

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
GARCHING BEI MÜNCHEN

**Unbesetzte elektronische Zustände
bei dissoziativer Chemisorption**

Unoccupied Electronic States
upon Dissociative Chemisorption

Klaus Desinger

IPP 9/72

April 1989

*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.*

April 1989

Zusammenfassung:

Im Laufe dieser Arbeit wurde ein UHV-kompatibles Gitterspektrometer für Inverse Photoemission mit variabler Quantenenergie aufgebaut und damit, sowie mit Isochromatenspektroskopie, die unbesetzten elektronischen Zustände einiger Chemisorptionssysteme von Sauerstoff, Schwefel und Chlor auf den (100), (110) und (111) Flächen von Kupfer- und Nickeleinkristallen untersucht.

Zusätzlich zu der Erstellung eines Datensatzes für diese unbesetzten Zustände konnte experimentell gezeigt werden, daß für die Interpretation die Periodizität der Adsorbat-Überstrukturen und die Bandstruktur des Substrates von großer Wichtigkeit sind.

Im Verlauf der Arbeit wurde erstmals ein adsorbatinduzierter Umklappprozess in ein unbesetztes Volumenband beobachtet und wurde durch Vergleich der Spektren mehrerer Adsorbate bei verschiedenen Anfangszustandsenergien eindeutig als solcher identifiziert. Viele andere experimentell bestimmte unbesetzte Zustände ließen sich ebenfalls durch Umklapp in Volumenbänder erklären.

Ebenfalls zum ersten Mal wurde die Dispersion eines Adsorbatzustandes bei Variation des Wellenzahlvektors senkrecht zur Oberfläche beobachtet und die Wechselwirkung mit einem Volumenband experimentell gezeigt. Das bedeutet, daß die Wellenfunktionen der Bindungshybride nicht zweidimensional an der Oberfläche lokalisiert sind. Durch diese Tatsache konnten auch einige sonst unverstandene Zustände bei anderen Systemen gedeutet werden.

¶ Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im November 1988 bei der Bayerischen Julius - Maximilians - Universität in Würzburg eingereicht wurde.

April 1989

Abstract:

In the course of this work an UHV compatible grating spectrometer was built for use with Inverse Photoemission at variable photon energy. With this as well as isochromat type Inverse Photoemission the unoccupied electronic states of some chemisorption systems were investigated. These include oxygen, sulfur and chlorine on the (100), (110) and (111) faces of single crystals of nickel and copper.

In addition to the creation of a data set for these unoccupied bands it could be shown experimentally that the periodicity of the adsorbate superstructure and the band structure of the substrate are of significant importance for the interpretation of the spectra.

During this work an adsorbate induced umklapp process into an empty bulk band was observed for the first time. By comparing the spectra of several adsorbates at different initial state energies the process could be uniquely identified. A variety of other experimentally observed empty states could be explained by umklapp into bulk bands, too.

Also for the first time the dispersion of an adsorbate state upon variation of the wave vector normal to the surface and interaction with bulk bands was observed experimentally. This infers that the binding hybrids are not localized at the surface in a quasi two dimensional fashion. Some otherwise incomprehensible states of other systems could be explained by this fact, too.

¶ This report is identical to a thesis of the same title which was submitted to the Bayerische Julius - Maximilians - Universität at Würzburg in November 1989.

Inhaltsverzeichnis

0.	Einleitung	7
1.	Grundlagen	
1.1.	Inverse Photoemission	9
1.2.	Bindung	11
1.3.	Umklappprozesse	16
2.	Experimentelles	
2.1.	Die Apparaturen	20
2.2.	Die Probenpräparation	24
2.3.	Die Auswertung	25
3.	Ergebnisse	
3.1.	Die (100) Flächen	
3.1.1.	Cu(100)c(2×2)Cl	27
3.1.2.	Cu(100)($\sqrt{2}\times 2\sqrt{2}$)R45°O	33
3.1.3.	Cu(100)p(2×2)S	36
3.2.	Die (110) Flächen	
3.2.1.	Ein Umklappprozeß	38
3.2.2.	Ni(110)c(2×2)S	40
3.2.3.	Ni(110)c(2×2)Cl	43
3.2.4.	Ni(110)(2×1)O	44
3.2.5.	Cu(110)(2×1)O	45
3.2.6.	Cu(110)c(2×2)S	48
3.3.	Die (111) Flächen	
3.3.1.	Ni(111)p(2×2)S	49
3.3.2.	Ni(111)p(2×2)O	52
4.	Vergleich der Ergebnisse	53
	Literaturverzeichnis	58

0. Einleitung

Nahezu alle chemischen Reaktionen von technischer Bedeutung laufen an den Oberflächen von Katalysatoren ab. Der erste Schritt bei diesen Reaktionen ist die Adsorption der Reaktionspartner auf der Katalysatoroberfläche. Über die Bindung von Adsorbaten an Oberflächen ist aber immer noch wenig bekannt. Eine experimentell zugängliche Größe zur Charakterisierung von chemischen Bindungen ist die energetische Lage der bindenden und antibindenden elektronischen Niveaus. Die Energien besetzter elektronischer Zustände von Adsorbatsystemen wurden in den letzten Jahren vor allem durch Photoemissionsmessungen ermittelt; die jedoch für ein Verständnis der Bindung ebenso wichtigen unbesetzten, antibindenden Zustände mit Energien wenig über der Fermienergie sind der Photoemission nicht zugänglich. Die vorliegende Arbeit versucht für einige Systeme diese Lücke zu schließen.

Dazu wurden die unbesetzten elektronischen Zustände von Sauerstoff, Schwefel und Chlor auf einigen niedrigindizierten Oberflächen ((100), (110) und (111)) von Nickel- und Kupfereinkristallen mit Inverser Photoemission untersucht. Diese Systeme wurden ausgewählt, weil sie relativ einfach zu präparieren und deshalb schon häufig mit anderen Methoden untersucht worden sind. Die Adsorptionskinetik, die Geometrie der Oberfläche und die Lage der bindenden Energieniveaus sind in den meisten Fällen bekannt.

Für die Chalkogene auf Nickeloberflächen gibt es auch viele theoretische Arbeiten, die von verschiedenen Ansätzen ausgehen und so versuchen, die verschiedenen Facetten des Problems "Chemisorption" zu erklären: Rechnungen für freitragende Adsorbatschichten, die natürlich nur direkte Adsorbat - Adsorbat - Wechselwirkung berücksichtigen, Clusterrechnungen, die den molekularen Aspekt der Bindung betonen (die übliche Clustergröße ist etwa 10 Atome), und schließlich Slabrechnungen, die auch den Einfluß des Festkörpers und der Oberfläche berücksichtigen. Wie sich in dieser Arbeit zeigen wird, ist die elektronische Struktur des Festkörpers für die Adsorbatbindung von wesentlicher Bedeutung. Diese Rechnungen für Slabs von drei bis etwa zehn Lagen wurden bisher fast ausschließlich für besetzte Zustände durchgeführt. Außerdem ist wegen der Komplexität dieser Rechnungen am Ergebnis nicht mehr abzulesen, durch welche physikalischen Effekte das Ergebnis zustande gekommen ist. Das bedeutet auch, daß die so gewonnenen Ergebnisse nicht von einem System zum anderen übertragbar sind.

Im ersten Kapitel wird deshalb versucht, einige für die Deutung der experimentellen

Spektren wichtige Mechanismen qualitativ zu erläutern. Nach einer kurzen Darstellung des experimentellen Teils dieser Arbeit, werden dann die Ergebnisse selber vorgestellt. Da sich zeigen wird, daß vor allem die Periodizität der Überstrukturen für die Diskussion von Bedeutung ist, ist dies Kapitel nach den untersuchten Kristallflächen unterteilt. Schließlich wird versucht, aus einer Zusammenstellung von besetzten und unbesetzten Niveaus der betrachteten Systeme allgemeinere Gesetzmäßigkeiten abzulesen.

Da auch diese Arbeit von der Unsitte der Abkürzungen der Oberflächenphysik Gebrauch macht, werden die hier benutzten erklärt:

PES:	PhotoEmission Spectroscopy
UPS:	Ultraviolet Photoemission Spectroscopy
2PPES:	Two Photon PhotoEmission Spectroscopy
IPE:	Inverse PhotoEmission Spectroscopy
BIS:	Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy
CIS:	Constant Initial state (Inverse) photoemission Spectroscopy
LEED:	Low Energy Electron Diffraction
SEXAFS:	Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure
AES:	Auger Electron Spectroscopy
TDS:	Temperature controlled Desorption Spectroscopy
EELS:	Electron Energy Loss Spectroscopy

Alle Energien sind in dieser Arbeit auf die Fermienergie (E_F) bezogen. Die Indizes 'i' und 'f' bezeichnen Anfangs- und Endzustand; k_{\perp} ist die k-Komponente senkrecht zur Oberfläche, k_{\parallel} die in einer jeweils angegebenen Richtung parallel zur Oberfläche. Winkel werden gegen die Probenormale (z - Achse) gemessen.

1. Grundlagen

1.1. Inverse Photoemission

Bei einem Inversen-Photoemissions-Experiment schießt man Elektronen mit bekannter Energie unter einem festen Winkel auf eine Oberfläche; der Wellenzahlvektor der Elektronen im Vakuum ist damit bekannt. Ein Teil der Elektronen dringt in den Kristall ein und gewinnt dabei kinetische Energie. Für die hier verwendeten Anfangsenergien von > 10 eV über der Fermienergie kann man das Kristallpotential durch ein gemitteltes, inneres Potential V_i ersetzen, also die "Freie - Elektronen - Näherung" benutzen. Der Energiegewinn beim Eintritt in den Kristall beträgt dann $\Phi_s + V_i$ (Φ_s ist die Austrittsarbeit der Probe). Die Komponente des Wellenzahlvektors parallel zur Oberfläche ($k_{||}$) bleibt dabei aus Symmetriegründen bis auf reziproke Gittervektoren der Oberfläche erhalten (siehe dazu Kapitel 1.3.), die Komponente senkrecht zur Oberfläche (k_{\perp}) wird größer, das heißt, der Elektronenstrahl wird an der Oberfläche gebrochen. Den zusätzlichen k_{\perp} -Impuls muß dabei der Kristall aufnehmen. Dieser ist nicht auf diskrete Werte (wie im Volumen auf reziproke Gittervektoren) beschränkt, da die Symmetrie an der Oberfläche gebrochen ist. Ob der Kristall diesen k_{\perp} -Impuls aufnehmen kann, das heißt, das Elektron in den Kristall eindringen kann, hängt stark vom Potentialverlauf der Oberfläche ab.

Verwendet man die Freie-Elektronen-Näherung und vernachlässigt inelastische Prozesse, dann kann man auch k_{\perp} im Inneren des Kristalls berechnen. Die Elektronen können nun durch strahlende Übergänge in unbesetzte Niveaus der Oberfläche gelangen. Das dabei ausgesandte Licht wird im Experiment energieselektiv nachgewiesen. In dem hier benutzten Energiebereich (einige 10 eV) kann man den Impuls der Photonen gegenüber dem der Elektronen vernachlässigen, die Übergänge sind daher, bis auf reziproke Gittervektoren, k -erhaltend. Somit ist der k -Vektor des beobachteten Endzustandes bekannt. Aus Anfangs- und Übergangsenergie erhält man seine Energie; man kann also mit dieser Methode den unbesetzten Teil elektronischer Bandstrukturen vermessen. Nähere Einzelheiten für die Untersuchung von Volumenbändern sind bereits vielfach beschrieben worden (z. B. *Jacob & al (1986b)*, *Goldmann (1985a)*), so daß ich mich hier auf Besonderheiten für Adsorbatbänder beschränke.

Volumenendbänder werden nur dann mit großer Intensität beobachtet, wenn die einfallenden

Elektronen auch gut in den Kristall eindringen können, das heißt, wenn ein Anfangsband mit 'passender' Dispersion zur Verfügung steht, an das die Elektronen ankoppeln können (das ist gleichbedeutend mit der Forderung, daß die Elektronen nicht durch LEED wieder herausgestreut werden). Für adsorbatinduzierte Zustände ist das nicht so; da diese stark in der Oberfläche lokalisiert sind, werden Übergänge auch (evtl. bevorzugt) aus itineranten ('zerfallenden') Anfangszuständen beobachtet. Deshalb wurden für die Auswertung in dieser Arbeit für den Anfangszustand nur die Freie-Elektronen-Näherung benutzt.

Die Verwendung des inneren Potentials des Volumens an der Oberfläche mag gewagt erscheinen; es zeigt sich jedoch, daß die damit berechneten Energieeigenwerte einige beobachtete Effekte erklären können, und deren Lage bei den verwandten Anfangszustandsenergien im Rahmen der experimentellen Unsicherheit relativ unempfindlich gegen die Wahl des inneren Potentials ist.

Wie oben angedeutet, hängt die Eindringwahrscheinlichkeit eines Elektrons in den Kristall (d.h. auch die Möglichkeit der Beobachtung von Volumenübergängen) von der Struktur der Oberfläche ab. Das Experiment zeigt bei Adsorption im allgemeinen eine starke Intensitätsabnahme (oder gänzlich Verschwinden) von bei sauberer Oberfläche beobachteten Volumenübergängen.

Es ist andererseits möglich, daß aufgrund des Übergangsmatrixelementes zwar erlaubte, aber experimentell bei sauberer Oberfläche nicht beobachtete Volumenübergänge bei adsorbatbedeckter Oberfläche sichtbar werden, weil sich die Eintrittswahrscheinlichkeit geändert hat.

Es ist deshalb nicht sinnvoll, als einziges Kriterium für Adsorbatzustände den Unterschied der Spektren von sauberen und adsorbatbedeckten Oberflächen zu benutzen, oder gar Differenzen dieser Spektren zu bilden. Zur Unterscheidung müssen stets Volumenbandstrukturrechnungen herangezogen werden.

Im folgenden wird deshalb auch immer unterschieden zwischen 'adsorbatinduzierten Zuständen', das sind alle Zustände, die nach Adsorption zusätzlich beobachtet werden, und 'Adsorbatzuständen', die charakteristisch für die Bindung zwischen Adsorbat und Substrat sind.

1.2. Bindung

Um die Bindung von Adsorbaten an Festkörperoberflächen zu verstehen, geht man zweckmäßig von den elektronischen Zuständen der Bindungspartner aus. Für die hier betrachteten Adsorbate Sauerstoff, Schwefel und Chlor kommen vor allem die 2p bzw. 3p Zustände in Betracht. Diese sind teilweise besetzt und liegen nahe an der Fermienergie, so daß ein Ladungstransfer leicht möglich ist. Für die metallischen Substrate muß man zur Diskussion deren Bandstruktur betrachten. Diese sind für die verwendeten 3d - Metalle Nickel und Kupfer sehr ähnlich, die Bänder des Kupfers sind gegenüber denen des Nickels im wesentlichen um etwa 2 eV zu kleineren Energien verschoben. Wichtig für die Wechselwirkung zu dem Adsorbat ist zunächst die hohe Zustandsdichte im Bereich der d-Bänder (bei Nickel knapp unterhalb der Fermienergie). Die d-Orbitale sind stark bei den Atomen lokalisiert, zeigen deshalb kaum Dispersion und erzeugen so die hohe Zustandsdichte. Man geht davon aus (*Hoffman (1988)*), daß die Adsorbate stark mit dieser Zustandsdichte wechselwirken, wodurch Hybride unterhalb und oberhalb der d-Bänder (bindend und antibindend) erzeugt werden. Die bindenden Zustände liegen unterhalb der Fermienergie, sind also besetzt und wurden zum Teil bereits durch Photoemission untersucht. Für einige Adsorbate auf Kupfer gibt es auch Evidenz für besetzte antibindende oder nichtbindende Zustände zwischen den d-Bändern und der Fermienergie.

In dieser Arbeit wurden die unbesetzten Zustände untersucht. Es zeigt sich experimentell, daß diese Bindungszustände Dispersion zeigen, sowohl mit Wellenzahlvektoren parallel als auch senkrecht zur Oberfläche.

Die Dispersion von Adsorbatbändern mit k_{\parallel} wurde bisher meist durch direkte Adsorbat - Adsorbat - Wechselwirkung gedeutet. Diese Erklärung widerspricht einigen der hier vorgestellten Messungen; die Abhängigkeit der Adsorbatbänder von k_{\perp} kann durch ein zweidimensionales Modell nicht erklärt werden. Direkte Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung erscheint auch recht unwahrscheinlich, wenn man die Adsorbat-Adsorbat-Abstände der geordneten Überstrukturen betrachtet. In der folgenden Tabelle sind einige Werte zum Vergleich zusammengestellt:

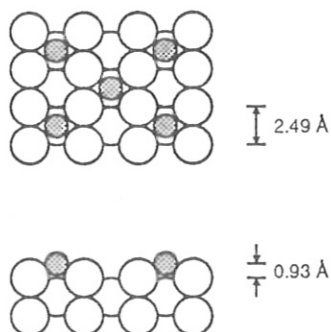
Ni-Ni	(Metall)	2.49 Å
O-O	(Molekül)	1.21 Å
Ni-O	(Festkörper)	2.1 Å
Ni-O	(Ni(100) c (2×2) O)	1.98 Å
O-O	(Ni(100) c (2×2) O)	3.52 Å
O-O	(Ni(100) p (2×2) O)	4.98 Å

Die Ni-O Bindungsabstände sind sowohl im Oxid wie bei den chemisorbierten Systemen etwa die Summe der Atomradien; der O-O-Abstand ist bei den Adsorbaten jedoch ein Vielfaches größer als der im Molekül.

Im oberen Teil von Bild 1.1. ist eine Aufsicht, im unteren ein Schnitt durch die Ni(110)c(2×2) S Oberfläche dargestellt; die Bindungsabstände sind aus LEED (Demuth & al (1974)) bekannt. Man sieht, daß die Schwefelatome fast vollständig in den 'Gräben' der (110)-Fläche sitzen, was eine Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung ohne Beteiligung der Substratome ausschließt.

Eine andere Möglichkeit zur Deutung der Dispersion der adsorbatinduzierten Bänder ist die Wechselwirkung mit dispergierenden Volumenbändern. Damit ist auch die in dieser Arbeit erstmals beobachtete Dispersion mit k_{\perp} erklärbar.

Die zugrundeliegende Vorstellung ist, daß die Hybride aus s/p- Orbitalen des Adsorbats und den kaum dispergierenden d-Bändern des Metalls auch noch mit den delokalisierten, stark dispergierenden s/p-artigen Bändern des Metalls wechselwirken. Die so entstandenen neuen



Zustände tragen den Charakter beider Bindungspartner: sie sind nur schlecht an der Oberfläche lokalisiert, fallen in den Kristall hinein ab, zeigen aber deshalb auch k_{\perp} -Abhängigkeit. Die Lokalisierung im k -Raum ist natürlich auch unscharf. Zudem sollten diese Zustände auch die k_{\parallel} -Abhängigkeit der

Bild 1.1.: Aufsicht (oben) und Schnitt durch eine Ni(110)c(2×2)S-Oberfläche. Abstände nach Demuth & al (1974).

Substratbänder widerspiegeln.

Um eine qualitative Vorstellung von dieser Wechselwirkung von lokalisierten und delokalisierten Zuständen zu bekommen, wurden einige ganz einfache 'Tight Binding' - artige Rechnungen zu Modellsystemen durchgeführt, an denen einige grundsätzliche Eigenschaften deutlich werden.

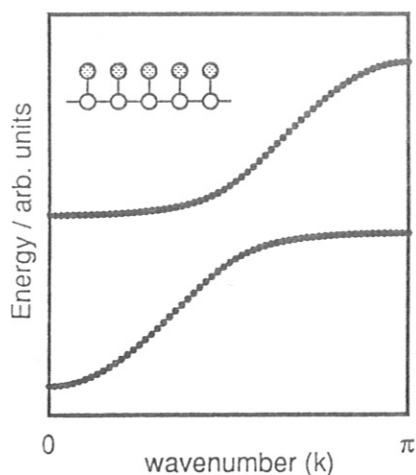
Betrachten wir zunächst eine lineare, in einer Raumdimension unendlich ausgedehnte Kette von 'Substratatom'. An jedes einzelne soll jeweils noch ein 'Adsorbatatom' gebunden sein. Wir beschränken uns auf jeweils ein Energieniveau und Wechselwirkung nur nächster Nachbarn. Die Eigenwertgleichung für ein solches System lautet allgemein:

$$[\hbar^2/2m \Delta + E - \sum_j V(x-x_j)] |\psi\rangle = 0,$$

x_j bezeichnet den Ort des j -ten Atoms. Entwickeln des Eigenvektors $|\psi\rangle$ nach den ungekoppelten Eigenvektoren $|\varphi_i\rangle$ zum Eigenwert E_i mit den Koeffizienten a_i liefert

$$\sum_i a_i [E - E_i - \sum_{i \neq j} V(x-x_j)] |\varphi_i(x-x_i)\rangle = 0.$$

Da die Kette parallel zur 'Oberfläche' unendlich ausgedehnt ist, können wir die Wechselwirkung in dieser Richtung durch einen Bloch-Ansatz behandeln, die benachbarten $|\varphi_i\rangle$ unterscheiden sich nur durch eine Phase $e^{i \cdot 2\pi/a \cdot k_{\parallel}}$, wobei k_{\parallel} der Wellenzahlvektor in dieser Richtung ist. Parametrisieren der Wechselwirkungsintegrale zwischen den Atomen liefert dann eine 2×2 Eigenwertgleichung. Die sich ergebenden Energieeigenwerte sind in Bild 1.2. oben in Abhängigkeit von k_{\parallel} aufgetragen. Die Wechselwirkung zwischen Adsorbatatomen wurde aus den oben genannten Gründen zu Null gesetzt. Von den verbleibenden vier



Parametern (die 'ungestörten' Energien von Adsorbat und Substrat, die Kopplung Adsorbat-Substrat und Substrat-Substrat) skalieren zwei lediglich die Darstellung, die beiden übrigen wurden so gewählt, daß sich die Bänder kreuzen und sich eine sichtbare Wechselwirkung ergibt. Das Ergebnis ändert sich nicht,

Bild 1.2.: Ergebnis einer einfachen Tight-Binding-Rechnung für eine Kette mit 'Adsorbatatomen'. Die Geometrie ist im Bild angedeutet.

wenn man das Vorzeichen der Adsorbat-Substrat-Kopplung umkehrt.

Wie erwartet spalten die beiden Bänder dort auf, wo sie sich energetisch nahekomen. Bemerkenswert ist, daß das Adsorbatband ansonsten sehr flach verläuft und im rechten Teil von Bild 1.2. deutlich tiefer liegt als in linken, da beide Bänder wegen der Periodizität im k -Raum nie 'weit' entfernt sind. Das Adsorbatband wird von dem Volumenband 'abgestoßen'.

Dieses qualitative Verhalten wird auch für viele Systeme experimentell beobachtet (siehe z.B. Rogozik & al (1985) und viele Beispiele in der vorliegenden Arbeit). Es widerspricht dem Bild direkter Adsorbat-Adsorbatwechselwirkung, das eine einfache cosinusförmige Dispersion impliziert.

Um zu Informationen über die Dispersion mit k_{\perp} zu kommen, muß man eine zumindest zweidimensionale Struktur betrachten. Für die Rechnung wurden 30 in Richtung der Oberfläche unendlich ausgedehnte 'Substratlagen' verwendet, die auf beiden Seiten durch je eine Adsorbatschicht abgeschlossen wurden. Der Ansatz ist der gleiche wie oben beschrieben. Parallel zur Oberfläche wird wieder ein Bloch-Ansatz verwendet (Das heißt auch, daß die Erweiterung des Modells auf drei Raumdimensionen keine qualitativ neuen Ergebnisse bringt). Die sich ergebende 32×32 Matrix muß numerisch gelöst werden. Die k_{\perp} - Verteilung für die 32 Eigenwerte erhält man durch Fouriertransformation der Eigenvektoren (= Entwicklungskoeffizienten a_i). Wegen der starken Verbreiterung in k_{\perp} und der geringeren Anzahl der Adsorbatatome sind die adsorbatinduzierten Fourierkomponenten so schwach, daß sie im Untergrund der Substratkomponenten fast verschwinden, die, wegen der endlichen Lagenzahl, auch nicht scharf sind. Deshalb wurde die Oberflächenempfindlichkeit des Experiments vor der Fouriertransformation durch Multiplikation der Eigenvektoren mit einer in das 'Volumen' abfallenden Exponentialfunktion nachgebildet. Als Abfalllänge wurden vier Lagenabstände verwendet.

Die Kopplungskonstante zwischen Adsorbatatomen wurde wieder zu Null gesetzt; die verbleibenden vier Parameter wurden dann wie oben gewählt. In Bild 1.3. ist oben die errechnete Dispersion parallel zur Oberfläche bei festem k_{\perp} dargestellt, links für negative, rechts für positive Kopplungskonstante zwischen Adsorbat und Substrat. Die Symbolgröße ist ein Maß für den Betrag der zum gewählten k_{\perp} (hier: $\pi/2$) gehörenden Fourierkomponente des Eigenvektors. Eigenwerte, deren Fourierkomponente sehr klein ist, werden der Übersicht

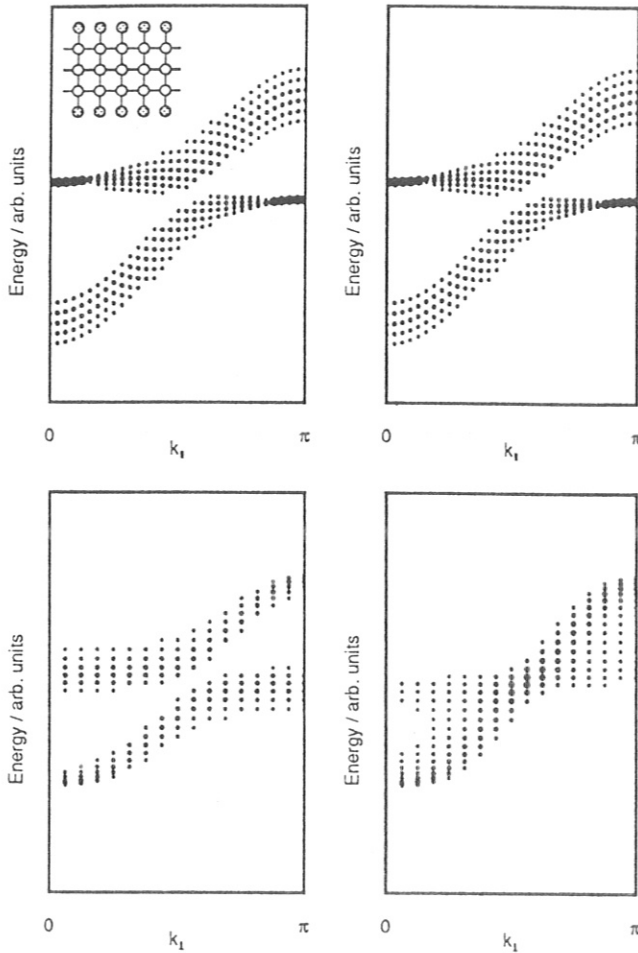


Bild 1.3.: Tight - Binding - Rechnung für einen zweidimensionalen 'Slab' mit 32 Lagen (die Geometrie ist im Bild angedeutet). Oben: Ergebnisse bei Variation von k_{\parallel} ($k_{\perp} = \pi/2$); unten: Variation von k_{\perp} ($k_{\parallel} = \pi/2$). Der Unterschied zwischen rechter und linker Bildhälfte ist das Vorzeichen der Kopplungskonstante zwischen Adsorbat und Substrat.

beschriebene Wechselwirkung zwischen den Adsorbatniveaus und den Volumenbändern natürlich nur dann auf, wenn der Symmetriecharakter der beteiligten Wellenfunktionen kompatibel ist.

wegen nicht dargestellt.

Für negative Kopplungskonstanten ist das Verhalten ähnlich wie im eindimensionalen Fall, bis auf die Verbreiterung der Bänder. Das Adsorbatband springt am Kreuzungspunkt zu niedrigerer Energie und zeigt sonst wenig Dispersion. Am Kreuzungspunkt selber sind beide Bänder stark verbreitert.

Im Gegensatz dazu sind für positive Kopplungskonstanten zwischen Adsorbat und Substrat die Bänder gerade am Kreuzungspunkt scharf. Dies ist in Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung, daß bei einigen Systemen Adsorbatemission in der Nähe von Volumenbändern sehr schwach wird, in anderen Fällen aber dort starke Emission auftritt.

Bild 1.3. zeigt unten die k_{\perp} - Dispersion bei festgehaltenem k_{\parallel} (wieder $\pi/2$): Der qualitative Verlauf ist gleich dem in k_{\parallel} - Richtung.

Bei einem realen System tritt die

Die beiden Schnitte durch den (hier zweidimensionalen) k -Raum machen bereits das allgemeine Verhalten deutlich:

In dem vorgestellten Modell verlaufen Adsorbatbänder im wesentlichen flach; lediglich an den Stellen im dreidimensionalen k -Raum, wo ein Adsorbatband ein Volumenband kreuzt, wird Wechselwirkung sichtbar: das Adsorbatband 'springt' auf eine andere Energie.

Das heißt für das Experiment insbesondere:

Die energetische Lage von Adsorbatbändern kann auch von k_{\perp} der Meßelektronen abhängen.

1.3. Umklappprozesse

Die meisten Adsorbate bilden auf Einkristalloberflächen geordnete Überstrukturen. In den vorangegangenen Kapiteln wurde deren Einfluß nicht berücksichtigt. Die Einheitsmasche dieser Strukturen im allgemeinen nicht identisch mit der der reinen Oberfläche. Das hat zur Folge, daß nun an der Oberfläche neue, auf sauberen Oberflächen nicht mögliche Beugungseffekte, sogenannte adsorbatinduzierte Umklappprozesse, auftreten können.

Daraus resultieren mehrere Effekte, die alle als 'Umklapp' bezeichnet werden, hier aber unterschieden werden müssen:

Zum einen kann das einfallende Meßelektron an der Oberfläche gebeugt werden, es tauscht einen reziproken Gittervektor \mathbf{G} mit der Adsorbatschicht aus. \mathbf{G} liegt in der Oberfläche und ist durch die Periodizität der Adsorbatlage auf diskrete Werte beschränkt. Da die Energie erhalten bleibt, muß auch Impuls senkrecht zur Oberfläche mit dem Kristall ausgetauscht werden. Diese Größe ist nicht diskret und hängt von \mathbf{G} und dem Anfangsimpuls des Elektrons ab. Wie gut die Oberfläche diesen Impuls aufnehmen kann, das heißt die Wahrscheinlichkeit für solche Umklappprozesse ist durch LEED - Rechnungen (oder das 'Einstufenmodell') bestimmbar, was aber für Inverse Photoemission an Adsorbatsystemen bisher nicht durchgeführt wurde.

Dieser durch Umklapp im k -Raum erreichte Punkt kann oft auch bei gleicher Anfangsenergie durch Wahl eines anderen Einfallswinkels erreicht werden. Man kann dann natürlich wieder durch Umklapp an den ursprünglichen k -Punkt gelangen; die Wahrscheinlichkeit für beide Prozesse muß aber nicht gleich sein, da es sich nicht um zeitumgekehrte Vorgänge handelt. Wenn im folgenden zum Beispiel Zustände bei \bar{M} beschrieben werden, die bei senkrechter Inzidenz durch Umklapp erreicht werden, so bedeutet das nicht, daß bei Wahl des Elektroneneinfalls bei \bar{M} identische Spektren zu erwarten sind. Es kann sein, daß die Elektronen hier gar nicht, oder nur durch Umklapp an einen anderen Punkt im k -Raum, in den Kristall eindringen können.

Diese Umklapps wurden mit Photoemission auch experimentell schon beobachtet (*Anderson und Lapeyre (1976), Westphal und Goldmann (1983a)*).

Während diese 'Anfangszustands - Umklappprozesse' erst den Meßvorgang beeinflussen, sind die nachfolgend beschriebenen Effekte dem Adsorbatsystem intrinsisch.

Im vorangegangenen Kapitel wurde dargelegt, daß Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat an den Stellen im k -Raum auftreten kann, wo sich zwei Bänder energetisch kreuzen. Die Adsorbatbänder müssen aber an der Oberfläche die Periodizität der Oberflächenbrillouin-

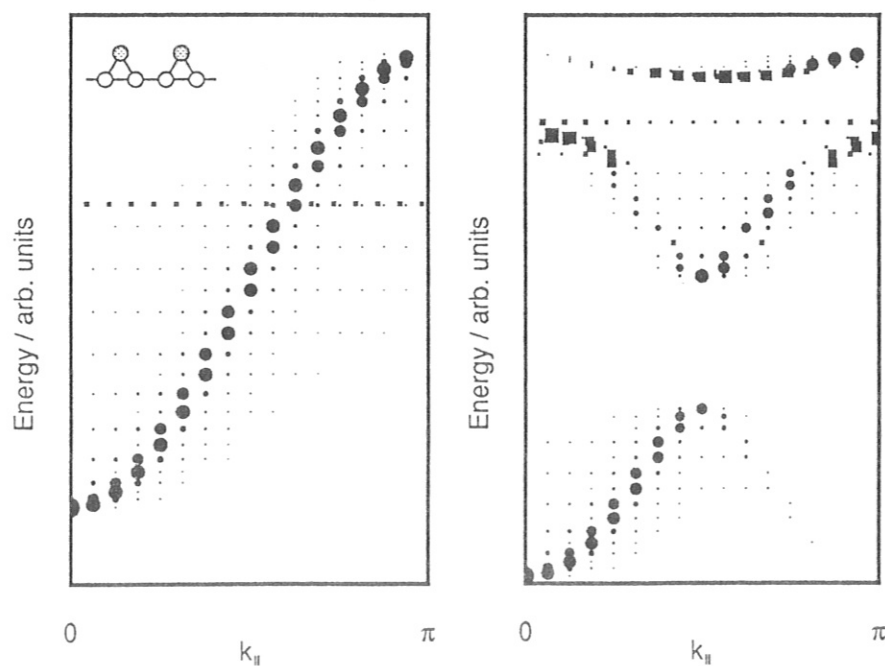


Bild 1.4.: Tight - Binding - Rechnung einer Kette mit Adsorbat mit doppelter Periodizität. Links ist die Wechselwirkung abgeschaltet.

zone zeigen, die im allgemeinen kleiner ist als die der reinen Oberfläche. Das heißt, daß Wechselwirkung auch an den Stellen im k - Raum beobachtet werden kann, die von einem Kreuzungspunkt um einen zweidimensionalen reziproken Oberflächengittervektor entfernt sind. Diese Forderung an die Adsorbat - Volumen - Hybridzustände gilt aber nur für die oberste Lage; in tieferen Lagen werden diese Zustände die Symmetrie des Volumens annehmen. Im Experiment muß deshalb nicht unbedingt die Symmetrie der Adsorbatlage beobachtet werden.

Ferner 'spüren' auch die Volumenbänder die an der Oberfläche geänderte Geometrie, so daß an der Oberfläche lokalisierte Eigenzustände des Gesamtsystems existieren können, die die Periodizität der Oberfläche haben und aus Volumenzuständen und umgeklappten Volumenzuständen 'zusammengesetzt' sind.

Bei diesen 'Endzustands - Umklappprozessen' wird das Meßelektron nicht gebeugt, k_{\perp} wird deshalb nicht beeinflußt.

Um diese mehr intuitiven Ideen etwas zu untermauern soll wieder eine einfache Kette betrachtet werden. Die Geometrie ist in Bild 1.4. angedeutet. Das gerechnete System besteht aus 32 Substratatomten, an die 16 Adsorbatatome gekoppelt sind. Die Kreise in der $E(k_{\parallel})$ - Auftragung bezeichnen Eigenzustände, die in der Substratkette lokalisiert sind, die Quadrate solche in der Adsorbatkette. Links ist - zum Vergleich - die Wechselwirkung abgeschaltet. Hier wurde die k_{\parallel} - Abhängigkeit nicht durch einen Bloch - Ansatz behandelt, sondern durch Fouriertransformation des Eigenvektoren gewonnen. Wegen der endlichen Länge der Kette sind die Eigenwerte unscharf. Man sieht rechts, wenn auch schwach, das hinzugekommene umgeklappte Substratband und, an dem Gap in der Mitte, die Wechselwirkung des Substratbandes mit diesem. An dem Sprung des Adsorbatbandes nach oben und kurz vor dem Zonenrand wieder zurück ist auch die Wechselwirkung mit dem Substratband und dem umgeklappten Substratband sichtbar.

Ein mit Photoemission gemessener, besetzter Zustand des $\text{Ni}(110)\text{c}(2 \times 2)\text{S}$ - Systems wurde von *Rodriguez und Mitarbeitern (1987)* durch Kopplung eines direkten und eines umgeklappten Volumenzustandes erklärt.

Fassen wir die letzten drei Kapitel zusammen, so kann man folgende Strukturen in den gemessenen Spektren erwarten:

Volumenbänder und Oberflächenzustände wie auf sauberen Proben oder auch solche, die dort nicht beobachtet werden.

'Ungestörte' Adsorbatniveaus.

Wechselwirkung von Adsorbatniveaus mit Volumenbändern oder umgeklappten Volumenbändern.

Umklappprozesse in Adsorbat- oder Volumenbänder und umgeklappte Volumenbänder.

2. Experimentelles

2.1. Die Apparaturen

In der vorliegenden Arbeit wurde die Chemisorption von Sauerstoff, Schwefel und Chlor auf mehreren Kupfer- und Nickeleinkristalloberflächen mit Inverser Photoemission untersucht, sowohl im Isochromatenmodus als auch mit einem dafür erbauten UHV-kompatiblen Gitterspektrometer bei fester Anfangsenergie.

Für die Messungen wurden verschiedene, ionengettergepumpte UHV - Systeme benutzt, die mit den üblichen Geräten für die Oberflächenpräparation ausgerüstet waren: eine Edelgasionenkanone, LEED - Optik, die auch für AES benutzt wurde, Quadrupolmassenspektrometer und Gaseinlaßsystem.

Für die Isochromatenmessungen wurden verschiedene Varianten des Spektrometers benutzt, das bereits vielfach beschrieben worden ist (*Denninger & al (1979)*, *Desinger & al (1984)*). Es besteht im wesentlichen aus einer Quelle für niederenergetische Elektronen und einem jodgefüllten Geiger - Müller - Zählrohr. Die Energieselektivität des Zählrohrs bei 9.6 eV wird durch die Kombination der Transmissionskante des Eintrittsfensters (Calciumfluorid oder Strontiumfluorid) und der Ionisationsschwelle von Jod erreicht.

Da Planung, Konstruktion und Aufbau des Gitterspektrometers einen wesentlichen Teil der experimentellen Arbeit darstellt, wird dies etwas eingehender behandelt.

Der Grund für den Aufbau eines solchen Spektrometers mit variabler Quantenenergie war der Wunsch, den unbesetzten Teil elektronischer Volumenbandstrukturen vollständiger zu vermessen. Denn mit dem Jod - Zählrohr kann man Volumenbänder nur an den Stellen im k - Raum sehen, an denen zufällig ein Anfangsband mit 9.6 eV höherer Energie existiert. Weiterhin hoffte man, Adsorbat- und Volumenemission eindeutig trennen zu können, da man annahm, daß Adsorbatbänder rein zweidimensional seien, und deshalb, im Gegensatz zu den Volumenbändern, keine Dispersion mit k_{\perp} zeigen sollten. Die Ergebnisse zeigten nun, daß diese Annahme nur bedingt richtig ist. Aber diese Erkenntnis, die zur Interpretation der Dispersion von Adsorbatbändern durch Wechselwirkung mit Volumenbändern führte, wäre ohne variable Nachweisenergie nicht möglich gewesen.

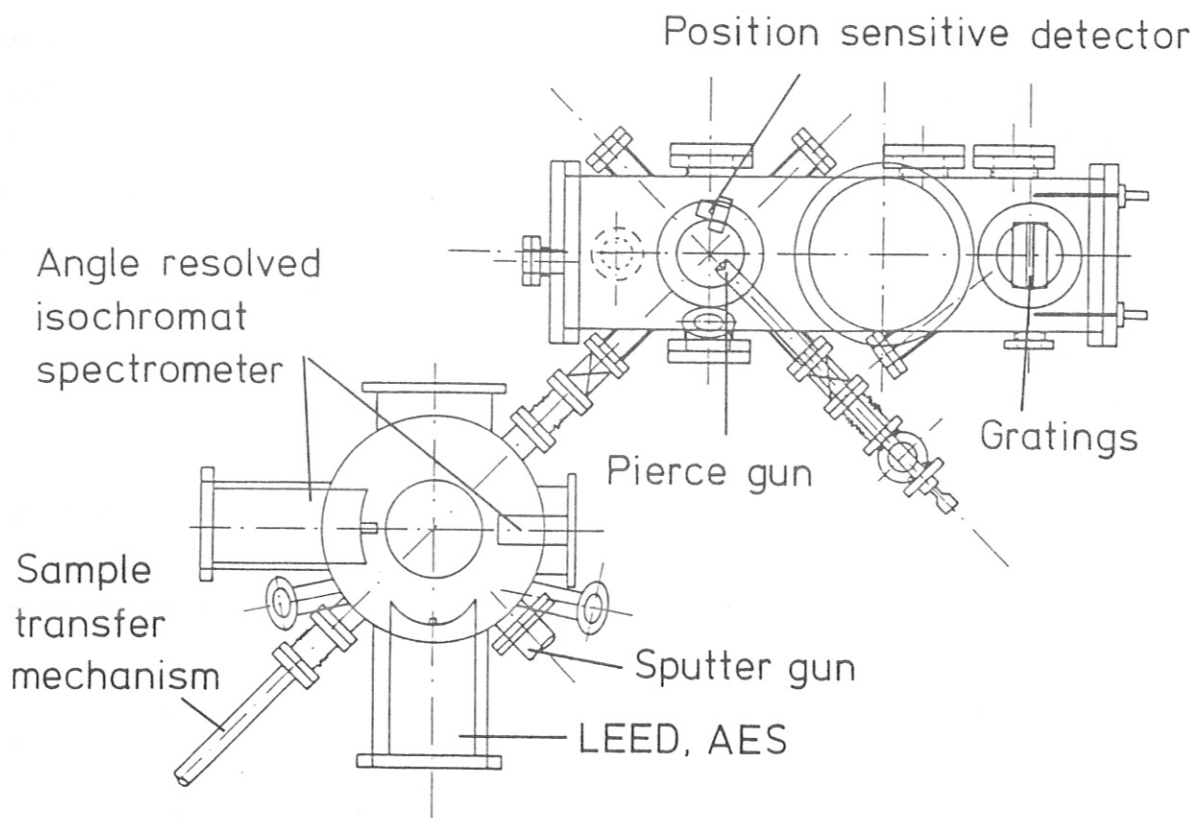


Bild 2.1.: Schematische Ansicht des Gitterspektrometersystems von oben.

Ein ähnliches Spektrometer war bereits von *Fauster & al (1983) und (1985)* gebaut worden. Th. Fauster war auch hier bei der Planung behilflich. Der Aufbau erfolgte in Zusammenarbeit mit W. Altmann. Bild 2.1.2. zeigt ein Schema unserer Anordnung. Die Proben werden in einer eigenen Kammer (im Bild links unten) präpariert und dann im Vakuum in die Meßkammer geschleust. Als Elektronenquelle dient eine raumladungsbegrenzte Pierce-Anordnung (*Pierce (1940)*) mit einer indirekt geheizten Bariumoxidkathode. Bei einer Energie von 20 eV erreicht man Probenströme von 80 μA . Die Austrittsblende der Kanone hat einen Durchmesser von 2 mm; das Strahlprofil am Probenort (8 mm Abstand von der Kanone) wurde mit einem eingeschleusten Faraday - Becher vermessen und zeigt eine Verbreiterung auf 2.7 mm Durchmesser.

Aus Platzgründen sind Licht - Eintrittsspalte mit verschiedener Breite in die Kanone integriert; die Auswahl erfolgt durch Drehen der Kanone von außen. Der Winkel zwischen Elektronenstrahl und nachgewiesenen Photonen beträgt 46.6° .

Um einen Photonenenergiebereich von 10 bis 40 eV überstreichen zu können, wurden zwei holografische, platinbeschichtete Konkavgitter mit 1000 bzw. 2400 Linien / mm verwendet, die "Rücken an Rücken" auf einem Drehteller montiert sind, und so durch Drehen von außen ausgetauscht werden können. Der Drehteller dient außerdem zur Abstimmung auf den gewünschten Wellenlängenbereich. Die Gitter haben einen Krümmungsradius von 401.5 mm und eine Größe von 80×120 mm, so daß sich bei 1 : 1 Abbildung eine Lichtstärke von etwa $f/4$ ergibt.

Der Detektor zum Photonennachweis steht tangential am Rowlandkreis (*Rowland (1882)*). Um ein gesamtes Spektrum gleichzeitig aufzunehmen, wird ein positionsempfindlicher Detektor verwendet; die geringere Gesamtempfindlichkeit gegenüber der Zählrohranordnung wird dadurch teilweise kompensiert. Der Detektor besteht aus zwei Vielkanalplatten zur Multiplikation der Photoelektronen und einer resistiven Anode. Aus der Ladungsverteilung an den vier Ecken der kissenförmigen Anode werden die beiden Koordinaten des Auftreffpunktes des Photons analog berechnet und anschließend digitalisiert. Die Detektoranordnung samt Elektronik wird von *Surface Science Labs (Palo Alto, CA, USA)* vertrieben. Die aktive Fläche hat 1 inch Durchmesser und wird in beiden Dimensionen auf 256 Kanäle abgebildet. Die Auflösung beträgt 100 Linien pro inch, die räumliche Linearität ist besser als 5%, die der Empfindlichkeit besser als 15%. Die Totzeit beträgt 14 μ s.

Da die Daten von einem Kleinrechner im Interruptbetrieb aufgenommen werden, müssen sie zuvor zwischengespeichert werden.

Die Abbildung an einem Kugelspiegel ist immer fehlerhaft; weitere Aberrationen ergeben sich weil die Gitter aus konstruktiven Gründen zur Wahl des Wellenlängenbereichs um einen Punkt hinter den Gittern gedreht werden müssen. Eintrittsspalt und Detektor stehen fest. Ray Tracing Simulationen ergaben, daß eine Geometrie mit fast senkrechtem Ein- und Ausfall günstiger ist als eine Seya - Namioka - Anordnung (*Namioka (1959)*). Die Abbildungsfehler sind etwa so groß wie die Detektorauflösung, die Breite des Eintrittsspalt wurde bei den vorliegenden Messungen in der gleichen Größe gewählt. Die erreichte Auflösung beträgt etwa 0.3 eV bei 20 eV für das Gitter mit 1000 Linien/mm. Die optische Auflösung ließe sich durch Wahl eines kleineren Spaltes und durch Korrektur des Astigmatismus (der den Spalt auf eine Sichel abbildet) im Rechner verbessern; wegen der größeren Energie- und Winkelunschärfe (die durch die Dispersion der elektronischen Bänder in Energieunschärfe übersetzt wird) der Elektronenkanone ist dies derzeit bedeutungslos.

Die Justierung und die Eichung der Dispersion erfolgte durch Beleuchtung des Spaltes von

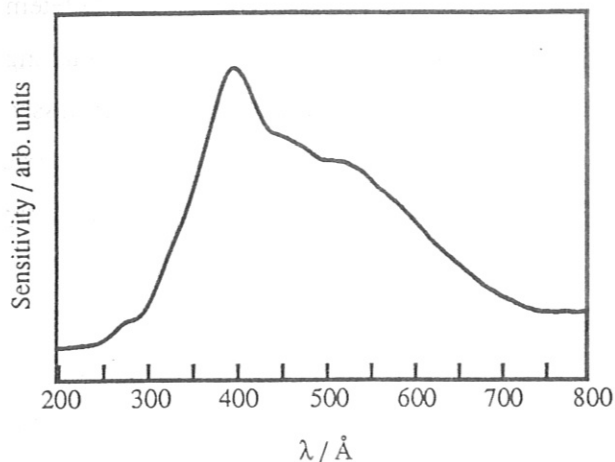


Bild 2.2.: Spektrale Empfindlichkeit des Gitterspektrometers (2400 Linien/mm - Gitter).

energie liegt wegen der Reproduziergenauigkeit der Gitterposition in der gleichen Größenordnung. Die relative Energie der Endzustände bezogen auf die Fermienergie wurde deshalb immer, wie auch bei den Isochromaten, aus den Spektren selbst bestimmt.

Die spektrale Empfindlichkeit des Spektrometers wurde mit annähernd weißem Bremsstrahlungslicht mit Elektronenenergien von 50 bis 200 eV vermessen. Diese Kurve ist in Bild 2.1.2. für das 2400 Linien Gitter dargestellt. Der steile Abfall auf der hochenergetischen Seite ist auf die Reflektivität des Gitters, der auf der niederenergetischen Seite auf die Empfindlichkeit des Detektors zurückzuführen. Da bei dieser Meßmethode für die Gesamtampfindlichkeit mit dem 1000 Linien Gitter auch gleichzeitig höhere Ordnungen beobachtet werden, die sich nicht mit der nötigen Genauigkeit durch Rechnung entfernen lassen, wurde durchweg auf eine Korrektur der Spektren verzichtet. Ebenso wurde bei der Umrechnung von Wellenlänge auf Energie nicht durch die Funktionaldeterminante dividiert, da sonst der inelastische Untergrund (*Dose und Reusing (1980)*) so verstärkt wird, daß die Strukturen kaum mehr sichtbar sind.

Durch Abschirmung des Detektors, Trennung von Proben- und Detektorraum durch Bleche und Einbau zweier optisch dichter Abschirmungen zwischen Ionengetterpumpe und Rezipient konnte der Untergrund auf etwa 1 s^{-1} gesenkt werden. Auch das durch die Fenster in die Apparatur einfallende Raumlicht mußte abgeschirmt werden.

Trotz intensiver Bemühungen konnten einige Artefakte nicht ausgeschaltet werden: In manchen Spektren bei niedriger Energie sind Strukturen sichtbar, die unabhängig von der Elektronenenergie bei fester Wellenlänge erscheinen und damit auf Atom- oder

außen mit einer Quecksilberdampfampe (255 nm Linie) oder durch Einlaß von Helium oder Argon in die Apparatur und Anregung durch Elektronenbeschuß am Probenort. Da sich die Austrittsarbeit der Bariumoxiddkathode auch schon bei geringer Verschmutzung verändert und die Größe der Raumladungsbarriere von der Beschleunigungsspannung abhängt, ist die mittlere Energie der Elektronen nur bis auf etwa 0.2 eV bekannt. Die Unsicherheit der absoluten Photonenenergie

Molekülemission hinweisen. Diese Linien treten auch ohne Probe bei eingeschaltetem Elektronenstrahl auf. Obwohl kein Druckanstieg beobachtet wird, bleibt als einzige Erklärung elektroneninduzierte Desorption von den Wänden des Rezipienten. Die meisten Linien lassen sich als Emission von Wasserstoff und Sauerstoff erklären. Da sie bei fester Wellenlänge auftreten, kann man sie durch geringfügige Variation der Elektronenenergie eindeutig identifizieren.

Die Spektrometerkammer ist wegen der holografischen Gitter nicht ausheizbar. Die Elektronenkanone wurde schleusbar ausgeführt, um bei Reparaturen nicht den ganzen Rezipienten belüften zu müssen, was zu Pumpzeiten von einigen Wochen führen würde um wieder einen Druck von kleiner 2×10^{-10} Torr zu erreichen. Außerdem hat man durch diese Anordnung die Möglichkeit, die Elektronenquelle problemlos gegen einen anderen Typ auswechseln zu können.

2.2. Probenpräparation

Alle Messungen wurden an kommerziell erhältlichen, in den entsprechenden Kristallrichtungen orientierten und polierten Kupfer- und Nickeleinkristallen durchgeführt. Sie wurden in situ nach den bekannten Verfahren (*Musket & al (1982)*) durch Sputter-Heiz-Zyklen gereinigt. Hartnäckige Kohlenstoff-Verunreinigungen auf den Nickelflächen wurden manchmal auch durch Oxidation zu Kohlenmonoxid entfernt. Sauberkeit und Ordnung der Oberflächen wurde durch AES, LEED, die IPE Spektren selbst (Auftreten von Oberflächenzuständen) und, bei dem Reinigungsverfahren durch Oxidation auch durch TDS (Nachweis von CO mit einem Massenspektrometer) kontrolliert.

Sauerstoffbelegungen wurden durch Einlaß von Sauerstoff im Druckbereich von 1×10^{-7} Torr in die Apparatur erzeugt, Schwefelüberstrukturen in ähnlicher Weise durch Einlaß von Schwefelwasserstoff. Schwefelwasserstoff zersetzt sich an den sehr reaktiven Oberflächen. Das von einigen Autoren beschriebene Heizen der Probe zum Entfernen des Wasserstoffes erwies sich als nicht notwendig, da dieser schon bei Raumtemperatur desorbiert. Weiterhin waren Schwefel - Überstrukturen auch bei schwachem Heizen sehr instabil und erzeugten komplizierte, unbekannte LEED - Strukturen (siehe auch *Daum (1987)*)

und *McCarrol & al (1969)*).

Chlor wurde aus einer Festkörper-Elektrolytzelle aufgedampft, die freundlicherweise von A. Goldmann zur Verfügung gestellt wurde. Die Größe des Gasangebots (= Druck * Zeit) ist bei allen Systemen nicht sehr kritisch, da die Adsorption nach der Ausbildung einer geordneten Überstruktur sättigt und erst bei viel größeren Angeboten von Störstellen auf der Oberfläche ausgehend langsam eine neue Struktur wächst (*Desinger (1982)*). Dieses Sättigungsverhalten wurde jeweils durch die Höhe des Augersignals, die Änderung der Austrittsarbeit (Gegenfeldmethode) oder auch durch die Änderung der IPE-Strukturen untersucht. In allen Fällen war diese Sättigungsbelegung auch mit den schärfsten LEED-Überstruktureflexen verknüpft, so daß dann die Probe routinemäßig 'nach Sicht' (LEED) präpariert werden konnte.

Diese Passivierung der Oberfläche durch Adsorbate bewirkt auch, daß kaum noch Teilchen aus dem Restgas adsorbieren können. Dadurch werden wesentlich längere Meßzeiten als an sauberen Proben möglich, bevor die Oberfläche wieder neu präpariert werden muß. Eine Veränderung der Oberfläche durch den Meßprozeß (Elektronenbeschuß) konnte bis auf eine Ausnahme nicht festgestellt werden. Beim System $\text{Cu}(100)c(2 \times 2)\text{Cl}$ veränderten sich die IPE-Spektren nach etwa einer Stunde Meßzeit; mit Augerspektroskopie war keine Veränderung festzustellen, mit LEED zeigte sich, daß die Überstruktur zerstört war. Diese Veränderung war aber nur lokal an der Stelle des Elektronenbeschusses, so daß durch Verschieben des 'Brennflecks' auch hier längere Messungen möglich waren.

2.3. Auswertung

Alle in dieser Arbeit dargestellten Spektren sind unbehandelte Originalkurven. Die Energieskala ist durch den Einsatz der Spektren an der Fermienergie festgelegt.

Die Lage der adsorbatinduzierten Strukturen wurde aus den bei verschiedenen Einfallswinkeln gemessenen Spektren ausgelesen und in $E(k_{\parallel})$ -Auftragungen dargestellt. Um adsorbatinduzierte Emission identifizieren zu können, wurden zum Vergleich auch jeweils die Spektren der sauberen Oberflächen gemessen.

In die $E(k_{\parallel})$ -Auftragungen sind auch die möglichen Volumenendzustände eingetragen, um Hybridisierung von Adsorbat- und Volumenbändern und Umklappprozesse in Volumenbän-

der erkennen zu können. Für Messungen mit dem Gitterspektrometer sind dies Linien die zu Übergängen mit konstanter Anfangszustandsenergie gehören, für Isochromatenmessungen solche mit konstanter Übergangsenergie von 9.6 eV.

Für den Anfangszustand wurde immer eine Freie - Elektronen - Näherung benutzt, mit einem inneren Potential von -7.5 eV für Kupfer (*Courths und Hüfner (1984)*) und -5.4 eV für Nickel (*Himpsel & al (1979)*).

Für die Endzustände wurde ein "Combined Interpolation Scheme" verwendet (*Smith (1979)*), das von Th. Fauster auf einem Laborrechner (IBM - AT) implementiert wurde. Eingangsdaten sind Bandstrukturechnungen von *Schiekel und Bross* für Kupfer und von *Eckardt und Fritsche (1987)* für Nickel.

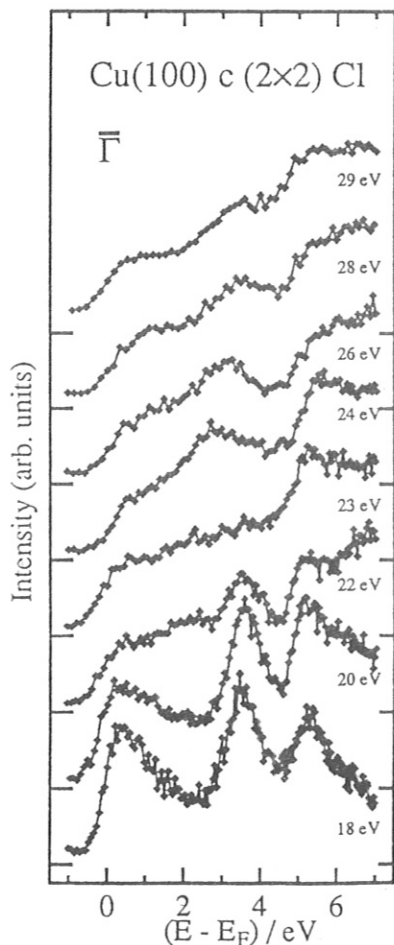
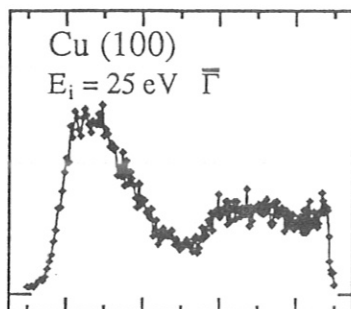
Das Verfahren erlaubt es, die Energieeigenwerte an *beliebigen* k-Punkten mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Die Bandstrukturechnungen liegen meist nur für die Hochsymmetrielinien vor. Soweit nicht anders vermerkt, bezeichnen die durchgezogenen Linien in den $E(k_{||})$ - Auftragungen direkt erreichbare Volumenbänder, gestrichelte die durch Beugung an der Adsorbatstruktur erreichbare Bänder ("Anfangszustandsumklapp", mit k_{\perp} -Änderung) und strichpunktierte die durch Endzustandsumklapp erreichte Bänder (ohne k_{\perp} -Änderung).

3. Ergebnisse

3.1. Die (100) Flächen

3.1.1. Cu(100)c(2×2)Cl

Eine mit einer halben Monolage Chlor bedeckte Cu(100) - Oberfläche bildet eine c(2×2) - Überstruktur aus. Aus Messungen mit LEED (*Jona & al (1983)*) und SEXAFS (*Citrin & al*



(1982)) ist bekannt, daß Chlor die vierfach koordinierten Muldenplätze mit einem Bindungsabstand von 2.4 Å zu den benachbarten Kupferatomen einnimmt; die Austrittsenergieänderung beträgt +1.1 eV (*Westphal und Goldmann (1983b)*). UPS zeigt adsorbatinduzierte Bänder bei -1.9, -2.3, -3.5, -5.4 und -6.5 eV (jeweils bei $\bar{\Gamma}$; *Citrin & al (1982)*). *Westphal und Goldmann (1983a,b)* finden zusätzlich noch viele durch Umklappprozesse erzeugte Strukturen. EELS liefert charakteristische Verluste, die als Übergänge in ein unbesetztes Band mindestens 0.4 eV über E_F interpretiert werden (*Kleinherbers und Goldmann (1983)*). Slab - Rechnungen von *Citrin & al (1982)*, die mit den UPS Messungen der gleichen Gruppe übereinstimmen sagen eine Resonanz bei etwa 3 eV ($\bar{\Gamma}$) voraus, die zu \bar{M} stark zu höherer Energie dispergieren sollte.

Dies wird durch IPE Messungen teilweise bestätigt. Bild 3.1.1 zeigt zunächst CIS Spektren bei senkrechtem Elektroneneinfall ($\bar{\Gamma}$) auf die chlorbedeckte Oberfläche. Die Anfangszustandsenergie wurde von 18 eV bis 29 eV variiert. Spektren der sauberen Oberfläche zeigen keine

Bild 3.1.1.: IPE - Spektren von Cu(100)c(2×2) Cl bei senkrechter Inzidenz. Die Anfangszustandsenergie ist an den Spektren vermerkt. Oben zum Vergleich ein Spektrum der sauberen Oberfläche.

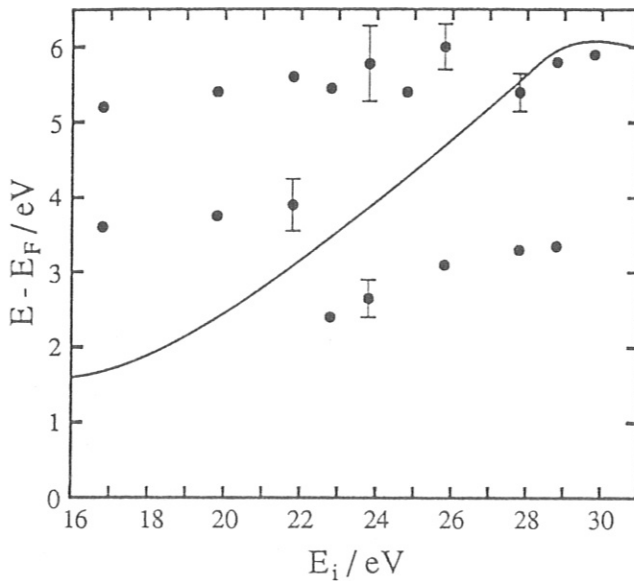


Bild 3.1.2.: Abhängigkeit der Lage chlorinduzierter Bänder von der Anfangszustandsenergie bei senkrechter Inzidenz. Die durchgezogene Linie stellt ein von \bar{M} umgeklapptes Volumenband dar.

Strukturen in diesem Bereich. Es treten zwei starke Strukturen hervor, die über weite Bereiche keine Dispersion mit E_i , also k_{\perp} , zeigen. Der niederenergetischere Peak wird jedoch um $E_i = 22 \text{ eV}$ herum schwächer und springt zu niedrigerer Endenergie. Deutlicher ist dies in einer Auftragung $E_f(E_i)$ zu sehen (Bild 3.1.2). Die Punkte repräsentieren Mittelwerte aus verschiedenen Messungen, die Streuung der Einzelmessungen ist durch Fehlerbalken angedeutet. Der 'Sprung' liegt deutlich außerhalb der Fehlergrenzen. Da

ein zweidimensionales System keine Dispersion mit k_{\perp} zeigen darf, kann dieses Verhalten nur durch Wechselwirkung mit Substratbändern erklärt werden.

Auf der zu $\bar{\Gamma}$ gehörenden $\Gamma(\Delta)X$ Linie gibt es bei den vermessenen k_{\perp} Werten keine passenden Volumenbänder. Wegen der $c(2 \times 2)$ Überstruktur können jedoch auch Übergänge in Bänder bei \bar{M} ($=\bar{\Gamma}_a$), der $X(Z)W$ Linie des Volumens, beobachtet werden.

Dies soll anhand von Bild 3.1.3 verdeutlicht werden. In Teil a ist links die $c(2 \times 2)$ Struktur im Ortsraum, daneben im (Oberflächen-) k -Raum dargestellt. Bei der Adsorption einer halben Monolage erhält man eine halb so große, um 45° verdrehte Oberflächenbrillouinzone (gestrichelte Linien). Der \bar{M} -Punkt der Oberflächenbrillouinzone der sauberen Oberfläche wird zu einem neuen $\bar{\Gamma}_a$ -Punkt (in dieser Arbeit werden Symmetriepunkte von Adsorbatbedeckten Oberflächen mit einem 'a' indiziert). Bei senkrechtem Elektroneneinfall können wir durch Umklappprozesse also auch Zustände am \bar{M} -Punkt erreichen und die $\bar{\Gamma}X$ -Linie wird äquivalent zur $\bar{M}X$ -Linie. Bild 3.1.3.b zeigt den Zusammenhang zwischen der Oberflächen- und Volumenbrillouinzone. Die zu den $\bar{\Gamma}X$ - und $\bar{M}X$ -Linien gehörenden Flächen des Volumens sind gekennzeichnet und in Teil c des Bildes im erweiterten Zonenschema, zusammen mit 'Höhenlinien' der Volumenbandstruktur für 2, 3 und 4 eV über der Fermienergie, dargestellt. Für die (100) Oberfläche ist die Abszisse als k_{\parallel} , die Ordinate als k_{\perp}

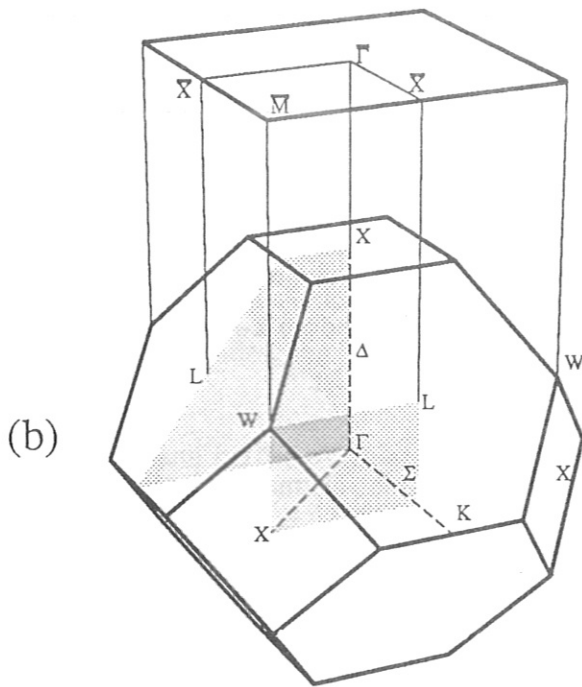
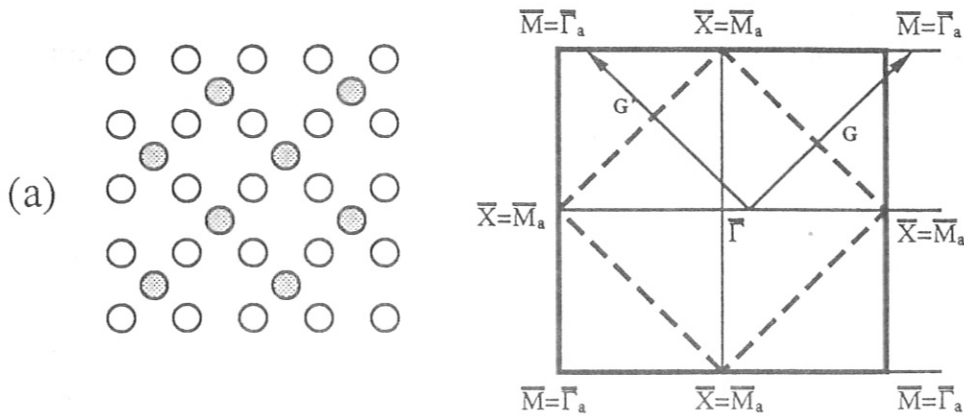
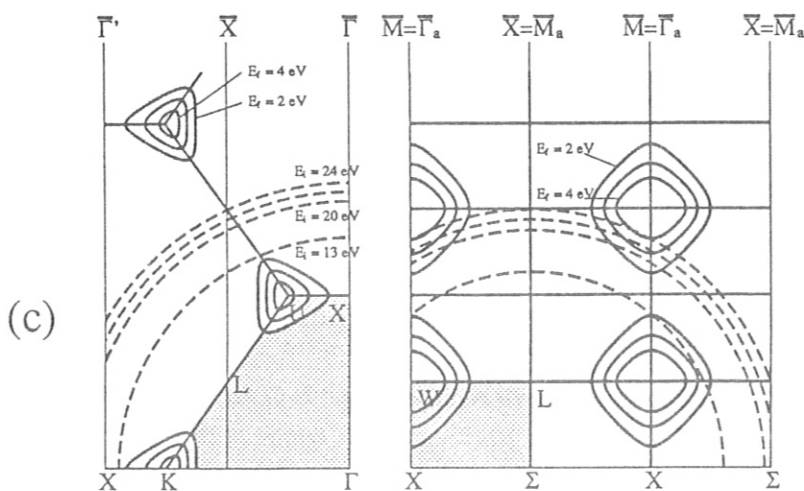


Bild 3.1.3.: (a): (100) Oberfläche eines fcc - Kristalls mit $c(2 \times 2)$ - Überstruktur im Ortsraum (links) und k-Raum (rechts). Die Oberflächenbrillouinzone der Überstruktur ist gestrichelt angedeutet. Die Pfeile bezeichnen mögliche Umklappvektoren.

(b): Zusammenhang zwischen Oberflächen- und Volumenbrillouinzone.

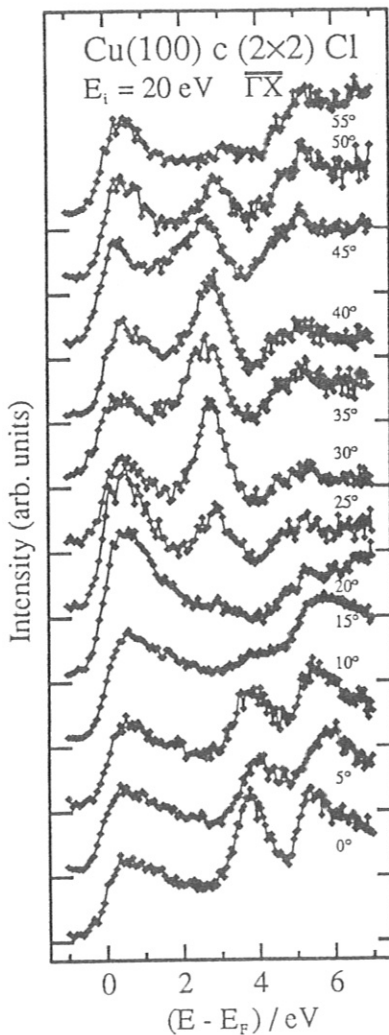
(c): Volumenendbänder im ausgedehnten Zonenschema der ΓXUL - Ebene (links) und der ΣLWX - Ebene (rechts) mit Energien von 2, 3 und 4 eV. Die gestrichelten Kreisbögen bezeichnen Anfangsbänder in Freier Elektronen Näherung bei 13, 20, 22 und 24 eV.



zu verstehen. Die gestrichelten Kreisbögen sind die Schnittlinien der Kugeln mit $|k| = \text{const}$ um den Γ -Punkt mit den entsprechenden Ebenen für Anfangszustandsenergien von 13, 20, 22 und 24 eV. Da die XWL(Σ)-Ebene durch Umklapp erreicht wird, haben hier die Kreisbögen einen um den Betrag eines $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Vektors geometrisch verringerten Radius.

Bleiben wir zunächst bei senkrechter Inzidenz, d. h. beim $\bar{\Gamma}$ -Punkt (der $\Gamma(\Delta)X$ -Linie des Volumens) und dem durch Umklapp erreichbaren \bar{M} -Punkt (der XL -Linie des Volumens). Man sieht, daß es bei $\bar{\Gamma}$ für Anfangsenergien um 22 eV keine Volumenendbänder in der Nähe der beobachteten Adsorbatemission gibt, wohl aber am äquivalenten \bar{M} -Punkt. Die erwartete Endenergie für Übergänge in dieses Volumenband ist als durchgezogene Linie in Bild 3.1.2. eingetragen. Diese Übergänge werden bei Elektroneneinfall bei \bar{M} auf die saubere Probe auch beobachtet (siehe die Diskussion der sauerstoffbedeckten Oberfläche). In den Spektren der chlorbedeckten Oberfläche sieht man nun nicht das durch Umklapp zum \bar{M} Punkt erreichte Volumenband, sondern die Wechselwirkungsaufspaltung von Adsorbatniveaus und

Volumenband in der Art, wie sie in Kapitel 1.2. vorgestellt wurde. Das bedeutet weiterhin, daß der bei senkrechter Inzidenz gemessene Adsorbatzustand im k -Raum nicht am $\bar{\Gamma}$ -, sondern am \bar{M} -Punkt lokalisiert ist.



Mit diesen Messungen wurde erstmals experimentell gezeigt, daß die Bindungszustände bei Chemisorption auch mit k_{\perp} dispergieren können und deshalb nicht rein zweidimensionalen Charakter haben.

Ob auch das obere chlorinduzierte Band bei etwa 5 eV mit dem Volumenband wechselwirkt, kann man im Rahmen der Statistik nicht zweifelsfrei entscheiden. Ein anderes Beispiel, bei dem sich Adsorbat- und Substratband ohne Wechselwirkung kreuzen, wird im nächsten Kapitel beschrieben.

Um die Dispersion der chlorinduzierten Bänder mit k_{\parallel} zu

Bild 3.1.4.: Spektrenserie von $\text{Cu}(100)c(2 \times 2) \text{Cl}$ bei Inzidenz in der $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Ebene. Die Anfangszustandsenergie beträgt 20 eV.

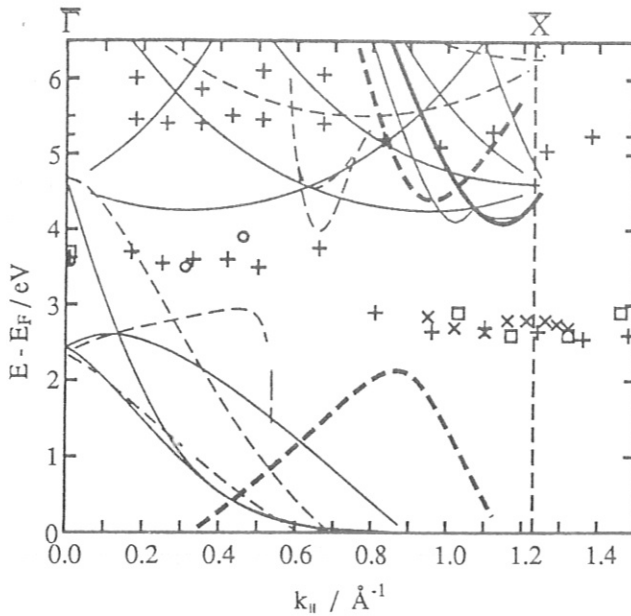


Bild 3.1.5.: $E(k_{||})$ -Auftragung chlor-induzierter Bänder des Cu(100)- $c(2 \times 2)$ Cl- Systems in $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Richtung. Kreuze (\times) sind Ergebnisse aus Isochromatenmessungen, Kreuze (+), Kreise und Quadrate Ergebnisse bei fester Anfangsenergie bei 18, 20, und 22 eV. Die dick gezeichneten Linien sind direkt, die dünneren durch Umklapp erreichbare Volumenbänder bei einer Anfangsenergie von 20 eV (durchgezogen) und im Isochromatenmodus (gestrichelt).

messen, wurde der Elektroneneinfallswinkel in $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Richtung variiert. Bild 3.1.4. zeigt eine Serie mit $E_i = 18$ eV. Ergebnisse mit $E_i = 18, 20$ und 22 eV und Isochromatenspektren sind in der $E(k_{||})$ -Auftragung 3.1.5. zusammengefaßt.

Die Struktur bei 3.6 eV zeigt keine Dispersion von $\bar{\Gamma}$ bis $k_{||} \approx 0.6 \text{ \AA}^{-1}$, verschwindet dann und taucht bei $E_f = 2.7$ eV wieder auf, wieder ohne erkennbare Dispersion bis zum Zonenrand und darüber hinaus. Im Isochromatenmodus ist die höherenergetische Struktur gar nicht und die niederenergetische erst ab $k_{||} \approx 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ sichtbar. Zur Diskussion betrachten wir wieder Bild 3.1.3.c Berücksichtigt man, daß k_{\perp} an der Oberfläche schlecht definiert ist, so sieht man, daß für $E_i = 13$ eV (Isochromaten) bei der Messung um $\bar{\Gamma}$ und \bar{M} herum k -Bereiche abgetastet werden, bei denen Volumenbänder im Bereich der erwarteten Adsorbatniveaus liegen, was erklären kann, daß hier keine Zustände beobachtet werden. Erst bei \bar{X} ist der Wellenzahlvektor freier Elektronen weit von Volumenbändern entfernt.

Für höhere Anfangsenergien gibt es auch bei $\bar{\Gamma}$ kein passendes Volumenband, so daß Übergänge in Adsorbatniveaus beobachtet werden können. In Bild 3.1.5. sind auch die möglichen Volumenendbänder als Linien eingetragen. Die Endzustände für eine konstante Anfangszustandsenergie von 20 eV (Gitterspektrometer) sind durchgezogen, die für konstante Übergangsenergie von 9.6 eV (Isochromaten) gestrichelt; Endbänder, die durch Anfangs- oder Endzustandsumklapp erreicht werden, sind dünner eingezeichnet. Man beachte, daß für die umgeklappten Bänder jeweils zwei verschiedene Äste auftreten können, da Umklapp mit

unterschiedlichen Oberflächengittervektoren \mathbf{G} zwar zu äquivalenten Punkten der Oberflächenbrillouinzone führen, die sich aber in k_{\perp} unterscheiden (vgl. die Pfeile in Bild 3.1.3.a).

Der Verlauf des Adsorbatniveaus um 3 eV läßt sich wieder im Sinne von Kapitel 1.2. erklären: es wird durch Wechselwirkung mit Volumenbändern bei $\bar{\Gamma}$ nach oben, bei \bar{X} nach unten verschoben.

Die Struktur (oder die Strukturen) zwischen 5 und 6 eV liegt im Bereich vieler umgeklappter Volumenzustände, eine eindeutige Zuordnung ist aber nicht möglich. Aufgrund der Lage bei $\bar{\Gamma}$ könnte man vermuten, daß es sich um einen durch die Austrittsarbeitsänderung verschobenen Bildkraftzustand handeln könnte (auf der sauberen Oberfläche ≈ 4 eV (*Goldmann & al (1985)*), $\Delta\Phi = +1.1$ eV); die fehlende Dispersion macht aber diese Interpretation unwahrscheinlich.

Man sieht an Bild 3.1.3. auch, daß hier die Diskussion einer 'projizierten Bandstruktur', dh. ohne Berücksichtigung von k_{\perp} , nicht ausreicht. Mit den umgeklappten Bändern ergibt sich nur eine Lücke bei \bar{X} , die Emission bei $\bar{\Gamma}$ kann nicht erklärt werden.

3.1.2. Cu(100) ($\sqrt{2}\times\sqrt{2}$)R45° O

Nach älteren Strukturuntersuchungen (*Hofmann & al (1978)*, *Onuferko und Woodruff(1980)*) ordnet Sauerstoff auf Cu(100) zunächst wie Chlor in einer $c(2\times 2)$ Überstruktur (auch als $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ bezeichnet), bei höheren Bedeckungen in einer $(\sqrt{2}\times 2\sqrt{2})R45^\circ$ Struktur. Inzwischen wurden auch vergleichende LEED, AES und EELS Ergebnisse vorgestellt (*Wuttig & al (1988)*), die auf die Koexistenz von $c(2\times 2)$ und einer $(\sqrt{2}\times 2\sqrt{2})R45^\circ$ Phase auch bei kleiner Bedeckung hindeuten. *Wuttig* und Mitarbeiter schließen auf eine Adsorptionsgeometrie, die ungefähr einer $c(2\times 2)$ Struktur entspricht, die Periodizität der Oberfläche aber wegen einer leichten Rekonstruktion durch $(\sqrt{2}\times 2\sqrt{2})R45^\circ$ beschrieben wird. Dies hat Konsequenzen für mögliche Umklappprozesse und wird später diskutiert. Die hier vorliegenden Messungen weisen indirekt auch auf eine $(\sqrt{2}\times 2\sqrt{2})R45^\circ$ - Struktur hin.

Die Austrittsenergieänderung beträgt 0.32 eV (*Hofmann & al (1978)*). UPS - Messungen (*Tib-*

bets & al (1977), *Ling & al (1980)*, *Spitzer und Lüth(1982)*) ergaben besetzte Adsorbatzustände bei -2 eV (*Spitzer*, -1.4 eV bei *Tibbets*) und bei -5.5 eV ($\bar{\Gamma}$), die zu -6.8 eV zu dispergieren scheinen (\bar{X} , \bar{M} , (*Ling*). In dieser Arbeit wurden die Zustände in beiden Richtungen allerdings nur an 3 k - Punkten gemessen und dann, mit der impliziten Annahme direkter Wechselwirkung, mit einer Cosinus - Kurve interpoliert).

Rieger & al (1987, Fußnote) untersuchten dies System mit 2PPES, fanden ein besetztes Niveau bei -2.1 eV, jedoch keine unbesetzten Adsorbatzustände. IPE - Messungen im Isochromatenmodus (*Jacob (1985)*) ergaben auch keine eindeutig identifizierbare Adsorbatemission.

In Bild 3.1.6. sind zunächst wieder einige Spektren für senkrechten Elektroneneinfall zusammengestellt; wie bei Chlor tritt eine starke adsorbatinduzierte Struktur auf. Da die

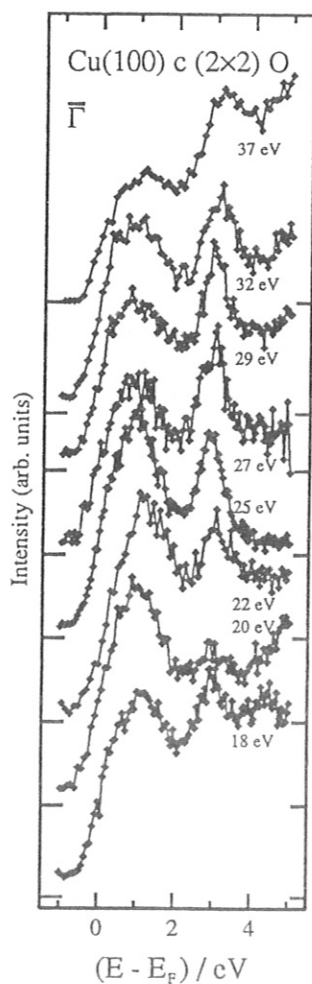


Bild 3.1.6.: CIS - Spektren von Cu(100) ($\sqrt{2}\times 2\sqrt{2}$)R45° O bei senkrechter Inzidenz. Die Anfangszustandsenergie wurde von 18 bis 37 eV variiert.

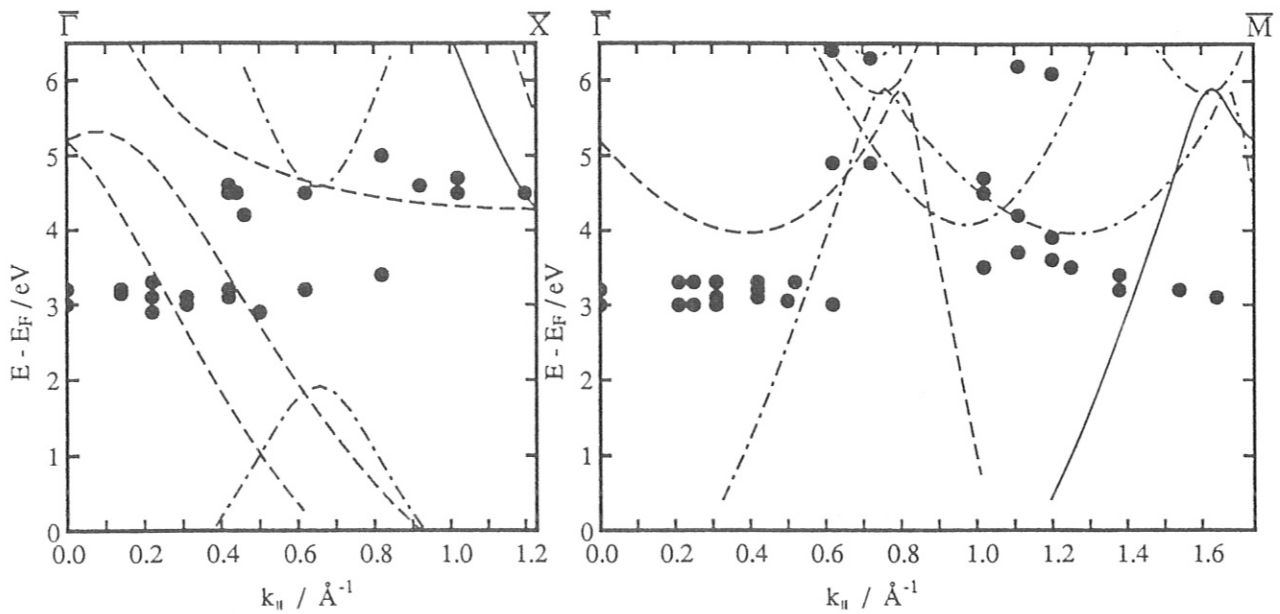


Bild 3.1.7.: Dispersion sauerstoffinduzierter Bänder auf Cu(100) ($\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$)R45° O in $\overline{\Gamma X}$ - und $\overline{\Gamma M}$ -Richtung bei Anfangszustandsenergien von 27 eV.

Periodizität der ($\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$)R45° - Struktur die der c(2×2) -Struktur einschließt, sind auch hier die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Umklappprozesse möglich. Eine Verschiebung des Adsorbatniveaus für $E_i \approx 22$ eV (dort, wo das Adsorbatband ein Volumenband bei \overline{M} kreuzt - vgl. Bild 3.1.2.) ist im Rahmen der experimentellen Statistik hier nicht zu beobachten. Auffallend ist allerdings auch hier die drastische Abnahme der Adsorbatemission bei $E_i \approx 20$ eV. Dies weist auf eine schwächere Bindung als beim Chlor hin, in Übereinstimmung mit der tieferen Lage des unbesetzten Niveaus (und der höheren der besetzten), der geringeren Austrittsenergieänderung und einfachen Elektronegativitätsargumenten.

Das Verhalten bei Variation von k_{\parallel} in $\overline{\Gamma X}$ - und $\overline{\Gamma M}$ -Richtung für Anfangszustandsenergien von $E_i = 27$ eV ist in Bild 3.1.7. zusammengefaßt. Die durchgezogenen Linien stellen direkt erreichbare Volumenbänder dar, die gestrichelten Volumenbänder, die durch Umklapp an einer c(2×2) Überstruktur erreicht werden können, und die strichpunktieren eine Auswahl von Bändern, die durch eine ($\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$)R45° - Struktur zusätzlich möglich werden. Das bei etwa 3 eV beobachtete Adsorbatband zeigt in beiden Richtungen keine sichtbare Dispersion. Bei $k_{\parallel} \approx 1.1 \text{ \AA}^{-1}$ in $\overline{\Gamma M}$ - Richtung wird zusätzliche Emission beobachtet die genau der Dispersion des strichpunktieren Volumenbandes folgt, das heißt, daß sie als Umklappprozess erklärt werden kann. Dieser Umklapp ist in der Darstellung der Oberflächenbrillouinzone in

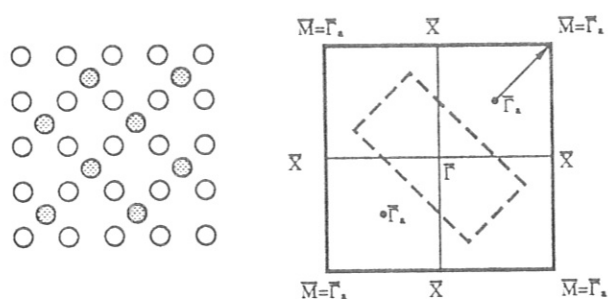


Bild 3.1.8.: Links eine $c(2 \times 2)$ - Überstruktur auf einer (100) - Fläche im Ortsraum; rechts die Oberflächen Brillouinzone (gestrichelt) einer daraus durch Rekonstruktion entstandenen Überstruktur mit $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ - Symmetrie (nur eine von zwei möglichen Orientierungen gezeichnet).

Bild 3.1.8. als Pfeil eingetragen; wie man sieht ist er aber nur bei einer $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ - Überstruktur erlaubt und bestätigt so indirekt das Vorhandensein dieser Struktur.

Auch in $\bar{\Gamma}\bar{X}$ - Richtung wird ein zusätzliches Band bei ≈ 4 eV beobachtet. Da es auch einem umgeklappten Volumenband folgt, kann man es auch durch adsorbatinduzierten Umklapp erklären.

Bisher wurde nicht berücksichtigt, daß im Bereich der verwandten Anfangsenergien am \bar{M} - Punkt auf der sauberen Oberfläche starke Emission aus einem Volumenband beobachtet wird, die bei Sauerstoffadsorption nicht vollständig unterdrückt wird (Dieses Band verursachte bei Adsorption von Chlor durch Umklapp die k_\perp - Dispersion am $\bar{\Gamma}$ - Punkt). Mit dem Gittermonochromator lassen sich in diesem Fall aber Adsorbat- und Substratmission abtrennen. Bild

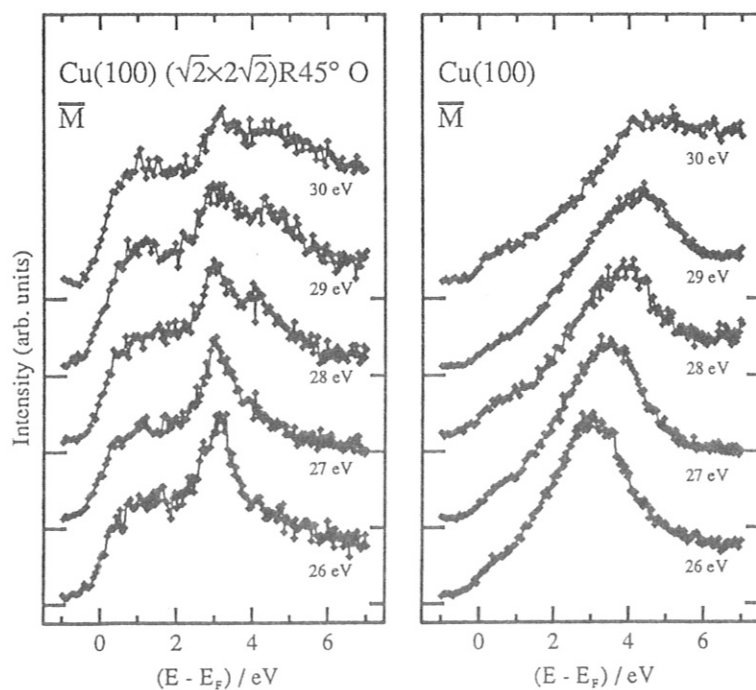


Bild 3.1.9.: Spektrenserien einer sauberen $Cu(100)$ Oberfläche und mit $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ O$ Überstruktur am \bar{M} - Punkt. Parameter ist die Anfangszustandsenergie.

3.1.9. zeigt zwei Spektrenserien am \bar{M} - Punkt für die saubere und sauerstoffbedeckte Oberfläche; Parameter ist die Anfangszustandsenergie. Man sieht, daß das Volumenband nur noch mit geringer Intensität auftritt, sich aber ohne erkennbare Wechselwirkung durch das Adsorbatband 'hindurchschiebt'.

3.1.3. Cu(100) p(2×2) S

Die p(2×2) Überstruktur von Schwefel auf Cu(100) ist ein wenig untersuchtes System. Winkelintegrierte UPS - Messungen ergaben besetzte Adsorbatozustände bei -1.3 und -5.1 eV (*Tibbets & al (1977)*). Winkelaufgelöste Messungen (*Ling & al (1983)*) zeigten eine Aufspaltung des tieferen Zustandes in $3p_z$ und $3p_{x,y}$ Anteile bei -4.7 und -5.4 eV und keine Dispersion in $\bar{\Gamma}\bar{X}$ - und $\bar{\Gamma}\bar{M}$ - Richtung. Die Austrittsenergieänderung wurde zu +0.28 eV bestimmt (*Tibbets*).

In Bild 3.1.10. ist die p(2×2) - Oberfläche wieder in Orts- und k - Raum dargestellt. Die Oberflächenbrillouinzone hat nur noch ein Viertel der Fläche der reinen Oberfläche, was sehr viele adsorbatinduzierte Oberflächenumklappprozesse erlaubt. In die $E(k_{||})$ - Darstellung 3.1.11. ist deshalb wieder nur eine Auswahl durch Umklapp erreichbarer Volumenbänder als gestrichelte Linien eingetragen. Die Meßpunkte stammen aus Spektren mit 27 eV Anfangsenergie und Variation des Einfallswinkels in $\bar{\Gamma}\bar{X}$ - Richtung. Bei $\bar{\Gamma}$ werden drei adsorbatinduzierte Bänder bei Energien von 1.9, 3.8 und 5.4 eV beobachtet. Das niedrigste Band dispergiert nicht bis etwa 0.6 \AA^{-1} , folgt dann einem umgeklappten Volumenband und läuft mit 0.4 eV höherer Energie gerade weiter. Während hier die Interpretation als

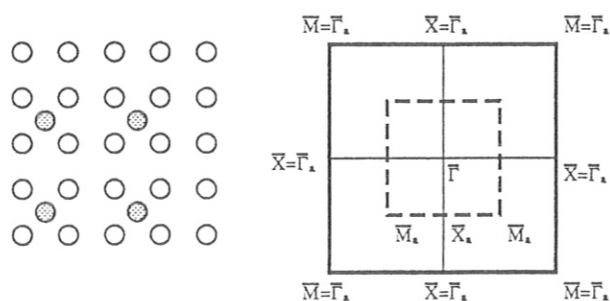


Bild 3.1.10.: Darstellung einer p(2×2) - Überstruktur auf einer (100) - Oberfläche in Orts- und k-Raum.

'Adsorbatband' sicher ist, ist bei den höhergelegenen eher wahrscheinlich, daß es sich um umgeklappte, reine Volumenbänder handelt. Da die gerechneten Bandstrukturen in diesem Bereich nicht allzu genau sind, die Annahme eines festen inneren Potentials (dem Volumenwert $V_i =$

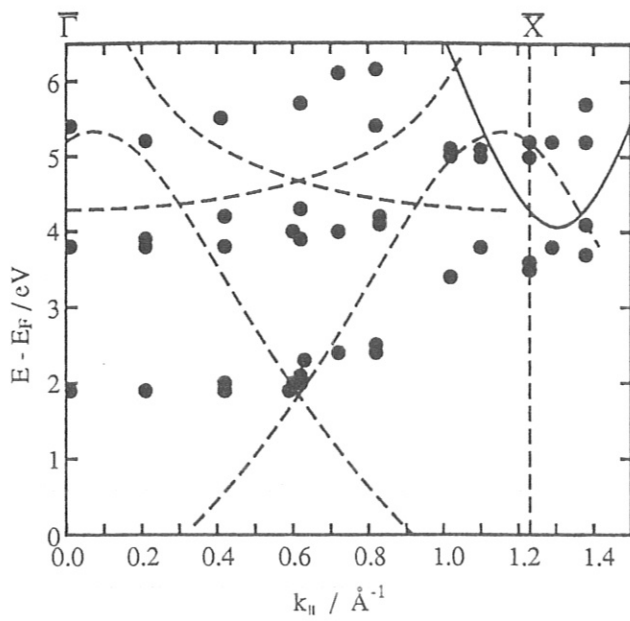


Bild 3.1.11.: Dispersion schwefelinduzierter Bänder der $\text{Cu}(100)p(2 \times 2)S$ Struktur in $\overline{\Gamma X}$ - Richtung. Die Anfangszustandsenergie ist 27 eV.

7.5 eV) für die Berechnung von k_{\perp} sicherlich nicht ganz richtig ist und schließlich die experimentellen Daten wegen der geringen Intensität und der Breite der Strukturen auch unsicher sind, wären die starken Abweichungen verständlich. Die Unsicherheit von V_i reicht aber allein zur Erklärung nicht aus, da aber selbst eine Wahl von $V_i = 0$ die flachen Bänder nur um etwa 0.5 eV verschiebt.

3.2. Die (110) - Flächen

3.2.1. Ein Umklappprozeß

Bevor die Adsorbatsysteme im Einzelnen besprochen werden, möchte ich zunächst auf einen Umklappprozeß eingehen, der durch Vergleich der Spektren mehrerer Adsorbate eindeutig als solcher identifiziert werden kann. Diese Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht (*Desinger & al (1988)*).

Bild 3.2.1. zeigt IPE - Spektrenserien einer Ni(110) - Oberfläche mit einer $c(2 \times 2)$ Schwefel- (links oben), $c(2 \times 2)$ Chlor- (oben rechts) und einer (2×1) Sauerstoff-Überstruktur (unten links). Die Spektren wurden bei senkrechter Inzidenz mit Anfangsenergien von 16.8 bis 23.8 eV aufgenommen. Zum Vergleich sind die Spektren der sauberen Oberfläche als durchgezogene Linie eingezeichnet. Im 23.8 eV Spektrum der sauberen Oberfläche ist schwach ein direkter Volumenübergang bei etwa 2.9 eV sichtbar (*Altmann & al (1988)*), der bei Adsorption von Schwefel, Sauerstoff oder Chlor unterdrückt wird. Neben dem Peak in den Spektren der schwefelbedeckten Oberfläche bei etwa 4.8 eV, der keine Abhängigkeit von der Energie des Anfangszustandes zeigt, beobachtet man zusätzliche Emission um etwa 2 eV Endzustandsenergie. Dieser Zustand zeigt eindeutig Dispersion mit E_i und damit mit k_{\perp} ; dies Verhalten deutet wieder auf die Beteiligung eines Volumenbandes hin. Bei $\bar{\Gamma}$, der $\Gamma(\Sigma)K$ - Linie des Volumens, existieren keine Volumenbänder mit ähnlicher Dispersion, so daß man einen Umklapp aufgrund der Oberflächenperiodizität vermuten kann. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß die Spektrenserie der $c(2 \times 2)$ - Chlor Überstruktur völlig identisch ist (bis auf den erwähnten Schwefelzustand bei 4.8 eV). Für eine "Gegenprobe" bietet sich Sauerstoff an, der auf dieser Oberfläche in einer (2×1) Struktur ordnen kann. Bei dieser Überstruktur sind die Umklappprozesse der $c(2 \times 2)$ - Struktur nicht möglich. Hier wird die zusätzliche Emission bei ≈ 2 eV nicht beobachtet; die Spektren zeigen in diesem Energiebereich keinen Unterschied zur sauberen Oberfläche. Die beobachtete Emission hängt also von der Periodizität der Oberfläche ab, nicht aber von der elektronischen Struktur des Adsorbats.

Durch die $c(2 \times 2)$ - Überstruktur ist ein Umklapp zum \bar{S} - Punkt, der $L(Q)W$ - Linie des Volumens, möglich. Der \bar{S} - Punkt der sauberen Probe wurde durch Verkippen der Probe gegen den Elektronenstrahl direkt untersucht. Das Ergebnis ist rechts unten in Bild 3.2.1. dargestellt. Zum Vergleich sind wieder Spektren der sauberen Fläche am $\bar{\Gamma}$ - Punkt

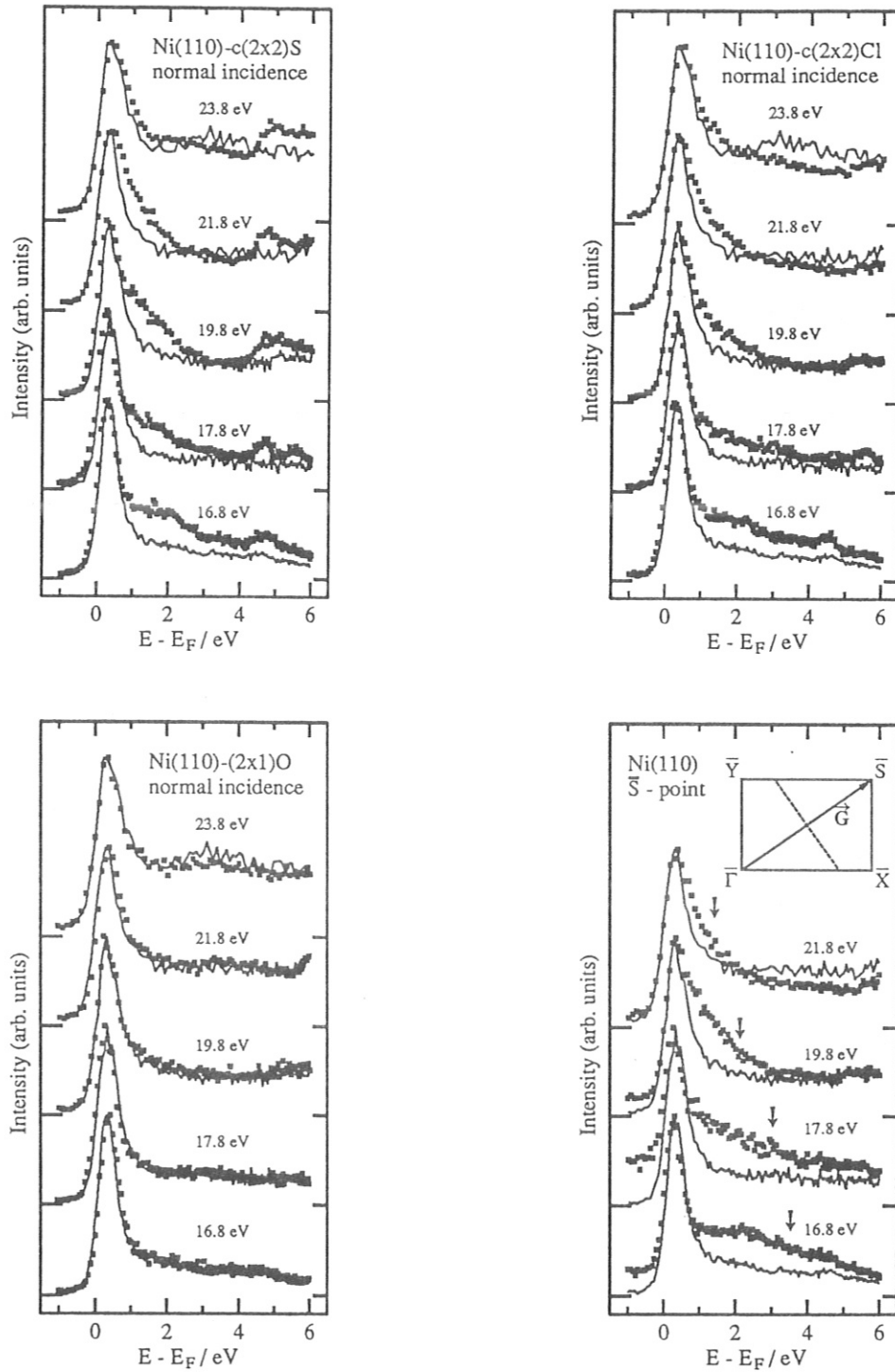


Bild 3.2.1.: IPE - Spektren bei fester Anfangszustandsenergie von Ni(110) - Flächen mit verschiedenen Adsorbaten. Links oben $c(2 \times 2)S$, rechts oben $c(2 \times 2)Cl$ und links unten $(2 \times 1)O$ jeweils bei senkrechter Inzidenz. Spektren der sauberen Flächen sind als durchgezogene Linien eingezeichnet. Rechts unten Spektren der sauberen Oberfläche bei Elektroneneinfall am \bar{S} - Punkt. Die Anfangsenergie ist an den Spektren vermerkt.

ingezeichnet. Die Pfeile markieren die Endenergien, zu denen nach Bandstrukturrechnung Übergänge zu erwarten sind. Die Übereinstimmung ist recht gut; wichtiger ist hier, daß die Spektren identisch zu denen der Schwefel- und Chlorbedeckten Oberfläche am $\bar{\Gamma}$ - Punkt sind, wodurch die beobachtete adsorbatinduzierte Struktur eindeutig als Umklapp in ein Volumenband identifiziert werden kann.

3.2.2. Ni(110)c(2x2)S

Auf einer Ni(110) Oberfläche chemisorbierter Schwefel ordnet in einer c(2x2) - Überstruktur. Die Geometrie der Oberfläche wurde mit verschiedenen Verfahren untersucht und übereinstimmend ein vierfach koordinierter Muldenplatz mit einem Nickel-Schwefel-Lagenabstand von 0.84 - 0.93 Å gefunden (Demuth & al(1974), Rosenblatt & al (1982), Baudoing & al (1985), Fauster & al (1986), Warburton & al (1987), Robey & al (1987)). Die

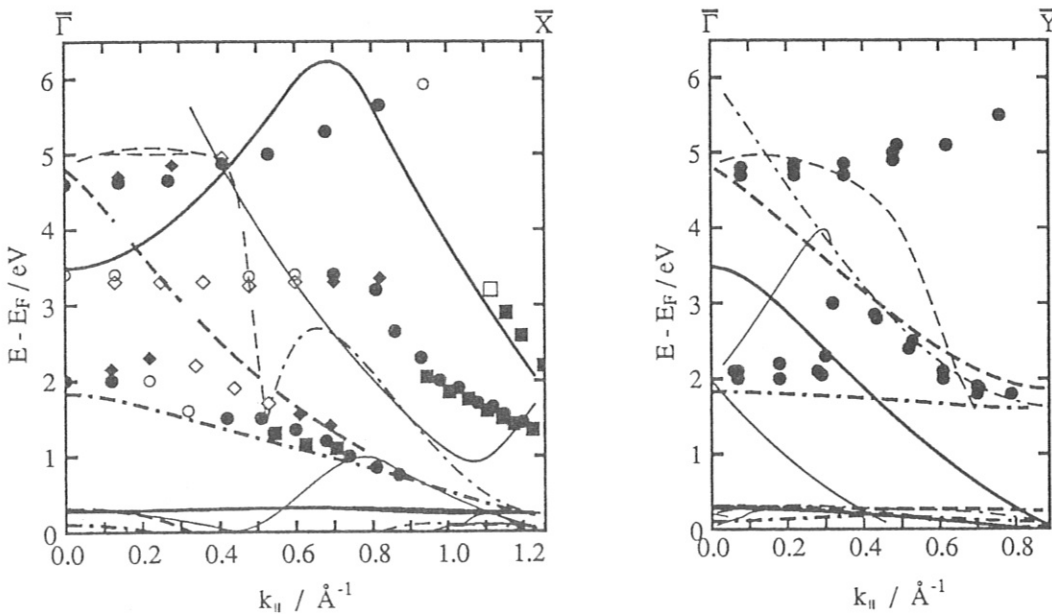
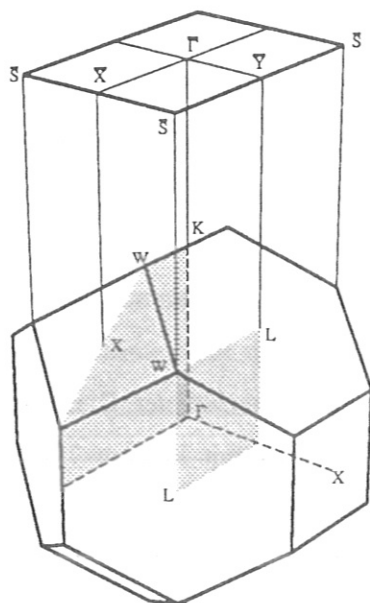


Bild 3.2.2.: $E(k_{||})$ - Darstellung adsorbatinduzierter Zustände von Ni(110)c(2x2)S aus Isochromatenmessungen. Direkt erreichbare Volumenbänder sind als durchgezogene, durch Anfangszustands- oder Endzustandsumklapp erreichbare als gestrichelte bzw. strichpunktiierte Linien eingetragen. Die Meßpunkte in $\bar{\Gamma}\bar{X}$ - Richtung stammen größtenteils von Donath (1988). Offene Symbole bezeichnen schwache Strukturen. Die unterschiedlichen Formen der Symbole bedeuten Photonennachweis unter verschiedenen Winkeln. Eine Erklärung der Geometrie der Meßanordnung findet sich bei Donath (1988).

Bild 3.2.3.: Volumenbrillouinzone und Oberflächenbrillouinzone der (110) - Oberfläche eines fcc - Kristalls.



Austrittsarbeitsänderung wurde von *Becker und Hagstrum (1972)* zu +0.59 eV bestimmt; unsere Messungen liefern einen Wert von 0.4 eV.

Photoemissionsexperimente (*Nguyen und Cinti (1977)*, *Jacobi & al (1982)*, *Capenhart & al (1982c)*) zeigten besetzte elektronische Zustände bei -5.0 eV (a_1 -Symmetrie) und -5.6 eV (b-Symmetrie).

Die durch Isochromatenmessungen bestimmten unbesetzten Zustände sind in Bild 3.2.2. für zwei Kipprichtungen zusammengefaßt. Der Zusammenhang zwischen Volumen- und Oberflächenbrillouinzone ist in Bild 3.2.3. dargestellt. In der von mir benutzten Apparatur war der Kippwinkel der Probe auf $\leq 30^\circ$ begrenzt, so daß in $\overline{\Gamma X}$ Richtung der Zonenrand nicht erreicht werden konnte. Ich danke M. Donath, der dieses System im Zusammenhang mit spinaufgelösten Isochromatenmessungen (*Donath (1988)*) auch bei größeren Kippwinkeln und in engem Raster untersucht hat, für die Überlassung von 'Meßpunkten' in dieser Kipprichtung.

Auffallend ist die starke Dispersion der adsorbatinduzierten Bänder im Bereich von 0.5 bis 4.5 eV. Diese wird plausibel, wenn man wieder die für die Wechselwirkung relevanten Volumenbänder einzeichnet. Die durchgezogene Linie stellt Volumenendzustände dar, die von einem freien Elektron durch einen 9.6 eV Strahlungsübergang direkt erreicht werden können. Die $c(2 \times 2)$ Symmetrie erlaubt Umklappprozesse von der $\overline{\Gamma X}$ - Linie zur \overline{SY} - Linie und von der $\overline{\Gamma Y}$ - zur \overline{SX} - Linie. Die durch Umklapp des Anfangszustands durch Beugung erreichbaren Volumenbänder sind gestrichelt, die durch die Periodizität der Oberfläche hinzukommenden umgeklappten Endzustände strichpunktiert eingetragen.

Bei dem Band, das bei $\overline{\Gamma}$ bei 2 eV liegt, scheint es sich um Emission aus einem an der Oberfläche umgeklappten Volumenband zu handeln, da seine Dispersion in beiden Richtungen mit dem gerechneten Band (strichpunktiert) übereinstimmt. Für diese Interpretation spricht auch die Tatsache, daß bei Adsorption von Chlor mit gleicher Struktur

auf dieser Fläche Emission bei der gleichen Energie beobachtet wird, wie im nächsten Kapitel beschrieben wird.

In $\bar{\Gamma}\bar{X}$ - Richtung kommt ab etwa 0.3 \AA^{-1} ein weiteres Band bei etwa 0.5 eV höherer Energie hinzu, das bei größerem k_{\parallel} mit dem oben beschriebenen Band zusammenläuft. Im Experiment können beide durch ihre unterschiedliche Emissionscharakteristik unterschieden werden. Die Dispersion folgt einem Volumenband, das durch Beugung der Elektronen an der Adsorbatstruktur erreicht wird (gestrichelte Linie). Noch besser ist die Übereinstimmung mit dem gleichen Band in der $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ - Richtung (zwischen 0.4 und 0.8 \AA^{-1}).

Mit sehr schwacher Intensität wird am $\bar{\Gamma}$ - Punkt Emission bei 3.4 eV beobachtet. Dieses Band zeigt in $\bar{\Gamma}\bar{X}$ - Richtung keine Dispersion bis etwa 0.8 \AA^{-1} . Da es mit keinem "flachen" Volumenband in Verbindung gebracht werden kann, weist dies auf einen in diesem Bereich reinen Adsorbatzustand hin. Bei größerem k_{\parallel} gewinnt er drastisch an Intensität und verläuft parallel zu einem Volumenband, das ohne Umklapp erreicht wird (durchgezogene Linie). Die auch bei sauberer Probe beobachtete Emission beim Übergang in dieses Volumenband wird, im Gegensatz zu den meisten anderen Systemen, bei der Adsorption nicht unterdrückt. Diese Tatsache, zusammen mit der Intensitätszunahme des Adsorbatbandes und dessen Dispersion, läßt vermuten, daß es sich bei den beiden Bändern zwischen 0.8 \AA^{-1} und der Zonengrenze um ein Hybridpaar aus Adsorbat- und Volumenband handelt, das an der Oberfläche lokalisiert ist. Ein weiteres Band wird bei $\bar{\Gamma}$ bei etwa 4.7 eV beobachtet, das in beiden Kipprichtungen identische Dispersion zu höherer Energie zeigt und keinen Zusammenhang mit Volumenbändern erkennen läßt. Außerdem ist diese Struktur als einzige neben dem in Kapitel 3.2.1. beschriebenen Umklapp bei höherer Anfangsenergie (größerem k_{\perp}) mit dem Gitterspektrometer sichtbar und hat dort die gleiche energetische Lage und Dispersion. Daraus muß man schließen, daß diese Zustände an der Bindung nicht beteiligt sind. Lage, Dispersion und auch die energetische Schärfe dieser Struktur deuten auf einen bildkraftinduzierten Oberflächenzustand hin.

Insgesamt bleibt also von der Vielzahl der beobachteten adsorbatinduzierten Strukturen nur noch die sehr schwache Emission bei 3.4 eV als "echtes" Adsorbatband übrig.

3.2.3. Ni(110)c(2×2) Cl

Über das Adsorbatsystem Ni(110)c(2×2) Cl ist bisher wenig bekannt. Erley (1982) untersuchte die Adsorptionskinetik mit AES, LEED und TDS und fand eine Austrittsenergieänderung von +1.1 eV.

Die Ergebnisse von Isochromatenmessungen an diesem System in $\bar{\Gamma}\bar{X}$ - und $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ -Richtung sind, zusammen mit den bereits beschriebenen Volumenbändern in Bild 3.2.4. dargestellt. Der einzige beobachtete adsorbatinduzierte Endzustand bei 1.7 eV zeigt in beiden Kipprichtungen im Rahmen der experimentellen Unsicherheit keine Dispersion. Da er bei höherer Anfangsenergie (mit dem Gitterspektrometer) nicht sichtbar ist, handelt es sich möglicherweise wieder um ein umgeklapptes Volumenband. Auch die Übereinstimmung mit dem Endzustands-Umklapp (strichpunktiert) auf der ganzen $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ -Linie und für $k_{||} < 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ auf der $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Linie legen diese Interpretation nahe. Außerdem wurde für die c(2×2)-Schwefelüberstruktur Emission bei der gleichen Energie gefunden, was auch auf einen reinen Geometrie - Effekt hinweist.

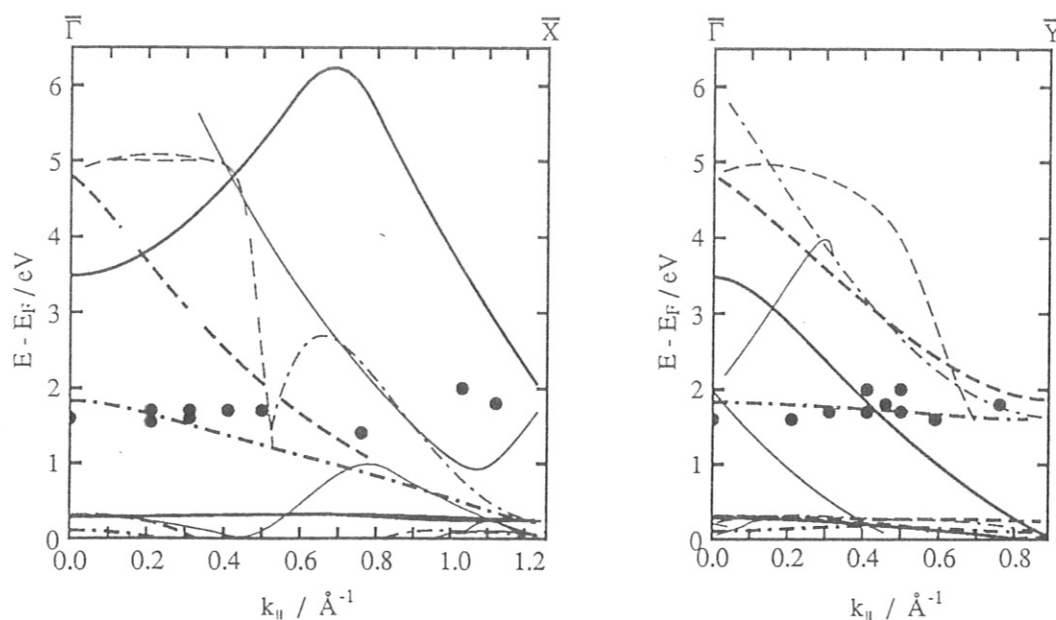


Bild 3.2.4.: $E(k_{||})$ - Darstellung adsorbatinduzierter Zustände von Ni(110)c(2×2)Cl aus Isochromatenmessungen. Direkt erreichbare Volumenbänder sind als durchgezogene, durch Anfangszustands- oder Endzustands-umklapp erreichbare als gestrichelte bzw. durchgezogene Linien eingetragen.

3.2.4. Ni(110)(2×1) O

Es scheint gesichert zu sein, daß die Ni(110)(2×1)O Oberfläche rekonstruiert. Die Art der Rekonstruktion, ja selbst die Größe der Bedeckung ist noch nicht zweifelsfrei bekannt (siehe zum Beispiel *Norton & al (1986)*). Es steht jedoch fest, daß die Periodizität mit (2×1) richtig beschrieben ist. Damit weiß man auch, mit welchen Volumenbändern der Sauerstoff koppeln kann; ob diese Kopplung auftritt hängt aber von der lokalen Symmetrie des Adsorptionsplatzes ab.

Die besetzten elektronischen Zustände wurden von *Jacobi & al (1982)* und *Komeda & al (1987)* untersucht und zwei besetzte Zustände bei -5.8 ($p_{x,y}$) und -7.7 eV (p_z) gefunden. Der p_z -artige Zustand dispergiert stark in $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Richtung.

Isochromatenergebnisse an diesem System wurden bereits veröffentlicht (*Desinger & al (1985)*) und sind in Bild 3.2.5. für die $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ -Richtung dargestellt. Der einzige beobachtete adsorbatinduzierte Zustand bei 3.3 eV bei $\bar{\Gamma}$ dispergiert mit zunehmendem $k_{||}$ zu höherer Energie. Dies Verhalten könnte durch Wechselwirkung mit dem gestrichelt gezeichneten, durch einen Anfangszustandsumklapp erreichbaren Volumenband gedeutet werden. Dafür spricht auch, daß das Band bei höherer Anfangsenergie nicht beobachtet wird. Ebenso wäre verständlich, daß der Zustand bei Variation des Einfallswinkels in $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Richtung ohne erkennbare Dispersion bald verschwindet: Das Volumenband dispergiert dort sehr stark, was wegen der experimentellen Energie- und Winkelunschärfe zu sehr breiten und schwachen

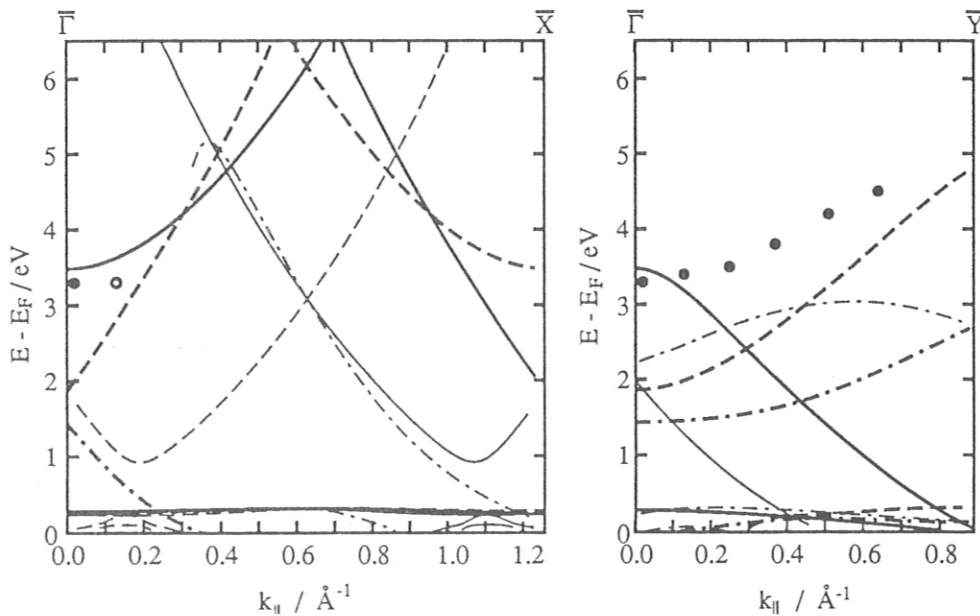


Bild 3.2.5.: Dispersion eines adsorbatinduzierten Zustandes in $\bar{\Gamma}\bar{X}$ - und $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ -Richtung des Systems Ni(110)(2×1)O.

Strukturen in den Spektren führen würde. Wie bei den Messungen von Schwefel auf dieser Probe war der Kippwinkel der Probe apparativ begrenzt, so daß für $k_{\parallel} > 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ keine Resultate vorliegen.

Der für die (3×1) -Überstruktur von Sauerstoff auf dieser Fläche beobachtete Übergang zu 2.2 eV bei $\bar{\Gamma}$ kann mit einem Anfangszustands-Umklapp zu $k_{\parallel} = 1.64 \text{ \AA}^{-1}$ auf der $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Linie in Verbindung gebracht werden. Dieser Endzustand liegt bei 1.8 eV.

3.2.5. Cu(110)(2×1) O

Die Adsorption von Sauerstoff bei Raumtemperatur auf Cu(110) führt zu einer (2×1) -Überstruktur und einer Rekonstruktion des Substrats. Die Art der Rekonstruktion scheint, wie bei Nickel, noch nicht endgültig geklärt.

Photoemissionsexperimente (*Spitzer und Lüth (1982a)*, *DiDio & al (1984)*, *Mundenar & al (1987)*, *Courths & al (1987)*) ergaben zwei adsorbatinduzierte Zustände um -1.9 eV und drei im Bereich um -5.8 eV bei $\bar{\Gamma}$. Der niedrigste Zustand dispergiert nach \bar{Y} zu 2 eV kleinerer

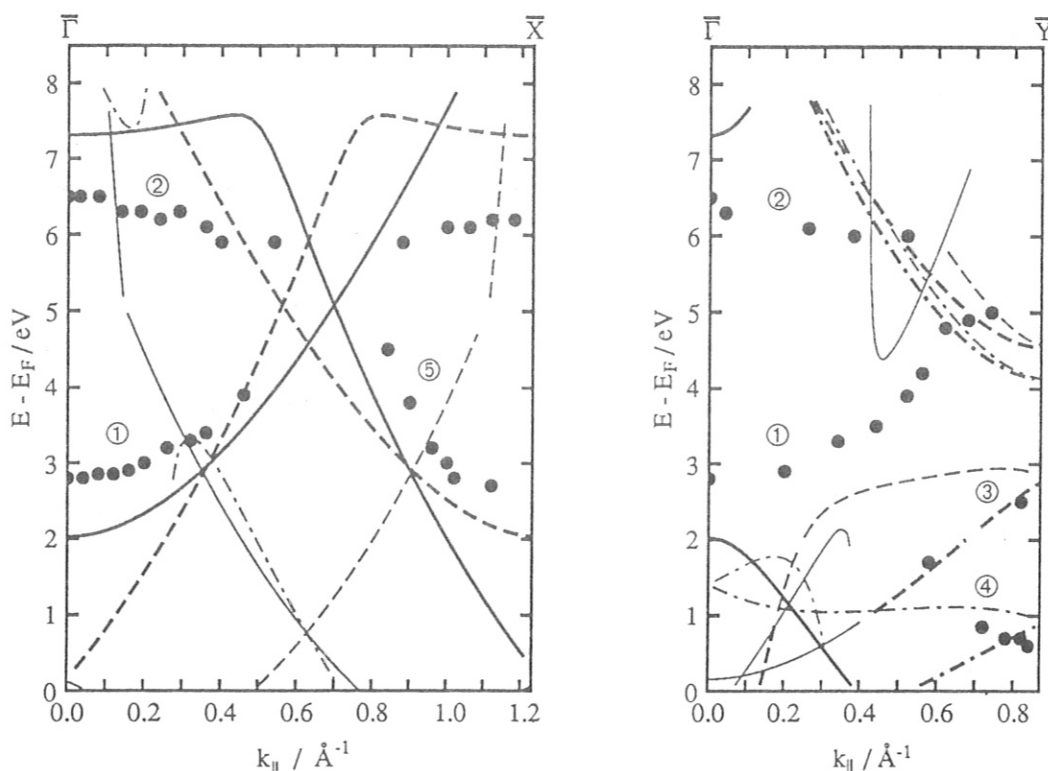


Bild 3.2.6.: Dispersion sauerstoffinduzierter Bänder von Cu(110)(2×1)O aus Isochromatenmessungen (nach Jacob (1986)).

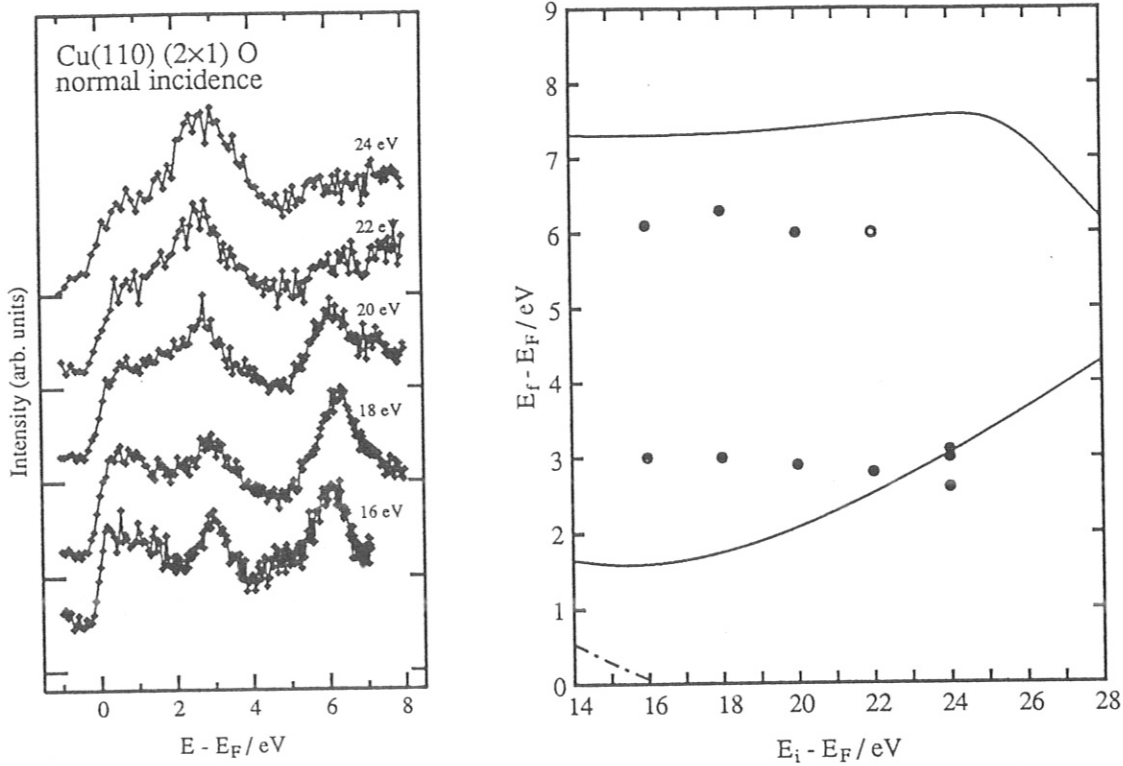


Bild 3.2.7.: Links: IPE - Spektren bei fester Anfangszustandsenergie von $\text{Cu}(110)(2 \times 1)\text{O}$ bei senkrechter Inzidenz. Die Anfangsenergie ist an den Spektren vermerkt. Rechts: $E_f(E_i)$ - Auftragung der Strukturen bei $\bar{\Gamma}$. Die Linien stellen Volumenbänder dar.

Energie und zeigt kaum Dispersion in \bar{X} - Richtung.

Jacob und Mitarbeiter (1986) haben das System mit Isochromatenspektroskopie untersucht. Ihre Ergebnisse sind in Bild 3.2.6. noch einmal, zusammen mit erreichbaren Volumenbändern, aufgetragen. Man sieht, daß sich die beiden Bänder ③ und ④, für die eine Erklärung als verschobene Oberflächenzustände vorgeschlagen wurde, auch als umgeklappte Volumenzustände verstehen lassen. Band ⑤ wurde als Volumenband, eventuell mit Adsorbatbeimischung, identifiziert.

In der Nähe der Strukturen ① und ② gibt es keine passenden Volumenbänder, so daß es sich vermutlich um Adsorbatzustände handelt. Es fällt jedoch auf, daß beide Bänder fast parallel zu Volumenbändern verlaufen. Ob dies nun Zufall ist oder nicht, wurde versucht mit dem Gitterspektrometer zu klären.

Bild 3.2.7. zeigt links einige Spektren bei senkrechter Inzidenz ($\bar{\Gamma}$); die Anfangszustandsenergie wurde von 16 bis 24 eV variiert. Beide Strukturen werden auch hier beobachtet und zeigen keine Dispersion mit k_{\perp} , so daß man eine Beteiligung von Volumenbändern ausschließen möchte. Betrachtet man allerdings die Bandstruktur im rechten Teil von Bild

3.2.7., so sieht man, daß das obere Volumenband im vermessenen Energiebereich auch keine Dispersion mit k_{\perp} zeigt. Die Struktur bei 6 eV verschwindet im Experiment kurz bevor das Volumenband steil nach unten dispergiert. Sie zeigt in k_{\parallel} -Richtung das gleiche Verhalten, sowohl im direkten als auch im umgeklappten Zweig. Unterstellt man, daß es sich um einen Hybridzustand handelt, so wäre das "Verschwinden" des Zustandes im Bereich des stark dispergierenden Volumenbandes aufgrund der zu erwartenden starken Verbreiterung verständlich.

Die niederenergetischere Struktur wird bei Annäherung an das Volumenband in k_{\perp} deutlich breiter und ist auch bei höheren Anfangsenergien nicht mehr sichtbar, wiederum in Analogie zum Verhalten bei Variation von k_{\parallel} .

All dies weist auf eine starke Wechselwirkung von Adsorbat- und Volumenbändern hin; leider ist wegen des "ungünstigen" Verlaufs der Volumenbänder auch durch Messungen mit dem Gitterspektrometer keine eindeutige Aussage möglich.

3.2.6. Cu(110)c(2×2)S

Messungen mit dem Gitterspektrometer an der c(2×2) Überstruktur von Schwefel auf Cu(110) ergaben einen scharfen Peak bei 4.8 eV und etwa 0.6 eV Halbwertsbreite bei $\bar{\Gamma}$ und Anfangszustandsenergien von 14 bis 28 eV. Er liegt etwa im Bereich durch Anfangs- oder auch Endzustandsumklapp erreichbarer Volumenbänder (Bild 3.2.8. rechts). Die fehlende Dispersion mit k_{\parallel} (Bild 3.2.8. links) schließt aber diese Interpretation aus.

Ob es sich bei der sehr schwachen und breiten Struktur bei 2 eV um Emission aus dem dort liegenden Volumenband oder einen adsorbatinduzierten Zustand handelt, kann man wegen der experimentellen Unsicherheiten nicht feststellen.

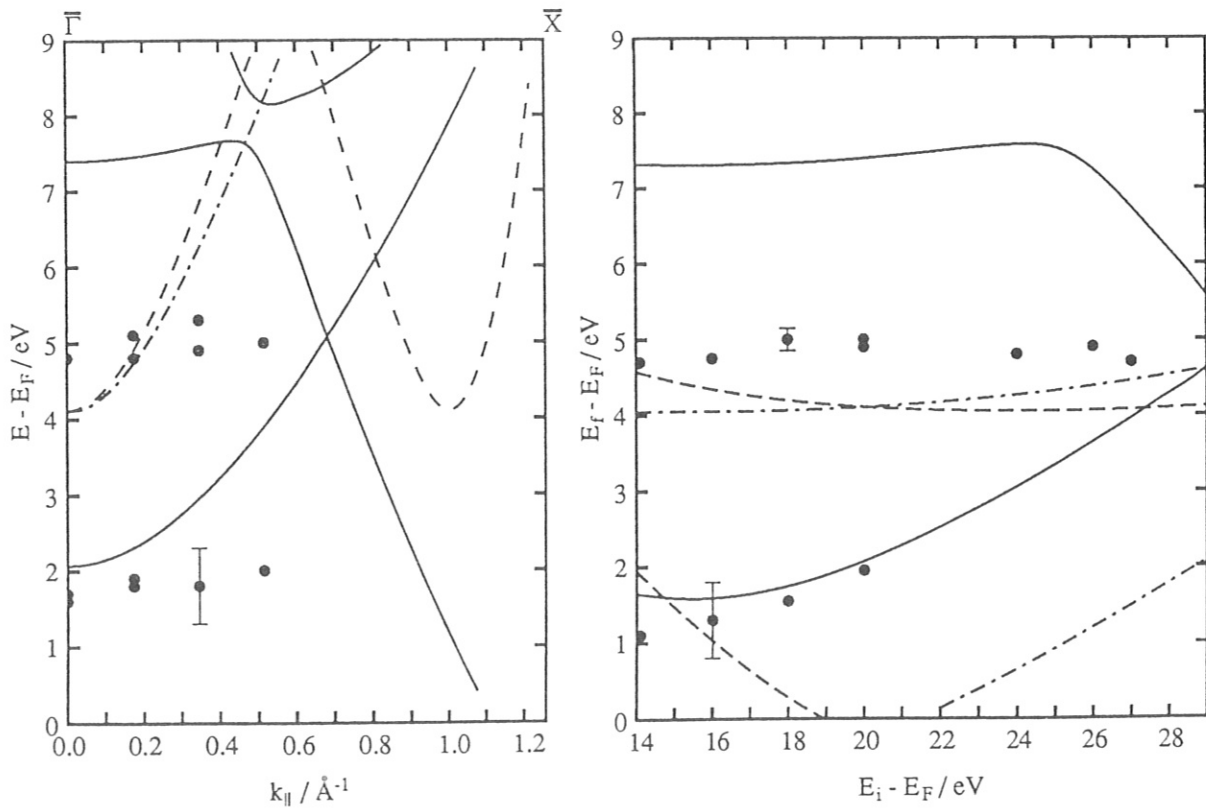


Bild 3.2.8.: Verhalten des adsorbatinduzierten Zustandes von Cu(110)c(2×2)S bei Variation von k_{\parallel} und k_{\perp} .

3.3. Die (111) Flächen

3.3.1. Ni(111)p(2x2) S

Demuth & al (1974) bestimmten mit LEED für den Schwefel in der p(2x2) -Überstruktur auf Ni(111) einen dreifach - koordinierten Muldenplatz mit einem Lagenabstand von $1.40 \pm 0.1 \text{ \AA}$ (siehe auch Marcus & al (1975)). Fauster und Mitarbeiter (1986) fanden mit ICISS einen Lagenabstand von 1.61 \AA und konnten als Adsorptionsplatz eindeutig den "fcc" - Muldenplatz bestimmen: Auf einer (111) - Oberfläche gibt es zwei nicht äquivalente Muldenplätze, der eine über einem Atom der dritten Substratlage (der "epitaktische" oder "fcc" - Platz), der andere über einem Atom der zweiten Substratlage ("hcp" - Platz). In Bild 3.3.1 ist die Geometrie angedeutet.

UPS - Messungen (Capehart und Rhodin (1979a und b) und (1982a), Capehart & al (1982b)) ergaben besetzte Adsorbatzustände bei -4.2 eV (A_1 - Symmetrie) und -5.7 eV (E - Symmetrie), die beide nicht ($< 0.2 \text{ eV}$) dispergieren.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Isochromatenmessungen zeigten einen unbesetzten adsorbantinduzierten Zustand bei 1.7 eV bei $\bar{\Gamma}$. In Spektren bei höheren Anfangsenergien mit dem Gitterspektrometer ist diese Struktur nicht sichtbar.

Erstaunlicherweise dispergiert dieser Zustand für die beiden Kipprichtungen der Probe gegenüber dem einfallenden Elektronenstrahl (positive und negative Winkel) in der gleichen

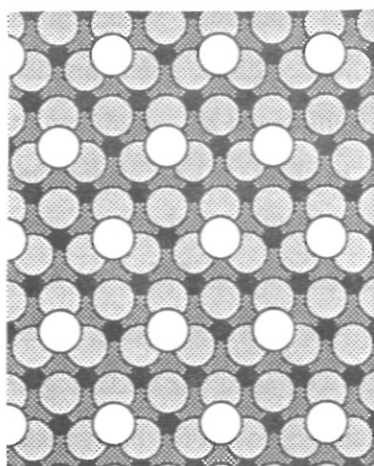
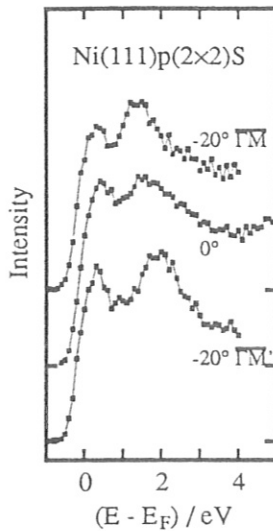


Bild 3.3.1.: Eine (111) Oberfläche im Ortsraum mit einer (2x2)-Überstruktur in "fcc" - Geometrie.

Spiegelebene des Kristalls verschieden. Da in den benutzten Apparaturen bei Variation des Einfallswinkels auch der Photonennachweiswinkel ändert, könnte es sich auch um zwei Übergänge bei verschiedenen Energien handeln, die sich in der Strahlungscharakteristik unterscheiden. Um dies auszuschließen wurde die Probe azimuthal um 180° gedreht, was zeigte, daß die unsymmetrische Dispersion an das Koordinatensystem des Kristalls gekoppelt ist und nicht auf Strahlungseffekte zurückzuführen ist. Bild 3.3.2. zeigt als Beispiel ein Spektrum bei senkrechter Inzidenz und zwei Spektren bei einem Einfallswinkel von -20° und einem Nachweiswinkel von 25° gegen die Probennormale,

Bild 3.3.2.: Isochromatenspektren von $p(2 \times 2)$ Schwefel auf Ni(111). Zwischen den beiden -20° - Spektren wurde der Kristall azimuthal um 180° gedreht.



die sich durch die beschriebene 180° - Drehung unterscheiden.

Da die Adsorbatschicht sechszählige Symmetrie hat, kann der Effekt wiederum nicht durch direkte Adsorbat - Adsorbat - Wechselwirkung erklärt werden, sondern nur durch Wechselwirkung mit Volumenbändern. Die $[111]$ - Achse des Kristalls hat wie die Λ - Linie des k - Raums nur dreizählige Symmetrie. Die unterschiedliche Dispersion kann *nicht* "zweidimensional" durch die nicht vorhandene Spiegelebene des dreifach - koordinierten Adsorptionsplatzes erklärt werden: Aus der Zeitumkehrsymmetrie folgt für ein zweidimensionales System in beiden Richtungen gleiche Dispersion

trotz unsymmetrischen Potentials.

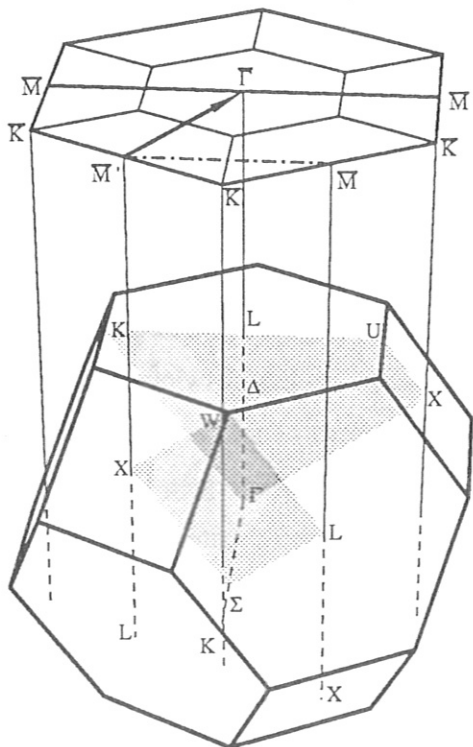


Bild 3.3.3.: Zusammenhang zwischen Oberflächen- und Volumenbrillouinzone an einer (111) Oberfläche.

In Bild 3.3.3. ist der Zusammenhang zwischen Volumen - und Oberflächenbrillouinzone dargestellt. Die Oberflächenbrillouinzone der Überstruktur ist mit dünneren Linien angedeutet. Neben Umklappprozessen in der Einfallsebene ($\Gamma X U L K$ - Ebene des Volumens, der $\overline{M\Gamma M'}$ - Linie der Oberfläche) sind auch solche in die $X W L(\Sigma)$ - Ebene ($\overline{M M'}$ - Linie, strichpunktiert) möglich. Eine Auswahl davon ist, zusammen mit den Meßpunkten, in Bild 3.3.4. eingetragen. Obwohl die direkt erreichbaren Volumenbänder (durchgezogene Linien) in der $\overline{M\Gamma M'}$ - Richtung höher liegen als in der $\overline{M\Gamma}$ - Richtung, genügt deren Einfluß allein wohl nicht zur Erklärung der unsymmetrischen Dispersion, da der energetische Abstand recht groß ist. Der Verlauf der adsorbat-induzierten Struktur scheint auch nicht den Volumenbändern zu folgen, die durch Beugung

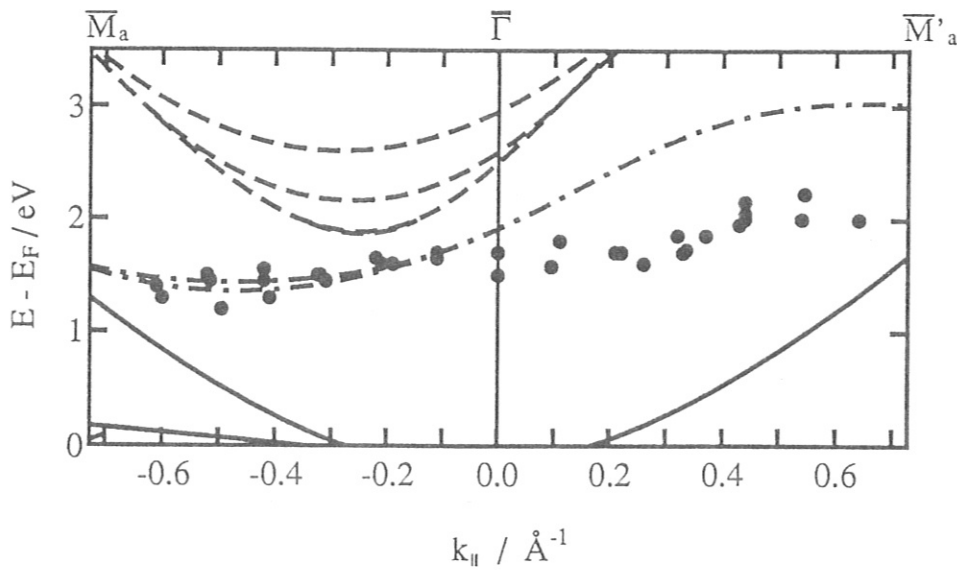


Bild 3.3.4.: $E(k_{\parallel})$ - Darstellung unbesetzter Zustände von Ni(111)p(2×2)S (Isochromatenmessungen).

an der Überstruktur erreicht werden können (gestrichelte Linien). Die strichpunktierte Linie stellt dagegen ein Volumenband dar, das durch einen 'Endzustands - Umklapp', ohne Änderung von k_{\perp} , erreicht werden kann (vgl. Kapitel 1.3.). Der zugehörige reziproke Oberflächengittervektor ist mit einem Pfeil in Bild 3.3.3. angedeutet. Der beobachtete Zustand folgt recht gut diesem umgeklappten Volumenband. Es ist jedoch nicht klar, ob es sich nun um ein reines Volumenband oder um einen Hybridzustand mit einem Adsorbatniveau handelt. Auch aus der Tatsache, daß bei höheren Anfangszustandsenergien mit dem Gitterspektrometer kein Adsorbatzustand beobachtet wird, kann man nicht schließen, daß es sich um einen reinen Volumenzustand handelt, da auch andere Effekte eine Beobachtung verbieten könnten. $\bar{\Gamma}$ und die \bar{M} - und \bar{M}' - Punkte sind natürlich 'umklapp - identisch'. Wie schon in Kapitel 1.3. dargelegt müssen mögliche Umklappprozesse aber nicht unbedingt beobachtet werden.

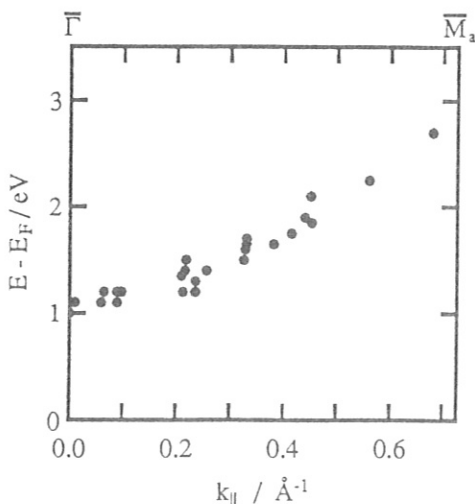
3.3.2. Ni(111) p(2x2) O

Marcus & al (1975) bestimmten mit LEED den Lagenabstand von p(2x2) Sauerstoff auf Ni(111) zu 1.2 Å, konnten aber nicht zwischen "fcc"- und "hcp"-Muldenplatz unterscheiden. Roelofs und Mitarbeiter (1980) schließen aus dem Verhalten der LEED - Reflexe beim Übergang zu der unterhalb Raumtemperatur und bei höherer Bedeckung auftretenden $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ - Struktur, daß beide Plätze besetzt werden.

Capelhart und Rhodin (1979a) fanden mit UPS besetzte Zustände bei -5.4 eV (a_1 - Symmetrie) und -5.6 eV (e).

IPE - Messungen von Himpfel und Fauster (1982) am $\bar{\Gamma}$ - Punkt ergaben adsorbatinduzierte Emission bei 1.4 eV ($p_{x,y}$).

Die im Verlauf der vorliegenden Arbeit entstandenen Messungen zur Dispersion dieses Zustandes wurden bereits veröffentlicht (Altmann & al (1985)). Nach den Erfahrungen mit Schwefel auf dieser Oberfläche wurde dieses System noch einmal untersucht. Es war im Rahmen der Meßgenauigkeiten keine unterschiedliche Dispersion in $\bar{\Gamma}\bar{M}$ - und $\bar{\Gamma}\bar{M}'$ - Richtung festzustellen. Der gleiche Zustand wurde mit dem Gitterspektrometer auch noch bei Anfangszustandsenergien von 16 und 18 eV mit gleicher Dispersion beobachtet. Die Meßpunkte sind deshalb ohne Rücksicht auf Kipprichtung und Anfangsenergie in Bild 3.3.5. eingetragen. Aus der Unabhängigkeit von der Anfangsenergie kann man schließen, daß es sich um ein 'echtes' Adsorbatband und nicht um ein umgeklapptes Volumenband handelt. Andererseits erscheint es unwahrscheinlich, daß gerade bei diesem System mit einem Sauerstoff - Sauerstoff - Abstand von 5 Å starke Dispersion eines Adsorbatbandes aufgrund direkter Wechselwirkung beobachtet wird.



Daß sich Sauerstoff auf dieser Oberfläche trotz gleicher Periodizität gänzlich anders verhält als Schwefel, kann wohl nicht allein durch die etwas niedrigere Energie der Emission erklärt werden. Es erscheint wahrscheinlicher, daß die Sauerstoffzustände aufgrund anderer Adsorptionsgeometrie mit anderen Volumenbändern koppeln.

Bild 3.3.5.: $E(k_{\parallel})$ - Darstellung unbesetzter Zustände von Ni(111) p(2x2)O (BIS- und CIS-Ergebnisse).

4. Vergleich der Ergebnisse

Alle in den vorangegangenen Kapiteln besprochenen Ergebnisse sind in Bild 4.1. schematisch zusammengestellt.

Die Lagen der an verschiedenen Hochsymmetriepunkten mit IPE oder UPS gemessenen Energieniveaus sind als Balken eingezeichnet. Wegen der Umklappmöglichkeiten im Anfangszustand kann im Allgemeinen nicht entschieden werden, ob ein Adsorbatzustand im k -Raum wirklich dort lokalisiert ist, wo er gemessen wurde. Auch in den Fällen bei denen sicher festgestellt wurde, daß der Anfangszustand umgeklappt wird (z. B. $\text{Cu}(100)c(2 \times 2)\text{Cl}$), wurden die Niveaus dort eingezeichnet, wo sie gemessen wurden. Adsorbatinduzierte Emission die durch Umklapp in ein Volumenband erklärt werden konnte, ist mit offenen Symbolen gekennzeichnet.

In den Fällen, bei denen die Dispersion über die gesamte Symmetrielinie der Oberfläche im Experiment verfolgt werden konnte, wurden die Niveaus durch Striche verbunden; sonst wurde die Dispersion durch Linienansätze angedeutet. Einige Ergebnisse mit 2PPES sind als gestrichelte Balken eingezeichnet. Die Pfeile stellen schließlich noch einige Elektronen - Energieverluste dar, die durch Anregung aus einem besetzten in ein unbesetztes elektronischen Niveau des Adsorbat - Substrat - Systems interpretiert werden können.

Die Quellen der Daten sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

Der Bereich der d -Band Zustandsdichte wurde grau unterlegt.

Soweit bekannt, wurde an den Niveaus auch noch der orbitale Charakter der Zustände vermerkt; die einfache Klassifizierung nach x , y , z geht von der Annahme aus, daß es sich um p -artige Zustände handelt. Wie man zu dieser Information durch Inverse Photoemission kommt, soll an einem Beispiel erläutert werden: Bild 4.2. zeigt zwei Isochromatenspektren von $\text{Ni}(111)p(2 \times 2)\text{S}$ bei senkrechtem Elektroneneinfall (0°). Für beide Spektren wurden Spektrometer verwendet, die das von der Probe emittierte Licht unter verschiedenen Winkeln nachweisen. Im oberen Spektrum wurde nur Licht detektiert, das die Probe fast senkrecht verläßt. Der mittlere Nachweiswinkel beträgt etwa 22° . Das Spektrometer, mit das untere Spektrum aufgenommen wurde, war für einen wesentlich größeren Winkelbereich mit einem mittleren Nachweiswinkel von 46° empfindlich. Für senkrechte Inzidenz müssen die Anfangszustände Λ_1 - Symmetrie haben (das sind die Zustände, die keine Knotenebene besitzen, in der die z -Achse liegt). Dipolauswahlregeln lassen dann nur Übergänge in Λ_1 -

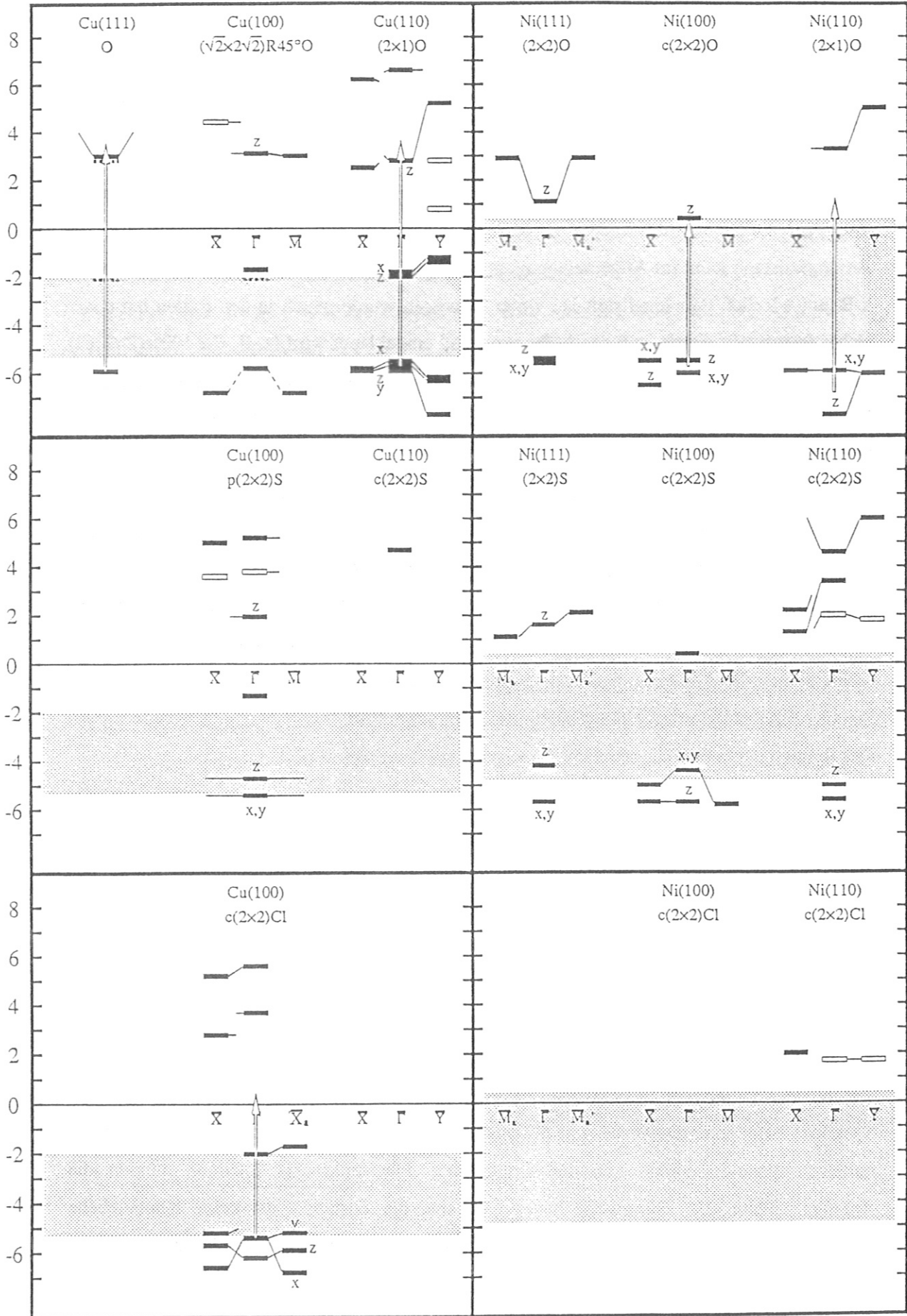


Bild 4.1. (vorhergehende Seite): Zusammenstellung experimentell ermittelter Adsorbatniveaus von Sauerstoff, Schwefel und Chlor auf verschiedenen Flächen von Kupfer und Nickel an einigen Hochsymmetriepunkten der Oberflächenbrillouinzone.

Die Lage der d-Band Zustandsdichte ist durch die grauen Bereiche angedeutet.

Die mit UPS oder IPE bestimmten Niveaus sind als Balken eingetragen. Zustände, die mit großer Wahrscheinlichkeit umgeklappte Volumenzustände sind, sind mit offenen Symbolen gekennzeichnet. Wenn die Dispersion über die ganze Linie zwischen den Symmetriepunkten verfolgt werden konnte, wurden die Niveaus mit Linien verbunden, sonst die Dispersion durch Linienansätze angedeutet.

Ergebnisse aus 2PPES sind gestrichelt eingetragen. Die Pfeile repräsentieren Elektronen-Energieverluste.

Die Daten stammen aus folgenden Arbeiten:

Cu(111) O: IPE: Jacob & al (1986); UPS: Spitzer und Lüth (1982b), Baetzold (1980); 2PPES: Rieger & al (1987); EELS: Spitzer und Lüth (1982b), Dubois (1982).

Cu(100)($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°: IPE: diese Arbeit; UPS: Tibbets & al (1977), Ling & al (1980), Spitzer und Lüth (1982a); 2PPES: Rieger & al (1987).

Cu(110)(2×1)O: IPE: Jacob & al (1986), diese Arbeit; UPS: Spitzer und Lüth (1982a), Courths & al (1987), DiDio & al (1984); EELS: Spitzer und Lüth (1982a).

Ni(111)(2×2)O: IPE: Altmann & al (1985), Himpel und Fauster (1982), diese Arbeit; UPS: Capehart und Rhodin (1979a), Conrad & al (1975).

Ni(100)c(2×2)O: IPE: Scheidt & al (1982), diese Arbeit; UPS: Lapeyre & al (1979), Benndorf & al (1983), EELS: Ohtani & al (1974).

Ni(110)(2×1)O: IPE: Desinger & al (1985); UPS: Jacobi & al (1982), Komeda & al (1987); EELS: Küppers (1973).

Cu(100)p(2×2)S: IPE: diese Arbeit; UPS: Tibbets & al (1977), Ling & al (1983), Leschik und Courths (1988).

Cu(110)c(2×2)S: IPE: diese Arbeit;

Ni(111)(2×2)S: IPE: diese Arbeit; UPS: Capehart und Rhodin (1979a und b) und (1982a), Capehart & al (1982b).

Ni(100)c(2×2)S: IPE: diese Arbeit; UPS: Plummer & al (1980).

Ni(110)c(2×2)S: IPE: Donath (1988), diese Arbeit; UPS: Nguyen & al (1977), Jacobi & al (1982), Capehart & al (1982c).

Cu(100)c(2×2)Cl: IPE: diese Arbeit; UPS: Citrin & al (1982), Westphal und Goldmann (1983b); EELS: Kleinherbers und Goldmann (1983).

Ni(100)c(2×2)Cl: IPE: diese Arbeit.

Ni(110)c(2×2)Cl: IPE: diese Arbeit.

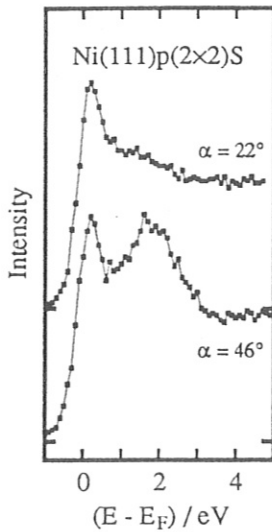


Bild 4.2.: Isochromatenspektren von $Ni(111)p(2 \times 2)S$ bei senkrechter Inzidenz und verschiedenen Photonennachweiswinkeln.

und Λ_3 -Zustände zu. Da der Adsorbatzustand bei ≈ 2 eV im oberen Spektrum nur mit sehr geringer Intensität beobachtet wird, kann man schließen, daß er Λ_1 -Symmetrie hat, also, falls von $S(3p)$ abgeleitet, p_z -artig ist.

Die im Rahmen der Meßunsicherheiten sehr gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aus den verschiedenen Meßmethoden UPS, PES, 2PPES und EELS zeigt, daß die elektronischen Zustände durch die Meßprozesse selber (ein zusätzliches Elektron bei IPE, ein "Loch" bei PES) nicht gestört werden.

Zunächst sollen die "weißen Flecken" in Bild 4.1. oberhalb der Fermienergie bei $Ni(100)$ besprochen werden. Diese Fläche wurde mit Sauerstoff-, Schwefel- und Chlorbedeckung mit IPE untersucht. Weder bei Isochromatenmessungen noch bei Messungen mit höherer Anfangszustandsenergie wurden adsorbatinduzierte Zustände gefunden, außer einer erhöhten Emission im Bereich der d-Bänder knapp oberhalb der Fermienergie. Eine Erhöhung der Zustandsdichte bei dieser Energie wurde bereits von *Wang und Freeman (1979)* aufgrund von Slab-Rechnungen für $Ni(100)c(2 \times 2)O$ vorhergesagt (Zunahme der Zustandsdichte bei dieser Energie durch Adsorption von Schwefel ergibt sich aus Cluster-Rechnungen von *Cao & al (1982)*). Es scheint sich um den gleichen Zustand zu handeln, der auch bei Kupfer, unspezifisch für Fläche und Adsorbat, am oberen Rand der d-Bänder bei ≈ -2 eV beobachtet wird. Qualitativ läßt sich der Effekt durch die bei der Adsorption hinzugekommenen Umklappmöglichkeiten erklären, wodurch die Anzahl der verfügbaren d-artigen Endzustände vergrößert wird.

Daß auf der $Ni(100)$ -Oberfläche keine weiteren unbesetzten Adsorbatzustände existieren, erscheint angesichts der Vielzahl der auf der entsprechenden Kupferfläche beobachteten Zustände unwahrscheinlich. Die Analyse der Bandstruktur von Nickel ergibt keinen Anhaltspunkt, warum diese Bänder nicht beobachtet werden. Die Beobachtung dieser Zustände kann auch durch die Eindringwahrscheinlichkeit der Elektronen in die Oberfläche, Wirkungsquerschnitte, Dipolauswahlregeln oder eine im Experiment nicht beobachtete Emissionsrichtung

verhindert werden.

Es ist schwierig, in Bild 4.1. eine Systematik für die Lage der Adsorbatniveaus zu erkennen: Es gibt kaum Paare von Systemen, die sich nur in *einem* der Parameter unterscheiden, die das System charakterisieren. Diese Parameter sind Substrat, Fläche, Adsorbat, Überstruktur, Adsorptionsplatz und eventuell Rekonstruktion. In den vorangegangenen Kapiteln wurde deutlich gemacht, daß die Energie der Adsorbatbänder durch Wechselwirkung mit Volumenbändern deutlich verschoben werden kann. Welche Volumenbänder dafür in Frage kommen, hängt aber von allen genannten Parametern ab.

Einige "Trends" lassen sich aber aus den vorhandenen Daten trotzdem ablesen: Betrachtet man jeweils den "Schwerpunkt" der beobachteten Niveaus an den Hochsymmetriepunkten (ein grobes Maß für die Zustandsdichte), dann sieht man, daß für alle Flächen die Energien der unbesetzten Zustände in der Reihe S-O-CI zunehmen, die der besetzten abnehmen.

Ähnliches Verhalten zeigt ein Vergleich der Oberflächen: die Energien der unbesetzten Zustände nehmen in der Reihe (111)-(100)-(110), also von der geschlossensten zur offensten Oberfläche, zu, die der besetzten ab.

Die Änderung der Energien dieser "Zustandsdichten" von Adsorbat zu Adsorbat und auch von Fläche zu Fläche ist aber sehr gering im Vergleich zur beobachteten Dispersion mit $k_{||}$. Zwischen den beiden Substraten Kupfer und Nickel läßt sich aufgrund der vorhandenen Daten kein allgemeiner und signifikanter Unterschied der Lage der Niveaus feststellen.

Das legt den Schluß nahe, daß bei den untersuchten Chemisorptionssystemen die Periodizität der Überstruktur und die Bandstruktur des Substrates für die Energie der bindenden und antibindenden Zustände wichtiger sind als die "Chemie" der Bindungspartner. Das bedeutet, daß man in diesen Fällen die Chemisorption nicht in einem Bild lokaler Bindungen verstehen kann.

Eine weitere Korrelation ist in Bild 4.1. nur versteckt enthalten: Die Energiediagramme werden mit dem Jahr der Veröffentlichung immer komplexer. Es ist zu erwarten daß parallel zur Verbesserung der Methoden noch weitere Adsorbatniveaus gefunden werden, so daß sich ein übersichtlicheres Bild dieser Chemisorptionssysteme ergibt.

Literaturverzeichnis

- W. Altmann, K. Desinger, M. Donath, V. Dose, A. Goldmann und H. Scheidt, *Surf. Sci.* **151** (1985) L185.
- W. Altmann, K. Desinger, V. Dose, A. Goldmann, *Solid State Commun.* **65** (1988) 1411.
- J. Anderson und G. J. Lapeyre, *Phys. Rev. Lett.* **36** (1976) 376.
- R. C. Baetzold, *Surf. Sci.* **95** (1980) 286.
- R. Baudoing, Y. Gauthier und Y. Joly, *J. Phys.* **C18** (1985) 4061.
- G. H. Becker und H. D. Hagstrum, *Surf. Sci.* **30** (1972) 505.
- C. Benndorf, C. Nöbl und F. Thieme, *Surf. Sci.* **126** (1983) 265.
- P.-L. Cao, D. E. Ellis und A. J. Freeman, *Phys. Rev.* **B25** (1982) 2124.
- T. W. Capehart und T. N. Rhodin, *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (1979a) 594.
- T. W. Capehart und T. N. Rhodin, *Surf. Sci.* **82** (1979b) 367.
- T. W. Capehart und T. N. Rhodin, *Solid State Commun.* **44** (1982a) 7.
- T. W. Capehart, C. W. Seabury, G. W. Graham und T. N. Rhodin, *Surf. Sci.* **120** (1982b) L441.
- T. W. Capehart, T. N. Rhodin, G. W. Graham und K. Jacobi, *Phys. Rev.* **B26** (1982c) 7027.
- P. H. Citrin, D. R. Hamann, L. F. Mattheiss und J. E. Rowe, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 1712.
- H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers und E. E. Latta, *Solid State Commun.* **17** (1975) 497.
- R. Courths und S. Hüfner, *Phys. Rep.* **112** (1984) 53.
- R. Courths, B. Cord, H. Wern, H. Saalfeld und S. Hüfner, *Solid State Commun.* **63** (1987) 619.
- W. Daum, *Surf. Sci.* **182** (1987) 521.
- J. E. Demuth, D. W. Jepsen und P. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* **32** (1974) 1182.
- G. Denninger, V. Dose und H. Scheidt, *Appl. Phys.* **18** (1979) 375.
- K. Desinger, Diplomarbeit Universität Würzburg (1982).
- K. Desinger, V. Dose, M. Glöbl und H. Scheidt, *Solid State Commun.* **49** (1984) 479.
- K. Desinger, V. Dose, A. Goldmann, W. Jacob und H. Scheidt, *Surf. Sci.* **154** (1985) 695.
- K. Desinger, W. Altmann und V. Dose, *Surf. Sci.* **201** (1988) L491.
- R. A. DiDio, D. M. Zehner und E. W. Plummer, *J. Vac. Sci. Technol.* **A2** (1984) 852.
- M. Donath, Dissertation Universität Würzburg (1988).
- V. Dose und G. Reusing, *Appl. Phys.* **23** (1980) 221.

- V. Dose, Th. Fauster und R. Schneider, *Appl. Phys.* **A40** (1986) 203.
- C. H. Dubois, *Surf. Sci.* **119** (1982) 399.
- H. Eckardt und L. Fritsche, *J. Phys.* **F17** (1987) 925.
- W. Erley, *Surf. Sci.* **114** (1982) 47.
- Th. Fauster, F. J. Himpsel, J. J. Donelon und A. Marx, *Rev. Sci. Instrum.* **54** (1983) 68.
- Th. Fauster, D. Straub, J. J. Donelon, D. Grimm, A. Marx und F. J. Himpsel, *Rev. Sci. Instrum.* **56** (1985) 1212.
- Th. Fauster, H. Dürr und D. Hartwig, *Surf. Sci.* **178** (1986) 657.
- A. Goldmann, M. Donath, W. Altmann und V. Dose, *Phys. Rev.* **B32** (1985a) 837.
- A. Goldmann, V. Dose und G. Borstel *Phys. Rev.* **B32** (1985b) 1971.
- F. J. Himpsel, J. A. Knapp und D. E. Eastman, *Phys. Rev.* **B19** (1979) 2919.
- F. J. Himpsel und Th. Fauster, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 1583.
- R. Hoffman, *Review of Modern Physics* **60** (1988) 601.
- P. Hofmann, R. Unwin, W. Wyrobisch und A. M. Bradshaw *Surf. Sci.* **72** (1978) 635.
- W. Jacob, *Diplomarbeit Universität Würzburg* (1985).
- W. Jacob, V. Dose und A. Goldmann, *Appl. Phys.* **A41** (1986a) 145.
- W. Jacob, V. Dose, U. Kolac, Th. Fauster und A. Goldmann, *Z. Phys.* **B63** (1986b) 459.
- K. Jacobi, G. W. Graham und T. N. Rhodin, *J. Vac. Sci. Technol.* **20** (1982) 878.
- F. Jona, D. Westphal, A. Goldmann und P. M. Marcus, *J. Phys.* **C16** (1983) 3001.
- K. K. Kleinherbers und A. Goldmann, *Surf. Sci.* **133** (1983) 38.
- T. Komeda, Y. Sakisaka, M. Onchi, H. Kato, S. Masuda und K. Yagi, *Surf. Sci.* **188** (1987) 45.
- J. Küppers, *Surf. Sci.* **36** (1973) 53.
- G. L. Lapeyre, J. Anderson und R. J. Smith, *Surf. Sci.* **89** (1979) 304.
- G. Leschik und R. Courths, *DPG - Tagung Karlsruhe* (1988).
- D. T. Ling, J. N. Miller, D. L. Weissman, P. Pianetta, P. M. Stefan, I. Lindau und W. E. Spicer, *Surf. Sci.* **95** (1980) 89.
- D. T. Ling, J. N. Miller, D. L. Weissman, P. Pianetta, P. M. Stefan, I. Lindau und W. E. Spicer, *Surf. Sci.* **124** (1983) 175.
- P. M. Marcus, J. E. Demuth und D. W. Jepsen, *Surf. Sci.* **53** (1975) 501.
- J. J. McCarrol, T. Edmonds und R. C. Pitkethly, *Nature* **223** (1969) 1260.
- J. M. Mundenar, A. P. Baddorf, E. W. Plummer, L. G. Sneddon, R. A. DiDio und D. M. Zehner, *Surf. Sci.*

188 (1987) 15.

R. G. Musket, W. McLean, C. A. Colmenares, D. M. Makowiecki und W. J. Siekhaus, *Appl. Surf. Sci.* **10** (1982) 143.

T. Namioka, *J. Opt. Soc. Am.* **49** (1959) 446.

T. T. Anh Nguyen und R. C. Cinti, *Surf. Sci.* **68** (1977) 566.

P. R. Norton, P. E. Bindner und T. E. Jackman, *Surf. Sci.* **175** (1986) 313.

S. Ohtani, K. Tereda und Y. Murata, *Phys. Rev. Lett.* **32** (1974) 415.

J. F. Onuferko und D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* **95** (1980) 555.

J. R. Pierce, *J. Appl. Phys.* **11** (1940) 548.

E. W. Plummer, B. Tonner, N. Holzwarth und A. Liebsch, *Phys. Rev.* **B21** (1980) 4306.

D. Rieger, T. Wegehaupt und W. Steinmann, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1135.

S. W. Robey, J. J. Barton, C. C. Bahr, G. Liu und D. A. Shirley, *Phys. Rev.* **B35** (1987) 1108.

A. Rodriguez, J. W. Krewer und R. Feder, *Solid State Commun.* **63** (1987) 341.

L. D. Roelofs, T. L. Einstein, P. E. Hunter, A. R. Kortan, R. L. Park und R. M. Roberts, *J. Vac. Sci. Technol.* **17** (1980) 231.

J. Rogozik, V. Dose, K. C. Prince, A. M. Bradshaw, P. S. Bagus, K. Hermann und Ph. Avouris, *Phys. Rev.* **B32** (1985) 4296.

D. H. Rosenblatt, S. D. Kevan, J. G. Tobin, R. F. Davis, M. G. Mason, D. R. Denley, D. A. Shirley, Y. Huang und S. Y. Tong, *Phys. Rev.* **B26** (1982) 1812.

H. A. Rowland, *Phil. Mag.* **13** (1882) 469.

H. Scheidt, M. Glöbl und V. Dose, *Surf. Sci.* **123** (1982) L728.

B. Schickel und H. Bross, persönliche Mitteilung.

N. V. Smith, *Phys. Rev.* **B19** (1979) 5019.

A. Spitzer und H. Lüth, *Surf. Sci.* **118** (1982a) 121.

A. Spitzer und H. Lüth, *Surf. Sci.* **118** (1982b) 136.

G. G. Tibbets, J. M. Burkstrand und J. C. Tracy, *Phys. Rev.* **B15** (1977) 3652.

C. S. Wang und A. J. Freeman, *Phys. Rev.* **B19** (1979) 4930.

D. R. Warburton, G. Thornton, D. Norman, C. H. Richardson, R. McGrath und F. Sette, *Surf. Sci.* **189/190** (1987) 495.

D. Westphal und A. Goldmann, *Surf. Sci.* **126** (1983a) 253.

D. Westphal und A. Goldmann, *Surf. Sci.* **131** (1983b) 113.

M. Wuttig, R. Franchy und H. Ibach, DPG - Tagung Karlsruhe (1988).

Bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich mich ganz herzlich für das stets gute Betriebsklima und die vielen klärenden Diskussionen bedanken, ohne die die vorliegende Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Prof. Dr. V. Dose danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Gruppe anzufertigen, die Beschaffung der nicht unerheblichen finanziellen Mittel und die problemlose Gestaltung des Umzuges nach Garching.

Mit W. Altmann verbinden mich einige Jahre kameradschaftlicher Zusammenarbeit und das gemeinsame Durchstehen mehrerer "Durststrecken".

L. Hirschinger danke ich für ihre umsichtige Hilfe bei vielen Messungen.

Einige frühe Messungen entstanden in guter Zusammenarbeit mit R. Drube und W. Jacob.

M. Donath danke ich für einige "Meßpunkte" und viele Ausflüge in den im k-Raum.

Bei Th. Fauster und den "Ionenstreuern" bedanke ich mich für die Implementation des "Combined Interpolation Scheme" und viele hilfreiche Diskussionen und viele aufmunternde Worte.

Besonderer Dank gebührt den Werkstätten des Physikalischen Instituts Würzburg, vor allem Herrn Engelhardt, der viele Ideen zur Realisation "unmöglicher" Teile des Gitterspektrometers einbrachte. Viele kleine Teile wurden auch von den Werkstätten des Max - Planck - Instituts für Plasmaphysik in Garching gebaut.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Max - Planck - Gesellschaft danke für die finanzielle Unterstützung.

Schließlich gilt mein ganz herzlicher Dank dem ☺ .