

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
GARCHING BEI MÜNCHEN

Unbesetzte elektronische Zustände
rekonstruierender Einkristalloberflächen

Unoccupied Electronic States of
Reconstructing Single Crystal Surfaces

Reinhard Drube

IPP 9/78

April 1990

*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.*

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß Ankopplungsbedingungen einen wesentlichen Einfluß auf die Meßresultate der Inverse Photoemission haben. Durch Variation der Ankopplungswahrscheinlichkeit mit der Elektronenenergie können mit der Inversen Photoemission Scheinübergänge vorgetäuscht werden.

Erstmals wurde mit winkelabhängiger Totalstromspektroskopie gezeigt, daß die Rekonstruktion einer Oberfläche Volumengaps weitgehend auffüllt. Außerdem wurde gezeigt, daß Totalstromspektroskopie oberhalb der Vakuumenergie ein empfindliches Kontrollinstrument für die Güte einer Volumenbandstrukturrechnung ist.

Ebenfalls zum ersten Mal konnte mit Inverser Photoemission ein rekonstruktionsinduzierter unbesetzter Oberflächenzustand auf den (100)-Oberflächen von Platin und Iridium nachgewiesen werden. Durch die Rekonstruktion bedingte Oberflächenumklappprozesse und eine Intensitätsabschwächung von Volumenzuständen konnten in Übereinstimmung mit Photoemissionsmessungen anderer Autoren ebenfalls beobachtet werden.

Die Existenz eines nur durch die hexagonale erste Atomlage induzierten, von anderen Autoren schon mehrfach beobachteten, aber bislang unidentifizierten unbesetzten Oberflächenzustandes wurde als Möglichkeit vorgeschlagen.

¶ Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im November 1989 bei der Universität Bayreuth eingereicht wurde.

April 1990

Abstract

It is shown here that electronic coupling conditions have a dominant influence on the structure of inverse photoemission spectra. When the coupling probability is changed by varying the electron energy, fictitious transitions can be observed in inverse photoemission spectra.

By means of target current spectroscopy it was shown for the first time that the reconstruction of a surface partly fills up bulk band gaps. In addition, the method of target current spectroscopy proved to be very sensitive for probing the quality of a bulk band structure calculation.

Also for the first time a reconstruction-induced unoccupied surface state on the (100) surfaces of platinum and iridium could be detected with inverse photoemission. Surface umklapp processes and quenching of bulk band transition intensities induced by the reconstruction were also observed. This is in excellent agreement with results from photoemission spectra recorded by other authors.

A possible explanation is the existence of a surface state induced by just the hexagonal first monolayer, which has been observed by various authors but has not yet been identified.

¶ This report is identical with a dissertation under the same title which was submitted to the University of Bayreuth in November 1989.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Kristallgitter und Bandstruktur	7
3. Inverse Photoemission	8
4. Ankopplungsbedingungen	13
5. Experimenteller Aufbau	17
6. Gold (110)	19
7. Iridium (111)	23
8. Iridium (100) - Γ XUL	30
9. Iridium (100) - Γ XWK	41
10. Platin (100) - Γ XUL	52
11. Zusammenfassung	60
12. Glossar	61
Literaturverzeichnis	62

1. Einleitung

In den letzten Jahrzehnten haben die 5d-Edelmetalle Platin und Iridium wegen ihrer Verwertbarkeit als Katalysatoren zunehmendes Interesse gewonnen. Gold findet man in dieser Anwendung jedoch nicht. Von allen drei Elementen ist ebenfalls seit über zwanzig Jahren bekannt, daß sie dazu neigen, bei sauberer Oberfläche ihre erste Atomlage gegenüber einem gedachten Volumenschnitt insbesondere auf den (100)-Oberflächen drastisch anders anzuordnen [Hagstrom 1965, Fedak 1967a und 1967b, Palmberg 1968, Grant 1969, Bonzel 1972, Ignatiev 1972, Müller 1976, Heinz 1977]. Diese Eigenschaft wird in der Literatur mit dem Namen Rekonstruktion bezeichnet. Geometrische Strukturmodelle aus LEED-Analysen [Heilmann 1979, van Hove 1981] konnten durch direkt abbildende STM-Messungen [Binnig 1984, Hösler 1986, Gritsch 1989] der rekonstruierten Oberflächen bestätigt werden. Einen Eindruck der inzwischen etablierten Strukturmodelle für die (100)-Oberflächen von Platin und Iridium erhält man in Abb. 1.1. Die erste Atomlage wird hier durch offene („durchsichtige“), die zweite Lage durch grau ausgefüllte Kreise dargestellt. Die für die (100)-Flächen charakteristische quadratische Oberflächenmasche wird bei Iridium von einer fast ideal hexagonal angeordneten Atomlage überdeckt. Deren Atom-Abstand in $\langle 001 \rangle$ -Richtung ist identisch mit dem der Unterlage (Abb.1.1). In der $\langle 010 \rangle$ -Richtung wird nach jeweils sechs Atomreihen der Überstruktur wieder eine auf die fünfte Reihe der Unterlage passende Atomreihe erreicht. Ohne Rekonstruktion fehlt jedem Oberflächenatom etwa die Hälfte der Bindungen, die es im Volumen hätte. Die Rekonstruktion sorgt nun dafür, daß diese sehr schlecht mit der Unterlage harmonisierende Übersicht ca. 20% mehr Atome gleichberechtigt an die Oberfläche bringt als eine unrekonstruierte (100)-Oberfläche. Daraus resultiert anschaulich ein besseres Absättigen der durch die Oberfläche entstandenen freien Bindungen. Bei LEED-Messungen bewirkt diese Überstruktur, daß zwischen den (zur quadratischen Unterlage gehörenden) Hauptreflexen äquidistant noch vier Zusatzreflexe auftauchen, was im LEED-Sprachgebrauch zur Bezeichnung „1x5“ für diese Oberflächenmodifikation geführt hat.

Bei Platin existiert ebenfalls eine „1x5“-Struktur, jedoch ist die stabilste der bei Platin beobachteten quasihexagonalen Oberflächenmaschen gegenüber Iridium etwas anders verzerrt und gegenüber der Unterlage schwach verdreht. Das führt zu einer noch komplizierteren Struktur der LEED-Reflexe, bei der sowohl Haupt- als auch Zusatzreflexe noch mehrfach aufspalten [Heinz 1982]. Das hat sich in dem (physikalisch nicht ganz korrekten) Sammelbegriff „5x20“ für die Platin-(100)-Rekonstruktion niedergeschlagen, der jedoch als inzwischen feste Sprachkonvention auch in dieser Arbeit weiter gebraucht wird. Die Umrisse der „1x5“- und „5x20“-Einheitszelle sind in Abb. 1.1 jeweils durch Hilfslinien gekennzeichnet.

Analoges gilt für die „5x20“-Struktur der rekonstruierten Gold-(100)-Oberfläche.

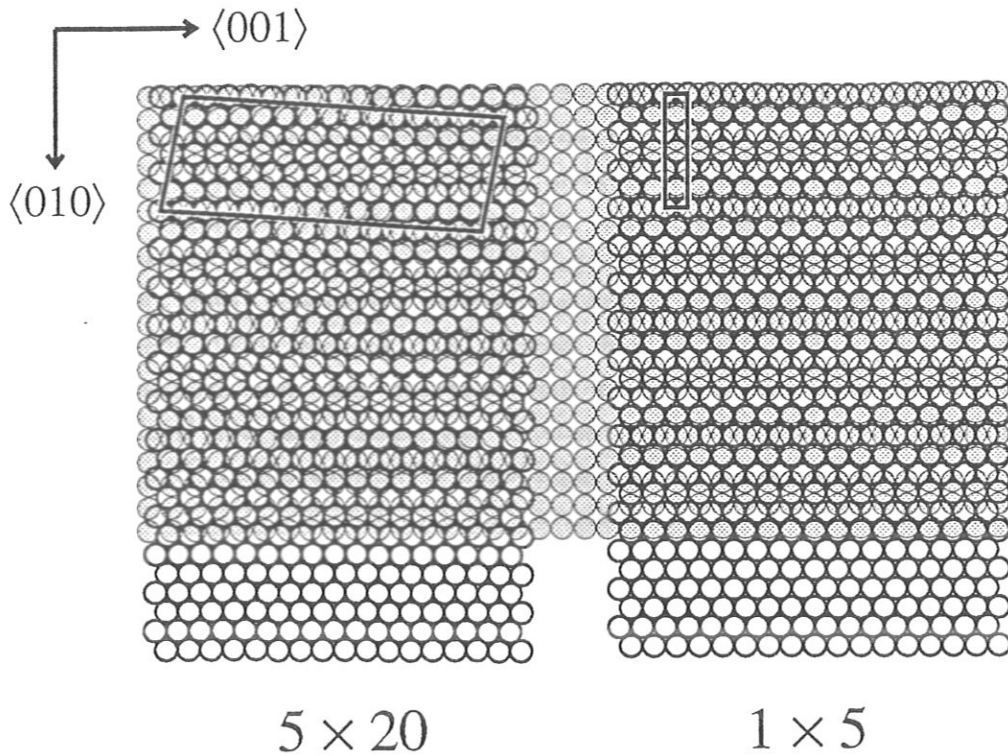


Abb. 1.1: Modell der Pt(100)-(5x20)- und der Ir(100)-(1x5)-Rekonstruktion. Die offenen Kreise symbolisieren die rekonstruierte erste Atomlage, die grau unterlegten die quadratische zweite Lage. Hilfslinien kennzeichnen die Oberflächeneinheit.

Platin und Iridium kann man durch Adsorption von NO (oder anderen Elektronenakzeptoren wie z.B. CO) dazu bringen, die unrekonstruierte (1x1)-Modifikation als metastabilen Zustand anzunehmen. Diese Umstrukturierung der Oberfläche ist mit Massentransport über etliche Atomabstände und Inselbildung verbunden. Durch vorsichtiges Heizen in Wasserstoff (oder Sauerstoff bei CO) läßt sich dann das Adsorbat abreagieren, ohne daß die Oberfläche wieder in die rekonstruierte Phase zurückklappt [Bonzel 1975, 1978, Küppers 1979a]. Auf diese Weise kann man jeweils beide Oberflächenmodifikationen sauber präparieren.

Für Platin wurde gezeigt, daß die katalytische Aufoxidation von CO zu CO₂ an der Platinoberfläche mit oszillatorischem Hin- und Herklappen der beiden Modifikationen einhergeht [Barteanu 1981, Turner 1981].

Auch alle (110)-Oberflächen von Gold, Platin und Iridium zeigen eine Oberflächenrekonstruktion, die jedoch weniger spektakuläre Veränderungen in der Oberflächengeometrie beinhaltet. Das heute als richtig angesehene Bild der „1x2“-Rekonstruktion dieser (110)-Oberflächen ist das sogenannte "Missing-Row"-Modell, das ein Fehlen jeder zweiten Atomreihe der ersten Lage annimmt (Abb. 1.2). Ferner reduziert sich der Abstand zwischen erster und zweiter Lage deutlich. Das bewirkt eine

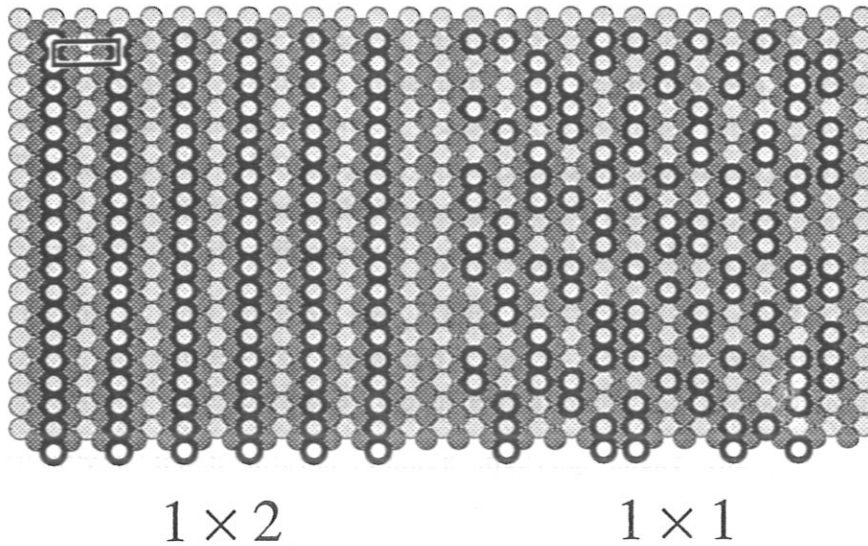


Abb. 1.2: Modell einer Missing-Row-(1x2)-Rekonstruktion von (110)-Oberflächen. Rechts im Bild die durch einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang aus der (1x2) durch erhöhte Temperatur entstehende (1x1)-Struktur. Offene Kreise kennzeichnen die (nur halb vorhandene) erste Atomlage. In dunkelgrau ist die zweite, in hellgrau die dritte Atomlage dargestellt.

Verringerung der Grabentiefe (vgl. Abb. 6.1) und eine ebenfalls wieder an eine hexagonale Oberfläche erinnernde Überstruktur, die ziehharmonikaartig gefaltet erscheint. Auch durch diese Rekonstruktion kommen wieder mehr Atome (fast) gleichberechtigt an die Oberfläche als auf der unrekonstruierten (110)-Fläche, ja es sind durch die Faltung sogar mehr Atome als auf einer unrekonstruierten (111)-Oberfläche. Theoriearbeiten über die freie Energie rekonstruierter Oberflächen konnten zeigen, daß die Au(1x2)-(110)-Fläche günstiger liegt als die unrekonstruierte (110)-Fläche, aber auch noch günstiger als die (111)-Fläche, die man (etwas gekünstelt) auch als (1x∞)-Rekonstruktionen einer (110)-Oberfläche ansehen kann [Heine 1986, Foiles 1987, Garofalo 1987, Ho 1987a, 1987b, Levi 1989, Guillopé 1989].

Diese Rechnungen zeigen aber auch, daß genügend bindende d-Elektronen vorhanden sein müssen, damit die rekonstruierte Modifikation einer Oberfläche stabil ist. Das ist der Grund, warum Gold rekonstruiert, Silber in reinem Zustand aber nicht. Geringe Mengen adsorbierter Alkalimetalle sorgen auf Silber aber als Elektronendonatoren für ein Ansteigen der Elektronenkonzentration an der Oberfläche und bewirken damit eine Rekonstruktion, und schon ein Drittel einer Monolage Platin auf einer im sauberen Zustand nicht rekonstruierenden Palladium-(100)-Fläche genügt zu deren Rekonstruktion [Beauvais 1987]. Im umgekehrten Fall sorgen Elektronenakzeptoren wie NO bei Platin und Iridium für ein Absinken der lokalen Elektronendichte und damit für ein Zurückklappen der rekonstruierten Oberflächen in

die (1x1)-Phase. Bei Gold als elektronenreichstem Element dieser Gruppe kann allein durch Adsorbate die (1x1)-Phase nicht präpariert werden, weil durch NO oder CO nicht genügend Elektronen von der Oberfläche abgezogen werden können. Lediglich mechanisch durch vorsichtigen Beschuß mit Edelgasionen läßt sich die rekonstruierte Lage entfernen und eine sehr instabile (1x1)-Struktur präparieren. Gold ist auch das einzige Element, dessen ohnehin schon dicht gepackte (111)-Oberfläche noch zur Rekonstruktion fähig ist. Bei dieser ($\sqrt{3}\times 22$)-Phase sind durch Kontraktion der Oberflächenatomabstände um 4.55% jeweils 22 Atomreihen des Volumens von 23 Reihen der ersten Atomlage überdeckt [Perderau 1974].

Die (100)-(1x1)-Phasen von Gold, Platin und Iridium sind in dieser Reihenfolge zunehmend stabiler, was sich in der benötigten Aktivierungsenergie ausdrückt, die ein Wiederumklappen der Oberflächen in die rekonstruierten Phasen bewirkt.

Gold beginnt bereits knapp oberhalb Raumtemperatur damit, (5x20)-Inseln auszubilden; die obere Grenztemperatur, bis zu der zum Ausheilen der ionenbeschossenen Oberfläche noch geheizt werden kann, liegt bei knapp 370 K. Für Platin liegt diese Temperatur bei ca. 410 K, für Iridium bei ca. 800 K.

Reste von Verunreinigungen wie Kohlenstoff, Sauerstoff oder Schwefel können diese Umklapptemperaturen deutlich nach oben schieben und aus einer relativ scharfen Umwandlungstemperatur einen Temperaturbereich von einigen 100 Kelvin machen. Je niedriger die Umwandlungstemperatur, desto sauberer war vorher die (1x1)-Phase präpariert.

Die eingangs erwähnten guten Katalysatoreigenschaften von Platin und Iridium koinzidieren mit deren Eigenschaft, die Rekonstruktion durch Adsorbate aufheben und damit Haftkoeffizienten und chemisches Verhalten ändern zu können. So reduziert sich auf der Pt(100)-(5x20) gegenüber der (1x1) der Haftkoeffizient für Sauerstoff von 0.1 auf 0.01 [Pirug 1977]. Für CO und NO ändert sich deutlich die Temperaturabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit [Bonzel 1978, Brodén 1978].

Geometrische Anordnung und elektronische Eigenschaften bestimmen einander gegenseitig. Ebenso hängen chemische Eigenschaften direkt von be- oder entvölkerbaren elektronischen Zuständen ab. Es lohnt sich also, zum Verständnis der rekonstruierenden Metalle, deren elektronische Struktur zu untersuchen und so weit als möglich zu entschlüsseln.

Das soll für den unbesetzten Teil das Ziel der vorliegenden Arbeit sein.

2. Kristallgitter und Bandstruktur

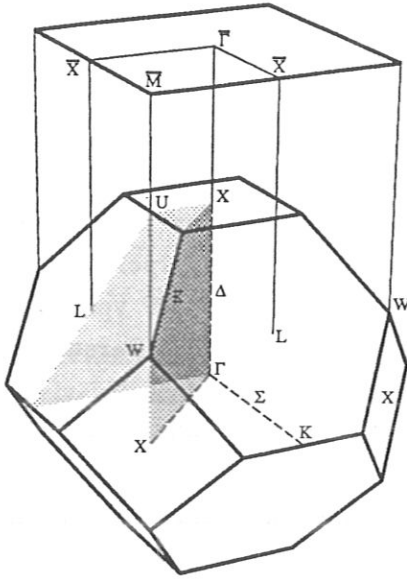


Abb. 2.1: Erste fcc-Brillouinzone

In der ersten Brillouinzone existieren zwei nichtäquivalente Ebenen mit Spiegelsymmetrie, die ΓXWK - und die ΓXUL -Ebene. Zum experimentellen Vermessen von $E(\mathbf{k})$ -Beziehungen werden Einkristalle vorzugsweise in einer dieser Spiegelebenen orientiert. Dort verlaufen die Bänder aufgrund der Spiegelsymmetrie senkrecht durch diese Ebenen, und kleine Fehlorientierungen machen sich deshalb nicht so schnell bemerkbar.

In diesen Ebenen existieren schärfer definierte nichtrelativistische Auswahlregeln für strahlende Übergänge, die aber durch große Spin-Bahn-Wechselwirkung wie bei den 5d-Metallen teilweise wieder aufgehoben werden und relativistisch behandelt werden müssen [Borstel 1981, Goldmann 1982].

Oberhalb der Volumenbrillouinzone ist in Abb. 2.1 am Beispiel einer (100)-Fläche die zugehörige Oberflächenbrillouinzone dargestellt, die die quadratische Gittermasche dieser Schnittfläche widerspiegelt. Zur Unterscheidung von Volumen und Oberfläche tragen alle SBZ-Symmetriepunkte einen Querstrich über ihrer Bezeichnung.

Die Volumenbandstruktur wird geprägt von atomaren (lokalen) d-Orbitalen, nahezu freien, delokalisierten ebenen (sp-) Wellen und den Hybridisierungsanteilen aus beiden [z.B. Smith 1974, 1979]. Als wesentliche zusätzliche Randbedingung muß dabei die Symmetrie der Bandstruktur die Symmetrie der Volumenbrillouinzone widerspiegeln. Durch das Kristallpotential entstehen energetisch verbotene Bereiche (Gaps). Eine experimentelle Methode zur Vermessung solcher Gaps und damit zur Überprüfung theoretischer Bandstrukturrechnungen, die sogenannte Totalstromspektroskopie (TCS), soll im weiteren Verlauf der Arbeit ausführlicher behandelt werden.

Die hier behandelten Elemente Gold, Platin und Iridium weisen im Ortsraum eine kubisch flächenzentrierte (fcc-) Kristallstruktur auf. Das bedeutet für den zu untersuchenden Wellenvektorraum der Elektronen eine kubisch raumzentrierte (bcc-) Struktur des \mathbf{k} -Raumes. Die Wigner-Seitz-Zelle für dieses bcc- \mathbf{k} -Raum-Gitter wird als erste fcc-Brillouinzone bezeichnet (z.B. Kittel 1976). Eine Zentralprojektion dieses dreidimensionalen Gebildes zeigt Abb. 2.1. Die verschiedenen Buchstaben kennzeichnen unterschiedliche Hochsymmetriepunkte in gruppentheoretischer Notation. Dem Γ -Punkt als Ort höchster Symmetrie im Impulsraum entspricht dabei $\mathbf{k} = 0$.

3. Inverse Photoemission

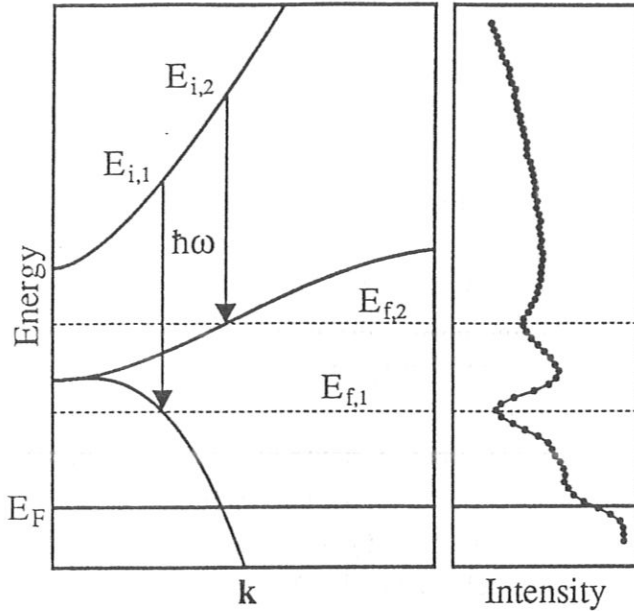


Abb. 3.1: Meßprinzip der Bremsstrahlungs- Isochromaten- Spektroskopie

von Volumenübergängen auf, wo Anfangs- und Endband gerade den passenden Abstand der Nachweisenergie haben.

Durch die Periodizität des Festkörpers parallel zur Oberfläche bleibt die Parallelkomponente von \mathbf{k} bis auf Beugungseffekte an der Oberflächenbrillouinzone (SBZ) erhalten. Deswegen ist k_{\parallel} auch aus dem Experiment direkt zugänglich (E_f definiert wie in Abb. 3.1):

$$\mathbf{k}_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} \cdot E_{\text{kin}}} \cdot \sin(\Theta) \quad \text{mit} \quad E_{\text{kin}} = \hbar\omega + E_f - \Phi_{\text{Probe}}$$

und $\Phi = \text{Austrittsarbeit}$

Da bei unrekonstruierten Oberflächen die Oberflächenbrillouinzone die Symmetrie der Volumenbrillouinzone widerspiegelt, kann man in diesen Fällen für Betrachtungen im reduzierten Zonenschema von \mathbf{k}_{\parallel} -Erhaltung sprechen. Für Ankopplungsbedingungen wird jedoch das absolute \mathbf{k}_{\parallel} wesentlich, ebenso wenn durch Rekonstruktion oder Adsorbate die SBZ eine gegenüber dem Volumen andere Symmetrie aufweist. Senkrecht zur Oberfläche ist dagegen die Periodizität gebrochen; k_{\perp} bleibt deshalb beim Durchgang durch die Oberfläche nicht erhalten.

Elektronen können sich auch innerhalb des Festkörpers zumindest in den nichtlokalisierten s- oder p-artigen Bändern frei-elektronenartig bewegen, außer in der Nä-

Eine Prinzipskizze für die Meßmethode der Inversen Photoemission im Isochromatenmodus (BIS) ist in Abb. 3.1 dargestellt: Ein Elektron mit zunächst bekannter Anfangsenergie und bekanntem Impuls koppelt an ein Volumenband des Festkörpers an und befindet sich damit im vorher unbesetzten Zustand E_i . Daraus kann es durch Abgabe eines Quants der Energie $\hbar\omega$ in einen ebenfalls unbesetzten Endzustand E_f gelangen. Durch den geringen Impulsübertrag des Photons auf das Elektron können solche Übergänge im reduzierten Zonenschema immer als \mathbf{k} -erhaltend behandelt werden. Bei konstanter Nachweisenergie (hier $\hbar\omega = 9.4 \text{ eV}$) tauchen im Spektrum also nur dort Peaks

he eines Volumengaps. Die Oberflächenbarriere kann durch ein mittleres, näherungsweise auch energie- und k -unabhängiges inneres Potential des Festkörpers beschrieben werden. Beim Durchgang durch die Oberflächenbarriere erfährt ein ankommendes Elektron eine Beschleunigung in Richtung der Oberflächennormalen (Vergrößerung von k_{\perp}). Von ankommenden Elektronen bevorzugt bevölkerte Eigenzustände des Festkörpers müssen solche sein, die sich in Symmetrie, Energie und Gruppengeschwindigkeit nicht wesentlich von einer freien Elektronenparabel ($E = \hbar^2 k^2 / (2m_e)$) unterscheiden.

Aus solcherart bevölkerten (anfänglich unbesetzten) Zuständen können strahlende Übergänge in andere unbesetzte Volumenzustände erwartet werden.

Zusätzlich treten durch die Existenz der Oberfläche sogenannte Oberflächenzustände [Echenique 1978] auf. Diese sind vorzugsweise in oder sogar vor der ersten Atomlage lokalisiert. Damit erscheinen Übergänge sowohl aus freien Elektronenzuständen vor als auch nach Durchgang durch die Oberflächenbarriere denkbar, ebenso wie Übergänge aus Volumenzuständen.

Um eine Vorstellung davon zu bekommen, welche Art von Übergängen wesentlich sein können, wurde eine Simulationsrechnung für einen eindimensionalen Festkörper mit Oberfläche durchgeführt. Diese Modellrechnung erlaubt nur Aussagen für das Verhalten in k_{\perp} und für $k_{\parallel} = 0$. Zur Simulation der Oberflächenbarriere wurde ein $1/4z$ -Bildladungspotential [McRae 1979] und ein Kristallpotential mit Atomabständen in der Größenordnung des Gitterabstandes von Iridium gewählt. Die Anzahl der Atomlagen ist zu ca. 100 gewählt. Eine weitere Vergrößerung der Lagenzahl lieferte auch quantitativ kaum andere Resultate. Das Bildladungspotential wird an das Kristallpotential mit einer Stufe angeschlossen. Die Schrödingergleichung zu diesem Potential

$$-(\hbar^2 / (2m_e)) \Psi'' + V \Psi = E \Psi$$

kann diskret umformuliert werden zu

$$-(\hbar^2 / (2m_e)) (\Delta x)^{-2} (\Psi(i+1) - 2\Psi(i) + \Psi(i-1)) + V(i) \Psi(i) = E \Psi(i)$$

mit $\Delta x =$ äquidistanter Abstand der Stützpunkte voneinander.

Die sich damit ergebende symmetrische Tridiagonalmatrix kann numerisch gelöst werden. Da das verwendete Eigenwertverfahren [Barth 1967] nur die Haupt- und Nebendiagonalelemente der aufgestellten Matrix abspeichert, lassen sich auch Matrizen der Dimension 1000 und darüber bearbeiten.

Der Potentialverlauf kann also beliebig verändert und dessen Auswirkung auf Eigenwerte E und Eigenzustände Ψ_E untersucht werden. Zur Vermeidung von Randeffekten werden die errechneten Eigenzustände vor Weiterverarbeitung mit einer normierten Gaußfunktion der Breite von ca. vier Atomlagen und dem Schwerpunkt in der ersten Atomlage multipliziert, was im k -Raum einer Faltung mit einer

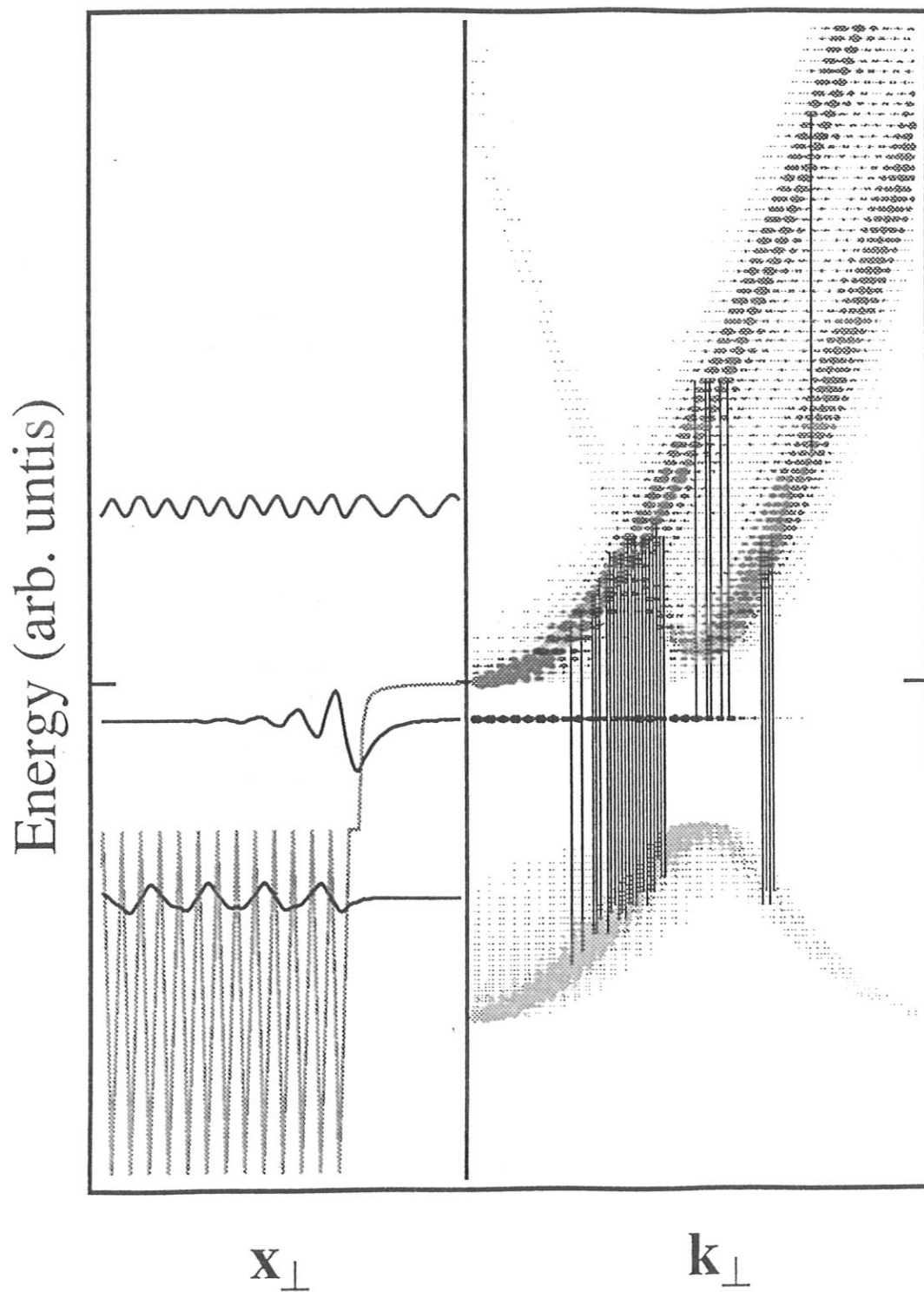


Abb. 3.2: Eindimensionale Modellbandstruktur mit Übergangsintensitäten

Gaußfunktion entspricht und somit außer einer leicht vergrößerten Unschärfe der k -Werte keine verfälschenden Artefakte produziert (Multiplikation im Ortsraum \cong Faltung im k -Raum). Diese Maßnahme berücksichtigt außerdem die Oberflächenempfindlichkeit der Inversen Photoemission [Desinger 1988]. Zur Berechnung von Übergangsintensitäten bei bestimmten Übergangsenergien (Isochromaten) wird das Matrixelement $\langle \Psi_i | \nabla V | \Psi_f \rangle$ zwischen den beteiligten Zuständen berechnet [Plummer 1982].

Sämtliche errechneten Wellenfunktionen werden nach obiger Vorbehandlung fouriertransformiert, um ihre Wellenvektoren zu bestimmen [Ashcroft 1976]. Abb. 3.2 zeigt im linken Teil einen Ortsraum-Ausschnitt des verwendeten Potentials in Oberflächenumgebung des eindimensionalen Kristalls. Nach oben aufgetragen ist die Energie. Wie am Potentialverlauf leicht zu verifizieren ist, beschreiben die beiden seitlichen Markierungen die Vakuumenergie des Systems. Die einzelnen Atomrümpfe sind näherungsweise als Dreieckspotential dargestellt; die resultierenden qualitativen Überlegungen reagieren aber unempfindlich auf Formänderungen im Potentialverlauf.

Drei charakteristische Eigenfunktionen des Systems sind ihrer jeweiligen Energie entsprechend in das Bild mit eingezeichnet: Ein gebundener Volumenzustand, dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit in die Oberflächenbarriere hinein exponentiell abfällt, ein kristallinduzierter Oberflächenzustand im für das Volumen verbotenen Energiebereich, dessen maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Umgebung der ersten Atomlage konzentriert ist, und ein freier Zustand, dessen Impuls sich beim Eintritt in den Kristallbereich deutlich vergrößert.

Der rechte Teil des Bildes zeigt bei gleicher Energieskala die durch Fouriertransformation der Wellenfunktionen (nach vorheriger Multiplikation mit oben erwähnter Gaußfunktion) gewonnenen Energie(k)-Relationen des Systems. Die einzelnen Fourierkomponenten sind dabei nach ihrer Größe durch verschieden große Symbole dargestellt. Die Graustufe der Symbole enthält dabei die Information, wie nahe an der Oberfläche der Zustand lokalisiert ist, wieviel Oberflächencharakter er also hat. Je dunkler das Grau, desto oberflächenartiger der Zustand. Das erkennt man insbesondere an dem Oberflächenzustand im Bereich des Volumengaps. Dieser Zustand zeigt keine Dispersion mit k_{\perp} , nur eine Intensitätsabnahme der Fourieranteile zu hohen k_{\perp} -Anteilen hin.

Zusätzlich zu den beiden Volumenästen der Bandstruktur und dem Volumengap (knapp oberhalb und deutlich unterhalb der Vakuumenergie) erkennt man eine frei dispergierende Elektronenparabel mit dem Fußpunkt an der Vakuumenergie. Diese Parabel beschreibt vom Kristallpotential noch unbeeinflusste Elektronen, also ungebundene Elektronen außerhalb des Kristalls.

Übergänge lassen sich in diesem eindimensionalen k -Raum direkt lokalisieren. Eingezeichnet sind bei fester Übergangsenergie (BIS) diejenigen Übergänge mit der größten Intensität.

Deutlich erkennbar sind Volumen-Volumen-Übergänge zwischen den beiden Volumenästen. Daß der Oberflächenzustand hauptsächlich durch Übergänge aus der freien Vakuumparabel bevölkert wird, verwundert auch nicht, da ein beträchtlicher Teil seiner Wellenfunktion in und vor der ersten Atomlage lokalisiert ist. Erstaunlicher ist, daß auch Übergänge aus der Vakuumparabel in Volumenzustände mit erheblicher Intensität möglich sind. Vergegenwärtigt man sich jedoch, daß Wellenfunktionen endlicher Potentialtöpfe keine scharfen Begrenzungen, sondern immer ein exponentielles Zerfallen auch in verbotene Bereiche hinein besitzen (vgl. den hier gezeichneten Oberflächenzustand), so leuchtet ein, daß auch Vakuumparabel und Volumenzustände endliche Überlappbereiche haben. Deshalb muß für die Interpretation von IPE-Messungen auch untersucht werden, ob und wo derart oberflächeninduzierte Vakuum-Volumen-Übergänge möglich sind. Dispergieren Vakuumparabel und Volumenband zufällig auch noch im Abstand der Nachweisenergie (wie hier gezeichnet), so kann ein sonst nicht erklärbarer breiter Untergrund durch diese Vakuum-Volumen-Übergänge in den Spektren auftauchen.

Im Folgenden gezeigte IPE-Meßdaten sind ausschließlich ungeglättete Originalspektren, deren Zählraten (wo nicht anders vermerkt) bei konstanter durch die Probe abgeflossener Ladung pro Meßpunkt aufgenommen sind.

4. Ankopplungsbedingungen

Ein auf eine Einkristalloberfläche auftreffendes Elektron kann reflektiert werden oder zu einem Strom durch den Kristall hindurch beitragen. Abfließender und der reflektierter Strom müssen zusammen dem einfallenden Elektronenstrom entsprechen [Komolov 1979]. Die experimentelle Frage, ein wie großer Stromanteil, abhängig von Energie, Azimuth und Einfallswinkel reflektiert wird und somit nicht zum abfließenden Strom beiträgt, läßt sich in die theoretische Frage der Ankopplungswahrscheinlichkeit eines freien Elektrons an die elektronischen Eigenzustände des Festkörpers übersetzen. Von Goulet [1987] existieren zu diesem Problem Monte-Carlo-Simulationen. Das gleiche Problem ergibt sich bei Rechnungen zur LEED-Intensitätsanalyse [z.b. Bauer 1970, Malmström 1980] und zum Einstufenmodell [Pendry 1980].

Ziel ist, experimentell zu bestimmen, welcher Anteil des auf den Einkristall treffenden Stromes reflektiert wird und welcher zum abfließenden Strom beiträgt (Target Current Spectroscopy). Um winkelabhängig messen zu können, benötigt man eine Elektronenkanone, deren Emissionscharakteristik sich über den interessierenden Energiebereiche nur langsam ändert. Außerdem müssen die emittierten Elektronen nach Verlassen der Kanone einen feldfreien Raum durchfliegen (letztes Linsenelement der Kanone und Probe relativ zur Umgebung auf Masse), um keine Winkelabweichung zu erzeugen. Eine Kontrolle der Kanonencharakteristik ermöglichen zwei TCS-Vergleichsmessungen bei senkrechtem Elektroneneinfall. Für die eine Messung wird die Probe auf Umgebungsmasse gehalten und die Emissionsenergie der Kanone variiert (wie oben beschrieben). Bei der zweiten Messung wird die Kanone auf konstante Emissionsenergie eingestellt und das Probenpotential verändert. Abb. 4.1 zeigt diese Vergleichsmessungen: Die gezeigten Strukturen sind identisch; insbesondere verursacht die Kanone keine plötzlichen Emissionsschwankungen. Der kleinere Gesamtstrom bei höheren Energien im Fall der auf Masse gehaltenen Probe hat seine Ursache in emittierten Sekundärelektronen, die im anderen Fall nicht möglich sind.

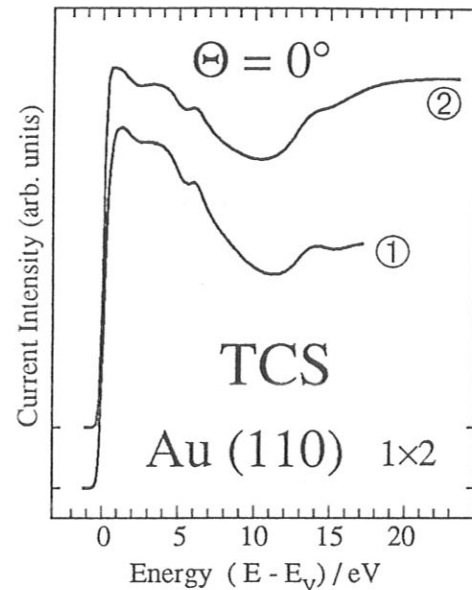


Abb. 4.1: Vergleichsmessung an Au(110) zur Kontrolle der Emissionscharakteristik der verwendeten Elektronenkanone: 1) Probe auf Masse gehalten und Emissionsenergie der Kanone verändert 2) Emissionsenergie der Kanone konstant; emittierte Elektronen auf die Probe nachbeschleunigt

Experimentelle Arbeiten, die die Probenstromschwankungen mit kritischen Punkten und Gaps der Volumenbandstruktur in Verbindung bringen, finden sich beispielsweise bei Schäfer [1987] für TCS an Graphit, bei Jaklevic [1982, 1984] für (111)-Oberflächen von Gold, Silber, Palladium, Kupfer, Nickel und Aluminium und Funnemann [1987] für W(110). Kisker et al [1985] vergleichen TCS-Messungen an Fe(100), Lindroos et al [1985] VLEED-Studien an Ru(001) mit dynamischen LEED-Rechnungen und Zustandsdichten der Volumenbandstruktur. In diesen Arbeiten wird aber betont, daß maximale Zustandsdichte an kritischen Punkten nicht notwendigerweise mit maximaler Ankopplungswahrscheinlichkeit einhergeht. An kritischen Punkten wird die Gruppengeschwindigkeit klein, und für ankommende Elektronen ist es unmöglich, an solche Zustände anzukoppeln. Zustände von diesem Typ sind aber insbesondere kritische Punkte. Mit TCS mißt man kritische Punkte also evtl. nicht bei ihrer korrekten Energie, sondern energetisch leicht verschoben.

Im Rahmen dieser Arbeit soll der Versuch gemacht werden, anhand einer Volumenbandstruktur experimentell beobachtete TCS-Strukturen zu beschreiben. Dazu bedarf es einer an beliebigen \mathbf{k} -Punkten im betrachteten Energieintervall vollständig bekannten Volumenbandstrukturrechnung. Diese ist in der Regel nur in einem diskreten Punkteraster vorgegeben. Bei hinreichend feinem, in allen drei Raumrichtungen äquidistantem Punkteraster läßt sich ein rein mathematischer dreidimensionaler Interpolationsalgorithmus mit Polynomen bis zur Ordnung drei in den drei Komponenten von \mathbf{k} sowie deren Mischtermen finden. Dieser Algorithmus berücksichtigt für jede gesuchte Stelle im \mathbf{k} -Raum zwanzig möglichst symmetrisch angeordnete nächste und übernächste Nachbarstützstellen. An sämtlichen Stützstellen werden die Originaldaten reproduziert, und die Nahtstellen zwischen zwei verschiedenen Stützstellengruppen weisen nur Unstetigkeiten bis maximal 20 meV auf.

Gute Ankopplungsbedingungen bedingen in erster Näherung die Anwesenheit vieler erreichbarer Zustände, d.h. eine über \mathbf{k}_1 aufintegrierte, von \mathbf{k}_1 abhängige Zustandsdichte liefert in diesem Fall ein erstes Hilfsresultat. Jedoch werden nicht alle Zustände gleich stark zur Ankopplung beitragen, je nach dem, wie freielektronenartig deren Verhalten ist (s.o.: Gruppengeschwindigkeit, kritische Punkte).

Um diese Aussage zu quantifizieren werden (um das innere Potential gegen Vakuumniveau abgesenkte) freie Elektronenparabeln der jeweils zu erwartenden reziproken Gittervektoren (z.B. auf der (100)- Γ XWK-Ebene die Vektoren $\langle 200 \rangle$ und $\langle 020 \rangle$ [Smith 1974]) mit der effektiven Masse 1 berechnet und überprüft, inwieweit Volumenzustände in ihrer $E(\mathbf{k})$ -Beziehung diesen freien Elektronenparabeln ähnlich sind. Das innere Potential ist dabei im Energiebereich von 10 bis 20 eV oberhalb der Fermienergie an die Volumenbandstrukturrechnung angepaßt.

Die Zustandsdichteberechnung wurde durch Rastern der Energieskala und Abzählen der in jedes Energiefenster fallenden Zustände ausgeführt.

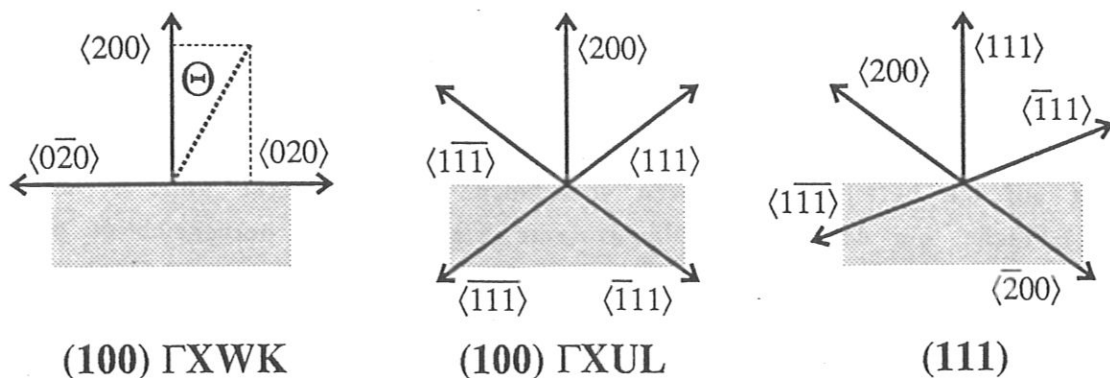


Abb. 4.2: Anteile reziproker Gittervektoren abhängig von Elektroneneinfallswinkel Θ , untersuchter Kristallschnittfläche und Azimuth

Hier soll aber jeder Zählvorgang auch noch nach dem freielektronenartigen Verhalten des gerade untersuchten Zustandes gewichtet werden. Dazu wird zunächst kontrolliert, ob der Zustand in der Energie zur freien Elektronenparabel „paßt“, d.h.

$$\Delta E = E(\mathbf{k}_{\text{frei}, \mathbf{G}}) - E(\mathbf{k}, n)$$

mit \mathbf{G} : reziproker Gittervektor

n : n -tes Energieband

Die erste Gewichtung des zu zählenden Zustandes erfolgt durch eine Gaußfunktion

$$g_1 = \exp\left(-0.5\left(\frac{\Delta E}{\sigma}\right)^2\right) \text{ mit } \sigma = 2 \text{ eV.}$$

Das siewt die verfügbaren Zustände aber nur nach der Energie, nicht nach der passenden Gruppengeschwindigkeit aus. Dazu wird zusätzlich noch die Ableitung des betrachteten Energiebandes in \mathbf{k} -Richtung benötigt. Diese muß mit der Ableitung der freien Elektronenparabel in \mathbf{k} -Richtung verglichen werden. Deshalb erfolgt die Gewichtung der freielektronenartig dispergierenden gegenüber nur zufällig passenden Bändern durch Multiplikation mit einer zweiten Gaußfunktion

$$g_2 = \exp\left(-0.5\left(\frac{\Delta E_{\mathbf{k}}}{\sigma_{\mathbf{k}}}\right)^2\right)$$

$$\text{mit } \sigma_{\mathbf{k}} = 15 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$$

$$\text{und } \Delta E_{\mathbf{k}} = \left(\frac{\partial E(\mathbf{k}_{\text{frei}, \mathbf{G}})}{\partial \mathbf{k}}\right) - \left(\frac{\partial E(\mathbf{k}, n)}{\partial \mathbf{k}}\right). \quad \mathbf{G}, n \text{ wie oben.}$$

Ein Zustand kann also nur dann einen nennenswerten Beitrag $g = g_1 \cdot g_2$ zu dieser Zustandsdichte liefern, wenn er sowohl der Energie als auch seiner Dispersion nach freielektronenartig ist.

Um den Elektroneneinfallswinkel Θ zu berücksichtigen, werden abhängig vom Einfallswinkel die beteiligten reziproken Gittervektoren unterschiedlich stark gewichtet. Abb. 4.2 zeigt am Beispiel der (100)- Γ XWK-Ebene die Gewichtung des $\langle 200 \rangle$ -Vektors mit $\cos(\Theta)$ und die des $\langle 020 \rangle$ -Vektors mit $\sin(\Theta)$. Auch für die (100)- Γ XUL-Ebene läßt sich noch eindeutig in dem von den Vektoren $\langle 200 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ und $\langle \bar{1}11 \rangle$ aufgespannten schiefwinkligen Koordinatensystem eine Gewichtsverteilung auf die beteiligten Vektoren vornehmen. Schwierigkeiten gibt es auf der (111)-Fläche, bei der zwei nichtäquivalente Kipprichtungen berücksichtigt werden müssen. Außerdem kann die Zerlegung eindeutig mit den Vektoren $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$ und $\langle \bar{2}00 \rangle$, aber auch mit $\langle 111 \rangle$, $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ und $\langle \bar{1}11 \rangle$ durchgeführt werden. Berechnet man die Zustandsdichten für beide Zerlegungen getrennt, so sind zwar deutliche Unterschiede erkennbar, sehr intensive Strukturen erscheinen jedoch in beiden Zerlegungsvarianten relativ ähnlich. Mangels besserer Information gehen hier die beiden Zerlegungsmöglichkeiten zu gleichen Teilen (also jeweils mit dem Gewicht 0.5) in die Rechnungen ein.

Daraus ergibt sich für die Ankopplungseffekte, daß die Zonenränder nur noch qualitative Symmetriepunkte sind (der Struktur, nicht mehr der Intensität nach). Zum Vergleich von Theorie und TCS-Meßdaten muß das ausgedehnte Zonenschema benutzt werden, auf (111)-Flächen auch noch getrennt nach positiven und negativen Elektroneneinfallswinkeln.

In den folgenden Abbildungen wird das derart theoretisch ermittelte zweidimensionale „Zustandsdichtegebirge“ durch eine linear abgestufte Grauskala dargestellt, wobei der Farbe weiß zustandslose Bereiche (Volumen- oder Symmetriegaps für einfallende Elektronen) und dunkleren Grautönen immer größere ankoppelbare Zustandsdichten entsprechen.

Zur Bearbeitung der experimentellen Daten wurden sämtliche aufgenommenen TCS-Messungen durch Faltung mit einer differenzierten Gaußfunktion hinreichend kleiner Breite (experimentelles Rauschen der Daten sollte durch Glätten beseitigt, der Schwerpunkt scharfer Anstiege aber nicht durch zu starke Glättung verschoben werden) einmal differenziert und in diesen Daten nach Extremwerten gesucht. Größte positive Ableitung heißt somit maximal ansteigender Strom, d.h. beispielsweise obere Gapgrenze und vice versa. In die Theorierechnungen wurden dann diese experimentell bestimmten Punkte durch Symbole markiert. „+“ steht dabei für Stromanstieg, „ Δ “ für Stromabfall. Die Symbolgröße ist ein lineares Maß für die Intensität des Stromanstiegs bzw. -abfalls.

Sämtliche im Folgenden in den Abbildungen gezeigten TCS-Meßdaten sind unbehandelte, insbesondere nicht geglättete und nicht differenzierte Rohdaten.

5. Experimenteller Aufbau

Die verwendete UHV-Apparatur enthielt die zur Präparation von reinen Einkristallobertflächen üblichen Einbauten wie Ionenkanone zum Beschuß der Proben mit Argon- oder Xenonionen, ferner ein Gaseinlaßsystem zur gezielten Behandlung der Proben mit Sauerstoff, NO und Wasserstoff sowie ein kombiniertes LEED-Auger-System der Firma Varian zur Grobkontrolle der Probenbeschaffenheit. Die empfindlichsten Endkontrollen über die Güte der jeweiligen Probenpräparation liefern jedoch die Inversen Photoemissionsspektren selbst. In aller Regel konnte aus der Halbwertsbreite der gemessenen Peaks und der Intensität und Lage bekannter Oberflächenzustände auf vorhandene Kontamination der Oberflächen geschlossen werden. Der Basisdruck im UHV-System betrug ca. 10^{-8} Pa, was auf den unrekonstruierten Oberflächen eine Meßzeit von ca. 60 Minuten ohne Neupräparation der Proben erlaubte, auf den rekonstruierten Oberflächen von bis zu vier Stunden. Die Restgaszusammensetzung in der Vakuumkammer konnte durch ein Quadrupol-Massenspektrometer QX 200 der Firma Vacuum Generators kontrolliert werden.

Der experimentelle Aufbau zur Aufzeichnung von Totalstromspektroskopiedaten und Inversen Photoemissionsspektren ähnelt dem bei Dose [1984] bzw. Desinger [1984] beschriebenen, wobei allerdings zum polarisationsempfindlichen Nachweis der Photonen bei den IPE-Messungen ein zweites Zählrohr eingebaut wurde [Donath 1986]. Die zum Nachweis der Quanten verwendeten Zählrohre enthalten zur Verbesserung der apparativen Auflösung ein Strontiumfluoridfenster, was zusammen mit der Ionisationsschwelle von Jod einen Bandpaß mit einem Energieschwerpunkt für die nachweisbaren Quanten von (9.4 ± 0.1) eV ergibt [Dose 1986]. Eine Prinzipskizze des Aufbaus ist in Abb. 5.1 dargestellt.

Das eine Zählrohr beobachtet über einen VUV-Spiegel die von der Probe emittierten Quanten näherungsweise winkelintegrierend. Das zweite Zählrohr beobachtet bei senkrechtem Elektroneneinfall unter 71° zur Probennormalen direkt die Oberfläche und bevorzugt so z-polarisierte Strahlung. Da die Nachweisempfindlichkeit der Zählrohre stark temperaturabhängig ist, wurden beide Zählrohre wassergekühlt und durch eine elektronische Regelschaltung auf einer Temperatur von (295 ± 1) K konstant gehalten.

Die Elektronenkanone enthielt eine indirekt beheizte Bariumoxidkathode und konnte für IPE und TCS verwendet werden. Die Aufnahme von IPE-Daten war immer von einer simultanen Messung des auf die Probe treffenden Elektronenstromes begleitet. Das diente dazu, direkte IPE-Übergänge von solchen Effekten abzutrennen, die durch in die UHV-Kammer zurückreflektierte Elektronen entstehen. Wenn diese Elektronen Photonen der Nachweisenergie auslösen, können dadurch direkte Übergänge vorgetäuscht werden.

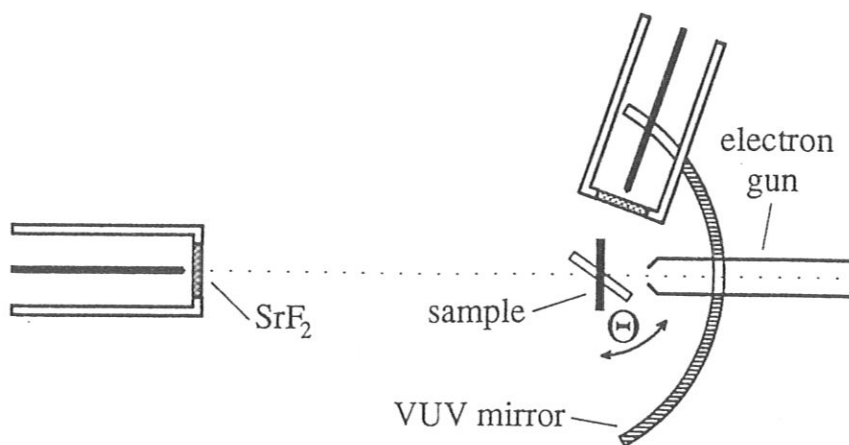


Abb. 5.1: Schematischer Aufbau zur Messung von winkelaufgelöster Inverser Photoemission und winkelaufgelöster Totalstromspektroskopie

Die Ir (100)- und Ir (111)-Einkristallproben wurden von der Firma Kelpin, Heidelberg bezogen. Die Pt (100)-Probe ist eine Leihgabe von Prof. H. P. Bonzel, KfA Jülich. Die Au (110)-Probe wurde für die Zeit der gemeinschaftlichen Messungen mit H. Derks durch Prof. W. Heiland, Universität Osnabrück zur Verfügung gestellt.

Zur Probenpräparation konnte der Einkristall mit Edelgasionen oder auch mit einem Edelgas-Sauerstoff- bzw. Edelgas-Stickstoffgemisch beschossen werden. Die Ionenenergien dabei betragen bis zu 2 keV bei Ionenströmen von ca. $2 \mu\text{A}$. Das Ausheilen der Oberfläche geschah durch indirekte Elektronenstoßheizung. Mit 50 W Heizleistung wurden dabei Temperaturen von bis zu 1700 K erreicht. Reste von Kohlenstoff konnten durch Heizen in 10^{-3} Pa Sauerstoff wegoxidiert werden [vgl. Musket 1982 und Referenzen dort]. Die Probenaufhängung erfolgte zur besseren Wärmeisolation an 0.15 mm dünnen Tantaldrähten. Die Kontrolle der Temperatur ermöglichte ein am Kristall befestigtes Pt-PtRh10%-Thermoelement.

6. Gold (110)

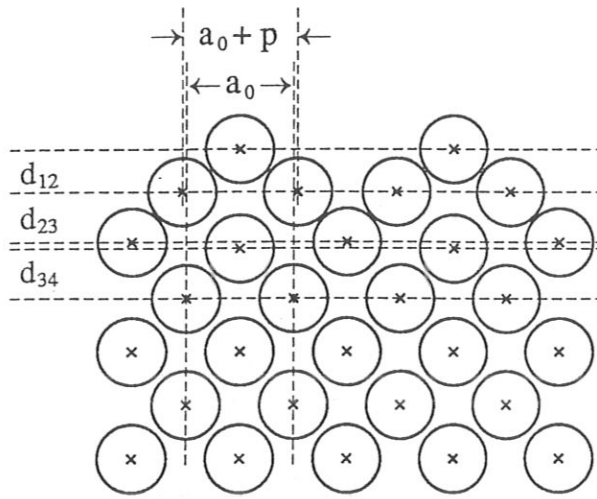


Abb. 6.1: Geometrisches Modell der (1x2)-Rekonstruktion von Au(110) mit Sicht in Richtung der Gräben. Das Pairing p und das Buckling der dritten Lage sind zur deutlicheren Darstellung maßstäblich um einen Faktor 2 vergrößert gezeichnet.

Die saubere Gold (110)-Oberfläche zeigt bei Zimmertemperatur eine (1x2)-Rekonstruktion [Fedak 1967a] vom missing-row-Typ (vgl. Abb. 1.2). Platin und Iridium zeigen bei ihren (110)-Oberflächen die selbe Art von Rekonstruktion [Bonzel 1967b, Christmann 1973]. LEED-Strukturanalysen konnten zeigen, daß der Lagenabstand von erster zu zweiter Atomlage um ca. 20% kontrahiert ist [Moritz 1979, 1985]. In der zweiten Lage entsteht eine leichte laterale Verschiebung der Atomreihen um 0.07 Å, während die dritte Lage ein Buckling von 0.24 Å aufweist (Abb. 6.1). Neuere Ionenstreumessungen [Hetterich 1989] beobachten bei Iridium auch (1x3)-Rekonstruktionen, was wegen der theoretisch berechneten, fast identischen Oberflächenenergien für die (1x2)- und die (1x3)-Rekonstruktion [Ho 1987a, Daw 1987] nicht allzu erstaunlich ist.

Bei Temperaturen oberhalb von ca. 700 K findet für Au(110)-(1x2) durch die große Beweglichkeit der Atome in der ersten Lage ein Ordnungs-Unordnungsübergang statt [Gao 1986, Tsong 1987, Villain 1988], so daß eine im Mittel nur halb vorhandene erste Lage durch die zufällige Verteilung der Atome auf den möglichen Gitterplätzen eine Quasi-(1x1)-Struktur mit unscharfen LEED-Spots und hohem Untergrund zwischen den Hauptreflexen entstehen läßt (Abb. 1.2).

Der Übergang von der (1x2)- in die (1x1)-Phase und zurück läßt sich für Au(110) sehr einfach durch Heizen und Abkühlen erreichen, eine ideale Voraussetzung, um den Phasenübergang auch auf Hystereseffekte hin zu untersuchen. Die (1x2)-Phase stellt eine vergleichsweise einfache Geometriemodifikation zur (1x1)-Phase dar. Um deshalb Umklappprozesse durch die halbierte Oberflächenbrillouinzone beobachten zu können, wurde die Probe im Γ KLU-Azimuth kippbar montiert. Durch die (1x2)-Rekonstruktion klappt der \bar{Y} -Punkt auf den $\bar{\Gamma}$ -Punkt zurück, und ein neuer Symmetriepunkt \bar{Y}' entsteht. Effekte durch die aufgehobene Rekonstruktion sollten sich von den ohnehin vorhandenen Intensitätsabnahmen der IPE-Peaks bei steigender Temperatur [Fauster 1987] mindestens durch Unstetigkeiten in der Geschwindigkeit der Intensitätsabnahme am Übergangspunkt (1x2)-(1x1) bemerkbar machen.

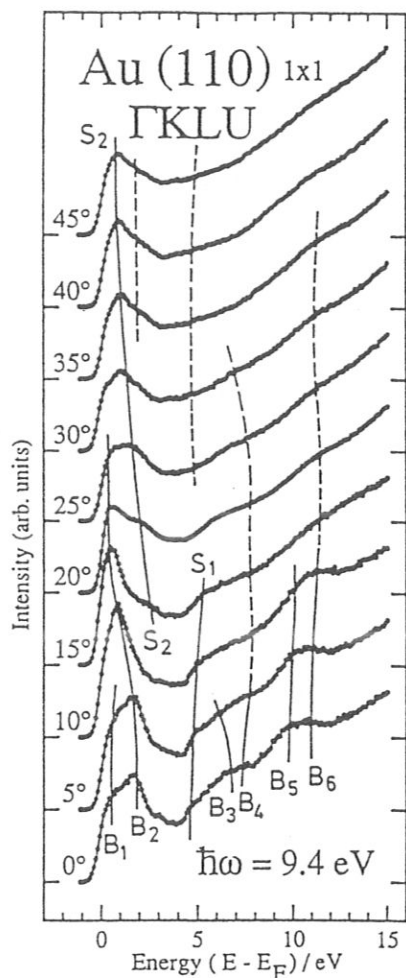


Abb. 6.2. BIS-Daten der Hochtemperatur-(1x1)-Phase von Au(110). Gestrichelt gekennzeichnet sind diejenigen Strukturen, die nur in den Spektren der (1x2)-Rekonstruktion zu sehen sind.

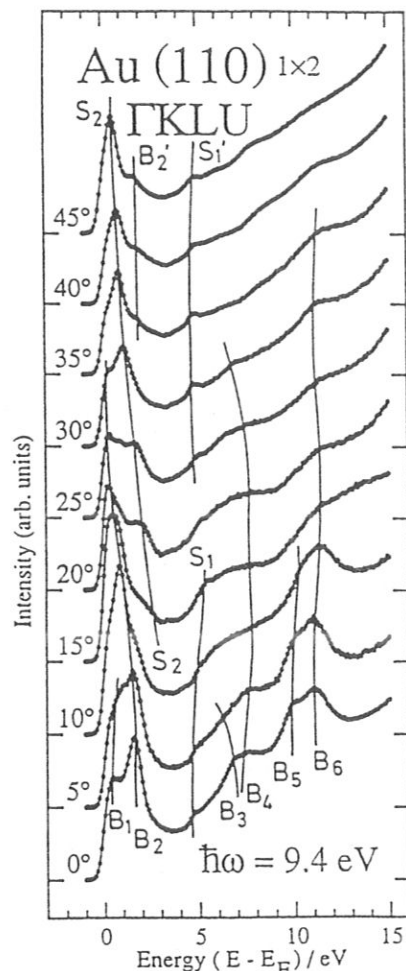


Abb. 6.3. BIS-Daten von der bei Raumtemperatur stabilen Au(110)-(1x2). Mit S sind Oberflächen-, mit B Volumenzustände bezeichnet.

In Abb. 6.2 sind IPE-Spektren der unrekonstruierten (1x1)-Phase dargestellt. Gegen die Parallelkomponente des Elektronenimpulses aufgetragen (Abb. 6.4) zeigen die als Volumen-Volumen-Übergänge erkannten Zustände B_1 und B_2 (0.5 bzw. 1.8 eV oberhalb Fermienergie) in ihrer Dispersion befriedigende Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage aus der Volumenbandstrukturrechnung [Noffke 1988a]. Der mit S_1 bezeichnete Zustand liegt am $\bar{\Gamma}$ -Punkt 4.6 eV oberhalb der Fermienergie und kann als bildladungsinduzierter Oberflächenzustand identifiziert werden. Die breiten Strukturen von B_3 und B_4 entstehen durch parallele Dispersion von Anfangs- und Endband im Abstand der Nachweisenergie und werden ebenfalls von der Theorie vorhergesagt. S_2 liegt im für Volumenzustände verbotenen Energiebereich in der Umgebung von $\bar{\Gamma}$ und ist sowohl von anderen (110)-Flächen [z.B. Jakob 1986, Altmann 1988] als auch von Au(110) selbst [Bartynski 1986] als kristallinduzierter Oberflächenzustand wohlbekannt. B_5 und B_6 hingegen werden von der Volumenbandstruktur hinreichend gut beschrieben und können deshalb als direkte Übergänge betrachtet werden (Abb. 6.4).

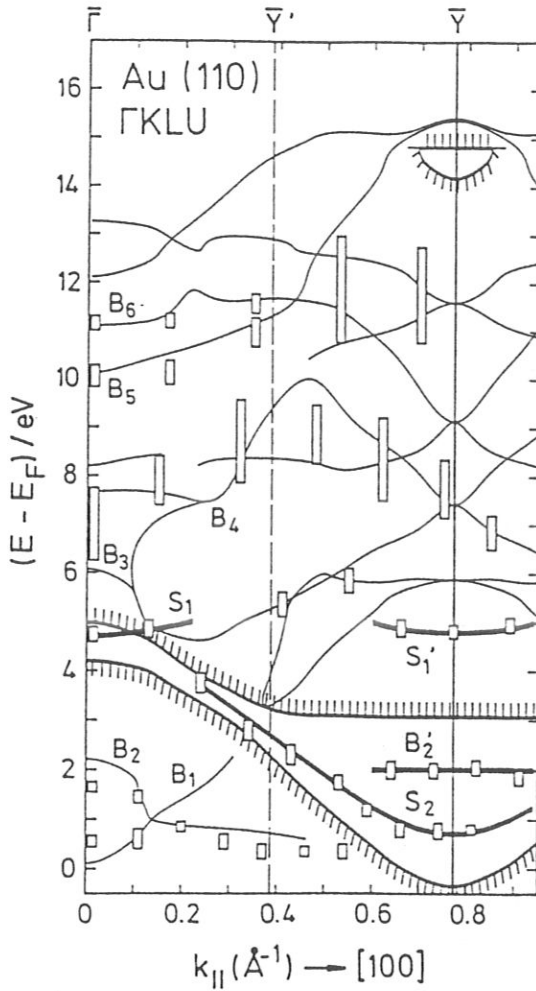


Abb. 6.4: Gegen die Parallelkomponente des Elektronenimpulses aufgetragene Peakpositionen der IPE-Spektren von Au(110). Dünne durchgezogene Linien bezeichnen theoretisch zu erwartende Übergänge bei 9.4 eV [Noffke 1988a], stark gezeichnete Linien kennzeichnen Oberflächeneffekte. Schraffiert markiert ist der Rand von Volumengaps.

Da B_6 auf der (1x2) als sehr ausgeprägter Peak, auf der (1x1) aber nur noch als flache Schulter erkennbar ist, wurde damit der Umwandlungstemperaturbereich vermessen. Dazu wurde an der Peaklage von 10.9 eV und an möglichst unstrukturiertem Untergrund (hier bei 15 eV) die Intensität abhängig von der Temperatur bestimmt. Aufheiz- und Abkühlzyklen ließen keine Hysterese erkennen, weshalb alle im Rahmen dieser Meßserie gewonnenen Daten zur weiteren Auswertung als gleichwertig betrachtet und einheitlich behandelt wurden.

Im Gegensatz zum Untergrund zeigt das Temperaturverhalten des Peaks um 600 K herum einen deutlichen Knick in der Intensitätsabnahme (Abb. 6.5). Um die Knickposition bestimmen zu können, wird ein Funktional der Form

Die insgesamt leicht verwaschene Erscheinungsform der Spektren ist auf die für die Präparation der (1x1)-Phase benötigte hohe Temperatur von ca. 1000 K und die bei dieser Temperatur ja nur im statistischen Mittel ausgebildete (1x1)-Struktur zurückzuführen. Zufällige Störungen in der Oberfläche können den Zustandsdichteanteil in den Daten deutlich erhöhen, Elektron-Phonon-Wechselwirkungen die Intensität und die energetische Schärfe der Peaks verringern.

Im Gegensatz dazu zeigt die bei Raumtemperatur stabile (1x2)-Phase sämtliche von der (1x1) her bekannten Details deutlich schärfer (Abb. 6.3), aber durch das Zurückklappen von \bar{Y} auf $\bar{\Gamma}$ entstehen zwei neue Strukturen:

Der mit B_2' bezeichnete Peak im Gapbereich um \bar{Y} herum läßt sich als Oberflächenumklapp von B_2 erklären. Außerdem erscheint bei 4.8 eV symmetrisch in der Umgebung von \bar{Y} ein neuer, mit S_1' bezeichneter Zustand, der als umgeklappter Bildladungszustand S_1 identifiziert werden kann und diesem in Form und Dispersionsverhalten sehr ähnlich sieht.

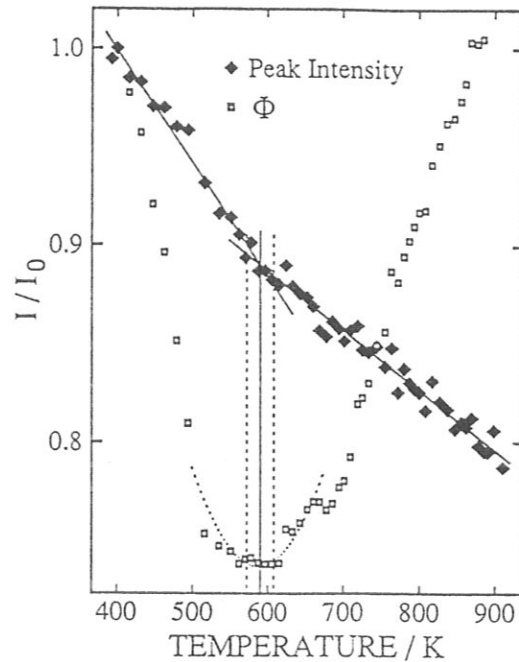


Abb. 6.5: Temperaturverhalten des Übergangs B_6 und Funktional Φ zur Bestimmung des Knickpunktes. Die Peakintensität wurde willkürlich bei 400 K auf 1 normiert.

$$\Phi = \sum_{i=1}^K (f_i - a T_i - b)^2 + \sum_{i=K}^N (f_i - A T_i - B)^2$$

angesetzt, wobei f_i die Peakintensitäten an der Temperatur T_i sind und a , b , A und B Parameter einer linearen Ausgleichsrechnung. Durch diskrete Minimierung von Φ durch Variation von K erreicht man links und rechts des angenommenen Knickpunktes ein möglichst perfektes lineares Verhalten der Intensität mit der Temperatur. Der Schnittpunkt der so ermittelten Geraden gibt die Übergangstemperatur wieder. Um diese Temperatur herum muß das Funktional näherungsweise quadratisch-parabolisches Verhalten zeigen; die Werte von Φ wurden mit willkürlicher Normierung in Abb. 6.5 eingezeichnet. Ein Parabelfit mit Fehlerrechnung um das Minimum herum liefert dann die Übergangstemperatur von $(590 \pm 18) \text{ K}$, die deutlich niedriger liegt als die Daten aus LEED-Experimenten (650 K [Campuzano 1985]) bzw. der kritischen Temperatur (695 K [Clark 1986]). Durch das Wachstum ungeordneter (1×1) -Inseln in geordneten (1×2) -Bereichen wird die Nahordnung, auf die IPE durch Umklappmöglichkeiten sensitiv ist, bei niedrigeren Temperaturen aufgebrochen als die für LEED benötigte Fernordnung [Pendry 1974].

7. Iridium (111)

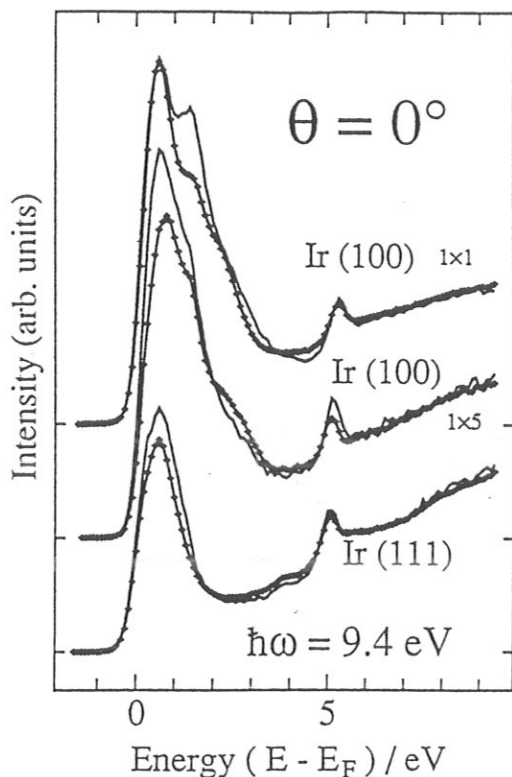


Abb. 7.1: Polarisationsvergleich der IPE-Daten von Ir(111), Ir(100)-(1x5) und Ir(100)-(1x1) bei senkrechter Inzidenz. Die Messkurven mit den zusätzlich eingezeichneten Datenpunkten stammen vom polarisationsintegrierenden Spiegelzählrohr, die anderen vom z-sensitiven, direkt beobachtenden Zählrohr.

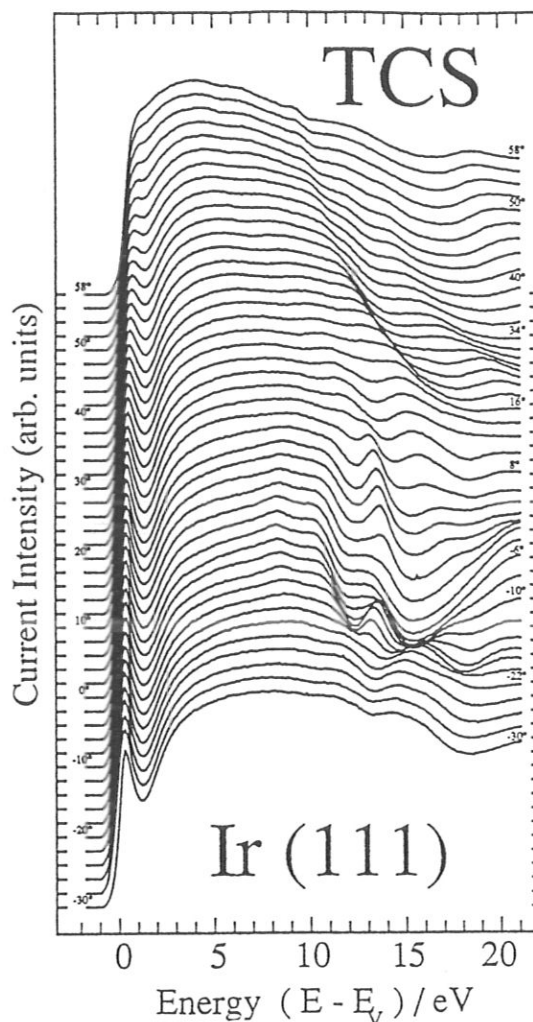


Abb. 7.2: TCS-Messungen an Ir(111) für Elektroneneinfallswinkel von -30° bis 58°

Die erste Atomlage rekonstruierter (100)-Oberflächen ähnelt geometrisch betrachtet mit ihrer zweidimensional dichtesten Kugelpackung einer unrekonstruierten (111)-Fläche. UPS-Messungen an Iridium (100) und Gold (100) haben gezeigt, daß die Spektren der rekonstruierten (100)-Flächen denen der unrekonstruierten (111)-Flächen ähnlicher sind als denen der unrekonstruierten (100)-Flächen [Küppers 1979a]. Ein für die Au(111)-Fläche charakteristischer besetzter Oberflächenzustand konnte auch auf der rekonstruierten Au(100)-(5x20)-Fläche mit ARUPS identifiziert werden, nicht jedoch auf der (1x1) [Heimann 1979, Zimmer 1986]. Ähnliche Beobachtungen konnten für Gold auch mit EELS [Wendelken 1979] und für Platin im unbesetzten Bereich mit IPE gemacht werden [Drube 1988]. Ein Vergleich von Ir(111) und Ir(100) in rekonstruierter und unrekonstruierter Modifikation (Abb. 7.1) zeigt, daß die Emissionscharakteristik der d-Band-Übergänge teilweise für die rekonstruierte (100) derjenigen der (111) ähnlicher ist als der unrekonstruierten (100), d.h. daß die $\Gamma\Delta X$ -Bänder durch die hexagonale Überstruktur etwas $\Gamma\Delta L$ -Symmetrie beigemischt bekommen [Noffke 1982].

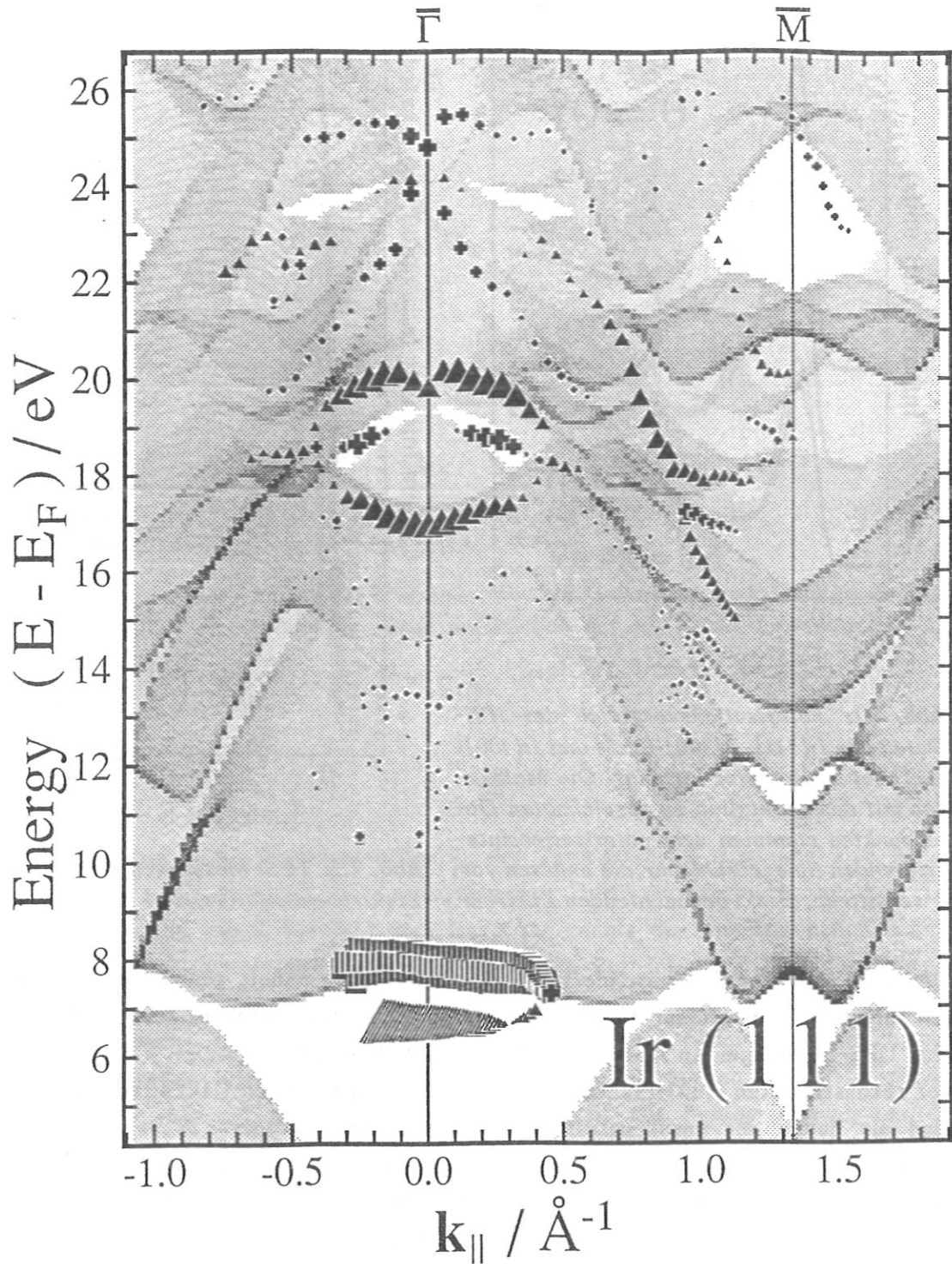


Abb. 7.3: Extrema in den Steigungen der TCS-Messungen und freielektronenartig gewichtete nur über k_{\perp} integrierte Zustandsdichte von Ir(111), abhängig von k_{\parallel} aufgetragen. Deutlich erkennbar und von der Rechnung befriedigend reproduziert sind die Gapoberkante bei 7.5 eV sowie das Symmetriegap bei 18 eV und $k_{\parallel}=0$. Am Rand dieses Symmetriegaps sind schwache Asymmetrien in Messung und Rechnung bezüglich positiver und negativer Kipp Richtung erkennbar. Auch die Gapoberkante bei 24 eV in der Umgebung von \bar{M} wird experimentell sehr gut bestätigt. Dagegen sollte die Gapunterkante, nach dem Experiment zu schließen, nicht bei 22 eV, sondern bei 20 eV liegen.

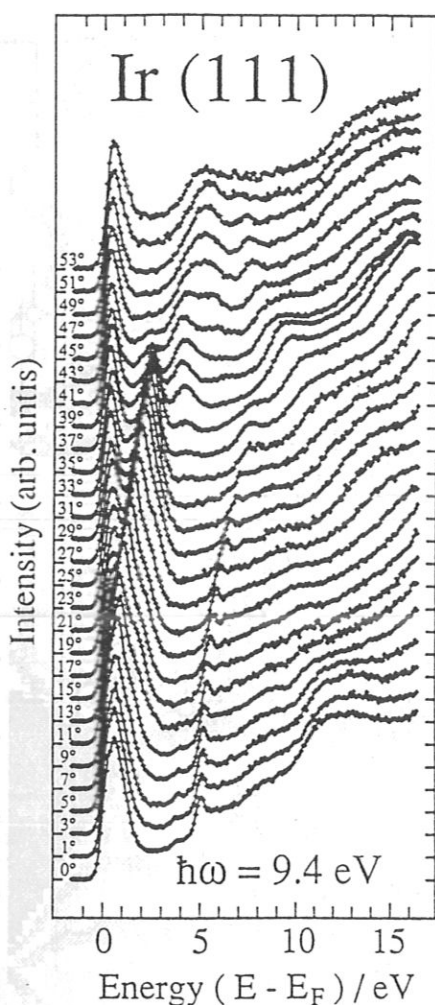


Abb. 7.4: BIS-Winkelserie von Ir(111) für Elektroneneinfallswinkel zwischen 0° und 53° . Die Spektren sind auf konstante durch die Probe abgeflossene Ladung pro Datenpunkt normiert und mit dem die Probe direkt beobachtenden Zählrohr aufgenommen worden.

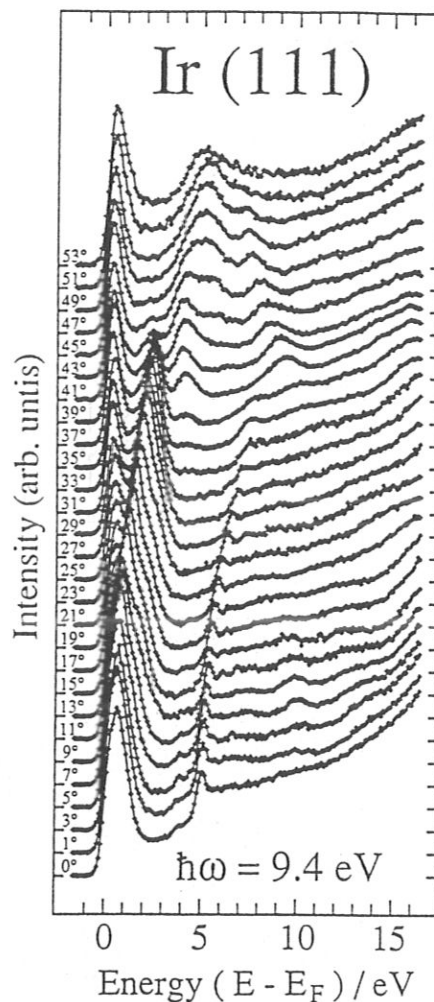


Abb. 7.5: Gleiche Winkelserie wie in Abb. 7.4, aber auf konstante Meßzeit pro Datenpunkt normiert.

Die Rekonstruktionsdomänen von Iridium (100) haben exakte Spiegelsymmetrie in der ΓXUL -Ebene, bei Platin und Gold gilt dies in guter Näherung. Es liegt deshalb nahe, zur leichteren Interpretation der (100)-Daten auch eine 5d-(111)-Fläche in der ΓLUX -Spiegelebene zu vermessen. Dabei kann auch die zum Vergleich herangezogene Volumenbandstruktur [Noffke 1989a] gut kontrolliert werden.

Ein Blick auf die TCS-Messungen (Abb. 7.2, 7.3) von Iridium (111) zeigt, daß bei senkrechtem Elektroneneinfall schlechte Ankopplungsbedingungen im Bereich von 16 eV bis ca. 20 eV oberhalb E_F existieren. Dies kann die mit Volumenbändern nicht vereinbare Struktur C_1 in den IPE-Daten (Abb. 7.6) bei ca. 8.4 eV erklären (Abb. 7.4). Ein vergleichbarer Effekt kann zu der breiten Schulter C_2 bei 11.5 eV

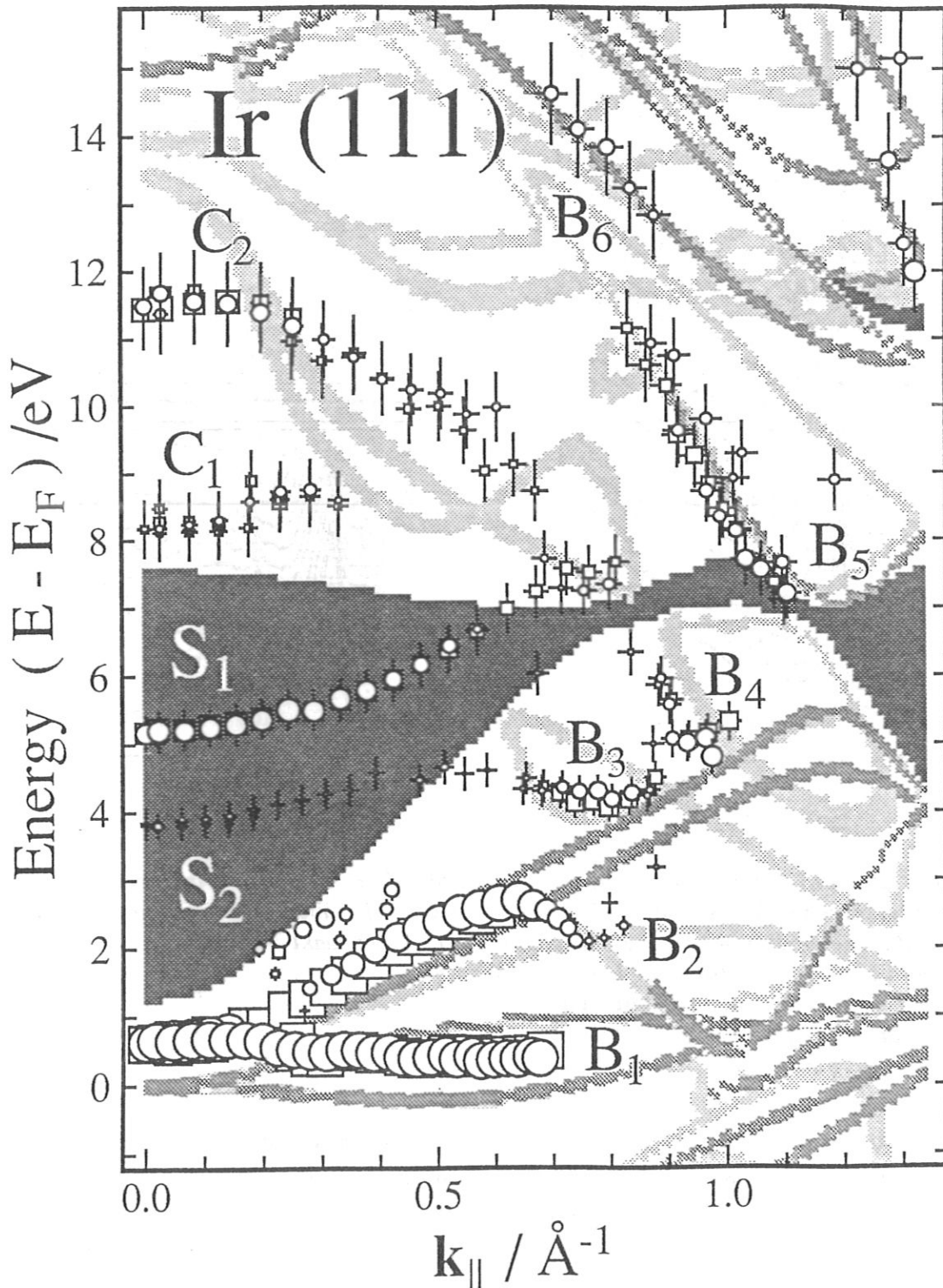


Abb. 7.6: Gegen k_{\parallel} aufgetragene Peakpositionen und -intensitäten der in Abb. 7.4 gezeigten IPE-Meßserie von Ir(111). In hellgrau sind alle bei einer Photonenenergie von $9.4 \pm 0.1 \text{ eV}$ möglichen Volumen-Volumen-Übergänge gekennzeichnet, in dunkelgrau diejenigen, die aus einer um das innere Potential abgesenkten freien Elektronenparabel erreichbar sind. Nur solche Volumen-Volumen-Übergänge erscheinen in merklicher Intensität, in deren Nähe auch ein Frei-Volumen-Übergang möglich wäre.

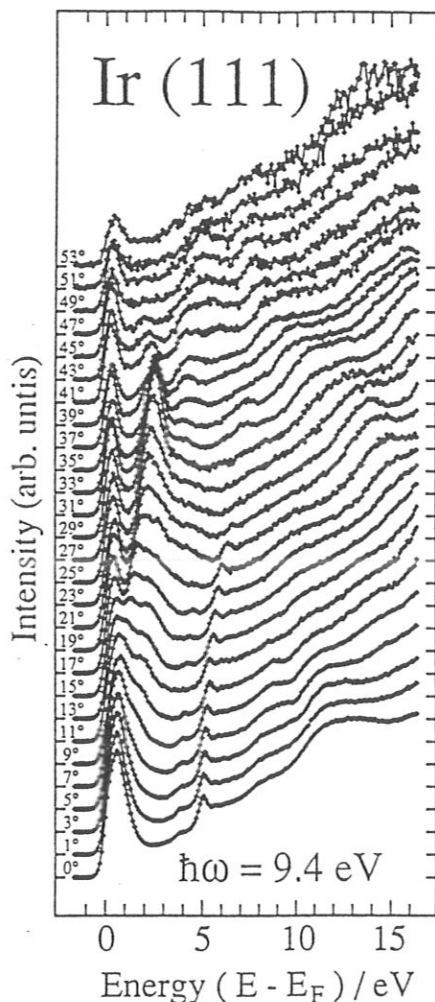


Abb. 7.7: Gleiche Winkelserie wie in Abb. 7.4, aber über das Spiegelzählrohr aufgenommen. Wie dort verschwindet auch hier bei Umnormierung auf konstante Meßzeit pro Datenpunkt der Peak bei 13 eV und senkrechtem Elektroneneinfall völlig.

Dunkelgraue Farbe bezeichnet alle Volumenzustände, die aus einer freien Elektronenparabel mit dem Fußpunkt bei -2 eV erreicht werden können (Frei-Volumen-Übergänge mit ausgetauschten Gittervektoren $1\bar{1}\bar{1}$ bzw. $\bar{1}11$). Die Anpassung dieser Parabel erfolgte wie für die TCS-Rechnungen im Bereich von 10 bis 20 eV. Die Größe der verwendeten Symbole stellt ein Maß für die Intensität der Struktur in den IPE-Daten dar. Mit „o“ sind dabei die über das Spiegelzählrohr ermittelten Peakpositionen aufgetragen, mit „□“ die über das direkt beobachtende Zählrohr.

Der d-Band-Bereich B_1 , der sich aufgrund seiner Nähe zur Fermienergie nicht sauber in zwei Peaks trennen läßt, folgt gut dem theoretisch vorhergesagten Dis-

in den IPE-Daten führen, da die TCS-Messungen bei 24 eV eine Variation in den Ankopplungsbedingungen zeigen. Zwei erreichbare Volumenübergänge stehen zwar zur Verfügung, haben aber keine freielektronenartigen Anfangsbänder (s.u.). Dieser bei $\Theta=0^\circ$ sehr intensive Peak verschwindet völlig, wenn die IPE-Daten nicht auf konstante pro Meßpunkt abgeflossene Ladung normiert werden (wie sonst üblich), sondern auf konstante Meßzeit pro aufgenommenem Datenpunkt. Das ist gleichbedeutend mit konstanter am Probenort ankommender Ladung (unabhängig ob diese wieder reflektiert wird oder nicht).

Photonenuntergrund, der nicht auf der Probe, sondern durch elastisch reflektierte Elektronen in der UHV-Kammer entsteht, kann bei schlechter Ankopplung (durch die Hochnormierung auf konstante abgeflossene Ladung) Strukturen wie C_1 und C_2 bewirken.

Zur Farbgebung der im Volumenbereich unterlegten Theoriedaten: In hellgrau sind alle von der Volumenbandstruktur bei 9.4 ± 0.1 eV Quantenenergie möglichen Volumen-Volumen-Übergänge eingezeichnet. Dun-

persionverlauf. Die Struktur B_2 setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, die von der Theorie vorhergesagt werden. Wegen der Austauschmöglichkeit von $1\bar{1}\bar{1}$ - und $\bar{1}11$ -Vektoren stammen diese Anteile aus zwei unterschiedlichen k_{\perp} -Bereichen. Deshalb lassen sie sich teilweise durch die unterschiedliche Emissionscharakteristik der Übergänge in den beiden Zählrohr-Nachweiskanälen auflösen. Die höherenergetischen Zustände B_5 und B_6 können ihre Intensität teilweise auch aus der in diesem k_{\perp} -Bereich erhöhten Zustandsdichte beziehen (Abb. 7.8), treten jedoch ebenfalls beide an solchen $E(k_{\perp})$ -Punkten auf, an denen sowohl Volumen-Volumen- als auch Frei-Volumen-Übergänge von der Theorie her zu erwarten sind.

Ohne auf die restlichen Strukturen im Detail weiter einzugehen zeigt sich, daß die experimentell gemessenen Übergänge fast perfekt dem Verlauf der theoretischen Volumen-Volumen-Übergänge folgen, aber nur dort nennenswerte Intensität haben, wo in unmittelbarer Nähe auch die Frei-Volumen-Übergänge zu finden wären. Anders formuliert sieht man intensive IPE-Strukturen aus Volumenübergängen nur dort, wo der zu bevölkernde Anfangszustand frei-elektronenartig ist.

Für hohe Intensität eines möglichen Überganges in der Inversen Photoemission ist folglich eine hohe Ankopplungswahrscheinlichkeit des freien Elektrons an den Anfangszustand (im Dreistufenmodell betrachtet) unumgänglich.

Der mit S_1 bezeichnete bildladungsinduzierte Oberflächenzustand hat am $\bar{\Gamma}$ -Punkt eine Energie von 5.1 eV. Er dispergiert mit einer effektiven Masse von $m^*/m = 1.2 \pm 0.1$. Seine Position ist mit der Austrittsarbeit von 5.76 eV bei Ir(111) gut verträglich

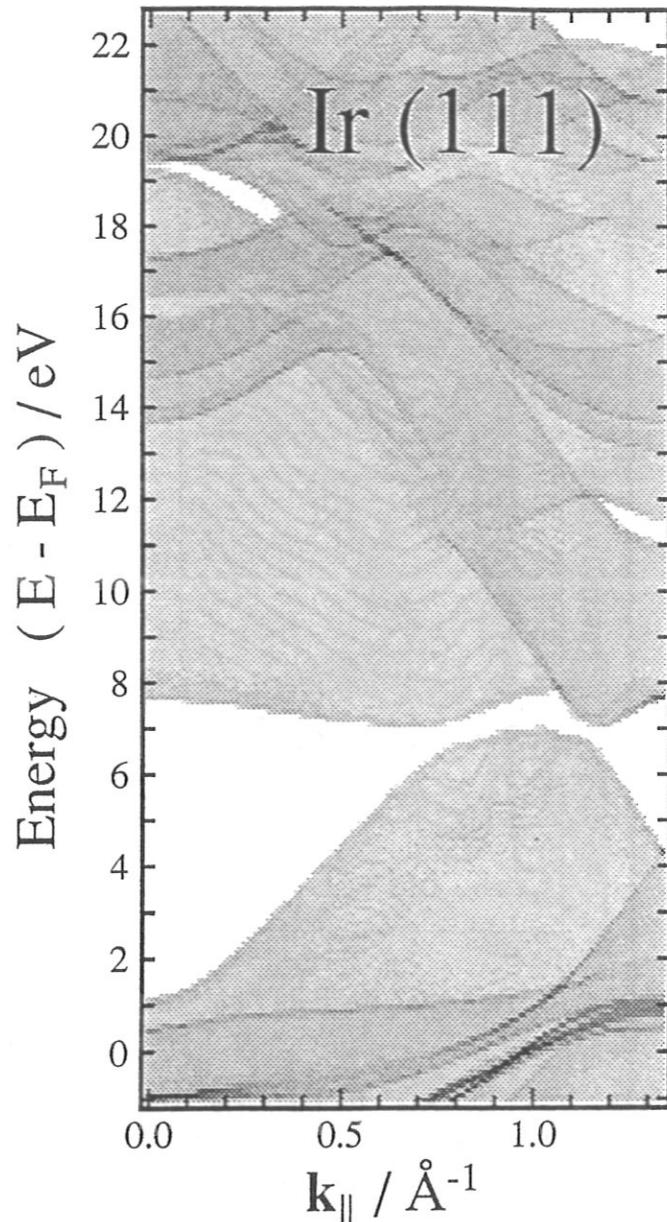


Abb. 7.8: Über k_{\perp} aufintegrierte und von k_{\parallel} abhängige Zustandsdichte von Ir(111) (Bandstruktur von Noffke 1989a).

[Strayer 1973]. Die Bildladungsserie kann auch für den Stromeinbruch in den TCS-Daten (Abb. 7.3) knapp oberhalb der Vakuumkante verantwortlich gemacht werden: Da sich diese Struktur komplett in einem Volumengap befindet, muß sie durch einen reinen Oberflächeneffekt ausgelöst werden, und die einzigen erreichbaren Oberflächenzustände in diesem Bereich der SBZ sind die Bildladungszustände.

Interpretationsprobleme bereitet die mit S_2 bezeichnete schwache Struktur bei senkrechter Inzidenz ca. 4 eV oberhalb Ferminiveau (in der Ausschnittvergrößerung 7.9 mit einem Pfeil markiert). Diese Struktur dispergiert etwa parallel zum Bildladungszustand ($m^*/m = 1.9 \pm 0.3$) und kann deshalb keine Zustandsdichteemission sein. Eine fast identische Struktur auf Au(111) erklären Woodruff et al. [1986] mit einer Bandkantenemission von der Oberkante des Volumengaps. Diese Interpretation scheidet jedoch bei Ir(111) wegen des viel zu großen Abstands zu den Gapgrenzen (die durch TCS experimentell bestätigt werden konnten) eindeutig aus. Für die Interpretation als in die Gapmitte gerutschten zweiten kristallinduzierten, sp-artigen Oberflächenzustand [Louie 1978, Borstel 1985, Goldmann 1985, Woodruff 1986] ist die Intensität jedoch deutlich zu schwach. Messungen von Hulbert et al. [1986] an Pd(111) zeigen in den experimentellen Spektren ebenfalls diese schulterartige Struktur unterhalb des Bildladungszustands, die jedoch in dieser Arbeit nicht besprochen wird. Analoges gilt für IPE-Messungen an Ag(111) [Straub 1986]. Giesen et al. [1985] beobachten mit 2PPES ebenfalls einen unidentifizierten Zustand 2.57 eV unterhalb der Vakuumenergie auf Ag(111) und vermutet Oberflächenfacettierung als mögliche Ursache. Akzeptiert man weiter, daß der zweite (bekannte) Oberflächenzustand der (111)-Flächen bei Woodruff [1986] zusätzlich korrekt identifiziert wurde, so bleibt als mögliche Lösung eine Oberflächenresonanz, möglicherweise induziert durch die hexagonale erste Lage. Für die Interpretation der Platin-Messungen soll auf diesen Zustand noch einmal zurückgekommen werden.

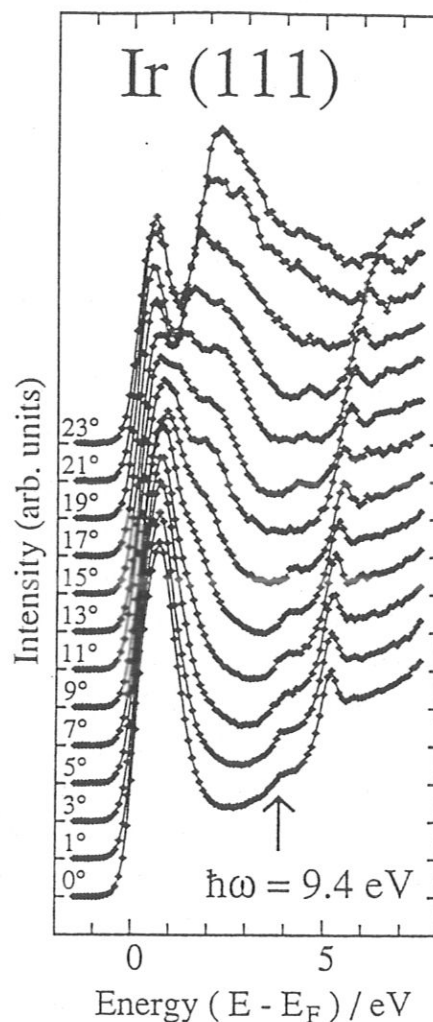


Abb. 7.9: IPE an Ir(111): Niederenergetischer Bereich bei kleinen Kippwinkeln; die Markierung zeigt auf den im Text mit S_2 bezeichneten Zustand, der deutliche Dispersion aufweist.

8. Iridium (100) - Γ XUL

Die TCS-Daten der unrekonstruierten Ir(100)-Oberfläche enthüllen ein Fülle an Details (Abb. 8.1). Die theoretischen Vergleichsdaten stammen aus der gleichen vollrelativistischen Volumenbandstrukturrechnung, die für Ir(111) benutzt wurde [Noffke 1989a]. Die fetten Symbole in Abb. 8.3 entsprechen den Daten der (1x1)-Phase, die dünnen (offenen) Symbole denen der rekonstruierten (1x5)-Phase.

Knapp oberhalb der Vakuumkante (zunächst angenommen bei 6.15 eV [Wandelt 1984], s.u.) ist wie bei den Daten von Ir(111) ebenfalls eine starke Struktur im Volumengap zu erkennen, die auch hier als Auswirkung der Bildladungsserie interpretiert wird. Die Gapkante, die bei 11 eV am $\bar{\Gamma}$ -Punkt beginnt und abwärts dispergiert wird von der theoretischen Vorhersage bis auf 0.1 eV genau reproduziert. Die im Bereich von 12 eV über fast die gesamte SBZ nur leicht dispergierende Struktur im Strom wird von der Rechnung ebenfalls exakt reproduziert, liegt aber um ca. 0.4 eV zu niedrig. Dagegen liegt die für das Gap am \bar{X} -Punkt bei 13 eV abfallende Struktur theoretisch um ca. 0.8 eV höher als experimentell beobachtet. Außerdem zeigt ein Stromanstieg im theoretischen Gapbereich, daß wohl auch die Oberkante zu tieferen Energien hin verschoben werden muß. Für das darüber liegende Gap bei 17 eV stimmen die theoretischen und experimentellen Formen aber fast perfekt überein, lediglich die Gapunterkante scheint in Wahrheit etwas flacher zu verlaufen. Die Unterkante des Gaps bei 17 eV und die Oberkante des Gaps bei 13 eV bilden teilweise die gleichen Bänder. Das ist in Übereinstimmung zu der Annahme, daß der Energiebereich zwischen 12 und 16 eV partiell etwas zu niedrigeren Energien hin verschoben werden muß. Solche energieabhängigen Verschiebungen der gesamten Bandstruktur finden sich z.B. bei Courths [1986] als semiempirische Möglichkeit, strukturell gut reproduzierte Energie-dispersionen von Theorierechnungen auch quantitativ an experimentelle Daten anzupassen. Auch das kleine Gap bei 20 eV am \bar{X} -Punkt wird an seiner Unterkante von der Theorie gut beschrieben. An der Oberkante sagt die Theorie dagegen insbe-

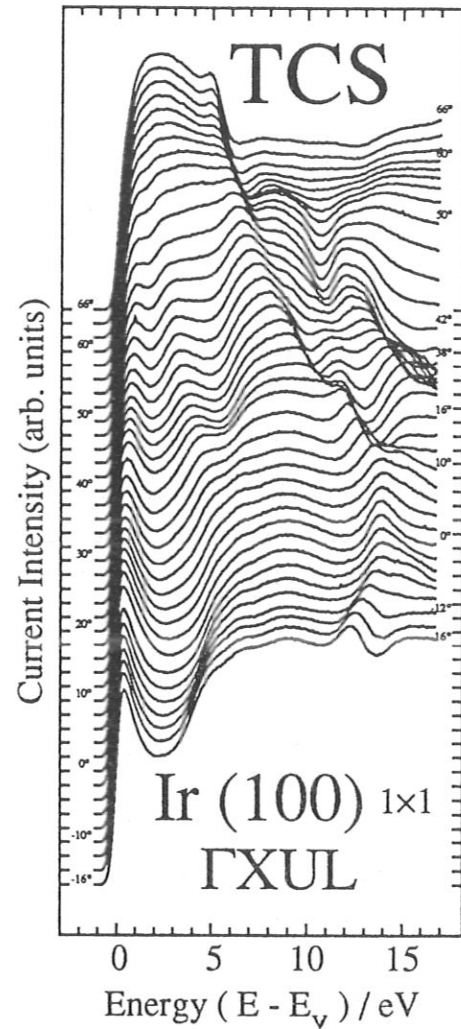


Abb. 8.1: TCS-Daten der unrekonstruierten Ir(100)-Oberfläche

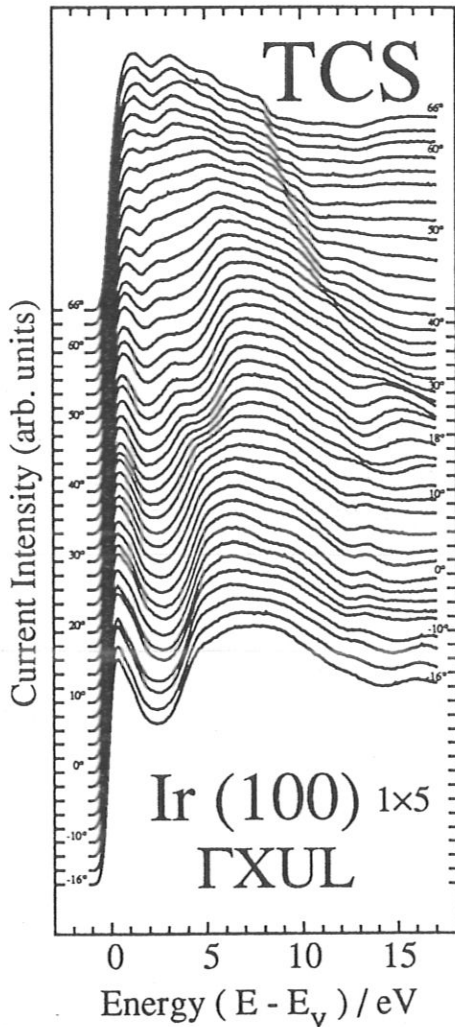


Abb. 8.2: TCS-Messungen an der rekonstruierten Ir(100)-Oberfläche

angenommenen 6.15 eV von Wandelt [1984] paßt, aber deutlich über dem bei Rhodin [1976] angegebenen Wert von 5.5 eV liegt.

Der Unterschied in der Austrittsarbeit zwischen rekonstruierter (1x5) und unrekonstruierter (1x1)-Oberfläche läßt sich durch Verschiebung der Stromeinsatzschwelle an der Vakuumenergie bestimmen und liegt bei 0.2 eV (andere Autoren: 0.15 eV [Wandelt 1984, Küppers 1979a] bzw. 0.1 eV [Rhodin]), woraus sich für Ir(100)-(1x5) eine Austrittsarbeit von 5.9 eV ergibt.

Die TCS-Daten der rekonstruierten (1x5)-Oberfläche (Abb. 8.2) zeigen eine beträchtliche Abschwächung der diversen Strukturen der (1x1). Die den Bildladungszuständen zugeordnete Struktur erscheint noch relativ intensiv, aber vom oberen Rand her wird das Gap bei 11 eV durch die Rekonstruktion aufgefüllt. Der auf der (1x5) verbleibende Gaprand liegt bei 10.3 eV. Auch die Struktur bei 12 eV, die über $k_{||}$ kaum dispergiert, nimmt in ihrer Intensität ab und rutscht in etwa formstabil um ca. 1 eV zu niedrigeren Energien. Von den höher liegenden

sondere jenseits des Zonenrandes Strukturen vorher, die experimentell nicht beobachtet werden. Umgekehrt taucht um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt herum bei 19.5 eV eine deutlich im Strom ansteigende Struktur auf, die kein theoretisches Analogon in der Nähe besitzt. Da in diesem Energiebereich bereits höhere LEED-Reflexe möglich sind und die Gesamtzustandsdichte um diesen Energiebereich herum relativ hoch ist (Abb. 8.4), soll hier eine Streuung aus der Spiegelebene heraus als Lösungsvorschlag angeboten werden.

Da bei der Berechnung von $k_{||}$ aus den Winkel- und Energiedaten auch die Austrittsarbeit der Probe mit einfließt, läßt sich durch die Symmetrie der TCS-Daten um die beiden Gaps am \bar{X} -Punkt indirekt auch die absolute Austrittsarbeit von Ir(100) bestimmen: Eine Veränderung der angenommenen Austrittsarbeit um 0.1 eV zerstört durch die großen Elektroneneinfallswinkel bereits die gleichzeitige qualitative Symmetrie der beiden Gapgrenzen um den \bar{X} -Punkt herum. Die dadurch ermittelte und im Folgenden auch weiter verwendete Austrittsarbeit liegt bei 6.1 eV, was sehr gut zu den oben zunächst

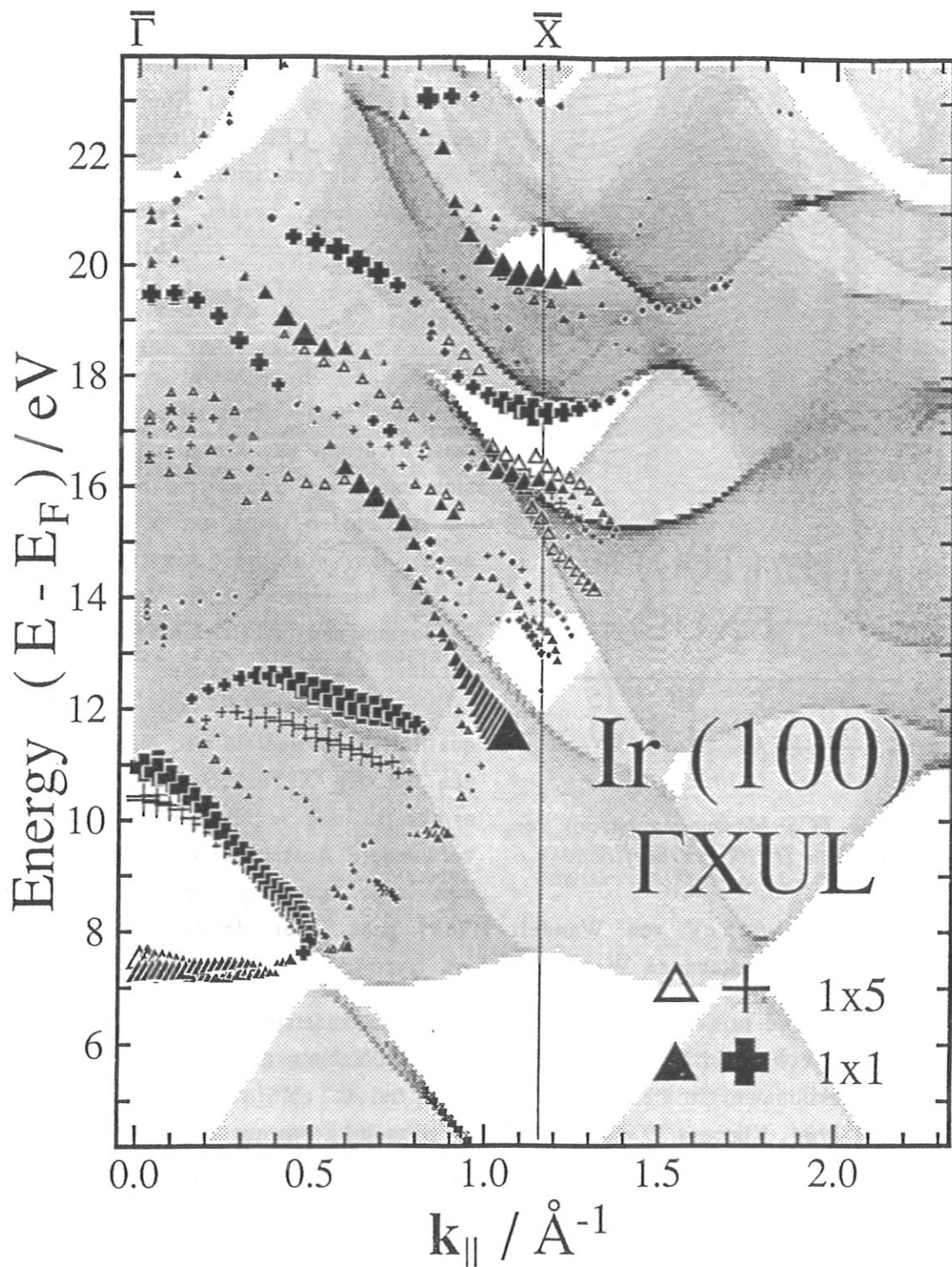


Abb. 8.3: Extrema der Stromänderungen in den TCS-Messungen an Ir(100)-(1x1) und -(1x5) und die theoretisch zu erwartenden Ankopplungsbedingungen gegen k_{\parallel} aufgetragen. Fette Symbole kennzeichnen die Daten der unrekonstruierten (1x1), dünne die der (1x5).

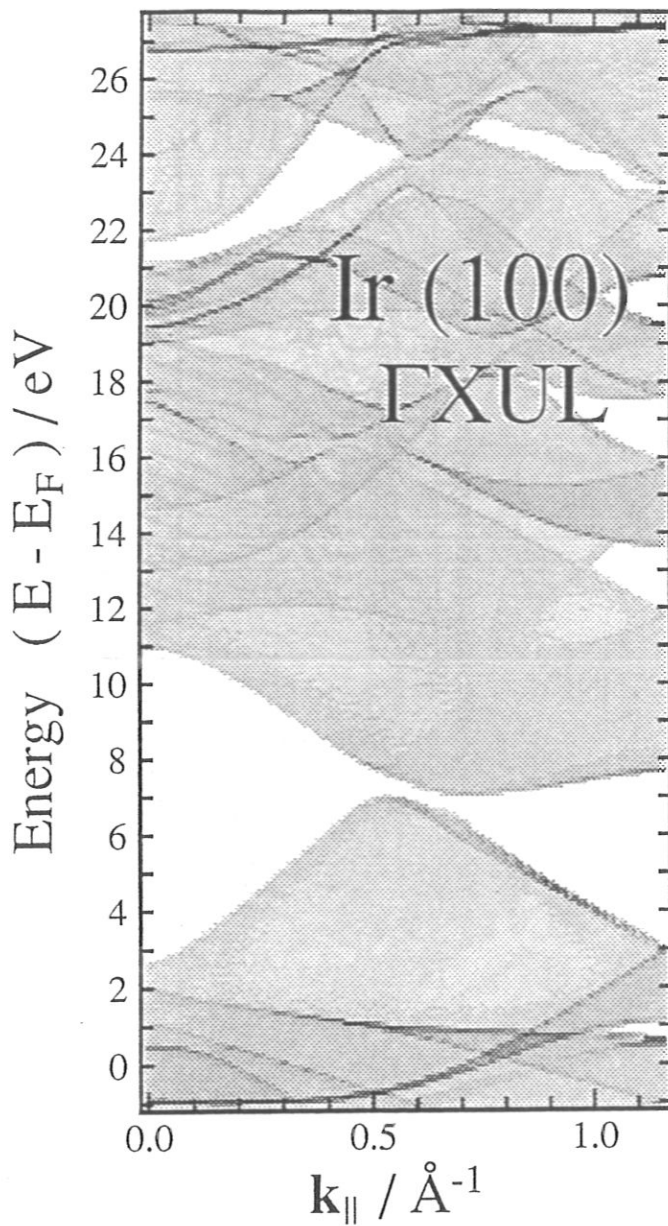


Abb. 8.4: Zustandsdichte in k_{\perp} -Richtung über k_{\parallel} und Energie in linearer Graustufenskala aufgetragen

Die Volumenstruktur B_3 verschmilzt bei kleinem k_{\parallel} mit den d-Band-Emissionen B_1 und B_2 und läßt sich erst ab $k_{\parallel} \geq 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ deutlich als Peakstruktur auflösen. Die Dispersion verläuft zunächst etwas unterhalb der theoretisch vorhergesagten Übergangsenergie, was darauf schließen läßt, daß der um die Übergangsenergie von 9.4 eV höher liegende Anfangszustand in der Rechnung nicht genau stimmt. Das ist in Einklang mit den TCS-Messungen, die (s.o.) aussagen, daß die Theorie in diesem $E(\mathbf{k})$ -Bereich um etwa 0.4 eV zu niedrige Energien liefert. Im Bereich von $k_{\parallel} \approx 0.7 \dots 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ erscheint dieser Übergang aber in den beiden Zählrohren bei deutlich unterschiedlichen Energien. Zur Erklärung dieses Phänomens bedarf es der möglichen Vakuum-Volumen-Übergänge (in den Grafiken mit hell-

Gapstrukturen um den \bar{X} -Punkt herum bleiben auf der (1×5) kaum mehr erkennbare Details übrig: Durch die große Anzahl möglicher Streuungen an der hexagonalen Atomlage verwischen die Strukturen fast vollständig. Ein Interpretationsversuch des Stromabfalles in der Umgebung des \bar{X} -Punktes bei ca. 16 eV, der mit steigendem k_{\parallel} abwärts dispergiert, soll im Rahmen der Diskussion des ΓXWK -Azimuth gewagt werden.

Die IPE-Spektren der unrekonstruierten Ir (100)-Fläche (Abb. 8.5, 8.6, 8.7) zeigen wie bei Ir (111) eine mit den theoretisch vorhergesagten Übergängen sehr gute Übereinstimmung. Die als direkte Volumen-Volumen-Übergänge (in den Grafiken mit dunkelgrauer Farbstufe gekennzeichnet) in d-Bänder identifizierten Strukturen B_1 und B_2 liegen beide sehr nahe an Frei-Volumen-Übergängen (durch mittelgraue Farbstufe symbolisiert) und erscheinen entsprechend intensiv.

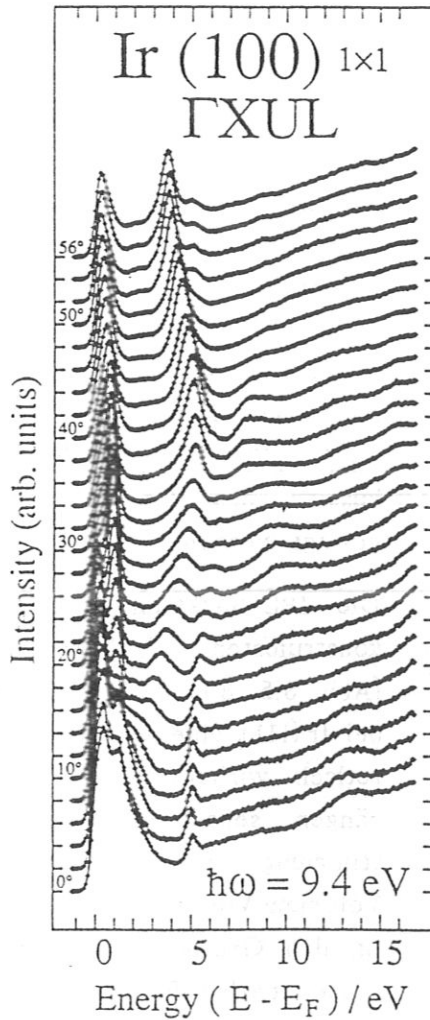


Abb. 8.5: IPE-Winkelserie der unrekonstruierten (1x1)-Phase von Ir(100), aufgenommen mit dem direkt die Probenoberfläche beobachtenden Zählrohr.

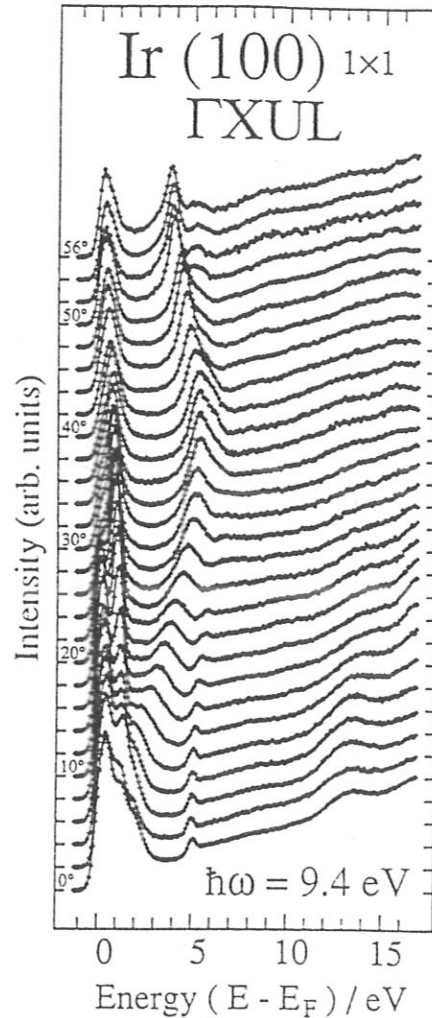


Abb. 8.6: Winkelserie wie in Abb. 8.5, aber über das Spiegelzählrohr aufgenommen

grauer Farbe gekennzeichnet). Gerade im Bereich von $k_{\parallel} = 0.4 \dots 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ sind mehrere eV breite Zusatzemissionen aus solchen Vakuum-Volumen-Übergängen möglich. Die Breite dieser möglichen Zusatzemissionen hat genau die in der Modellbandstruktur (Abb. 3.2) skizzierte Ursache von parallel zum Volumenzustand dispergierender Vakuumparabel. In diesem k_{\parallel} -Bereich herrschen für Anfangszustände von ca. 10 bis 12 eV (mithin 1 bis 3 eV Endzustandsenergie) relativ schlechte Ankopplungsbedingungen, wie aus den TCS-Messungen ersichtlich ist. Das fördert einen größeren Überlappbereich für Vakuumparabel und Volumenzustände durch die Ausbildung einer Art Gapstruktur mit exponentiellem Zerfallen der Vakuumparabel in das Volumen hinein. Diese möglichen Übergänge produzieren einerseits einen sehr stark strukturierten Untergrund, der zu scheinbaren Peakverschiebungen führen kann. Andererseits kann dieser Untergrund deutliche Polarisationseigenschaften aufweisen, da er seinen Ursprung

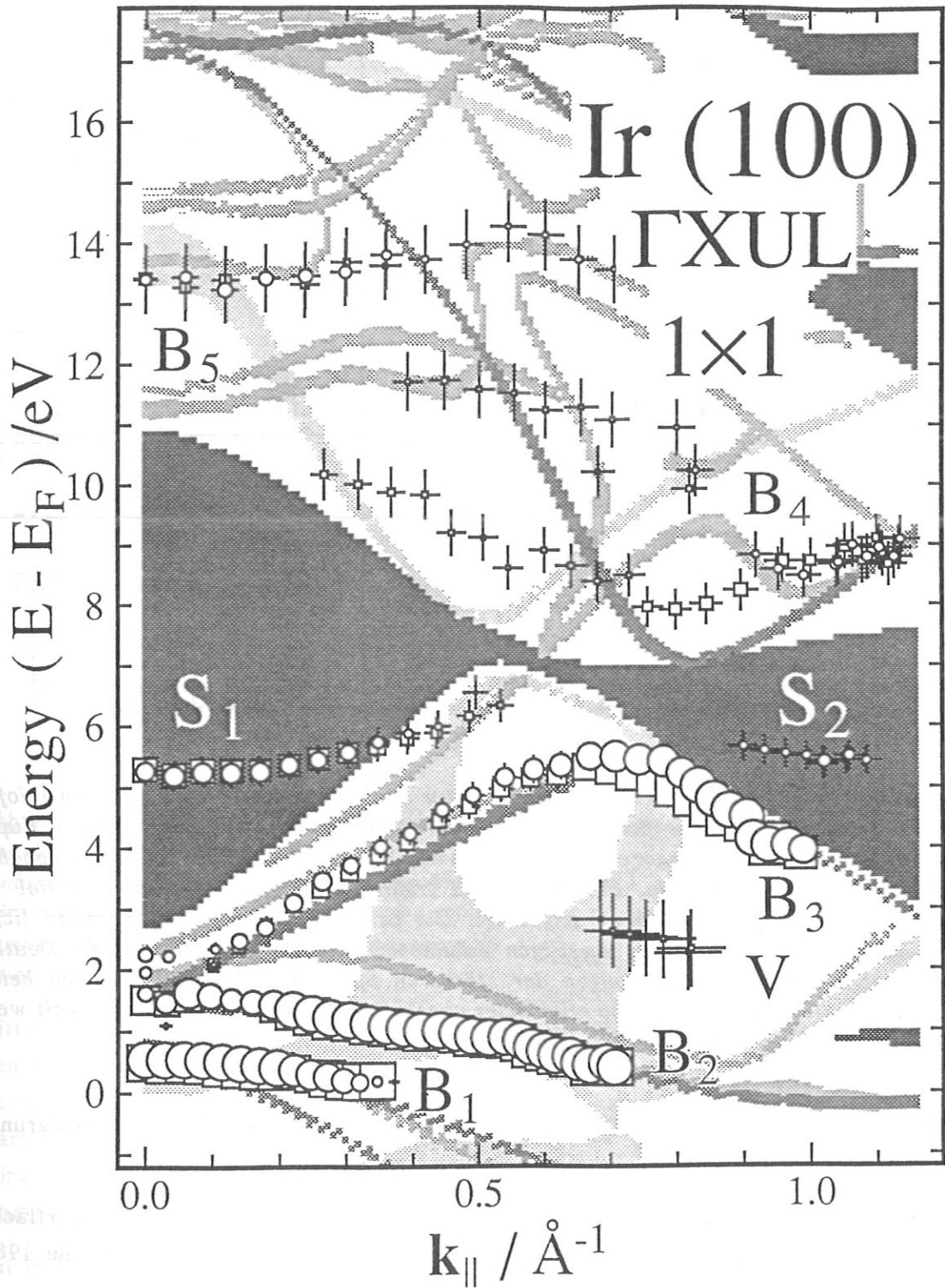


Abb. 8.7: Über $k_{||}$ aufgetragene Peakpositionen und Peakintensitäten der unrekonstruierten (1x1)-Phase von Iridium(100). Hellgrau unterlegte Theoriedaten kennzeichnen mögliche Vakuum-Volumen-Übergänge bei 9.4 ± 0.1 eV, mittelgraue Daten alle möglichen Volumen-Volumen-Übergänge und dunkelgraue Daten die aus der um das innere Potential abgesenkten freien Elektronenparabel möglichen Frei-Volumen-Übergänge. Runde Symbole stammen aus der Meßserie des Spiegelzählrohres (Abb. 8.6), quadratische Symbole aus der Winkelserie des direkt beobachtenden Zählrohres (Abb. 8.5).

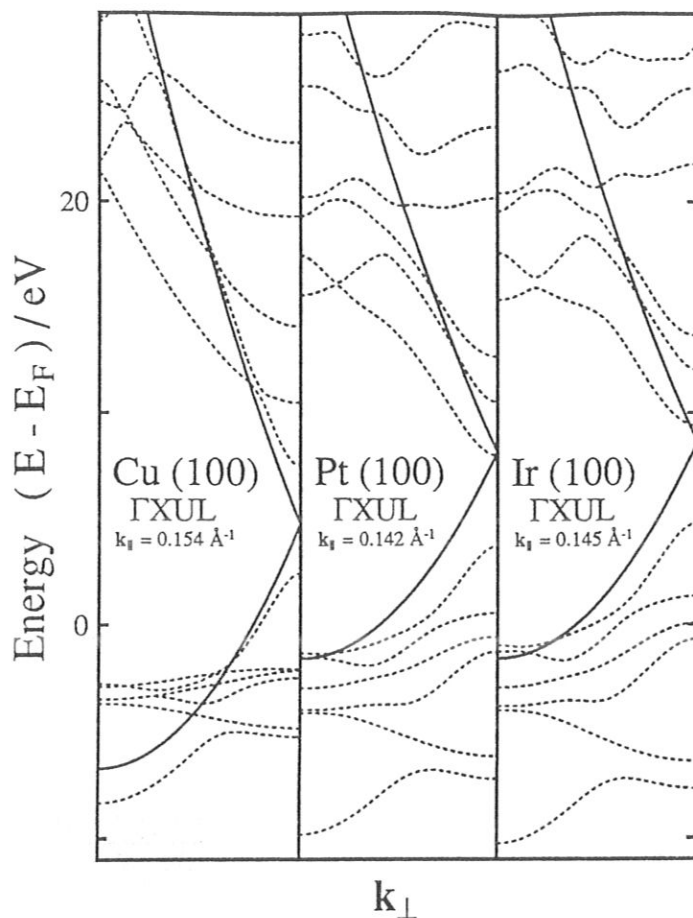


Abb. 8.8: Vergleich der Volumenbandstruktur der beiden 5d-Elemente Platin [Noffke 1989b] und Iridium [Noffke 1989a] mit der Bandstruktur des 3d-Elements Kupfer [Noffke 1988b]. Mit eingezeichnet sind die im Bereich von 10 bis 20 eV angepaßten freien Elektronenparabeln. Für Platin und Iridium wurde ein inneres Potential von 2.0 eV, für Kupfer von 7.1 eV angesetzt. Die herausgezeichneten k_{\perp} -Schnitte liegen an äquivalenten Punkten der jeweiligen Volumenbrillouinzonen ($k_{\parallel} = (\Gamma X)/8$). Deutlich erkennbar sind die Auswirkungen der stärkeren Spin-Bahn-Kopplung bei den beiden 5d-Elementen; die „freien“ Energiebänder oberhalb der Vakuumenergie sind weit weniger freielektronenartig als bei Kupfer.

in relativ scharf definierten Bereichen im k -Raum hat. Ausläufer dieses Untergrundes erscheinen bei 0.8 \AA^{-1} als oberflächeninduzierter Zustand V bei ca. 2 eV.

Ein Hineinlaufen von B_3 ins Gap für große k_{\parallel} , wie bei anderen (100)-Oberflächen beobachtet [Thörner 1983, Dose 1984b, Goldmann 1985a und 1985b, Altmann 1986], läßt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit für Ir(100) nicht beobachten.

Eine Begründung dafür, warum diese Vakuum-Volumen-Übergänge beispielsweise bei Kupfer bislang nicht beobachtet wurden, liefert einerseits die wegen der geringeren Spin-Bahn-Kopplung generell deutlich bessere Ankopplungsmöglichkeit für freie Elektronen (Abb. 8.8). Zum anderen zeigt eine theoretische Vorhersage, bei welchen Energien diese Zusatzstrukturen im Kupfer überhaupt auftreten können (Abb. 8.9) [Eckardt 1984, Noffke 1988b], daß der erste für die BIS interessante Über-

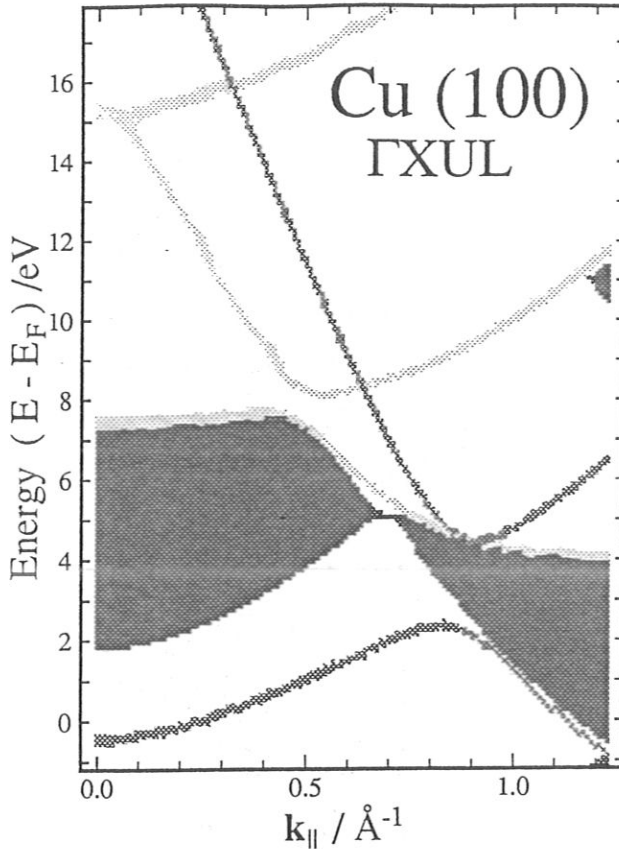


Abb. 8.9: Für Kupfer mögliche Vakuum-Volumen-Übergänge verlaufen erst oberhalb der beiden großen Gaps (hellgrau markiert). Mit eingezeichnet: Frei-Volumen-Übergänge (dunkelgrauer Farbton). Übergangsenergie jeweils 9.4 eV.

Mittelstellung zwischen den Vorhersagen von Frei-Volumen- und Volumen-Volumen-Übergängen ein. Schulter B_5 stammt vermutlich aus mehreren flach dispergierenden Volumenbändern. Als reiner Stromeffekt kann diese Struktur nicht erklärt werden, da im Energiebereich von 22 bis 24 eV die Ankopplungsbedingungen keinen starken Schwankungen unterliegen, wie aus den TCS-Messungen ersichtlich ist. Umnormieren auf konstante Meßzeit verändert qualitativ an den Spektren nur wenig.

Auf der rekonstruierten (1×5) -Oberfläche fehlt dieser Übergang B_5 (Abb. 8.10, 8.11). Die hexagonale Überstruktur hat (wie bereits an den TCS-Daten ersichtlich) einen über alle möglichen Anfangszustände mittelnden Effekt. Daraus folgt, daß direkte Volumen-Volumen-Übergänge in ihrer Intensität geschwächt werden, d.h. die Überstruktur verhält sich erwartungsgemäß wie ein Adsorbat. Zusätzlich ist ein Ansteigen an Zustandsdichteemissionen zu erwarten. Einen Eindruck der k_{\parallel} -abhängigen Zustandsdichte erhält man aus Abb. 8.4. Die Graustufenskala ist dort wieder linear gewählt; hohe DOS-Werte werden durch dunkle Grautöne symbolisiert.

gang erst am oberen Gaprand bei 7.5 eV möglich ist und dieser dann zusammen mit dem Gaprand in Richtung \bar{X} -Punkt dispergiert, so daß eventuell in diesem Bereich schwach erscheinende Strukturen leicht auch als Bandkanteneffekte interpretiert werden können.

Der Bildladungszustand S_1 beginnt am $\bar{\Gamma}$ -Punkt mit der Energie von 5.2 eV und dispergiert mit einer effektiven Masse von $m^*/m = 1.42 \pm 0.13$. Auf halbem Weg zum Zonenrand verschwindet er beim Eintauchen in den Volumenbereich. Dieses Verhalten paßt hinreichend gut zur vorher gemessenen Austrittsarbeit von 6.1 eV. Auch der Zustand S_2 , der in der Nähe des \bar{X} -Punktes bei 5.3 eV als relativ schwache Struktur auftaucht, ist von anderen (100)-Oberflächen hinlänglich als kristallinduzierter Oberflächenzustand bekannt.

Zustand B_4 paßt am Zonenrand sehr gut zu einem theoretisch vorhergesagten Volumen-Volumen-Übergang, nimmt dann aber doch eher eine

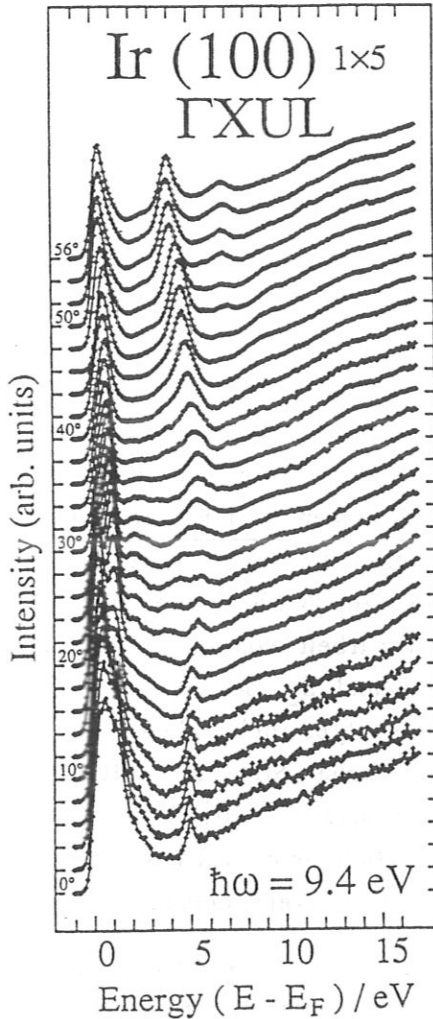


Abb. 8.10: IPE-Winkelserie der rekonstruierten (1x5)-Phase von Ir(100), aufgenommen mit dem direkt die Probenoberfläche beobachtenden Zählrohr.

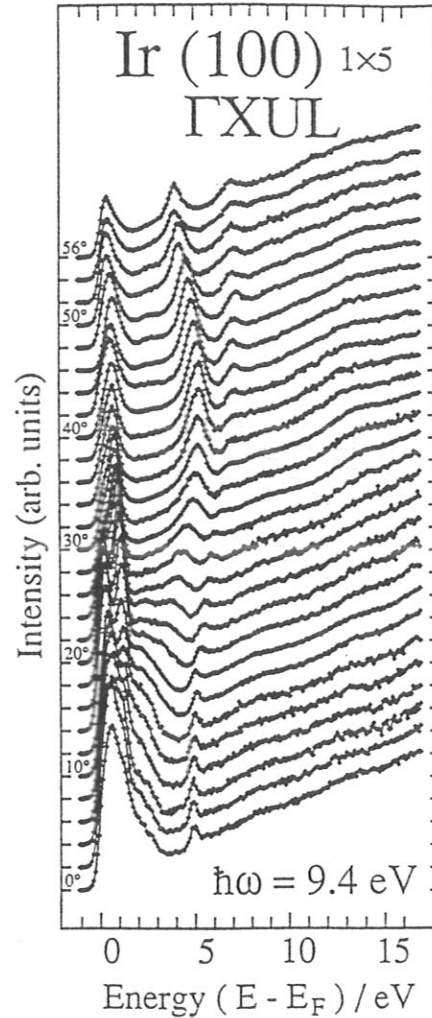


Abb. 8.11: Winkelserie wie in Abb. 8.10, aber mit dem Spiegelzählrohr gemessen.

Ein Blick auf die beiden d-Band-Übergänge B_1 und B_2 zeigt, daß der Übergang B_2 in der Umgebung von $\bar{\Gamma}$ gegenüber der unrekonstruierten (1x1)-Phase (Abb. 8.7) eine Verschiebung in Richtung Fermienergie zeigt (Abb. 8.12). In diesem Bereich (1.2 eV oberhalb E_F) ist aber sowohl die k_{\parallel} -abhängige, nur über k_{\perp} integrierte Zustandsdichte als auch die über k_{\parallel} und k_{\perp} innerhalb der Spiegelebene integrierte Zustandsdichte durch den insgesamt flachen d-Band-Bereich recht hoch, so daß die Peakverschiebung als Zustandsdichteeffekt [z.B. Donath 1988] erklärt werden kann. Durch Beugung an der geometrisch schlecht mit der quadratischen Unterlage harmonisierenden hexagonalen Überstruktur erhöhen sich auf den rekonstruierten (100)-Oberflächen die Zustandsdichteanteile in der IPE-Spektren (vgl. S. 21).

Zustand B_3 zeigt im Wesentlichen die gleiche Dispersion wie auf der (1x1), hat aber als Volumenzustand deutlich an Intensität verloren. Außerdem hat sich das

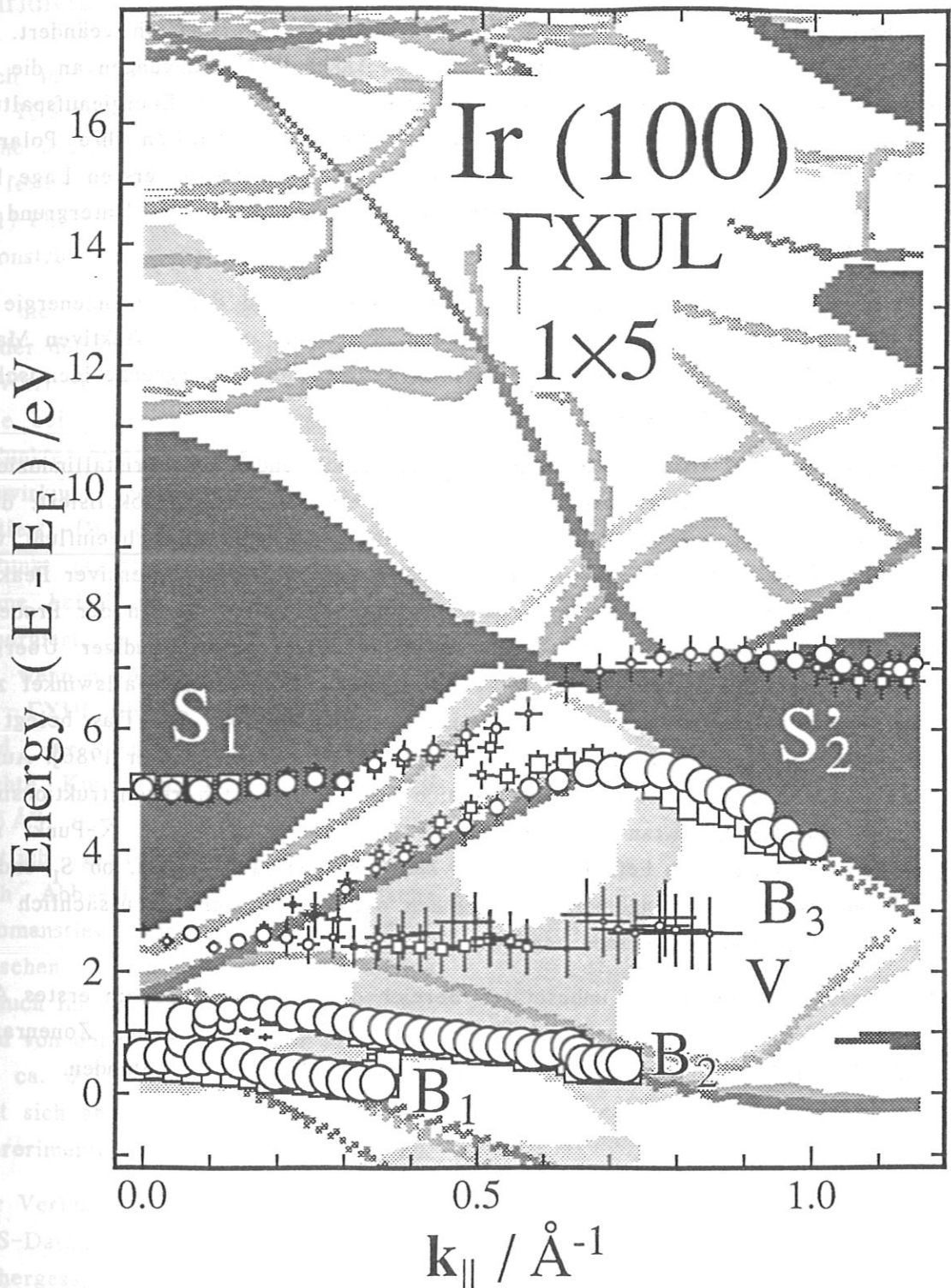


Abb. 8.12: Von k_{\parallel} abhängig aufgetragene Peakpositionen und Peakintensitäten aus den IPE-Spektrenserien der rekonstruierten (1×5)-Phase von Iridium(100). Hellgrau unterlegte Theoriedaten kennzeichnen analog Abb.8.7 mögliche Vakuum-Volumen-Übergänge, mittelgraue Daten alle möglichen Volumen-Volumen-Übergänge und dunkelgraue Daten die aus der um das innere Potential abgesenkten freien Elektronenparabel möglichen Frei-Volumen-Übergänge. Runde Symbole stammen aus der Meßserie des über den VUV-Spiegel beobachtenden (Abb. 8.11), quadratische Symbole aus der Serie des direkt beobachtenden Zählrohres (Abb. 8.10).

Verhalten im Bereich des Vakuum-Volumen-Zustandes V merklich geändert. Die Intensität von V hat aufgrund der veränderten Ankopplungsbedingungen an die Anfangszustände bei ca. 13 eV zugenommen, und die scheinbare Energieaufspaltung von B_3 aufgrund des strukturierten Untergrundverhaltens deutlich ihre Polarisationsrichtung gedreht. Durch die Streueffekte der rekonstruierten ersten Lage kann jetzt ein größerer bzw. weniger scharf definierter k -Bereich zum Untergrund und zur Struktur V beitragen.

Der Bildladungszustand S_1 ist wie erwartet zusammen mit der Vakuumenergie um 0.2 eV zu niedrigeren Energien gerutscht und dispergiert mit der effektiven Masse $m^*/m = 1.47 \pm 0.07$. Das ist ein Wert, der im Rahmen der Fehlergrenze identisch ist mit dem der unrekonstruierten Fläche.

Der auf der (1×1) vorhandene Zustand S_2 ist verschwunden. Als kristallinduzierter Oberflächenzustand ist er hauptsächlich in der ersten Atomlage lokalisiert; durch die Änderung der Geometrie gerade dieser Lage muß er deutlich beeinflusst werden. Am \bar{X} -Punkt bei ca. 7 eV taucht jedoch ein neuer, relativ intensiver Peak S_2' auf, der nur schwache Dispersion zeigt. Ein durch gezieltes Heizen der Probe bis knapp an die Umwandlungstemperatur heran erzeugter unvollständiger Übergang von der unrekonstruierten (1×1) zur (1×5) bei festem Elektroneneinfallswinkel zeigt ein Verschwinden von S_2 bei gleichzeitigem Anwachsen von S_2' . Das belegt ein weiteres Mal das inselförmige Wachstum der (1×5) -Bereiche [Hösler 1986]. Außerdem erhärtet es die Annahme, daß es sich bei S_2' um einen rekonstruktionsinduzierten Oberflächenzustand handelt, zumal sich der Zustand am \bar{X} -Punkt noch deutlich im Gapbereich befindet. Es kann hier nicht geklärt werden, ob S_1 und S_2' fließend bei ca. 0.6 \AA^{-1} ineinander übergehen oder ob es sich um ursächlich verschiedene Oberflächenzustände handelt.

Mit diesem Zustand ist im unbesetzten Bereich der Energiebänder ein erstes Analogon zu dem bei Heimann et al [1979] ebenfalls in der Nähe des Zonenrandes beobachteten besetzten Oberflächenzustandes auf Au (100) - (5×20) gefunden.

9. Iridium (100) - Γ XWK

Auch in der k_{\parallel} -abhängigen Darstellung der TCS-Daten für die Γ XWK-Spiegelenebene von Ir(100) (Abb. 9.3) entsprechen die fetten Symbole der unrekonstruierten (1x1)-Phase (Abb. 9.1), die dünnen der rekonstruierten (1x5)-Phase (Abb. 9.2).

Für die Vakuumkante der (1x1) wurde wieder der im vorigen Kapitel ermittelte Wert von 6.1 eV angesetzt. Stromabfälle bei 7.5 eV in der Umgebung des $\bar{\Gamma}$ -Punktes werden wie schon vorher als Auswirkung der Bildladungsserie interpretiert. Die obere Gapkante, die am $\bar{\Gamma}$ -Punkt natürlich wie in der Γ XUL-Ebene bei 11 eV beginnt und abwärts dispergiert, wird von der Theorie her gut, wenn auch nicht so perfekt wie in der Γ XUL-Ebene wiedergegeben. So wird der experimentell beobachtete leichte Knick in der Dispersion bei 0.25 \AA^{-1} und 10 eV in der Rechnung deutlich glatter wiedergegeben (vgl. auch Abb. 9.4). Auch der schwache Stromanstieg zwischen 0.2 und 0.8 \AA^{-1} zwischen 12 und 10 eV, der sich analog ja auch im Γ XUL-Azimuth wiederfindet, wird von der Theorie her für kleines k_{\parallel} um ca. 0.5 eV zu niedrig beschrieben, paßt sich aber bis 0.8 \AA^{-1} in etwa dem experimentell beobachteten Verlauf an.

Der Verlauf des großen Gaps bei 14...21 eV in der Umgebung von \bar{M} muß von den TCS-Daten her um 0.5 bis 1 eV höher angesetzt werden als von der Theorie vorhergesagt. Der qualitative Verlauf um den Gaprand herum wird jedoch auch bis in feinere Details von der Theorie recht gut wiedergegeben, so z.B. das Abknicken des Gaprandes bei 1.0 \AA^{-1} und 19 eV sowie die oberhalb dieses Bereiches ab etwa 20.5 eV wieder einsetzende positive Stromflanke, die die Oberkante dieses Gaps markiert.

Probleme bereitet die starke zweite Struktur in diesem Gap, die von hohen Energien her kommend bei 1.2 \AA^{-1} beginnt und abwärts dispergiert. Bei 1.5 \AA^{-1} und

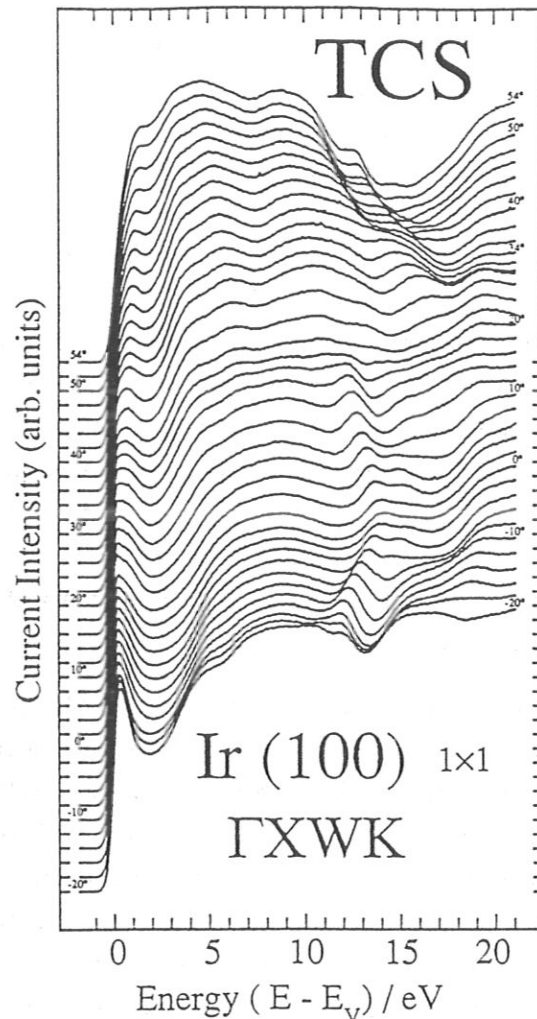


Abb. 9.1: TCS-Winkelserie der unrekonstruierten (1x1)-Phase von Ir(100) im Γ XWK-Azimuth.

19 eV endet sie augenscheinlich noch nicht, obwohl aus meßtechnischen Gründen zu größeren k_{\parallel} -Werten keine experimentellen Daten vorliegen. Sämtliche in Abb. 9.3 gezeigten experimentellen Daten stammen aus Zuständen oberhalb der Vakuumenergie, auch wenn deren Gesamtenergie um den Anteil $E(k_{\parallel})$ reduziert wird. Ein Oberflächenzustand kann aber nur unterhalb der Vakuumenergie als gebundener Zustand existieren. Die Interpretation als hochenergetischer Oberflächenzustand scheidet folglich aus. Auch ein deutliches Verschieben der Gapoberkante zu niedrigeren Energien brächte keine einleuchtende Erklärung für diese Struktur, da dann ein Ansteigen des Stromes und nicht (wie hier beobachtet) ein noch stärkeres Abfallen erkennbar sein müßte.

Der intensive Stromanstieg bei 25 eV, der sich ziemlich ohne Energiedispersion über den ganzen Meßbereich erstreckt, läßt sich mit der in der Theorie ab 26.7 eV massiv ansteigenden Gesamtzustandsdichte erklären (Abb. 9.4, 9.5). Außerdem stehen bei dieser Energie zur Mittelung über verschiedene k -Bereiche auch bereits genügend austauschbare reziproke Gittervektoren zu Beugungseffekten auch außerhalb der Spiegelebenen zur Verfügung.

Auf der rekonstruierten (1x5) scheint sich der untere Rand des großen Gaps um den \bar{M} -Punkt energetisch abzusenken. Ein Stromabfall beginnt bei $k_{\parallel} = 0.85 \text{ \AA}^{-1}$ und 18.5 eV und dispergiert bis zum Rand des Meßbereichs bei $k_{\parallel} = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ und 15 eV abwärts. Dieser Stromabfall sieht wie der untere Rand eines Volumengaps aus. Diese einzige deutlichere Struktur in den TCS-Daten der rekonstruierten Oberfläche (außer dem wie in der Γ XUL-Ebene leicht verwischten Gap am $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei 10.5 eV und der Bildladungsserie an der Vakuumkante) liegt aber unbegründbar in einem Bereich eher noch zunehmender Volumenzustandsdichte. Bemerkenswert ist jedoch, daß sich eine sehr ähnlich aussehende Struktur an fast identischer Stelle sowohl auf Ir(111) als auch (Abb. 8.3) im Γ XUL-Azimuth der Ir(100)-(1x5) wiederfindet. Dort läuft dieser Stromabfall durch den \bar{X} -Punkt und wird bei 17 eV durch das offenbar nur teilweise aufgefüllte Volumengap durchbrochen. Somit kann man zumindest vermuten, daß diese Stromstruktur

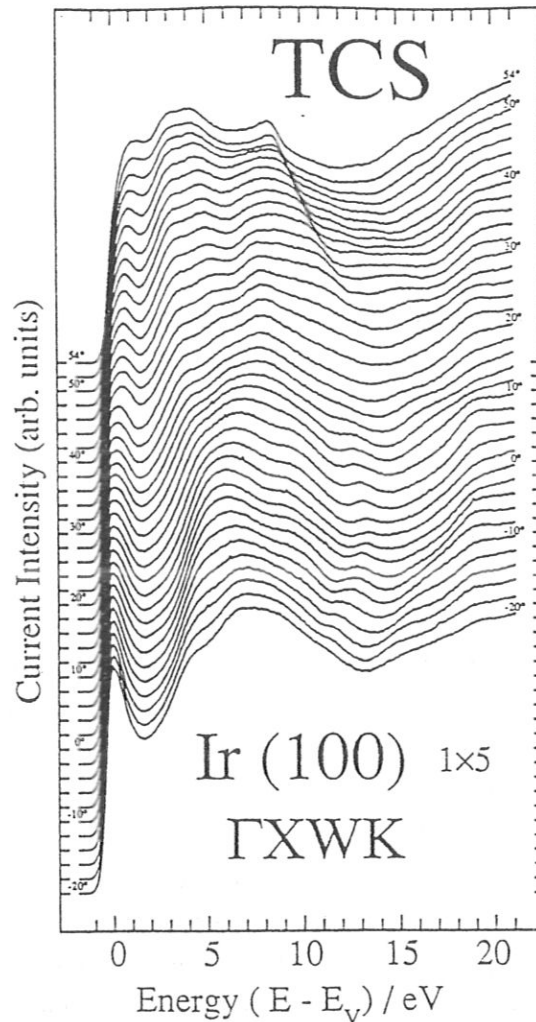


Abb. 9.2: TCS-Winkelserie der rekonstruierten Ir(100)-(1x5)-Oberfläche

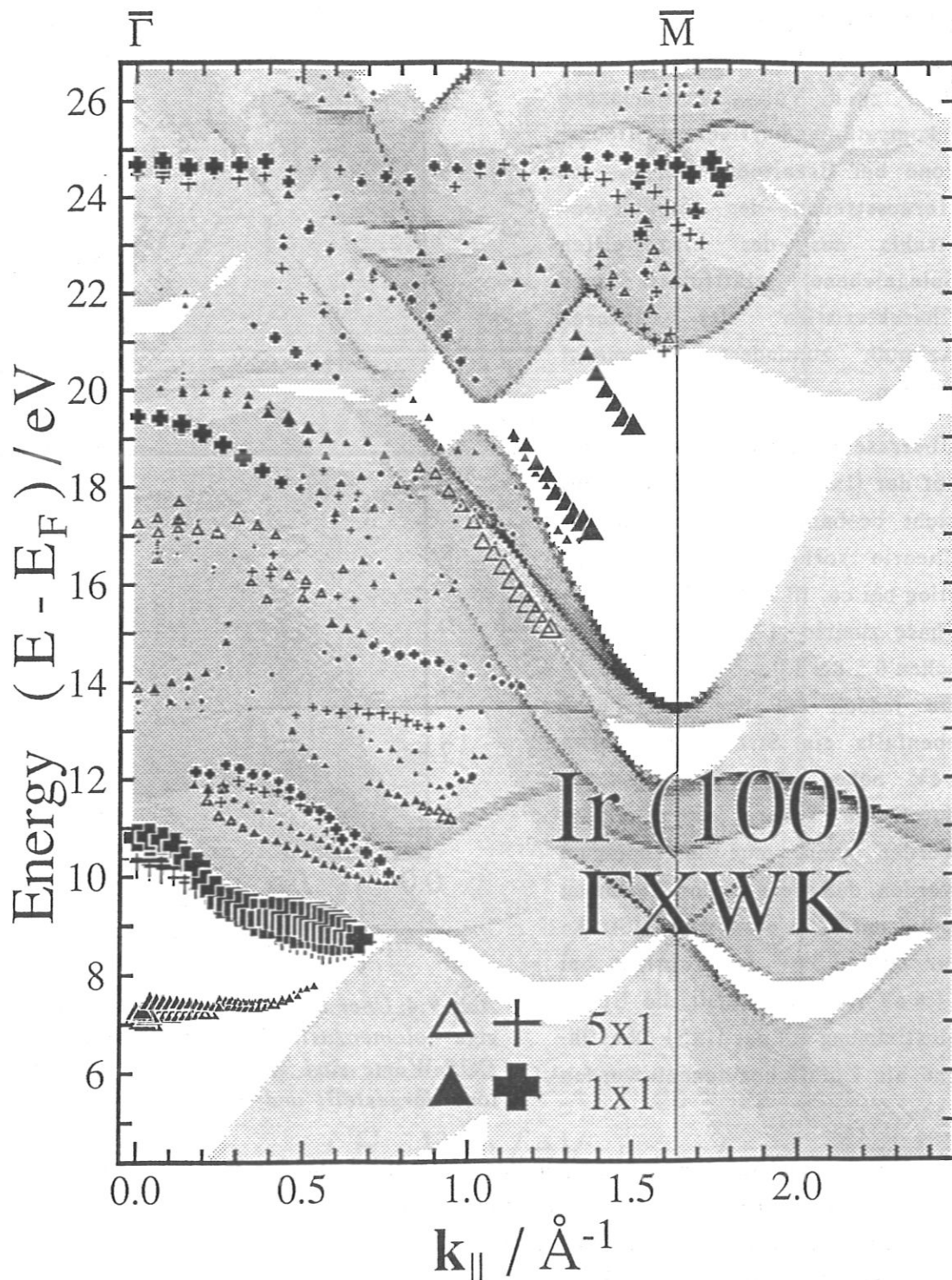


Abb. 9.3: Extrema der Stromänderungen in den in Abb. 9.1 und 9.2 gezeigten TCS-Daten von Ir(100)-(1x1) und -(1x5) und die theoretisch zu erwartenden Ankopplungsbedingungen gegen k_{\parallel} aufgetragen. Fette Symbole kennzeichnen wieder die Daten der unrekonstruierten (1x1), dünne die der rekonstruierten (1x5).

etwas mit der hexagonal angeordneten ersten Lage der rekonstruierten (100)- als auch der (111)-Oberflächen zu tun haben kann. Vorstellbar ist, daß durch die zur Volumenbrillouinzone inkompatible Oberflächenbrillouinzone bei Erhaltung von $|k_{\parallel}|$ ein Herausstreuen des Elektronenstrahls aus der eingestellten Spiegelebene stattfindet, und Charakteristika des anderen Azimuth zumindest beigemischt werden.

Überraschenderweise taucht der auf der (1x1)-Phase experimentell nicht beobachtete, aber von der Theorie vorhergesagte Stromanstieg bei ca. 13.3 eV auf der (1x5)-Phase zumindest im Bereich zwischen 0.5 bis 1.0 \AA^{-1} auf (Abb. 9.3). Da jedoch auf der (1x1)-Phase ebenfalls ein Stromanstieg etwa 1 eV höher erkennbar ist, der durch die Theorie nicht erklärt werden kann, muß angenommen werden, daß diese in der Rechnung kaum mit k_{\parallel} dispergierende Struktur bei 13.3 eV in Wahrheit bei 14.6 eV liegt und somit die Übereinstimmung auf der (1x5)-Oberfläche als Zufall bezeichnet werden kann.

Die IPE-Daten (Abb. 9.6, 9.7) zeigen dagegen auf den beiden Flächen vergleichsweise wenig spektakuläres Verhalten. Die beiden d-Band-Emissionen B_1 und B_2 folgen auf der (1x1) gut dem theoretisch berechneten Verlauf (wie vorher in hellgrauem Farbton markiert, Abb. 9.12) und erhalten auf der (1x5) bei etwa 0.9 eV oberhalb der Fermienergie deutlich mehr Zustandsdichtebeiträge (vgl. Abb. 9.4).

Zustand B_3 reproduziert im Rahmen der Meßgenauigkeit exakt der theoretisch vorhergesagten Verlauf und wird durch die Rekonstruktion etwas schwächer. Gleiches gilt für Zustand B_4 , der aber um 0.3 eV höher liegt als von der Theorie vorhergesagt.

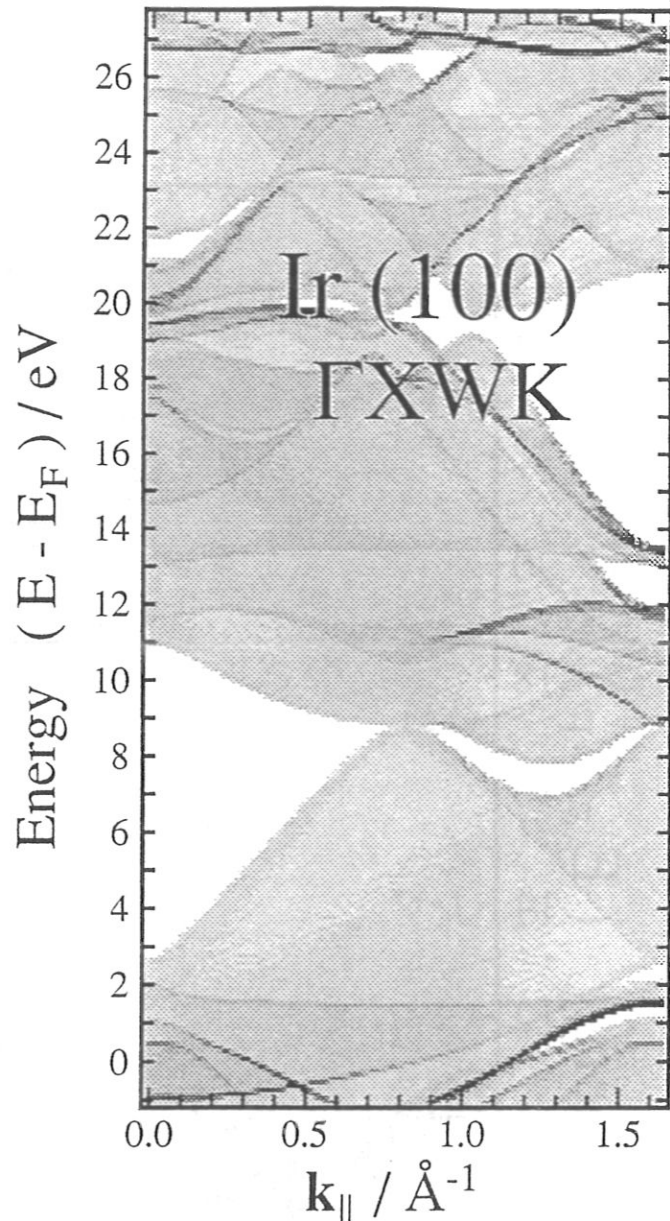


Abb. 9.4: Über k_{\perp} aufintegrierte, von k_{\parallel} abhängige Volumenzustandsdichte von Ir(100). Hohe DOS-Werte sind wieder durch dunkle Grautöne dargestellt und umgekehrt.

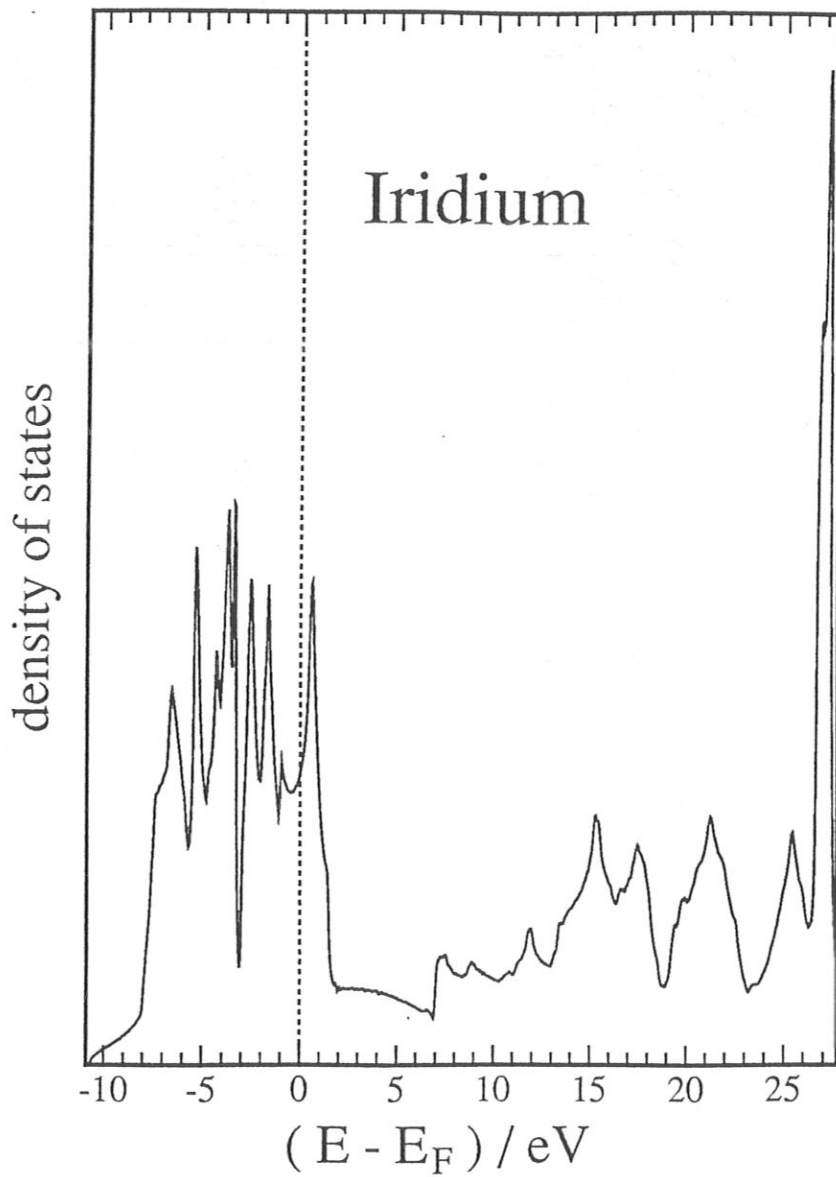


Abb. 9.5: Über alle k integrierte dreidimensionale Zustandsdichte von Iridium. Der von der Theorie [Noffke 1989a] her vorausgesagte scharfe Peak bei 27 eV scheint sich durch die TCS-Messungen zu bestätigen (vgl. Abb. 9.1, 9.3).

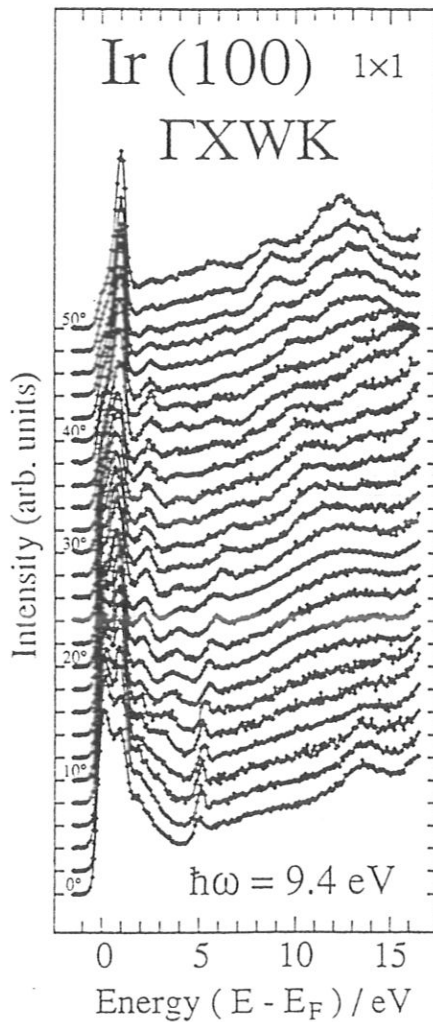


Abb. 9.6: IPE-Spektren der unrekonstruierten Ir(100)-(1x1)-Oberfläche, aufgenommen von dem die Oberfläche direkt beobachtenden Zählrohr.

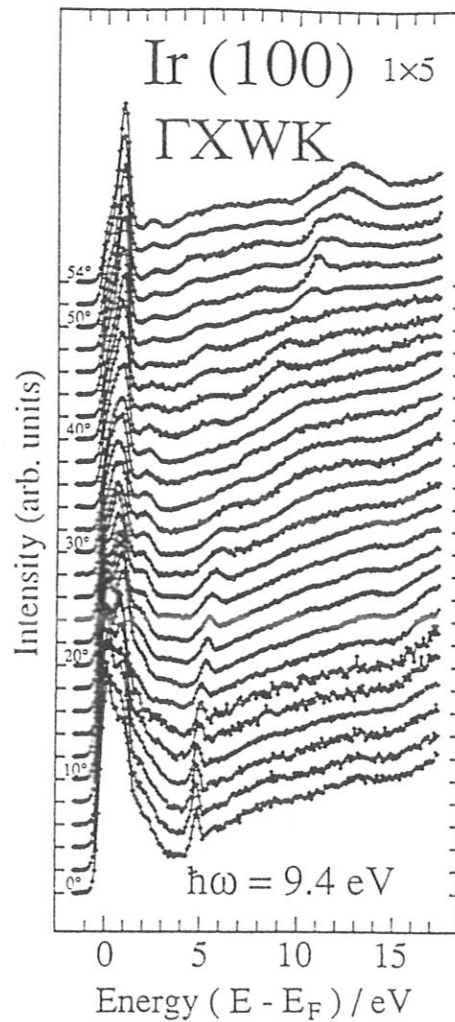


Abb. 9.7: Wie Abb. 9.6, aber Daten von der rekonstruierten (1x5)-Oberfläche

Die Möglichkeit von Vakuum-Volumen-Übergängen (wiederum in hellgrau dargestellt) besteht bei kleinem k_{\parallel} nur in der Nähe der Fermienergie, was einen Teil des erhöhten Zustandsdichtebeitrags am d-Band auf der (1x5) mit erklären kann. Im Bereich zwischen B_3 und B_5 sorgen die Vakuum-Volumen-Übergänge allerdings in dem für sie energetisch möglichen Bereich wiederum für scheinbare Peakverschiebungen zwischen über Spiegel und direkt beobachtendem Zählrohr. Außerdem können B_4 und B_5 im Bereich zwischen $k_{\parallel} = 0.4 \dots 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ experimentell sehr schlecht voneinander getrennt werden, vielleicht wegen dieser Vakuum-Volumen-Zusatzemissionen.

Auf der (1x5) läßt sich der Zustand B_4 nur mehr bis $k_{\parallel} = 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ verfolgen (Abb. 9.13). Dafür taucht energetisch etwas oberhalb eine schwache Zusatzstruktur auf (mit V bezeichnet), die mit dem theoretischen Vakuum-Volumen-Verlauf mit k_{\parallel} zu niedrigeren Energien dispergiert.

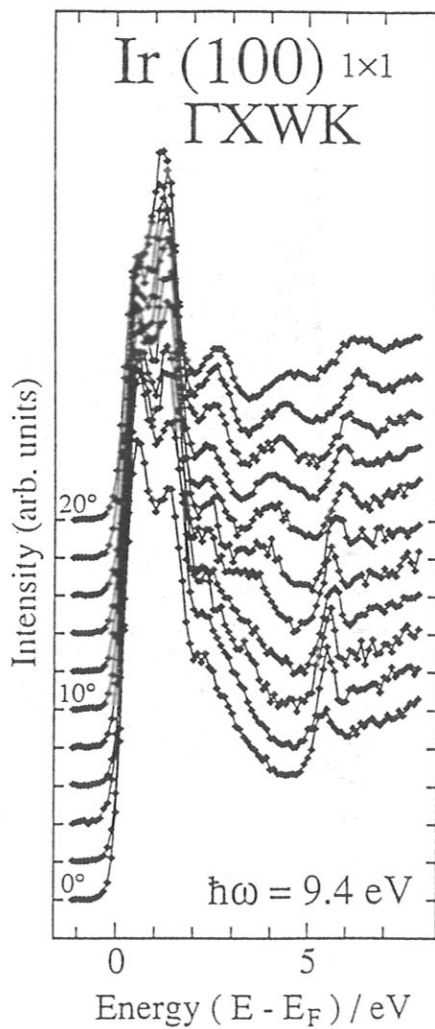


Abb. 9.8: IPE-Winkelserie der unrekonstruierten Ir (100)-(1x1) im niederenergetischen Bereich bei kleinen Kippwinkeln, aufgenommen mit dem die Probe direkt beobachtenden Zählrohr.

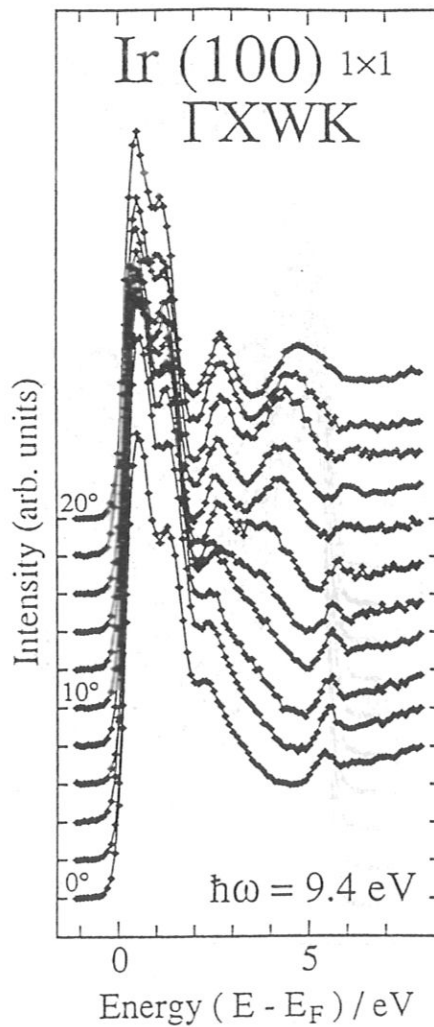


Abb. 9.9: Wie Abb. 9.8, aber mit dem Spiegelzählrohr gemessen

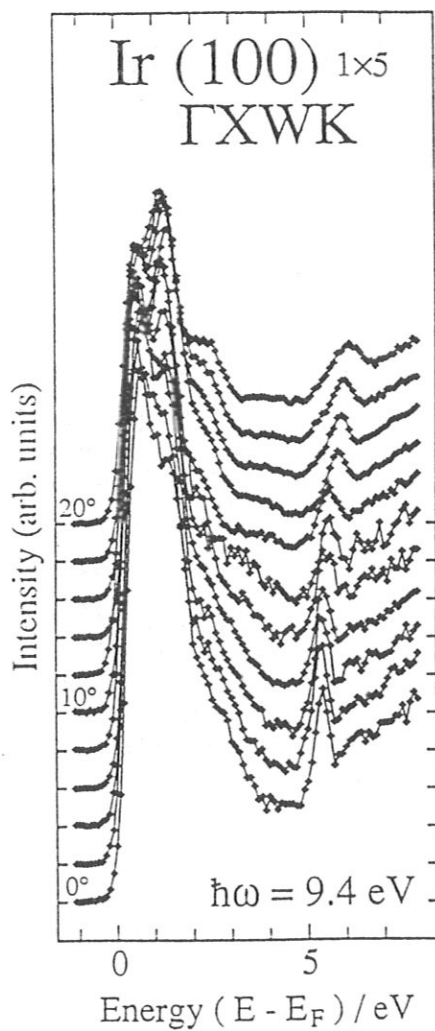


Abb. 9.10: Analog zu Abb. 9.8: IPE-Winkelserie der rekonstruierten Ir(100)-(1x5) aufgenommen mit dem die Probe direkt beobachtenden Zählrohr.

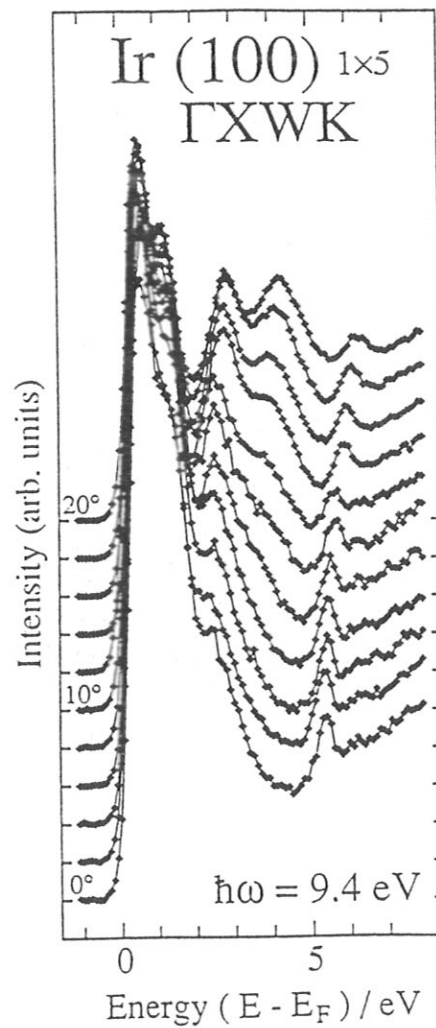


Abb. 9.11: Wie Abb. 9.10, aber mit dem Spiegelzählrohr gemessen

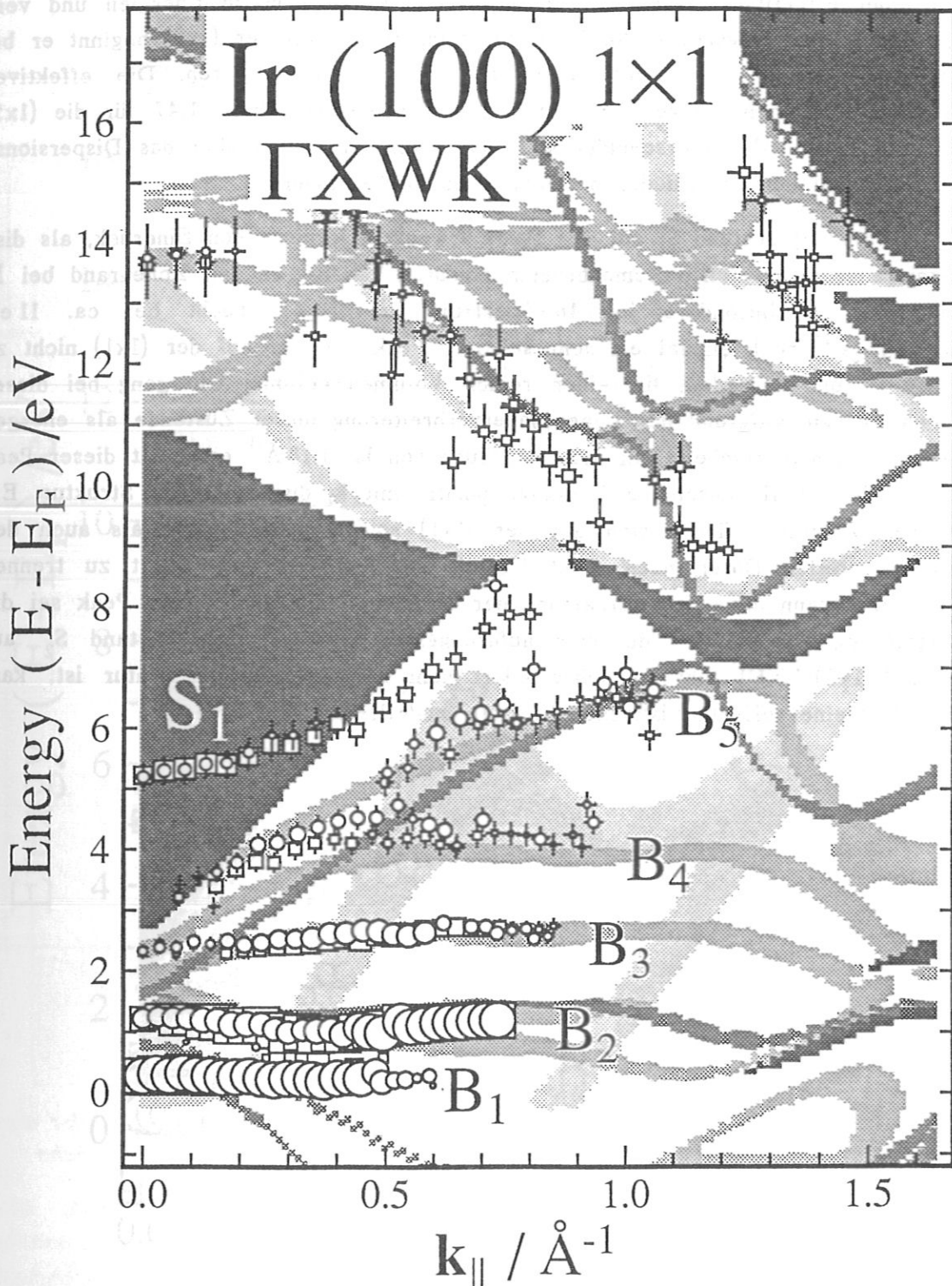


Abb. 9.12: Gegen $k_{||}$ aufgetragene Peakpositionen und Peakintensitäten aus den in Abb. 9.6, 9.8 und 9.9 gezeigten IPE-Winkelserien der unrekonstruierten (1x1)-Phase von Iridium. Hellgrau bezeichnete Theoriedaten sind wieder (jeweils für 9.4 eV Übergangsenergie berechnet) mögliche Vakuum-Volumen-Übergänge, mittelgrau Volumen-Volumen-Übergänge und dunkelgrau Frei-Volumen-Übergänge. Runde Symbole bezeichnen Daten, die mit dem Spiegelzählrohr gemessen wurden. Quadratische Symbole bezeichnen Daten, die mit dem direkt beobachtenden Zählrohr gemessen wurden.

Der Bildladungszustand S_1 auf der (1x1) beginnt am $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei 5.2 eV, dispergiert mit einer effektiven Masse von $m^*/m = 1.19 \pm 0.12$ zu höheren Energien und verschwindet erwartungsgemäß bald im Volumenbereich. Auf der (1x5) beginnt er bei ca. 5.0 eV am $\bar{\Gamma}$ -Punkt mit $m^*/m = 1.23 \pm 0.15$ zu dispergieren. Die effektiven Massen der beiden Spiegelebenen (vgl. 1.42 für die (1x1) bzw. 1.47 für die (1x5) im Γ XUL-Azimuth) unterscheiden sich also signifikant, nicht aber das Dispersionsverhalten auf den verschiedenen Oberflächenmodifikationen.

Der Bildladungszustand S_1 auf der (1x5) erweckt allerdings den Eindruck, als dispergiere er durch den Volumenbereich hindurch bis fast an den Zonenrand bei \bar{M} und 13 eV. Insbesondere im 46° -Spektrum der (1x5) taucht bei ca. 11 eV ($k_{\parallel} = 1.18 \text{ \AA}^{-1}$) noch einmal ein sehr scharfer Peak auf, der auf der (1x1) nicht zu sehen ist und außerdem für einen reinen Volumen-Volumen-Übergang bei dieser hohen Energie aufgrund der Lebensdauererweiterung dieser Zustände als energetisch zu schmal erscheint. In der Umgebung von $k_{\parallel} = 1.18 \text{ \AA}^{-1}$ erscheint dieser Peak (vgl. Abb. 9.7) als anscheinend einzige positiv mit k_{\parallel} dispergierende Struktur. Ein solches Verhalten findet sich auf der (1x1) sowohl der Theorie als auch den experimentellen Daten nach nicht (soweit die Strukturen überhaupt zu trennen sind). Das kann etwas zur Erhärtung der Annahme beitragen, dieser Peak sei die Fortsetzung von S_1 . Ob die sich aufdrängende Analogie zum Zustand S_2' auf Ir(100)-(1x5)- Γ XUL physikalischer oder mehr optisch-zufälliger Natur ist, kann vielleicht eine vollrelativistischen Einstufenmodellrechnung klären.

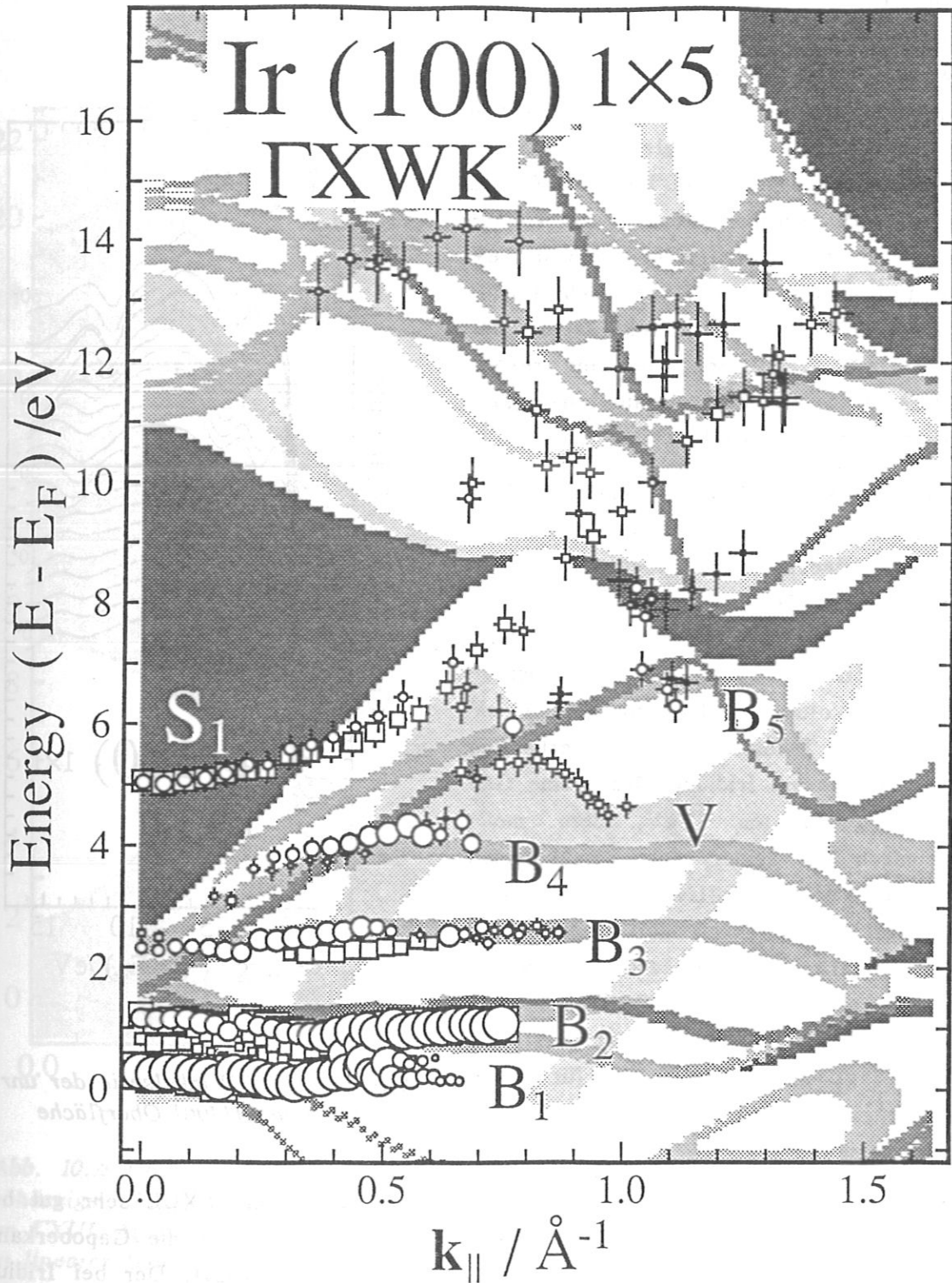


Abb. 9.13: Wie in Abb. 9.12 gegen k_{\parallel} aufgetragene Peakpositionen und Peakintensitäten aus den in Abb. 9.7, 9.10 und 9.11 gezeigten IPE-Winkelserien, aber hier für die rekonstruierte (1×5)-Phase von Iridium.

10. Platin (100) - Γ XUL

Die TCS-Daten von Pt(100)-(1x1) zeigen eine klare Analogie zu denen von Ir(100)-(1x1) (Abb. 10.1). Die Austrittsarbeit für die unrekonstruierte (1x1) von Pt(100) konnte mit vergleichbaren Symmetrieüberlegungen wie bei Ir(100) zu 5.5 ± 0.2 eV bestimmt werden; der Unterschied in der Austrittsarbeit von 0.1 eV beim Übergang von (1x1) nach (5x20) [Behm 1983] ließ sich direkt anhand der TCS-Daten verifizieren. Für die rekonstruierte (5x20) folgt daraus eine Austrittsarbeit von 5.4 ± 0.2 eV.

Die Gapobergrenze am $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei 9 eV wird von der Theorie [Noffke 1989b] fast perfekt wiedergegeben, ebenso das Gap am \bar{X} -Punkt bei 16 eV und darüber die Gapunterkante bei 18.8 eV. Ebenfalls stimmt bis auf 0.2 eV die flach dispergierende Volumenstruktur bei ca. 10 eV mit der Theorie überein, erheblich besser als bei Iridium. Das kleine Gap am \bar{X} -Punkt um 12 eV, dem meßtechnisch hier leider nicht beizukommen ist (Elektroneneinfallswinkel auf $\leq 60^\circ$ begrenzt), sieht nach der Theorie bei Platin qualitativ so aus wie es sich aus den experimentellen TCS-Daten von Iridium an gleicher Stelle dort darstellen sollte (vgl. mit Abb. 8.3); die für Platin vorhergesagte Gapform wird also bei Iridium gemessen.

Das Gap bei 16 eV am \bar{X} -Punkt wird wie schon bei Ir(100)- Γ XUL sehr gut beschrieben; bei dem kleineren Gap darüber (bei 19.5 eV) scheint die Gapoberkante um ca. 1 eV höher zu liegen als von der Theorie vorhergesagt. Der bei Iridium vorhandene Stromanstieg um $\bar{\Gamma}$ bei 19.5 eV (vgl. Abb. 8.1, 8.3) findet sich bei Platin nur mehr andeutungsweise wieder. Die Zustandsdichte von Platin (Abb. 10.2) sieht in diesem Energiebereich aber nur unwesentlich verschieden von der von Iridium aus (Abb. 8.4). Eine Erklärung für diesen Effekt steht noch aus.

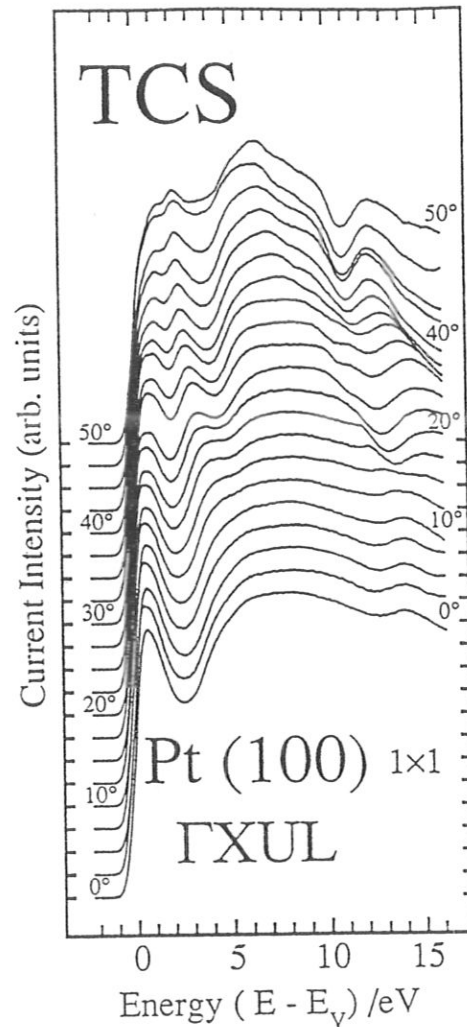


Abb. 10.1: TCS-Winkelserie der unrekonstruierten Pt(100) Oberfläche

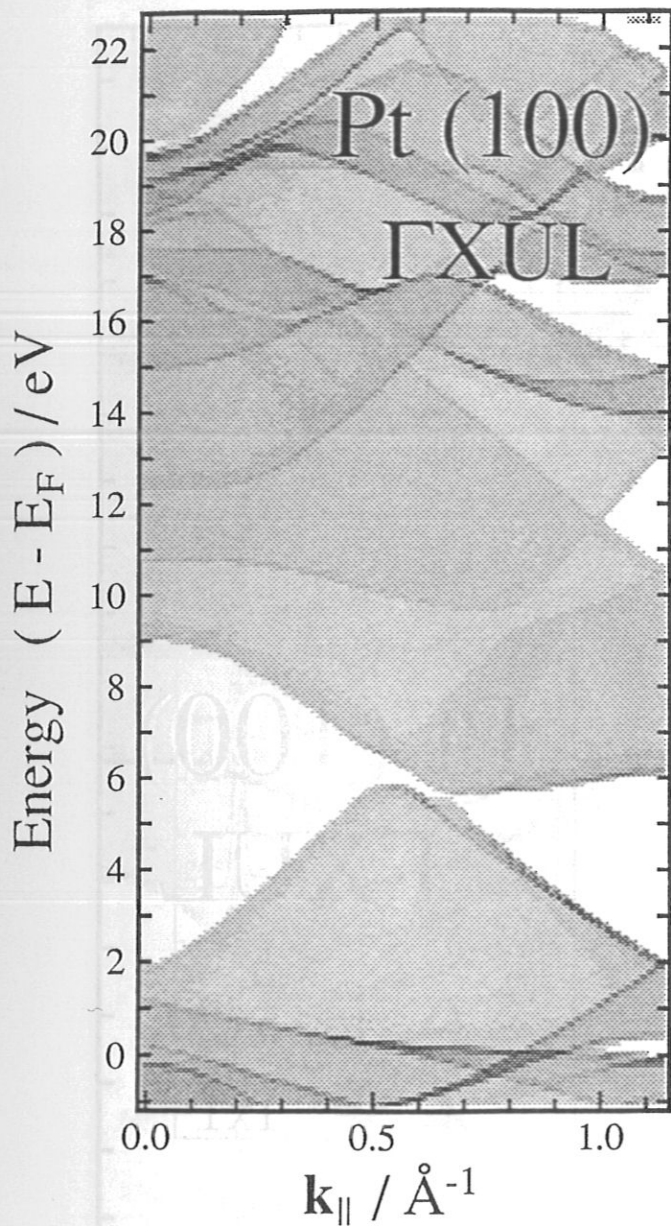


Abb. 10.2: Über k_{\perp} integrierte, von k_{\parallel} abhängige Zustandsdichte von Pt(100) im ΓXUL -Azimuth. Darstellung der DOS in linearer Graustufenskala.

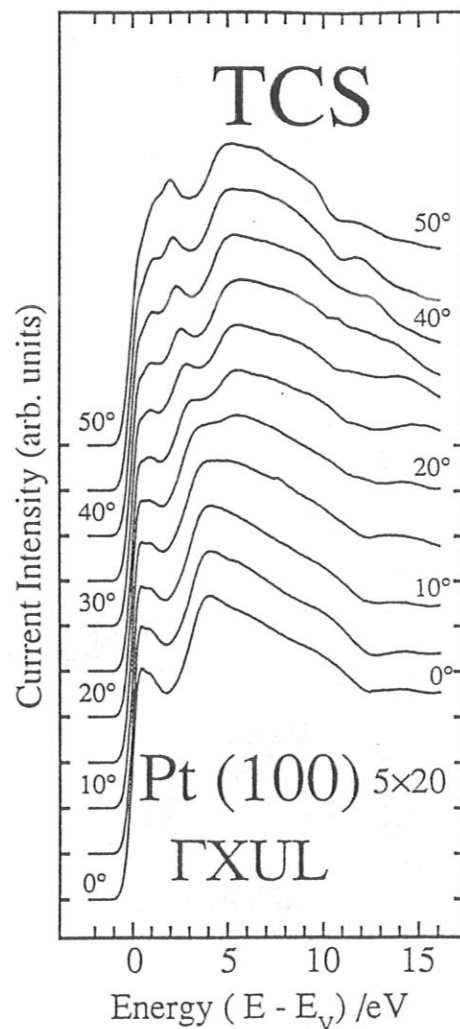


Abb. 10.3: TCS-Winkelserie von Pt(100) in der rekonstruierten (5x20)-Phase

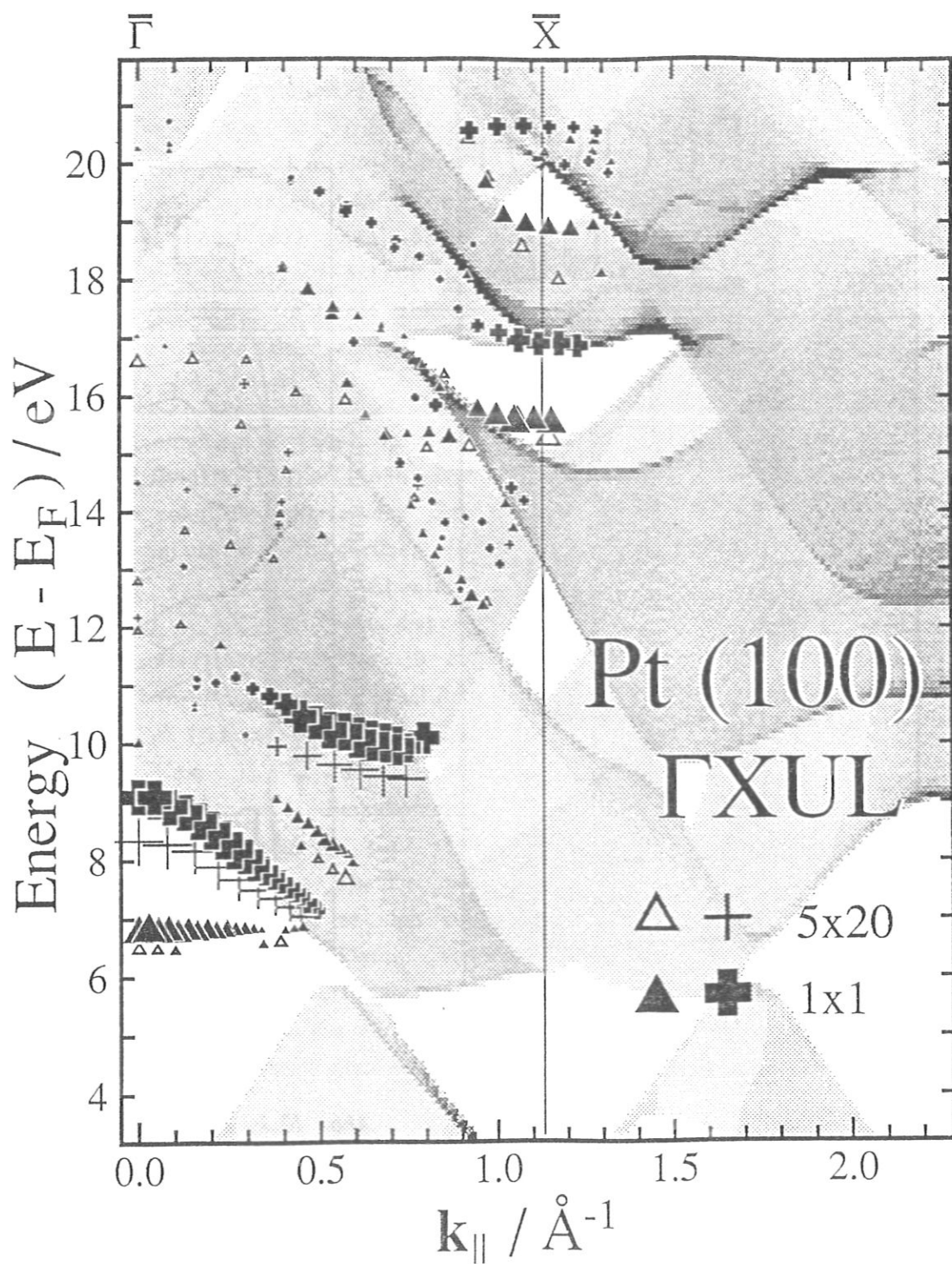


Abb. 10.4: Extrema der Stromänderungen der in Abb. 10.1 und 10.3 gezeigten TCS-Daten von Pt(100)-(1x1) und -(5x20) und die theoretisch zu erwartenden Ankopplungsbedingungen gegen k_{\parallel} aufgetragen. Fette Symbole kennzeichnen wie schon im bisherigen Verlauf der Arbeit die Daten der unrekonstruierten (1x1)-Phase, dünne die der rekonstruierten (5x20)-Oberfläche.

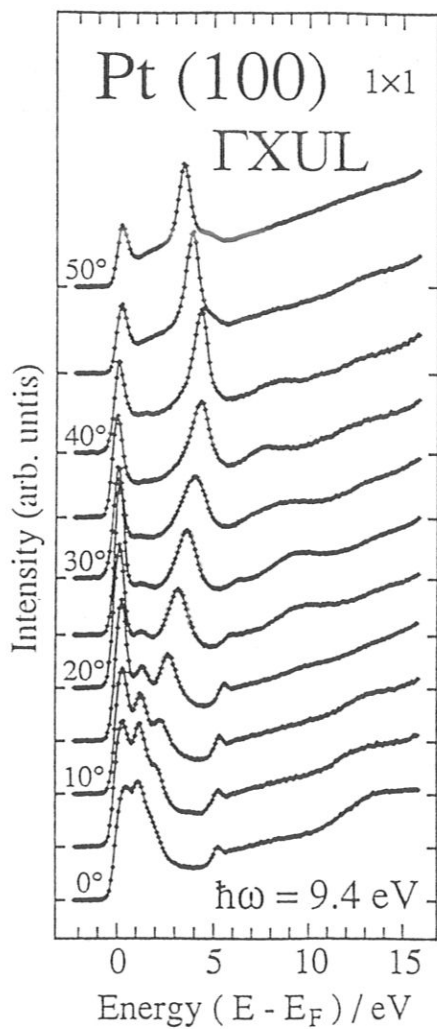


Abb. 10.5: IPE-Winkelserie der unrekonstruierten (1x1)-Phase von Pt(100), aufgenommen mit dem die Probe direkt beobachtenden Zählrohr

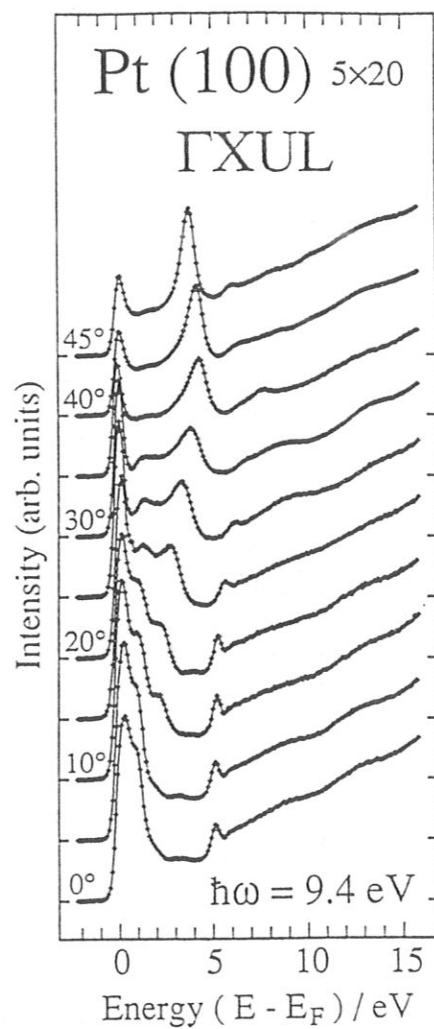


Abb. 10.6: IPE-Winkelserie der rekonstruierten (5x20)-Phase von Pt(100), ebenfalls aufgenommen mit dem die Probe direkt beobachtenden Zählrohr

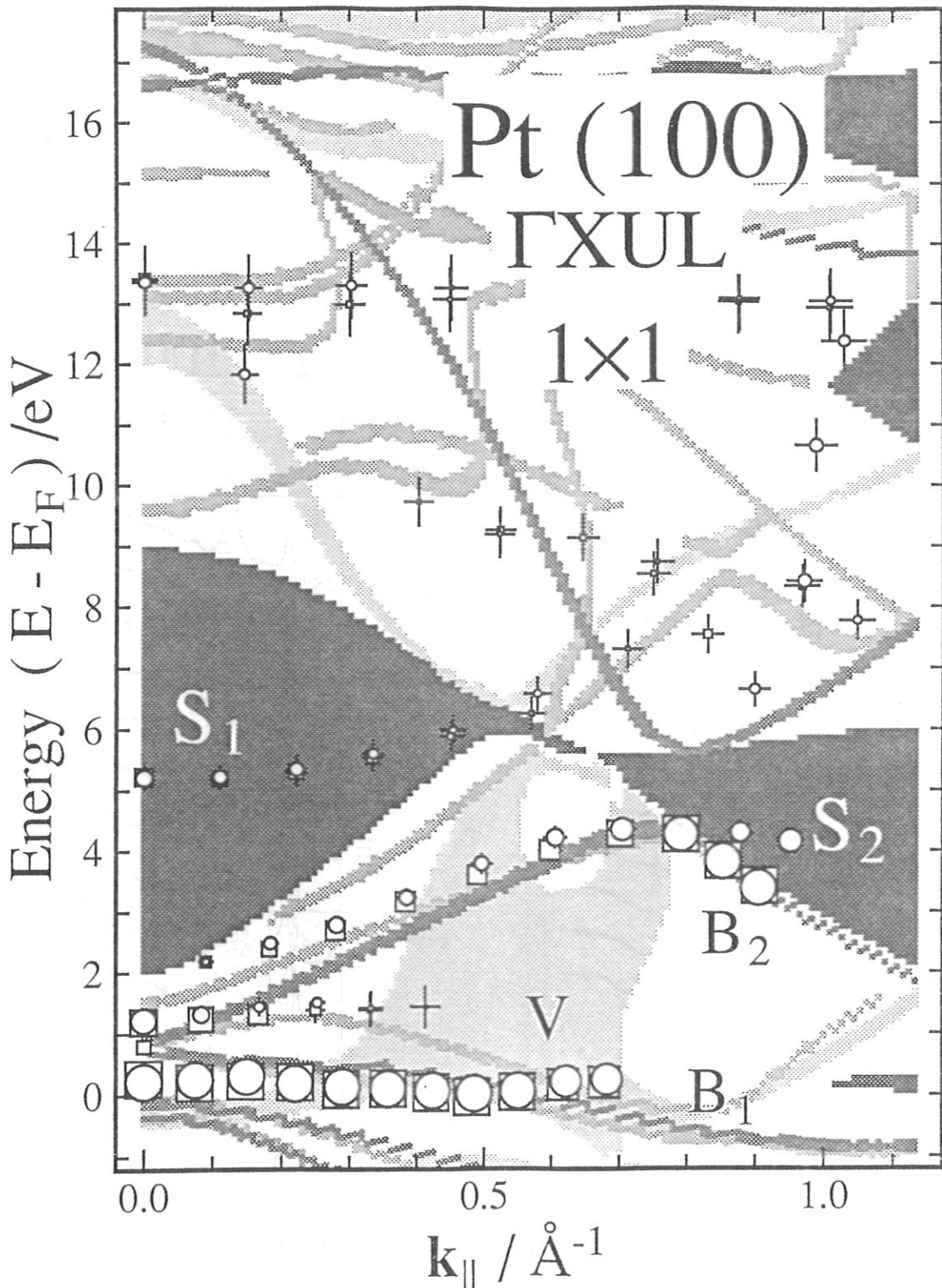


Abb. 10.7: Gegen k_{\parallel} aufgetragene Peakpositionen und -intensitäten der in Abb. 10.5. gezeigten IPE-Winkelsreihe von Pt(100)-(1x1). Farbschlüssel der unterlegten Theoriedaten wie im bisherigen Verlauf der Arbeit. Runde Symbole kennzeichnen Daten aus dem Spiegelzählrohr (in dieser Arbeit nicht als Meßdaten abgebildet), quadratische Symbole entsprechend Daten aus dem direkt beobachtenden Zählrohr.

Die Rekonstruktion füllt auch bei Platin das Gap am $\bar{\Gamma}$ -Punkt teilweise auf; die Gap-oberkante rutscht auf ca. 8.2 eV herunter. Wie bei Iridium schon beobachtet, verschiebt sich die flache Struktur bei 10 eV ebenfalls um etwa 0.8 eV zu niedrigeren Energien.

In den IPE-Daten von Pt (100)-(1x1) (Abb. 10.5) erkennt man das Fehlen des zweiten d-Band-Überganges von Iridium an der Fermienergie. Der flach dispergierende mit V bezeichnete Zustand, der am $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei 1.2 eV beginnt (Abb. 10.7), hat zunächst Volumencharakter und beschreibt den Schwerpunkt zweier in Abstand von 0.6 eV parallel dispergierender Volumen-Volumen-Übergänge (in der Grafik mittelgrau gekennzeichnet). Der Frei-Volumen-Übergang (dunkelgrau markiert) beginnt in $\bar{\Gamma}$ -Nähe auf der niedrigeren Übergangsenergie und nähert sich mit wachsendem k_{\parallel} an die höhere Übergangsenergie an, liegt aber immer zwischen diesen beiden Energien. Die Hauptintensität springt vom unteren auf den oberen Übergang und bildet für größeres k_{\parallel} den starken Volumen-Volumen-Übergang B_2 , der übrigens auch für Platin nicht erkennbar deutlich ins Gap dispergiert. Der niedrigere Übergang verliert an Intensität und vermischt sich mit den möglichen Vakuum-Volumen-Übergängen zu dem scheinbar wie eine Zustandsdichteemission liegenden Zustand V.

Der Bildladungs Zustand S_1 beginnt am $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei 5.2 eV und dispergiert mit einer effektiven Masse von $m^*/m = 1.45 \pm 0.11$ zu höheren Energien. Auch der Zustand S_2 um den \bar{X} -Punkt herum findet sich auf Platin bei einer Energie von ca. 4 eV wieder.

Auf der (5x20) ist S_2 wie erwartet verschwunden. Dafür taucht bei ca. 6 eV, also bereits etwas außerhalb des Gapbereiches bei \bar{X} der von Iridium her bekannte rekonstruktionsinduzierte Oberflächenzustand S_2' auf, der allerdings ohne die Zusatzinformation von Iridium auch als Bandkantenemission interpretiert werden könnte. S_1 ist um die Änderung in der Austrittsarbeit von 0.1 eV beim Umklapp (1x1) nach (5x20) zu niedrigeren Energien hin verschoben und dispergiert mit $m^*/m = 1.48 \pm 0.2$, also im Rahmen der Fehlergrenzen mit identischer effektiver Masse wie S_1 auf der unrekonstruierten Oberfläche.

B_2 tritt mit deutlich reduzierter Intensität auf, während der Vakuum-Volumen-Übergang V intensiver geworden ist.

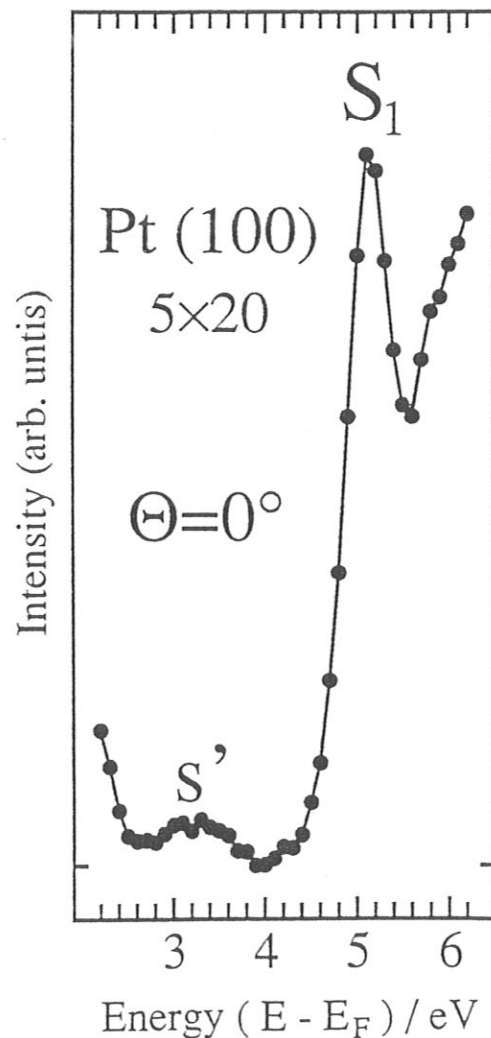


Abb. 10.8: Vergrößerung des im Text beschriebenen Zustandes s' , der sich bei senkrechtem Elektroneneinfall im Gapbereich unterhalb des Bildladungs Zustandes S_1 auf der (5x20) abzeichnet.

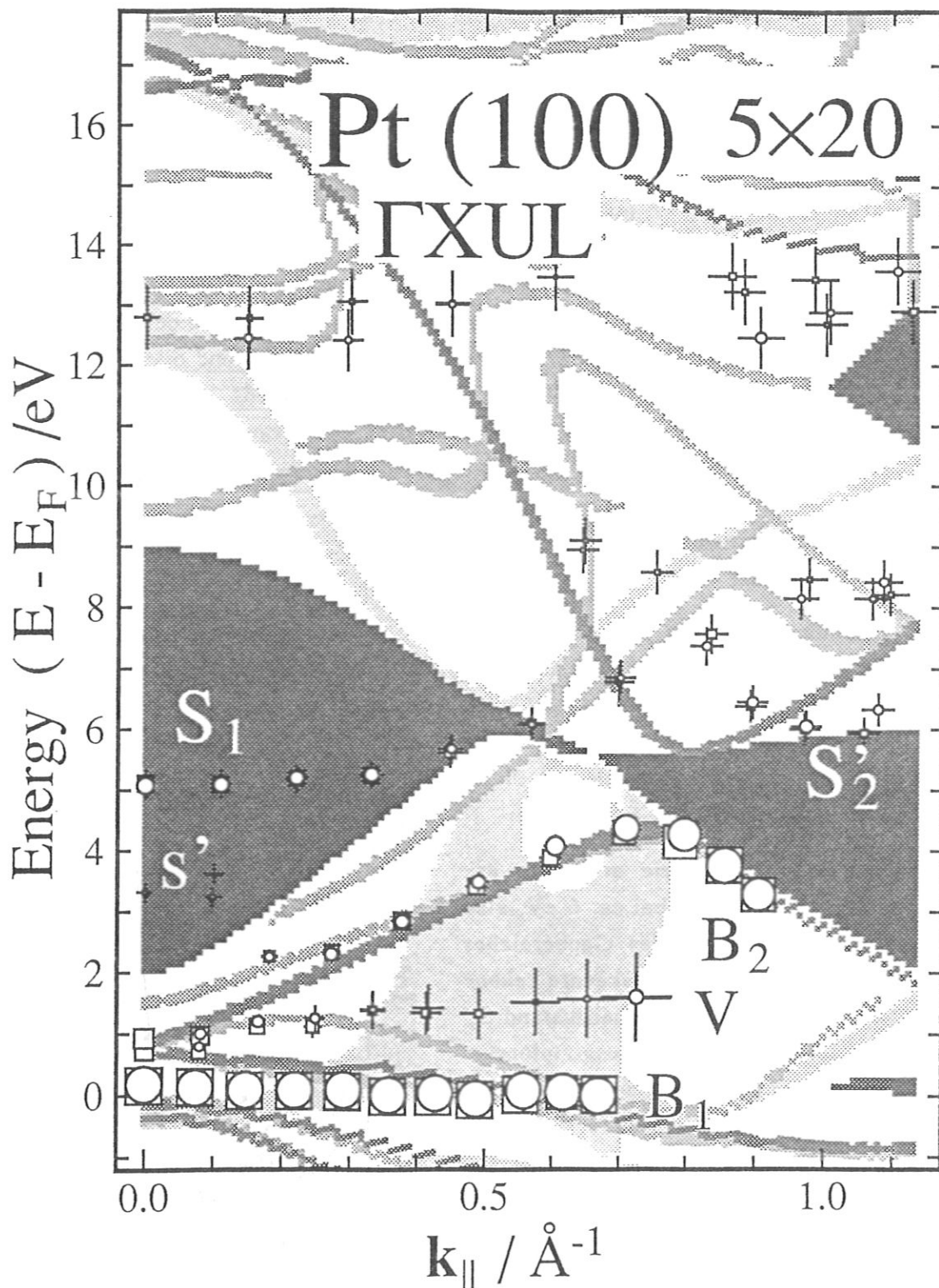


Abb. 10.9: Gegen $k_{||}$ aufgetragene Peakpositionen und -intensitäten der Winkelserie von Pt(100)-(5x20) aus Abb. 10.6. Farbcodierung der in verschiedenen Grautönen unterlegten Theoriedaten wie im bisherigen Verlauf der Arbeit. Runde Symbole kennzeichnen Daten aus dem Spiegelzählrohr (in dieser Arbeit nicht als Meßdaten abgebildet). Quadratische Symbole kennzeichnen (wie schon im bisherigen Verlauf der Arbeit) die Daten aus dem direkt beobachtenden Zählrohr.

Bei ca. 3.4 eV läßt sich am $\bar{\Gamma}$ -Punkt nur auf der rekonstruierten Oberfläche noch eine sehr schwache mit s' bezeichnete Struktur im Gapbereich ausmachen. Wegen ihrer extrem schwachen Intensität (Abb. 10.8) soll deshalb nur die Möglichkeit angedeutet werden, daß diese Struktur und der schwache S_2 -Zustand auf Ir(111) (vgl. S. 29) ein und denselben Ursprung haben könnten, nämlich die hexagonal angeordnete erste Atomlage. Das Untergrundverhalten auf Ir(100)-(1x5) im fraglichen Gapbereich zeigt ein derartiges Verhalten, daß ein solcher Zustand auch auf dieser Fläche nicht ausgeschlossen werden kann. Als Peak auflösen und bestätigen läßt sich diese Vermutung aber anhand der vorliegenden Meßdaten von Iridium nicht.

Eine Stütze der Annahme eines Oberflächenzustandes liefern IPE-Messungen an Au(111) und Au(100)-(5x20) [Straub 1986]. Auch auf diesen beiden Oberflächen läßt sich im Gapbereich dieser schwache Peak erkennen. Könnte die Annahme eines von der hexagonalen ersten Lage verursachten Zustands bestätigt werden, wäre damit der zweite unbesetzte rekonstruktionsinduzierte Oberflächenzustand, diesmal am $\bar{\Gamma}$ -Punkt, auf den (100)-Flächen gefunden.

11. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß Ankopplungsbedingungen einen wesentlichen Einfluß auf die Meßresultate der Inverse Photoemission haben. Durch Variation der Ankopplungswahrscheinlichkeit mit der Elektronenenergie können mit der Inversen Photoemission Scheinübergänge vorgetäuscht werden.

Erstmals wurde mit winkelabhängiger Totalstromspektroskopie gezeigt, daß die Rekonstruktion einer Oberfläche Volumengaps weitgehend auffüllt. Außerdem wurde gezeigt, daß Totalstromspektroskopie oberhalb der Vakuumenergie ein empfindliches Kontrollinstrument für die Güte einer Volumenbandstrukturrechnung ist.

Ebenfalls zum ersten Mal konnte mit Inverser Photoemission ein rekonstruktionsinduzierter unbesetzter Oberflächenzustand auf den (100)-Oberflächen von Platin und Iridium nachgewiesen werden. Durch die Rekonstruktion bedingte Oberflächenumklapprozesse und eine Intensitätsabschwächung von Volumenzuständen konnten in Übereinstimmung mit Photoemissionsmessungen anderer Autoren ebenfalls beobachtet werden.

Die Existenz eines nur durch die hexagonale erste Atomlage induzierten, von anderen Autoren schon mehrfach beobachteten, aber bislang unidentifizierten unbesetzten Oberflächenzustandes wurde als Möglichkeit vorgeschlagen.

12. Glossar

AES	Auger Electron Spectroscopy
ARBIS	Angle Resolved Bremsstrahlung Isochromate Spectroscopy
ARUPS	Angle Resolved Ultraviolet Photoemission Spectroscopy
BIS	Bremsstrahlung Isochromate Spectroscopy
DOS	Density Of States
ICISS	Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy
IPE	Inverse Photoemission
ISS	Ion Scattering Spectroscopy
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
LEED	Low Energy Electron Diffraction
PES	PhotoEmission Spectroscopy
SBZ	Surface Brillouin Zone
SEE	Secondary Electron Emission
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TCS	Target Current Spectroscopy
2PPES	Two Photon Photo-Emission Spectroscopy
UHV	Ultra High Vacuum
UPS	Ultraviolet Photoemission Spectroscopy
VLEED	Very Low Energy Electron Diffraction

Literaturverzeichnis

- Altmann,W., Dose,V. und Goldmann,A., Z. Phys. B 65 (1986), 171
- Altmann,W., Dissertation Universität Würzburg (1988)
- Ashcroft,N.W. und Mermin,N.D., Solid State Physics, Holt-Saunders, Tokio (1976)
- Barteau,M.A., Ko,E.I. und Madix,R.J., Surf. Sci. 104 (1981), 161
- Barth,W., Martin,R.S. und Wilkinson,J.H., Numer. Math. 9 (1967), 386
- Bartynski,R.A. und Gustafsson,T., Phys. Rev. B 33, 10 (1986), 6588
- Bauer,E., J. Vac. Sci. Technol. 7,1 (1970), 3
- Beauvais,S.L., Behm,R.J., Chang,S.-L., King,T.S., Olson,C.G., Rape,P.R. und Thiel,P.A., Surf. Sci. 189/190 (1987), 1069
- Behm,R.J., Thiel,P.A., Norton,P.R. und Ertl,G., J. Chem. Phys. 78,12 (1983), 7437
- Binnig,G.K., Rohrer,H., Gerber,Ch. und Weibel,E., Surf. Sci. 131 (1983), L 379
- Binnig,G.K., Rohrer,H., Gerber,Ch. und Stoll,E., Surf. Sci. 144 (1984), 321
- Bonzel,H.P. und Ku,R., Surf. Sci. 33 (1972a), 91
- Bonzel,H.P. und Ku,R., J. Vac. Sci. Techn. 9 (1972b), 663
- Bonzel,H.P., Helms,C.R. und Kelemen,S., Phys. Rev. Lett. 35 (1975), 1237
- Bonzel,H.P., Brodén,G. und Pirug,G., J. of Catal. 53,1 (1978), 96
- Borstel,G., Neumann,M. und Wöhlecke,M., Phys. Rev. B 23,7 (1981), 3121
- Borstel,G., Thörner,G., Donath,M., Dose,V. und Goldmann,A., Sol. Stat. Comm. 55,5 (1985), 469
- Brodén,G., Pirug,G. und Bonzel,H.P., Surf. Sci. 72 (1978), 45
- Campuzano,J.C., Foster,M.S., Jennings,G., Willis,R.F. und Unertl,W., Phys. Rev. Lett. 54 (1985), 2684
- Christmann,K. und Ertl,G., Z. Naturforsch. 28a (1973), 1144
- Clark,D.E., Unertl,W.N. und Kleban,P.H., Phys. Rev. B 34, 6 (1986), 4379
- Courths,R., Zimmer,H.-G., Goldmann,A. und Saalfeld,H., Phys. Rev. B 34,6 (1986), 3577
- Daw,M.S. und Foiles,S.M. in: The Structure of Surfaces II, Eds. J.F. van der Veen (Springer, Berlin 1987), 125
- Desinger,K., Dose,V., Glöbl,M. und Scheidt,H., Sol. Stat. Comm. 49 (1984), 479

- Donath,M., Glöbl,M., Senftinger,B. und Dose,V., Sol. Stat. Comm. 60 (1986), 237
- Donath,M., Dissertation Universität Würzburg (1988)
- Dose,V., Glöbl,M. und Scheidt,H., Phys. Rev. B 30 (1984a), 1045
- Dose,V., Kolac,U., Borstel,G. und Thörner,G., Phys. Rev. B 29 (1984b), 7030
- Dose,V., Fauster,Th. und Schneider,R., Appl. Phys. A 40 (1986), 203
- Drube,R., Dose,V. und Goldmann,A., Surf. Sci. 197 (1988), 317
- Eckardt,H., Fritsche,L. und Noffke,J., J. Phys. F 14 (1984), 97
- Echenique,P.M. und Pendry,J.B., J. Phys. C 11 (1978), 2065
- Fauster,Th., Schneider,R., Dürr,H., Engelmann,G. und Taglauer,E.,
Surf. Sci. 189/190 (1987), 610
- Fedak,D.G. und Gjostein,N.A., Surf. Sci. 8 (1967a), 77
- Fedak,D.G. und Gjostein,N.A., Acta Met. 15 (1967b), 827
- Foiles,S.M., Surf. Sci. 191 (1987), L 779
- Funnemann,D. und Merz,H., J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987), 657
- Gao,Q. und Tsong,T.T., Phys. Rev. Lett. 57 (1986), 452
- Garofalo,M., Tosatti,E. und Ercolessi,F., Surf. Sci. 188 (1987), 321
- Giesen,K., Hage,F., Himpfel,F.J., Riess,H.J. und Steinmann,W.,
Phys. Rev. Lett. 55,3 (1985), 300
- Goldmann,A., Westphal,D. und Courths,R., Phys. Rev. B 25,3 (1982), 2000
- Goldmann,A., Dose,V. und Borstel,G., Phys. Rev. B 32,4 (1985a), 1971
- Goldmann,A., Donath,M., Altmann,W. und Dose,V., Phys. Rev. B 32 (1985b), 837
- Goulet,T., Jay-Gerin,J.-P. und Patau,J.-P., J. of Electron Spectroscopy and
Related Phenomena 43 (1987), 17
- Grant,J.T., Surf. Sci. 18 (1969), 228
- Gritsch,T., Coulman,D., Behm,R.J. und Ertl,G., Appl. Phys. A 49 (1989), 403
- Guillopé,M. und Legrand,B., Surf. Sci. 215 (1989), 577
- Hagstrom,S., Lyon,H.B. und Somoraj,G.A., Phys. Rev. Lett. 15 (1965), 491
- Heiland,W., Surf. Sci. (1989)
- Heimann,P., Hermanson,J., Miosga,H. und Neddermeyer,H.,
Phys. Rev. Lett. 43 (1979), 1757

- Heilmann,P., Heinz,K. und Müller,K., Surf. Sci. 83 (1979), 487
- Heine,V. und Marks,L.D., Surf. Sci. 165 (1986), 65
- Heinz,K., Heilmann,P. und Müller,K., Z. Naturforsch. 32a (1977), 28
- Heinz,K., Lang,E., Strauss,K. und Müller,K., Surf. Sci. 120 (1982), L401
- Hetterich,W. und Heiland,W., Surf. Sci. 210 (1989), 129
- Hösler,W., Behm,R.J. und Ritter,E., IBM J. Res. Develop. 30,4 (1986), 403
- Ho,K.M. und Bohnen,K.P., Phys. Rev. Lett. 59 (1987a), 1833
- Ho,K.M. und Bohnen,K.P., Europhys. Lett. 4 (1987b), 345
- van Hove,M.A., Koestner,R.J., Stair,P.C., Biberian,J.P., Kesmodel,L.L., Bartos,I. und Somorjai,G.A., Surf. Sci. 103 (1981), 218
- Hulbert,S.L., Johnson,P.D. und Weinert,M., Phys. Rev. B 34,6 (1986), 3670
- Ignatiev,A., Jones,A.V. und Rhodin,T.N., Surf. Sci. 30 (1972), 573
- Jacob,W., Dose,V., Kolac,U., Fauster,Th. und Goldmann,A.,
Z. Phys. B 63 (1986), 459
- Jaklevic,R.C. und Davis,L.C., Phys. Rev. B 26 (1982), 5391
- Jaklevic,R.C., Phys. Rev. B 30 (1984), 5494
- Kisker,E., Kirby,R.E., Garwin,E.L., King,F.K., Tamura,E. und Feder,R.,
J. Appl Phys. 57,1 (1985), 3021
- Komolov,S.A. und Chadderton,L.T., Surf. Sci. 90 (1979), 359
- Küppers,J. und Michel,H., Appl. Surf. Sci. 3 (1979a), 179
- Küppers,J., Michel,H., Nitschké,F., Wandelt,K. und Ertl,G.,
Surf. Sci. 89 (1979b), 361
- Levi,A.C. und Touzani,M., Surf. Sci. 218 (1989), 223
- Lindroos,M., Pfnür,H. und Menzel,D., Phys. Rev. B 33, 10 (1986), 6684
- Louie,S.G., Phys. Rev. Lett. 40,23 (1978), 1525
- Malmström,G. und Rundgren,J., Computer Physics Comm. 19 (1980), 263
- McRae,E.G., Rev. Mod. Phys. 51 (1979), 541
- Moritz,W. und Wolf,D., Surf. Sci. 88 (1979), L29
- Moritz,W. und Wolf,D., Surf. Sci. 163 (1985), L665
- Müller,K., Heilmann,P., Heinz,K. und Waldecker,G.G., Vak.-Tech. 8 (1976), 227

- Musket,R.G., McLean,W., Colmenares,C.A., Makowiecki,D.M. und Siekhaus,W.J.,
Appl. of Surf. Sci. 10 (1982), 143
- Noffke,J. und Fritsche,L., J. Phys. F: Met. Phys. 12 (1982), 921
- Noffke,J., private Mitteilung (1988a), Volumenbandstruktur Gold
- Noffke,J., private Mitteilung (1988b), Volumenbandstruktur Kupfer
- Noffke,J., private Mitteilung (1989a), Volumenbandstruktur Iridium
- Noffke,J., private Mitteilung (1989b), Volumenbandstruktur Platin
- Palmberg,P.W. und Rhodin,T.N., J. Chem. Phys. 49 (1968), 134
- Pendry,J.B., Low Energy Electron Diffraction, Academic, London (1974)
- Pendry,J.B., Phys. Rev. Lett. 45 (1980), 1536
- Perderau,J., Biberian,J.P. und Rhead,G.E., J. Phys. F 4 (1974), 798
- Pirug,G., Brodén,G. und Bonzel,H.P.,
Proc. on Third Int. Conf. on Solid Surf. (1977), 907
- Plummer,E.W. und Eberhardt,W., Adv. Chem. Phys. 49 (1982), 533
- Rhodin,T.N. und Broden,G., Surf. Sci. 60 (1976), 466
- Schäfer,I., Schlüter,M. und Skibowski,M., Phys. Rev. B 35,14 (1987), 7663
- Smith,N.V. und Mattheiss,L.F., Phys. Rev. B 9,4 (1974), 1341
- Smith,N.V., Phys. Rev. B 19,10 (1979), 5019
- Straub,D. und Himpsel,F.J., Phys. Rev. B 33,4 (1986), 2256
- Strayer,R.W., Mackie,W. und Swanson,L.W., Surf. Sci. 34 (1973), 225
- Thörner,G. und Borstel,G., Sol. Stat. Comm. 47 (1983), 329
- Tsong,T.T. und Gao,Q., Surf. Sci. 182 (1987), L 257
- Turner,J.E., Sales,B.C. und Maple,M.B., Surf. Sci. 103 (1981), 54
- Villain,J. und Vilfan,I., Surf. Sci. 199 (1988), 165
- Wandelt,K., J. Vac. Sci. Technol. A 2,2 (1984), 802
- Wendelken, J.F. und Zehner,D.M., Surf. Sci. 71 (1979), 178
- Woodruff,D.P., Royer,W.A. und Smith,N.V., Phys. Rev. B 34,2 (1986), 764
- Zimmer,H.-G., Goldmann,A. und Courths,R., Surf. Sci. 176 (1986), 115

Danksagungen

An dieser, in einer Dissertation erfahrungsgemäß am meisten gelesenen Stelle möchte ich all denen danken, die bei der Entstehung dieser Arbeit hilfreich beiteiligt waren:

Prof. Dr. V. Dose für das Schaffen einer ökologischen Nische in seiner Arbeitsgruppe, in der diese Arbeit werden und gedeihen konnte sowie für die mir entgegengebrachte Bereitschaft und sein Interesse zur Diskussion, auch wenn ihn seine restlichen Verpflichtungen, wohl mehr als ihm lieb war, von der Physik abhielten

Dr. Jürgen Rogozik für die Anregungen zur Totalstromspektroskopie sowie ihm und Dr. Uli Kolac für ihre elektronische und programmtechnische Mithilfe und ihre Diskussionsbereitschaft und Freundschaft, auch über Labor und Biergarten hinaus

Ralf Schneider für die erfolgreichen Tritte zur Untersuchung der Totalstromeffekte und seinen theoretisch-einstufigen Beistand, zur Verfügung gestellte Abbildungen, sein stetes Interesse nach dem Stand der Kunst und das gründliche Korrekturlesen dieser Arbeit

ihm sowie Hermann Dürr, Dr. Thomas Fauster, Dr. Erminald Bertel und Dr. Markus Donath für die zur Verfügung gestellte Denkhilfe, wenn das eigene Gehirn am Ende war

Dr. Wolfgang Jacob für die in ausreichender Menge beschafften Vorräte an Kaffee Luise Hirschinger dafür, daß auch schon vormittags gemessen werden konnte und ein wesentlicher Teil der Messungen in der gezeigten Perfektion entstanden ist

Norbert Memmel für die gute Gemeinschaft im Labor und dafür, daß meine eigene Betreuungszeit für das leidige TU-Praktikum gegen Null konvergierte

Hendrik Derks, Universität Osnabrück, für die gute Zusammenarbeit bei der Entstehung der Goldmessungen und die freundschaftliche Aufnahme bei sich zu Hause

Gerhard Geipel für die Einführung in die Denkstrukturen eines Vollbluttheoretikers und seine treue Freundschaft vom Arbeitsplatz bis zum *jepflechten* Abend im Opernhaus

Dr. Werner Altmann für die anfängliche Mitbetreuung der Arbeit

Berthold Senftinger für sein dauerndes Tönen und Wirken als hilfreicher Unhold und die gute Freundschaft in Labor und Wohnung

Rudi Hippele für Rat und Hilfe bei mechanischen Problemen

Dr. Klaus Desinger für die gute Gemeinschaft im Büro, zur Verfügung gestellte Abbildungen und Programme, für seine unermüdliche Hilfe beim Aufbau eigenwillig dreidimensionaler Elektronik, bei den Tücken der Computernetze und Laserdrucker, für bereitwilliges Opfern der Nachtruhe für monochromatische Messungen im Schutz der Dunkelheit, für das Entwanzen dieser Arbeit und natürlich für den ☺

und nicht zuletzt Dr. Jürgen Noffke, TU Clausthal-Zellerfeld für die Unmengen an klaglos geopferter Arbeits- und CPU-Zeit, um mir jede gewünschte Volumenbandstruktur an jedem benötigten k-Punkt zu errechnen.