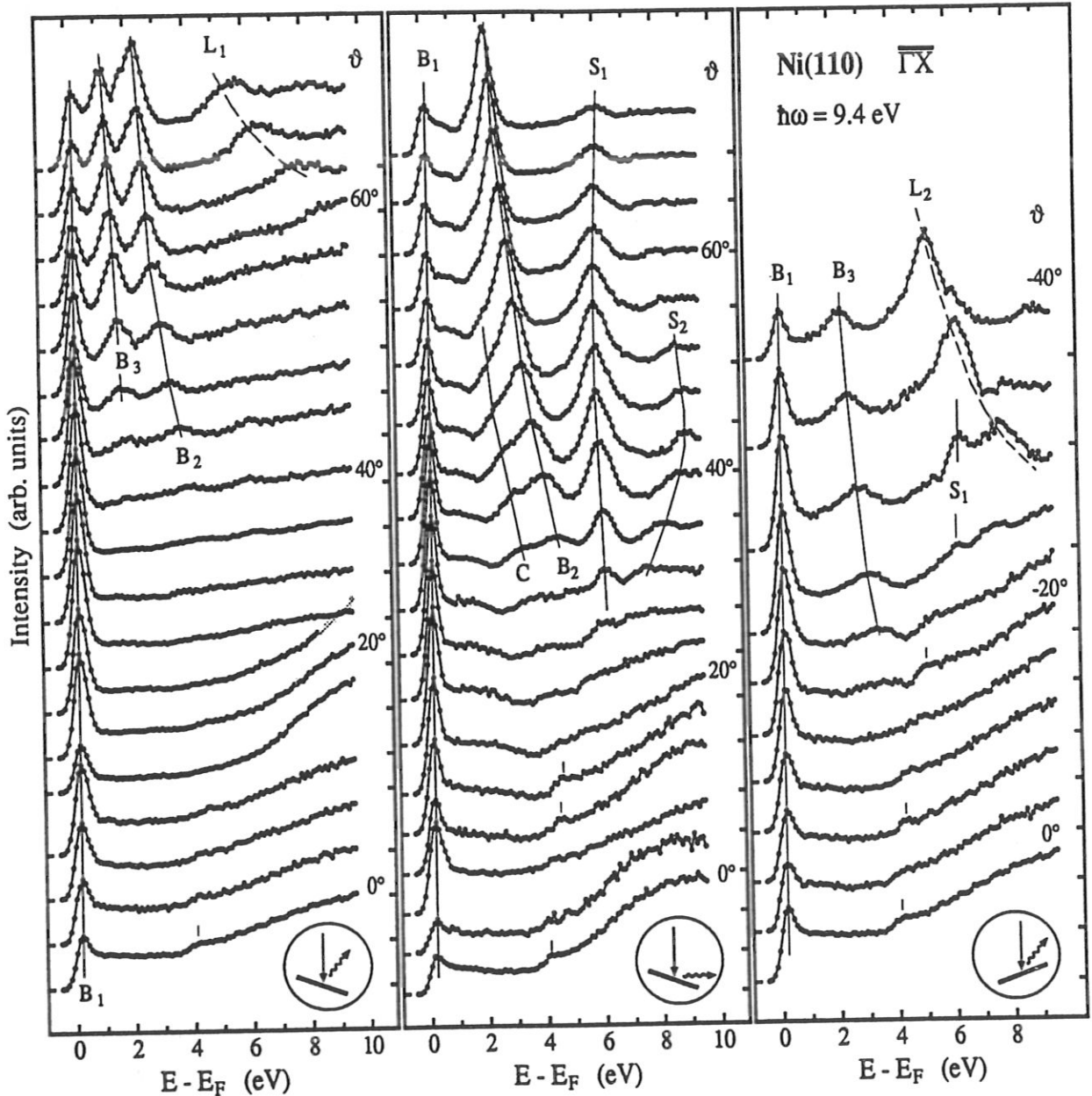


Abb. 4.6. Wie Abb. 4.5, jedoch für Ni(110) - $\overline{\Gamma\overline{X}}$.

Die mit S_1 und S_2 bezeichneten Strukturen liegen in der Bandlücke der projizierten Bandstruktur um \bar{Y} und werden, entsprechend den Betrachtungen des letzten Kapitels, als symmetrischer kristallinduzierter und antisymmetrischer bildkraftinduzierter Oberflächenzustand interpretiert [Goldmann et al. 1985; Garrett and Smith 1986].

Zustand B_2 liegt in der Nähe von \bar{Y} sehr nahe an der Unterkante der Bandlücke. Garrett und Smith vermuten deshalb in dieser Struktur auch Beiträge aus dem, bei ähnlichen Energien zu erwartenden, antisymmetrischen kristallinduzierten Oberflächenzustand.

Auch in der um den \bar{X} -Punkt zentrierten Bandlücke sind deutlich zwei Oberflächenzustände zu erkennen. Hier handelt es sich ebenfalls um den symmetrischen kristallinduzierten und antisymmetrischen bildkraftinduzierten Oberflächenzustand. Aufgrund des größeren Beitrags von $E_{||} = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot k_{||}^2$ liegen diese Zustände bei \bar{X} ($E_{||, \bar{X}} \approx 6$ eV) etwa 3 eV höher als bei \bar{Y} ($E_{||, \bar{Y}} \approx 3$ eV).

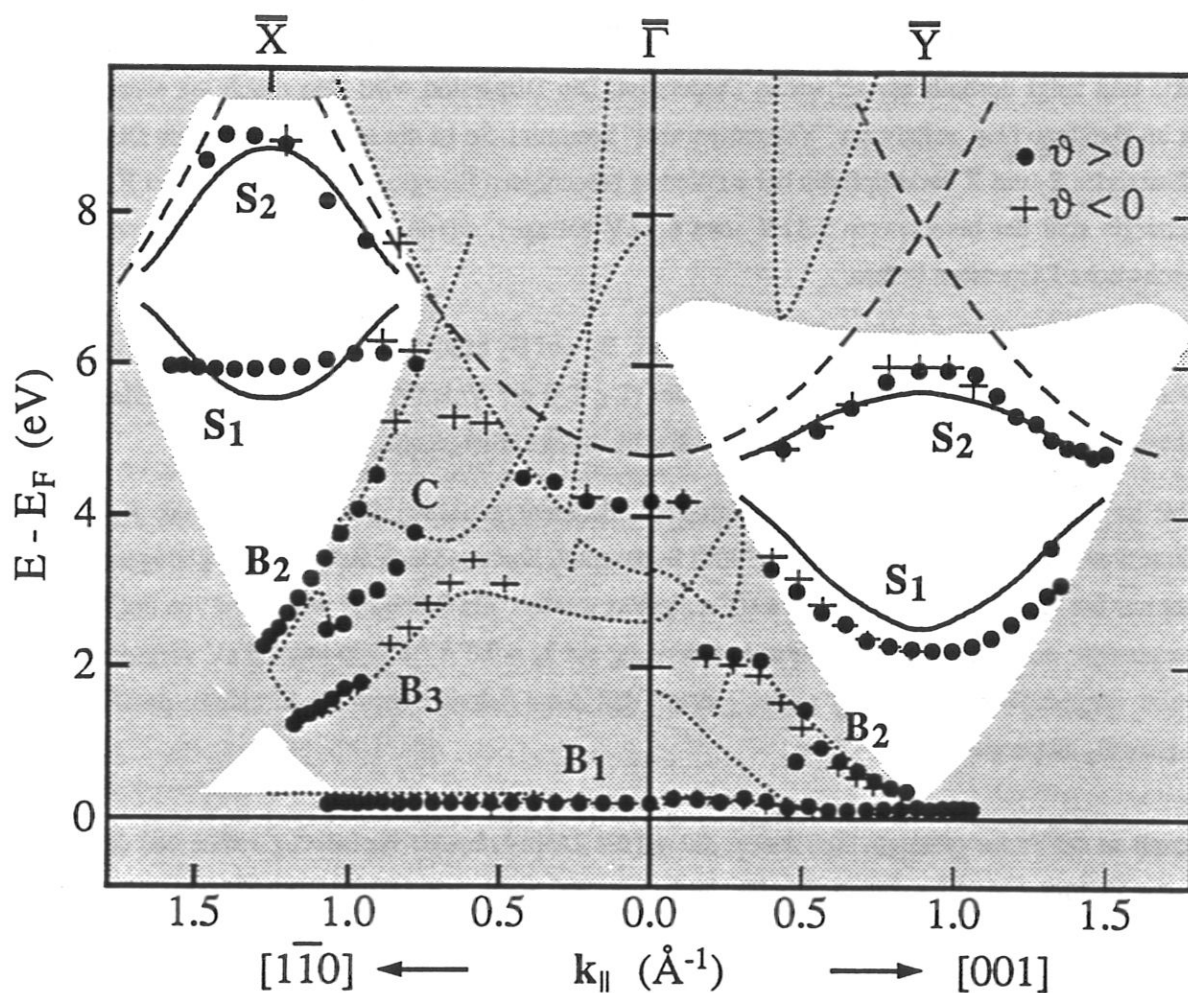


Abb. 4.7. $E(k_{||})$ -Darstellung von Theorie und Experiment für Ni(110) im \bar{X} - und \bar{Y} -Azimut. Bereiche der projizierten Volumenbandstruktur mit erlaubten Zuständen sind grau unterlegt, Bandlücken sind weiß gezeichnet. Mögliche direkte Übergänge aus geraden Anfangsbändern sind als gepunktete, Ergebnisse der Phasenrechnungen für die Oberflächenzustände als durchgezogene Linien eingetragen. Die gestrichelten Linien zeigen den Verlauf der von den $\bar{\Gamma}$ -Punkten ausgehenden "Vakuumparabeln" $E_V + \frac{\hbar^2}{2m} k_{||}^2$, unterhalb derer gebundene Oberflächenzustände existieren können. Bei negativen Einfallswinkeln gibt die Größe der Symbole (Kreuze) die Fehler der Meßpunkte an.

Die im Phasenmodell berechnete Dispersion stimmt generell recht gut mit dem experimentell beobachteten Verlauf überein. Nur für Zustand S_1 bei \bar{X} ist die Übereinstimmung weniger gut; die Rechnungen liefern eine doch merkliche Dispersion, im Experiment ist praktisch keine Dispersion zu erkennen.

Der Dispersionsverlauf kann im folgenden einfachen Bild verstanden werden [Chen und Smith 1987]: Die Veränderung der Lage und Breite der Bandlücke mit $k_{||}$ bewirkt, daß auch die Oberflächenzustände ihre Lage ändern und dabei im wesentlichen dem Verlauf der nächstliegenden Bandkante folgen. Zugleich ist zu berücksichtigen, daß gebundene Zustände nur unterhalb der von den verschiedenen $\bar{\Gamma}$ -Punkten ausgehenden "Vakuumparabeln" $E_V + \frac{\hbar^2}{2m} \cdot k_{||}^2$ existieren können und dort eine rydbergartige Serie von Zuständen bilden. Für die tieferliegenden Zustände überwiegt der Einfluß des Kristalls (Veränderung des Bandgaps mit $k_{||}$) und führt zu einer Aufwärtsdispersion um \bar{Y} und \bar{X} . Für den hochliegenden bildkraftartigen Zustand S_2 ist der Einfluß der Vakuumparabeln bestimmend und bewirkt eine Abwärtsdispersion um \bar{Y} und \bar{X} . Der Zustand S_1 bei \bar{X} "spürt" aufgrund seiner energetischen Lage beide Effekte und zeigt deshalb nur schwache Dispersion. Die Dispersion wird also durch die energetische Lage im Bandgap bzw. relativ zur "Vakuumparabel" bestimmt. So ist die zu stark berechnete Dispersion des Zustandes S_1 um \bar{X} verknüpft mit der zu niedrig berechneten Energie dieses Zustandes bei \bar{X} . Würde die Energie statt der berechneten 5.5 eV etwa 6.5 eV betragen, würde auch die Theorie nur noch eine sehr schwache Dispersion liefern.

Bei den im $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Azimut beobachteten Strukturen B_1 , B_2 und B_3 handelt es sich wieder um Übergänge in d-Bänder (B_1) bzw. frei-elektronen-artige Bänder (B_2 , B_3) der Volumenbandstruktur. Ihr Verlauf wird gut durch die Combined-Interpolation-Scheme-Rechnungen vorhergesagt.

Unklar ist die Herkunft der mit C bezeichneten niederenergetischen Schulter von Peak B_2 . Diese Struktur wurde auch schon von Donath [1989] beobachtet, konnte jedoch aufgrund der geringeren Auflösung nur bei Einfallswinkeln von etwa 40° aufgelöst werden. Als Erklärung wurde der von der Theorie vorhergesagte, nur schwach dispergierende Übergang bei $k_{||} = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ knapp unter 4 eV vorgeschlagen. Die hier vorgestellten Messungen zeigen jedoch, daß diese Schulter recht stark, nahezu parallel zum Übergang B_2 dispergiert.

Elastisch an der Probe gebeugte Elektronen, die auf die Zählrohrfenster-Einfassung treffen und dort IPE-Prozesse auslösen, sind verantwortlich für die in Fig. 4.6 durch gestrichelte Linien gekennzeichneten, stark dispergierenden Strukturen L_1 und L_2 . Solche Effekte wurden auch von Donath [1989] und Jacob *et al.* [1990] beobachtet. Bei welcher Energie die gebeugten Elektronen auf die Zählrohrfenster-Einfassung treffen, hängt von der Geometrie der Meßanordnung ab. Eine Veränderung dieser Geometrie, z.B. durch Verschieben der Probe, führt zu veränderter energetischer Lage des Peakmaximums. Bei den Messungen entlang $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ treten solche Strukturen nicht auf. Hier wurde eine abgeschrägte Zählrohrfenster-Einfassung verwendet, die nur noch zu einem äußerst geringen Teil Photonen in den aktiven Bereich des Zählrohrs emittieren kann.

Bei nahezu senkrechtem Elektroneneinfall ist in fast allen Spektren eine schwache Stufe ca 4.1 eV über der Fermienergie zu erkennen. Bei dieser Energie sind keine direkten Übergänge zwischen Volumenbändern möglich. Die stufenartige Form dieser Struktur sowie die Lage etwa 0.7 eV unterhalb des Vakuumniveaus legen eine Deutung als bildkraftinduzierte Oberflächenresonanz nahe. Die Reflektivität des Kristalls ist hier offensichtlich auch außerhalb der Bandlücke hoch genug, um die Existenz dieser Resonanz zu ermöglichen.

5. Adsorption von Natrium auf Ni(110) und Ag(110)

5.1. RESONANZMODELL DER ALKALI-ADSORPTION

Das einfachste Modell für die chemische Bindung der Alkaliatome auf Metalloberflächen stammt von *Langmuir* [1932]. Dieses Modell nimmt eine rein ionische Bindung der elektropositiven Alkaliatome an die Oberfläche an, bei der die Alkaliatome ihr Valenzelektron vollständig an das Metall abgeben.

Dieses rein klassische Bindungsbild wurde in der ersten quantenmechanischen Behandlung der Alkali-Adsorption, die auch die Grundlage des in Kap. 2 erwähnten Resonanzmodells bildet, kritisiert und verbessert [Gurney 1935]. In diesem Modell werden bei Annäherung eines Alkaliatoms an die Oberfläche dessen diskrete Valenzniveaus durch Wechselwirkung mit dem Leitungsband des Metalls verschoben und zu Resonanzen verbreitert (Abb. 5.1). Der Schwerpunkt der vom Valenz *s*-Zustand abgeleiteten Resonanz ("s-Resonanz") liegt bei niedrigen Alkalibedeckungen oberhalb der Fermienergie. Der niederenergetische Ausläufer dieser Resonanz reicht jedoch bis unter die Fermienergie. Ein geringer Anteil der *s*-Resonanz ist somit besetzt, und die Bindung an das Metall trägt nur teilweise ionischen Charakter.

Die aus den teilweise ionischen Alkaliatomen (positiv) und deren negativen Bildladungen im Metall resultierende Dipolschicht bewirkt eine Absenkung der Austrittsarbeit der Oberfläche mit zunehmender Alkalibedeckung. Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen diesen Alkali-induzierten Dipolen führen zu einer Reduzierung des Dipolmomentes pro Adatom ("Depolarisation") bei Erhöhung der Alkalibedeckung. Nahe einer halben Monolage kompensiert dieser Effekt die Zunahme der Zahl der Dipole, und es kommt zur Ausbildung des für die Alkali-Adsorption typischen Austrittsarbeitsminimums, wie es in Abb. 5.2 für die "kalte" ($T = 100$ K) Ni(110)-Oberfläche gezeigt ist. Weshalb für die geheizte Oberfläche dieses Austrittsarbeitsminimum nicht auftritt, wird im nächsten Kapitel erläutert werden. Bei weiterer Erhöhung der Alkalibedeckung nähert sich die Austrittsarbeit dann der des reinen Alkalimetalls an.

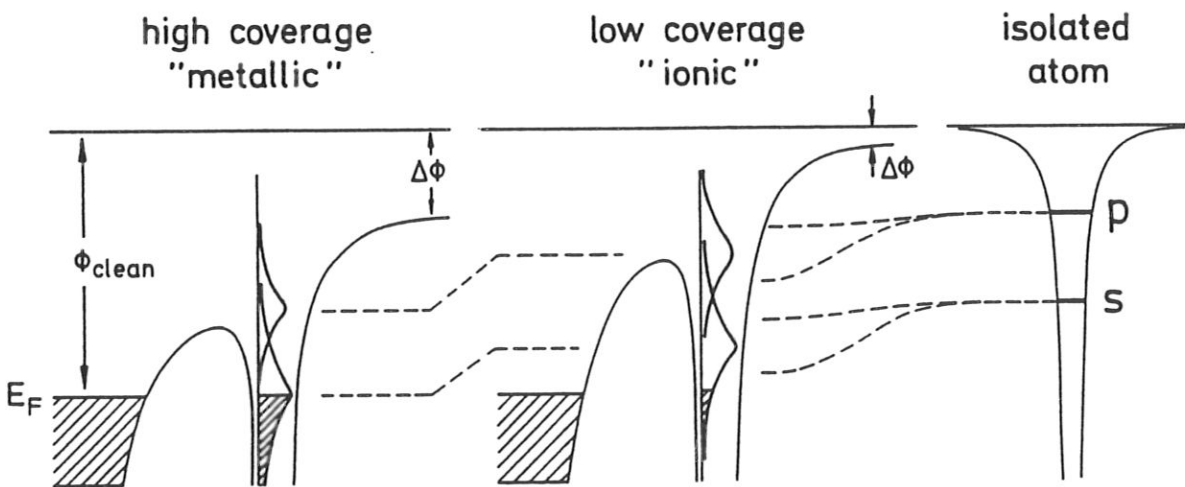


Abb. 5.1. Resonanzmodell der Alkaliadsorption nach Gurney. Die diskreten Valenzniveaus des isolierten Alkaliatoms werden bei Annäherung an eine Metalloberfläche verschoben und zu Resonanzen verbreitert. Bei niedrigen Bedeckungen trägt die Bindung teilweise ionischen Charakter und die vom Alkali *s*-Zustand abgeleitete "s-Resonanz" ist größtenteils unbesetzt. Bei höheren Bedeckungen ist die Bindung überwiegend metallisch: die "s-Resonanz" ist dann zur Hälfte besetzt.

Ein Rückgang des Dipolmomentes pro Alkaliatom bedeutet in dem von Gurney entwickelten Modell einen Rückgang der Ionisierung, d.h. eine stärkere Besetzung der s-Resonanz und damit verbunden, eine Verschiebung dieser Resonanz zu niedrigeren Energien, bis sie schließlich nahe der Fermienergie liegt. Die Resonanz ist dann annähernd halb gefüllt, entsprechend einem überwiegend metallisch gebundenem Alkali-Adsorbat (Abb. 5.1).

Dieses einfache Modell erklärt somit qualitativ gut den Verlauf der Austrittsarbeit bei Zunahme der Alkalibedeckung, wie er in einer Vielzahl von Alkali-Adsorptions-Untersuchungen auf verschiedensten Metalloberflächen beobachtet wurde [Bonzel 1987 und darin angeführte Referenzen].

Verfeinerte und detailliertere theoretische Modelle bestätigen im wesentlichen die Aussagen dieser einfachen Betrachtungen [Benett 1968; Muscat und Newns 1974, 1978, 1979; Lang 1971, 1989; Lang und Williams 1976, 1978]. Beispielhaft sei hier eine Arbeit von Lang und Williams [1976] genannt, in der selbstkonsistent die Elektronendichte für die Adsorption eines einzigen Lithiumatoms auf einem "Jellium"-Substrat berechnet wurde. Das Gitter der Metallionenrümpfe wird hier durch eine gleichmäßig verteilte positive Ladung ersetzt - eine oft benutzte Näherung im Falle frei-elektronen-artiger Metalle, wie Aluminium oder der Alkalimetalle selbst. Die durch die chemische Bindung bewirkte Ladungsverteilung ist in Fig. 5.3 abgebildet. Dargestellt ist die Differenz aus Elektronendichte des Substrat/Adsorbat-Komplexes und der Superposition der Dichten der reinen Metalloberfläche und des freien Li-Atoms. Gestrichelte Linien zeigen eine Abnahme, durchgezogene Linien eine Zunahme der Elektronendichte an. Deutlich ist die Ladungsverchiebung von der Vakuumseite des Li-Atoms hin zum Metall zu erkennen, die zur

Abb. 5.3. Alkali-induzierte Änderung der Ladungsverteilung für Li"Jellium". Dargestellt ist die Differenz aus totaler Elektronendichte des Adsorbat/Substrat-Komplexes und der Superposition der Dichten der reinen Metalloberfläche und des freien Li-Atoms in einer Ebene senkrecht zur Oberfläche durch das adsorbierte Li-Atom. Gestrichelte Linien zeigen eine Abnahme, durchgezogene Linien eine Zunahme der Elektronendichte an [Lang und Williams 1976].

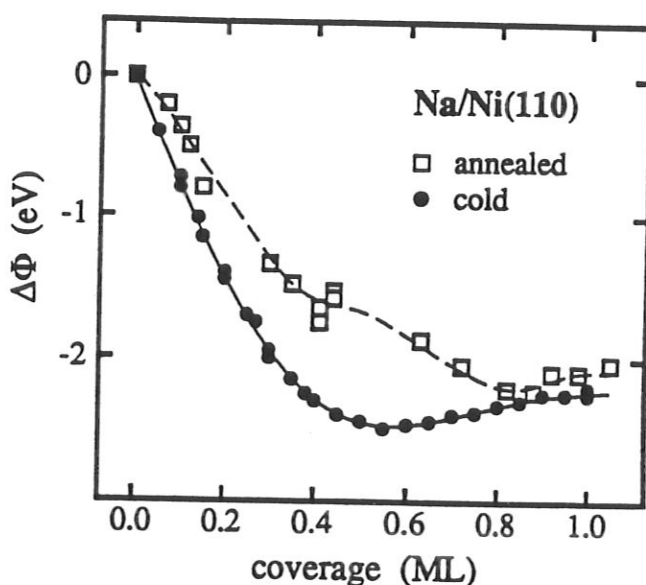
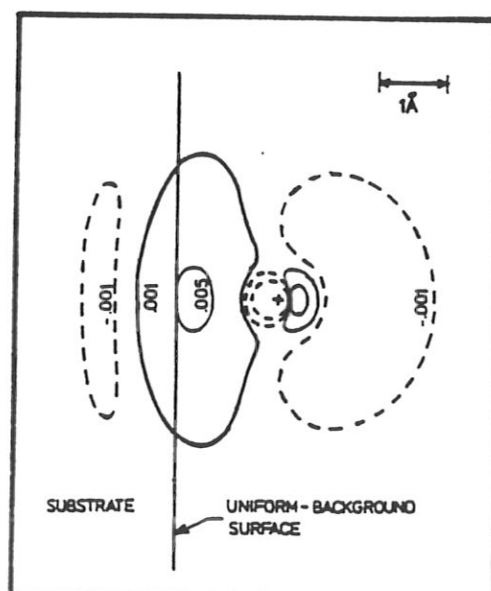


Abb. 5.2. Natriuminduzierte Austrittsarbeitänderung für verschieden präparierte Na-Schichten. Die Details der Präparation sowie die Ursache für die verschieden starke Austrittsarbeitabsenkung sind in Kap. 5.2 beschrieben.



Absenkung der Austrittsarbeit führt. *Ishida und Terakura [1988]* erhalten in ihrer ab-initio-Rechnung der elektronischen Struktur von Na/Al(001) ein ganz ähnliches Bild der Ladungsumverteilung. Im Gegensatz zum traditionellen Gurney-Bild kommen die Autoren jedoch zu dem Schluß, daß zwar die Ladungsverteilung innerhalb der Na-Atome verändert ist, die Na-Atome nach außen hin jedoch neutral sind und folglich die Bindung überwiegend kovalenten Charakter trägt. Dieser Widerspruch ist bis zu einem gewissen Maß eine Definitionsfrage [*Barzel 1990*]: Was bedeutet "innerhalb" und "außerhalb" des Alkaliatoms, d.h. wie groß ist das Integrationsvolumen zur Bestimmung der im Alkaliatom lokalisierten elektronischen Ladung zu wählen? Oder chemisch ausgedrückt: Wann liegt eine ionische, wann eine kovalente Bindung vor? Der Übergang zwischen beiden Bindungsformen ist bekannterweise fließend; selbst bei den typisch "ionisch" gebundenen Alkalihalogeniden liegt keine reine Ionenbindung vor. *Ishida und Terakura* aber wählten in ihrer Arbeit den Integrationsbereich um das Alkaliatom so groß, daß dieser schon deutlich mit dem Bereich der Substratome überlappt. Sie erhalten deshalb eine zu große Elektronenladung im Bereich des Alkaliatoms, das daher nahezu neutral ist.

Wie bereits erwähnt, erklärt das Gurney-Modell gut den experimentell beobachteten Verlauf der Austrittsleistungsänderung. Andererseits unterstützen Austrittsleistungsmessungen dieses Modell aber nur indirekt. Die meisten Versuche, die Aussagen dieses Modells durch Spektroskopie der Valenzzustände der Alkaliadsorbate direkt zu überprüfen, blieben ohne Erfolg. Nur Photoemissionsarbeiten an Cu(111) [*Lindgren und Wallden 1978, 1980a*] sowie neuere Arbeiten an Al(111) [*Horn et al. 1988; Frank et al. 1989*] und Be(001) [*Watson et al. 1989*] zeigen bei Bedeckungen oberhalb einer halben Monolage das Auftreten eines Alkali-induzierten Zustandes knapp unterhalb der Fermienergie, der im Gurney-Modell als die teilweise wiederbesetzte, zu tieferer Energie verschobene s-Resonanz verstanden werden kann. Mit der äußerst oberflächenempfindlichen Methode der Abregung metastabiler Edelgasatome konnten *Woratschek und Mitarbeiter [1985]* für K/Cu(110) bestätigen, daß auch bei kleinsten Bedeckungen von wenigen Prozent einer Monolage die Alkaliatome nicht vollständig ionisiert sind und ein Teil der s-Resonanz bis unter die Fermienergie reicht.

Unbesetzte Alkali-induzierte Zustände wurden auf Ag(110) [*Jacob et al. 1987; Memmel et al. 1990*], Al(111) [*Heskett et al. 1987, 1988; Frank et al. 1989*], Be(001) [*Sagner et al. 1990*] und Cu(111) [*Dudde et al. 1990*] beobachtet. Schon bei niedrigen Bedeckungen tritt bei senkrechtem Elektroneneinfall eine Zusatzstruktur etwa 2.5 bis 3.5 eV oberhalb E_F auf, die mit zunehmender Alkalibedeckung zu tieferen Energien verschiebt. Diese wurde als die vom p_z -Zustand des Alkaliatoms abgeleitete Resonanz gedeutet (siehe Kap.5.4). Die Messungen auf Al(111) zeigen bei niedrigen Alkalibedeckungen eine schwache Intensitätszunahme knapp oberhalb des Fermienergieaus, welche der nach dem Gurney-Modell bei diesen Bedeckungen größtenteils unbesetzten s-Resonanz zugeordnet wurde [*Frank et al. 1989*].

Das einfache Resonanzbild liefert nur allgemeine qualitative Aussagen. Es berücksichtigt nicht

- die detaillierte Bandstruktur des Substrats
- die Struktur der Oberfläche
- direkte Orbitalwechselwirkungen zwischen den Alkaliatomen, wie sie bei dicht gepackten Alkali-Monoschichten sicherlich auftreten.

Quantitative selbstkonsistente Rechnungen, die alle diese Punkte in angemessener Weise berücksichtigen, gibt es für die Alkali-Adsorption nur wenige. Zur Reduzierung des immensen Rechenaufwandes ist man hier zu Näherungen gezwungen. So wird das Substrat meistens durch "Jellium" oder durch einen dünnen Film mit wenigen Atomlagen modelliert. Zudem sind aufgrund der Komplexität dieser Rechnungen Rückschlüsse auf die dominierenden physikalischen Effekte meist nur sehr schwer möglich. Damit lassen sich auch die Auswirkungen von Parameteränderungen (Wahl einer anderen Oberfläche, Wahl eines anderen Bedeckungsgrades) nur schwer diskutieren.

Wir hatten bei der Diskussion der sauberen Oberfläche gesehen, daß wir mit dem Phasenakkumulationsmodell eine einfache Methode zur Hand haben, die es, an einem Punkt einmal angepaßt, erlaubt, die Lage der Oberflächenzustände in der Lücke der projizierten Bandstruktur recht gut wiederzugeben. Es liegt nahe, dieses Verfahren auch auf adsorbatbedeckte Oberflächen anzuwenden, um die elektronische Struktur dieser Oberflächen zu studieren. Auch die sogenannten adsorbatinduzierten Zustände sind an der Oberfläche lokalisiert und damit Oberflächenzustände. Zur Anwendung des Phasenmodells ist es jedoch notwendig, die Modifikation des Oberflächenpotentials durch die Adsorbatatome zumindest in ihrer Grobform zu kennen.

Im Falle der Alkaliadsorption ist es möglich, die adsorbierte Schicht durch ein weiteres konstantes Potential V_{Na} der Dicke d_{Na} , eingefügt zwischen Vakuumbarriere B und dem unmittelbar vor der Oberfläche liegenden Bereich D, zu modellieren (Abb. 5.4).

Folgende Gründe rechtfertigen diese einfache Annahme:

- a) Alkalimetalle sind typische frei-elektronen-artige Metalle, deren dreidimensionale Bandstruktur gut durch ein konstantes inneres Potential beschrieben werden kann [*Papaconstantopoulos 1986*].
- b) Auch selbstkonsistente Rechnungen für eine freie Na-Monoschicht im Vakuum [*Wimmer 1983*] zeigen eine frei-elektronen-artige $E(k_{||})$ -Dispersion. Das bedeutet, daß die Annahme eines konstanten Potentials parallel zur Alkalischicht auch im Fall der freien Monolage gut gerechtfertigt ist. Dispersion und Lage dieser Bänder werden gut durch Modellrechnungen reproduziert, bei denen die Na-Schicht durch ein konstantes Potential, beidseitig begrenzt von einem Bildkraftpotential, simuliert wird [*Lindgren und Wallden 1989b*]. Rechnungen für ein mit etwa 0.7 Monolagen Natrium bedecktes "Jellium"-Substrat zeigen ebenfalls eine frei-elektronen-artige Dispersion der adsorbatinduzierten Resonanzen [*Ishida 1989*].
- c) *Salmi und Persson [1989]* berechneten das effektive Ein-Elektronen-Potential senkrecht zur Oberfläche für eine Na-Monoschicht auf einem Aluminiumsubstrat. Adsorbat und Substrat wurden dabei durch "Jellium" modelliert. Die Ergebnisse zeigen ein nahezu konstantes Potential senkrecht zur Oberfläche über den größten Bereich der Natriumschicht.
- d) Dieses Modell einer "Jellium"-Adsorbatschicht auf einem "Jellium"-Substrat, das ja ein konstantes Potential parallel zur Oberfläche annimmt, gibt auch die Bedeckungsabhängigkeit der Alkali-induzierten Austrittsenergieänderung selbst im Submonolagenbereich gut wieder [*Lang 1971*].
- e) Photoemissionsmessungen von Na- und Cs-Mono- und Multischichten auf Cu(111) konnten mit einem solch einfachen Modellpotential erfolgreich interpretiert werden [*Lindgren und Wallden 1988a,b*].

Die Beschreibung einer Alkali-Adsorbatschicht durch ein konstantes Potential stellt also offensichtlich auch im Monolagenbereich eine physikalisch sinnvolle Näherung dar. Das verwendete Modell ist in gewisser Weise komplementär zu den obengenannten Rechnungen von *Wimmer* [1983] und *Ishida* [1989]. Dort wird die Struktur der Na-Atome voll berücksichtigt, das Substrat wird jedoch entweder ganz vernachlässigt oder durch ein planar mittelndes "Jellium"-Substrat beschrieben. In unserem Fall wird die Na-Adsicht durch ein planar gemitteltes Potential modelliert, dagegen wird die Korrugation des Kristallpotentials in Form der Fourierkomponente $2V_G \cos(\mathbf{G}r)$ berücksichtigt. Die Korrugation verläuft sowohl senkrecht wie auch parallel zur Oberfläche, da in den Bandlücken bei \bar{X} und \bar{Y} der Gittervektor \mathbf{G} Komponenten in beide Richtungen besitzt.

Mit der Wahl eines konstanten Potentials parallel zur Oberfläche im Bereich der Na-Adsicht sind implizit auch die Na-Na-Wechselwirkungen erfaßt, die, wenn der Einfluß des Substrats vernachlässigt wird, eine frei-elektronen-artige Dispersion parallel zur Oberfläche liefern.

Zur Simulation verschiedener Bedeckung können entweder das Potential V_{Na} , die Schichtdicke d_{Na} oder beide variiert werden [Lang 1971]. *Lindgren* und *Wallden* [1988a] schlagen vor, das Potential V_{Na} analog zur Theorie freier Elektronen proportional mit $\Theta_{Na}^{2/3}$ zu verändern. Dies liefert jedoch im Grenzfall $\Theta_{Na} \rightarrow 0$ kein vernünftiges Potential für die reine Oberfläche. Deshalb wird die zweite Möglichkeit gewählt und die Schichtdicke d_{Na} proportional zur Na-Bedeckung verändert.

Als Potentialtiefe wird das innere Potential von Natrium ($V_{Na} = E_F - 3.2 \text{ eV}$) [Lindgren und Wallden 1987, 1988, 1989], als Schichtdicke im Falle der Monolagenadsorption der Harte-Kugel-Abstand der Na-Schicht von der Schicht der äußeren Ni-Atome ($d_{Na} = 2.25 \text{ \AA}$) gewählt. Die Wahl dieser Dicke ist, wenn gleich recht plausibel, doch bis zu einem gewissen Maß willkürlich. Für die generellen Trends, an denen wir besonders interessiert sind, ist der spezielle Wert der Schichtdicke jedoch unwichtig, solange er nicht völlig unrealistisch gewählt wird.

Das Bildkraftpotential wird am Ort z_B stetig an den Wert des konstanten Na-Zwischenpotentials V_{Na} angeschlossen. Am Ort z_D ist das einfache Modellpotential unstetig und springt vom konstanten inneren

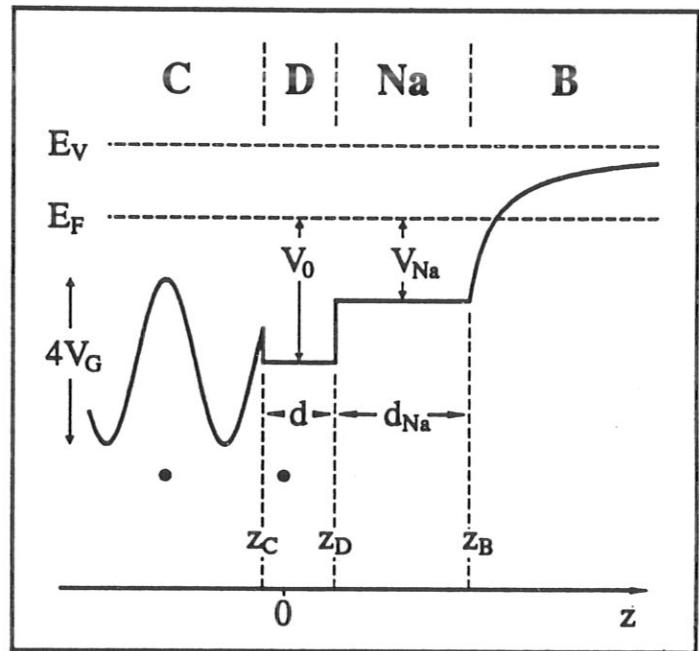


Abb. 5.4. Modellpotential für die natriumbedeckte Oberfläche. Die Dicke d_{Na} wird proportional zur Na-Bedeckung verändert. Der mit der Alkali-induzierten "missing-row" Rekonstruktion verbundene Rückgang der Dichte der Ni-Atome in der äußersten Substratschicht wird analog durch eine Verkürzung des periodischen Potentials ("Linksverschiebung" von z_C) simuliert. Die Größen d und d_{Na} werden dadurch nicht verändert.

Potential des Kristalls V_0 auf den Wert des Na-Potentials V_{Na} . Das bedeutet jedoch, daß auch im Grenzfall $\Theta_{Na} \rightarrow 0$ (reine Oberfläche) das Potential bei z_D ($=z_B$ bei $\Theta_{Na}=0$) diesen Sprung aufweist. Würden wir das Bildkraftpotential für $\Theta_{Na}=0$ stetig an das innere Potential V_0 von Nickel anpassen, so hätte in unserem Modell die Adsorption eines einzigen Natriumatoms eine schlagartige Energieanhebung aller Oberflächenzustände um einige Zehntel eV zur Folge. Um dieses unrealistische Ergebnis zu vermeiden, wurde bereits im Modellpotential der reinen Oberfläche dieser Potentialsprung bei z_B belassen (siehe Kap. 4.1).

Für geringe Bedeckungen ist die Annahme eines konstanten Potentials im Bereich der Na-Schicht sicherlich eine gewagte Näherung. Sie kann jedoch im Nachhinein gerechtfertigt werden, da sie in Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt, wie sich Adsorbatzustände aus den Oberflächenzuständen der sauberen Oberfläche entwickeln.

Wie wir im folgenden Kapitel sehen werden, führt unter bestimmten Bedingungen die Adsorption von Alkaliatomen auf der Oberfläche von fcc(110)-Metallen zu einer Rekonstruktion der Oberfläche. Bei dieser Umordnung der Oberfläche wird die Dichte der äußersten Ni-Schicht verringert.

Dieser Effekt kann relativ einfach in unser Modell eingebaut werden. In Analogie zur Modellierung verschiedener Alkali-Bedeckungen wird die Verringerung der Ni-Dichte durch eine Verkürzung des Ni-Potentials simuliert. Es kann entweder das konstante Potential im Bereich D direkt vor der Oberfläche oder das periodische Potential des Kristalls verkürzt werden. Da im Grenzfall verschwindender Ni-Dichte im Bereich der äußersten Substratlage (Entfernung einer kompletten Atomlage vom halbumendlichen Ni-Kristall) wieder äquivalente Potentialverhältnisse an der Oberfläche vorliegen müssen, wird die zweite Möglichkeit gewählt.

Der Ort z_C , an dem das periodische Kristallpotential abbricht, wird somit proportional zur Dichteabnahme in der äußersten Substratschicht nach links verschoben (Abb. 5.4). Die Dicke des konstanten Potentials V_D bleibt unverändert, die Adsorption von Natrium wird wie bisher modelliert.

5.2 GEOMETRISCHE STRUKTUR VON Na/Ni(110)

Die Adsorption schon geringer Mengen von Alkaliatomen bewirkt auf den (110)-Oberflächen von Cu, Ag, Pd und Ni eine Umordnung der Atome der äußersten Substratlage. Dabei handelt es sich, wie auch auf den reinen (110)-Oberflächen von Au, Pt und Ir, um eine "missing row"-Rekonstruktion [Hayden et al. 1983; Francis und Richardson 1985; Copel et al. 1985; Barnes et al. 1985, 1988, 1989; Döhl-Oelze et al. 1986; Frenken et al. 1987; Behm et al. 1987; Fan und Ignatiev 1989; Behm 1989].

Der mit dieser Art von Rekonstruktion verbundene große Materialtransport bedingt eine Aktivierungsbarriere für den Übergang von der unrekonstruierten zur rekonstruierten Oberfläche. Bei Raumtemperatur reicht die thermische Energie der Oberflächenatome aus, diese Aktivierungsbarriere zu überwinden, und die Oberfläche rekonstruiert. Dagegen besitzen bei Temperaturen von ca. 100 K die Substratoberflächenatome nicht genügend thermische Energie, um sich umzuordnen, und die Oberfläche bleibt in der metastabilen unrekonstruierten Phase "eingefroren" [Behm 1989]. Damit ergibt sich die

Möglichkeit, die Adsorption von Natrium auf der unrekonstruierten wie auch auf der rekonstruierten Oberfläche zu untersuchen und so den Einfluß der geänderten Oberflächengeometrie auf die elektronische Struktur zu studieren.

Die beiden Oberflächenmodifikationen wurden durch verschiedene Präparationsmethoden erzeugt:

Bei Präparationsmethode 1, wie sie im folgenden stets genannt wird, wurde die Probe mit verschiedenen Mengen des Alkalimetalls bedampft. Die Probertemperatur lag bei etwa 100 K, um eine Rekonstruktion der Oberfläche zu verhindern.

Strukturmodelle für verschiedene Natrium-Bedeckungen, wie sie von *Behm* [1989] vorgeschlagen wurden, sind in Abb. 5.5 dargestellt. Bei Bedeckungen bis etwa 0.4 ML adsorbieren die Alkaliatome ungeordnet in den, entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung verlaufenden Gräben der (110)-Oberfläche (Fig. 5.5a). Bei höheren Bedeckungen sind die abstoßenden Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen stark genug, um eine Ordnung der Adsorbatschicht, selbst bei der Temperatur von 100 K, zu bewirken. In LEED wird die Ausbildung geordneter, quasihexagonaler $c(n \times 2)$ Überstrukturen beobachtet (Fig. 5.5b,c). Der exakte Wert von n hängt von der jeweiligen Na-Bedeckung ab. Mit zunehmender Bedeckung wird die Adsorbatschicht in $[1\bar{1}0]$ -Richtung komprimiert, bis sich schließlich im Bereich der Monolage eine fast perfekt hexagonal dicht gepackte Überstruktur bildet (Fig. 5.5c). Die Na-Atome adsorbieren bei allen Bedeckungen in den Gräben der (110)-Oberfläche.

Bei Präparationsmethode 2 wurden etwa 1 bis 2 Na-Monolagen auf die kalte Probe (100 K) gedampft. Anschließend wurde ein Teil der Na-Atome durch Heizen der Probe thermisch desorbiert. Die nötigen Temperaturen reichen von 380 K zur Präparation einer kompletten Monolage bis etwa 800 K, um alle Na-Atome zu desorbieren. Bei diesen Temperaturen erfolgt auch die irreversible Rekonstruktion der Oberfläche. Danach wurde die Probe wieder auf 100 K abgekühlt, um die thermische Bewegung der Atome zu reduzieren und damit die Ordnung der Oberfläche zu verbessern. Dies führt zu schärferen Beugungsbildern [*Behm* 1989] sowie zu intensiveren Strukturen in den IPE-Spektren [*Schneider et al.* 1990].

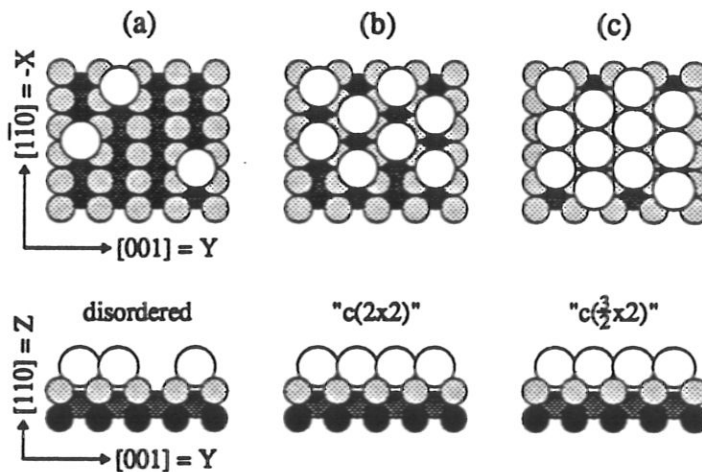


Abb. 5.5. Geometrische Struktur von $\text{Na/Ni}(110)$ für die unrekonstruierte Oberfläche. Bei niedrigen Bedeckungen adsorbieren die Na-Atome ungeordnet (a), für $\theta_{\text{Na}} > 0.4$ ML bilden sich geordnete $c(n \times 2)$ -Überstrukturen (b, c), die nahe der Monolagenbedeckung eine fast perfekte hexagonale Ordnung aufweisen (c).

Bei Bedeckungen zwischen 0.15 und 0.8 ML erscheinen im Beugungsbild unganzzahlige Zusatzreflexe in [001]-Richtung, die das Vorhandensein der rekonstruierten Oberfläche anzeigen:

Einer etwas undeutlichen (1x3)-Phase bei $\Theta_{\text{Na}} \approx 0.15$ folgt eine sehr gut ausgeprägte (1x2)-Phase ($\Theta_{\text{Na}} \approx 0.30 - 0.45$), eine erneute (1x3)-Phase ($\Theta_{\text{Na}} \approx 0.63$) und schließlich eine schwache (1x4)-Struktur bei $\Theta_{\text{Na}} \approx 0.80$. Die (1x2)-Phase ist im LEED-Bild am deutlichsten ausgeprägt und existiert über den weitesten Bedeckungsbereich, weshalb oft auch nur von einer (1x2) "missing row" Rekonstruktion gesprochen wird. Diese Sequenz der LEED-Strukturen wurde auch für die Na-Adsorption auf Ni(110) bei Raumtemperatur beobachtet [Gerlach und Rhodin 1969].

Die entsprechenden Strukturmodelle von Behm [1989] sind in Abb. 5.6 wiedergegeben. Die Alkaliatome sind innerhalb der Reihen in $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung geordnet. Dies führt zu allerdings meist nur schwach ausgebildeten Zusatzreflexen entlang der $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung, die in [001]-Richtung zu Streifen verzerrt sind, da zwischen den verschiedenen Na-Reihen aufgrund des größeren Abstandes nur eine geringe Korrelation besteht (zumindest bei niedrigen Bedeckungen). Die Na-Atome sind nur in einer Dimension geordnet, weshalb die (1x3)-Phase für niedrige Bedeckungen sowie die (1x2) Phase auch als (3x3)-1D bzw. (2x2)-1D Struktur bezeichnet werden [Behm et al. 1987]. Nach den Strukturmodellen ist eine Zunahme der Na-Bedeckung verknüpft mit der "Entfernung" immer weiterer Reihen von Substratoberflächenatomen, d.h. mit einer Verringerung der Ni-Dichte in der obersten Substratlage. Die Ni-Atome werden natürlich nicht wirklich von der Oberfläche entfernt. Vielmehr kommt es zur Ausbildung von rekonstruierten Inseln und zu einer Umlagerung der Atome auf der Oberfläche, wobei Stufen die Rolle von Quellen und Senken von Atomen übernehmen können. Bei Na-Bedeckungen nahe der Monolage sind schließlich alle Ni-Reihen "entfernt" - die Rekonstruktion ist aufgehoben, und es kommt zur Ausbildung der schon von der unrekonstruierten Oberfläche her bekannten quasihexagonalen Überstruktur (Fig. 5.6d). Bei höheren Na-Bedeckungen ändert sich die Geometrie der äußersten Nickel-Schicht nicht mehr.

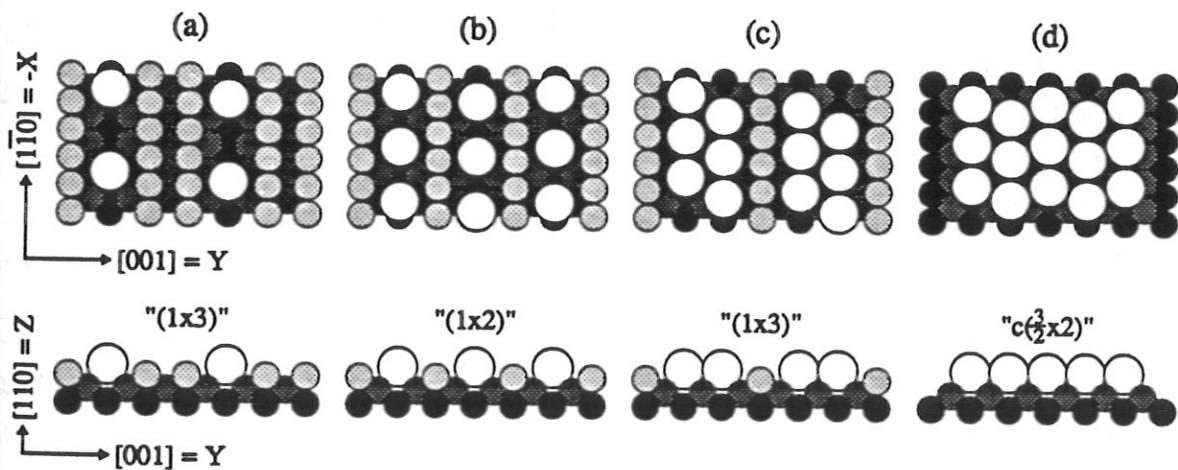


Abb. 5.6. Geometrische Struktur von Na/Ni(110) für die (1xn) "missing row" rekonstruierte Oberfläche bei verschiedenen Na-Bedeckungen (a - c). Zunehmende Natriumbedeckung führt zur Entfernung immer weiterer Reihen der obersten Substratome. Nahe der Na-Monolage ist die äußerste Ni-Schicht komplett entfernt - die Rekonstruktion ist "aufgehoben" (d).

Die Abhängigkeit der Ni-Dichte von der Na-Bedeckung ist nochmals in Abb. 5.7 dargestellt. Die experimentell ermittelten Werte des Nickel-zu-Natrium-Verhältnisses sind durch Kreuze gekennzeichnet. Die Nickel-Dichte wurde hierfür den Beugungsbildern entnommen, die Na-Bedeckung wurde aus Thermodesorptionsspektren gewonnen. Die Übereinstimmung mit den "idealen", aus den Strukturmodellen folgenden Werten (offene Kreise) ist sehr gut. Für die im vorhergehenden Kapitel besprochenen Modellrechnungen wurde eine kontinuierliche Variation der Nickel-Dichte mit der Natrium-Bedeckung (durchgezogene Linie) angenommen.

Die Rekonstruktion der Oberfläche kann auch anhand der Austrittsarbeit verfolgt werden. Abb. 5.2 zeigt die Na-induzierte Austrittsarbeitänderung für die un-rekonstruierte, mit Methode 1 präparierte Oberfläche (ausgefüllte Symbole) sowie für die rekonstruierende, mit Methode 2 präparierte Oberfläche (offene Symbole). Auf der rekonstruierten Oberfläche ist die Na-induzierte Austrittsarbeitänderung stets kleiner als auf der nicht rekonstruierten (1x1) Oberfläche. Diese bis zu 0.8 eV betragenden Unterschiede sind eine direkte Folge der veränderten Adsorptionsgeometrie. Auf der rekonstruierten Oberfläche ersetzen die Na-Atome die "fehlenden" Nickel-Reihen und tauchen deshalb tiefer in das Metall ein, als auf der nicht rekonstruierten Oberfläche. Das Alkali-induzierte Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche ist folglich auf der rekonstruierten Oberfläche geringer, und es kommt nur zu einer kleineren Absenkung der Austrittsarbeit [Doehl-Oelze 1986]. Dieser Unterschied tritt bereits bei kleinen Bedeckungen ($\theta_{\text{Na}} \leq 0.10 \text{ ML}$) auf, bei denen mit LEED, unabhängig von der Präparationsmethode, nur eine (1x1)-Struktur zu erkennen ist. Dies deutet auf eine lokale Umordnung der Oberfläche bereits bei kleinen Bedeckungen hin [Döhl-Oelze 1986; Behm 1989].

Das Erreichen der physikalischen Monolage kann gut in den Thermodesorptionsspektren verfolgt werden. Übersteigt die Alkali-Bedeckung die erste Monolage, kommt

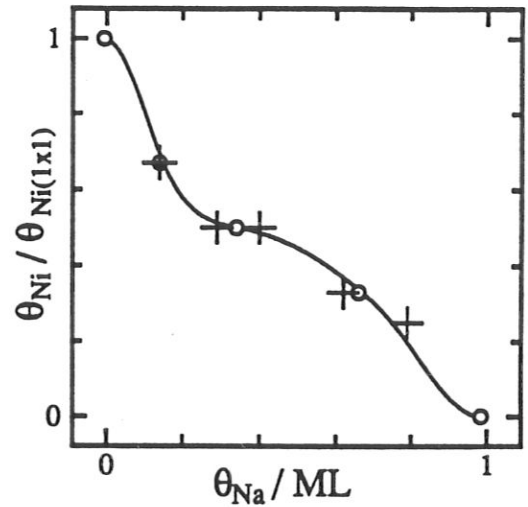


Abb. 5.7. Abhängigkeit der Ni-Dichte in der äußersten Substratschicht als Funktion der Natrium-Bedeckung auf der rekonstruierten Oberfläche. Offene Kreise geben das ideale Ni/Na-Verhältnis nach den Strukturmodellen von Abb. 5.6 wieder, Kreuze die experimentell bestimmten Werte. Die durchgezogene Linie zeigt den für die Modellierung der Rekonstruktion in den Phasenrechnungen angenommenen Verlauf des Ni/Na-Verhältnisses.

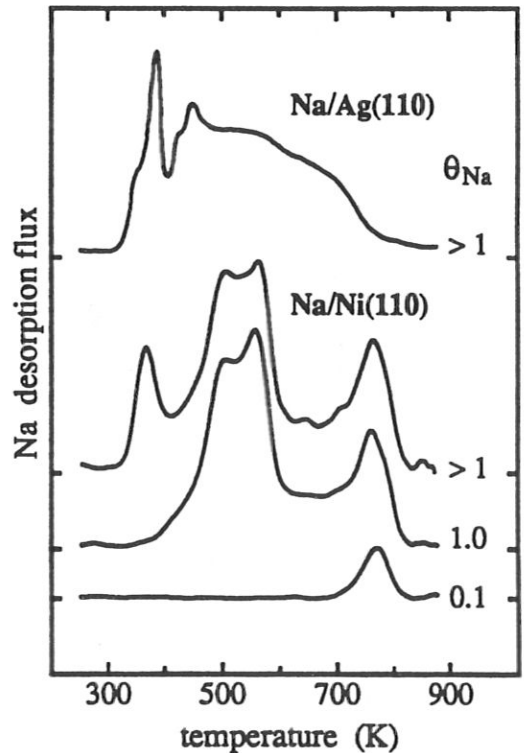


Abb. 5.8. Thermodesorptionsspektren für Na/Ni(110) und Na/Ag(110).

es zum Auftauchen des scharfen "Multilagenpeaks" im Spektrum (Abb. 5.8). Für Na/Ni(110) liegt dieser bei etwa 360 K, für Na/Ag(110) bei 380 K.

Eine Monolage wurde deshalb in dieser Arbeit mit der Alkalimenge identifiziert, die auf der Oberfläche zurückbleibt, wenn eine mit mehr als einer Monolage bedeckte Oberfläche auf Temperaturen knapp oberhalb der Multilagen-Desorptionstemperatur geheizt wurde.

5.3 UNBESETZTE ZUSTÄNDE IN DER BANDLÜCKE BEI $\bar{\Gamma}$

Mit dem Phasenakkumulationsmodell in der Näherung quasifreier Elektronen steht ein einfaches Verfahren zur Berechnung der elektronischen Struktur der Oberfläche und damit zur Interpretation und zum Verständnis der Messungen zur Verfügung. Die Anwendung dieses Modells ist jedoch auf freielektronen-artige Bandlücken der projizierten Bandstruktur beschränkt. Deshalb werden zunächst die Zustände am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der OBZ betrachtet. Dort erstreckt sich die Lücke der projizierten Bandstruktur von etwa 0.2 bis 6.4 eV (Abb. 4.2).

IPE-Spektren, aufgenommen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Ni(110)-OBZ, für verschiedene, mit Methode 1 (Aufdampfen bei ca. 100 K) präparierte Na-Bedeckungen sind in Abb. 5.9a (Zählrohr 1) und Abb. 5.9b (Zählrohr 2) dargestellt. Die drei, besonders in Zählrohr 2 gut sichtbaren Strukturen B_1 , S_1 und S_2 der sauberen Oberfläche sind bereits aus Kap. 4.2 bekannt: B_1 wird Übergängen in unbesetzte Ni-d-Bänder zugeschrieben, bei den in der Bandlücke der projizierten Bandstruktur liegenden Zuständen S_1 und S_2 handelt es sich um den symmetrischen kristallinduzierten (Quantenzahl $n=0+$) und den antisymmetrischen bildkraftinduzierten Oberflächenzustand (Quantenzahl $n=1-$).

Natriumadsorption führt zu einer kontinuierlichen Verschiebung des kristallinduzierten Oberflächenzustandes S_1 . Auf der sauberen Oberfläche liegt er 2.3 eV über E_F , auf der mit etwa einer Na-Monolage bedeckten Oberfläche ist er zu einer Energie von 0.8 eV verschoben. Mit dieser Energieverschiebung ist ein Intensitätsrückgang verbunden, der dazu führt, daß dieser Übergang in Zählrohr 1 bei Bedeckungen $\Theta_{Na} \geq 0.4$ ML nicht mehr beobachtet wird. In Zählrohr 2 kann er jedoch auch bei diesen Bedeckungen gut verfolgt werden.

Der Bildkraftzustand S_2 wird durch Na-Adsorption gänzlich unterdrückt. Bei einer Bedeckung von 0.4 ML erscheint eine zusätzliche Struktur etwa 4 eV über E_F , die mit zunehmender Na-Bedeckung an Intensität gewinnt, zu niedrigeren Energien verschiebt und in eine Doppelstruktur aufspaltet.

Analoge Messungen für die mit Methode 2 durch Heizen präparierten Na-Schichten sind in Abb. 5.9c und 5.9d dargestellt. Die Spektren zeigen rasche Änderungen in Lage und Intensität der einzelnen Strukturen für Bedeckungen zwischen $\Theta_{Na}=0.1$ und $\Theta_{Na}=0.3$ ML sowie zwischen $\Theta_{Na}=0.8$ und $\Theta_{Na}=0.9$ ML. Diese Bedeckungen stimmen mit den Bedeckungen überein, bei denen im LEED-Bild die durch die Rekonstruktion hervorgerufenen Zusatzreflexe auftreten bzw. wieder verschwinden. Es liegt daher nahe, die in den IPE-Spektren beobachteten drastischen Veränderungen bei diesen Bedeckungen mit dem Auftreten der Rekonstruktion und den damit verbundenen Änderungen der elektronischen Struktur zu korrelieren. Diese Folgerung wird unterstützt durch einen Vergleich mit den Spektren der

unrekonstruierten Oberfläche (Abb. 5.9a,b). Während bei niedrigen ($\Theta_{\text{Na}} \leq 0.15$) und hohen ($\Theta_{\text{Na}} \geq 0.9$) Na-Bedeckungen, bei denen unabhängig von der Präparationsmethode im Beugungsbild keine Rekonstruktion zu erkennen ist, die Spektren ähnlich sind, treten im dazwischen liegenden Bedeckungsbereich deutliche Differenzen auf. Der auffälligste Unterschied ist die rasche Verschiebung von Zustand S_1 zu höheren Energien auf der rekonstruierten Oberfläche, im Gegensatz zur kontinuierlichen Abwärtsverschiebung auf der nicht rekonstruierten Oberfläche.

Eine genaue Betrachtung der Spektren zeigt jedoch selbst bei kleinen Bedeckungen ($\Theta_{\text{Na}} \approx 0.1 \text{ ML}$) geringe Unterschiede zwischen den verschiedenen behandelten Oberflächen, obwohl im Beugungsbild in beiden Fällen eine (1×1) Struktur beobachtet wird. Auf der bei 100 K präparierten Oberfläche liegt S_1 geringfügig tiefer als auf der sauberen Oberfläche, auf der geheizten Oberfläche dagegen ist S_1 um ca. 0.1 eV zu höheren Energien verschoben. Dies deutet, ebenso wie die Austrittsarbemessungen, darauf hin, daß bereits bei kleinen Bedeckungen eine lokale Umordnung der Oberfläche erfolgt [Döhl-Oelze 1986; Behm 1989].

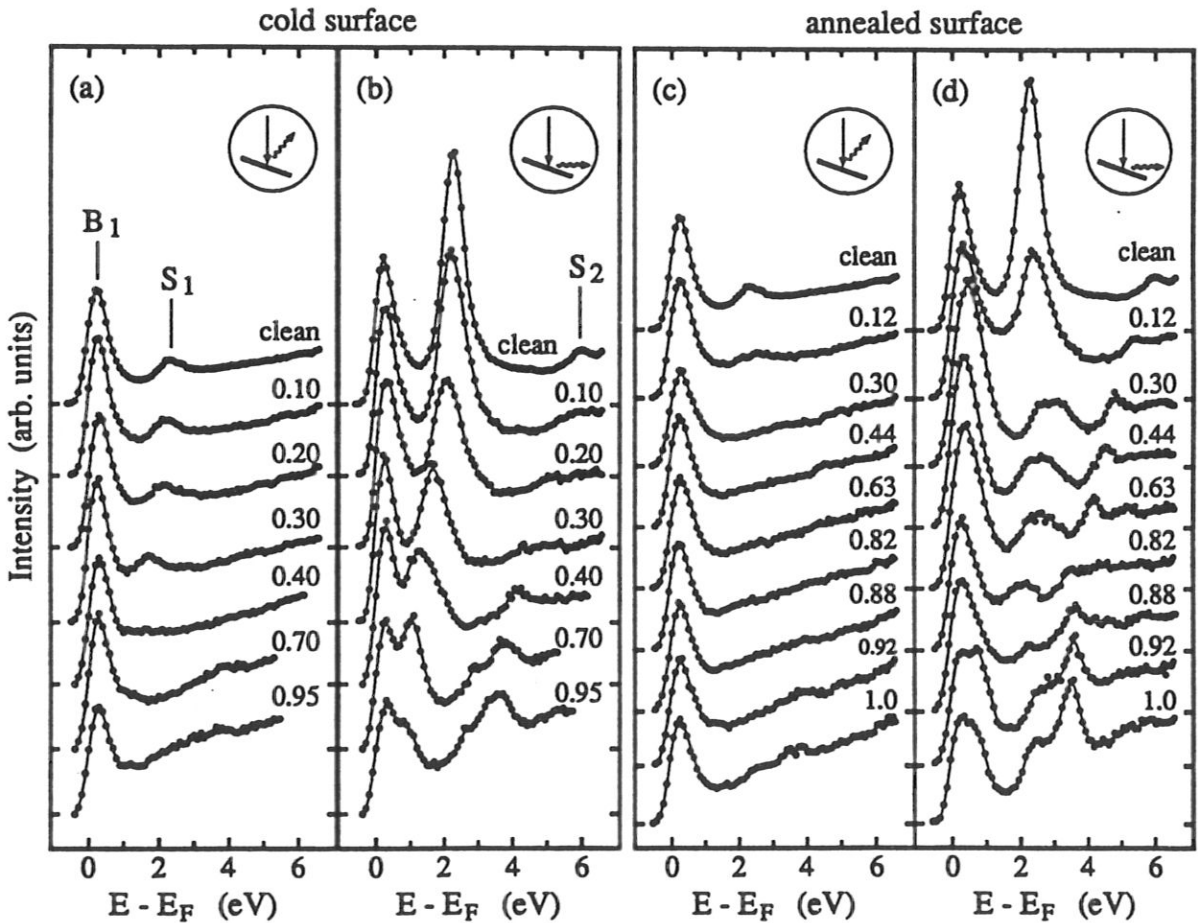
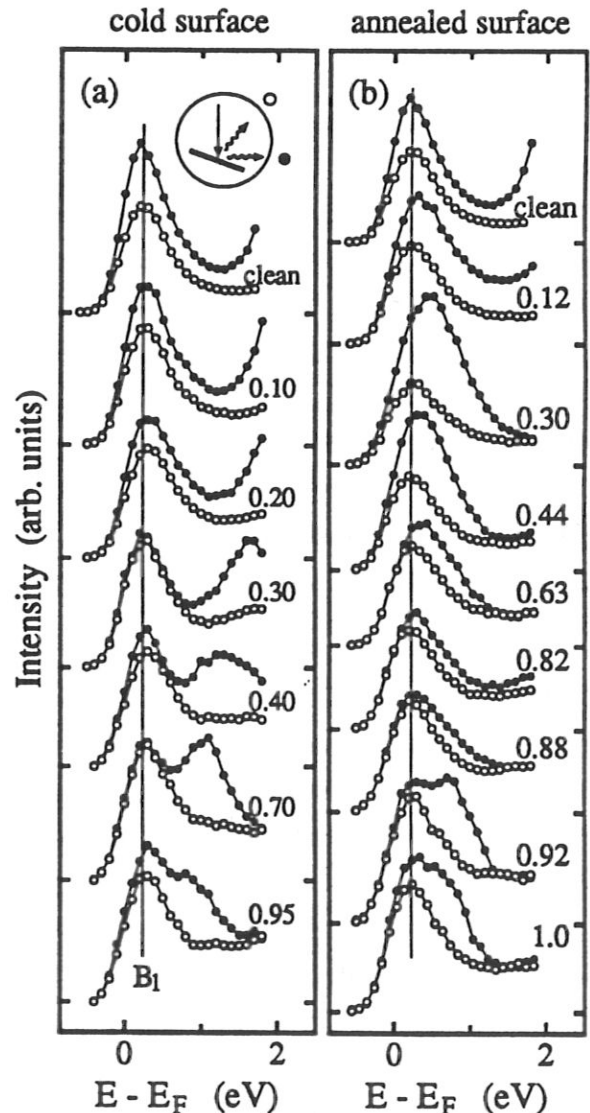


Abb. 5.9. IPE-Spektren für verschiedene Na-Bedeckungen, aufgenommen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Ni(110)-OBZ unter verschiedenen Photonennachweiswinkeln. (a),(b): Präparation der Na-Schicht durch Aufdampfen bei einer Proben-temperatur von etwa 100 K (Präparationsmethode 1). (c),(d): Präparation der Na-Schicht durch teilweise thermische Desorption von Natrium, ausgehend von einer mit etwa 1-2 ML Natrium bedeckten Oberfläche. Die Bedeckung ist jeweils in Bruchteilen einer physikalischen Monolage angegeben.

Der Bildkraftzustand S_2 schiebt mit zunehmender Na-Bedeckung zu niedrigeren Energien. Im Gegensatz zur unrekonstruierten Oberfläche, wo er bereits durch Adsorption geringer Mengen von Natrium unterdrückt wurde, kann er hier sehr gut verfolgt werden. Dies weist auf eine bessere Ordnung der geheizten Oberfläche hin.

Beide Spektrenserien sind in Abb. 5.10 für den Energiebereich nahe der Fermienergie nochmals vergrößert dargestellt. Die in den beiden Zählrohren aufgenommenen Spektren sind hier zum direkten Vergleich übereinander gezeichnet und durch ausgefüllte (Zählrohr 2) bzw. offene Symbole (Zählrohr 1) unterschieden. Die energetische Lage des mit B_1 bezeichneten Übergangs auf der sauberen Oberfläche ist als Orientierungshilfe durch eine dünne vertikale Linie gekennzeichnet. Die Adsorption von Natrium auf der unrekonstruierten Oberfläche beeinflusst die Lage dieser Struktur nicht, auch liegt das Peakmaximum in beiden Zählrohren immer bei der gleichen Energie. Auch auf der geheizten Oberfläche wird in Zählrohr 1 die Lage dieser Struktur durch Na-Adsorption nicht geändert. In Zählrohr 2 dagegen ist bei Bedeckungen zwischen 0.12 und 0.30 ML eine Verschiebung des Peakmaximums zu ca. 0.3 eV höheren Energien, verbunden mit einer deutlichen Intensitätszunahme, zu erkennen. Dies zeigt klar, daß bei einer Bedeckung von $\Theta_{Na} \approx 0.30$ ML ein weiterer Zustand, etwa 0.5 eV oberhalb der Fermienergie, beobachtet wird. Das Auftreten dieses neuen Zustandes fällt ebenfalls mit dem Einsetzen der Rekonstruktion zusammen. Bei weiterer Erhöhung der Na-Bedeckung nimmt der Unterschied zwischen den Spektren beider Zählrohre ab, bis schließlich bei $\Theta_{Na} = 0.8 - 0.9$ ML beide Spektren nahezu identisch sind. Eine Verschiebung dieses rekonstruktionsinduzierten Zustandes hin zur Fermienergie, ein Intensitätsrückgang des Überganges oder eine Kombination beider Effekte kann für dieses Verhalten verantwortlich sein. Nahe der Monolagen-Bedeckung ist die Rekonstruktion aufgehoben und ein neuer Zustand erscheint in Zählrohr 2 bei etwa 0.8 eV. Der Vergleich mit den Spektren der nicht geheizten Probe (Abb. 5.9 und 5.10) zeigt, daß es sich hier um den zu niedrigeren Energien verschobenen Zustand S_1 handelt.

Abb. 5.10. Vergrößerte Darstellung von Abb. 5.9 für den Bereich nahe E_F . Für $\Theta_{Na} = 0.3-0.6$ ML erscheint auf der geheizten, rekonstruierten Oberfläche ein zusätzlicher Übergang etwa 0.5 eV über E_F , der deutliche Polarisationsunterschiede aufweist. Auf der kalten, unrekonstruierten Oberfläche wird dieser nicht beobachtet.



Ein ganz ähnliches Verhalten wird auf der Natrium bedeckten Ag(110) Oberfläche beobachtet. Abb. 5.11 zeigt IPE-Spektren für verschiedene, ebenfalls durch Heizen (Präparationsmethode 2) hergestellte Na-Bedeckungen, aufgenommen entlang der Linie $\Gamma\bar{Y}$ der Ag(110)-OBZ, bei einem Elektroneneinfallswinkel von -30° . Für Energien zwischen 2 und 3 eV entspricht dies etwa dem \bar{Y} -Punkt. Dort erstreckt sich die Bandlücke der projizierten Bandstruktur von der Fermienergie bis $E_F + 3.6$ eV [Eckardt et al. 1984]. Der symmetrische kristallinduzierte Oberflächenzustand S_1 liegt hier etwa 1.9 eV über E_F , der Übergang direkt an der Fermikante wird dem antisymmetrischen kristallinduzierten Oberflächenzustand zugeordnet [Altmann et al. 1986].

Wie im Falle der Ni-Oberfläche schiebt auch hier mit zunehmender Na-Bedeckung der Zustand S_1 zunächst geringfügig zu höheren Energien, gefolgt von einer sehr raschen Aufwärtsverschiebung zwischen $\Theta_{Na}=0.2$ und $\Theta_{Na}=0.3$ ML und einer kontinuierlichen Abwärtsbewegung bei weiterer Erhöhung der Na-Bedeckung. Auch hier fällt die rasche Aufwärtsbewegung dieses Zustandes mit dem im Beugungsbild beobachteten Auftreten der (1×2) Rekonstruktion zusammen.

Auch der mit S_0 bezeichnete Zustand direkt bei E_F zeigt bei Na-Adsorption eine Verschiebung des Intensitätsmaximums zu höheren Energien, die bei $\Theta_{Na}=0.3$ ML, also ebenfalls beim Einsetzen der Rekonstruktion, am deutlichsten ausgeprägt ist.

Der Bildkraftzustand S_2 zeigt die auch auf Ni beobachtete Abwärtsverschiebung mit zunehmender Na-Bedeckung.

Wir wollen nun sehen, ob wir das beobachtete Verhalten im Rahmen des Phasenakkumulationsmodells verstehen können.

Betrachten wir zunächst die unrekonstruierte Oberfläche (Präparationsmethode 1). In Abb. 5.12a sind berechnete (Linien) und experimentell ermittelte (Symbole) Energieeigenwerte der Oberflächenzustände einander gegenübergestellt. Zusätzlich ist noch der um den Wert von $E_{||} \approx 3$ eV angehobene Verlauf der Austrittsarbeit eingezeichnet. Die Modellrechnungen beschreiben die experimentellen Beobachtungen recht gut: Die auffällige Verschiebung des Zustandes S_1 mit zunehmender Na-Bedeckung wie auch die Existenz der beiden adsorbatinduzierten Zustände zwischen 2 und 4 eV nahe der Monolagenbedeckung wird von der Rechnung wiedergegeben.

Die Na-Adsorption wurde dabei, wie in Kap. 5.1 beschrieben, durch ein konstantes Zwischenpotential modelliert. Auch die Na-induzierte Änderung der Austrittsarbeit wurde selbstverständlich berücksichtigt. Wie wirken sich nun beide Effekte auf die Lage der Oberflächenzustände aus? Um dies zu untersuchen,

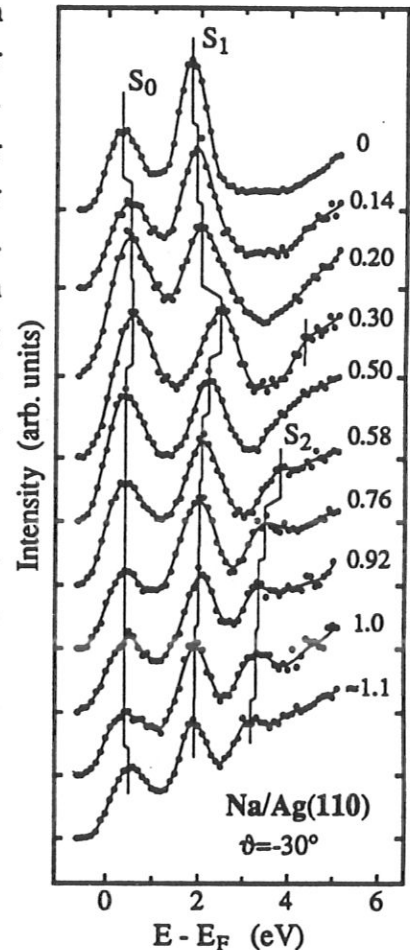


Abb. 5.11. IPE-Spektren für Na/Ag(110) bei einem Elektroneneinfallswinkel von -30° . Für Energien im Bereich des Zustandes S_1 entspricht dies etwa dem \bar{Y} -Punkt. Die Na-Schichten wurden durch Abheizen (Präparationsmethode 2) hergestellt. Die Bedeckung ist in Bruchteilen einer Na-Monolage angegeben.

teilen wir die theoretische Behandlung der Na-Adsorption in zwei Schritte auf. Im ersten Schritt wird nur die Austrittsenergieänderung, d.h. die Verschiebung des Vakuumniveaus berücksichtigt. Im zweiten Schritt wird dann noch zusätzlich das konstante Na-Zwischenpotential eingefügt. Das periodische Kristallpotential, beschrieben durch die Zwei-Band-Näherung, und das konstante Potential V_0 direkt an der Oberfläche werden zu einem "effektiven" Kristall mit einer "effektiven" Kristallphase φ_C zusammengefaßt. Die resultierenden Phasen φ_C und φ_B der sauberen Oberfläche sind in Abb. 5.13 als durchgezogene Linien dargestellt. Gegenüber der Darstellung in Abb. 4.3 sind die Phasen verzerrt; da wir später noch das konstante Na-Potential einfügen wollen, wurde in den Definitionsgleichungen (4.1) statt $\kappa_D = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m} \cdot (E_L - V_D)}$ die Größe $\kappa_{Na} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m} \cdot (E_L - V_{Na})}$ benutzt. Die Form des Phasenverlaufs ist zwar verschieden, die Energieeigenwerte, gegeben durch den Schnittpunkt der Kurven φ_B und $2\pi n - \varphi_C^\pm$, sind jedoch unverändert.

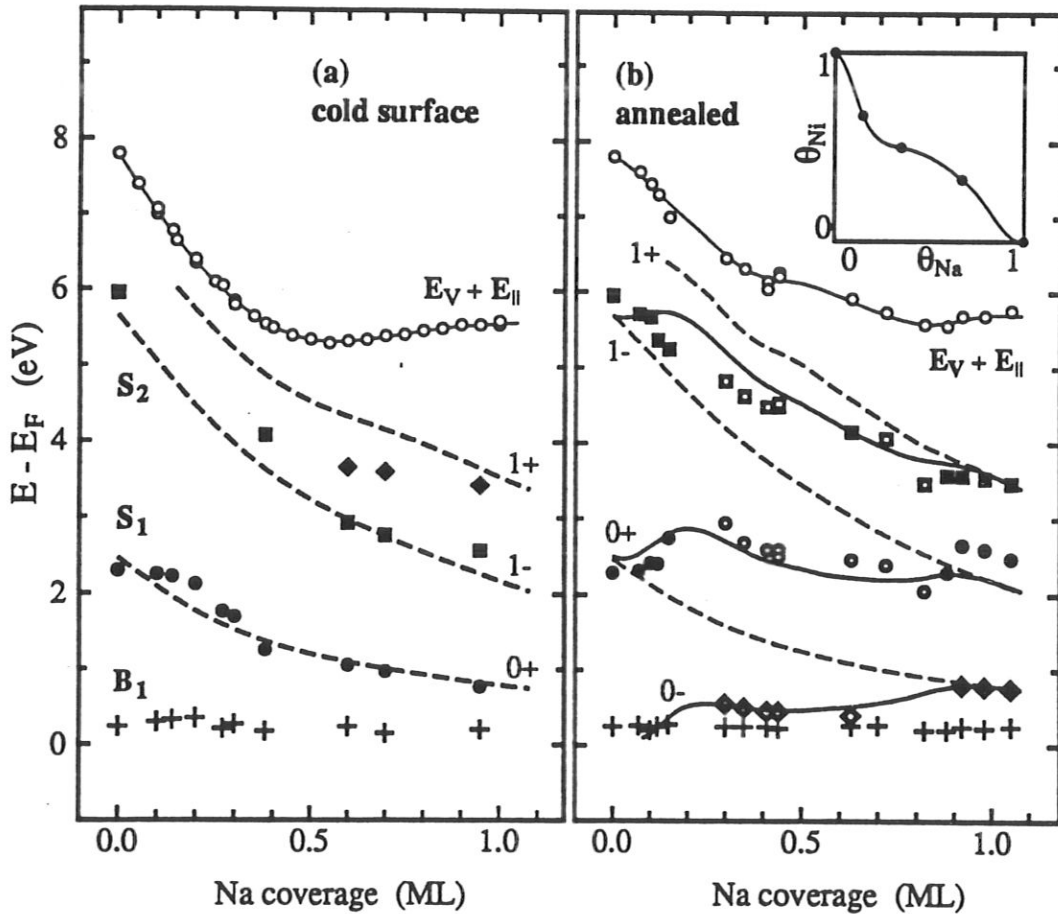


Abb. 5.12. Vergleich der experimentell bestimmten (Symbole) und theoretisch berechneten (Linien) Energielagen der Oberflächenzustände bei $\bar{\Gamma}$ als Funktion der Natriumbedeckung für verschieden präparierte Na-Schichten. Ausgefüllte (offene) Symbole zeigen experimentelle Ergebnisse für die unrekonstruierte (rekonstruierte) Oberfläche. Für verschiedene Übergänge bei gleicher Bedeckung wurden verschiedene Symbole verwendet. Gestrichelte (durchgezogene) Linien zeigen die Ergebnisse der Phasenrechnungen für eine unrekonstruierte (rekonstruierte) Oberfläche. Ebenfalls eingezeichnet ist der Verlauf der um $E_{||}=3$ eV angehobenen Vakuumenergie.

Das Nebenbild in Abb. (b) zeigt den angenommenen Rückgang der Ni-Dichte in der äußersten Substratschicht auf der rekonstruierten Oberfläche mit zunehmender Na-Bedeckung (vgl. Fig. 5.7),

Durch die Na-induzierte Absenkung der Austrittsarbeit wird die Barrierenphase verändert (gestrichelte Kurve in Abb. 5.13). Für $E_{\perp} = V_{\text{Na}}$, d.h. für $E = V_{\text{Na}} + E_{\parallel} = -0.2 \text{ eV}$, besitzt sie unverändert den Wert $-\pi$, jedoch divergiert sie nun für $E_{\perp} \rightarrow E_{V, \text{Na}}$ ($E \rightarrow E_{V, \text{clean}} + \Delta\Phi + E_{\parallel}$). Dies führt zu einer Absenkung der Energiewerte der Oberflächenzustände. Während diese für den Zustand S_1 ($-\varphi_C^+$) nur gering ist, "spürt" der näher an $E_V + E_{\parallel}$ liegende Zustand S_2 ($2\pi - \varphi_C^-$) diesen Effekt sehr viel stärker. Das Einführen des konstanten Na-Zwischenpotentials, d.h. das Ersetzen von φ_B durch $\varphi_B + 2\varphi_{\text{Na}}$ (gepunktete Kurven in Abb. 5.13b) führt zu einer weiteren Energieabsenkung. Dieser Effekt, bedingt durch die Zunahme der Dicke einer konstanten Zwischenschicht wurde bereits in Kap 4.1 für die reine Oberfläche diskutiert. Im Gegensatz zur Austrittsarbeitänderung beeinflusst dieser Effekt jedoch auch den kristallinduzierten Zustand S_1 ($-\varphi_C^+$) recht stark. Auch dies ist gut zu verstehen. Der im Bereich der Vakuumbarriere liegende Anteil der Wellenfunktion eines Oberflächenzustandes ist proportional zur Ableitung der Barrierenphase nach der Energie [Echenique und Pendry 1978]

$$\int_{z_B}^{\infty} |\psi|^2 dz \sim \frac{\partial \varphi_B}{\partial E}$$

Über den größten Teil des hier gezeigten Energiebereichs nimmt mit wachsender Energie der Wert von $\partial \varphi_B / \partial E$ und damit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich $z > z_B$ zu. Änderungen des Potentials weit vor der Oberfläche, wie z.B. die Änderung der Austrittsarbeit beeinflussen deshalb die energetisch höher liegenden Zustände stärker, während Änderungen des Potentials in Oberflächennähe (Einfügen des konstanten Na-Zwischenpotentials) auch die energetische Lage der tieferliegenden Zustände maßgeblich verändert.

Bei sehr kleinen Bedeckungen sagen die Rechnungen eine starke Energieänderung des Zustandes S_1 voraus, während experimentell nur eine sehr schwache Verschiebung beobachtet wird. Dies kann als Anzeichen dafür gesehen werden, daß das Modell einer homogenen Na-Schicht hier nicht mehr gültig ist.

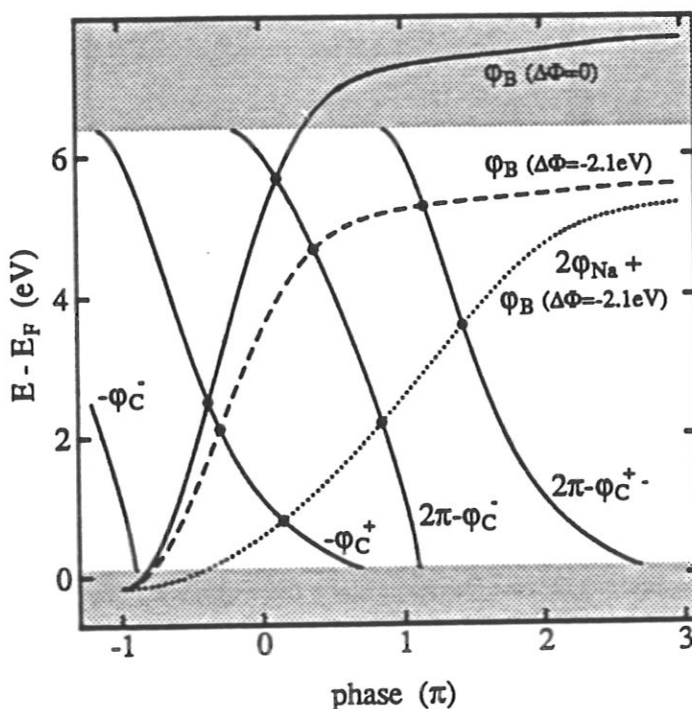


Abb. 5.13. Ergebnisse der Phasenakkumulationsrechnungen für die saubere Oberfläche (durchgezogene Kurven) und für die mit einer Na-Monolage bedeckte Oberfläche (gestrichelte bzw. gepunktete Kurve). Die Kurven sind im Text näher erläutert.

Experimentelle und theoretische Ergebnisse für die geheizte Oberfläche (Präparationsmethode 2) sind in Fig. 5.12b verglichen. Die Rechnungen wurden für zwei verschiedene Modellpotentiale durchgeführt. Im ersten Fall wurde der Einfluß der Rekonstruktion nur über die verschiedene Austrittsarbeit (Abb. 5.2) berücksichtigt. Das Modellpotential zur Beschreibung des Ni-Substrates wurde hier nicht geändert. Die so erhaltenen Ergebnisse sind als gestrichelte Linien in Fig. 5.12b eingezeichnet. Sie stimmen mit den experimentellen Daten bei sehr kleinen Bedeckungen sowie nahe der Na-Monolage überein, geben jedoch im Bedeckungsbereich von 0.2 bis 0.9 ML, in dem die Rekonstruktion auftritt, die Energielagen, insbesondere die des Zustandes S_1 , nicht korrekt wieder.

In einem zweiten Satz von Rechnungen wurde auch die rekonstruktionsbedingte Verringerung der Dichte der Ni-Oberflächenatome, wie in Kap. 5.1 beschrieben, in Betracht gezogen. Dabei wurde angenommen, daß sich die Dichte der Ni-Atome in der äußersten Schicht mit der Na-Bedeckung entsprechend den in Kap. 5.2 vorgestellten Strukturmodellen verändert. Das sich aus diesen Modellen ergebende Ni/Na-Verhältnis ist nochmals im Nebenbild von Fig. 5.12b dargestellt. Die Ergebnisse dieser Rechnung, als durchgezogene Linien in Abb. 5.12b eingezeichnet, reproduzieren das experimentell beobachtete Verhalten im Trend sehr gut: Die Aufwärtsverschiebung des Zustandes S_1 bei niedrigen Bedeckungen und das Auftauchen eines zusätzlichen Oberflächenzustandes knapp oberhalb der Fermienergie für $\Theta_{Na}=0.2$ ML wird ebenso wieder gegeben wie die erneute Anhebung der Energien der Oberflächenzustände für $\Theta_{Na}=0.8 - 0.9$ ML.

Dieses Verhalten ist auf das Zusammenwirken zweier gegenläufiger Effekte zurückzuführen: Einer Energieabsenkung der Oberflächenzustände durch zunehmende Alkalibedeckung steht eine Energieanhebung durch die abnehmende Ni-Dichte in der äußersten Substratschicht gegenüber. Letzterer Effekt "gewinnt" bei kleinen Bedeckungen ($\Theta_{Na}<0.2$ ML) sowie für $\Theta_{Na}=0.9$ ML, da sich hier die Dichte der Ni-Atome sehr schnell verändert (Abb. 5.12b Nebenbild). Dagegen ändert sich für dazwischen liegende Na-Bedeckungen die Dichte der äußersten Substratlage nur wenig, und es kommt zur gewohnten Na-induzierten Abwärtsverschiebung des Oberflächenzustandes. Der höher gelegene Bildkraftzustand S_1 "spürt" diesen Effekt allerdings nur schwach, da er seine maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit vor der Oberfläche besitzt. Er folgt über einen weiten Bedeckungsbereich im wesentlichen dem Verlauf der Vakuumenergie.

Bei dem rekonstruktionsinduzierten Zustand S_0 , etwa 0.5 eV oberhalb E_F , handelt es sich um den zu höheren Energien verschobenen antisymmetrischen kristallinduzierten Oberflächenzustand ($n=0^-$). Auf der sauberen Oberfläche liegt dieser Zustand nach unseren Rechnungen etwas unterhalb der Fermienergie. Dies kann aus Fig. 5.13 ersehen werden; an der Unterkante der Bandlücke ergibt sich fast ein weiterer Schnittpunkt der Barrierenphase mit der Kurve für $-\varphi_C^-$. Eine geringe "Rechtsverschiebung" der Kurven $2\pi n - \varphi_C^\pm$ durch Abnahme der Ni-Dichte genügt, um diesen Zustand in der Bandlücke erscheinen zu lassen. Phasenakkumulationsrechnungen von *Garrett und Smith [1986]*, die ein anderes Modell des Oberflächenpotentials benutzen, ergeben für S_0 auf der reinen Oberfläche eine Energie knapp oberhalb E_F . Die Autoren vermuten deshalb, daß dieser Zustand bei \bar{Y} bereits zu der Struktur B_1 der sauberen Oberfläche beiträgt.

Die in Abb. 5.12b dargestellten theoretischen Ergebnisse scheinen einen Widerspruch zu enthalten. Während die Rechnung, welche die Rekonstruktion der Oberfläche im mittleren Bedeckungsbereich berücksichtigt (durchgezogene Kurven), den für die Monolage beobachteten Zuständen bei 0.8, 2.5 und 3.5 eV die Quantenzahlen $n=0-, 0+$ und $1-$ zuweist, liefert die Rechnung, die die zwischenzeitliche Rekonstruktion vernachlässigt (gestrichelte Kurven), die Quantenzahlen $n=0+, 1-, 1+$ und damit eine scheinbar andere Knotenstruktur und Symmetrie der Zustände. Dieser Widerspruch löst sich, wenn wir uns noch einmal die Bedeutung der Quantenzahl n und der Symmetriebezeichnungen "+" bzw. "-" in Erinnerung rufen. Die Zahl n bezeichnet die Zahl der Knoten der Wellenfunktion für $z > 0$; "+" und "-" stehen für gerade bzw. ungerade Parität der Wellenfunktion bezüglich einer Spiegelebene durch den Ursprung des Koordinatensystems, senkrecht zu k_{\parallel} , d.h. senkrecht zur [001]- bzw. y-Achse.

Für die unrekonstruierte Oberfläche liegt der Koordinatenursprung in einem Oberflächenatom. Die Adsorption einer Na-Monolage auf der rekonstruierten Oberfläche führt jedoch zur "Entfernung" der obersten Substratschicht. Damit liegt der Ursprung hier eine Atomlage vor der Oberfläche und ist gegenüber den Atomen der ehemals zweiten, nun aber obersten Ni-Lage um eine halbe Gitterkonstante in [001]-Richtung versetzt. (Vergleiche hierzu die Strukturmodelle in Kap. 5.2.) Zahl der Knoten und Symmetrie der Wellenfunktion bezüglich des Ursprungs sind daher verschieden, je nachdem ob das Modell der unrekonstruierten oder das Modell der rekonstruierten Oberfläche verwendet wird. Bezogen auf ein Atom in der äußersten Lage liefern natürlich beide Modelle die gleiche Aussage, und die Quantenzahlen lauten dann $n=0+, 1-, 1+$ für die Zustände bei 0.8, 2.5 und 3.5 eV (für $\Theta_{Na}=1$). Im folgenden wird stets diese Nomenklatur verwendet.

Die beobachtete rekonstruktionsbedingte Aufwärtsverschiebung der Oberflächenzustände und ihre erfolgreiche Interpretation in dem verwendeten Modell bilden zugleich auch eine Bestätigung des Modells einer Alkali-induzierten "missing row"-rekonstruierten Oberfläche. Wie obige Überlegungen zeigen, ist diese Aufwärtsverschiebung eine Konsequenz der verringerten Dichte in der äußersten Substratlage. Eine "pairing row"-Rekonstruktion, bei der die Oberflächenatome nur lateral verschoben sind, jedoch keine Dichteänderung in der obersten Lage auftritt, könnte deshalb die experimentellen Befunde nicht erklären. Eine solche "pairing row"-Rekonstruktion kann auf Ni(110) durch Adsorption von Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen erzeugt werden. IPE-Messungen [Rangelov et al. 1990] zeigen eine kontinuierliche Verschiebung des kristallinduzierten Oberflächenzustandes S_1 zu niedrigeren Energien, analog zu den hier vorgestellten Messungen der Na-Adsorption auf der unrekonstruierten Oberfläche. Dies ist zu erwarten, da in beiden Fällen keine Änderung der Dichte der äußersten Substratlage erfolgt. Die Spektroskopie der Oberflächenzustände ist also eine einfache Methode, um wertvolle Information über die Art der Rekonstruktion (große oder kleine Dichteänderung in der äußersten Substratlage) zu gewinnen.

Direkte Volumenübergänge, ermöglicht durch Umklapp-Prozesse an den verschiedenen geordneten Überstrukturen, sind als Erklärungsmöglichkeit für die adsorbatinduzierten Veränderungen der IPE-Spektren bei $\bar{\Gamma}$ auszuschließen. Sie können zwar die energetische Lage eines Teils der Zustände für manche Na-Bedeckungen, nicht aber für den gesamten untersuchten Bedeckungsbereich erklären.

Die bisherige Diskussion zeigt, daß die Phasenakkumulationsrechnungen die experimentell beobachteten Energielagen der Oberflächenzustände gut wiedergeben. Wir wollen nun noch einen Schritt weitergehen und die Wellenfunktion dieser Zustände näher analysieren. Insbesondere wollen wir versuchen zu verstehen, wie die Zustände dieses zwar einfachen, aber doch recht formalen Modells mit den von Atomorbitalen abgeleiteten Zuständen des Gurney-Bildes in Verbindung stehen.

Abb. 5.14 zeigt das Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\psi|^2$ der unbesetzten Oberflächenzustände für die saubere und die mit einer Monolage Natrium bedeckte Oberfläche. Zugehörige Quantenzahl n und Symmetriebezeichnung sowie die berechneten Energieeigenwerte bezogen auf das Fermi-niveau sind ebenfalls angegeben.

Für den $n=0+$ Zustand liegt der Maximalwert von $|\psi|^2$ auf der sauberen Oberfläche knapp vor den äußersten Substrat-Atomen. Im Falle des $n=1-$ Zustandes liegt das Maximum, wie zu erwarten, weiter von der Oberfläche entfernt. Die Adsorption von Natrium führt zu einem Anwachsen des vor der Oberfläche lokalisierten Anteils der Wellenfunktion. Ein beträchtlicher Teil der Wellenfunktion liegt nun innerhalb der Na-Monoschicht, besonders im Falle des $n=0+$ Zustandes. Der in den Kristall hinein abfallende Anteil der Wellenfunktion ist jedoch nicht vernachlässigbar. Diese Zustände sind somit gemischte Substrat/Adsorbat-Zustände und können deshalb im Fall der Na-Monolage als adsorbat-induzierte Zustände bezeichnet werden [Lindgren und Wallden 1989]. Im folgenden werden die die Ausdrücke "Oberflächenzustand" und "adsorbat-induzierter" Zustand daher simultan verwendet.

Welche Na-Atomorbitale zu diesen Zuständen beitragen, läßt sich durch Symmetrieüberlegungen ermitteln.

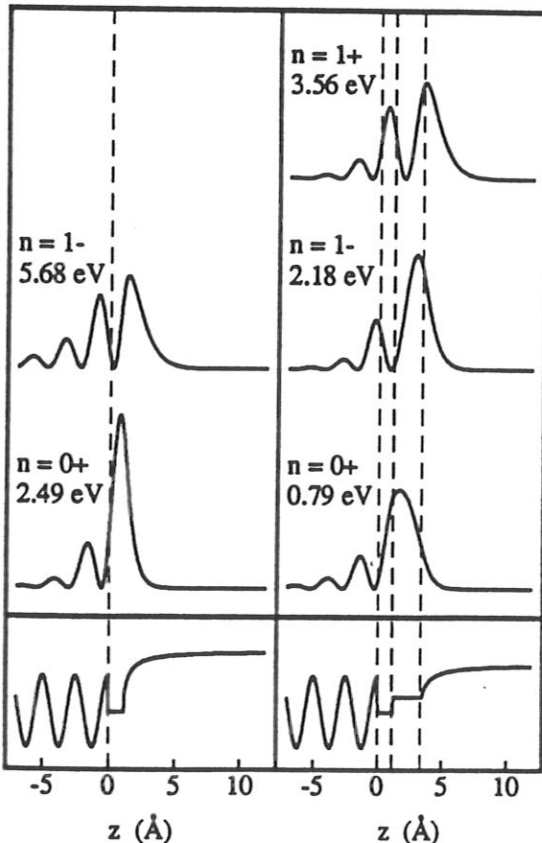


Abb. 5.14. Oberes Teilbild: Darstellung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi|^2$ der Oberflächenzustände der sauberen Ni(110)-Oberfläche (links) und der mit einer Na-Monolage bedeckten Oberfläche (rechts) bei $\bar{\Gamma}$. Die berechneten Energien relativ zu E_F sowie Quantenzahl und Symmetrie der Zustände sind angegeben. "+" bezeichnet gerade, "-" ungerade Symmetrie bezüglich der Ni-Oberflächenatome.

Unteres Teilbild: Schematische Darstellung der verwendeten Modellpotentiale. Gestrichelte Linien geben die Position der äußersten Ni-Atome bzw. den Bereich des konstanten Na-Potentials an.

Alle mit "+" ("-") gekennzeichneten Zustände besitzen positive (negative) Parität bezüglich der Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur [001]-Richtung durch ein Nickel-Atom der obersten Lage. Bezogen auf eine Spiegelebene durch die Natrium-Atome ist die Symmetrie invertiert, da die Na-Atome in der Mitte zwischen zwei benachbarten Ni-Reihen adsorbieren (Abb. 5.5). Zu den mit "+" gekennzeichneten Zuständen können deshalb nur Na p_y -, d_{xy} - und d_{yz} -artige Orbitale beitragen, während Na s -, p_x -, p_z - (etc.) artiger Charakter den mit "-" gekennzeichneten Zuständen beigemischt sein kann. x , y und z bezeichnen dabei die $[\bar{1}10]$, [001] und [110]-Richtung des Ni-Kristalls.

Eine weitere Symmetrieeinformation kann den IPE-Spektren in Abb. 5.9 entnommen werden. Alle Oberflächen- bzw. adsorbatinduzierten Zustände werden in Zählrohr 2 mit viel höherer Intensität beobachtet als in Zählrohr 1. Das bedeutet, daß diese Zustände gerade Parität bezüglich der Einfallsebene besitzen, da bei Übergängen in ungerade Endzustände die emittierte Strahlung senkrecht zur Spiegelebene polarisiert ist und deshalb keine Intensitätsvariation in der Spiegelebene zu erwarten ist (siehe Kap. 3.1). Folglich können die Na p_x -, d_{xy} - und d_{xz} -Orbitale nicht zu den beobachteten Übergängen beitragen. Für die $n=0+$ und $n=1-$ Zustände, die unter der Vakuumenergie liegen, sollten außerdem die Na-d-Zustände nur eine untergeordnete Rolle spielen [Wimmer 1983; Ishida 1989].

Damit ergibt sich folgendes Bild: Der $n=0+$ Zustand bei $\bar{\Gamma}$ ist ein Hybridzustand aus Metall- (sp -) Zuständen und überwiegend Na- p_y -Zuständen, der $n=1-$ Zustand enthält Beimischungen der Na- s - und p_z -Zustände, zum $n=1+$ Zustand können Na- p_y sowie eventuell d-Zustände beitragen.

Diese Analyse stimmt mit Bandstrukturrechnungen für eine freitragende hexagonale Na-Monoschicht im Vakuum überein [Wimmer 1983], die am Zonenrand der hexagonalen Na-Brillouinzone bei \bar{M} - entsprechend dem hier untersuchten $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Ni(110) OBZ (siehe Kap. 5.5) - ebenfalls für den tiefstliegenden Zustand p_y -Charakter und erst für den darüberliegenden Zustand s -Charakter ergibt. Während sich für die freitragende Monoschicht jedoch eine Aufspaltung von 0.5 eV zwischen beiden Bändern errechnet, beträgt die hier experimentell bestimmte Energiedifferenz 1.7 eV. Auch sind die Banddispersionen gänzlich verschieden. Dieser Aspekt wird in Kap. 5.5 ausführlich behandelt werden. Zuvor soll noch die Veränderung der elektronischen Struktur im Zentrum der Brillouinzone bei $\bar{\Gamma}$ näher betrachtet werden. Da die projizierte Bandstruktur bei $\bar{\Gamma}$ keine Lücke aufweist, kann dort das einfache Phasenakkumulationsmodell nicht angewendet werden. Wir sind deshalb auf eine mehr qualitative Diskussion angewiesen.

5.4 UNBESETZTE ZUSTÄNDE AM ZENTRUM DER BRILLOUINZONE BEI Γ

IPE-Spektren für verschiedene Na-Bedeckungen, aufgezeichnet bei senkrechtem Elektroneneinfall (Γ) mit Zählrohr 1, sind in Fig. 5.15a (Präparationsmethode 1) und Fig. 5.15b (Präparationsmethode 2) abgebildet. Die im zweiten Zählrohr aufgenommenen Spektren sind nahezu mit denen von Zählrohr 1 identisch und deshalb nicht gezeigt.

Folgende Veränderungen werden in den Spektren der unrekonstruierten Oberfläche bei Na-Adsorption beobachtet (Abb. 5.15a):

- eine Unterdrückung der bei etwa 4.1 eV liegenden Bildkraftresonanz der reinen Oberfläche bei niedrigen Na-Bedeckungen. Der d-Band Peak bei E_F wird kaum beeinflusst.
- das Auftauchen einer stufenförmigen Struktur etwa 2 eV über der Fermienergie bei $\Theta_{Na} \approx 0.30$ ML
- ein Intensitätsrückgang des d-Band-Übergangs, verbunden mit einer Peakverbreiterung und einer Verschiebung des Intensitätsmaximums um etwa 0.5 eV zu höheren Energien bei $\Theta_{Na} = 0.6$ ML. Offenbar trägt noch ein weiterer strahlender Übergang zu dieser Struktur bei.
- Bei Erreichen der Monolagen-Bedeckung nimmt die d-Band Intensität wieder zu und das Peakmaximum liegt wieder nahe bei E_F . Jedoch scheint noch ein zweiter Übergang in der hochenergetischen Flanke dieser Struktur verborgen zu sein. 2.1 eV über E_F tritt eine stufenartige Struktur (A_2) auf.

Die Spektren der rekonstruierten Oberfläche (Abb. 5.15b) weisen stärkere Veränderungen auf:

- Bereits bei einer Na-Bedeckung von 0.10 ML tritt etwa 3.2 eV oberhalb E_F eine schwache Zusatzstruktur (A_1) auf, die mit zunehmender Bedeckung zunächst intensiver wird, jedoch für $\Theta_{Na} > 0.4$ ML deutlich an Intensität verliert. Das Intensitätsmaximum dieser Struktur verschiebt mit Erhöhung der Na-Bedeckung kontinuierlich zu niedrigeren Energien. Bei Bedeckungen $\Theta_{Na} > 0.9$ ML kann sie nicht mehr eindeutig lokalisiert werden.
- Für Na-Bedeckungen zwischen 0.30 und 0.44 ML wird diese Struktur durch einen

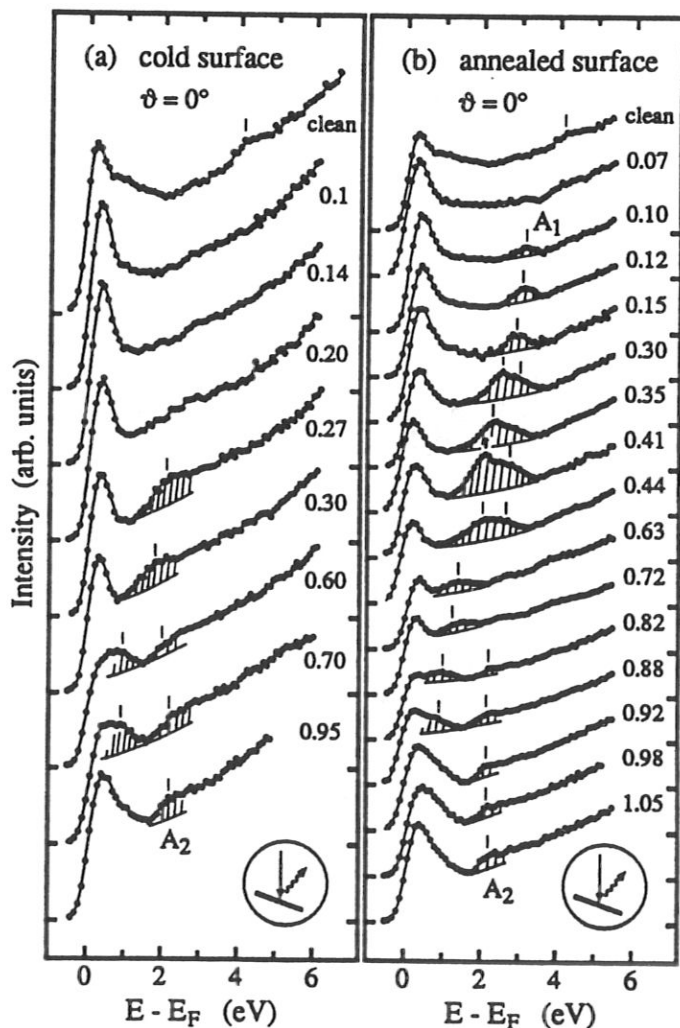


Abb. 5.15. IPE-Spektren für verschiedene Natrium-Bedeckungen auf Ni(110), aufgezeichnet bei senkrechtem Elektroneneinfall.

weiteren, bei etwas höheren Energien liegenden Übergang verbreitert, der bei Variation des Elektroneneinfallswinkels um $\pm 5^\circ$ deutlich hervortritt, dann jedoch rasch verschwindet.

- In dem Bedeckungsbereich nahe der Monolagenbedeckung, in dem die Rekonstruktion wieder aufgehoben ist, sind die Spektren mit denen der nicht geheizten Oberfläche praktisch identisch. Auch hier bildet sich die schwache Stufe A_2 etwa 2.1 eV über der Fermienergie aus.

In Abb. 5.16 ist die energetische Lage der bei Γ beobachteten Zustände zusammen mit dem Verlauf der Austrittsarbeit als Funktion der Na-Bedeckung aufgetragen. Vergleicht man diese Darstellung mit der entsprechenden Darstellung für die Zustände bei \bar{Y} (Abb. 5.12), so fällt auf, daß sich Zustand A_1 bei Γ ganz ähnlich wie der Zustand S_2 bei \bar{Y} verhält. Beide liegen etwa 1 bis 2 eV unterhalb der "Parallel-Vakuumenergie" $E_V + \frac{\hbar^2}{2m} k_{\parallel}^2$ und folgen über einen weiten Bedeckungsbereich grob deren Verlauf. Die energetische Lage nahe der "Parallel-Vakuumenergie", gleichbedeutend mit einer großen Aufenthaltswahrscheinlichkeit vor der Oberfläche, ist im Falle des Zustandes S_2 bei \bar{Y} auch dafür verantwortlich, daß die Energie dieses Zustands nur wenig von der Rekonstruktion beeinflusst wird und einen monotonen Abfall bei Erhöhung der Na-Bedeckung aufweist. Auch der Zustand A_1 bei Γ zeigt keine raschen Energieänderungen bei Einsetzen bzw. Aufhebung der Rekonstruktion. Ein weiteres gemeinsames Merkmal beider Zustände ist das Intensitätsverhalten bei niedrigen Alkalibedeckungen bezüglich rekonstruierter und unrekonstruierter Oberfläche: Beide werden nur auf der rekonstruierten geheizten Oberfläche beobachtet. Im Gegensatz zum Zustand S_2 bei \bar{Y} scheint sich jedoch der Zustand A_1 nicht aus der Bildkraftresonanz der sauberen Oberfläche zu entwickeln. Eine Extrapolation der gemessenen Energielagen von A_1 nach $\Theta_{Na}=0$ ergibt eine Energie von 3.5 eV, im Gegensatz zu der Energie von 4.1 eV der Bildkraftresonanz der sauberen Oberfläche.

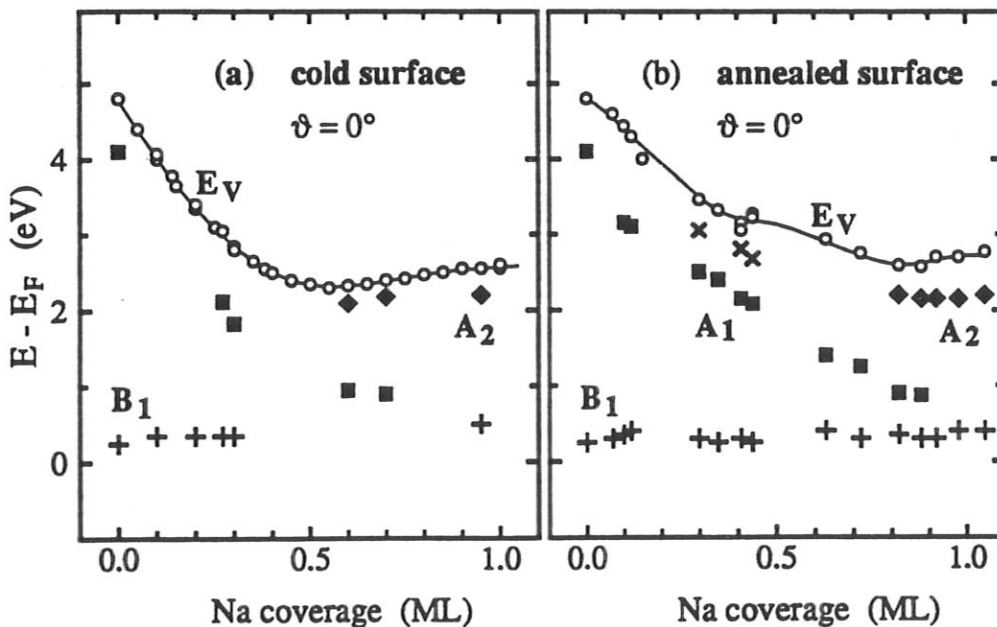


Abb. 5.16. Energetische Lage der bei senkrechtem Elektroneneinfall beobachteten Übergänge als Funktion der Na-Bedeckung auf Ni(110) für verschieden präparierte Na-Schichten. Ebenfalls eingezeichnet ist die Lage des Vakuumniveaus E_V .

Für den bei höheren Na-Bedeckungen auftretenden Zustand A_2 liegt, aufgrund seiner stufenartigen Form sowie seiner Lage etwa 0.5 eV unterhalb der Vakuumenergie, eine Interpretation als bildkraftinduzierte Resonanz der Na-bedeckten Oberfläche nahe.

Der nächstliegende Erklärungsversuch, den stark verschiebenden Zustand A_1 , der nur auf der rekonstruierten Oberfläche beobachtet wird, auf Umklapp-Prozesse zurückzuführen, die durch die veränderte Periodizität des Substrats möglich sind, scheidet aus: Die kontinuierliche Verschiebung von A_1 kann durch umgeklappte Volumenzustände nicht erklärt werden. Auch müßten dies im Falle der (1×2) rekonstruierten Oberfläche ($\Theta_{Na} = 0.30 - 0.45$ ML) vom \bar{Y} -Punkt der OBZ umgeklappte Übergänge sein. Dort weist aber die projizierte Bandstruktur in dem betrachteten Energiebereich eine Bandlücke auf. Somit könnte höchstens ein umgeklappter Oberflächenzustand die Struktur bei $\bar{\Gamma}$ erklären. Der in Frage kommende Oberflächenzustand S_1 liegt jedoch bei diesen Bedeckungen um etwa 0.5 eV zu hoch (vgl. Abb. 5.12b). Möglicherweise ist er aber die Ursache für die Schulter in der hochenergetischen Flanke der Struktur A_1 .

Abb. 5.17 zeigt IPE-Messungen für verschiedene, durch Heizen präparierte Na-Bedeckungen auf Ag(110). Auch hier entwickelt sich, wenn auch nur schwach, eine zusätzliche Struktur, die sich wie Zustand A_1 auf Ni(110) verhält.

Auch für K/Ag(110) [Jacob et al. 1987], Na, K und Cs auf Al(111) [Frank et al. 1989] sowie K/Be(001) [Sagner et al. 1990] wurde dieser stark verschiebende, Alkali-induzierte Zustand A_1 beobachtet.

In allen Fällen verschiebt dieser Zustand bis zu Bedeckungen von etwa zwei Drittel Monolagen in einem Abstand von 1 bis 2 eV nahezu parallel mit der Vakuumenergie. Auch die Intensitätsvariation ist in allen Fällen ähnlich: Mit steigender Alkali-Bedeckung erfolgt zunächst eine Intensitätszunahme, für $\Theta_{Na} > 0.5$ ML wird der Zustand nur noch mit geringer Intensität beobachtet. Die Tatsache, daß dieser Zustand sowohl auf den rekonstruierten Ni- und Ag-Oberflächen wie auch auf den nicht rekonstruierten Al- und Be-Substraten auftritt, zeigt zudem, daß dieser Zustand nicht durch die Alkali-induzierte Rekonstruktion hervorgerufen wird.

Eine weitere Gemeinsamkeit all dieser Untersuchungen (mit Ausnahme von Na/Ag(110)) ist das Auftreten des meist stufenartigen Zustandes A_2 knapp unterhalb der Vakuumenergie bei Erreichen der Monolagenbedeckung. Lindgren und Wallden [1988c] sowie Salmi und Persson [1989]

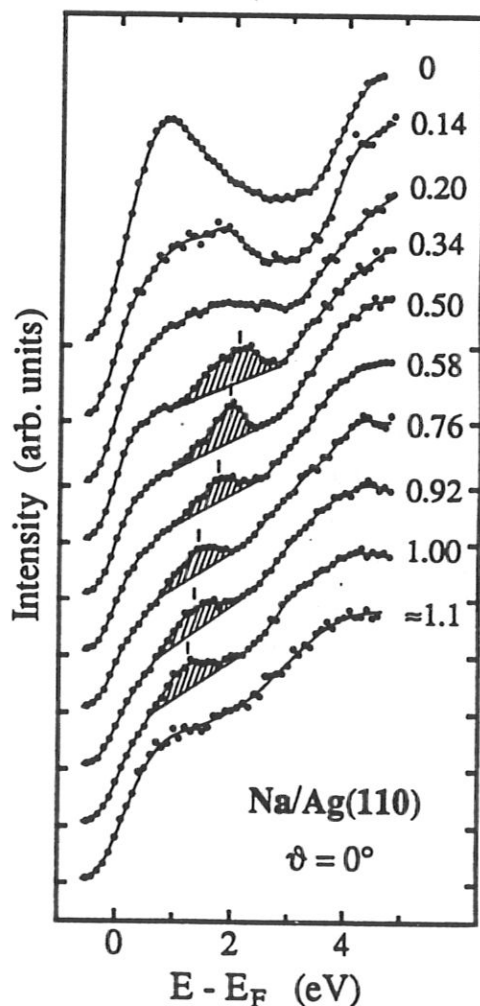


Abb. 5.17. IPE-Spektren bei senkrechtem Elektroneneinfall für verschiedene Na-Bedeckungen auf einer Ag(110)-Oberfläche. Die Na-Schichten wurden durch Abheizen (Methode 2) präpariert.

zeigten für eine Monolage Na auf Al, daß auch ohne Vorhandensein einer Bandlücke der projizierten Bandstruktur die Reflektivität der Na/Al-Grenzschicht hoch genug ist, um die Ausbildung einer rydbergartigen Serie von Oberflächenresonanzen knapp unter der Vakuumenergie sowie einer weiteren, davon deutlich abgespaltenen, tieferliegenden unbesetzten Resonanz zu ermöglichen.

In einer mehr chemisch orientierten, dem Gurney-Bild entsprechenden Ansichtswiese würde man den Zustand A_1 einer vom p_z -Zustand des Alkaliatoms abgeleiteten Resonanz zuschreiben. Folgende Gründe können hierfür angeführt werden:

- Wie von der Theorie vorhergesagt und experimentell mit Hilfe der Elektronenspektroskopie durch Abregung metastabiler Edelgasatome gezeigt, ist die s-Resonanz auch bei niedrigen Bedeckungen teilweise besetzt. Daher sollte auch das Maximum der s-Resonanz nahe bei der Fermienergie liegen. Im Gegensatz hierzu liefert die Extrapolation der hier gezeigten sowie der in der Literatur veröffentlichten Meßdaten nach $\Theta_{Na}=0$ Energien von 2.5 bis 4 eV über E_F . Die s-Resonanz selbst kann, wohl wegen der starken d-Band-Emission nahe bei E_F , nicht beobachtet werden. IPE-Messungen auf dem sp-Band-Metall Aluminium zeigen bei niedrigen Alkali-Bedeckungen eine schwache Intensitätszunahme direkt oberhalb der Fermikante, die von den Autoren als die erwartete s-Resonanz interpretiert wurde [Frank et al. 1989].
- Für Bedeckungen oberhalb einer halben Monolage, bei der die Alkali-Atome schon weitgehend metallisch gebunden sind, sollte die s-Resonanz etwa halb gefüllt sein und direkt bei der Fermienergie liegen. Für periodische Adsorbat-Strukturen, wie sie auch hier beobachtet werden, ist der Wellenvektor $k_{||}$ eine gute Quantenzahl. Statt von einer s-Resonanz sollte deshalb besser von einem s-Band gesprochen werden. Da die Bandunterkante s-artiger Bänder bei $\bar{\Gamma}$ liegt, sollte daher das s-Band bei $\bar{\Gamma}$ unterhalb der Fermienergie liegen. Die Messungen zeigen jedoch eine Energie von etwa 1 eV oberhalb E_F . Der beobachtete Zustand wird deshalb dem nächsthöheren Band zugeordnet, das bei $\bar{\Gamma}$ überwiegend p_z -Charakter besitzt. Aufgrund der niedrigeren Symmetrie im adsorbierten Zustand können jedoch auch s- bzw. d-artige Zustände beigemischt sein [Muscat und Newns 1978a; Ishida 1989; Lang 1989]. Die beobachtete Abwärtsverschiebung dieses Zustandes folgt dem für die s-Resonanz erwarteten Verlauf.
- Elektronen-Energie-Verlust-Spektren (EELS) der verschiedensten Alkali/Metallsysteme [z.B. Andersson und Jostell 1975; Lindgren und Wallden 1980b; Soukassian et al. 1982, 1985; Rangelov und Surnev 1987; Heskett et al. 1988] zeigen einen Alkali-induzierten Energieverlust, der bei niedrigen Bedeckungen etwa 3 bis 4 eV beträgt und zu Werten von etwa 1 bis 3 eV bei Adsorption einer halben Alkalimonolage verschiebt. Ein Alkali-induzierter, p_z -artiger Zustand, der, wie der hier beobachtete Zustand A_1 , bei niedrigen Bedeckungen etwa 2-4 eV über E_F liegt und sich mit zunehmender Bedeckung der Fermienergie nähert, kann diese Energieverluste als Übergänge von einem besetzten s-artigen Zustand in einen p-artigen unbesetzten Zustand erklären. Durch eine Kombination der PES- und EELS-Ergebnisse von Cs/W(001) sagten Soukassian und Mitarbeiter [1985] einen unbesetzten Zustand einige Elektronenvolt über der Fermienergie voraus, der mit zunehmender Bedeckung nahezu linear mit der Bedeckung verschiebt. Die in Abb. 5.16 gezeigten Daten, ebenso wie die übrigen erwähnten Messungen, zeigen genau dieses Verhalten.

5.5. DIE NATRIUM MONOLAGE

Nachdem bisher das Verhalten der unbesetzten Zustände an den beiden Hochsymmetriepunkten $\bar{\Gamma}$ und \bar{Y} der Ni(110)-OBZ untersucht wurde, soll nun noch die Dispersion dieser Zustände für die Na-Monolage betrachtet werden.

Die Na-Schicht wurde hierfür durch Heizen (Methode 2) präpariert. Da bei dieser Bedeckung die Oberfläche nicht rekonstruiert, können beide Präparationsmethoden gewählt werden. Durch das Heizen wird jedoch die Ordnung in der Adsorbatschicht verbessert, was zu etwas schärferen Strukturen in den IPE-Spektren führt.

Die mit einer Na-Monolage bedeckte Oberfläche weist nahezu die bereits in Fig. 5.6 vorgestellte $c(\frac{3}{2} \times 2)$ Struktur auf. Die Na-Atome sind lediglich in den Gräben entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung um ca. 7 % dichter gepackt, wodurch eine in $[1\bar{1}0]$ -Richtung inkommensurable Überstruktur entsteht [Gerlach und Rhodin 1969]. Relativ zum Nickel-Substrat beträgt die Bedeckung $\Theta_{\text{Na/Ni}} = 0.71$. Zur Vereinfachung der Diskussion wird jedoch die kommensurable $c(\frac{3}{2} \times 2)$ -Struktur ($\Theta_{\text{Na/Ni}} = 0.66$) betrachtet. Wird die Substratperiodizität mit berücksichtigt, so muß streng genommen von einer (3×2) Struktur gesprochen werden. Die zugehörigen Einheitszellen im realen und reziproken Raum sind Abb. 5.18 dargestellt: durchgezogen für die (3×2) -Struktur, punktiert für die freie Adsorbatschicht und gestrichelt für die reine Oberfläche. Wie wir im folgenden sehen werden, wird die Dispersion der beobachteten Zustände im wesentlichen durch das Substrat bestimmt. Deshalb wird zur Diskussion des Dispersionsverlaufs meist die Brillouinzone der reinen Oberfläche benutzt.

Abb. 5.19 zeigt die in den drei Nachweisgeometrien aufgenommenen Spektren für verschiedene Elektroneneinfallswinkel entlang der Linie $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ der Ni(110)-OBZ. Das zugehörige $E(k_{\parallel})$ -Diagramm ist in Abb. 5.20a dargestellt.

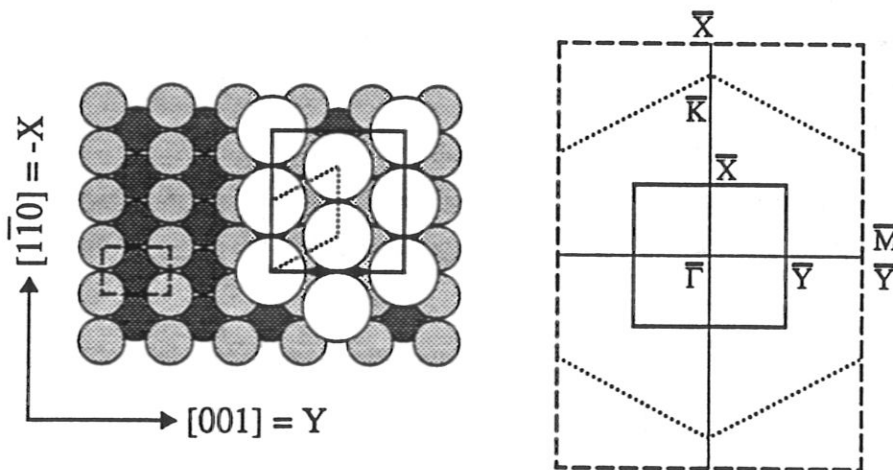


Abb. 5.18. Einheitszellen für die $c(\frac{3}{2} \times 2)$ -Struktur im realen (links) und reziproken (rechts) Raum. Die Einheitszellen der reinen Oberfläche sind gestrichelt, die der Adsorbatschicht gepunktet eingezeichnet. Die durchgezogenen Linien stellen die Einheitszellen für die Kombination aus Substrat- und Adsorbatschichtstruktur dar, die eine (3×2) Einheitsmasche aufweist.

Beginnen wir mit der Diskussion am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Ni(110)-OBZ - entsprechend Elektroneneinfallswinkeln von etwa 40° - mit den schon ausführlich besprochenen Oberflächen- bzw. adsorbatinduzierten Zuständen S_1 , S_2 , S_3 ca. 0.8, 2.5 und 3.5 eV über E_F .

Die beiden hochliegenden Zustände S_2 und S_3 weisen nur schwache Dispersion auf: Der Zustand S_2 dispergiert von $\bar{\Gamma}$ weg zunächst etwas zu niedrigeren Energien und verläuft dann flach, bis er schließlich verschwindet; S_3 scheint geringfügig zu höheren Energien zu dispergieren.

Der Verlauf des Zustandes S_1 , von dem wir gesehen hatten, daß er bei $\bar{\Gamma}$ starken Na p_y -Charakter besitzt, kann über einen weiten Bereich, auch außerhalb der Bandlücke, verfolgt werden. Er dispergiert bei Verlassen von $\bar{\Gamma}$ zu höheren Energien und nähert sich im Bereich der projizierten Bandstruktur immer mehr einem ungefähr parallel, bei etwas tieferen Energien verlaufenden, direkten Übergang an (gepunktete Kurve in Abb. 5.20a). Dieser berechnete Übergang wurde auch auf der sauberen Probe be-

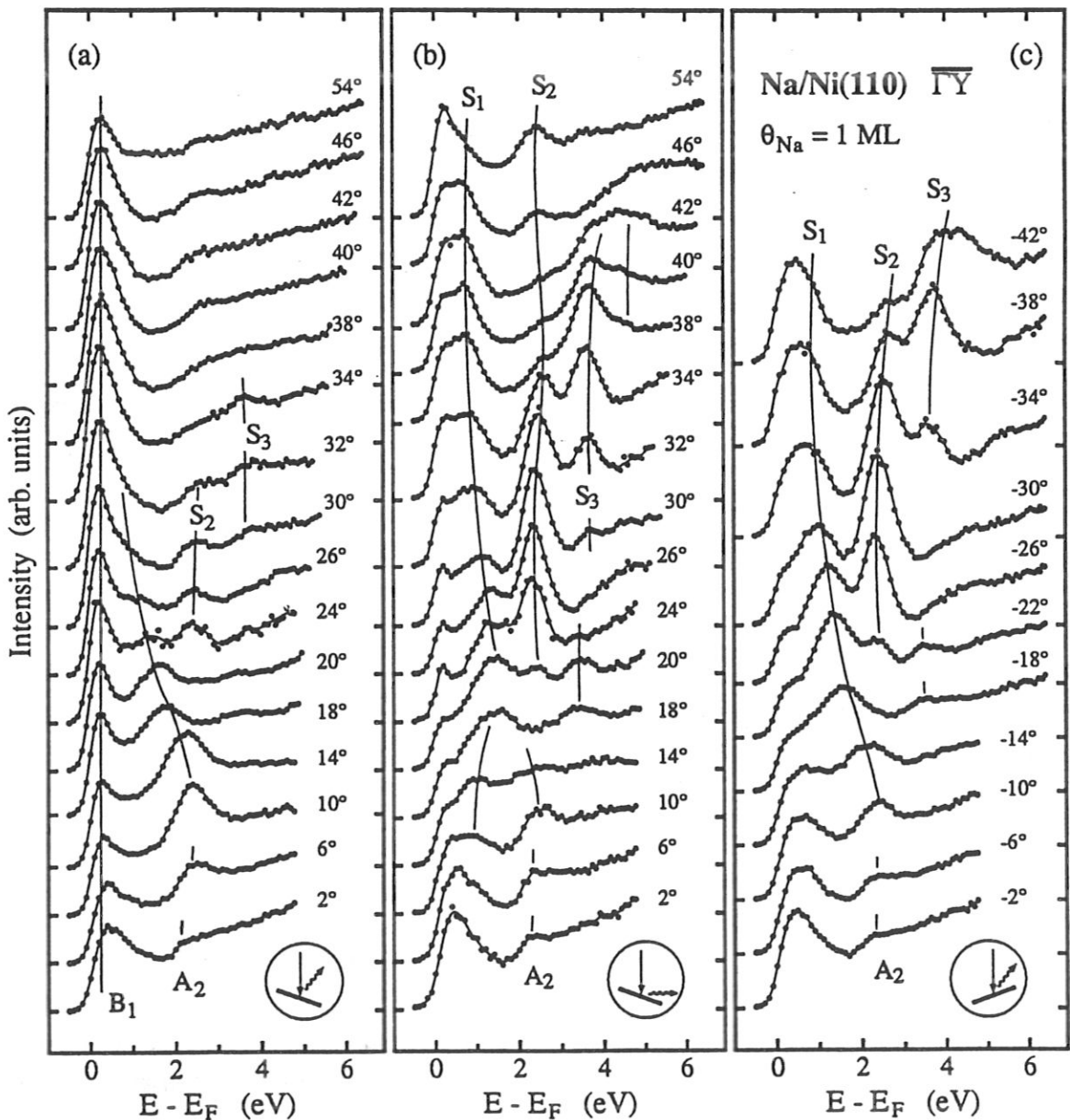


Abb. 5.19. IPE-Spektren für die Na-Monolage auf Ni(110)- $\bar{\Gamma}$.

obachtet (Zustand B_2 in Fig. 4.7); dort ist der experimentell ermittelte Verlauf praktisch mit dem theoretisch berechneten identisch. Für $k_{\parallel} > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ kann S_1 klar von dem auf der sauberen Oberfläche beobachteten Volumenübergang B_2 unterschieden werden. Für kleinere Werte von k_{\parallel} ist im Rahmen der Fehlergrenzen ($\pm 0.1 \text{ eV}$) und der Streuung der Meßpunkte eine Unterscheidung nicht eindeutig möglich. Doch liegen auch hier die Meßpunkte für die Na-bedeckte Oberfläche systematisch bei etwas höheren Energien als auf der sauberen Oberfläche. Dies spricht dafür, daß auch hier nicht der Volumenzustand B_2 , sondern der nun als Oberflächenresonanz zu bezeichnende Zustand S_1 beobachtet wird. Nahe bei $k_{\parallel} = 0$ entwickelt sich aus dem beobachteten Übergang S_1 die schon von den Messungen bei $\bar{\Gamma}$ bekannte bildkraftartige Resonanz A_2 .

Bei Einfallswinkeln von 6° bis 18° ($k_{\parallel} = 0.15$ bis 0.30 \AA^{-1}) und einer Energie von etwa 1 eV ist in Zählrohr 2 (Abb. 5.19b) eine schwache, teilweise nur als Schulter ausgeformte Zusatzstruktur zu erkennen. Es läßt sich nicht eindeutig sagen, ob diese von dem, bei $\bar{\Gamma}$ bei dieser Bedeckung nicht mehr

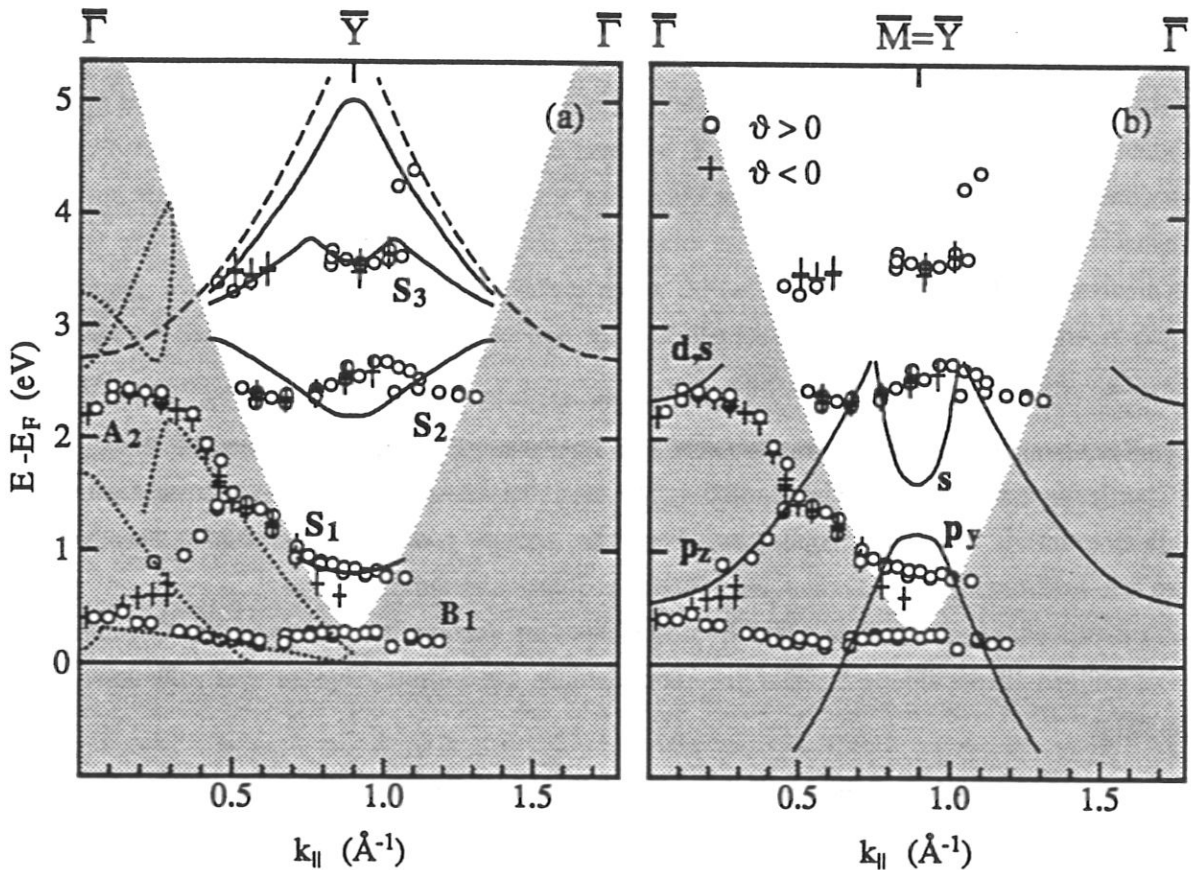


Abb. 5.20 $E(k_{\parallel})$ -Darstellung für die Na-Monolage auf Ni(110) im $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ -Azimut. Der Bereich der projizierten Bandstruktur ist grau, die Bandlücke weiß gezeichnet.

In Teilbild (a) sind die Meßpunkte mit möglichen direkten Volumenübergängen (gepunktete Linien) und den Ergebnissen der Phasenrechnungen (durchgezogene Linien) verglichen. Die gestrichelten Linien zeigen den Verlauf der "Vakuumparabeln".

In Teilbild (b) ist zum Vergleich die Bandstruktur einer freien Na-Monolage im Vakuum [Wimmer 1983] eingezeichnet. Da die freie zwei-dimensionale Na-Monolage eine 15% größere Austrittsarbeit aufweist als die Na-Monolage auf Ni(110), wurde die Energieskala für die theoretischen Ergebnisse um diesen Betrag kontrahiert.

auflösbaren Zustand A_1 abstammt, oder ob es sich um einen durch Adsorbat-Überstruktur ermöglichten Umklapp des Zustandes S_1 aus dem Bereich um $\bar{\Gamma}$ handelt. Wie in Abb. 5.18 gezeigt, ist die Brillouinzone der (3×2) Struktur in $[001]$ -Richtung nur halb so groß wie die der reinen Ni(110)-Oberfläche, so daß der $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Ni(110)-OBZ bereits dem zweiten $\bar{\Gamma}$ -Punkt der (3×2) Struktur entspricht. Die beiden vorgeschlagenen Erklärungen unterscheiden sich insofern, als letztere der beobachteten Struktur überwiegend p_y -Charakter zuweist, während es sich nach der ersten Erklärung um einen zufällig bei gleicher Energie liegenden, überwiegend p_z -artigen Zustand handelt. Eine Polarisationsanalyse unterstützt mehr die Interpretation als p_z -artigen Zustand. Der Übergang wird nur in Zählrohr 2 beobachtet, die Strahlung wird also vornehmlich parallel zur Oberfläche emittiert. Legt man näherungsweise die Auswahlregeln bei $\bar{\Gamma}$ zugrunde, so sollten Übergänge in einen p_y -artigen Zustand in diese Richtung gar nicht, Übergänge in p_z -artige Zustände jedoch mit maximaler Intensität zu beobachten sein. Die in den meisten Spektren beobachtete, nicht dispergierende Struktur B_1 direkt an der Fermikante wird, wie auch auf der reinen Oberfläche, Übergängen in unbesetzte d-Bänder zugeschrieben.

Die durchgezogenen Linien im $E(k_{\parallel})$ -Diagramm (Abb. 5.20a) zeigen die im Phasenakkumulationsmodell für die Na-Monolage berechnete Dispersion der Oberflächenzustände in der Bandlücke um $\bar{\Gamma}$. Die Rechnungen beschreiben die experimentellen Ergebnisse recht gut. Nur für den Zustand S_2 ergibt die Rechnung eine positive Dispersion um $\bar{\Gamma}$, während experimentell eine schwache Abwärtsdispersion beobachtet wird. Die allgemein schwache Dispersion von S_1 , S_2 und S_3 , im Vergleich zu den Oberflächenzuständen der sauberen Probe, ist eine Folge der abgesenkten Austrittsarbeit: Die von den verschiedenen $\bar{\Gamma}$ -Punkten der Ni(110)-OBZ ausgehenden "Vakuumparabeln" $E_{\perp} + E_{\parallel}$ (gestrichelte Kurven in Abb. 5.20) liegen hier deutlich näher an der Bandunterkante und reduzieren so die von dieser aufgeprägte Aufwärtsdispersion sehr stark.

In den Rechnungen wurde die Na-Monoschicht, wie bereits an früherer Stelle erläutert, durch ein parallel zur Oberfläche konstantes Potential modelliert. Die detaillierte Struktur der Na-Schicht wird somit vernachlässigt und die Dispersion parallel zur Oberfläche, genauer gesagt, die Abweichung derselben von einem frei-elektronen-artigen Verlauf, wird durch das Substrat bestimmt.

Bandstrukturrechnungen für freie Alkali-Monoschichten im Vakuum betonen genau das Gegenteil: Sie berücksichtigen die detaillierte Struktur der Alkali-Schicht, das Substrat dagegen wird vollkommen vernachlässigt.

Abb. 5.20b zeigt einen Vergleich der Meßdaten (Symbole) mit den Rechnungen (Linien) für eine freie, hexagonale Na-Monoschicht [Wimmer 1983] entlang der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Linie der zweidimensionalen Na-Brillouinzone. Diese entspricht der $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ -Linie der Ni(110)-OBZ (Abb. 5.18). Die in den Rechnungen gewählte Na-Dichte liegt nur 6% über der Dichte der in den Messungen untersuchten adsorbierten Na-Schicht. Theoretische und experimentelle Ergebnisse sind somit direkt vergleichbar.

In der Nähe von $\bar{\Gamma}$ könnte man die beobachteten Zustände etwa 1 eV und 2.2 eV oberhalb E_F als den berechneten p_z -artigen Zustand bzw. s- und d-artigen Zustand deuten. Im Bereich der Bandlücke um $\bar{\Gamma}$ ($=\bar{M}$) jedoch sind keine Gemeinsamkeiten erkennbar.

Messungen für Na/Al(111) [Heskett et al. 1987] und K/Cu(111) [Dudde et al. 1990] zeigen dagegen eine recht gute qualitative Übereinstimmung mit der Bandstruktur der freien Alkali-Monoschicht.

Im Falle von K/Cu(111) lassen sich die Meßergebnisse aber auch im Phasenakkumulationsmodell verstehen. Cu(111) weist bei $\bar{\Gamma}$ eine Lücke in der projizierten Bandstruktur von etwa -0.8 bis 4.2 eV auf. Unter- und Oberkante des Gaps, wie auch die "Vakuumparabel" $E_V + E_{||}$ dispergieren von $\bar{\Gamma}$ weg zu höheren Energien. Damit ist auch für alle in diesem Gap liegenden Oberflächenzustände eine Aufwärtsdispersion zu erwarten, die wegen der Form des Bandgaps für die höherliegenden Zustände schwächer, für die tieferliegenden Oberflächenzustände stärker sein sollte, genauso wie es für K/Cu(111) um $\bar{\Gamma}$ beobachtet wird.

Aluminium weist in dem betrachteten Energiebereich keine Bandlücke auf, und das Phasenmodell ist deshalb nicht anwendbar. Interessanterweise stimmen die Meßergebnisse für Na/Al(111), durchgeführt für eine Bedeckung von etwa 0.7 ML, jedoch nur wenig mit der Bandstruktur für die freie Na-Monolage, dagegen überraschend gut mit der Bandstruktur einer freien Rb-Monolage überein, die zufälligerweise die gleiche Dichte besitzt wie die experimentell untersuchte Na-Struktur auf Al(111). Dies ist in einem MO-Bild nicht zu verstehen, da die Wellenfunktionen der Valenzorbitale von Rb (5s,5p,4d) stärker ausgedehnt sind als die Na-Valenzzustände (3s,3p,3d). Sie besitzen einen größeren Überlapp und sollten deshalb stärker dispergieren. Die Ergebnisse dieses und der vorhergehenden Kapitel bieten jedoch eine Erklärung für diesen Befund. So kann die adsorbierte Alkalischicht auch im Submonolagenbereich recht gut durch ein konstantes Potential beschrieben werden. Das bedeutet, daß sich die Elektronen in der Na-Schicht wie in einem freien Elektronengas verhalten und die entsprechende Dispersion aufweisen, soweit diese nicht durch das Substrat, wie im Falle von Nickel, stark modifiziert wird. In einem nahezu freien Elektronengas jedoch wird der Verlauf der Bänder praktisch ausschließlich durch die Dichte der Elektronen bzw. Atomrümpfe bestimmt. Dies gilt offensichtlich auch für die untersuchte Na-Struktur auf Al(111). Daß in der Tat das frei-elektronen-artige Aluminium-Substrat die Dispersion der Na-Bänder nur schwach verändert zeigen selbstkonsistente Rechnungen von Ishida [1989].

Im Falle der Ni-Oberfläche jedoch wird die Lage und Dispersion der an der Oberfläche bzw. in der Alkalischicht lokalisierten Zustände stark vom Substrat mit seiner Lücke in der projizierten Bandstruktur bestimmt. Mit dem Phasenmodell in der Näherung quasifreier Elektronen steht hier eine einfache Methode zum Verständnis dieser Zustände zur Verfügung. Dispersion, bedeckungsabhängige Energieverschiebungen wie auch der Einfluß der Rekonstruktion der Oberfläche werden qualitativ richtig beschrieben. Entlang der Linie $\bar{\Gamma}\bar{X}$ der Ni(110)-OBZ wurden keine Messungen durchgeführt. Doch kann nun mit Hilfe des Phasenmodells Lage und Dispersion der Oberflächenzustände bei \bar{X} berechnet werden. So sind dort in der Na-Monolage Oberflächen- bzw. Na-induzierte Zustände bei etwa 3.8, 5.2 und 6.6 eV zu erwarten, die alle nur eine schwache Dispersion aufweisen.

Mit der erfolgreichen Anwendung des Phasenakkumulationsmodells erhebt sich auch die Frage, wann dieses Modell zur Beschreibung adsorbatbedeckter Oberflächen benützt werden kann.

Eine Voraussetzung wurde bereits öfter erwähnt. So ist das Modell in seiner einfachen Form auf Bandlücken der projizierten Bandstruktur, genauer gesagt auf frei-elektronen-artige Bandlücken beschränkt.

Im Falle der Ni(110)-Oberfläche wird die Unterkante der Bandlücke direkt bei $\bar{\Gamma}$ von den Ni-d-Bändern gebildet. Bereits knapp neben $\bar{\Gamma}$ ist die Bandlückenunterkante jedoch schon sp-Band-artig, so daß die Form des Bandgaps nur schwach durch die d-Bänder verändert wird. Die Ni-d-Zustände werden in den Rechnungen zwar indirekt berücksichtigt, da sie die Lage der sp-Bänder und damit die Lage und Breite des sp-artigen Bandgaps, d.h. die Parameter V_0 , V_G , beeinflussen. In dem Zwei-Band-Ansatz für die Wellenfunktion im Kristall sind sie jedoch nicht explizit enthalten. Da mit diesem Ansatz jedoch die experimentellen Beobachtungen gut beschrieben werden, bedeutet dies, daß die Wechselwirkung der beobachteten Zustände mit den Ni-d-Bändern nur gering ist. Dies wiederum ist gut zu verstehen. Die Ni-d-Zustände sind stark lokalisiert; der Überlapp mit den weit ausgedehnten s- und p-Valenzzuständen der Alkaliatome ist deshalb gering und folglich die Wechselwirkung nur schwach [Muscat und News 1978a]. Mit den delokalisierten Metall sp-Bändern dagegen können die Alkalizustände besser überlappen. Für Metalle wie Wolfram oder Molybdän mit ihren stärker ausgedehnten d-Zuständen, erkennbar an der stärkeren Dispersion der d-Bänder, kann aber die d-Wechselwirkung nicht vernachlässigt werden [Wimmer et al. 1983].

Daß die Ni-d-Bänder an der Bindung der Alkaliadsorbate nur wenig beteiligt sind, zeigen auch die Thermodesorptionsmessungen (Abb. 5.8). Die Desorptionstemperaturen, die ja ein grobes Maß für die Bindungsstärke darstellen, unterscheiden sich für Na/Ni(110) und Na/Ag (110) nur wenig, obwohl die Lage der d-Bänder in beiden Metallen deutlich verschieden ist. Die Ni-d-Bänder liegen direkt an der Fermienergie, die Ag-d-Bänder mehr als 3 eV darunter.

Eine weitere Einschränkung für die Anwendung des Phasenakkumulationsmodells in seiner einfachen Form ist die Approximation der Adsorbatschicht durch ein konstantes Potential. Damit ist dieses Modell nur für Adsorbate anwendbar, die im betrachteten Energiebereich ein schwach variierendes (Pseudo-) Potential aufweisen, wie eben die Alkalimetalle und sp-Band-Metalle wie Aluminium oder auch Wasserstoff. Für Adsorbate mit stark variierendem Pseudopotential ist dieses Modell nicht anwendbar. In diesem Fall sind auch die Adsorbatzustände stärker lokalisiert, so daß sie besonders effektiv mit den Ni-d-Bändern überlappen und wechselwirken können.

Zu erwarten ist, daß die meisten molekularen Adsorbate durch eine solche stärker lokalisierte Wechselwirkung an die Oberfläche gebunden sind. Als typischer Vertreter wird im nächsten Kapitel das Kohlenmonoxid-Molekül behandelt.

6. Adsorption von CO auf Ni(110) und Pd(110)

6.1. BLYHOLDER-MODELL

Die Bindung von Kohlenmonoxid an Übergangsmetalle wird meist im sogenannten Blyholder-Modell diskutiert [Blyholder 1964]. In diesem MO-Modell kommt die Bindung durch zwei Beiträge zustande:

Das höchste, vollständig besetzte CO-Orbital, das 5σ -Orbital hybridisiert mit unbesetzten Metall-d-Zuständen der geeigneten Symmetrie; es bildet sich ein bindender Zustand mit überwiegend CO- 5σ -Charakter ($5\bar{\sigma}$) sowie ein antibindender, überwiegend metallischer Zustand (\bar{d}_σ).

Gleichzeitig wechselwirkt das niedrigste unbesetzte, zweifach entartete CO- 2π -Orbital mit besetzten Metall-d-Zuständen. Hier besitzt der bindende \bar{d}_π Zustand überwiegend Metall d-, der antibindende $2\bar{\pi}$ Zustand überwiegend CO- 2π -Charakter (Abb. 6.1).

In beiden Fällen entsteht eine Energieabsenkung, da jeweils ein besetzter und ein unbesetzter Zustand miteinander wechselwirken, so daß nur der bindende Zustand mit Elektronen besetzt werden muß. In Kapitel 2 wurde jedoch dargelegt, daß im Falle der Bindung an eine Metalloberfläche auch die Wechselwirkung zweier be-

setzter bzw. unbesetzter Niveaus zu einer Stärkung der Bindung führen kann, wenn nur einer der beiden Zustände so nahe an der Fermienergie liegt, daß er durch die Wechselwirkung über bzw. unter die Fermienergie verschoben wird.

Diese beiden Beiträge zur Bindung werden oft auch als "5 σ -Donation" bzw. "2 π -Rückdonation" bezeichnet. Der besetzte bindende Zustand enthält ja auch Beiträge des unbesetzten Ausgangszustandes des Bindungspartners; die Elektronen des bindenden Hybridzustandes halten sich also auch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in dem ehemals unbesetzten Zustand auf, was anschaulich einem Ladungsübertrag an den Bindungspartner entspricht. Die teilweise Besetzung des für das CO-Molekül antibindenden 2π -Zustandes führt zu einer Schwächung der C-O-Bindung - ein erwünschter Effekt in vielen katalytischen Reaktionen.

Beide CO-Valenzniveaus sind überwiegend in der Nähe des Kohlenstoffatoms lokalisiert. Maximaler Überlapp mit den Zuständen des Metalls wird deshalb erzielt, wenn das CO-Molekül senkrecht oder nahezu senkrecht mit dem Kohlenstoffatom an die Metalloberfläche bindet. Diese Adsorptionsgeometrie wird auch fast ausschließlich für chemisorbiertes CO beobachtet.

Photoemissionsarbeiten an gasförmigem sowie chemisorbiertem Kohlenmonoxid zeigen, daß durch die

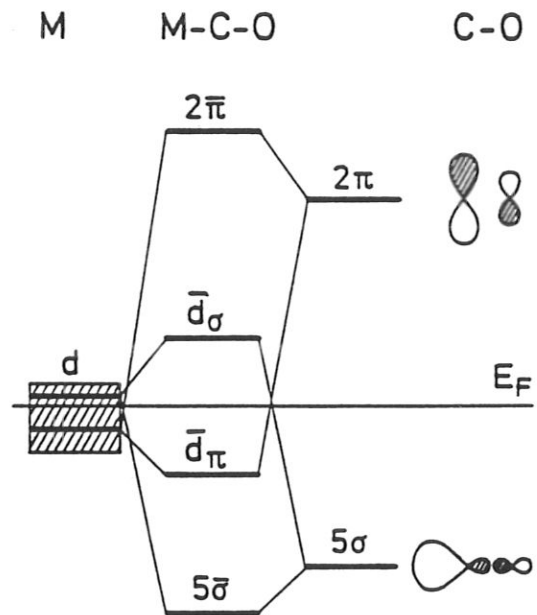


Abb. 6.1. CO-Metall Bindung im Blyholder Modell.

Bindung an das Metall das CO-5 σ -Orbital relativ zu den übrigen besetzten CO-Orbitalen um etwa 3 eV zu niedrigeren Energien verschoben wird. Dies wird oft als Indiz für einen starken Beitrag der 5 σ -Donation zur Bindung betrachtet [z.B. *Allyn et al. 1977; Zangwill 1988*]. Neuere Clusterrechnungen von Bagus und Mitarbeitern [*Bagus et al. 1983; Hermann und Bagus 1987*] zeigen jedoch, daß die 5 σ -Wechselwirkung eher bindungsschwächend wirkt. Im einfachen MO-Bild heißt dies, daß die Wechselwirkung des CO-5 σ -Orbitals überwiegend mit tiefliegenden besetzten Metall-d-Zuständen erfolgt und zwar so, daß außer dem bindenden 5 $\bar{\sigma}$ -Orbital auch die antibindenden \bar{d}_{σ} -Zustände besetzt werden und sich insgesamt ein negativer Beitrag zur Bindung ergibt. Die 2 π -Rückdonation ist nach diesen theoretischen Arbeiten im wesentlichen für die chemische Bindung verantwortlich. Das besondere Interesse gilt somit den 2 π -abgeleiteten Zuständen.

Die Spektroskopie der besetzten, überwiegend metallischen \bar{d}_{π} -Zustände gelang jedoch bisher nur in wenigen Fällen, da deren Beobachtung meist durch die schon auf der sauberen Oberfläche vorhandene d-Band-Emission erschwert wird.

Der unbesetzte, überwiegend CO-artige 2 $\bar{\pi}$ -Zustand war schon Gegenstand mehrerer IPE-Arbeiten [z.B. *Rogozik 1986*]. Die meisten Untersuchungen wurden jedoch bei senkrechtem Elektroneneinfall ($\bar{\Gamma}$) durchgeführt und können daher nur einen Teil der gewünschten Information liefern. Erst k-abhängige Messungen ermöglichen z.B. Aussagen über direkte CO-CO-Wechselwirkungen in der Adsorbatschicht. Diese wiederum sind direkt mit der Geometrie der Adsorbatschicht verbunden und werden im nächsten Kapitel diskutiert.

Die Wechselwirkung mit den Metall-sp-Zuständen wird im Blyholder-Modell vollkommen vernachlässigt. *Avouris et al. [1986]* fanden in ihren Clusterrechnungen für CO/Cu, daß die resonante Wechselwirkung des CO-2 π -Zustandes mit den energetisch benachbarten Metall-sp-Zuständen eine Aufspaltung des 2 π -abgeleiteten unbesetzten Zustandes um etwa 2 eV bewirkt. Dies wurde unterstützt durch IPE-Messungen von CO/Cu (001), die eine CO-induzierte Doppelstruktur etwa 2.5 und 3.5 eV über der Fermienergie zeigten, die als bindender bzw. antibindender Zustand der CO-2 π - Metall-sp - Wechselwirkung gedeutet wurde [*Rogozik et al. 1985*]. Eine solch starke Wechselwirkung mit den Metall-sp-Bändern könnte zu einem Absinken weiterer Zustände unter die Fermienergie führen und damit die Bindung an das Metall mitbeeinflussen. Die Ergebnisse der folgenden Kapitel sollen deshalb auch unter diesem Aspekt betrachtet werden.

6.2. GEOMETRISCHE STRUKTUR VON CO/Ni(110)

Bei Bedeckungen bis etwa 0.8 ML adsorbieren die CO-Moleküle senkrecht, mit dem Kohlenstoffatom zum Metall weisend, auf den dicht gepackten Ni-Reihen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Sie nehmen dabei sowohl "on-top" wie auch Brückenplätze ein [Bandy et al. 1982; Bauhofer et al. 1987]. Die langreichweitige Ordnung ist nur schlecht ausgebildet. Die von Behm et al. [1985] berichteten schwachen LEED-Überstrukturen wurden in dieser Arbeit nicht beobachtet.

Bei Temperaturen unter 200 K und Bedeckungen oberhalb 0.8 ML bildet sich eine gut geordnete (2×1) Überstruktur, die in der CO-Monolage (=Sättigungsbedeckung bei $T \approx 100$ K) am besten ausgeprägt ist. Aus einer Vielzahl von Untersuchungen hat sich hierfür folgendes Strukturmodell entwickelt (Abb. 6.2):

Die CO-Moleküle adsorbieren auch hier auf den dicht gepackten Nickel-Reihen, ein CO-Molekül pro Ni-Oberflächenatom. Aufgrund abstoßender Wechselwirkungen zwischen den in $[1\bar{1}0]$ -Richtung ($-x$) dicht gepackten CO-Molekülen, sind die beiden CO-Moleküle in der Einheitszelle in $[001]$ -Richtung (y) gegeneinander verkippt. Der Kippwinkel gegen die Oberflächennormale beträgt etwa 20° . Diese Verkipfung wurde durch LEED [Behm et al. 1985; Hannaman und Passler 1988], elektronenstimulierte Desorption [Riedl und Menzel 1985; Alvey et al. 1986], Photoemission [Kuhlenbeck et al. 1986] sowie Photoelektronenbeugung [Wesner et al. 1988; Kuhlenbeck et al. 1989] bestätigt.

Alle CO-Moleküle nehmen einen äquivalenten Adsorptionsplatz ein, dessen Natur jedoch noch nicht eindeutig geklärt ist. Während LEED- und ältere schwingungsspektroskopische Arbeiten von Brückenplätzen ausgehen [Hannaman und Passler (1988); Bandy et al. 1982], favorisieren neuere, ausführliche hochauflösende Elektronen-Energie-Verlust-Messungen (HREELS) den "on top"-Platz [Voigtländer et al. 1990]. Für die Interpretation der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ist der exakte Adsorptionsplatz jedoch nicht von Bedeutung, da Bandstrukturrechnungen für beide Adsorptionsplätze nur geringe Unterschiede aufweisen [Kometer 1990].

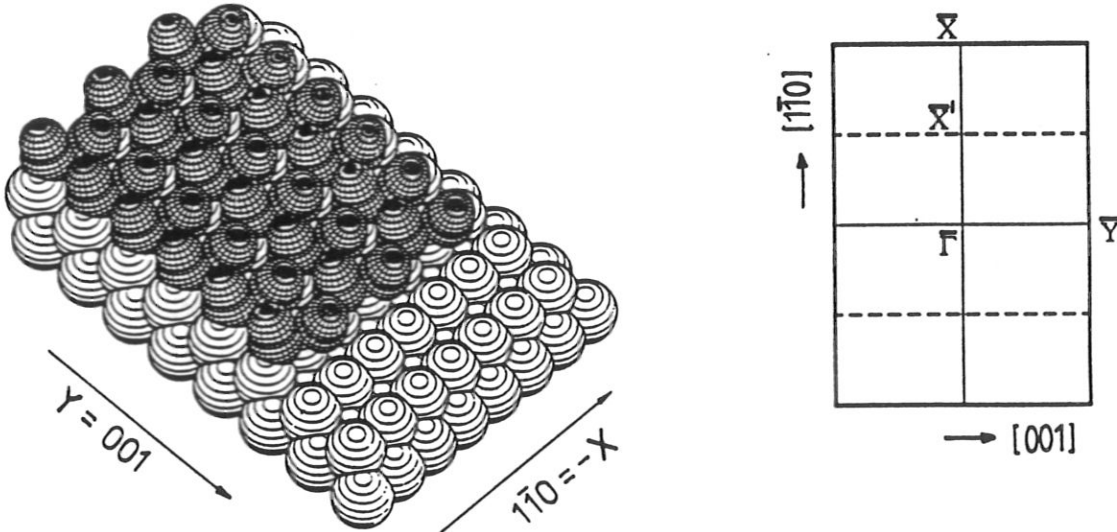


Abb. 6.2. Linkes Teilbild: Geometrische Struktur der $CO(2 \times 1)p2mg$ -Monolage auf $Ni(110)$ [Kuhlenbeck et al. 1986]. Rechtes Teilbild: Brillouinzone der reinen $Ni(110)$ -Oberfläche (durchgezogene Linie) und der mit einer CO-Monolage bedeckten Oberfläche (gestrichelte Linien).

Als Symmetrieeoperationen für die (2×1) Struktur existieren eine zweizählige Drehachse senkrecht zur Oberfläche, eine Spiegelebene senkrecht zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung sowie eine Gleitspiegelebene entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die Einheitszelle der Adsorbatstruktur enthält zwei CO-Moleküle. Diese Struktur wird deshalb auch als $(2 \times 1)p2mg$ -Struktur bezeichnet.

Das Einsetzen der starken CO-CO-Abstoßung bei hohen Bedeckungen kann auch mit TDS verfolgt werden. Die abstoßende Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen schwächt die Bindung an die Oberfläche und führt zum Auftreten eines zweiten Desorptionspeaks bei niedrigeren Temperaturen von etwa 350 K (Abb. 6.3).

Die Verkipfung der CO-Moleküle ist eine Folge der Anisotropie der (110)-Oberfläche und stellt einen Kompromiß dar zwischen der Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung, die eine senkrechte Adsorption der Moleküle entlang der dichtgepackten Ni-Reihen begünstigt, wie sie bei niedrigen Bedeckungen auch auftritt, und der bei höheren Bedeckungen einsetzenden abstoßenden Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung, die eine möglichst gleichförmige Verteilung der CO-Moleküle auf der Oberfläche bevorzugt. Die CO-CO-Wechselwirkung ist folglich in der Monolage von ähnlicher Größenordnung wie die Ni-CO-Wechselwirkung. Deshalb soll die Auswirkung dieser CO-CO-Wechselwirkung auf die elektronische Struktur etwas näher betrachtet werden. Das Ni-Substrat wird hierfür zunächst ganz vernachlässigt.

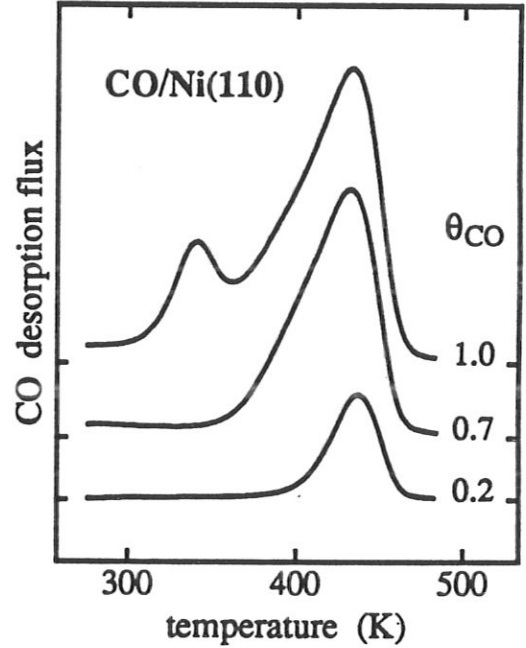


Abb. 6.3. TDS-Spektren für CO/Ni(110)

Abb. 6.4 zeigt die mit einem "Tight-Binding-Extended-Hückel" Ansatz berechnete Dispersion der 2π -Bänder entlang der beiden Hochsymmetrielinien $\Gamma X'$ und ΓY der $(2 \times 1)p2mg$ -OBZ für die freie CO-Monoschicht im Vakuum [Komater 1990]. Als Folge der speziellen Geometrie der CO-Struktur treten insgesamt vier 2π -Bänder auf:

Die $(2 \times 1)p2mg$ -Struktur weist nur noch zweizählige Symmetrie auf; der 2π -Zustand, der in der Gasphase zweifach entartet ist, spaltet deshalb in einen $2\pi_x$ und $2\pi_y$ Zustand auf. Da zudem zwei CO-Moleküle in der Einheitszelle liegen, sind aus den Wellenfunktionen der beiden CO-Moleküle jeweils noch die bezüglich Vertauschung der beiden CO-Moleküle symmetrischen ($2\pi_x^+$, $2\pi_y^+$) und antisymmetrischen ($2\pi_x^-$, $2\pi_y^-$) Linearkombinationen

$$|2\pi_x^\pm\rangle = |2\pi_x, CO_I\rangle \pm |2\pi_x, CO_{II}\rangle$$

$$|2\pi_y^\pm\rangle = |2\pi_y, CO_I\rangle \pm |2\pi_y, CO_{II}\rangle$$

zu bilden, so daß insgesamt vier Bänder entstehen. In Abb. 6.4 sind zusätzlich noch die gruppentheoretischen Bezeichnungen $\Gamma_1 \dots \Gamma_4$ der Bänder bei Γ angegeben [Litvin 1983, 1984].

Aus diesen, der $p2mg$ -Symmetrie angepassten, molekularen Wellenfunktionen einer Einheitszelle lassen sich nun mit Hilfe des (hier zweidimensionalen) Blochtheorems

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}_{\parallel}) = e^{i\mathbf{k}_{\parallel}\mathbf{R}_{\parallel}} \psi(\mathbf{r})$$

die Wellenfunktionen der zweidimensional periodischen CO-Schicht konstruieren. Das Blochtheorem besagt, daß sich die Wellenfunktion in zwei, um einen Gittervektor \mathbf{R}_{\parallel} versetzten Einheitszellen um den Phasenfaktor $e^{i\mathbf{k}_{\parallel}\mathbf{R}_{\parallel}}$ unterscheidet.

Bei $\bar{\Gamma}$ ($\mathbf{k}_{\parallel} = 0$) ist dieser stets identisch 1, d.h. die Wellenfunktion ist in allen Einheitszellen gleich. Bei \bar{X}' ($\mathbf{k}_{\parallel} = \pi/a_x \cdot \mathbf{a}_x$) unterscheidet sich die Wellenfunktion in zwei, in x -Richtung benachbarten Einheitszellen gerade um einen Faktor -1 , in y -Richtung bleibt die Phase der Wellenfunktion unverändert. Analoges gilt für $\bar{Y}' = \bar{Y}$, wobei sinngemäß x und y zu vertauschen sind. Die so konstruierten Tight-Binding-artigen Wellenfunktionen der vier 2π -Bänder sind in Abb. 6.5 an den eben genannten Hochsymmetriepunkten schematisch in einem Schnitt durch die CO-Schicht dargestellt. Grau- bzw. Weißfärbung zeigen unterschiedliches Vorzeichen der Wellenfunktion an. Anhand dieser Darstellung kann nun die berechnete Dispersion der CO- 2π -Bänder recht einfach verstanden werden.

Betrachten wir zunächst den π_x^- -Zustand bei $\bar{\Gamma}$. Jedes Molekülorbital weist hier mit den Orbitalen der nächstliegenden CO-Moleküle, sowohl in x - als auch in y -Richtung, positiven Überlapp auf. Dieser Zustand ist deshalb stark bindend (siehe Kap. 2) und liegt energetisch tiefer als bei einem lateral nicht wechselwirkenden Adsorbat. Im Falle des π_x^+ -Zustandes dagegen steht dem positiven, bindenden Über-

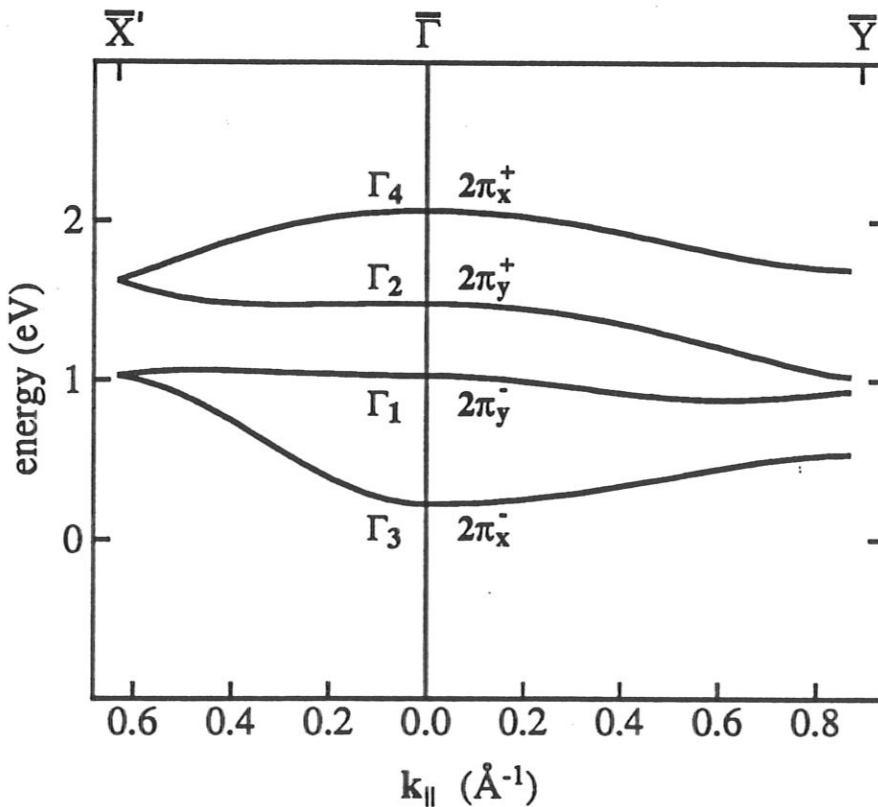


Abb. 6.4. Dispersion der 2π -Bänder einer freien CO- $p2mg$ Monoschicht im Vakuum, berechnet im "Tight-Binding-Extended-Hückel" Verfahren [Kometer 1990].

lapp mit den in y-Richtung benachbarten Molekülen ein negativer, antibindender Überlapp mit den in x-Richtung nächsten Nachbarn gegenüber. Da die π_x -Orbitale in x-Richtung stärker ausgedehnt sind als in y-Richtung, in diese Richtung daher einen größeren Überlapp aufweisen und außerdem die Moleküle in dieser Richtung auch noch dichter gepackt sind, überwiegt die antibindende Wechselwirkung. Der π_x^+ -Zustand wird deshalb durch die lateralen CO-CO-Wechselwirkungen energetisch angehoben und liegt bei Γ deutlich über dem π_x^- -Zustand - in Übereinstimmung mit den Rechnungen. Die absolute Größe der $\pi_x^- - \pi_x^+$ Aufspaltung hängt von den intermolekularen Wechselwirkungsmatrixelementen ab.

Eine Abzählung der bindenden und antibindenden Beiträge für den π_x^- -Zustand bei \bar{X}' zeigt, daß dieser energetisch zwischen den π_x^- - und π_x^+ -Niveaus bei Γ liegt. Das π_x^- -Band zeigt somit eine Aufwärtsdispersion von Γ nach \bar{X}' . Die Wellenfunktion des π_x^+ -Zustandes ist bei \bar{X}' mit der des π_x^- -Zustandes identisch: Beide können durch die Gleitspiegeloperation entlang der x-Achse ineinander übergeführt werden. Daher sind beide Zustände bei \bar{X}' energetisch entartet. Dies gilt auch für die π_y -Zustände. Diese zweifache Entartung bei \bar{X}' hängt nicht von der speziellen Form der Wellenfunktion ab, sondern ist eine allgemeine Konsequenz der $p2mg$ -Symmetrie [Hund 1936]. Sie muß also auch erhalten bleiben, wenn die Wechselwirkung mit dem Substrat berücksichtigt wird.

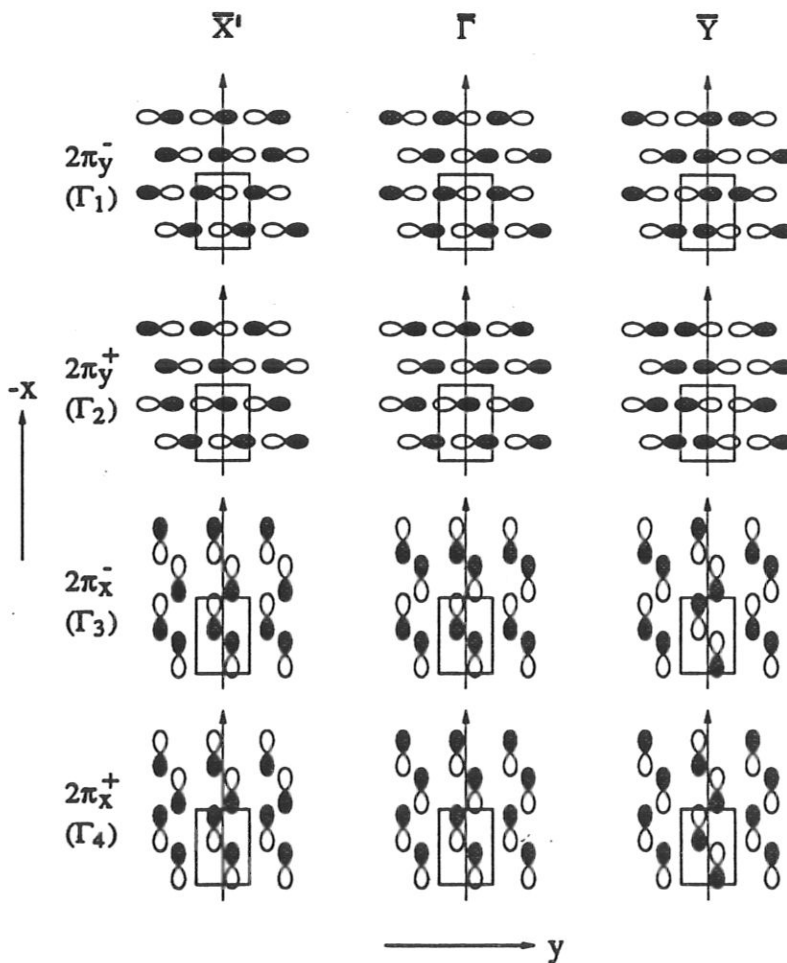


Abb. 6.5. Schematische Darstellung der zweidimensional periodischen 2π -Wellenfunktion an den Hochsymmetriepunkten Γ , \bar{X}' und $\bar{Y}' = \bar{Y}$ der $p2mg$ -Struktur [Kuhlenbeck et al 1986].

Ganz ähnliche Betrachtungen gelten für den π_y^- und π_y^+ -Zustand. Aufgrund der Ausrichtung dieser Molekülorbitale senkrecht zur dichtgepackten x-Richtung ist jedoch eine geringere Aufspaltung beider Zustände bei $\bar{\Gamma}$ zu erwarten.

Wir sind bisher davon ausgegangen, daß die verschiedenen π_x und π_y -Bänder nicht miteinander wechselwirken können. Dies gilt jedoch nur am Hochsymmetriepunkt $\bar{\Gamma}$. Entlang der Linie $\bar{\Gamma}\bar{X}'$ ist nur noch die Gleitspiegelung entlang der x-Achse eine Symmetrieoperation, π_x^- und π_y^+ bzw. π_x^+ und π_y^- besitzen daher entlang der $\bar{\Gamma}\bar{X}'$ -Linie die gleiche Symmetrie und können miteinander wechselwirken. Diese Bänder dürfen sich deshalb nicht kreuzen, und es kommt zum Auftreten von Hybridisierungsgaps. Dies führt dazu, daß nicht die bei $\bar{\Gamma}$ startenden π_x^+ und π_x^- bzw. π_y^+ und π_y^- Bänder bei \bar{X}' zusammenlaufen, sondern π_x^+ und π_y^+ bzw. π_x^- und π_y^- .

Diese Überlegungen lassen sich nun auch auf die Dispersion der Bänder entlang $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ übertragen. Da jedoch die Moleküle in y-Richtung weniger dicht gepackt sind, ist die Dispersion weniger stark. Auch sind die Zustände bei \bar{Y} nicht entartet, was sich leicht anhand der Darstellung der Wellenfunktionen in Abb. 6.5 überprüfen läßt.

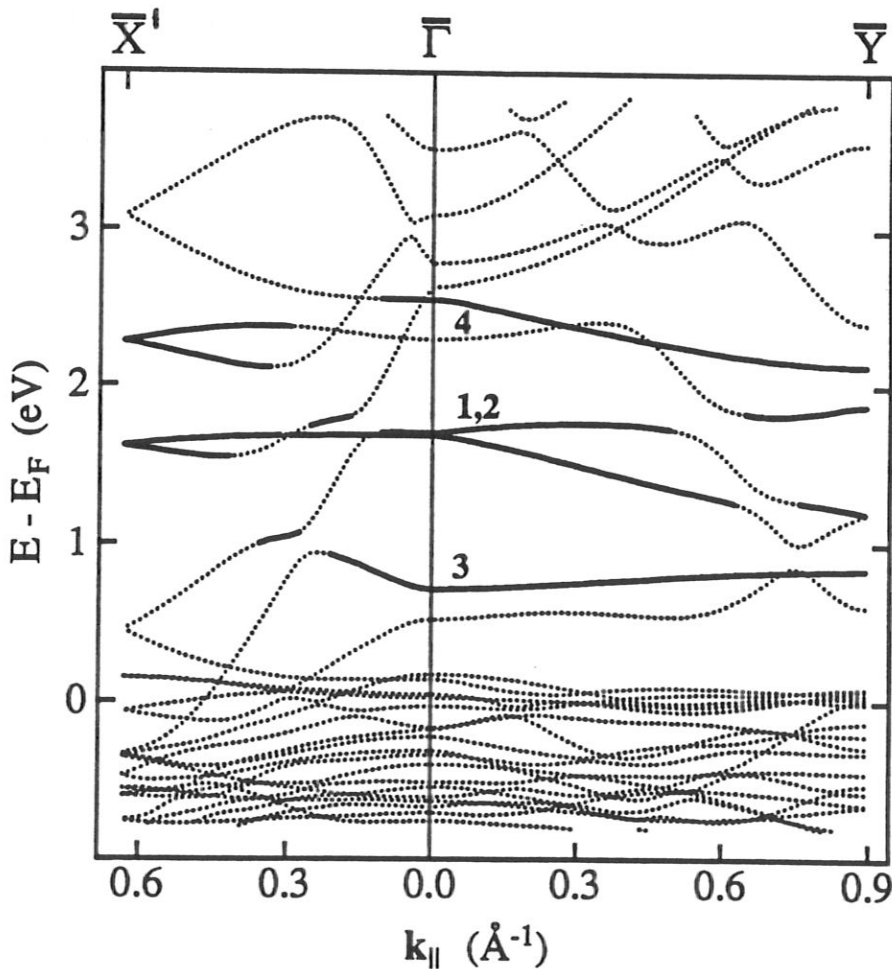


Abb. 6.6. Bandstruktur für die $CO(2 \times 1)p2mg$ -Struktur auf einem fünf Lagen dickem Nickel-Film, berechnet im "Tight-Binding-Extended-Hückel" Verfahren [Kometer 1990]. Bänder mit großem CO-Anteil sind als dicke Linien hervorgehoben. Deren Symmetrie bei $\bar{\Gamma}$ ist durch den Index der Symmetriebezeichnungen $\Gamma_1 \dots \Gamma_4$ angegeben.

Was ändert sich nun bei Adsorption dieser freien CO-Monoschicht auf einer Oberfläche?

Abb. 6.6 zeigt die Bandstruktur für die $\text{CO}(2 \times 1)p2mg$ -Struktur auf einer Ni(110)-Oberfläche [Kometer 1990]. Das Substrat wurde hier durch einen fünf Lagen dicken Nickel-Film ("Slab") modelliert; die Rechnungen wurden wieder in "Tight-Binding-Extended-Hückel" Näherung durchgeführt. Die geometrische Anordnung (Atomabstände, Bindungswinkel etc.) wurden der LEED-Studie von Hannaman und Passler [1988] entnommen, die als Adsorptionsplatz einen Brückenplatz annimmt. Bandstrukturrechnungen für "on top" gebundenes CO zeigen jedoch nur geringe Unterschiede [Kometer 1990]. Bänder mit großem CO-Anteil sind durch dicke Linien gekennzeichnet. Gegenüber den 2π -Bändern der freien CO-Schicht (Abb. 6.4) weisen diese folgende Veränderungen auf:

- a) Eine generelle Verschiebung der CO-artigen Bänder zu höheren Energien aufgrund der Wechselwirkung mit den Ni-Bändern.
- b) Eine zufällige (Beinahe-) Entartung der π_y -artigen Bänder (Γ_1 und Γ_2) bei Γ sowie über den größten Teil der Brillouinzone.
- c) Das Auftreten von Hybridisierungsgaps aufgrund der Wechselwirkung mit energetisch benachbarten sp-Bändern der passenden Symmetrie. Diese Bandgaps sind jedoch stets kleiner als 0.5 eV im Gegensatz zu den bereits früher erwähnten Clusterrechnungen von Avouris *et al.* [1986], die Aufspaltungen bis zu 2 eV ergaben.

Insgesamt jedoch ist die Topologie der Adsorbatbänder ganz ähnlich wie die der freien Adsorbatschicht, was nochmals die Bedeutung der CO-CO-Wechselwirkung unterstreicht.

6.3. CO/Ni(110)

Abb. 6.7 zeigt IPE-Spektren, aufgenommen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Ni(110)-OBZ für verschiedene CO-Bedeckungen. Die beiden Oberflächenzustände S_1 und S_2 des Ni-Substrats werden durch die CO-Adsorption gedämpft, jedoch erfolgt keine Verschiebung dieser Zustände. Für $\Theta_{\text{CO}} > 0.6 \text{ ML}$ wachsen drei neue Strukturen im Spektrum heraus, die in der Monolage sehr intensiv ausgeprägt sind. Dieses Verhalten steht in deutlichem Kontrast zur Adsorption von Natrium (Abb. 5.9), die eine kontinuierliche Verschiebung der Oberflächenzustände, verbunden mit einer Zunahme des Na-Charakters in der Wellenfunktion bewirkte. Eine Interpretation des hier beobachteten Verhaltens im Phasenakkumulationsmodell mit seinen vereinfachenden Annahmen (Vernachlässigung der Substrat-d-Bänder, konstantes Potential in der Adsorbatschicht parallel zur Oberfläche) ist deshalb nicht möglich.

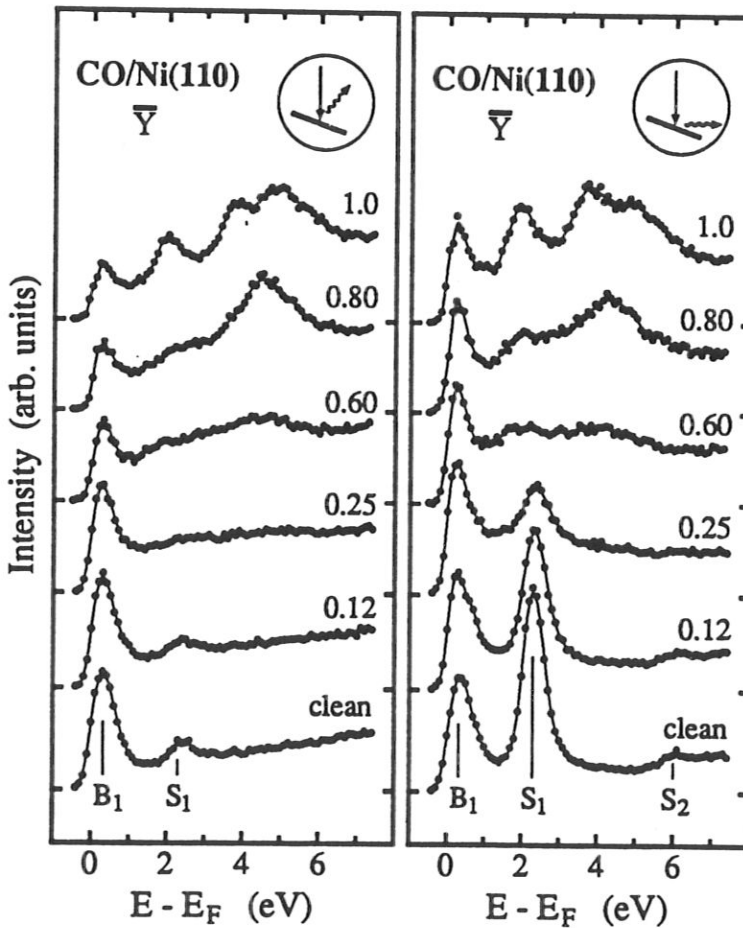


Abb. 6.7. IPE-Spektren für verschiedene CO-Bedeckungen, aufgenommen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Ni(110)-OBZ. Die Bedeckung ist jeweils in Bruchteilen einer physikalischen Monolage angegeben.

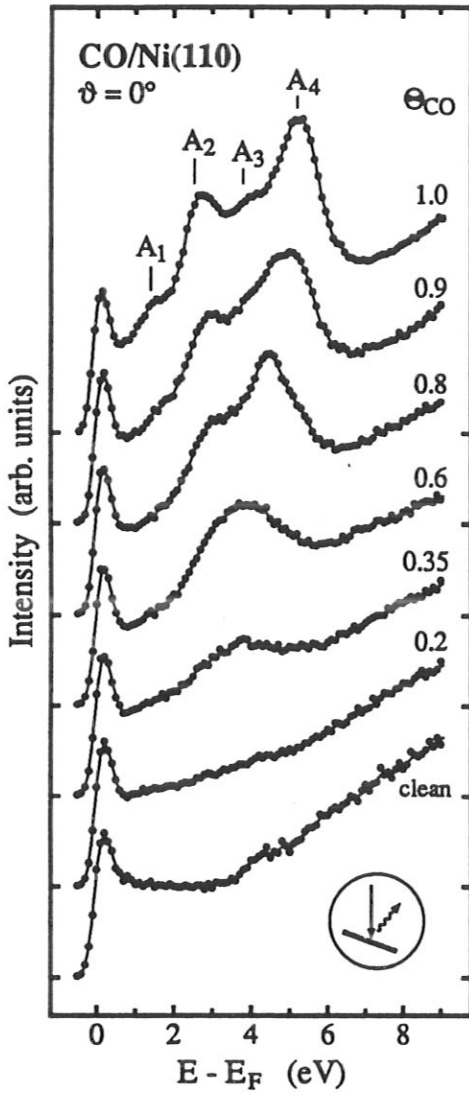


Abb. 6.8. IPE-Spektren für verschiedene CO-Bedeckungen auf Ni(110) bei senkrechtem Elektroneneinfall.

symmetry	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4
polarization	z	y	-	x

Tabelle 6.10. Dipolwahlregeln für die p_{2mg} -Symmetrie bei Γ . Übergänge in Zustände mit Γ_3 -Symmetrie sind dipolverboten.

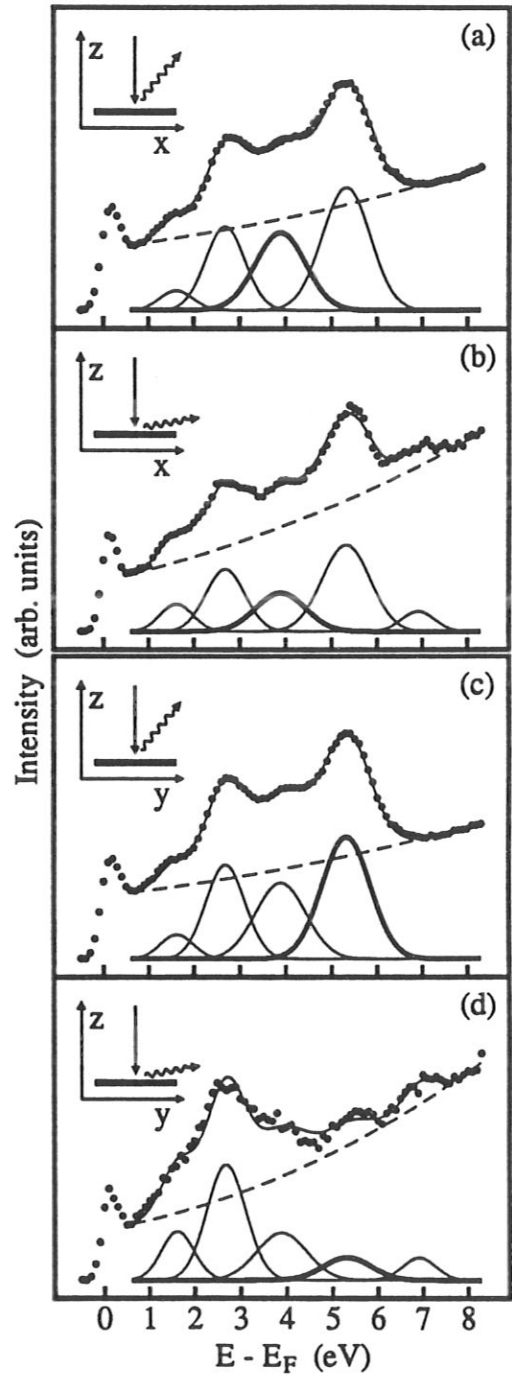


Abb. 6.9. Polarisationsabhängigkeit der IPE-Spektren bei senkrechtem Elektroneneinfall für die CO-Monolage. Die beiden Zählrohre sind einmal im ΓX -Azimut (a,b), das andere mal im ΓY -Azimut (c,d) positioniert. Die Nachweisgeometrie ist jeweils schematisch angedeutet.

Eine analoge Spektrenserie, aufgenommen in Zählrohr 1 bei senkrechtem Elektroneneinfall ist in Abb. 6.8 dargestellt. Die Adsorption schon kleiner Mengen von CO führt zu einer Unterdrückung der bildkraftartigen Resonanz bei etwa 4.1 eV. Bei Bedeckungen von $\Theta_{\text{CO}} = 0.35$ ML erscheint eine etwa 2 eV (FWHM) breite Zusatzstruktur bei 3.7 eV, die mit zunehmender CO-Bedeckung an Intensität gewinnt. Mit der Ausbildung der p2mg-Phase für $\Theta_{\text{CO}} > 0.8$ ML setzt eine weitere Verbreiterung und Aufspaltung dieser Struktur ein. In der gesättigten p2mg-Monolage enthält die CO-induzierte Struktur mindestens vier Beiträge bei 1.5 (A_1), 2.7 (A_2), 4.0 (A_3) und 5.4 eV (A_4). Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit einer, allerdings auf senkrechten Elektroneneinfall beschränkten IPE-Studie von Freund *et al.* [1986], die eine breite CO-induzierte Struktur mit Schultern bei 2.9, 4.1 und 5.3 eV zeigt. Der schwache Übergang bei ca. 1.5 eV wurde, wohl wegen der schlechteren experimentellen Auflösung, dort nicht beobachtet.

Zur näheren Charakterisierung dieser sich überlappenden Strukturen wurde deren Emissionscharakteristik bei senkrechtem Elektroneneinfall sowie deren Dispersion im $\overline{\Gamma Y}$ und $\overline{\Gamma X}$ -Azimut untersucht.

Abb. 6.9 zeigt IPE-Spektren der CO-Monolage bei senkrechtem Elektroneneinfallswinkel für insgesamt vier verschiedene Nachweisgeometrien; die beiden Zählrohre wurden hierfür einmal im $\overline{\Gamma X}$ -Azimut (xz-Ebene), das andere Mal im $\overline{\Gamma Y}$ -Azimut (yz-Ebene) positioniert. Zur Analyse der Intensitäten der verschiedenen Übergänge wurde nach Abzug eines parabolischen Untergrundes (gestrichelte Linien) ein Satz von Gaußfunktionen an die IPE-Spektren angepaßt. Peaklage und Peakbreite jedes Übergangs wurde in allen vier Spektren gleich gewählt. Die auf diese Weise erhaltene Peakzerlegung sowie das synthetisierte Spektrum sind in Abb. 6.9 als durchgezogene Linien eingezeichnet.

Zählrohr 1 (mittlerer Photonennachweiswinkel 40°) ist empfindlich für x-, y- und z-polarisiertes Licht. Zählrohr 2 dagegen, mit einem Photonennachweiswinkel von etwa 80° , ist bei Messungen im $\overline{\Gamma X}$ -Azimut (Abb. 6.9b) nur für y- und z-polarisierte Strahlung, bei Messungen im $\overline{\Gamma Y}$ -Azimut (Abb. 6.9d) nur für x- und z-polarisierte Strahlung empfindlich.

Der Vergleich der beiden oberen Spektren zeigt, daß der Übergang bei 4 eV in Zählrohr 2 nur mit geringerer Intensität beobachtet wird, während die relativen Intensitäten der anderen Übergänge praktisch unverändert sind. Der Übergang bei 4 eV ist folglich x-polarisiert.

In den beiden unteren Spektren weist der Übergang bei 5.4 eV den stärksten Intensitätsunterschied auf. Er ist im zweiten Zählrohr nur noch schwach zu erkennen und daher y-polarisiert.

Die beiden Peaks bei 1.5 eV und 2.7 eV zeigen nur eine vergleichsweise schwache Intensitätsvariation. Zudem ist der Zustand bei 1.5 eV in allen Spektren nur mit geringer Intensität zu beobachten. In Zählrohr 2 erscheint bei etwa 7 eV noch ein weiterer, intensitätsschwacher Übergang, der z-polarisiert ist.

Mit Hilfe der Dipolauswahlregeln (Tabelle 6.10) kann nun die Symmetrie eines Teils der Zustände bestimmt werden. Der Zustand bei 7 eV besitzt Γ_1 -Symmetrie, der Zustand bei 5.4 eV Γ_2 -Symmetrie, der Zustand bei 4.0 eV Γ_4 -Symmetrie. Für die Zustände bei 2.7 eV und 1.5 eV ist keine eindeutige Symmetriezuordnung möglich.

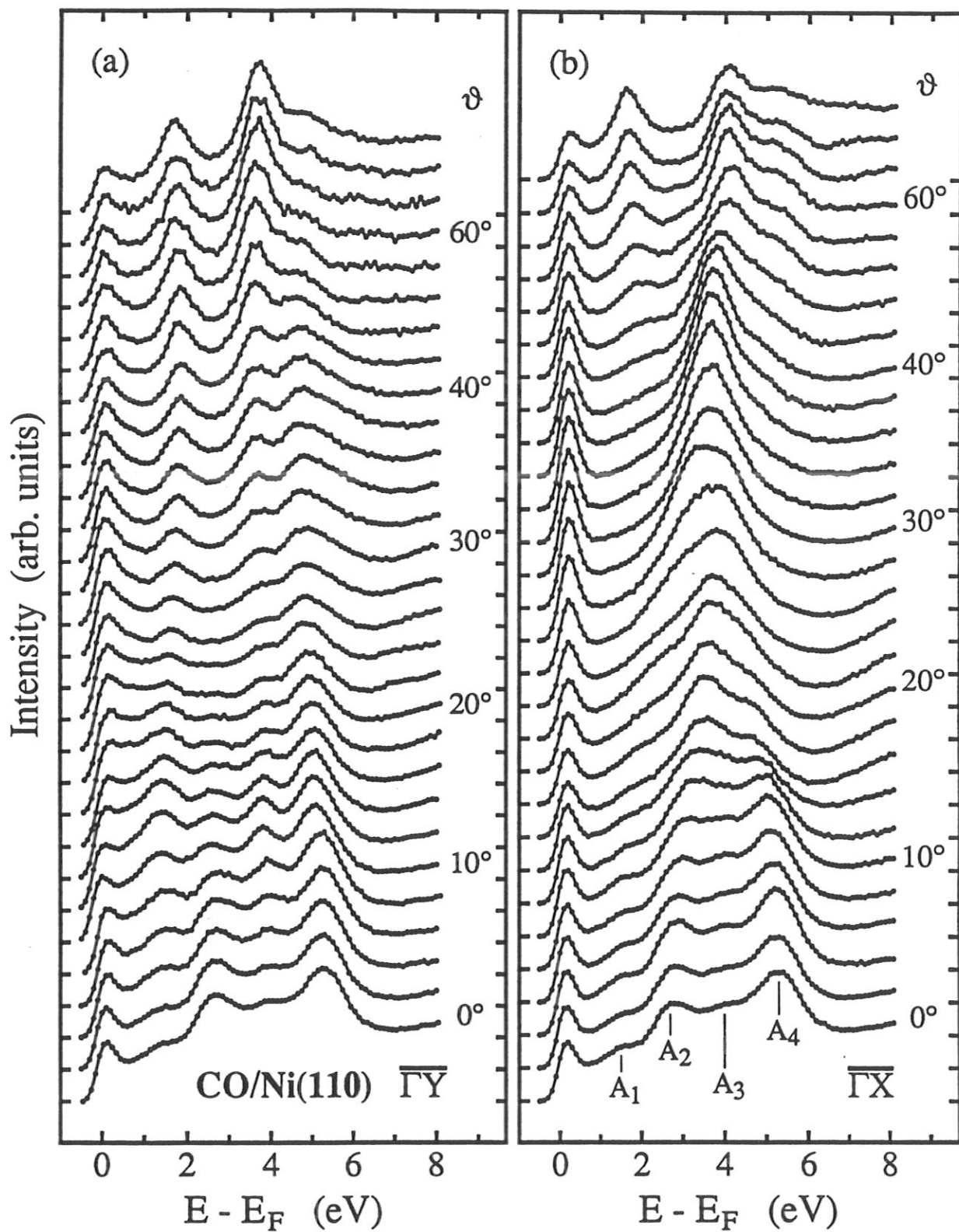


Abb. 6.11. IPE-Spektren für CO(2x1)p2mg auf Ni(110) im $\Gamma\bar{X}$ -Azimut (a) und $\Gamma\bar{Y}$ -Azimut (b). Der Elektroneneinfallswinkel wurde bis 40° in Schritten von 2° , darüber in Schritten von 4° verändert.

IPE-Spektren, aufgenommen für verschiedene Elektroneneinfallswinkel im $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ und $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Azimut, sind in Abb. 6.11, das zugehörige $E(k_{\parallel})$ -Diagramm ist in Abb. 6.12 abgebildet.

Entlang der Linie $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ weisen die beobachteten Zustände nur geringe Energiedispersion, wohl aber deutliche Intensitätsvariationen auf. So ist bei Einfallswinkeln von etwa 10° sehr schön zu sehen, daß in der Tat vier Übergänge in dieser breiten Struktur enthalten sind.

Die Dispersion im $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Azimut ist deutlich stärker. Gut ist die "Halbierung" des Brillouinzonendurchmessers in dieser Richtung durch die Ausbildung der (2×1) -Struktur zu erkennen: Die Bänder dispergieren symmetrisch um den neuen Zonenrand bei \bar{X}' (Abb. 6.12).

Direkte Volumenübergänge (gepunktete Linien) bzw. direkte Volumenübergänge nach einem Oberflächenumklapp (gestrichelte Linien) können die beobachteten Dispersionen nicht beschreiben. Lediglich der tiefstliegende Zustand A_1 folgt entlang der Linie $\bar{\Gamma} - \bar{X}' - \bar{\Gamma}'$ dem Verlauf solcher Übergänge; entlang $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ können jedoch weder Volumenübergänge noch "umgeklappte" Volumenübergänge dessen Dispersion erklären. Es handelt sich also um einen "echten" CO-induzierten Zustand.

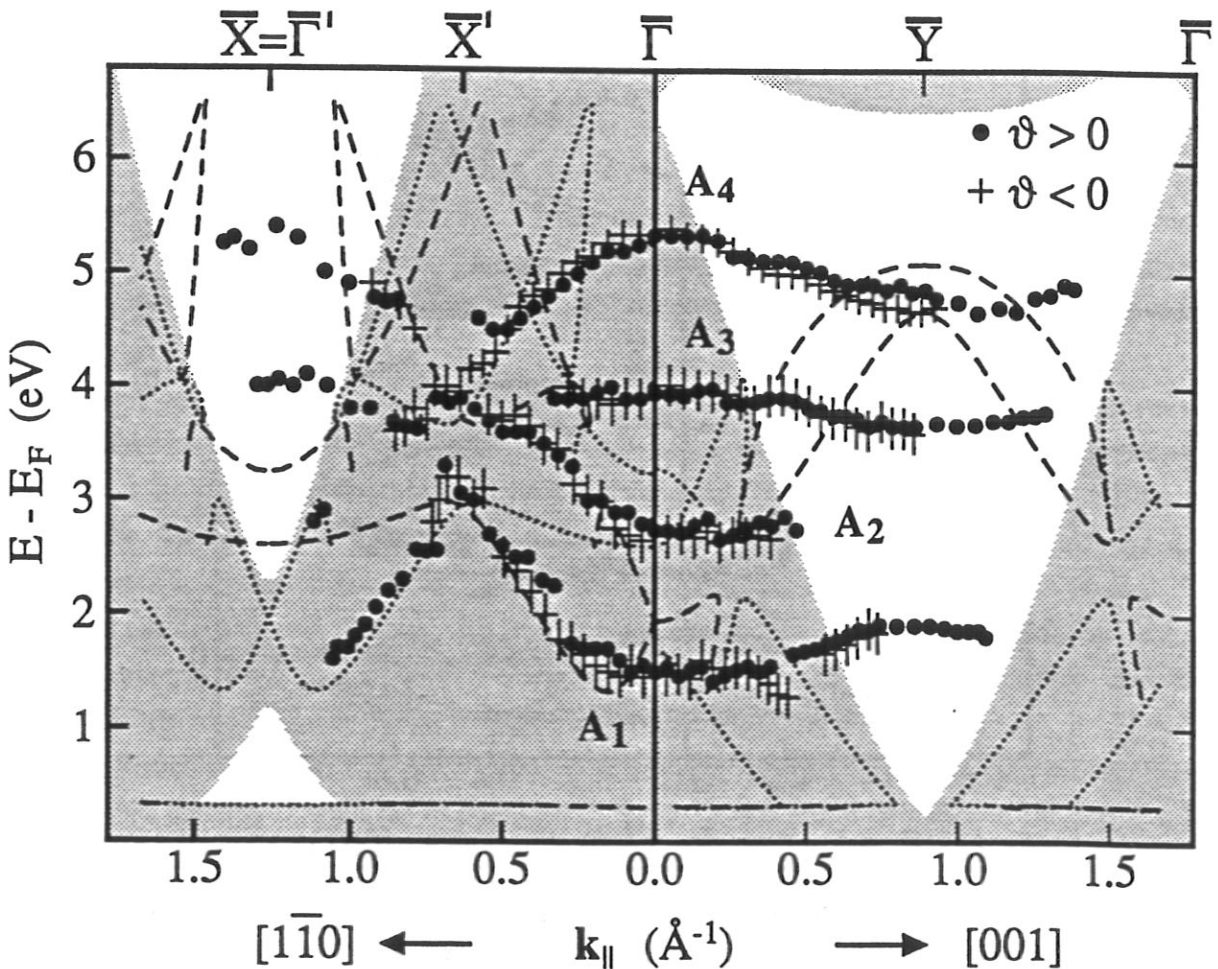


Abb. 6.12. $E(k_{\parallel})$ -Diagramm für $\text{CO}(2 \times 1)p2\text{mg}$ auf $\text{Ni}(110)$. Bereiche der projizierten Bandstruktur sind grau, Bandlücken weiß unterlegt. Direkte Volumenübergänge sind als gepunktete Linien eingetragen. Gestrichelte Linien zeigen direkte Volumenübergänge nach einem Oberflächen-Umklapp-Prozess an der (2×1) Adsorbatüberstruktur.

In Abb. 6.13 ist die experimentell ermittelte $E(k_{||})$ -Dispersion, nun reduziert auf die erste Brillouinzone, mit den im vorhergehenden Kapitel besprochenen Tight-Binding-Rechnungen verglichen. Für diesen Vergleich wurde die theoretische Energieskala um 25% aufgeweitet und um +0.8 eV verschoben. Angesichts der in der "Extended-Hückel"- Näherung verwendeten Vereinfachungen sowie der Tatsache, daß die Tight-Binding Parameter [Sung und Hoffmann 1985] nicht verändert wurden, um die Meßdaten zu beschreiben, erscheint eine solche Umskalierung erlaubt.

Damit lassen sich nun folgende experimentelle Befunde erklären:

- Die gemessene Dispersion der CO-induzierten Zustände wird gut durch die Dispersion der überwiegend CO-artigen Bänder (dicke Linien) sowie durch ein überwiegend metallisches Band (gestrichelte Linie) wiedergegeben. Diese Zuordnung der CO-induzierten Struktur A_4 zu einem fast

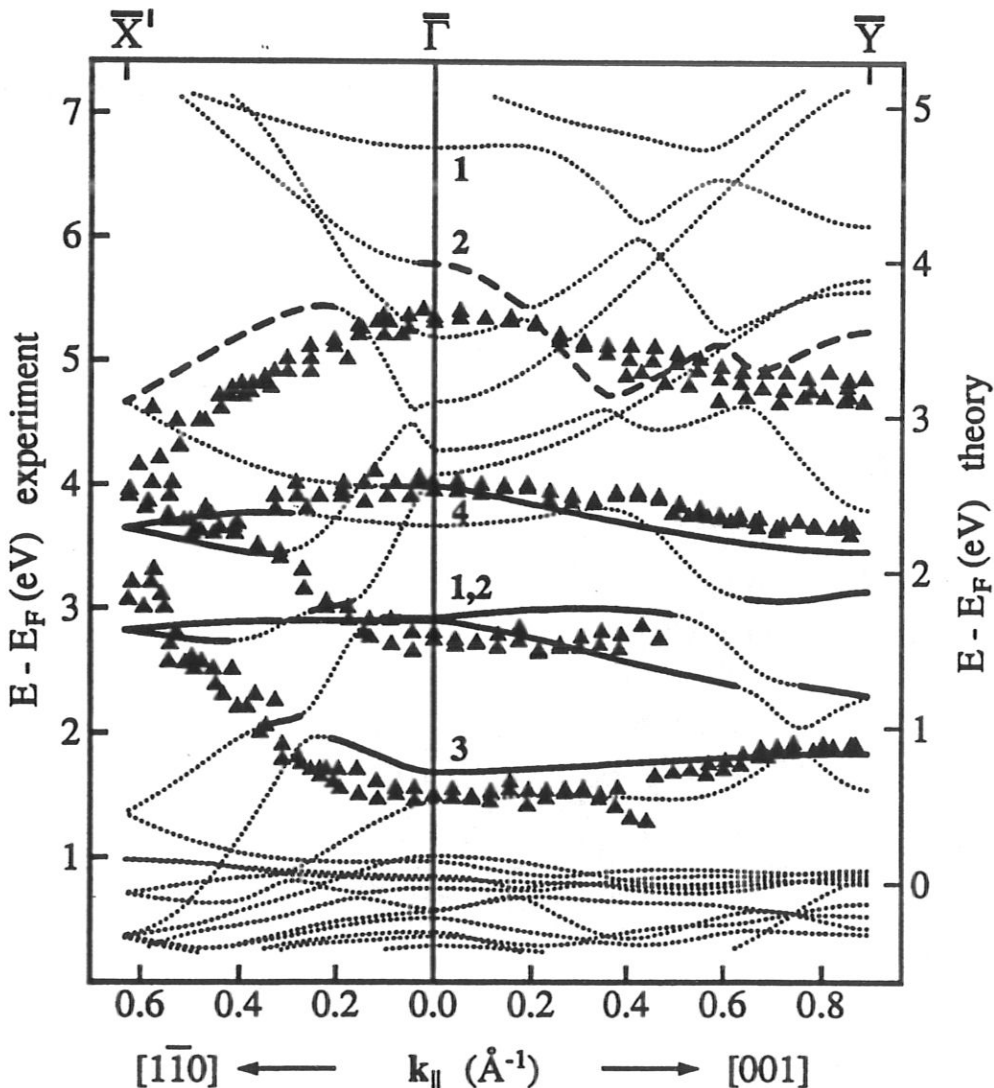


Abb. 6.13. Vergleich der auf die erste Brillouinzone reduzierten experimentellen Ergebnisse (Symbole) mit den "Tight-Binding-Extended-Hückel" Rechnungen für die $CO(2 \times 1)p2mg$ Struktur auf einem 5 Lagen dicken Nickelfilm. Die theoretische Energieskala wurde gegenüber der experimentellen um 25% aufgeweitet und um +0.8 eV verschoben. Bänder mit CO-Anteil sind als durchgezogene Linien hervorgehoben. Die gestrichelte Linie zeigt die Dispersion eines Metallbandes mit überwiegend p_y -Charakter bei $\bar{\Gamma}$. Die Zahlen 1...4 bezeichnen die Symmetrie $\Gamma_1 \dots \Gamma_4$ einiger ausgewählter Bänder bei $\bar{\Gamma}$.

reinen Metallband wird später noch diskutiert werden.

- Die bei $\bar{\Gamma}$ experimentell ermittelte Symmetrie der CO-induzierten Zustände bei 4.0 eV (Γ_4) und 5.4 eV (Γ_2) stimmt mit der Symmetrie der theoretisch berechneten Zustände überein. Die in Zählrohr 2 bei $\bar{\Gamma}$ beobachtete schwache Struktur bei 7 eV (Γ_1) kann dem nächsthöheren Metall-sp-Band, das ebenfalls die richtige Symmetrie besitzt, zugewiesen werden.
- Die Rechnung liefert für den tiefstliegenden CO-induzierten Zustand bei $\bar{\Gamma}$ die Symmetrie Γ_3 . Übergänge in Zustände mit dieser Symmetrie sind dipolverboden (Tabelle 6.10), was die geringe Intensität der Struktur bei 1.5 eV erklärt. An anderen k-Punkten ist dieser Übergang dipolerlaubt, in Übereinstimmung mit der beobachteten Intensitätszunahme bei Verlassen des senkrechten Elektroneneinfall (Abb. 6.11).
- Die entarteten $2\pi_y^-$ und $2\pi_y^+$ Bänder mit Γ_1 und Γ_2 Symmetrie tragen beide zu der Struktur A_2 bei 2.7 eV bei. Diese gemischte Symmetrie erklärt die schwache Polarisationsabhängigkeit des Übergangs.

Die Rechnungen erlauben somit eine weitgehende Erklärung der experimentellen Beobachtungen. Problematisch ist jedoch die Interpretation des CO-induzierten, von $\bar{\Gamma}$ aus abwärts dispergierenden Zustands A_4 als fast reines Metall-sp-Band mit einer nur geringen CO- 2π -Beimengung von wenigen Prozent (Abb. 6.14).

Die sich bei "Slab"-Rechnungen ergebenden Substratbänder stellen ja nur eine "Auswahl" der zur projizierten Bandstruktur eines unendlichen Kristalls beitragenden Volumenbänder dar. Etwas vereinfacht gesagt, entspricht die $k_{||}$ -Dispersion jedes der Metall-Bänder des zweidimensionalen dünnen Nickel-Films der $k_{||}$ -Dispersion eines Volumenbandes des dreidimensionalen unendlichen Kristalls bei festem k_{\perp} . Welche k_{\perp} -Bänder maßgeblich zur Slab-Bandstruktur beitragen, hängt von der gewählten Filmdicke ab.

Nur "echte" zweidimensionale Zustände, also Zustände, die in der äußersten Substrat- bzw. in der Adsorbatlage lokalisiert sind ("Oberflächenzustände"), haben auch direkte spektroskopische Bedeutung. Das betrachtete metallische Band besitzt jedoch nur geringen CO- bzw. Oberflächencharakter [Kometer 1989]. Die Tatsache, daß Dispersion und Lage dieses metallischen Slab-Bandes mit der des experimentell beobachteten Zustandes A_4 übereinstimmt, muß daher als zufällig angesehen werden.

Ein Band mit der Dispersion dieses Slab-Bandes existiert natürlich auch in der Volumenbandstruktur, jedoch existieren, wie bereits an früherer Stelle diskutiert, keine passenden Anfangszustände unter den Volumenzuständen, aus denen direkte Übergänge in dieses Endband möglich wären.

Auch ein Vorschlag von Desinger [1989], der besagt, daß, wegen der geänderten Symmetrie an der Oberfläche, neben direkten Übergängen und direkten Übergängen nach einem Oberflächen-Umklapp-Prozeß auch Übergänge möglich sind, bei denen ein reziproker Oberflächengittervektor ausgetauscht wird, kann diesen Zustand nicht erklären. Solche nicht k-erhaltenden Übergänge können zwar die Lage des Zustandes A_4 bei $\bar{\Gamma}$, nicht aber dessen Dispersion erklären.

Eine alternative Erklärungsmöglichkeit für die vier CO-induzierten Zustände zwischen 1.5 und 5.4 eV ist deren Interpretation als die vier zu erwartenden CO- 2π -Bänder. Diese Interpretation stößt jedoch ebenfalls auf Probleme:

- Die gemessene Aufspaltung zwischen dem CO-CO bindenden π_x^- -Zustand und dem CO-CO anti-bindenden π_x^+ -Zustand würde dann 4 eV bei Γ betragen. Die Rechnungen dagegen liefern nur eine Aufspaltung von 2 eV. Eine sehr unrealistische Veränderung der Wechselwirkungsmatrixelemente wäre nötig, um die gemessene Aufspaltung zu reproduzieren.
- Die Polarisationsanalyse ergibt für den höchstliegenden CO-induzierten Zustand bei 5.4 eV Γ_2 -Symmetrie und für den darunterliegenden Zustand bei 4.0 eV Γ_4 -Symmetrie. In der Theorie dagegen liegt der π_x^+ -Zustand (Γ_4) stets über dem π_y^+ -Zustand (Γ_2). Weder Geometrieänderungen noch eine Variation der Wechselwirkungsparameter konnten in den Rechnungen eine solche Invertierung des π_x^+ - und π_y^+ -Niveaus bei Γ bewirken [Kometer 1990]. Daß eine solche Niveauinvertierung mit den vorliegenden "Extended-Hückel"-Rechnungen nicht reproduziert werden kann, mag allerdings auch an der einfachen, nicht selbstkonsistenten Rechenmethode liegen. So werden bei zweiatomigen Molekülen solche Niveauinvertierungen beobachtet, die im einfachen Hückel-MO-Bild nicht verstanden werden können [Atkins 1986]. Weiter ist zu beachten, daß aufgrund der fehlenden Selbstkonsistenz die vorliegenden Rechnungen die experimentell bestimmten Energielagen der besetzten CO-induzierten Zustände [Kuhlenbeck et al. 1986, 1989] quantitativ nicht korrekt wiedergeben. So wird insbesondere die durch die chemische Bindung an das Metall verursachte Verschiebung des 5σ -Zustands relativ zu den übrigen besetzten CO-Zuständen in den Rechnungen unterschätzt.

Eine vollständige und einheitliche Interpretation der experimentellen Ergebnisse ist mit den zur Verfügung stehenden Tight-Binding-Rechnungen also nicht möglich. Beiden vorgestellten Interpretationsmöglichkeiten gemeinsam ist die Erklärung der Zustände A_1 bis A_3 als Zustände mit starkem CO-Charakter. Der tiefstliegende Zustand A_1 kann eindeutig dem $2\pi_x^-$ abgeleiteten Zustand mit Γ_3 -Symmetrie zugewiesen werden. Um die noch offenen Fragen zu klären, sind aufwendige selbstkonsistente Rechnungen für dieses System nötig. Vielleicht können die vorliegenden Meßergebnisse, die zusammen mit den Photoemissionsmessungen der besetzten Zustände [Kuhlenbeck et al. 1986, 1989] den wohl zur Zeit ausführlichsten experimentellen Datensatz für ein chemisorbiertes molekulares Adsorbat darstellen, die Durchführung solcher Rechnungen anregen.

Auch wenn die Rechnungen nicht alle experimentellen Befunde erklären können, ist es doch interessant diese noch etwas näher zu analysieren.

Abb. 6.14 zeigt bei Γ die Zusammensetzung der vier CO- 2π abgeleiteten Bänder sowie des metallischen Bandes, das in Abb. 6.13 (gestrichelte Linie) mit dem hochliegenden CO-induzierten Γ_2 -Zustand identifiziert wurde.

π_x^+ , π_y^+ und π_y^- -Band weisen starken CO-Charakter ($\approx 70\%$) sowie eine Ni-d-Beimengung von etwa 15% auf. Der niedrigliegende π_x^- -Zustand hybridisiert, aufgrund seiner energetischen Nähe zu den Ni-d-Bändern, sehr stark mit diesen und trägt sogar überwiegend Ni-d-Charakter. Jedoch besitzen auch alle diese Zustände eine Beimengung von Ni-sp-Zuständen. Diese beträgt etwa 10% und ist damit, den π_x^- -Zustand ausgenommen, durchaus vergleichbar mit der Ni-d-Beimengung. Die CO- 2π - Metall-sp - Wechselwirkung ist deshalb nicht vernachlässigbar und muß, wie im nächsten Kapitel gezeigt, bei einer Diskussion der Energielagen der CO- 2π -abgeleiteten Zustände berücksichtigt werden.

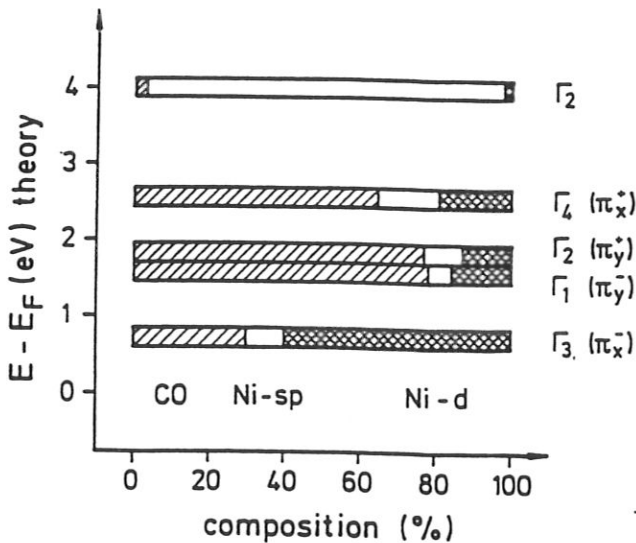


Abb. 6.14. Populationsanalyse bei Γ der in Abb. 6.13 mit durchgezogenen bzw. gestrichelten Linien hervorgehobenen Zustände.

Für die Bindung an das Metall ist jedoch überwiegend der tiefliegende $2\pi_x^-$ -Zustand (Γ_3) verantwortlich, der sehr stark mit den Ni-d-Zuständen wechselwirkt. Dies zeigt sich auch in den besetzten Zuständen knapp unterhalb der Fermienergie. Während die meisten dieser Zustände nur eine geringe CO-Beimengung von etwa 1 - 2% besitzen, weisen die besetzten Ni-3d-Zustände mit Γ_3 -Symmetrie eine CO- 2π -Beimengung bis zu 14% auf [Kometer 1989].

Abb. 6.15 zeigt die Zustandsdichteverteilung der CO-Orbitale 2π (gepunktete Linie) und 5σ (durchgezogene Linie). Ein nicht unbeträchtlicher Teil der 2π -Zustände ist besetzt und trägt somit zur Bindung bei. Das Maximum des besetzten CO 2π -Anteils liegt etwa 1.5 eV unterhalb der Fermienergie, da die mit dem CO- $2\pi_x^-$ besonders stark wechselwirkenden Ni-d-Zustände mit Γ_3 Symmetrie vor allem in diesem Energiebereich liegen. Insgesamt ähnelt die CO- 2π Zustandsdichteverteilung mit den beiden wohl getrennten Gruppen über- und unterhalb der Fermienergie sehr dem Bild des "Oberflächenmoleküls" (Abb. 2.2). Das CO- 5σ -Orbital besitzt nur eine geringe und schwach strukturierte Zustandsdichte oberhalb der Fermienergie. Auch im Experiment konnte kein Beitrag des CO- 5σ -Orbitals zu den unbesetzten Bändern beobachtet werden.

Auf Ag(110) konnte selbst bei etwa 100 K kein CO adsorbiert werden. Dies zeigt daß die 2π -d-Wechselwirkung in der Tat die Bindung dominiert. Die Ag-d-Bänder liegen deutlich unter der Fermienergie, sind also energetisch weit von den 2π -Zuständen entfernt und können deshalb nur wenig mit diesen hybridisieren.

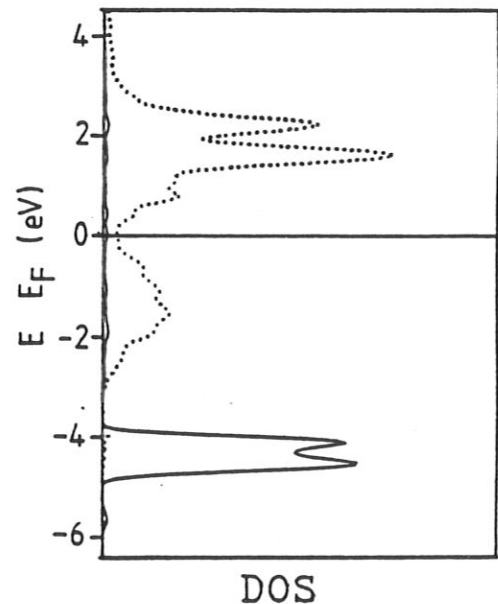


Abb. 6.15. Energetische Verteilung der CO-Orbitale 5σ (durchgezogene Linie) und 2π (gepunktete Linie) in einem Zustandsdichtediagramm.

6.4. CO/Pd(110) - EIN VERGLEICH

Palladium gehört ebenso wie Nickel zu den Elementen der Gruppe 8a des Periodensystems und steht im Periodensystem direkt unterhalb von Nickel. Pd wie auch Ni kristallisieren in fcc-Struktur, die Gitterkonstante von Pd ist jedoch ca. 10% größer. Beide Metalle besitzen sehr ähnliche Valenzbandstrukturen und damit auch ähnliche chemische Eigenschaften.

Auf den (110)-Oberflächen aller fcc Gruppe 8a Elemente (Ni, Pd, Pt und Ir; für Rh sind keine Untersuchungen bekannt) adsorbiert CO bei niedrigen Temperaturen ($T \approx 200$ K) in der Sättigungsbedeckung (=Monolage) in einer (2x1)-Struktur, die entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung eine Gleitspiegelebene aufweist [Lambert 1975].

Für Nickel ist die Struktur dieser (2x1)-Phase durch eine Vielzahl von Experimenten recht gut bekannt (siehe Kap. 5.2). Dagegen existieren für die übrigen Metalle weit weniger Untersuchungen. So ist für Pd, Pt und Ir bisher nicht eindeutig geklärt, ob die CO-Moleküle, wie auf Ni(110), nur in [001]-Richtung verkippt sind ($p2mg$ -Symmetrie) oder ob sie eine zusätzliche Verkipfung in $[1\bar{1}0]$ -Richtung aufweisen. In letzterem Fall existiert keine Spiegelebene mehr parallel zur [001]-Richtung; die Oberfläche besitzt dann nur $p1g1$ -Symmetrie [Litvin 1983,1984].

Während Photoemissions-Messungen [Rieger et al. 1984] für CO/Pt(110) auf die Existenz der Spiegelebene und damit der $p2mg$ -Symmetrie schließen lassen, legen ältere Photoemissions-Arbeiten und schwingungsspektroskopische Untersuchungen von CO/Pt(110) [Hofmann et al. 1982a,b] und CO/Pd(110) [Lackey 1987], ebenso wie Photoelektronenbeugungs-Experimente von CO/Pt(110) [Wesner et al. 1987] eine $p1g1$ -Struktur nahe.

$p1g1$ und $p2mg$ -Überstruktur besitzen das gleiche Beugungsmuster und können deshalb mit einer kinematischen LEED-Analyse nicht unterschieden werden.

IPE-Spektren für die CO-gesättigte Pd(110)-Oberfläche sind in Abb. 6.16 dargestellt. Die CO-induzierten Zustände im Bereich 2 bis 6 eV über E_F zeigen im Vergleich zu den Messungen von CO/Ni(110) (Abb. 6.11) einige Intensitätsunterschiede, dispersieren jedoch in beiden Fällen sehr ähnlich. Dies ist besonders gut an Hand eines Vergleichs der auf die erste Brillouinzone reduzierten $E(k_{||})$ -Diagramme von CO/Pd(110), Abb. 6.17, und CO/Ni(110), Abb. 6.12, zu sehen: Die bei Γ stark aufgespaltenen Zustände dispersieren in Richtung \bar{X}' stark und laufen aufeinander zu, entlang $\Gamma\bar{Y}$ zeigen sie nur schwache Dispersion.

Diese große Ähnlichkeit legt nahe, daß für beide Systeme die gleiche geometrische $p2mg$ -Struktur vorliegt. Dies wird auch durch das Intensitätsverhalten des niedrigsten CO-induzierten Zustands A_1 unterstützt.

Für CO/Ni(110) wurde dieser Zustand bei Γ unabhängig davon, ob nun die Zustände A_1 bis A_3 oder A_1 bis A_4 als "echte" CO-Zustände interpretiert werden, dem π_x^- -Orbital mit Γ_3 -Symmetrie zugewiesen. Bei senkrechtem Elektroneneinfall sind optische Übergänge in diesen Zustand dipolverboten (Tabelle 6.10), in Übereinstimmung mit der geringen Intensität von A_1 bei $\vartheta = 0^\circ$ für CO/Ni(110).

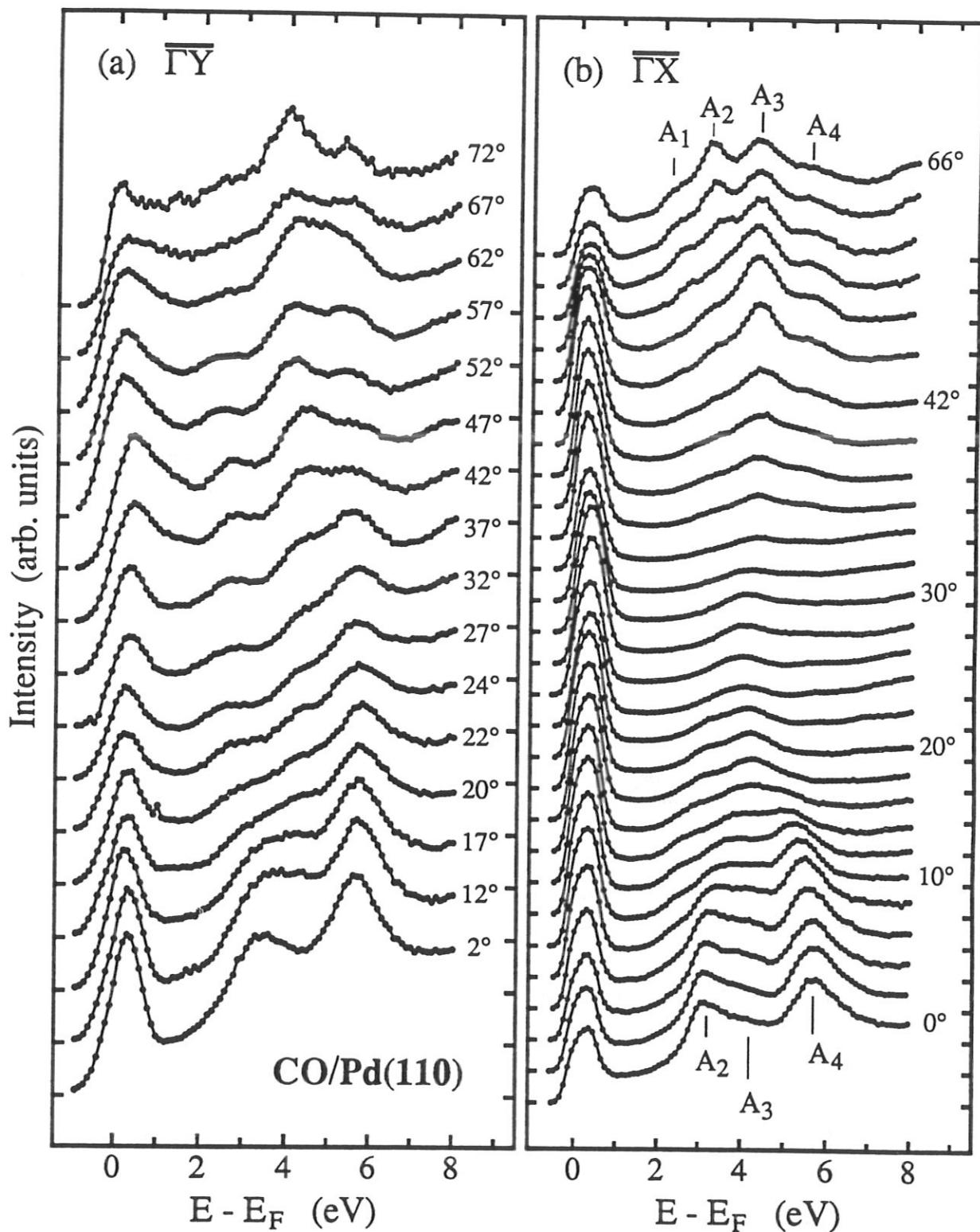


Abb. 6.16. IPE-Spektren für die CO-Monolage auf Pd(110) im $\overline{\Gamma Y}$ -Azimut (a) und $\overline{\Gamma X}$ -Azimut (b) für verschiedene Elektroneneinfallswinkel. Im $\overline{\Gamma X}$ -Azimut wurde der Elektroneneinfallswinkel bis 42° in Schritten von 2° , darüber in Schritten von 4° verändert.

In $p1g1$ -Symmetrie besitzt die Oberfläche als einzige Symmetrieeoperation die Gleitspiegelung entlang $[1\bar{1}0]$. π_x^- und π_y^+ bzw. π_x^+ und π_y^- gehören dann zur gleichen irreduziblen Darstellung und als Folge können Übergänge in den π_x^- -Zustand (A_1) unter Aussendung von y -polarisiertem Licht stattfinden. Dies scheint für CO/Pd(110) nicht der Fall zu sein. Hier wird Zustand A_1 bei senkrechtem Elektroneneinfall nicht beobachtet, bei $\vartheta \approx 10^\circ$ tritt er als schwache Schulter in den Spektren in Erscheinung.

Die Eindeutigkeit der Beweisführung für die Existenz der zusätzlichen Spiegelebene und damit der $p2mg$ -Symmetrie wird allerdings durch die generell geringe Intensität des Zustands A_1 für CO/Pd(110) etwas eingeschränkt. In der folgenden Diskussion wird aber davon ausgegangen, daß auch auf Pd(110) eine $p2mg$ -CO-Struktur vorliegt.

Neben diesen Ähnlichkeiten zeigen die Ergebnisse für CO/Ni(110) und CO/Pd(110) jedoch auch charakteristische Unterschiede.

So weisen die CO-induzierten Bänder auf Nickel eine etwa 0.5 eV größere Aufspaltung bei $\bar{\Gamma}$ auf. Diese Aussage gilt unabhängig davon, ob nur die niedrig liegenden Zustände A_1 bis A_3 oder alle vier beobachteten Strukturen A_1 bis A_4 als Bänder mit großem CO-Charakter angesehen werden. Die Aufspaltung der Bänder A_1 bis A_3 beträgt für CO/Ni etwa 2.5 eV, für CO/Pd nur 1.9 eV; die Bänder A_1 bis A_4 sind für CO/Ni um 3.9 eV, für CO/Pd um 3.4 eV aufgespalten (Tabelle 6.18).

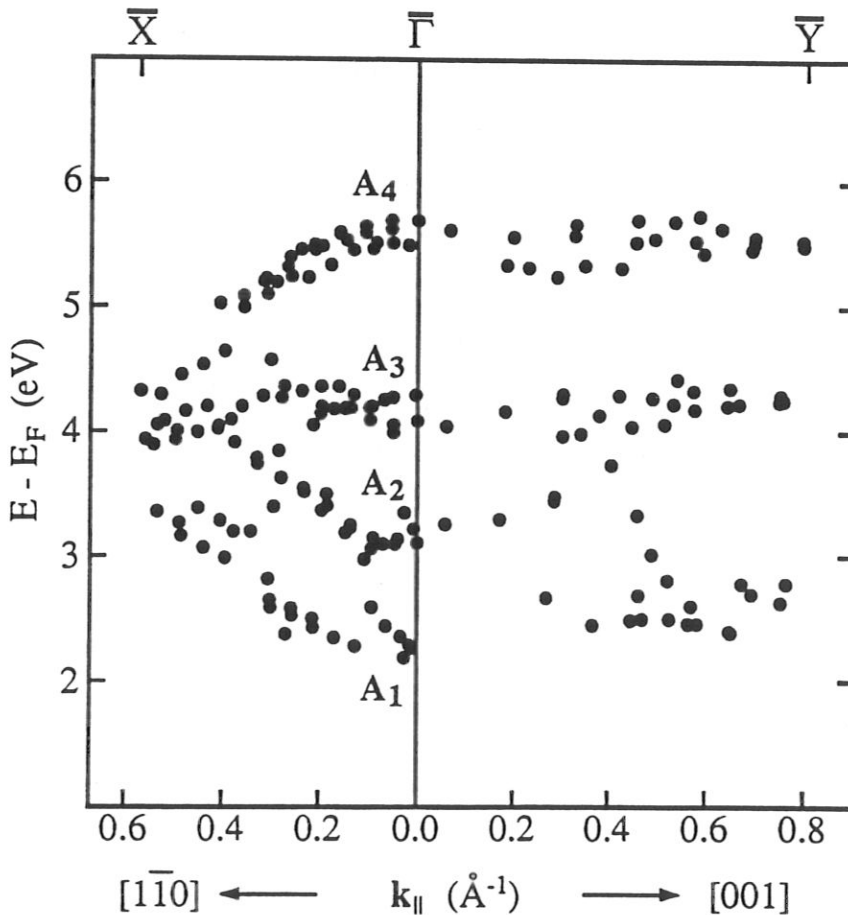


Abb. 6.17 $E(k_{||})$ -Diagramm für die CO-Monolage auf Pd(110). Die Daten sind auf die erste Brillouinzone reduziert.

Dieser Unterschied ist leicht zu verstehen. Palladium besitzt eine etwa 10% größere Gitterkonstante als Nickel. Da auf beiden Substraten jeweils ein CO-Molekül pro Substratoberflächenatom adsorbiert, sind die CO-Moleküle auf der Pd-Oberfläche weniger dicht gepackt. Der Überlapp zwischen benachbarten CO-Molekülen ist daher geringer und bewirkt eine schwächere Dispersion und damit eine geringere Aufspaltung der CO-abgeleiteten Bänder.

Ein weiterer Unterschied zwischen beiden Adsorptionssystemen ist die energetische Lage der CO-induzierten Zustände A_1 bis A_3 bzw. A_1 bis A_4 . Bezogen auf die Fermienergie liegen diese im Mittel für CO/Pd etwa 0.5 eV höher als für CO/Ni.

	CO/Ni(110)	CO/Pd(110)
CO coverage relative to substrate	1	1
absolute density / 10^{-14} cm^{-2}	11.4	9.3
C-O stretch frequency / cm^{-1} (specular geometry)	1984 [1] 1985 [2] 1990 [3] 1960 [4] 1944 [5]	2008 [2] 2007 [8] 2000 [9]
C-metal stretch frequency / cm^{-1} (specular geometry)	422 [1] 420 [2] 550 [3] 430 [4] 395 [5]	380 [2] 371 [9]
$\Delta\Phi$ / eV	+1.65 [6] +1.50 [7]	+1.15 [6] +1.26 [10]
dipole moment per molecule / debye	0.38 [6] 0.34 [7]	0.31 [6] 0.35 [10]
$\Phi(\text{clean})$ / eV	4.8 [6] 4.65 [11]	5.2 [11]
$\Phi(\text{total})$ / eV	6.45 [6] 6.30 [6,11]	6.35 [6,11] 6.46 [10,11]
desorption temperature / K	343 [6] 330 [7]	345 [6] 330 [12]
energy above E_F of CO-induced states at Γ / eV		
A_1	1.5 [6]	2.3 [6]
A_2	2.7 [6]	3.2 [6]
A_3	4.0 [6]	4.2 [6]
A_4	5.4 [6]	5.7 [6]

- [1] Voigtländer et al. 1990
 [2] Sheppard and Erkelens 1984
 [3] Madix et al. 1983
 [4] Bauhofer et al. 1987
 [5] Nishijima et al. 1981
 [6] this work

- [7] Behm et al. 1985
 [8] Raval et al. 1989
 [9] Chesters et al. 1985
 [10] Conrad et al. 1974
 [11] Wandelt et al. 1987
 [12] Goschnik et al. 1986

Tabelle 6.18. Vergleich einiger Eigenschaften für die CO-Monolage auf Ni(110) und Pd(110)

Man könnte versucht sein, diese Aufwärtsverschiebung der $\text{CO-}2\bar{\pi}$ -Zustände als einen elektrostatischen Effekt zu interpretieren, der von der 0.4 eV größeren Austrittsarbeit von Pd(110) herrührt. Bei voller CO-Bedeckung sind die Austrittsarbeiten beider Systeme jedoch nahezu gleich und betragen etwa 6.4 eV (Tabelle 6.18). Der Unterschied in der Energieposition der $\text{CO-}2\pi$ -abgeleiteten Zustände ist daher unabhängig davon, ob die Energielagen relativ zur Fermienergie E_F oder zur Vakuumenergie E_V gemessen werden.

In einem einfachen MO-Schema würde man diese Aufwärtsverschiebung der Metall-d - $\text{CO-}2\pi$ anti-bindenden Zustände als eine verstärkte d- 2π Wechselwirkung für CO/Pd deuten. Die experimentellen Ergebnisse zeigen aber eher das Gegenteil (Tabelle 6.18):

Die Kohlenstoff-Metall-Streckschwingung, die als Maß für die Stärke der CO-Metall-Bindung angesehen werden kann, beträgt auf Pd(110) etwa 380 cm^{-1} , für Ni(110) liegt der Wert etwas höher bei etwa 420 cm^{-1} , was auf eine etwas stärkere Bindung für CO/Ni(110) hinweist.

Die intramolekulare C-O-Bindung scheint für CO/Ni geringfügig schwächer zu sein als für CO/Pd, da die C-O-Streckfrequenz für CO/Ni etwas kleiner ist (Tabelle 6.18). Da nach dem Blyholder-Modell die Bindung an das Metall mit einer Schwächung der C-O-Bindung verknüpft ist, deuten auch diese Ergebnisse auf eine geringfügig stärkere Bindung für CO/Ni hin.

Die CO-induzierte Austrittsarbeitänderung wurde in dieser Arbeit zu +1.65 eV für Ni(110) und zu +1.15 eV für Pd(110) bestimmt. Andere Arbeiten geben Werte von 1.50 bzw. 1.26 eV an (Tabelle 6.18). Das Dipolmoment pro CO-Molekül ist damit für beide Substrate etwa ähnlich und beträgt etwa 0.31 - 0.38 Debye. Dies zeigt eine ähnliche Ladungsumverteilung in beiden Fällen und damit eine etwa gleich starke Bindung an.

Das Maximum des für die p2mg-Phase typischen CO-Thermodesorptionspeaks schließlich ist für beide Substrate praktisch identisch und liegt bei etwa 340 K.

Diese Experimente zeigen, daß die Metall-CO-Bindung für CO/Pd(110) gleich oder geringfügig schwächer ist als für CO/Ni(110). Das einfache Blyholder-Modell würde daher eine Abwärtsverschiebung der $\text{CO-}2\bar{\pi}$ -Zustände statt der beobachteten Aufwärtsverschiebung vorhersagen und kann dieses Verhalten somit nicht erklären.

Auch IPE-Messungen von Rogozik [1986] für auf verschiedenen Übergangsmetallen adsorbiertes CO zeigen die Tendenz des $2\bar{\pi}$ -Zustandes mit stärkerer Metall-CO-Bindung zu niedrigerer Energie zu verschieben.

Die CO-induzierten Zustände zeigen damit Energieverschiebungen, wie man sie intuitiv eher im Resonanzmodell erwarten würde. Hier sollte eine schwächere Besetzung der " 2π -Resonanz" zu einer Aufwärtsverschiebung - wie beobachtet - führen. Wie bereits in Kapitel 2 dargelegt, ist diese unterschiedlich zu erwartende Energieverschiebung in beiden Modellen eine Folge der Vernachlässigung bzw. Berücksichtigung des Störungstermes erster Ordnung.

Wie selbstkonsistente Rechnungen für verschiedene Adsorbate auf einem "Jellium"-Substrat zeigen, ändern sich in der Tat in erster störungstheoretischer Näherung die Energielagen der Adsorbat-Valenzzu-

stände bei Annäherung an die Oberfläche. Sie folgen grob dem Verlauf des effektiven Potentials, das von der Vakuumenergie (weit vor der Oberfläche) gegen das innere Potential des Metalls (im Kristall) abfällt [Lang und Williams 1978].

Das innere Potential für Palladium liegt etwa 2 eV höher liegt als für Nickel [Papaconstantopoulos 1986], was nach dieser Vorstellung eine höhere Energie der Valenzzustände zur Folge hat.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die energetische Verschiebung der $2\bar{\pi}$ -Bänder zwischen Ni und Pd ist die im Blyholder-Modell vernachlässigte Wechselwirkung mit den Metall-sp-Zuständen.

Wir hatten bei der Analyse der Tight-Binding-Rechnungen für CO/Ni(110) gesehen, daß die $2\bar{\pi}$ -Zustände auch merklichen Metall-sp-Anteil enthalten. Dieser Beitrag ist in allen vier $2\bar{\pi}$ -Bändern nahezu gleich und sollte deshalb zu einer etwa gleichförmigen Verschiebung dieser Zustände führen, ohne die Bandtopologie stark zu verändern.

Die niedrigsten unbesetzten Metall-sp-Bänder verlaufen für Nickel und Palladium sehr ähnlich, sie liegen jedoch in Pd typischerweise etwa 1 eV höher. Die Metall-sp-Beimischung in den $2\bar{\pi}$ -Zuständen führt folglich zu einer Anhebung der Bänder auf Palladium im Vergleich zu Nickel - in Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die höhere energetische Lage der Metall-sp-Bänder in Pd wiederum ist eine Folge des geringeren Betrags des inneren Potentials.

Die beiden Ansätze zur Erklärung der unterschiedlichen Energielage der $2\bar{\pi}$ -Bänder führen demnach auf den gleichen Ursprung: das unterschiedliche effektive Potential in Nickel und Palladium für Elektronen im Energiebereich zwischen 1 und 6 eV über der Fermienergie.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Adsorption von Natrium und Kohlenmonoxid auf den (110)-Oberflächen von Nickel, Palladium und Silber untersucht. Das Hauptinteresse galt dabei der adsorbat-induzierten Veränderung der elektronischen Struktur unbesetzter Zustände im Bereich knapp oberhalb der Fermienergie.

Im Falle der Natrium-Adsorption konnte das Verhalten der an der Oberfläche lokalisierten Zustände in der frei-elektronen-artigen Bandlücke der projizierten Bandstruktur mit einfachen Modellrechnungen reproduziert werden. Bei diesen Rechnungen wurde die Bandstruktur des Metallsubstrates in einem Zwei-Band-Modell quasifreier Elektronen, die Vakuumbarrriere durch ein saturiertes Bildkraftpotential beschrieben. Die adsorbierte Na-Alkalischiicht wurde durch ein parallel und senkrecht zur Oberfläche konstantes Potential modelliert, dessen Dicke proportional zur Alkali-Bedeckung verändert wurde. Elektronen im Bereich der Na-Schicht verhalten sich deshalb wie ein freies Elektronengas, das den von Substrat und Vakuumbarrriere vorgegebenen Randbedingungen unterworfen ist. Mit diesen vereinfachenden Annahmen konnten folgende Beobachtungen erklärt werden:

- die starke Abwärtsverschiebung der Oberflächenzustände mit zunehmender Alkali-Bedeckung auf der unrekonstruierten Ni(110)-Oberfläche.
- Der qualitative Verlauf der Dispersion dieser Zustände in der Substrat-Bandlücke für die Natrium-Monolage. Die Dispersion ist hier stark von der Bandstruktur des Substrats geprägt und unterscheidet sich deutlich von der einer freien Na-Monoschicht im Vakuum.
- Rekonstruiert die Substratoberfläche, so ist der Alkali-induzierten Abwärtsverschiebung dieser Zustände eine rekonstruktionsbedingte Aufwärtsverschiebung überlagert. Dies kann verstanden werden, wenn die mit der auf den (110)-Flächen vorliegenden "missing-row"-Rekonstruktion verbundene Dichteabnahme in der äußersten Nickelschicht, analog zur Modellierung verschiedener Natriumbedeckungen, durch eine Verkürzung des Nickel-Potentials simuliert wird. Der energetischen Absenkung dieser Zustände durch Zunahme der adsorbierten Na-Atome steht dann eine Anhebung dieser Zustände durch Abnahme der Dichte der Ni-Oberflächenatome gegenüber.

Die rekonstruktionsbedingte Anhebung der an der Oberfläche lokalisierten Zustände ist also eine Folge der mit der Rekonstruktion verbundenen Dichteänderung in der äußersten Substratlage. Dies wiederum bedeutet, daß die Spektroskopie dieser Zustände eine einfache Methode zur Bestimmung des Rekonstruktionstyps (große oder kleine Dichteänderung in der äußersten Substratschicht) darstellt. Damit bestätigen die vorliegenden Messungen das Modell der Alkali-induzierten "missing-row"-Rekonstruktion.

Die Tatsache, daß die experimentellen Ergebnisse in einem Modell erklärt werden können, das die Metall-d-Bänder nicht explizit berücksichtigt, bedeutet auch, daß die Bindung des Alkali-Adsorbats an die Nickel-Oberfläche vor allem von den delokalisierten Metall-sp-Zuständen getragen wird; die Ni-d-Elektronen beeinflussen die Bindung nur wenig.

Die Messungen widerlegen zugleich die oft vertretene Meinung, daß Oberflächenzustände durch die Adsorption von Fremdatomen oder Molekülen unterdrückt werden. Vielmehr konnte durch Betrachtung der Wellenfunktionen dieser Zustände gezeigt werden, daß deren maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Adsorbatschicht liegt und diese daher starken Adsorbatscharakter besitzen. Symmetrieüberlegungen, basierend auf den theoretischen und experimentellen Ergebnissen, wurden benutzt, um den Na-Charakter dieser Zustände, ausgedrückt durch die beitragenden Na-Atomorbitale, näher zu spezifizieren. Doch besitzen all diese Zustände noch eine merkliche Ausdehnung in das Metallsubstrat hinein. Es handelt sich daher um gemischte Substrat/Adsorbatszustände.

Außerhalb der Bandlücke führt die Na-Adsorption zum Auftreten eines neuen Zustandes etwa 1-2 eV unterhalb der Vakuumenergie, der sich ganz ähnlich wie ein bildkraftinduzierter Oberflächenzustand verhält und mit zunehmender Na-Bedeckung (d.h. abnehmender Austrittsarbeit) zur Fermienergie hin verschiebt. Dieser Zustand wurde ebenso auf Edelmetallen und sp-Band-Metallen beobachtet und als Na p_z -abgeleiteter Zustand interpretiert.

Damit zeigen alle beobachteten Zustände ein Verhalten, wie man es auch im einfachen Gurney-Bild für die zu Resonanzen verbreiterten Alkali-Zustände erwartet: Sie verschieben mit zunehmender Alkali-Bedeckung zu niedrigeren Energien.

Im Gegensatz zur Alkali-Adsorption führt die Adsorption von Kohlenmonoxid zu einer Unterdrückung der Oberflächenzustände der reinen Oberfläche. Das CO-Molekül behält bei der Adsorption weitgehend seinen molekularen Charakter, was bedeutet, daß das effektive Ein-Elektronen-Potential parallel zur Oberfläche nicht länger als konstant angesehen werden kann, sondern starke Variationen aufweist. Dies führt zum Verschwinden der frei-elektronen-artigen Oberflächenzustände und zum Auftauchen neuer Zustände, die noch stark molekularen Charakter tragen.

Für die CO-Monolage auf Ni(110) wurde die Symmetrie und Dispersion dieser Zustände vermessen. Im Bereich zwischen 1 und 6 eV über E_F erscheinen vier CO-induzierte Zustände, von denen zumindest drei vom unbesetzten 2π -Niveau des CO-Moleküls abgeleitet sind. Die Interpretation des vierten, hochliegenden Zustandes etwa 5.4 eV über E_F bereitet einige Schwierigkeiten. Er muß entweder als metallischer Zustand angesehen werden, für dessen Erscheinen im Spektrum jedoch kein Emissionsmechanismus gefunden werden konnte, oder er ist als der vierte für die p_{2mg} -CO-Monolage zu erwartende 2π -abgeleitete Zustand zu interpretieren. In diesem Fall jedoch tritt eine Symmetrie-Inversion der Zustände auf, die in Tight-Binding-Rechnungen nicht reproduziert werden kann. Um diese Frage aufzuklären, sind aufwendige selbstkonsistente Rechnungen erforderlich. Auch sollte die in diesem Fall besonders wichtige Symmetrie dieser Zustände, die aufgrund des experimentellen Aufbaus aus nur wenigen Photonennachweiswinkeln bestimmt wurde, durch Ausmessen der gesamten Strahlungscharakteristik noch genauer untersucht werden. Eine Apparatur, die dies ermöglichen wird, befindet sich im Aufbau.

Ungeachtet dieser noch nicht vollständig geklärten Fragen konnten durch den Vergleich mit der elektronischen Struktur der CO-Monolage auf Pd(110) einige zusätzliche Erkenntnisse gewonnen werden. Hier wurde ein ganz ähnlicher Verlauf der CO-induzierten Bänder beobachtet, ein starkes Indiz für das Vorliegen der CO- p_{2mg} -Struktur auch auf dieser Oberfläche. Die Bänder weisen eine geringere Dispersion auf als auf Ni(110), in Übereinstimmung mit der geringeren Dichte der CO-Moleküle auf

Pd(110). Zugleich sind sie ziemlich gleichmäßig, im Mittel um etwa 0.5 eV, zu höheren Energien verschoben, obwohl die Bindung der CO-Moleküle an das Palladium-Substrat eher etwas schwächer als an die Nickel-Oberfläche ist. Dies kann im einfachen Blyholder-Bild der CO - Metall-d-Wechselwirkung nicht verstanden werden und zeigt, daß die Wechselwirkung mit der Gesamtheit der Elektronen (die sich in der Ausbildung des effektiven Potentials an der Oberfläche manifestiert) berücksichtigt werden muß.

In dieser Arbeit wurden - bedingt durch die Wahl zweier so verschiedener Adsorbate wie Natrium und Kohlenmonoxid - verschiedene Gesichtspunkte des Problems "Chemisorption" betrachtet. Im Falle der CO-Adsorption konnte auf die gestellte Frage nach dem Bindungsmechanismus und den Faktoren, die die energetische Lage der Valenzniveaus bestimmen, keine eindeutige Antwort gefunden werden. Stattdessen tauchten teilweise nur weitere Fragen auf. Doch vielleicht helfen diese, das Problem "Chemisorption" etwas näher zu fassen und tragen so, zusammen mit den vorgestellten Erklärungsversuchen ihren Teil zur Lösung dieses Problems bei.

Literaturverzeichnis

- Albright T.A., Burdett, J.K., Whangbo M.H., *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York (1985), S. 16.
- Allyn C.L., Gustafsson T., Plummer E.W., *Chem. Phys. Lett.* **47** (1977) 127.
- Altmann W., Dose V., Goldmann A., *Z. Phys. B* **65** (1986) 171.
- Alvey M.D., Dresser M.J., Yates J. T., *Surf. Sci.* **115** (1986) 447.
- Andersson S., Jostell U., *Fard. Disc. Chem. Soc.* **60** (1975) 255.
- Ashcroft N.W., Mermin N.D., *Solid State Physics*, Holt Saunders, Tokyo (1981), S. 158.
- Atkins P.W., *Physical Chemistry*, Oxford University Press (1986), S. 381 und 388.
- Avouris Ph., Bagus P.S., Nelin C.J., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **38** (1986) 269.
- Bagus P.S., Nelin C.J., Bauschlicher C.W., *Phys. Rev. B* **28** (1983) 5423.
- Baker B.G., Johnson B.B., Maire G.L.C., *Surf. Sci.* **24** (1971) 572.
- Bandy B.J., Chesters M.A., Hollins P., Pritchard J., Sheppard N., *J. Mol. Struct.* **80** (1982) 203.
- Barners C.J., Ding M.Q., Lindroos M., Diehl R.D., King D.A., *Surf. Sci.* **162** (1985) 59.
- Barners C.J., Lindroos M., King D.A., *Surf. Sci.* **201** (1988) 108.
- Barnes C.J., Lindroos M., Holmes D.J., King D.A., *Surf. Sci.* **219** (1989) 143.
- Barzel G., Maca F., Wachutka G., Scheffler M., Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg (1990).
- Bauhofer J., Hock M., Küppers J., *Surf. Sci.* **191** (1987) 395.
- Behm R.J., in *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption*, hrsg. v. Bonzel H.P., Bradshaw A.M., Ertl G., Elsevier, Amsterdam (1989), S. 111.
- Behm R.J., Ertl G., Penka V., *Surf. Sci.* **160** (1985) 387.
- Behm R.J., Flynn D.K., Jamison K.D., Ertl G., Thiel P.A., *Phys. Rev.* **36** (1987) 9267.
- Bennett A.J., *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 1340.
- Blyholder G., *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 2772.
- Bonzel H.P., *Surf. Sci. Reports* **8** (1987) 43.
- Chen C.T., Smith N.V., *Phys. Rev. B* **35** (1987) 5407.
- Chen C.T., Smith N.V., *Phys. Rev. B* **40** (1989) 7487.
- Chesters M.A., McDougall G.S., Pemple M.E., Sheppard N., *Surf. Sci.* **164** (1985) 425.
- Conrad H., Ertl G., Koch J., Latta E.E., *Surf. Sci.* **43** (1974) 462.

- Copel M., Graham W.R., Gustafsson T., Yalisove S., *Solid State Commun.* **54** (1985) 695.
- Desinger K., Dissertation, Universität Würzburg (1989).
- Döhl-Oelze R., Stuve E.M., Sass J.K., *Solid State Commun.* **57** (1986) 323.
- Donath M., Diplomarbeit, Universität Würzburg (1984).
- Donath M., Glöbl M., Senfing B., Dose V., *Solid State Commun.* **60** (1986) 237.
- Donath M., Dissertation, Universität Würzburg (1989).
- Dose V., *Appl. Phys.* **14** (1977) 117.
- Dose V., *Surf. Sci. Reports* **5** (1985) 339.
- Dose V., Reusing G., *Appl. Phys.* **23** (1980) 131.
- Dose V., Fauster Th., Schneider R., *Appl. Phys. A* **40** (1986) 203.
- Dudde R., Frank K.H., Reihl B., *Phys. Rev. B* **41** (1990) 4897.
- Echenique P.M., Pendry J.B., *J. Phys. C* **11** (1978) 2065.
- Eckardt H., Fritsche L., Noffke J., *J. Phys. F* **14** (1984) 97.
- Eckhardt H., Fritsche L., *J. Phys. F* **17** (1987) 925.
- Ertl G., Küppers J., *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim (1985), S. 7.
- Fan W.C., Ignatiev A., *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** (1989) 2115.
- Fauster Th., Schneider R., Dürr H., *Phys. Rev. B* **40** (1989) 7981.
- Feulner P., Menzel D., *J. Vac. Sci. Technol.* **17** (1980) 662.
- Francis S.M., Richardson N.V., *Surf. Sci.* **152/153** (1985) 63.
- Frank K.H., Sagner H.J., Heskett D., *Phys. Rev. B* **40** (1989) 2767.
- Frenken J.W.M., Krans R.L., van der Veen J.F., Holub-Krappe E., Horn K., *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 2307.
- Freund H.J., Rogozik J., Dose V., Neumann M., *Surf. Sci.* **175** (1986) 651.
- Gadzuk J.W., *Surf. Sci.* **43** (1974) 44.
- Garrett R.F., Smith N.V., *Phys. Rev. B* **33** (1986) 3740.
- Gerlach R.L., Rhodin T.N., *Surf. Sci.* **17** (1969) 32
- Goldmann A., Donath M., Altmann W., Dose V., *Phys. Rev. B* **32** (1985) 837.
- Goodwin E.T., *Proc. Camb. Phil. Soc.* **35** (1939) 205.
- Goschnik J., Wolf M., Grunze M., Unertl W.N., Block J.H., Loboda-Cackovic J., *Surf. Sci.* **178** (1986) 831.

Grimley T.B., in *Molecular Processes on Solid Surfaces*, hrsg. v. Drauglis E., Götz R.D., Jorffee R.I., Mac Graw Hill, New York (1969).

Gumhalter B., Wandelt K., Avouris Ph., *Phys. Rev. B* 37 (1988) 8048.

Gurney, R.W., *Phys. Rev.* 47 (1935) 479.

Hannaman D.J., Passler M.A., *Surf. Sci.* 203 (1988) 449.

Hayden B.E., Prince K.C., Davie P.J., Paolucci G., Bradshaw A.M., *Solid State Commun.* 48 (1983) 325.

Hermann K., Bagus P.S., *Appl. Phys. A* 44 (1987) 63.

Heskett D., Frank K.H., Koch E.E., Freund H.J., *Phys. Rev. B* 36 (1987) 1276.

Heskett D., Frank K.H., Horn K., Koch E.E., Freund H.J., Baddorf A., Tsuei K.D., Plummer E.W., *Phys. Rev. B* 37 (1988) 10387.

Hoffmann R., *Rev. Mod. Phys.* 60 (1988) 601.

Hofmann P., Bare S.R., Richardson N.V., King D.A., *Solid State Commun.* 42 (1982a) 645.

Hofmann P., Bare S.R., King D.A., *Surf. Sci.* 117 (1982b) 245.

Horn K., Hohlfeld A., Somers J., Lindner Th., Hollins P., Bradshaw A.M., *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2488.

Hund F., *Z. Phys.* 99 (1936) 119.

Ishida H., Terakura K., *Phys. Rev. B* 38 (1988) 5752.

Ishida H., *Phys. Rev. B* 40 (1989) 1341.

Jacob W., Bertel E., Dose V., *Phys. Rev. B* 35 (1987) 5910.

Jacob W., Memmel N., Bertel E., Dose V., *Appl. Phys. A* 50 207.

Jennings P.J., Jones R.O., Weinert M., *Phys. Rev.* 37 (1988) 6113.

Kometer K., persönliche Mitteilung (1989).

Kometer K., Diplomarbeit, Technische Universität München (1990).

Kuhlenbeck H., Neumann M., Freund H.J., *Surf. Sci.* 173 (1986) 194.

Kuhlenbeck H. Saalfeld H.B., Buskotte U., Neumann M., Freund H.J., Plummer E.W., *Phys. Rev. B* 39 (1989) 3475.

Lackey D., PhD-Thesis, University of Liverpool (1987).

Lambert R.M., *Surf. Sci.* 49 (1975) 325.

Lang N.D., *Phys. Rev. B* 4 (1971) 4234.

- Lang N.D., in *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption*, hrsg. von Bonzel H.P., Bradshaw A.M., Ertl G., Elsevier, Amsterdam (1989), S. 11.
- Lang N.D., Williams A.R., *Phys. Rev. Lett.* **37** (1976) 212.
- Lang N.D., Williams A.R., *Phys. Rev. B* **18** (1978) 616.
- Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 2798.
- Lenac Z., Sunjic M., Conrad H., Kordesch M.E., *Phys. Rev. B* **36** (1987) 9500.
- Lindgren S.A., Wallden L., *Solid State Commun.* **28** (1978) 283.
- Lindgren S.A., Wallden L., *Solid State Commun.* **34** (1980a) 671.
- Lindgren S.A., Wallden L., *Phys. Rev. B* **22** (1980b) 5967.
- Lindgren S.A., Wallden L., *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 3003.
- Lindgren S.A., Wallden L., *Phys. Rev. B* **38** (1988a) 3060.
- Lindgren S.A., Wallden L., *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988b) 2894.
- Lindgren S.A., Wallden L., *Phys. Rev. B* **38** (1988c) 10044.
- Lindgren S.A., Wallden L., *Surf. Sci.* **211/212** (1989a) 394.
- Lindgren S.A., Wallden L., in *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption*, hrsg. v. Bonzel H.P., Bradshaw A.M., Ertl G., Elsevier, Amsterdam (1989b), S. 101.
- Litvin D.B., *Thin Solid Films* **106** (1983) 203.
- Litvin D.B., *J. Phys. C* **17** (1984) L37.
- Madix R.J., Gland J.L., Mitchell G.E., Sexton B.A., *Surf. Sci.* **125** (1983) 481.
- Maue A.W., *Z. Phys.* **94** (1935) 717.
- Memmel N., Jacob W., Bertel E., Dose V., *Periodica Polytechnica* (1990) zur Veröffentlichung angenommen
- Muscat J.P., News D.M., *J. Phys. C* **7** (1974) 2630.
- Muscat J.P., News D.M., *Surf. Sci.* **74** (1978a) 355.
- Muscat J.P., News D.M., *Progress in Surf. Sci.* **9** (1978b) 1.
- Muscat J.P., News D.M., *Surf. Sci.* **84** (1979) 262.
- Musket R.G., McLean W., Colmenares C.A., Siekhaus W.J., *Applications of Surface Science* **10** (1982) 143.
- News D.M., *Phys. Rev.* **178** (1969) 1123.
- Nishijima M., Masuda S., Sakisaka Y., Onchii M., *Surf. Sci.* **107** (1981) 31.
- Papaconstantopoulos D.A., *Handbook of the Bandstructure of Elemental Solids*, Plenum Press, New York (1986).

- Pendry J.B., Gurman S.J., Surf. Sci. 49 (1975) 87.
- Plummer E.W., Eberhardt W., Advan. Chem. Phys. 49 (1982) 533.
- Rangelov G., Surnev L., Surf. Sci. 185 (1987) 457.
- Rangelov G., Memmel N., Bertel E., Dose V., Surf. Sci. (1990) im Druck.
- Raval R., Harrison M.A., King D.A., Surf. Sci. 211/212 (1989) 61.
- Riedl W., Menzel D., Surf. Sci. 163 (1985) 39.
- Rieger D., Schnell R.D., Steinmann W., Surf. Sci. 143 (1984) 157.
- Rogozik J., Dissertation, Universität Würzburg (1986).
- Rogozik J., Dose V., Prince K.C., Bradshaw A.M., Bagus P.S., Hermann K., Avouris Ph., Phys. Rev. B 32 (1985) 4296.
- Sagner H.J., Frank K.H., Bruhwiler P.A., Watson G.M., Plummer E.W., Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg (1990).
- Salmi L.A., Persson M., Phys. Rev. B 39 (1989) 6249.
- Sheppard N., Erkelens J., Appl. Spectrosc. 38 (1984) 471.
- Sung S.S., Hoffmann R., J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 578.
- Schneider R., Dürr H., Fauster Th., Dose V., Phys. Rev. B (1990) im Druck.
- Schrödinger E., Annalen der Physik 79 (1926) 361,489.
- Slater L.J., in *Handbook of Mathematical Functions*, hrsg. von Abramowitz M., Stegun I., U.S. Department of Commerce, Washington D.C. (1964) S. 505.
- Smith N.V., Phys. Rev. B 32 (1985) 3549.
- Smith N.V., Mattheis L.F., Phys. Rev. B 9 (1974) 1341.
- Soukiassian P., Riwan R., Borentzstein Y., Solid State Commun. 44 (1982) 1375.
- Soukiassian P., Riwan R., Lecante J., Wimmer E., Chubb S.R., Freeman A.J., Phys. Rev. B 31 (1985) 4911.
- Voigtländer B., Bruchmann D., Lehwald S., Ibach H., Surf. Sci. 225 (1990) 151.
- Wandelt K., in *Thin Metal Films and Gas Chemisorption*, hrsg. v. Wißmann P., Elsevier, Amsterdam (1987), S.280.
- Watson G., Bruhwiler P., Plummer E.W., IVC-11/ICSS-7, Köln (1989).
- Wesner D.A., Coenen F.P., Bonzel H.P., J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987) 927.
- Wesner D.A., Coenen F.P., Bonzel H.P., Surf. Sci. 199 (1988) L419.

Wimmer E., J. Phys. C 13 (1983) 2312.

Wimmer E., Freeman A.J., Hiskes J.R., Karo A.M., Phys. Rev. B 28 (1983) 3074.

Woratschek B., Sesselmann W., Klüppers J., Ertl G., Haberland H., Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 1231.

Zangwill A., *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge (1988), S. 218.

Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. V. Dose für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe in angenehmer Atmosphäre anfertigen zu können und für sein förderndes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

M. Hirschinger, Dr. G. Rangelov, Dr. W. Jacob und Dr. R. Agostino für die gute Zusammenarbeit am Experiment, die stets sehr viel Spaß gemacht hat.

Dr. R. Drube und Dr. K. Desinger für ihre Hilfe bei allen Soft- und Hardware- Problemen.

R. Hippele, bei dem alle mechanischen Arbeiten in besten Händen waren.

Dr. Th. Fauster und Dr. R. Schneider für viele Auskünfte über "Volumen-" und "Oberflächen"- Zustände.

Bei allen übrigen Mitarbeitern der Abteilung "Oberflächenphysik" für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Anette Köhler für die tatkräftige Unterstützung bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

K. Kometer und Prof. Dr. N. Rösch für die Durchführung der Tight-Binding-Rechnungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Max-Planck-Gesellschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt Dr. E. Bertel, der bei allen Fragen und Problemen jederzeit hilfreich zur Seite stand. Ohne seine Hilfe hätte diese Arbeit nicht in dieser Form entstehen können.