

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
GARCHING BEI MÜNCHEN

**Temperaturabhängigkeit direkter Übergänge
in Inverser Photoemission**

Temperature Dependence of Direct Transitions
in Inverse Photoemission

Ralf Schneider

IPP 9/75

Dezember 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.*

December 1989

Abstract:

In this work the temperature dependence of the intensity of inverse photoemission transitions into bulk and surface states has been studied on Cu(100), (110) and (111) surfaces. The temperature dependence is strongly influenced by multiple scattering effects. On Cu(100) and (111) the temperature dependence can be fitted very well with a Debye-Waller law where the mean square displacements of the surface atoms increase linearly with temperature. On Cu(110) we find an enhancement of the mean square displacements above 400 K in agreement with other surface sensitive scattering experiments. Through the comparison of the same bulk transition on different surfaces we find a strong influence of surface vibrations on the intensities of bulk transitions. The temperature effects of bulk transitions have been discussed in the two-band model and the nearly-free-electron theory, which show the importance of the exchanged momentum for the temperature dependence of these transitions. The one-step model of photoemission and the results of phonon calculations for surface vibrations have been combined to give a theoretical description of the measured temperature dependencies. The results are not quite satisfying, although they seem to show the right trend: the temperature dependence is stronger the higher the energy is.

The transitions into barrier-induced surface states show no temperature dependence due to the fact that they have wave-functions with the highest probability about 10 Å away from the surface in the vacuum region and are produced by the long-range image-potential, which is insensitive to vibrations of the atoms at the surface or in the bulk. The temperature dependence of the crystal-induced surface states gets smaller the more bulk-like the surface state gets.

¶ This report is identical to a thesis of the same title which was submitted to the Universität Bayreuth in July 1989.

Dezember 1989

Zusammenfassung:

In der vorliegenden Arbeit wurde die Temperaturabhängigkeit der Intensität von Übergängen in Inverser Photoemission in Volumen- und Oberflächenzustände auf Cu(100), (110) und (111) Oberflächen untersucht. Die Temperaturabhängigkeit ist sehr stark durch Vielfachstreuungseffekte beeinflusst. Auf Cu(100) und (111) kann die Temperaturabhängigkeit sehr gut mit einem Debye-Waller Gesetz, bei dem die mittleren quadratischen Auslenkungen der Oberflächenatome linear mit der Temperatur zunehmen, beschrieben werden. Auf Cu(110) findet man eine Erhöhung der mittleren quadratischen Auslenkungen oberhalb 400 K in Übereinstimmung mit anderen oberflächenempfindlichen Streuexperimenten. Durch den Vergleich des gleichen Volumenübergangs auf verschiedenen Oberflächen findet man einen starken Einfluß von Oberflächenschwingungen auf die Intensität von Volumenübergängen. Die Temperatureffekte auf Volumenzustände werden im Zwei-Band-Modell und der Näherung quasifreier Elektronen diskutiert, die die Bedeutung des ausgetauschten Impulses für die Temperaturabhängigkeit dieser Übergänge zeigen. Das Einstufenmodell der Photoemission und Ergebnisse der Phononenrechnungen von Oberflächenschwingungen wurden kombiniert um eine theoretische Beschreibung der gemessenen Temperaturabhängigkeiten zu geben. Die Ergebnisse sind nicht ganz zufriedenstellend, obwohl sie den richtigen Trend zu zeigen scheinen: die Temperaturabhängigkeit ist umso stärker je größer die Energie ist.

Die Übergänge in barriereninduzierte Oberflächenzustände zeigen keine Temperaturabhängigkeit, da sie Wellenfunktionen haben mit der größten Aufenthaltswahrscheinlichkeit ungefähr 10 \AA vor der Oberfläche im Vakuumbereich und durch das langreichweitige Bildkraftpotential, das unempfindlich ist für Schwingungen von Atomen an der Oberfläche oder im Volumen, produziert werden. Die Temperaturabhängigkeit der kristallinduzierten Oberflächenzustände wird schwächer, je volumenartiger der Oberflächenzustand wird.

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

für Susanne

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Meßmethode und Experiment	2
2.1. Inverse Photoemission	2
2.2. Experiment	5
3. Unbesetzte elektronische Zustände von Cu (100), (110) und (111)	8
3.1. Volumenzustände	8
3.2. Oberflächenzustände	10
3.3. Unbesetzte elektronische Zustände von Cu (100), (110) und (111)	10
3.4. Emissionscharakteristik direkter Übergänge	21
3.5. Triangulation eines Volumenübergangs	23
4. Temperaturabhängigkeit direkter Übergänge	26
4.1. Mögliche Temperatureffekte	26
4.2. Meßprinzip	28
4.3. Temperaturabhängigkeit von direkten Übergängen in Volumenzustände	30
4.4. Oberflächeneffekte	34
4.4.1. Temperaturabhängigkeit triangulierbarer Übergänge	34
4.4.2. Schwingungsverhalten von Oberflächenatomen	36
4.4.3. Diskussion des anharmonischen Schwingungsverhaltens	40
4.4.4. Zusammenfassung:	41
4.5. Temperaturabhängigkeit von Übergängen in Oberflächenzustände	42
4.6. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse	45
5. Theorie der Temperaturabhängigkeit direkter Übergänge	46
5.1. Modell von Shevchik	46
5.2. Zwei-Band-Modell	47
5.3. Näherung quasifreier Elektronen	50
5.4. Einstufenmodell	52
5.5. Vergleich der theoretischen Vorhersagen mit den experimentellen Ergebnissen	56
6. Zusammenfassung	59

7. Anhang	61
Anhang A: Weitere Isochromatenspektren von Cu (100), (110) und (111)	61
Anhang B: Schwingungen von Festkörperatomen	66
Anhang C: Impulsoperator in $\vec{\nabla}V$ -Darstellung	74
Literaturverzeichnis	76

1. Einleitung

Die geometrische und elektronische Struktur eines Festkörpers bedingen sich gegenseitig, sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche. Volumen- und Oberflächenbandstrukturen, d.h. die Energieniveaus E in Abhängigkeit vom Wellenzahlvektor \vec{k} , der niedrigindizierten Kupferoberflächen (100), (110) und (111) sind seit einigen Jahren sowohl im besetzten als auch im unbesetzten Teil vermessen und verstanden. Der Einfluß von Temperatureffekten, wie thermische Expansion des Festkörpers und Schwingungen der Festkörperatome, auf die elektronischen Zustände ist dagegen noch weitgehend ungeklärt.

Die Untersuchung der unbesetzten Zustände eines Festkörpers ist mit der Methode der Inversen Photoemission möglich (vgl. Kapitel 2). Insbesondere bei spinaufgelösten Messungen an Ni(110) gibt das Temperaturverhalten direkter Übergänge durch Vergleich mit theoretischen Rechnungen Hinweise auf ein mikroskopisches Verständnis des Magnetismus (*Donath (1989)*). Erschwert wird die Abtrennung von magnetischen Effekten durch die auch noch stets vorhandenen nichtmagnetischen Temperatureffekte.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der nicht durch den Magnetismus verursachten Temperatureffekte auf direkte Übergänge in Inverser Photoemission. Dazu wurden die drei niedrigindizierten Kupferoberflächen (100), (110) und (111) untersucht. Zur Abtrennung oberflächenspezifischer Effekte von Volumenanteilen eignen sich besonders triangulierbare Übergänge. Dies sind identische Übergänge (gleiche Energie, gleiches \vec{k}), die von verschiedenen Flächen beobachtet werden können.

Kapitel 2 stellt Meßmethode und Apparatur vor. Das Verständnis der elektronischen Struktur der drei Flächen und die Identifikation der gemessenen Übergänge ist Voraussetzung zur Diskussion von Temperatureffekten und wird im Kapitel 3 behandelt. Die gemessenen Temperatureffekte auf direkte Übergänge werden im Kapitel 4 diskutiert. Kapitel 5 behandelt mehrere Modelle der Temperaturabhängigkeit direkter Übergänge: die Berücksichtigung der Schwingungen von Festkörperatomen im Rahmen der Näherung von quasifreien Elektronen und im Einstufenmodell. Experiment und Theorie werden verglichen. Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse werden im Kapitel 6 zusammengefaßt.

2. Meßmethode und Experiment

2.1. Inverse Photoemission

Zur Untersuchung der unbesetzten elektronischen Zustände eines Festkörpers und seiner Oberfläche benutzt die Inverse Photoemission den Effekt der Strahlungsemission von Festkörpern bei Elektronenbeschuß, der vor über 90 Jahren von Röntgen entdeckt wurde (Röntgen (1895)). Eine ausführliche Beschreibung der Methode wurde an anderer Stelle bereits gegeben (Dose (1985)). Deshalb soll sie hier nur kurz vorgestellt werden.

Die Verwendung niederenergetischer Elektronen (kinetische Energie E_{Kin} kleiner 30 eV) mit definierter Einfallsrichtung θ , und damit nach Betrag und Richtung definiertem Wellenvektor \vec{k} , gewährleistet eine hohe Oberflächenempfindlichkeit, da die freie Weglänge der Elektronen im Festkörper für diese Energie bei etwa 10 - 20 Å liegt (Ertl, Küppers (1974)).

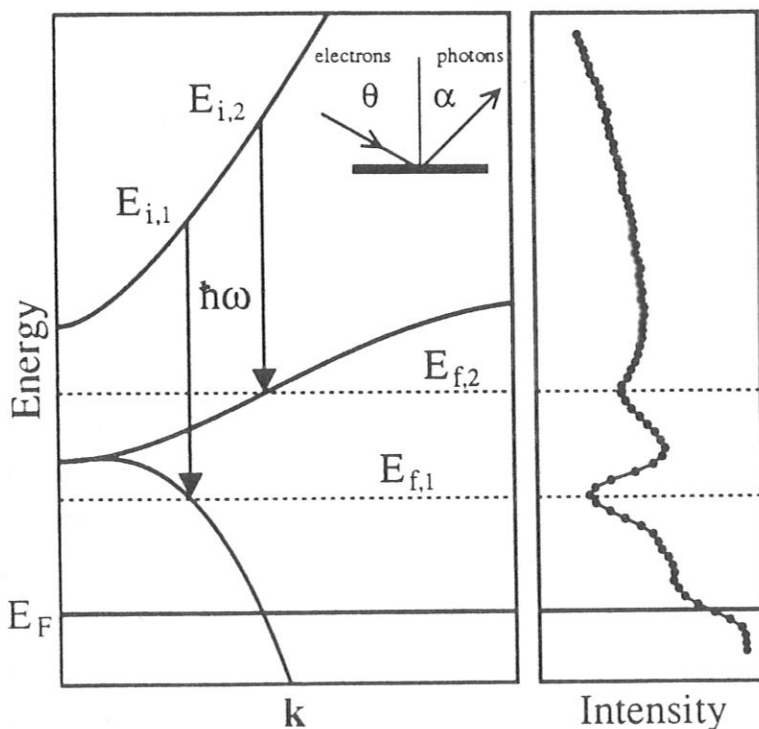


Abb. 2.1.: Das Prinzip von Inverser Photoemission
Das gemessene Spektrum hat seine Einsatzkante an der Fermienergie. Im Isochromatenmodus können überall dort, wo zwei Energiebänder beim gleichen \vec{k} gerade um $\hbar\omega$ verschiedene Energien haben, direkte Übergänge stattfinden und damit Peaks im gemessenen Spektrum zu sehen sein.

Die unter dem Einfallswinkel θ auf den Kristall treffenden Elektronen (Abb. 2.1.) koppeln an über dem Vakuumniveau E_{Vac} liegende Volumenzustände des Kristalls an. Aus diesem Anfangszustand E_i können die Elektronen durch Strahlungsemission in andere, energetisch tiefer liegende, vorher unbesetzte Zustände E_f zerfallen. Die emittierten Photonen werden bei einer festen Quantenenergie $\hbar\omega$ (so genannter Isochromaten-Modus) unter dem Photonenachweiswinkel α nachgewiesen.

Energie- und Wellenvektorerhaltung liefert für diesen Prozeß:

$$E_i = E_f + \hbar\omega \quad (2.1.)$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f + \vec{G} + \vec{q} \quad (2.2.)$$

Der Betrag des Wellenvektors q der Photonen ist für die benutzte Photonenenergie $\hbar\omega = 9,6 \text{ eV}$ klein gegen die Ausdehnung der Brillouinzone. Außerdem muß der Festkörper in diesem Prozeß den Impuls $\hbar\vec{G}$ aufnehmen, wobei \vec{G} ein Vektor des reziproken Gitters ist. Im reduzierten Zonenschema, das bereits den Austausch möglicher Gittervektoren \vec{G} enthält, können die Übergänge daher als senkrechte direkte Übergänge behandelt werden:

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f \quad (2.3.)$$

Im Experiment mißt man die Intensität der Strahlung (Zählrate der Photonen) in Abhängigkeit von der Energie des Endzustandes E_f für einen bestimmten Einfallswinkel θ der Elektronen und einen Photonennachweiswinkel α . Bei den Endzustandsenergien E_f , an denen ein direkter Übergang der Energie $\hbar\omega$ möglich ist, sollte eine deutliche Zunahme der Zählrate auftreten. Die Breite der Strukturen ist durch die endliche Lebensdauer der elektronischen Anfangs- und Endzustände bestimmt.

Durch den Einfluß der Kristalloberfläche, deren Potential nur noch parallel zur Oberfläche periodisch ist, bleibt lediglich k_{\parallel} , der Wellenvektor der Elektronen parallel zur Oberfläche, bis auf reziproke Gittervektoren der Oberfläche \vec{G}_{\parallel} erhalten (*Kane (1964)*):

$$\vec{k}_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel \text{ Vakuum}} + \vec{G}_{\parallel} \quad (2.4.)$$

Die Komponente des Wellenvektors der Elektronen senkrecht zur Oberfläche k_{\perp} dagegen nimmt durch den Einfluß des Kristallpotentials zu:

$$k_{\perp} > k_{\perp \text{ Vakuum}}. \quad (2.5.)$$

Auf den reinen Kupferoberflächen gibt es keine Hinweise auf sogenannte Oberflächenumklapprozesse, wie die Addition von \vec{G}_{\parallel} auch genannt wird, d.h.: $\vec{G}_{\parallel} = 0$.

Da also lediglich k_{\parallel} noch eine gute Quantenzahl ist, wird die Auswertung der Meßergebnisse in einem $E(k_{\parallel})$ -Diagramm vorgenommen, wobei für einen Vergleich mit einer Bandstrukturrechnung die theoretischen $E(\vec{k})$ -Werte als projizierte Bandstruktur dargestellt werden, d.h. für ein festes k_{\parallel} werden die Energiewerte aller nichtäquivalenter k_{\perp} auf diesen k_{\parallel} -Wert projiziert. k_{\parallel} läßt sich aus der kinetischen Energie der Elektronen im Vakuum berechnen nach

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \sin \theta = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\hbar\omega + E_f - \phi_p)} \sin \theta. \quad (2.6.)$$

Dabei ist ϕ_p die Austrittsarbeit der Probe, und alle Energiewerte sind auf die Fermienergie bezogen. Das gemessene Spektrum setzt an der Fermienergie ein und zeigt einen energieabhängigen, weitgehend strukturlosen Untergrund, der im wesentlichen durch auf Elektron-Loch-Paar-Bildung nachfolgende Strahlungsübergänge bestimmt ist (*Dose, Reusing (1980)*).

2.2. Experiment

Idealsysteme zum Vergleich gemessener unbesetzter elektronischer Zustände mit theoretischen Rechnungen sind Einkristalle. Voraussetzung zur Deutung der Ergebnisse ist ein gut gesäuberter und genau charakterisierter Kristall. Zur Vermeidung von Kontamination während der Messung sind Ultrahochvakuum-Bedingungen nötig. Die Prinzipskizze der Ultrahochvakuum-Apparatur ist in Abbildung 2.2.1. aufgezeichnet.

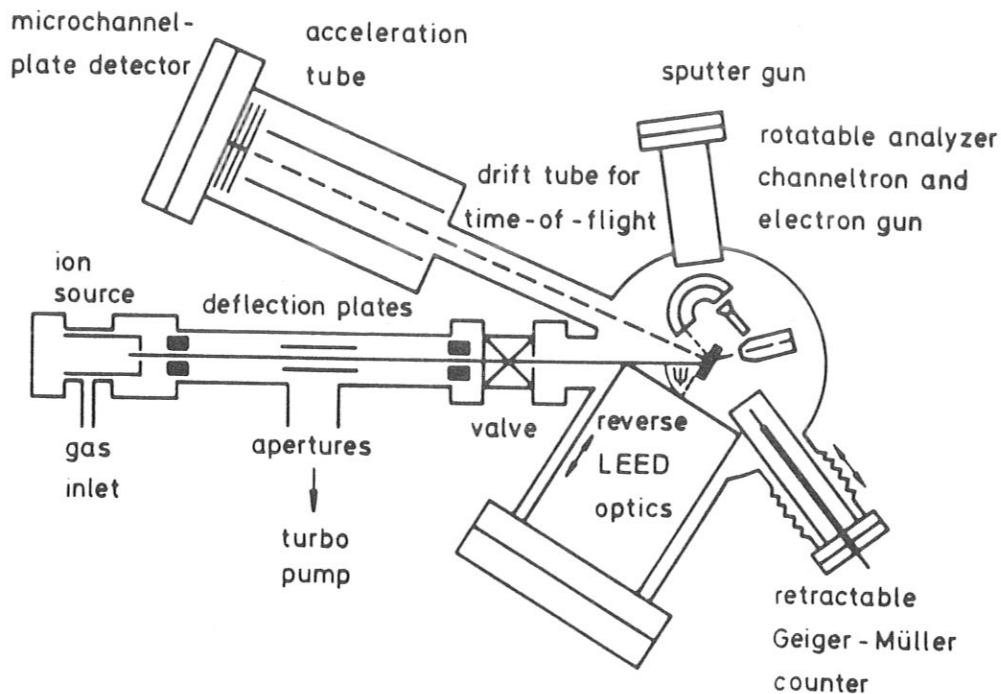


Abb. 2.2.1.: Schematische Darstellung der Apparatur

Die Meßkammer ist unter anderem mit einer Ionenkanone (Sputter gun) zur Reinigung der Probe durch Beschuß mit Edelgasionen und einer zurückziehbaren LEED-Optik (Low Energy Electron Diffraction, Beugung langsamer Elektronen), die zur Kontrolle der kristallinen Ordnung dient, bestückt.

Die niederenergetische Elektronenkanone mit einer indirekt geheizten BaO-Kathode ist auf einem über Kegelräder drehbaren Tisch befestigt. Als Photonendetektor wird ein mit Jod - und Argon als Puffergas - gefülltes Geiger-Müller-Zählrohr mit CaF_2 -Fenster (Dose (1977)) verwendet, das zurückziehbar ist, wenn es nicht benutzt wird.

Die Bandpaßwirkung kommt durch die Schwellenenergie für die molekularen Photoionisationen von I_2 als Hochpaß und die Transmissionskante von CaF_2 als Tiefpaß zustande.

Der Schwerpunkt des Nachweises liegt bei $9,57 \text{ eV}$ mit einer Varianz von $(240 \pm 18 \text{ meV})^2$. Zur gesamten Apparatfunktion trägt noch die Energieverteilung der Elektronen bei. Es ergibt sich $\sigma^2 = (272 \pm 9 \text{ meV})^2$. (Dose et al. (1986)).

Die Probenorientierung konnte bis auf $0,5^\circ$ genau mit niederenergetischer Ionenstreuung von Edelgasionen bei großen Streuwinkeln nahe 180° kontrolliert werden (Fauster (1988)). Dazu dient eine über ein Ventil von der Hauptkammer abtrennbare und differentiell gepumpte Ionen-Quelle mit Ablenkplatten, ein elektrostatischer Analysator mit Channeltron zum Nachweis der rückgestreuten Ionen und eine Flugzeitanordnung mit Mikrokanalplatten zum Neutralteilchennachweis.

Die Verwendung niederenergetischer Elektronen machte es unbedingt notwendig, alle magnetischen Teile nahe der Meßebene, wie Haltestangen bei Schiebedurchführungen oder Zahnräder beim Probenmanipulator, zu entfernen und das Erdmagnetfeld mit Helmholtz-Spulen zu kompensieren. Insbesondere die Verwendung nichtmagnetischer Teile beim Bau eines vom Meßrechner gesteuerten kühlbaren 3-Achsen-Manipulators (Dürr et al. (1989a)) war sehr wichtig.

Durch an der Probe gebeugte Elektronen, die auf die CaF_2 -Fenster-Halterung trafen und an der Innenseite des Halterings Strahlung erzeugten (Jacob et al. (1989)), wurden direkte Übergänge vorgetäuscht, die sehr stark mit dem Photonennachweiswinkel dispergierten. Das Abschrägen der Innenseite des Halterings mit 45° und damit die Verkleinerung der Innenfläche, von der Strahlung ins Zählrohr gelangen kann, beseitigten diesen Effekt.

Ein weiteres Problem war die Strahlung aus der niederenergetischen Elektronenkanone, die von auf die Linsenelemente treffenden Elektronen stammte. Eine Vergrößerung der Linsenradien bei gleicher Eintrittsblendengröße vermeidet diese Strahlung.

Voraussetzung für alle Messungen mit Inverser Photoemission ist die Kenntnis des Einfallwinkels θ der Elektronen. Eine sehr einfache und schnelle Methode um den senkrechten Einfall des Elektronenstrahls zu bestimmen, ist die Messung des Probenstroms bei einer festen Energie E_{Kin} der einfallenden Elektronen als Funktion des Einfallwinkels θ . Veränderungen der Reflektivität für die Elektronen produzieren Minima und Maxima in der Messung, die symmetrisch sind zur Oberflächennormale für Messungen senkrecht zu einer Spiegelebene des Kristalls. Die Empfindlichkeit der Methode wird wesentlich erhöht, wenn man die Ableitung des Probenstroms nach der Energie mit Modulationstechnik mißt (Abb. 2.2.2.).

Der Photonennachweiswinkel α wird durch Autokollimation durch das Eingangsfenster

des Geiger-Müller-Zählrohrs geeicht.

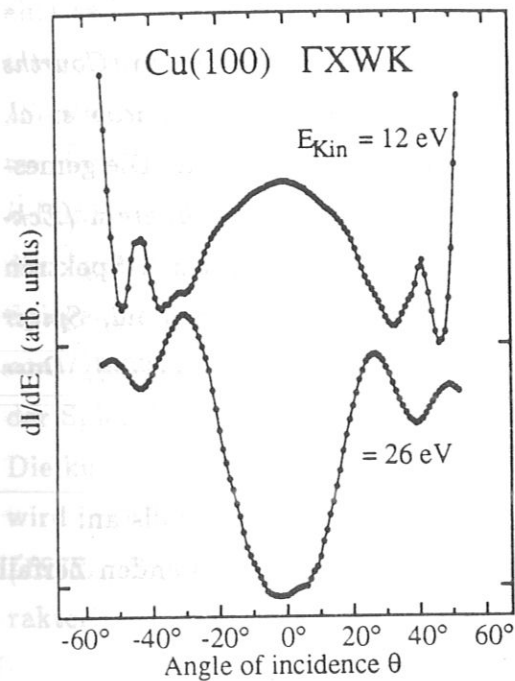


Abb. 2.2.2.: Eichung des Elektroneneinfallwinkels

Für zwei kinetische Energien der Elektronen stimmt der Winkel für senkrechten Einfall, der aus der Symmetrie der Strukturen des in Ableitung gemessenen Probenstroms ermittelt wird, überein. Damit ist für verschiedene Probenposition und Energie ein Überprüfen auf Magnetfelder und/oder Abweichung des Elektronenstrahltreffpunkts von der Drehachse der Probe möglich, da dann starke Asymmetrien auftreten.

Der kleinste Winkel zwischen Zählrohr und Elektronenkanone beträgt 30° , da dann die Kanone an das Zählrohr stößt. Außer dieser Beschränkung ist jede Kombination von α und θ einstellbar.

Die Vorzeichen sind im folgenden so gewählt, daß α und θ dann gleiches Vorzeichen haben, wenn die Elektronenkanone auf der gleichen Seite wie das Zählrohr steht.

Die Heizung des Kristalls geschieht direkt durch Strom. An den Kristallhaltedrähten sind Thermoelemente (Nickel/Chrom-Konstantan) mitangeklemt.

Der Basisdruck in der Apparatur betrug $p_{\text{Basis}} \leq 2 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$. Beim Messen war der Druck $p_{\text{Mess}} \leq 5 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$. Als Pumpen dienten Turbomolekularpumpen mit Rotationspumpen und Ionengetterpumpen.

3. Unbesetzte elektronische Zustände von Cu (100), (110) und (111)

3.1. Volumenzustände

In den letzten 10 Jahren wurde die Bandstruktur von Kupfer mit Photoemission (*Courths und Hüfner (1984), Baalman et al. (1985)*) und Inverser Photoemission (*Jacob et al. (1986); Altmann (1988)*) mit großer Genauigkeit und bis ins Detail bestimmt. Die gemessenen Energiebänder stimmen sehr gut mit theoretischen Bandstrukturen überein (*Eckhardt et al. (1984); Bross und Schiekel*). Zur Interpretation der gemessenen Spektren wurde für Photoemission das sogenannte Dreistufenmodell entwickelt (*Berglund, Spicer (1964)*) und dann auf Inverse Photoemission übertragen (*Woodruff et al. (1982), Dose (1983)*). Dieses Modell zerlegt den Meßprozeß in drei Schritte:

- i) Die ankommenden Elektronen koppeln an ein Volumenband des Kristalls an.
- ii) Aus dem Anfangszustand $E_i(\vec{k}_i)$ gehen Elektronen durch nichtstrahlenden Zerfall im Kristall verloren.
- iii) Es tritt ein direkter, d.h. \vec{k} -erhaltender, Übergang auf.

Im Rahmen dieses Modells ergibt sich die Intensität für Photonen der Energie $\hbar\omega$ und für einfallende Elektronen der Energie E_i zu

$$I(\hbar\omega, E) \sim \sum_{i,f} \int_{\Omega} d^3\vec{k} |M_{fi}|^2 \cdot c_i \cdot \delta(E_i(\vec{k}) - E_f(\vec{k}) - \hbar\omega) \cdot \delta(E - E_i(\vec{k})) \quad (3.1.)$$

Die erste δ -Funktion in Gleichung 3.1. garantiert die Energieerhaltung beim direkten Übergang und die zweite legt die Energie des Anfangszustandes als die des einfallenden Elektrons fest. Die Ankopplungswahrscheinlichkeit wird durch die Koeffizienten c_i beschrieben. Diese sollten dann groß sein, wenn ein Band den Charakter von freien Elektronen und die passende Gruppengeschwindigkeit besitzt (*Smith (1979)*).

M_{fi} ist das Übergangsmatrixelement für optische Dipolstrahlung

$$M_{fi} \sim \vec{A} \cdot \langle \psi_f | \vec{p} | \psi_i \rangle$$

mit \vec{A} = Vektorpotential der emittierten Strahlung
 ψ_f, ψ_i = Wellenfunktion für End-, Anfangszustand
 \vec{p} = Impulsoperator.

Die Intensität der direkten Übergänge ist also im wesentlichen durch das Übergangsmatrixelement M_{fi} bestimmt. Zum Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen wurde eine selbstkonsistent gerechnete Bandstruktur von *Bross und Schiek* an Hochsymmetriepunkten benutzt, um die Parameter einer Combined-Interpolation-Scheme Rechnung (*Smith und Mattheis (1974)*) anzufitten, die dann die Berechnung der möglichen direkten Übergänge zur Quantenenergie $\hbar\omega = 9,6 \text{ eV}$ und der Matrixelemente an beliebigen \vec{k} -Punkten erlaubt (*Smith (1979)*). Da alle Messungen in Spiegelebenen des Kristalls durchgeführt werden, muß dabei der Anfangszustand stets gerade Parität bezüglich der Spiegelebene haben, da nur an diesen das einfallende Elektron ankoppeln kann (*Hermanson (1977)*). Ein ungerader Zustand hat eine Wellenfunktion mit einer Knotenfläche in der Spiegelebene und damit keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Spiegelebene. Die künstliche Trennung von Ankopplung, Transport im Kristall und Strahlungsübergang wird im Einstufenmodell, das von Pendry für die Photoemission entwickelt wurde (*Pendry (1976)*, *Hopkinson et al. (1980)*) aufgehoben. Die Intensität von Photoelektronen, charakterisiert durch die Energie E_f und den Wellenvektor $\vec{k}_{||}$, ergibt sich zu

$$I_e(k_{||}, E_f) \sim -\frac{1}{\pi} \text{Im}\{ \langle \vec{k}_{||}, E_f | G_2^+(E_f) \Delta G_1^+(E_i) \Delta^+ G_2^-(E_f) | \vec{k}_{||}, E_f \rangle \} \quad (3.2.)$$

Der Kristall wird aus Atomschichten aufgebaut, mit Muffin-Tin-Potentialen an den Atompositionen und konstantem Potential in den Zwischenräumen. Die Greenschen Funktionen für den Lochzustand $G_1^+(E_i)$ und den Elektronenzustand $G_2^\pm(E_f)$ sind als Propagatoren zu interpretieren, die über alle Streuwege im Kristall summieren. Sie können über die Vielfachstreuungstheorie berechnet werden.

Aus obiger Formel ergibt sich folgendes dem Einstufenmodell der Photoemission zugrunde liegendes Bild (*Thörner (1986)*):

Eine ebene Welle der Endzustandsenergie $E_f = E + \hbar\omega$ startet vom Beobachtungspunkt im Außenraum, trifft auf den Kristall und wird durch Vielfachstreuung in und zwischen den einzelnen Atomlagen korrigiert (G_2^+). Im Bereich der Muffin-Tin-Potentiale und im Bereich des Oberflächenpotentials (siehe Kapitel 3.2.) findet über den Operator $\Delta(\sim \vec{A} \cdot \vec{p})$ eine Abregung zur Energie E statt. Das Wellenfeld zur Energie E wird ebenfalls durch die Vielfachstreuung des Lochzustands modifiziert (G_1^+). Das so erhaltene Wellenfeld wird nun erneut über den Operator Δ^+ angeregt, für alle Streueignisse korrigiert und zum Beobachtungspunkt außerhalb des Kristalls fortgesetzt (G_2^-).

Das Einstufenmodell läßt sich in eleganter Weise für die Inverse Photoemission umformulieren, da gezeigt werden kann, daß Photonen- und Elektronenstrom einander proportional sind (*Pendry (1980), Pendry, (1981)*). *Jepsen et al. (1984)* verwendeten es erstmals für die Berechnung von Spektren für Inverse Photoemission. Für Cu (100) ist die Übereinstimmung mit dem Experiment hervorragend (*Borstel und Thörner (1987)*).

3.2. Oberflächenzustände

Die Diskussion der elektronischen Zustände beschränkte sich bisher auf Volumenbeiträge. Das Vorhandensein einer Oberfläche und die damit verbundene Symmetriereduzierung hat Auswirkungen auf die elektronischen Zustände im Bereich der Oberfläche, da neue Zustände, sogenannte Oberflächenzustände, möglich werden. Die mit Inverser Photoemission gemessenen Oberflächenzustände sind zum einen bildladungsinduzierte Oberflächenzustände, d.h. sie treten durch das von den einfallenden Elektronen induzierte Bildladungspotential (*Cole, Cohen (1969); Echenique, Pendry (1978)*) in einer Rydbergserie knapp unterhalb des Vakuumniveaus auf; zum anderen sind es kristallinduzierte Oberflächenzustände, die stark von der Volumenbandstruktur bestimmt sind und schon durch ein Stufenpotential an der Oberfläche erklärt werden können (*Maue (1935)*). Eine ausführliche Darstellung findet sich bei *Schneider (1986)*. In Einstufenmodellrechnungen für Cu(100) konnte durch Anpassung des Oberflächenpotentials eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt und damit der Verlauf des Oberflächenpotentials für diese Fläche festgelegt werden (*Borstel und Thörner (1987)*).

3.3. Unbesetzte elektronische Zustände von Cu (100), (110) und (111)

Für die drei Kupferoberflächen sind die Isochromatenspektren bereits früher ausgiebig diskutiert (*Jacob et al. (1986); Altmann (1988)*) worden. Zum ersten Mal war es durch die drehbare Elektronenkanone möglich, mit konstanten Photonennachweiswinkel die gesamte Dispersion zu vermessen und eine Analyse der Emissionscharakteristik der direkten Übergänge durchzuführen (vgl. Kapitel 3.4.).

Im folgenden werden für die drei niedrigindizierten Kupferoberflächen (100), (110) und (111) die direkten Übergänge zur Photonenenergie $\hbar\omega = 9,6 \text{ eV}$ in den Spiegelebenen diskutiert. Die Richtungen und Spiegelebenen werden in der üblichen Notation angegeben (*Cornwell (1969)*).

Für jede Spiegelebene ist eine Spektrenserie abgebildet, für die der Photonennachweiswinkel so gewählt wurde, daß möglichst alle der in der projizierten Bandstruktur eingetragenen

Übergänge zu sehen sind. Die für weitere Photonennachweiswinkel gemessenen Serien finden sich in Anhang A und erlauben eine genaue Energiebestimmung bei Übergängen, die nahe beieinander liegen und verschiedene Polarisation besitzen (vgl. auch Donath et al. (1986)). Strukturen, die zu einem Übergang gehören, sind verbunden und mit einem B(S) bezeichnet, wenn es sich um einen Volumen-(Oberflächen)-Zustand handelt.

In den projizierten Bandstrukturen sind die gemessenen Übergänge mit gefüllten (offenen) Symbolen mit Fehlerbalken eingezeichnet, wenn es Volumen-(Oberflächen)-Zustände sind. Je nach Deutlichkeit der gemessenen Struktur in den Spektren sind unterschiedlich große Symbole verwendet. Dunkel gehaltene Bereiche sind Lücken in der Volumenbandstruktur, d.h. Bereiche in denen keine Volumenbänder existieren. Die Symbole ohne Fehlerbalken sind die mit einer Combined-Interpolation-Scheme-Rechnung vorhergesagten direkten Übergänge (vgl. Kapitel 3.1.). Die Größe der Symbole ist mit dem Betrag des berechneten Impulsmatrixelements skaliert, und die Symbolart bezeichnet den Charakter der Übergänge. In den Abbildungen 3.3.1. und 3.3.2. sind die Lage der Übergänge in den Spiegelebenen und die Charaktere von Anfangs- und Endzustand der Volumenzustände zusammengefaßt.

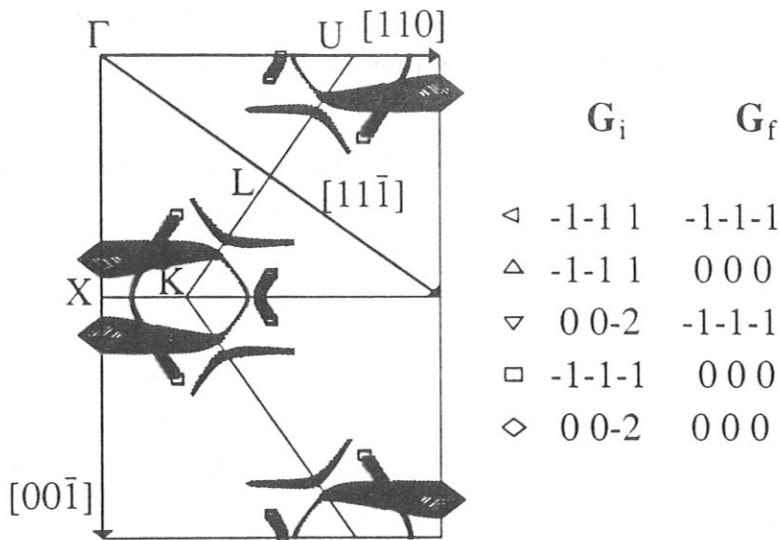


Abb. 3.3.1.: Lage der Volumenübergänge in der ΓXUL -Spiegelebene

Die Volumenübergänge sind charakterisiert durch den aus der Combined-Interpolation-Scheme-Rechnung folgenden Hauptanteil der Wellenfunktionen von Anfangs(Index i)- und End(Index f)-Zustand, beschrieben durch die reziproken Gittervektoren \vec{G}_i und \vec{G}_f .

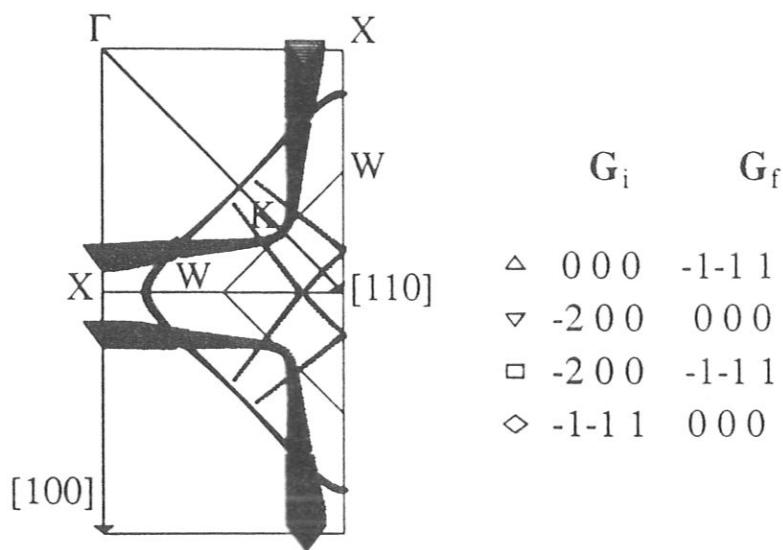


Abb. 3.3.2.: Lage der Volumenübergänge in der ΓXWK -Spiegelebene

Auf Cu (100) (Abb. 3.3.3.) $\bar{\Gamma}\bar{X}$ gibt es einen für kleine Einfallswinkel θ dominanten Volumenzustand B1, wobei sich für senkrechten Einfall in der hochenergetischen Schulter bei etwa 1eV über der Fermienergie ein kristallinduzierter Oberflächenzustand (Thörner et al. (1985)) mit einer effektiven Masse von $m^* = 0,4m_0$ andeutet, der bei Messungen mit variabler Quantenenergie deutlich vom Volumenzustand abzutrennen ist (Woodruff et al. (1985); Hulbert et al. (1986)).

Für Einfallswinkel ab etwa 45° bekommt der Volumenzustand einen starken Oberflächenanteil, d.h. er wird zur Oberflächenresonanz. Bei großen Einfallswinkeln läuft er aus dem Volumengebiet und ist ein kristallinduzierter Oberflächenzustand S2. Mit hochaufgelöster Photoemission konnte seine Energie am Zonenrand \bar{X} zu -0,06 eV bestimmt werden (Kevan (1983)). Durch den Einfluß der Korrugation existieren am Zonenrand sowohl eine Volumenlösung mit gerader als auch eine mit ungerader Parität, die für senkrechten Elektroneneinfall entartet sind, d.h. es werden zwei kristallinduzierte Oberflächenzustände möglich (Smith (1985)). An \bar{X} wird dieser zweite Zustand auch beobachtet und ist mit S3 bezeichnet. Für kleine Einfallswinkel sieht man den bildladungsinduzierten Oberflächenzustand S1. Der Volumenzustand B2 ist bei anderen Photonennachweiswinkeln eindeutig vom Oberflächenzustand S3 abzutrennen. Die mit B4 bezeichnete schwache Struktur ist ein Volumenzustand mit (1 1 -1)-Charakter im Anfangszustand und (-1 -1 -1)-Charakter im Endzustand d.h. es wird ein (2 2 0) Gittervektor beim Übergang ausgetauscht.

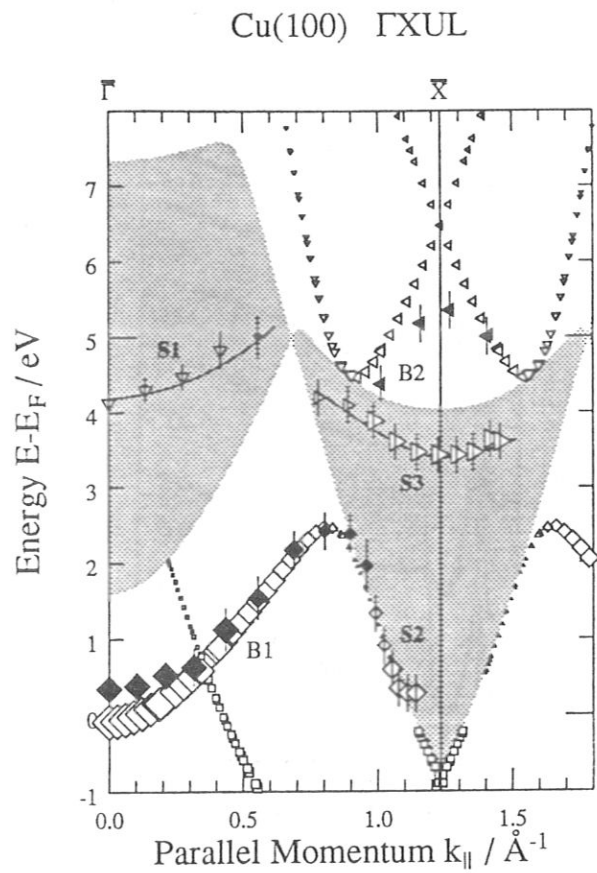
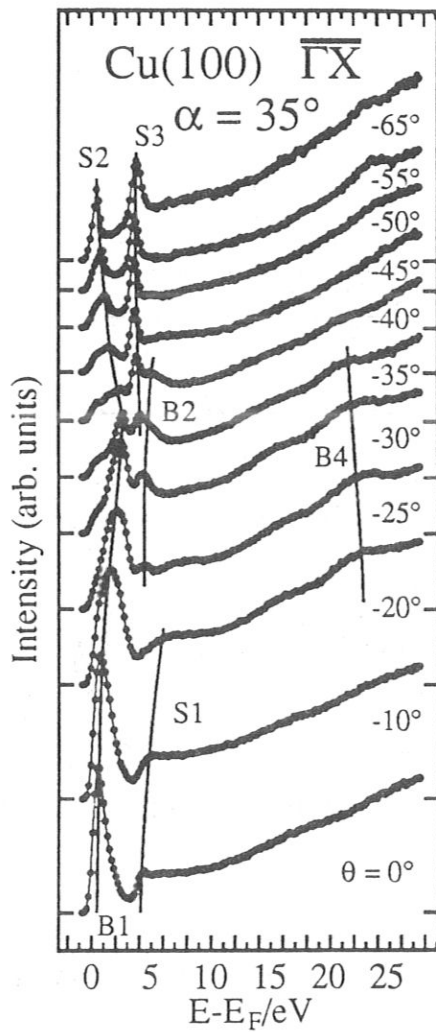


Abb. 3.3.3.: Isochromatenspektren und projizierte Bandstruktur von Cu(100) in der $\Gamma\bar{X}\bar{L}$ -Spiegelebene. Bei den Spektren ist die Zahl der nachgewiesenen Photonen, normiert auf gleiche Ladung pro Meßpunkt, über der Energie des Endzustands aufgetragen. Die winkelaufgelösten Isochromatenspektren ($\hbar\omega = 9,6 \text{ eV}$) sind für festen Photonennachweiswinkel $\alpha = 35^\circ$ gezeigt.

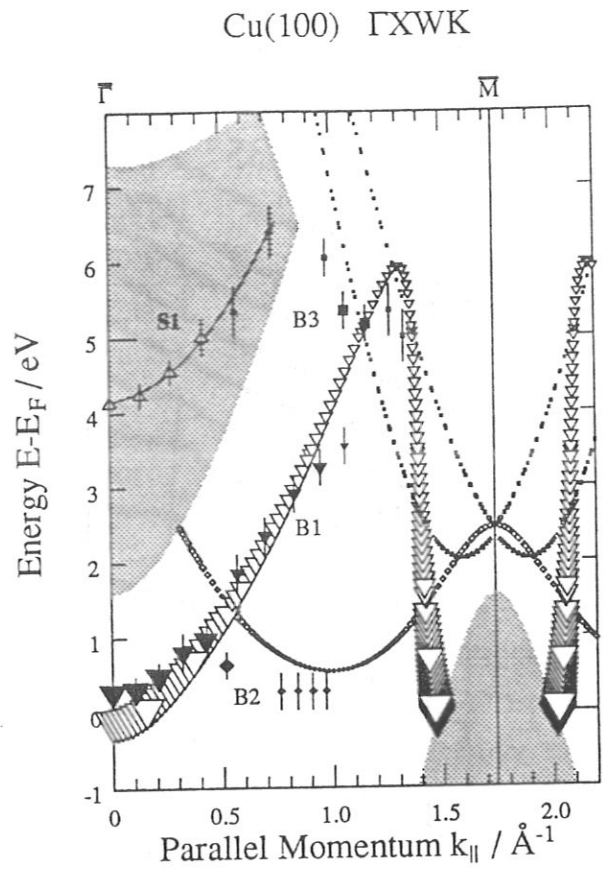
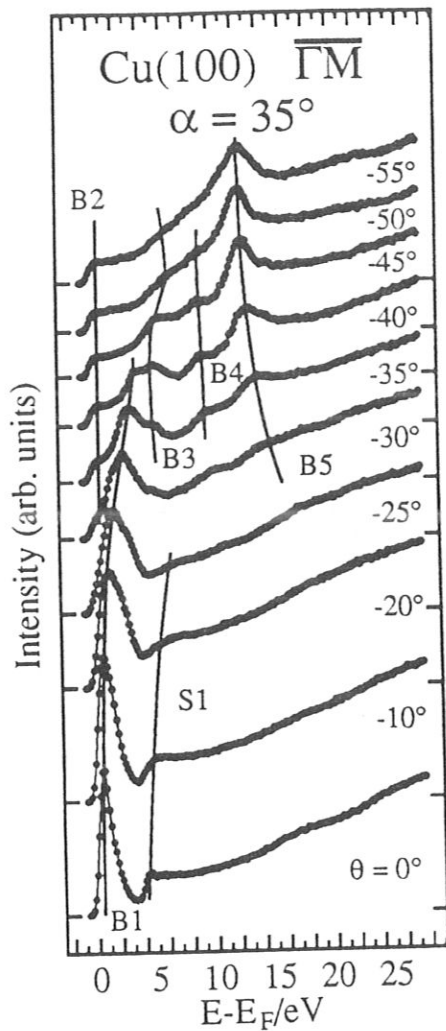


Abb. 3.3.4.: Isochromatenspektren und projizierte Bandstruktur von Cu(100) in der ΓXWK -Spiegelebene

Für $\Gamma\bar{M}$ (Abb. 3.3.4.) findet sich der gleiche Volumenübergang B1 wie für $\Gamma\bar{X}$ und ebenfalls der bildladungsinduzierte Oberflächenzustand S1. Als schwächere Strukturen sind die Volumenübergänge B2 (nahe der Fermienergie) und B3 bei Einfallswinkeln größer 30° zu sehen. Der deutlich zu erkennende Volumenzustand B5 liegt bei höheren Energien (≥ 12 eV) und tauscht einen (2 2 0)-Gittervektor aus (Anfangszustand (0 -2 0) Endzustand (-2 0 0)). Die schwache Struktur B4 ist wahrscheinlich eindimensionale Zustandsdichte, da kein direkter Übergang für diese Energie erwartet wird.

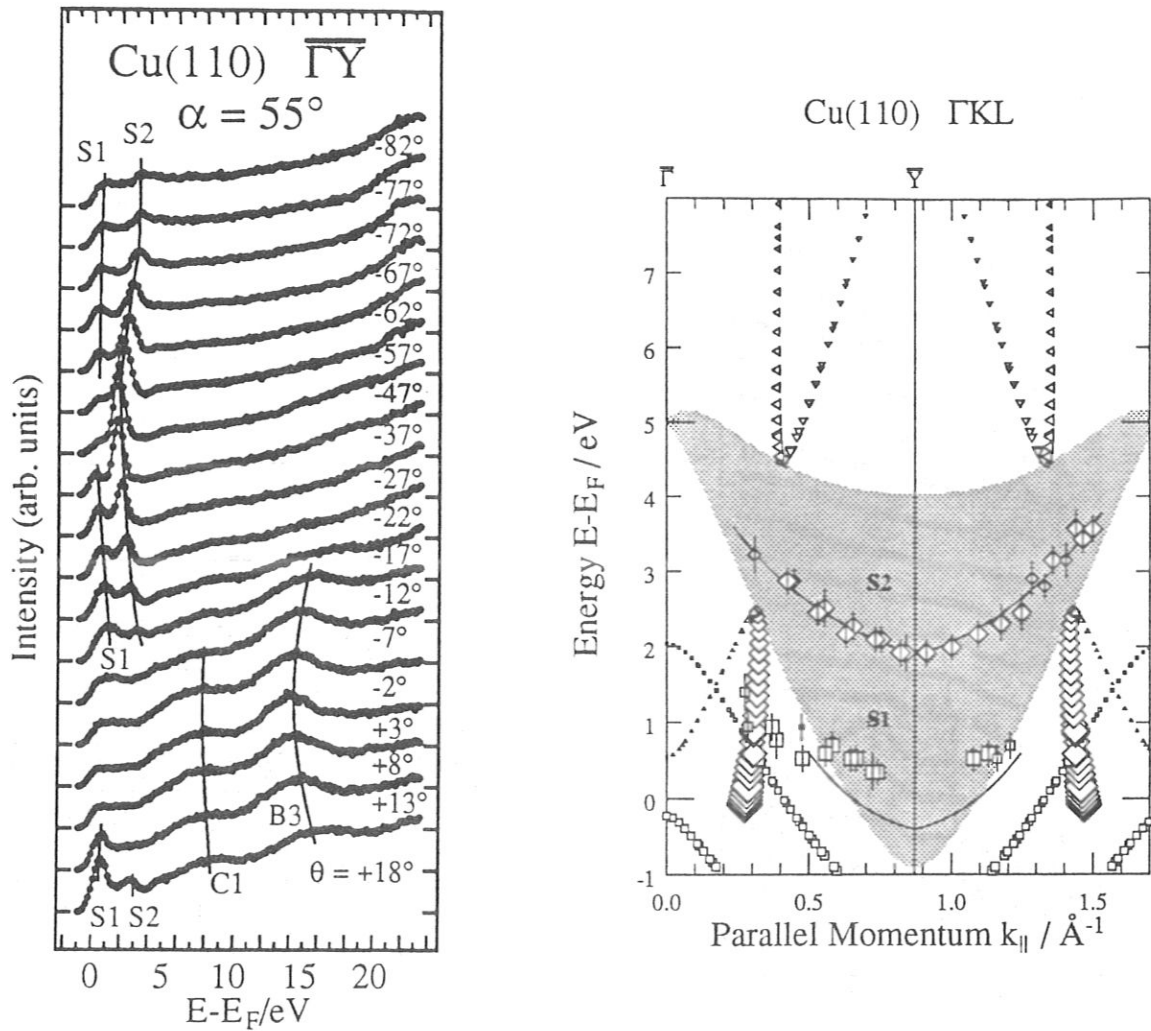


Abb. 3.3.5.: Isochromatenspektren und projizierte Bandstruktur von Cu(110) in der Γ KL-Spiegelebene

Auf Cu (110) $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ (Abb. 3.3.5.) existieren an der Zonengrenze \bar{Y} wieder zwei kristallinduzierte Oberflächenzustände, wobei der eine mit hochaufgelöster Photoemission (Kevan (1983)) an \bar{Y} mit einer Energie von $-0,39$ eV gemessen wurde und als Struktur S1 mit Inverser Photoemission zu erkennen ist, wenn er über die Fermienenergie E_F dispergiert. Der zweite hat bei \bar{Y} eine Energie von $2,0 \pm 0,3$ eV (S2). C1 ist ein von Photonen, die von Elektronen stammen, die von der Probe zurückreflektiert werden, erzeugtes Artefakt. Vergleichbare Effekte treten auf Ni (110) (Donath) und Ag (110) (Jacob) auf. Mit dem Volumenzustand B3 beschäftigt sich Kapitel 3.5..

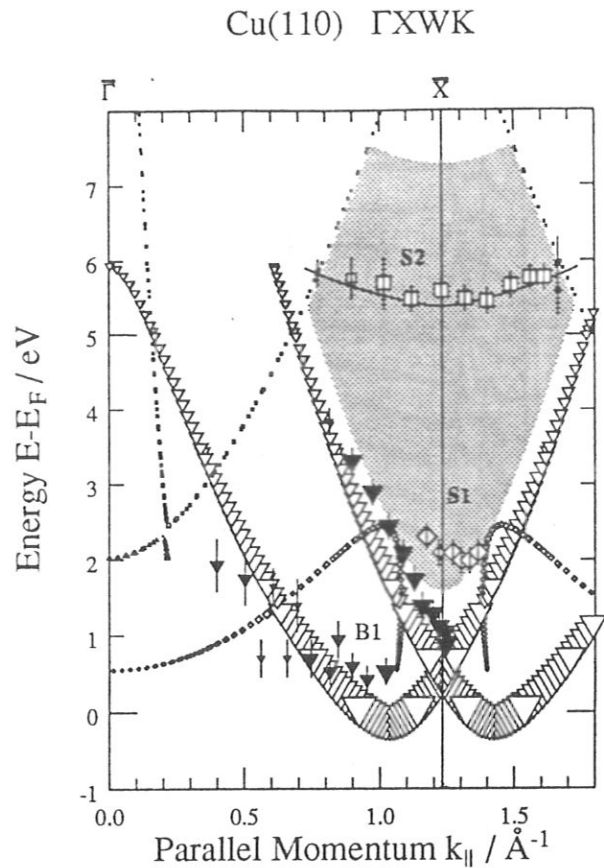
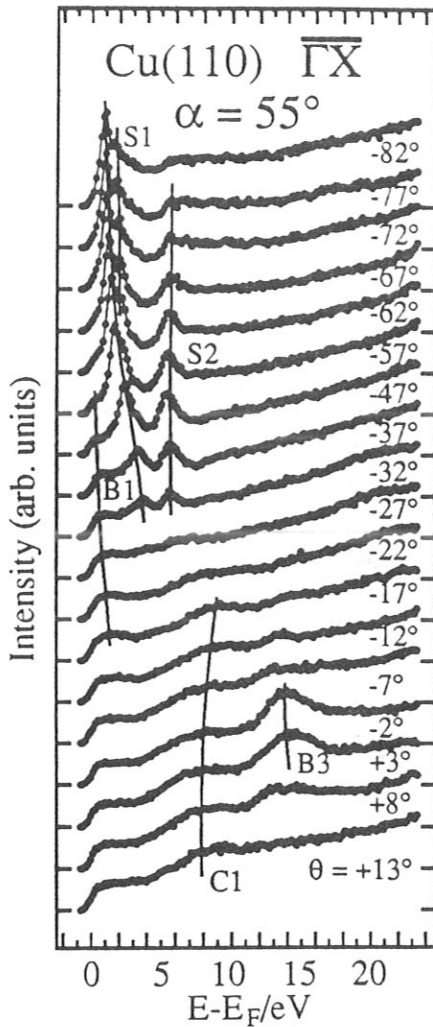


Abb. 3.3.6.: Isochromatenspektren und projizierte Bandstruktur von Cu(110) in der ΓXWK -Spiegelebene

In $\bar{\Gamma}\bar{X}$ Richtung (Abb. 3.3.6.) tritt der Volumenzustand B1 zum einen als Struktur an der Fermienergie für Einfallswinkel größer 17° auf, zum anderen als Struktur, die zu größeren Einfallswinkeln zur Fermienergie hin dispergiert und oberflächenresonanzartig ist. Bei Einfallswinkeln größer 62° ist deutlich der kristallinduzierte Oberflächenzustand S1 zu erkennen, der für \bar{X} bei $2,1 \pm 0,3 \text{ eV}$ liegt, was mit Messungen von *Bartynski und Gustafsson (1986)* übereinstimmt, die eine Energie von $2,2 \text{ eV}$ angeben. Der auch hier vorhandene zweite kristallinduzierte Oberflächenzustand S2 ist ebenfalls deutlich zu sehen.

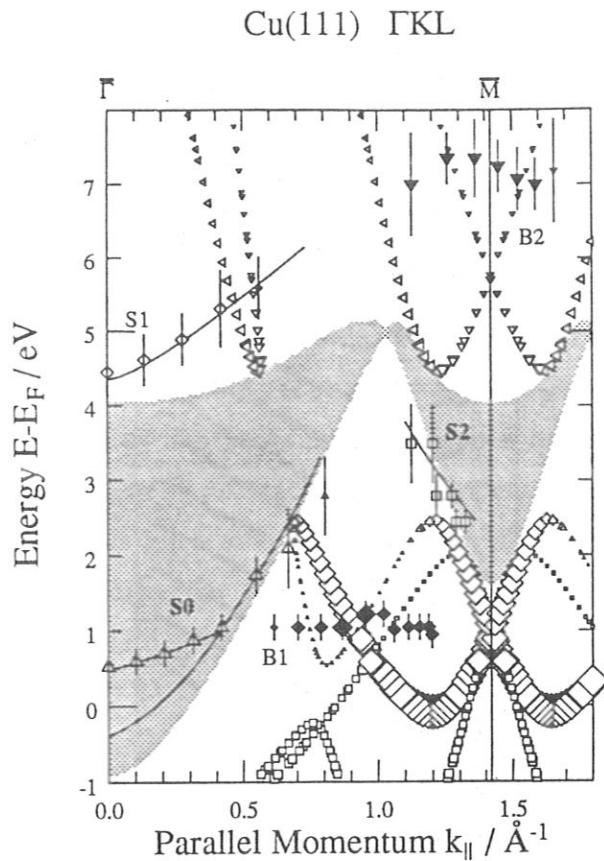
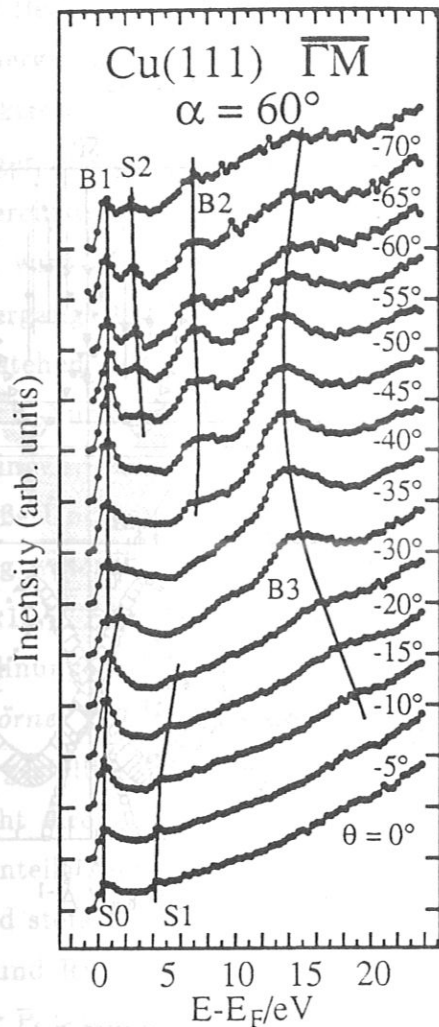


Abb. 3.3.7.: Isochromatenspektren und projizierte Bandstruktur von Cu(111) in der ΓXKL -Spiegelebene ($\Gamma\bar{M}$ -Richtung)

Auf Cu (111) hat man gegenüber den beiden vorherigen Flächen keine zwei zueinander senkrecht stehenden Spiegelebenen. Als Konsequenz sind die beiden Richtungen $\Gamma\bar{M}$ (Abb. 3.3.7.) und $\Gamma\bar{M}'$ (Abb. 3.3.8.), die im Volumen identisch sind, an der Oberfläche bezüglich der Ankopplung nicht mehr äquivalent. Deshalb erwartet man zwar gleiche Übergänge für beide Richtungen, dies allerdings mit möglicherweise deutlich verschiedener Intensität. Zu erkennen ist das am kristallinduzierten Oberflächenzustand S2 und vor allem am Volumenzustand B3, der nur in $\Gamma\bar{M}$ zu beobachten ist und der im Kapitel 3.5. ausführlich diskutiert wird. Auch der bildladungsinduzierte Oberflächenzustand S1 zeigt hier eine Besonderheit: er liegt nämlich nicht in einer Bandlücke der Volumenbandstruktur.

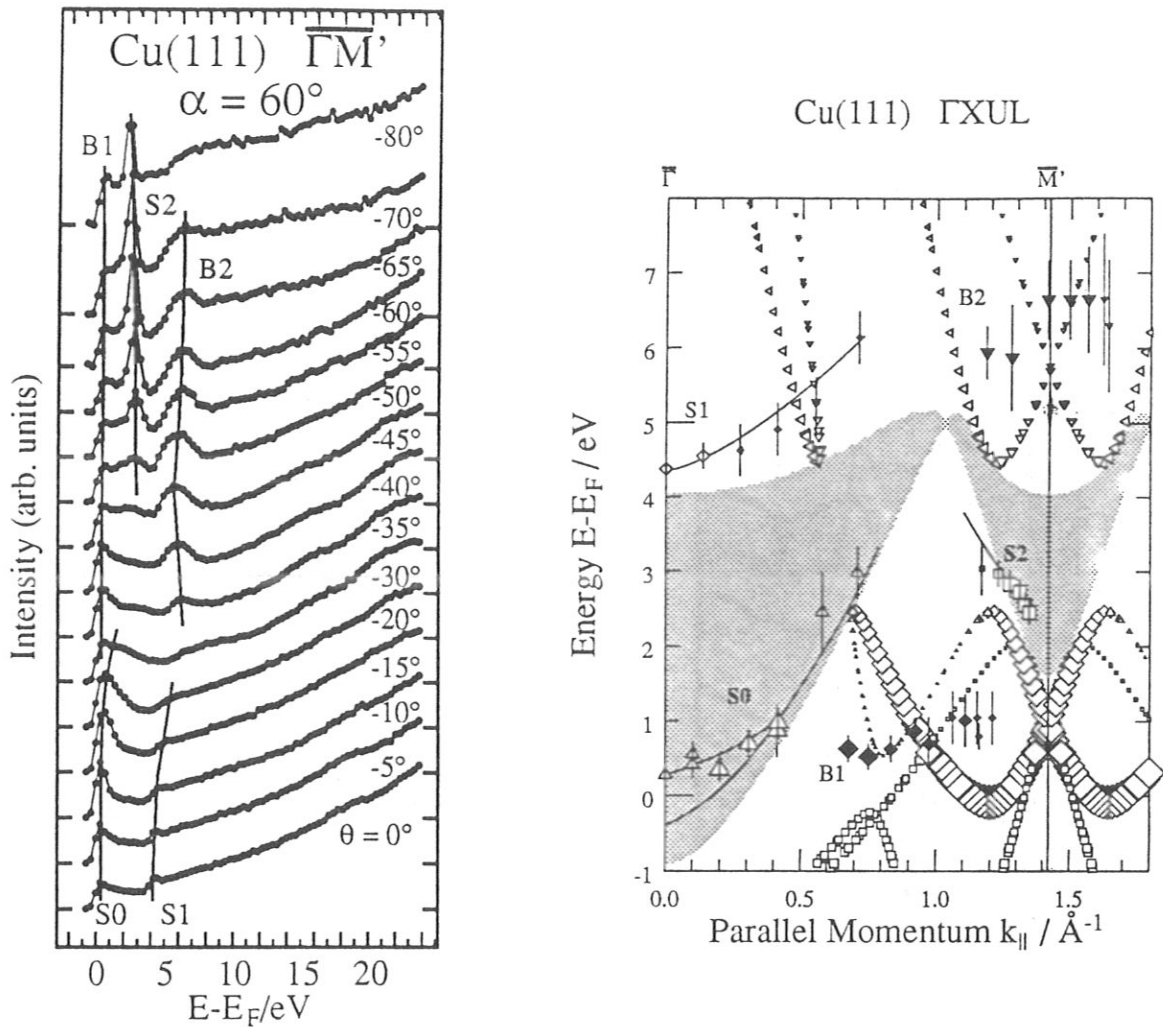


Abb. 3.3.8.: Isochromatenspektren und projizierte Bandstruktur von Cu(111) in der $\Gamma\bar{XKL}$ -Spiegelebene ($\Gamma\bar{M}'$ -Richtung)

Allerdings sind die Volumenbänder dort sehr flach und haben dadurch sehr hohe Reflektivität, wodurch fast eine Bandlücke simuliert wird. Der kristallinduzierte Oberflächenzustand S0 ist mit hochaufgelöster Photoemission für $\bar{\Gamma}$ zu -0,39 eV gemessen worden (Kevan (1983)) und ab etwa 10° in den Isochromatenspektren deutlich zu erkennen. Die Tatsache, daß Zustände, die mit Photoemission gemessen wurden, in Isochromatenspektren an der Fermienergie zu erkennen sind, ist auf die begrenzte Winkel- und damit Wellenvektor-Auflösung sowie den Einfluß der Fermifunktion zurückzuführen. Für Einfallswinkel größer 30° treten an der Fermienergie der Volumenzustand B1 und der höherliegende Volumenzustand B2, der in beiden Richtungen unterschiedlich dispergiert, was auf Anfangszustandseffekte

zurückführbar ist, auf.

Die Bedeutung der Ankopplung soll am Beispiel der hochenergetischen Volumenzustände (Energie größer 10 eV) ausführlicher besprochen werden. Für senkrechten Einfall der Elektronen wird auf Cu (110) ein deutlicher Übergang bei 11,6 eV und einer mit geringer Intensität bei 14 eV nach einer 3-Stufen-Modell-Rechnung (*Wern (1985)*) und in Übereinstimmung mit dem Combined-Interpolation-Scheme-Ergebnis erwartet. Gemessen wird dagegen nur der Übergang bei 14 eV (Abb. 3.3.9.). Das Verschwinden des Übergangs bei 11,6 eV läßt sich aber durch die Berücksichtigung des Anfangszustandes verstehen (*Altmann (1988)*): Der Anfangszustand bei diesem Übergang befindet sich nahe am X-Punkt in einem dort flach laufenden Band. Damit besitzt das Anfangsband nur geringen freielektronenartigen Charakter, und die schlechte Ankopplung kompensiert das große Übergangsmatrixelement. Leider gibt auch das Einstufenmodell, das die Ankopplung wesentlich besser berücksichtigen sollte, das Spektrum nicht korrekt wieder (Abb. 3.3.10.). Alle Parameter und Potentiale für diese als auch alle weiteren Einstufenmodellrechnungen sind diejenigen, die von Borstel und Thörner für Cu (100) Γ XUL (*Borstel und Thörner (1987)*) angegeben wurden. Es werden stets die Originaldaten aus der Rechnung dargestellt, d.h. kleinere Strukturen (etwa bei Cu (100) zwischen 15 und 16 eV) sind nicht direkt mit dem Experiment vergleichbar, da sie bei Faltung mit einer die experimentelle Auflösung berücksichtigenden Gaußfunktion praktisch verschwinden. Angegeben sind stets Oberfläche, Spiegelebene, Elektroneneinfallswinkel θ , Photonennachweiswinkel α und Richtung. $A_{y,z}(A_x)$ ist dann die berechnete Intensität für diese Parameter, wenn der Polarisationsvektor der Strahlung in (senkrecht zu) der Spiegelebene liegt.

Für Cu (110) wird sowohl der Übergang bei 12 eV als auch der bei 14 eV mit gleicher Intensität vorhergesagt (Abb. 3.3.10.). Zumindest wird die Tendenz richtig beschrieben, daß der Zustand mit wesentlich kleinerem Übergangsmatrixelement bei 14 eV größere Intensität erhält. Auf Cu (100) für einen Elektroneneinfallswinkel $\theta = 50^\circ$ in der Γ XWK-Spiegel-ebene wird dagegen, wie auch vom Übergangsmatrixelement erwartet, nur der Übergang bei etwa 12 eV gemessen (Abb. 3.3.9.). Der Anfangszustand für diesen Übergang ist jetzt sehr gut mit freielektronenartigen Bändern zu beschreiben und hat damit hohe Ankopplungswahrscheinlichkeit. Hier liefert auch das Einstufenmodell das korrekte Ergebnis (Abb. 3.3.9.), wobei bei etwa 13 eV noch Zusatzintensität aus Oberflächenzustandsanteilen zu sehen ist.

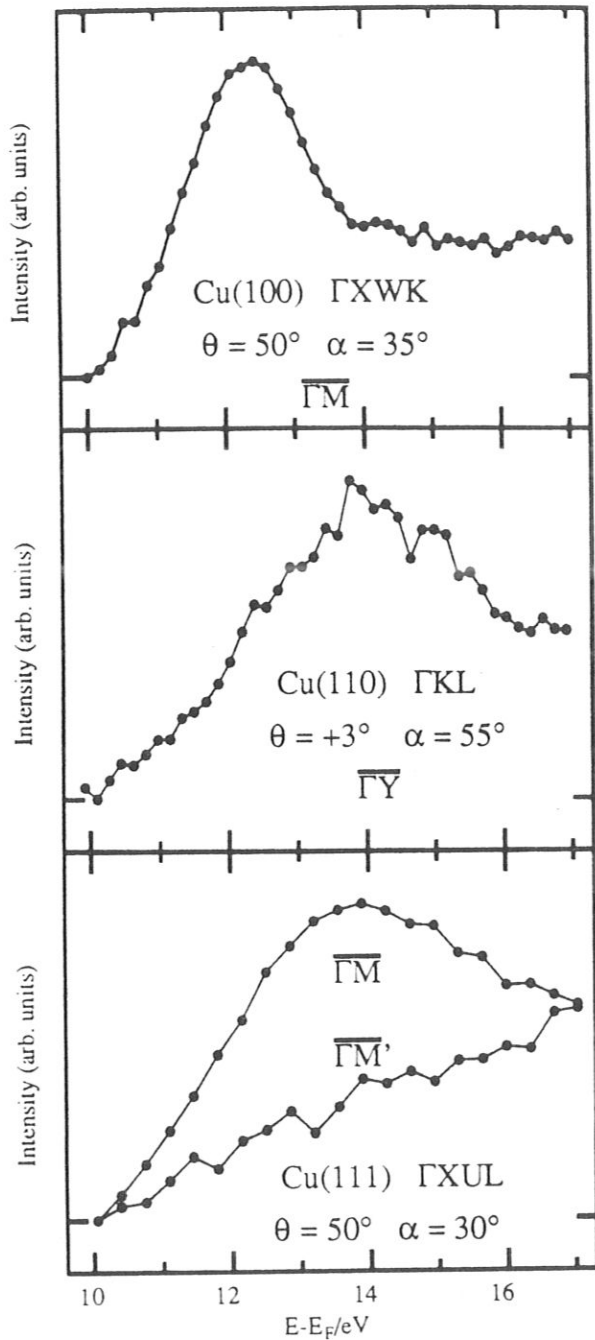


Abb. 3.3.9.: Vergleich der höherliegenden Volumenzustände auf den drei Oberflächen
Gemessene Isochromatenspektren für den Energiebereich von 10 bis 17 eV auf den drei Kupferoberflächen Cu (100), (110) und (111).

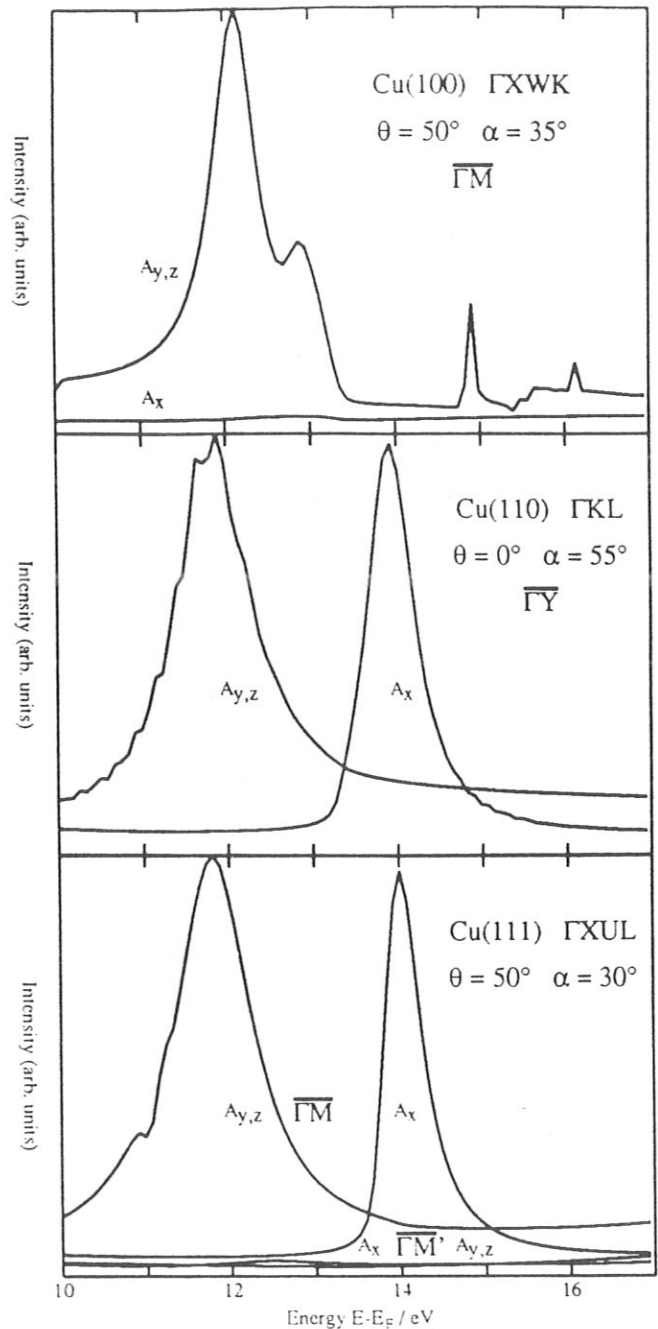


Abb. 3.3.10.: Vergleich der höherliegenden Volumenzustände auf den drei Oberflächen
Mit dem Einstufenmodell berechnete Isochromatenspektren für den Energiebereich von 10 bis 17 eV auf den drei Kupferoberflächen Cu (100), (110) und (111).

Für Cu (111) in der ΓXUL -Spiegelebene sind große Unterschiede zwischen $\bar{\Gamma M}$ und $\bar{\Gamma M}'$ zu erkennen (Abb. 3.3.9.). Für einen Elektroneneinfallswinkel $\theta = 50^\circ$ erwartet man die

gleichen höherliegenden Übergänge bei 12 eV und 14 eV wie für Cu (110) bei senkrechtem Einfall der Elektronen. In $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung mißt man wie auch bei Cu (110) nur den Übergang bei 14 eV und keinen Übergang bei 12 eV. Dagegen ist in $\bar{\Gamma}\bar{M}'$ -Richtung in diesem Energiebereich kein Übergang zu sehen, da dort die Ankopplung anders ist. Das Einstufenmodell beschreibt diesen Effekt absolut korrekt, da es für $\bar{\Gamma}\bar{M}'$ weder in $A_{y,z}$ noch in A_x einen Übergang vorhersagt (Abb. 3.3.10.). Leider ist wie für Cu (110) in $\bar{\Gamma}\bar{M}'$ die Beschreibung nur teilweise richtig, da sowohl bei 12 eV als auch bei 14 eV Übergänge mit gleicher Intensität erwartet werden. Es ist auch nicht auszuschließen, daß im gemessenen Spektrum beide Beiträge zu sehen sind, die sich überlappen, worauf auch die große Halbwertsbreite von $3,3 \pm 0,5$ eV hindeutet.

Insgesamt wird deutlich, wie wichtig die Berücksichtigung der Ankopplung für die Vorhersage und Identifikation von Übergängen ist.

3.4. Emissionscharakteristik direkter Übergänge

Ein genauer Test der Übereinstimmung von Experiment und Theorie ist die Messung der Winkelabhängigkeit von direkten Übergängen. Durch die drehbare Elektronenkanone (vgl. Kapitel 2.2.) war dies erstmals für einen weiten Bereich von Photonennachweiswinkeln möglich und nicht auf zwei bzw. drei Punkte beschränkt (vgl. *Donath et al. (1986)*).

In Fig. 3.4.1. ist für den Elektroneneinfallswinkel $\theta = -60^\circ$ für verschiedene Photonennachweiswinkel das Isochromatenspektrum gemessen. Man erkennt zwei direkte Übergänge, deren Positionen sich mit dem Photonennachweiswinkel nicht ändern, die aber starke Intensitätsveränderungen zeigen. Variiert man für festen Elektroneneinfallswinkel $\theta = -60^\circ$ und feste Energie $E_f = 3,5$ eV (Oberflächenzustand S2) bzw. 5,7 eV (Untergrund) kontinuierlich den Photonennachweiswinkel α , so erhält man Abb. 3.4.2.. Dividiert man die Meßkurve für den Oberflächenzustand durch die des Untergrunds, so erhält man die untere Kurve. Diese läßt sich sehr gut mit einer $\sin^2 \delta$ -Kurve fitten (durchgezogene Linie), was der Strahlungsverteilung eines Dipols mit einem Winkel δ zwischen der Dipol-Achse und der Photonenrichtung α entspricht. Die Winkelabhängigkeit des Untergrunds wird dabei als Transmissionswahrscheinlichkeit für die Photonen durch die Festkörper-Vakuum-Grenzschicht angenommen und entspricht qualitativ dem für die klassischen Fresnel-Formeln erwarteten Verlauf. Hier wird besonders deutlich, daß das gemessene Übergangsmatrixelement proportional zum Produkt aus Vektorpotential \vec{A} und Dipoloperator \vec{p} ist. Aus dem Fit folgen dann direkt die Dipol-Orientierung gemessen zur Oberflächennormale und die maximale Intensität der Dipolemission.

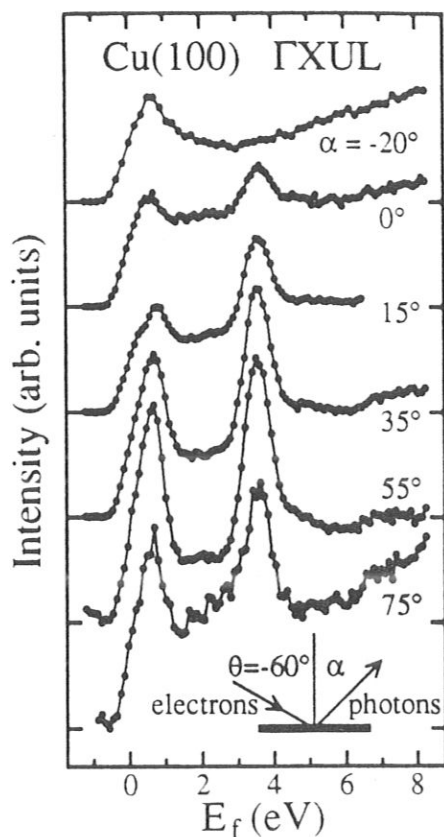


Abb. 3.4.1.: Isochromatenspektren ($\theta = -60^\circ$) für verschiedene Photonennachweiswinkel α .

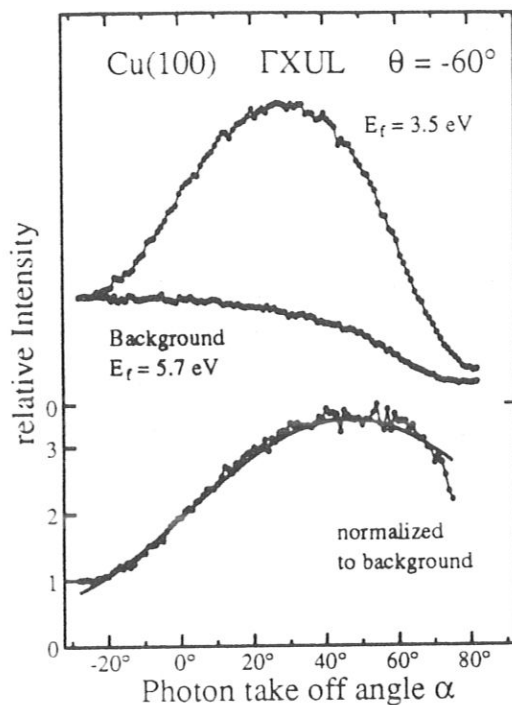


Abb. 3.4.2.: Winkelabhängigkeit von direkten Übergängen und vom Untergrund.

Die Ergebnisse für Cu (100) in der GXUL-Spiegelebene sind in Abbildung 3.4.3. gezeigt. Im unteren Teil ist die projizierte Bandstruktur und im oberen Teil die Dipolorientierung in Abhängigkeit vom Wellenvektor parallel zur Oberfläche aufgetragen. Die Werte für den Oberflächenzustand sind dabei als offene Kreise eingezeichnet, die für die Volumenzustände als offene Karos bzw. offene Rechtecke. Die Symbolgröße ist durch die aus dem Fit bestimmte maximale Intensität skaliert. Die ausgefüllten Symbole sind einer Einstufenmodellrechnung entnommen und stimmen für die Volumenzustände sehr gut mit den Ergebnissen einer Combined-Interpolation-Scheme-Rechnung überein, die als Linien skaliert mit dem Betrag des berechneten Übergangsmatrixelementes eingezeichnet sind. Qualitativ stimmen Theorie und Experiment für die Orientierung der Dipol-Achse überein, allerdings liegen die experimentellen Werte um etwa 20° weg von den theoretischen Werten. Diese Abweichung und der quantitativ nicht mit den Fresnel-Formeln beschreibbare Verlauf

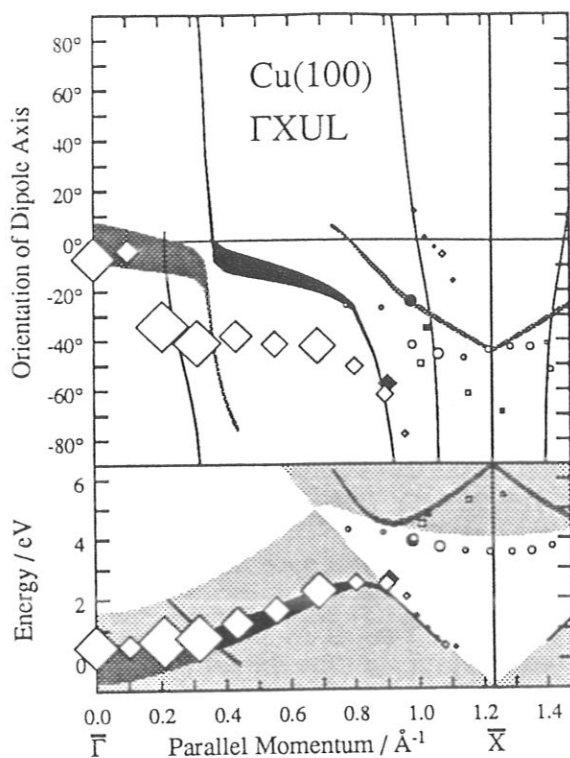


Abb. 3.4.3.: Vergleich der gemessenen Intensität und Dipolorientierung von direkten Übergängen mit theoretisch vorhergesagten Werten.

des Untergrunds deuten auf die Notwendigkeit einer gegenüber der klassischen Kontinuumstheorie, aus der die Fresnel-Formeln abgeleitet sind, veränderten Theorie, die die Transmission von Photonen durch die Festkörper-Vakuum-Grenzschicht richtig beschreibt. Eine ausführliche Diskussion der Messungen findet sich in *Fauster et al. (1989)*.

Zur Messung der Temperaturabhängigkeiten eines direkten Übergangs wurde ein Photonennachweiswinkel gewählt, bei dem die Differenz der Zählrate von Zustand und Untergrund möglichst groß ist. In Abb. 3.4.2. wäre der Bereich zwischen 30° und 50° günstig.

3.5. Triangulation eines Volumenübergangs

Durch den Einfluß der Kristalloberfläche ist die Komponente des Wellenvektors der Elektronen senkrecht zur Oberfläche k_\perp eines beobachteten direkten Übergangs nicht bekannt (vgl. Kapitel 2.1.). Mittels der Triangulations- oder Energiekoinzidenzmethode ist eine Bestimmung von $E(\vec{k})$ und nicht nur von $E(k_\parallel)$ möglich. Die Methode wurde von *Kane (1964)* vorgeschlagen und dann erstmals von *Turtle und Callcott (1975)* in der Photoemission angewandt. Voraussetzung ist, daß derselbe Volumenübergang von zwei verschiedenen Kristalloberflächen aus beobachtet wird. Durch Zuordnung der k_\parallel -Werte für gleiche Energien, also für Energiekoinzidenz, kann der Vektor \vec{k} in der Spiegelebene bestimmt werden (vgl. Abb. 3.5.1. und 3.5.2.).

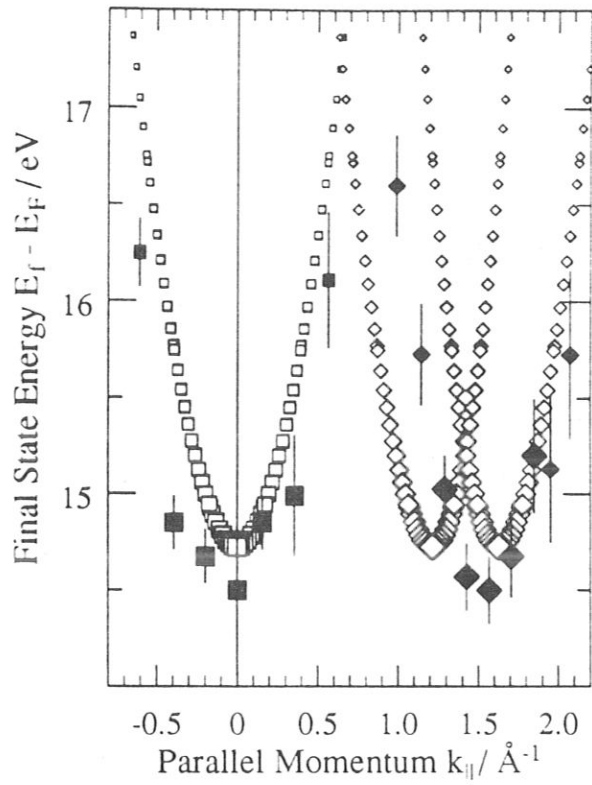


Abb. 3.5.1.: Gemessene und berechnete Dispersion des triangulierbaren Volumenzustands auf Cu (110) und (111).

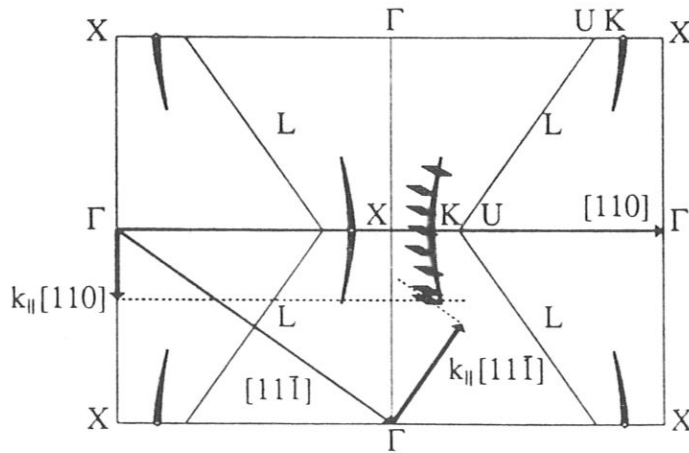


Abb. 3.5.2.: Triangulation des Volumenübergangs in der ΓXUL -Ebene.

Der Zustand B3, der auf Cu (110) $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ und auf Cu (111) $\bar{\Gamma}\bar{M}$ zu sehen ist (vgl. Abb. 3.3.5. und 3.3.7.), ist solch ein triangulierbarer Volumenzustand und wurde auf Nickel bereits trianguliert (Goldmann et al. (1985)). In Abb. 3.5.1. sind die gemessenen $E(k_{||})$ -Werte für Cu (110) $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ (ausgefüllte Rechtecke mit Fehlerbalken) und für Cu (111) $\bar{\Gamma}\bar{M}$ (ausgefüllte Karos mit Fehlerbalken) aufgetragen. Die offenen Symbole sind die aus der Combined-Interpolation-Scheme-Rechnung vorhergesagten direkten Übergänge (Anfangszustand (1 1 -1), Endzustand (-1 1 -1), ausgetauschter Gittervektor (2 0 0)). Aus den Messungen folgen die Positionen der Übergänge in der Spiegelebene (ausgefüllte Symbole in Abb 3.5.2.). Die offenen Rauten sind die vorhergesagten direkten Übergänge und auch hier zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie. Zusätzlich sind in Abb. 3.5.2. die beiden Normalenvektoren [1 1 0] und [1 1 -1] sowie die zugehörigen $k_{||}$ -Richtungen in der ausgedehnten Volumenbrillouinzone (durchgezogene Linien) der Γ XUL-Spiegelebene eingezeichnet. Die gestrichelten Linien zeigen, wie durch Zuordnung der $k_{||}$ -Werte von Cu(111) und (110) für Energiekoinzidenz der Vektor \vec{k} in der Spiegelebene bestimmt wird.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die mit Inverser Photoemission auf Cu (100), (110) und (111) gemessenen Spektren verstanden sind. Die Volumenzustände stimmen sehr gut mit Bandstrukturrechnungen, die stets Grundzustandsrechnungen sind, überein.

4. Temperaturabhängigkeit direkter Übergänge

4.1. Mögliche Temperatureffekte

Bis heute sind die Temperatureffekte in Photoemission und Inverser Photoemission noch nicht ausreichend verstanden. Experimentell werden verschiedene Effekte beobachtet:

- i) Peak-Verschiebungen durch die thermische Expansion des Kristalls mit steigender Temperatur. Aus Messungen mit hochaufgelöster Photoemission ergaben sich für Cu (100) und (111) Verschiebungen in der Größenordnung von 50 meV zwischen Raumtemperatur und 400° C (*Knapp et al. (1979)*).
- ii) Peak-Verbreiterung (*White et al. (1986)*) durch die mit steigender Temperatur erhöhte Wahrscheinlichkeit, bei einem Übergang Phononen vernichten zu können d.h. einen phononenunterstützten indirekten Übergang durchzuführen. Dies führt auch zu einem
- iii) Anstieg der Untergrundintensität mit der Temperatur (*Williams et al. (1977)*; *Württenberg (1987)*).
- iv) Abnahme der Intensität direkter Übergänge (*Jacob et al. (1986)*; *Mårtensson et al. (1982)*).
- v) Schließlich können strukturelle Änderungen der Oberfläche mit der Temperatur die gemessenen Spektren beeinflussen. Die Änderungen können geometrisch, z.B. bei Rekonstruktionen (*Drube (1988)*), oder magnetisch, z.B. bei magnetischem Phasenübergang von ferro- zu paramagnetischem Nickel (*Donath (1989)*), sein.

Beschränkt man sich auf Oberflächen, die weder magnetische noch geometrische Strukturänderungen zeigen, so ist von all diesen Effekten die Abnahme der Intensität direkter Übergänge mit der Temperatur der deutlichste Effekt. Nach (*Shevchik (1977)*, (*1979*)) soll die Temperaturabhängigkeit der Intensität $I(T)$ durch einen Debye-Waller-Faktor bestimmt sein.

$$I(T) = I(T = 0K) \cdot e^{-\langle(\Delta\vec{k}\cdot\vec{u})^2\rangle} \quad (4.1.)$$

mit \vec{u} = Auslenkung eines Festkörperatoms

$\Delta\vec{k}$ = beim Übergang ausgetauschter reziproker Gittervektor \vec{G} (vgl. Kapitel 2.1.)

$\langle \rangle$ = thermische Mittelung.

Für isotrope Schwingungen folgt

mit

$$\langle (\Delta\vec{k} \cdot \vec{u})^2 \rangle = \Delta\vec{k}^2 \cdot \langle \vec{u}^2(T) \rangle \cdot \langle \cos^2 \theta(T) \rangle = \Delta\vec{k}^2 \cdot \langle \vec{u}^2 \rangle \cdot \frac{1}{3}, \quad (4.2.)$$

wobei θ der Winkel zwischen der Auslenkung \vec{u} und dem ausgetauschten Gittervektor $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ ist

$$I(T) = I(T = 0K) \cdot e^{-\Delta\vec{k}^2 \cdot \frac{1}{3} \langle \vec{u}^2 \rangle} = I(T = 0K) \cdot e^{-(\Delta\vec{k})^2 \cdot \langle z^2 \rangle} \quad (4.3.)$$

mit $\langle z^2 \rangle$ = mittlere quadratische Auslenkung eines Festkörperatoms in Normalenrichtung der Oberfläche. Innerhalb des Debye-Modells (*Ashcroft, Mermin (1976)*) wächst die mittlere quadratische Auslenkung $\langle z^2 \rangle$ linear mit der Temperatur T

$$\langle z^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{Mk_B \cdot \theta_D^2} \cdot T, \quad (4.4.)$$

wobei M die Masse des Festkörperatoms, θ_D die Debye-Temperatur und k_B die Boltzmann-Konstante ist.

Das Debye-Modell sagt somit eine in halblogarithmischer Auftragung lineare Abhängigkeit der Intensität mit der Temperatur voraus

$$\ln(I(T)/I(T = 0K)) = -b \cdot T = -\frac{T}{T_c} \quad (4.5.)$$

Der Temperaturkoeffizient b bzw. die charakteristische Temperatur T_c erlaubt bei bekanntem ausgetauschtem reziproken Gittervektor die Berechnung einer Debye-Temperatur nach

$$b = \frac{1}{T_c} = \frac{3\hbar^2 (\Delta\vec{k})^2}{Mk_B \cdot \theta_D^2} \quad (4.6.)$$

(Mårtensson et al. (1982)).

Für die Photoemission existiert ein im Rahmen des Einstufenmodells vorgeschlagenes Modell (Larsson und Pendry (1981)), das versucht, einen schwingenden Kristall realistisch zu beschreiben (vgl. Kapitel 5.2.).

Die große Komplexität der verwendeten Vielfachstreuungstheorie erschwert aber oft die Diskussion der berechneten Effekte, bzw. eine weitere Verbesserung des Modells, da in der Theorie die Temperatureffekte stets als Störung des idealen Kristalls behandelt werden. Eine realistische Simulation eines schwingenden Kristalls und eine Berechnung der gemessenen Spektren ist bis heute noch nicht durchgeführt. Wahrscheinlich stellt dies auch ein zu komplexes Problem dar. Deshalb erscheint es nötig, zunächst die experimentelle Datenbasis zu vergrößern, daraus dann empirische Regeln für Temperatureffekte in den Photoemissionsspektroskopien abzuleiten und die vorhandenen theoretischen Beschreibungen kritisch zu überprüfen. In den folgenden Unterkapiteln wird die Temperaturabhängigkeit direkter Übergänge in Inverser Photoemission auf den drei Kupferoberflächen Cu (100), (110) und (111) untersucht und insbesondere versucht, Volumen- und Oberflächeneffekte voneinander abzutrennen.

4.2. Meßprinzip

Alle Messungen, die hier vorgestellt werden, beschränken sich auf die deutlich in den Spektren zu erkennenden und klar identifizierbaren Volumen- und Oberflächenzustände. Es wird ein Photonennachweiswinkel gewählt, der gute Statistik gewährleistet (vgl. Kapitel 3.4.).

In Abb. 4.2.1 ist eine typische Temperaturserie von Isochromatenspektren gezeigt. Die Spektren sind dabei auf konstante Höhe bei einer Energie von etwa 4 eV normiert. Bei dieser Energie wurde zur Kontrolle beim Abkühlen der Probe die Zählrate in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, und sie blieb innerhalb der Statistik konstant. Die beiden Übergänge sind Übergänge in kristallinduzierte Oberflächenzustände auf Cu (110).

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Intensität der direkten Übergänge wurde die Probe zum Hochheizen vom Zählrohr weggedreht, um Bedampfen und Erwärmen des Zählrohrs zu vermeiden, da dessen Photonennachweiswahrscheinlichkeit sehr temperaturempfindlich ist (Dose et al. (1969)). Bei Erreichen von etwa 900 K wird die Probe in die Meßposition gefahren und während des Abkühlens der Probe die Zählrate an der Energie des Übergangs in Abhängigkeit von der Thermospannung, d.h. der Temperatur, gemessen.

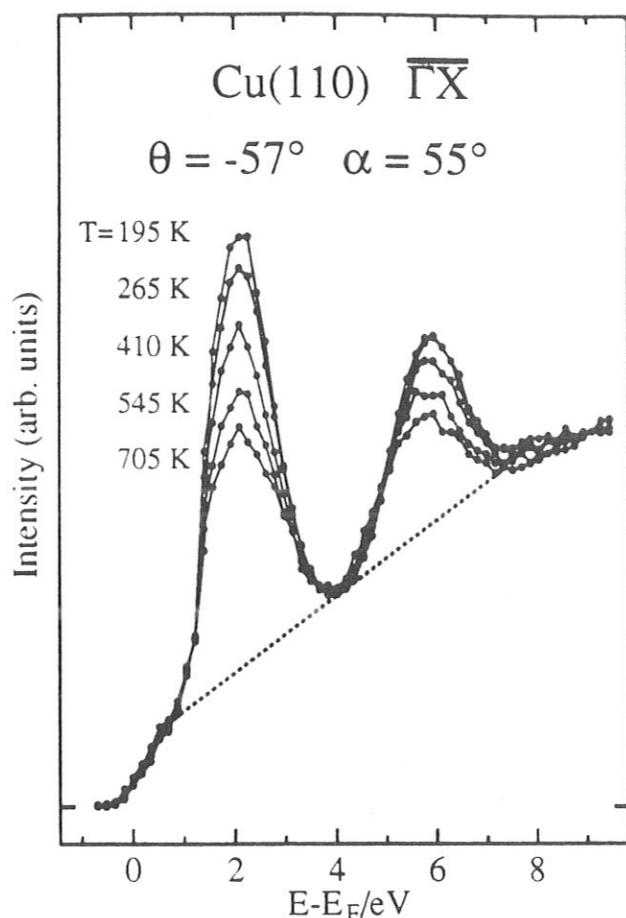


Abb. 4.2.1.: Temperaturabhängig gemessene Isochromatenspektren.

Die Temperatur kann auf ± 10 K genau bestimmt werden. In gleicher Weise wird der Untergrund gemessen. Der Untergrund, der gestrichelt eingezeichnet ist, an der Energie des Übergangs wird interpoliert und abgezogen. Mehrere Meßreihen werden dann aufaddiert, um den statistischen Fehler zu reduzieren. Die Meßwerte faßt man in Temperaturintervallen zusammen. Zur Kontrolle des Probenzustands und der Zählrohrempfindlichkeit dienen Isochromatenspektren vor und nach einer Meßserie, die bei Zimmertemperatur bzw. bei Kühlung bei der sich einstellenden Gleichgewichtstemperatur gemessen werden.

Es werden nur die Serien berücksichtigt, bei denen die Isochromaten und die absoluten Zählraten sich innerhalb der Statistik nicht verändern. Der Temperaturkoeffizient b bzw. die charakteristische Temperatur T_c folgen aus dem Geradenfit in halblogarithmischer Auftragung der Intensität über der Temperatur (Abb. 4.2.2.). Der Fit erlaubt auch die Extrapolation der Intensität für $T = 0$ K, auf die normiert wird. Man beschränkt sich für den Fit natürlich auf den Temperaturbereich, in dem die Datenpunkte einer linearen Abhängigkeit folgen. In Abb. 4.2.2. ist dies der Bereich unter etwa 500 K. Um einen ausreichend großen Temperaturbereich für den Fit zur Verfügung zu haben, muß man die Probe kühlen können. Die Abweichung vom linearen Verhalten wird in Kapitel 4.4. diskutiert. Der statistische Fehler ist in den halblogarithmischen Darstellungen als Fehlerbalken eingezeichnet. Zur Kontrolle dieser Auswertung ermittelte man aus Abb. 4.2.1. die Intensität als Integral über den Peak, was identische Resultate liefert. Für eine Temperatur von etwa 700 K

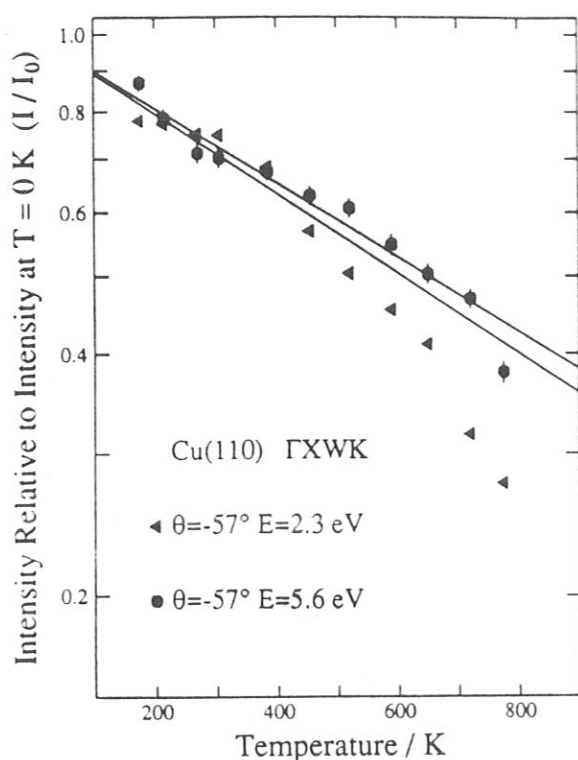


Abb. 4.2.2.: Halblogarithmische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Intensität direkter Übergänge.

4.3. Temperaturabhängigkeit von direkten Übergängen in Volumenzustände

Bei allen temperaturabhängigen Messungen war innerhalb der Statistik keine Peak-Verschiebung, -Verbreiterung oder Zunahme des Untergrunds festzustellen. Eine mögliche Erklärung ist die gegenüber den in Kapitel 4.1. zitierten Photoemissionsmessungen mit einer Energieauflösung von 150 meV oder kleiner deutlich breitere Apparatfunktion mit einer Varianz von (272 ± 9) meV (Dose et al. (1986)), die Effekte in der Größenordnung von 50 meV sehr schwer meßbar macht. Der Untergrund ist sehr stark durch Elektron-Loch-Paar-Bildung bestimmt (vgl. Kapitel 2.1.), so daß ein Anwachsen des durch phononenunterstützte Übergänge verursachten Untergrundanteils innerhalb der Meßstatistik nicht beobachtet wird.

In Abb. 4.3.1. ist für verschiedene Übergänge in der FXUL-Spiegelebene der Cu (100)-Oberfläche die gemessene Temperaturabhängigkeit in halblogarithmischer Auftragung gezeigt. Im Gegensatz zu Abb. 4.2.2. beschreibt im gesamten Temperaturbereich ein Geradenfit die gemessene Intensitätsabnahme.

wurde stets stationär ein Isochromatenspektrum gemessen, um Peak-Verschiebung oder -Verbreiterung zu überprüfen.

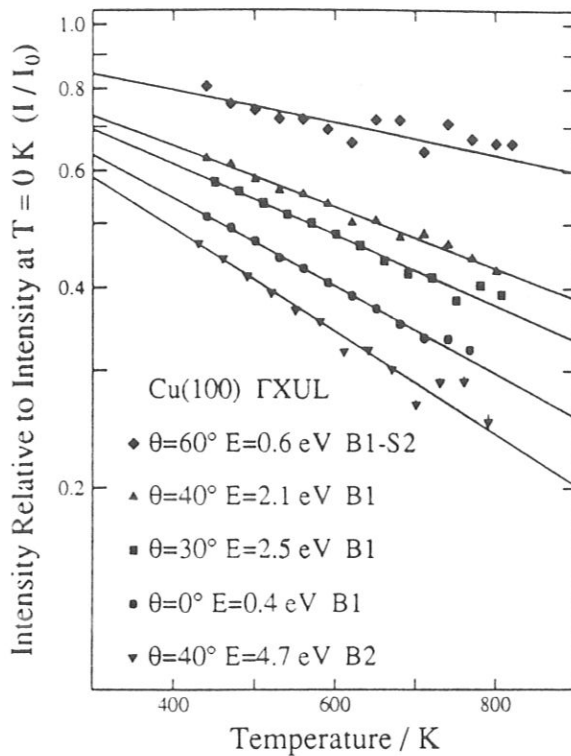


Abb. 4.3.1.: Temperaturabhängigkeit der Intensität direkter Übergänge auf Cu (100).

Der komplette Datensatz für sp-Bänder ist in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die verschiedenen Übergänge in den Spiegelebenen der drei Kuperoberflächen Cu (100), (110) und (111) sind charakterisiert durch die Endzustandsenergie E_f , den Elektroneneinfallswinkel θ und die Komponente des Wellenvektors k_{\parallel} parallel zur Oberfläche. Diese und die Angabe der Bezeichnungen der Übergänge aus Kapitel 3.3. erlauben die Identifizierung der Übergänge in den Spektren und den $E(k_{\parallel})$ -Darstellungen. Zusätzlich ist der Photonennachweiswinkel α aufgeführt, bei dem die Temperaturabhängigkeit gemessen wurde.

Soweit vorhanden, sind aus der Literatur auch Photoemissionsmessungen mitberücksichtigt, und mit Endzustandsenergien kleiner Null in der Tabelle eingetragen. Leider sind viele Photoemissionsmessungen nur für wenige Temperaturen durchgeführt, so daß sich die daraus bestimmten Temperaturkoeffizienten, insbesondere auf Cu (110) (Mårtensson et al. (1983)), nicht berücksichtigen lassen, da dort die Möglichkeit einer Abweichung vom Debye-Waller-Verhalten nicht überprüft wurde. Die charakteristische Temperatur T_c und der ausgetauschte reziproke Gittervektor $\Delta\vec{k}$ sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben. Mit Gl. 4.6. ist dann die Berechnung der Debye-Temperatur θ_D möglich. Falls zwei ausgetauschte reziproke Gittervektoren angegeben sind, bedeutet das, daß der Übergang beide Beiträge haben kann.

Die charakteristischen Temperaturen haben typischerweise einen Fehler von ± 30 K. Die Debye-Temperaturen sind bis auf ± 20 K bestimmt. Die zwei mit Stern gekennzeichneten Zustände können nur mit sehr großen Einschränkungen als reine Volumenzustände betrachtet werden. So trägt beim für senkrechten Elektroneneinfall auf Cu (100) in der ΓXUL -Spiegelebene bei 0,345 eV gemessene Volumenübergang auch noch in der hochenergetischen Flanke ein kristallinduzierter Oberflächenzustand bei (vgl. Kapitel 3.3.), so

Tabelle 1:

Temperaturabhängigkeit von sp-Volumenzuständen ($\hbar\omega = 9,6 \text{ eV}$)

Spiegelebene	Oberfläche	θ	α	E_f/eV	$k_{\parallel}/\text{\AA}^{-1}$	$\Delta\vec{k}$	T_c/K	θ_D/K
ΓXUL	$\text{Cu}(100) \bar{\Gamma}\bar{X} \text{ B1}$	(*) 0°	55°	0,4	0	200	660	135
ΓXUL	$\text{Cu}(100) \bar{\Gamma}\bar{X} \text{ B1}$	30°	35°	2,1	0,7	200	820	150
ΓXUL	$\text{Cu}(100) \bar{\Gamma}\bar{X} \text{ B2}$	40°	-5°	4,7	1,0	200	560	125
ΓXUL	$\text{Cu}(100) \bar{\Gamma}\bar{X} \text{ B1}$	40°	35°	2,4	0,9	-1-11	940	140
ΓXUL	$\text{Cu}(111) \bar{\Gamma}\bar{M}'\text{B1}$	40°	60°	0,9	0,8	200	1370	190
ΓXUL	$\text{Cu}(111) \bar{\Gamma}\bar{M}\text{B1}$	45°	60°	1,1	0,9	-1-11	1370	170
ΓXUL	$\text{Cu}(111) \bar{\Gamma}\bar{M}\text{B3}$	$30^\circ - 55^\circ$	30°	14,0 - 15,4	1,2 - 1,9	200	670	140
ΓXUL	$\text{Cu}(110) \bar{\Gamma}\bar{Y}$	0°	55°	-0,5 ⁽¹⁾	0	220	900-1000	240
ΓXUL	$\text{Cu}(110) \bar{\Gamma}\bar{Y} \text{ B3}$	3°	55°	14,0	0,1	200	870	160
ΓXWK	$\text{Cu}(100) \bar{\Gamma}\bar{M}$	0°		-0,2 ⁽²⁾	0	200	1050	170
ΓXWK	$\text{Cu}(100) \bar{\Gamma}\bar{M}$	0°		-1,2 ⁽²⁾	0	200	1020	170
ΓXWK	$\text{Cu}(100) \bar{\Gamma}\bar{M} \text{ B1}$	30°	35°	1,5	0,6	200	1270	190
ΓXWK	$\text{Cu}(100) \bar{\Gamma}\bar{M} \text{ B5}$	50°	35°	12,4	1,6	220	660	190
ΓXWK	$\text{Cu}(110) \bar{\Gamma}\bar{X} \text{ B1}$	(*) 57°	55°	2,0	1,1	200	880	150

1) Williams et al., (1977); $\hbar\omega = 45 \text{ eV}$

2) Knapp et al., (1979);
 $\hbar\omega = 14 \text{ eV}$ für $E_f = -1,2 \text{ eV}$

11 eV für $E_f = -0,2 \text{ eV}$

Erläuterungen im Text

daß hier die Temperaturabhängigkeit des Volumenzustands von der des Oberflächenzustands mitbeeinflusst werden kann. Der zweite mit Stern gekennzeichnete Zustand zeigt dagegen schon oberflächenresonanzartigen Charakter und ist somit auch kein "reiner" Volumenzustand.

Da die unter Berücksichtigung der ausgetauschten reziproken Gittervektoren berechneten Debye-Temperaturen weniger variieren als die Temperaturkoeffizienten, erkennt man aus Tabelle 1 den wichtigen Einfluß der Charaktere der beteiligten Bänder. Die Temperaturabhängigkeit direkter Übergänge ist aber nicht allein durch den ausgetauschten reziproken Gittervektor bestimmt, wie aus der einfachen von Shevchik vorgeschlagenen Theorie (Kapitel 4.1.) zu erwarten wäre. Überlagert zeigt sich noch eine Winkel- und/oder Energieabhängigkeit.

Die einfache Vorstellung, daß größere Elektroneneinfallswinkel durch eine erhöhte Oberflächenempfindlichkeit stärkere Temperaturabhängigkeit erwarten lassen, da die mittlere quadratische Auslenkung von Oberflächenatomen wesentlich größer ist als die von Volumenatomen (vgl. Kapitel 4.4. und Anhang B), läßt sich durch Vergleich mit den gemessenen Daten auch nicht aufrechterhalten.

Als allgemeiner Trend ist zu erkennen, daß die Zustände mit einer Endzustandsenergie, die nahe bei der Fermienergie liegt ($\pm 1,5$ eV), deutlich schwächer temperaturabhängig sind, d.h. größere charakteristische Temperaturen haben, als die höherliegenden.

Mit Photoemission auf Ag (100) gemessene sp-Bänder (*Mårtensson und Nilsson (1985)*) zeigen ebenfalls mit abnehmender Energie eine schwächere Temperaturabhängigkeit und unterstützen die Bedeutung der Energielage als Ordnungskriterium.

Die Debye-Temperaturen liegen im Bereich von 125 K - 190 K, mit Ausnahme des Wertes von 240 K für die Photoemission-Messung von *Williams et al. (1977)*, die allerdings als einzige bei einer deutlich höheren Photonenenergie $\hbar\omega = 45$ eV durchgeführt wurde. Damit sind die mit Photoemission und Inverser Photoemission bestimmten Debye-Temperaturen deutlich kleiner als die Volumen-Debye-Temperatur von 340 K (*Kittel (1971)*) und als die Oberflächendebyetemperaturen von 246 K, 224 K und 213 K von Cu (100), (110) und (111) (vgl. Anhang B). Auch die Berücksichtigung korrelierter Schwingungen, d.h., daß die Auslenkung eines Atoms auch durch seine Nachbaratome mitbestimmt wird, bringt die Debyetemperaturen nicht in den Bereich von 160 K (vgl. Anhang B). Damit bleibt als Erklärung nur noch der starke Einfluß von Vielfachstreueffekten auf die Temperaturabhängigkeit der Intensität direkter Übergänge in Photoemission und Inverser Pho-

toemission. Dies wird auch durch LEED(Beugung langsamer Elektronen; Low Energy Electron Diffraction)-Analysen unterstützt, bei denen bei verschiedenen Energien sowohl Debyetemperaturen kleiner als der Volumenwert als auch größer als dieser bestimmt wurden, und als Ursache auch Vielfachstreueffekte verantwortlich gemacht werden. (*Pendry (1974)*). Die Empfindlichkeit der Temperaturabhängigkeiten auf Endzustandsenergieänderungen scheint mit wachsender Energie auch abzunehmen. So zeigt auf Cu (111) in der Γ XUL-Ebene der triangulierbare Volumenzustand für Elektroneneinfallswinkel zwischen 30° bis 55° und einer Endzustandsenergie von 14 bis 15,4 eV innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Abhängigkeit. Die Frage, ob sich der Vielfachstreuprozess hauptsächlich im Volumen oder im Oberflächenbereich abspielt, ist Gegenstand des nächsten Kapitels.

4.4. Oberflächeneffekte

Aus den experimentellen Ergebnissen der Temperaturabhängigkeit direkter Übergänge in triangulierbare Volumenzustände lassen sich die mittleren quadratischen Auslenkungen von Oberflächenatomen ableiten. Diese werden mit Ergebnissen anderer Meßmethoden und theoretischen Vorhersagen verglichen und diskutiert.

4.4.1. Temperaturabhängigkeit triangulierbarer Übergänge

Zur Abtrennung von Oberflächen- und Volumeneffekten eignen sich besonders triangulierbare Übergänge, da dies identische Übergänge sind, die auf verschiedenen Oberflächen zu beobachten sind (vgl. Kapitel 3.5.).

Die Temperaturabhängigkeit des auf Cu (110) $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ und Cu (111) $\bar{\Gamma}\bar{M}$ triangulierten Volumenübergangs bei 14 eV Endzustandsenergie ist in Abb. 4.4.1.1. gezeigt. Gestrichelt ist der Verlauf des Untergrunds angedeutet. Man erwartet auf beiden Oberflächen die gleiche Temperaturabhängigkeit, da ausgetauschter reziproker Gittervektor und Endzustandsenergien gleich sind. Deutlich erkennt man aber, daß die Temperaturabhängigkeit auf Cu (110) wesentlich stärker ist als auf Cu (111). In halblogarithmischer Auftragung ist für Temperaturen kleiner etwa 500K das Verhalten ähnlich und durch den linearen Fit beschreibbar (Abb. 4.4.1.1.). Für Cu (110) sieht man die stärkere Abhängigkeit als deutliche Abweichung vom linearen Fit. Zusätzlich ist die Temperaturabhängigkeit eines bei 12,4 eV auf Cu (100) in der Γ XWK Spiegelebene liegenden Volumenzustands eingezeichnet, der ebenfalls sehr gut der linearen Abhängigkeit folgt.

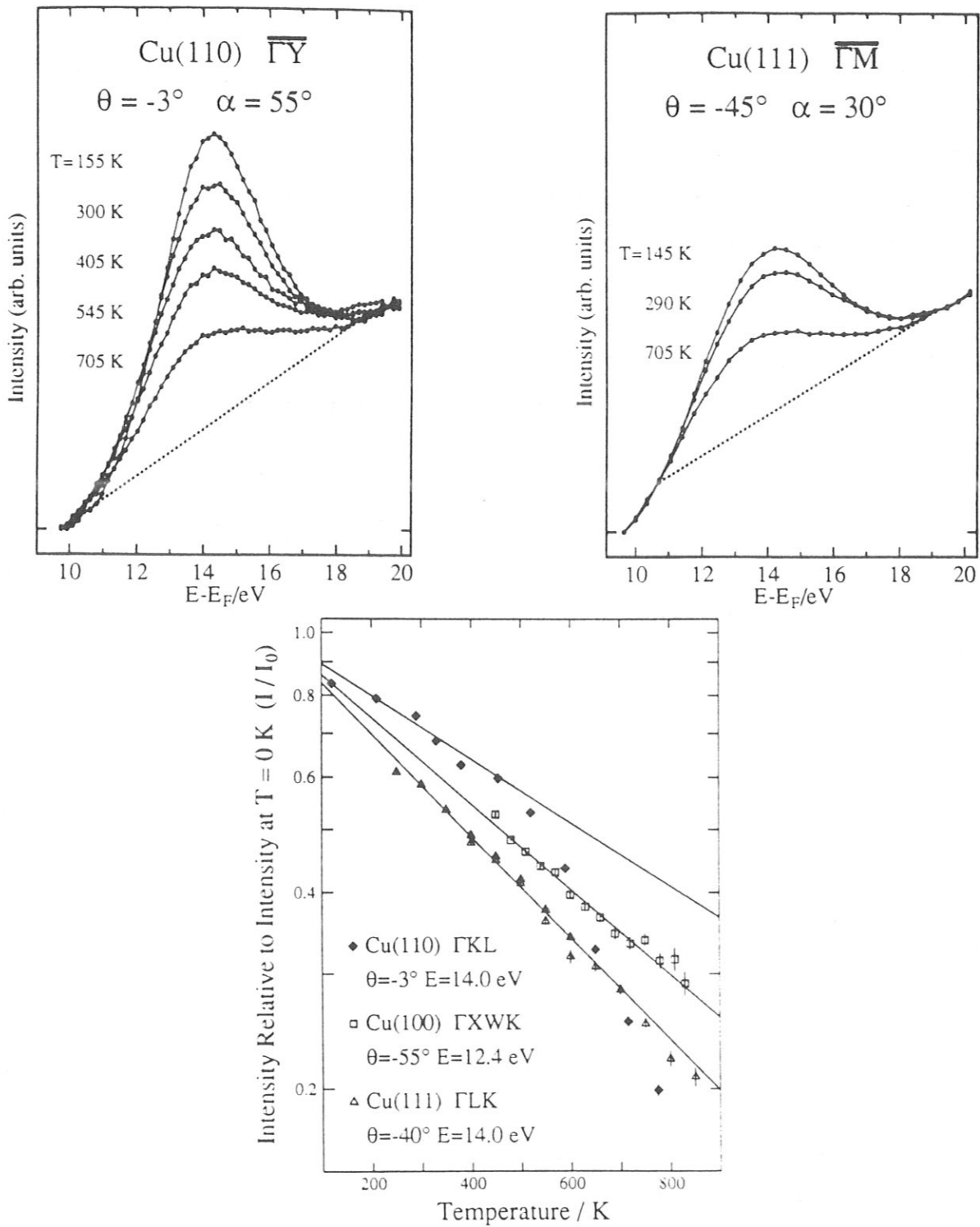


Abb. 4.4.1.1.: Temperaturabhängigkeit des triangulierbaren Volumenübergangs auf Cu (110) und (111) In halblogarithmischer Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Intensität ist zusätzlich noch ein Volumenzustand auf Cu (100) berücksichtigt.

Da auf verschiedenen Oberflächen die Ankopplung der einfallenden Elektronen an die Volumenbänder des Kristalls unterschiedlich ist (Kapitel 3.3.), ist die Bedeutung der Oberfläche für die Temperaturabhängigkeit direkter Übergänge auch einzusehen. Eine mögliche Deutung der Messungen ist die zusätzliche Streuung an Defekten, die mit wachsender Temperatur häufiger auftreten (*Fauster et al. (1987)*). Dies würde die Existenz eines Rauigkeitsübergangs auf dieser Oberfläche nahelegen, wie es von Mochrie aus seinen Röntgenbeugungsmessungen gefolgert wurde und zwar mit einer geschätzten unteren Grenze für die Rauigkeitsübergangstemperatur von 870 K (*Mochrie (1987)*). Heliumbeugungsexperimente von Zeppenfeld et al. (*Zeppenfeld et al. (1989a)*) zeigen, daß bis 900 K kein Rauigkeitsübergang auftritt, und daß bei Temperaturen größer als etwa 500 K ein anormales Anwachsen der mittleren quadratischen Auslenkung von Oberflächenatomen zu sehen ist, die einer erhöhten Oberflächenanharmonizität zugeschrieben werden. Messungen mit niederenergetischer Ionenstreuung bestätigen dies (*Dürr et al. (1989b)*) und zeigen insbesondere, daß die kristalline Ordnung erhalten bleibt. Auch bei Messung der Intensität von an Cu (110) gestreuten niederenergetischen Natriumionen zeigt sich für Temperaturen oberhalb 450 K eine starke Abnahme, die ebenfalls durch stärkere Schwingungen der Oberflächenatome erklärt werden kann (*Fauster et al. (1987)*).

4.4.2. Schwingungsverhalten von Oberflächenatomen

Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen aus Kapitel 4.4.1. und von Phononenrechnungen sollen die mittleren quadratischen Auslenkungen von Oberflächenatomen auf den drei Kuperoberflächen (100), (110) und (111) bestimmt werden.

In Abb. 4.4.2.1. sind die Messungen aus Inverser Photoemission benutzt, um mit Gleichung 4.6. die mittlere quadratische Auslenkung als Funktion der Temperatur zu ermitteln, da im Temperaturbereich bis 900 K die zusätzliche Streuung an Defekten vernachlässigt werden kann. Die mittleren quadratischen Auslenkungen aus Inverser Photoemission sind für den triangulierbaren Übergang auf Cu (110) und Cu (111) mit dem Faktor 0,35 skaliert. Für den Übergang auf Cu (100) ist der Faktor 0,75 benutzt. Diese Skalierungsfaktoren können durch die vorher diskutierten Vielfachstreuereffekte plausibel gemacht werden. Auch die aus Heliumbeugungsmessungen bestimmten mittleren quadratischen Auslenkungen senkrecht zur Oberfläche auf Cu (110) und (100) sind mit eingezeichnet (*Zeppenfeld et al. (1989a)*; *Gorse und Lapujoulade, (1985)*). Diese wurden mit dem Armand-Faktor 2,38 (*Lapujoulade et al. (1983)*) skaliert, der den Einfluß von Korrelationsanteilen in der Heliumbeugung

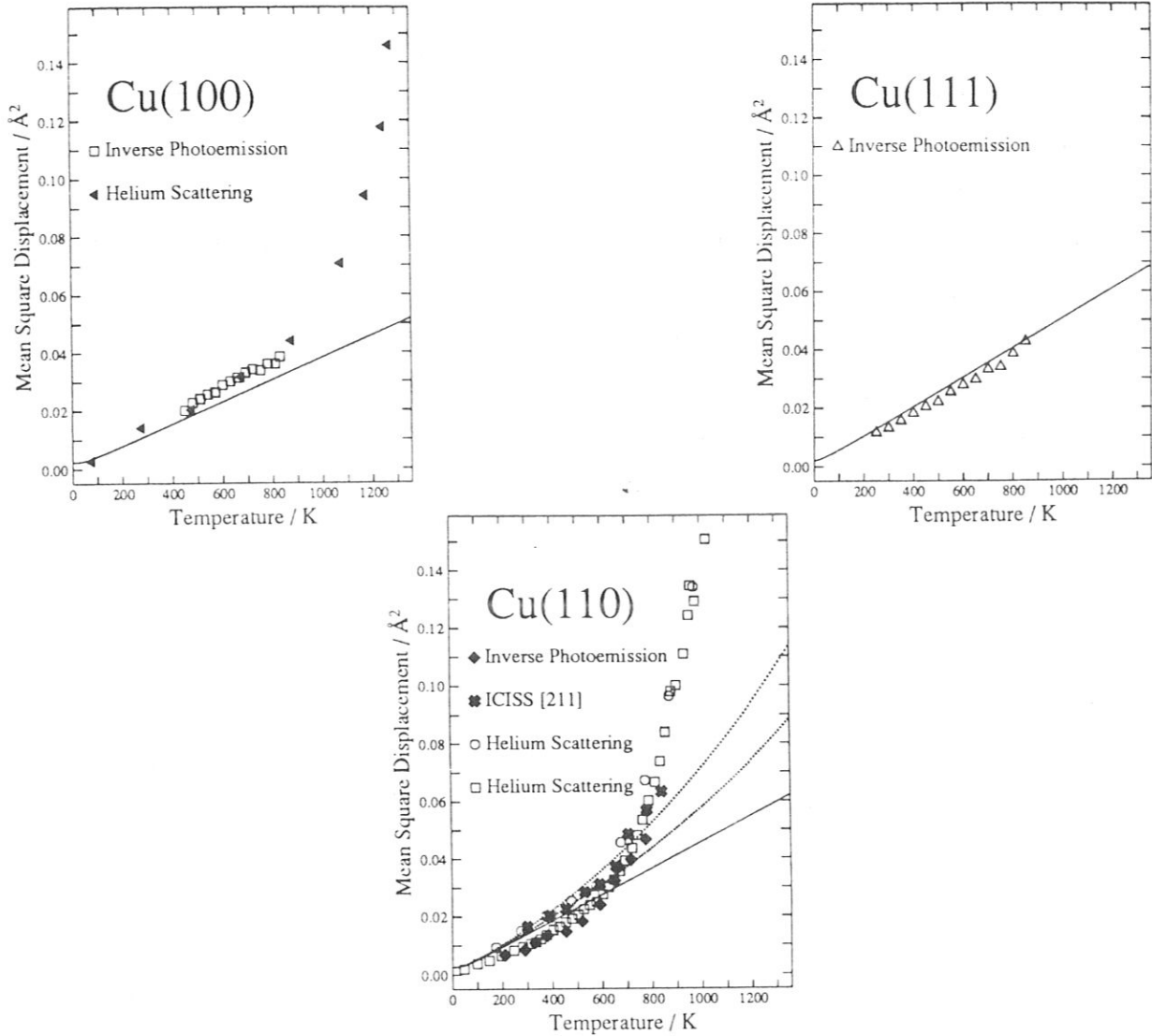


Abb. 4.4.2.1.: Mittlere quadratische Auslenkungen auf den drei Kupferoberflächen in Abhängigkeit von der Temperatur

Zur Berechnung der mittleren quadratischen Auslenkungen aus Heliumbeugungsmessungen der Temperaturabhängigkeit der Intensität des direkt gestreuten Strahls sind folgende Veröffentlichungen verwendet worden:

Cu (100) - Gorse und Lapujoulade (1985)

Cu (110) - Gorse und Lapujoulade (1985), Zeppenfeld et al. (1989a).

Die mittleren quadratischen Auslenkungen folgen aus

$$\ln(I(T)/I(T = 0 K)) = -\Delta k_z^2 \cdot \langle u \rangle^2 \cdot T$$

mit $\Delta k_z = 2K \sqrt{\cos^2 \theta_i + D/E}$;

$$K = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

E = Energie des Heliumstrahls

θ_i = Einfallswinkel des Heliumstrahls (Armand et al. (1977)).

Die Änderung des Wellenvektors Δk_z senkrecht zur Oberfläche wird durch die sogenannte Beeby-Korrektur berichtigt (Armand et al. (1987)): Da die Heliumatome langsam sind, verglichen mit der thermischen Bewegung der Festkörperatome, wirkt sich dies als Potentialtopf der Höhe $D = 6,95 \text{ meV}$ aus.

Die Daten der niederenergetischen Ionenstreuung sind Dürr et al. (1989b) entnommen.

korrigiert. Zusätzlich sind die Resultate aus dem Vergleich von Messungen mit niederenergetischer Ionenstreuung und Simulationsrechnungen für Cu (110) gezeigt (*Dürr et al. (1989b)*). Sowohl Heliumbeugung als auch niederenergetische Ionenstreuung sind empfindlich auf Atomschwingungen in der ersten Lage. Damit wird der starke Einfluß der Oberfläche auf die Temperaturabhängigkeit der Intensität direkter Übergänge in Photoemission und Inverser Photoemission deutlich. Das starke Anwachsen der mittleren quadratischen Auslenkungen mit der Temperatur in der Heliumbeugung wird auch als Auftreten von Zwei- oder Mehrphononenprozessen (*Armand, Manson, (1988)*) diskutiert, die eine stärkere Intensitätsabnahme als bei Einphononenprozessen bewirken, was größere mittlere quadratische Auslenkungen vortäuscht. Allerdings läßt der Vergleich mit den mittleren quadratischen Auslenkungen aus niederenergetischer Ionenstreuung diese Erklärung als nicht ausreichend erscheinen, da man nahezu gleiche Resultate wie mit Heliumbeugung für Cu (110) erhält. Die quantitativen Unterschiede in den mittleren quadratischen Auslenkungen können durch die Nichtberücksichtigung von Vielfachstreuungseffekten in der Auswertung der Heliumbeugungsmessungen verursacht sein. Nach *Lapujoulade et al. (1983)* würde dies die mittleren quadratischen Auslenkungen, die aus Heliumbeugungsmessungen bestimmt wurden, um den Faktor 0,68 reduzieren.

Die Ergebnisse von Phononenrechnungen in der harmonischen Näherung für die mittlere quadratische Auslenkung von Oberflächenatomen sind als durchgezogene Linien ebenfalls eingezeichnet. Methode, verwendete Parameter und Resultate sind im Anhang B zusammengefaßt. In der harmonischen Näherung erhält man eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur, außer für den Temperaturbereich bis 50 K, wo der Einfluß der Nullpunktsschwingungen zu sehen ist. Die Oberflächendebyetemperaturen sind 246 K für Cu (100), 224 K für Cu (110) und 213 K für Cu (111) bei einem Volumenwert von 340 K. Berücksichtigt man den Effekt der thermischen Expansion des Kristalls, so erhält man für Cu (110) die gestrichelte Kurve mit größeren Auslenkungen. Dazu werden die Resultate von *Jayanthi et al. (Jayanthi et al. (1985))* benutzt, die die maximale Volumenphononenfrequenz in Abhängigkeit von der Temperatur berechneten. Diese Frequenz wird dazu benutzt, die für Zimmertemperatur berechneten Phononenfrequenzen umzunormieren, woraus die gestrichelte Kurve folgt. Das gleiche Resultat erhält man bei Benutzung der von *Prakash und Hemkar (Prakash und Hemkar (1974))* für die thermische Expansion hergeleitete Formel

$$\langle u^2 \rangle = \langle u^2 \rangle_{\text{harmon}} \cdot (1 - B \cdot T) \quad (4.7.)$$

mit $\langle u^2 \rangle_{\text{harmon}}$ = mittlere quadratische Auslenkung in harmonischer Näherung

$$B = 2\gamma_G \chi$$

γ_G = Grüneisen-Konstante (=2,96 für Kupfer (Kittel (1971))).

χ = Volumenexpansionskoeffizient (American Institute of Physics Handbook (1972)).

Berücksichtigt man auch den r^4 -Anteil des Paarpotentials, ergänzt sich die Formel zu

$$\langle u^2 \rangle = \langle u^2 \rangle_{\text{harmon}} \cdot (1 - (B - C) \cdot T) \quad (4.8.)$$

$$\text{mit } C = 20 \cdot k_B \cdot \frac{\gamma_0}{\alpha_0^2}$$

k_B = Boltzmann-Konstante

γ_0 = r^4 -Anteil des Paarpotentials

α_0 = r^2 (harmonischer)-Anteil des Paarpotentials,

womit die zweite, höherliegende gestrichelte Kurve folgt. C ist von *Lapujoulade et al. (1983)* für Kupfer zu $-3,1 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ bestimmt worden. Die Tatsache, daß die gemessenen mittleren quadratischen Auslenkungen immer noch deutlich größer sind, kann dadurch erklärt werden, daß die Anharmonizität an der Oberfläche größer sein kann als im Volumen (*Armand et al. (1987)*), da ja weniger Nachbaratome als im Volumen vorhanden sind. Deshalb muß an der Oberfläche der kubische Anteil des Paarpotentials auch nicht mehr wie im Volumen Null sein, was zu einem weiteren Term in Gl. 4.8. führt, der proportional $T^{3/2}$ ist.

Auch auf Cu (100) ist eine deutliche Abweichung von dem erwarteten linearen Verlauf mit der Temperatur ab etwa 800 K zu sehen. Leider konnte für diesen Temperaturbereich auf Cu (100) keine Temperaturabhängigkeit eines Übergangs mit Inverser Photoemission gemessen werden. Allerdings zeigen Photoemissionsmessungen solch einen Effekt für den \bar{M} -Oberflächenzustand auf Cu (100) (*Kevan und Shirley (1980)*). Ebenfalls sind sie bei LEED-Messungen für Temperaturen von größer 700 K zu erkennen (*Reid (1972)*).

4.4.3. Diskussion des anharmonischen Schwingungsverhaltens

Die teilweise sehr großen mittleren quadratischen Auslenkungen von Oberflächenatomen auf den drei Kupferoberflächen sollen, insbesondere für die (110)-Oberfläche, in diesem Kapitel etwas ausführlicher besprochen werden.

Die Reihenfolge, in der auf den Oberflächen anharmonische Effekte in den mittleren quadratischen Auslenkungen auftreten ($T \sim 500 \text{ K}$ bei Cu (110), $\sim 900 \text{ K}$ bei Cu (100), $> 900 \text{ K}$ für Cu (111)) ist anschaulich verständlich, da in der umgekehrten Reihenfolge von Cu (111) über (100) zu (110) die Packungsdichte der Oberfläche abnimmt.

Anzumerken ist, daß das Schmelzkriterium von Lindemann (*Jayanthi et al. (1985)*)

$$\sqrt{\langle u^2 \rangle} / d_0 \sim (0,1 - 0,2) \quad (4.9.)$$

$$d_0 = \text{Gitterkonstante} = 3,61 \text{ \AA} \text{ für Cu (Kittel (1971))}$$

$$\rightarrow \langle u^2 \rangle \sim (0,1 - 0,5) \text{ \AA}^2$$

die richtige Größenordnung der Schmelztemperatur T_m für Kupfer (Volumenwert 1356 K) liefert. Von *Rosato et al. (1986)*) ist für (110)-Oberflächen die Möglichkeit des Oberflächenschmelzens vorhergesagt worden. Bei Pb (110) tritt auch ab $0,75 \cdot T_m$ ($T_m = 600,7 \text{ K}$; Volumenwert) eine teilweise Unordnung der Oberfläche und ab $0,97 \cdot T_m$ Oberflächenschmelzen auf, wobei ein sehr starkes Ansteigen der mittleren quadratischen Auslenkungen der Oberflächenatome mit der Temperatur durch Vergleich von Rutherford-Rückstreuungsmessungen mit Simulationsrechnungen gefunden wurde, allerdings auch eine ungeordnete Oberflächenschicht (*Frenken et al. (1986)*). Mit LEED-Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß für Pb (110) in [110]-Richtung, d.h. entlang der dichtgepackten Reihen, bereits bei 565 K die langreichweitige Ordnung verschwindet; in [100]-Richtung dagegen erst bei 590 K. Das Interface zwischen der geordneten und ungeordneten Phase ist dabei atomar scharf in [110]-Richtung. In [100]-Richtung ist es unscharf, und es bleibt teilweise langreichweitige Ordnung erhalten (*Prince et al. (1988)*). Für Pb (110) konnte auch gezeigt werden, daß der thermische Expansionskoeffizient an der Oberfläche wesentlich größer ist als im Volumen, was die Gitterkontraktion zwischen erster und zweiter Atomlage von $-(15,4 \pm 2,5)\%$ des Volumenabstands bei 29 K auf nur noch $-(3 \pm 5)\%$ bei 485 K verkleinert (*Frenken et al. (1987)*). Dies deutet sich möglicherweise für Cu (110)

auch bei Messungen mit niederenergetischer Ionenstreuung an (Dürr et al. (1989b)), was insbesondere wichtig ist, da Jayanthi et al. (1985) zeigten, daß Cu (110) erst durch die Oberflächenrelaxation stabilisiert wird. Die Rauigkeit auf der Längenskala der Heliumbeugung (empfindlich auf Stufen bzw. Terrassen von 350 Å bis 10 Å (Zeppenfeld et al. (1989a))) bleibt davon unbeeinflusst, und man erhält folgendes Gesamtbild für die Temperaturabhängigkeit der Cu (110)-Oberfläche:

Durch starke Spannungskräfte in der Oberfläche (Lehwald et al (1987)), die gleichzeitig zur Stabilisierung durch Relaxation führen, sitzen die Atome an der Oberfläche nicht im Minimum des Paarpotentials, sondern leicht verschoben. Dadurch wirken sich anharmonische Effekte auf die mittleren quadratischen Auslenkungen bereits bei etwa 500 K aus. Ab dieser Temperatur schwächt sich die Relaxation ab. Insgesamt könnte dieser Prozeß bis 900 K als Vorstufe für eine (1 × 2) missing row-Rekonstruktion sein, bei der die kristalline Ordnung aber noch erhalten ist. Von Guillope und Legrand (1989) wird für Cu (110) solch eine Rekonstruktion für Gitterkonstantenänderung an der Oberfläche von 5% vorhergesagt. Das Verständnis des Temperaturverhaltens von Cu (110) erfordert sicherlich noch genaue Messungen. So müßte auch die geringere Relaxation mit kleineren Zugkräften in der Oberfläche verbunden sein, wodurch sich die Phononenspektren deutlich ändern müßten. Dies sollte mit Heliumbeugung oder mit hochaufgelöster Energieverlustspektroskopie nachzuweisen sein.

4.4.4. Zusammenfassung

Zusammenfassend kann für die Temperaturabhängigkeit direkter Übergänge in Inverser Photoemission gefolgert werden, daß sie durch Vielfachstreuungseffekte im Oberflächenbereich und durch das Schwingungsverhalten der Oberflächenatome bestimmt wird. Alle Übergänge auf Cu (111) und (100) sind bis 900 K durch die erwartete Debye-Waller-Abhängigkeit beschreibbar. Auf Cu (110) zeigen dagegen sowohl Übergänge in Volumen- als auch in Oberflächenzustände bei Temperaturen größer 500 K eine deutlich stärkere Intensitätsabnahme, die durch ein anormales Anwachsen der mittleren quadratischen Auslenkung von Oberflächenatomen verursacht wird.

Die Temperaturabhängigkeit der Intensität direkter Übergänge ist durch den ausgetauschten reziproken Gittervektor bestimmt, allerdings ist auch noch eine Energieabhängigkeit festzustellen. Die direkten Übergänge in Volumenzustände zeigen stärkere Temperaturabhängigkeit mit größerer Endzustandsenergie.

Mit der Temperaturabhängigkeit von Übergängen in Oberflächenzustände beschäftigt sich das nächste Kapitel.

4.5. Temperaturabhängigkeit von Übergängen in Oberflächenzustände

Alle temperaturabhängigen Messungen von Übergängen in Oberflächenzustände sind in Tabelle 2 zusammengefaßt, wobei zwischen bildladungsinduzierten und kristallinduzierten Oberflächenzuständen unterschieden wird. In der Tabelle sind Oberläche und Spiegelebene, Bezeichnung des Übergangs aus Kapitel 3.3., Elektroneneinfallswinkel θ , Endzustandsenergie E_f , Photonennachweiswinkel α , reziproker Wellenvektor k_{\parallel} parallel zur Oberfläche, Volumenbandlücke und nächstliegendes Volumenband angegeben. Zustände, die oberflächenresonanzartig sind, d.h. bereits im Volumenbereich oder aber am Rande der Volumenbandlücke liegen, sind mit (Res. V) oder (Res. B) bezeichnet.

Soweit vorhanden, sind auch Photoemissionsmessungen (Endzustandsenergien kleiner Null) berücksichtigt, wobei hier auch die temperaturabhängige Messung eines nach *Tamm (1932)* bezeichneten Tamm-Zustands bei den kristallinduzierten Oberflächenzuständen aufgeführt ist. Der auf Cu (100) gemessene Tamm-Zustand besitzt im wesentlichen d-Charakter. Tamm-Zustände sind kristallinduzierte Oberflächenzustände, die von lokalisierten Volumenzuständen abgeleitet sind. Ihre Wellenfunktion ist an der Oberfläche lokalisiert. Damit ähneln sie kristallinduzierten Oberflächenzuständen, die von delokalisierten sp-Volumenzuständen abgeleitet und deren Wellenfunktionen ebenfalls stark in der Oberfläche lokalisiert sind (Abb. 4.5.1.). Die Wellenfunktionen der bildladungsinduzierten Oberflächenzustände sind dagegen vor dem Kristall lokalisiert. Daher sollten sie fast keine Einflüsse von Oberflächenatomschwingungen spüren, da auch das Bildladungspotential, das sie erzeugt, davon unbeeinflusst bleibt. Das wird durch die Messungen bestätigt, da sie im Rahmen der Statistik temperaturunabhängig sind. Möglicherweise könnten sie temperaturabhängige Änderungen ihrer Lebensdauer zeigen, da sie auch durch Elektron-Phonon-Kopplung bestimmt wird (*de Andres et al. (1987)*). Dieser Effekt kann aber höchstens mit hochauflösenden Zwei-Photonen-Photoemissionsexperimenten (Apparatefunktion kleiner 50 meV) (*Giesen et al. (1985)*) nachweisbar sein.

Bei den kristallinduzierten Oberflächenzuständen zeigen sich zwei Hauptmerkmale. Zustände, die in gleichen Volumenbandstrukturlücken bei ähnlicher relativer Lage innerhalb dieser Lücken liegen, zeigen gleiches Temperaturverhalten (vgl. L'_2 Cu (001) und Cu (110)). Sie entsprechen triangulierbaren Zuständen bei Volumenzuständen.

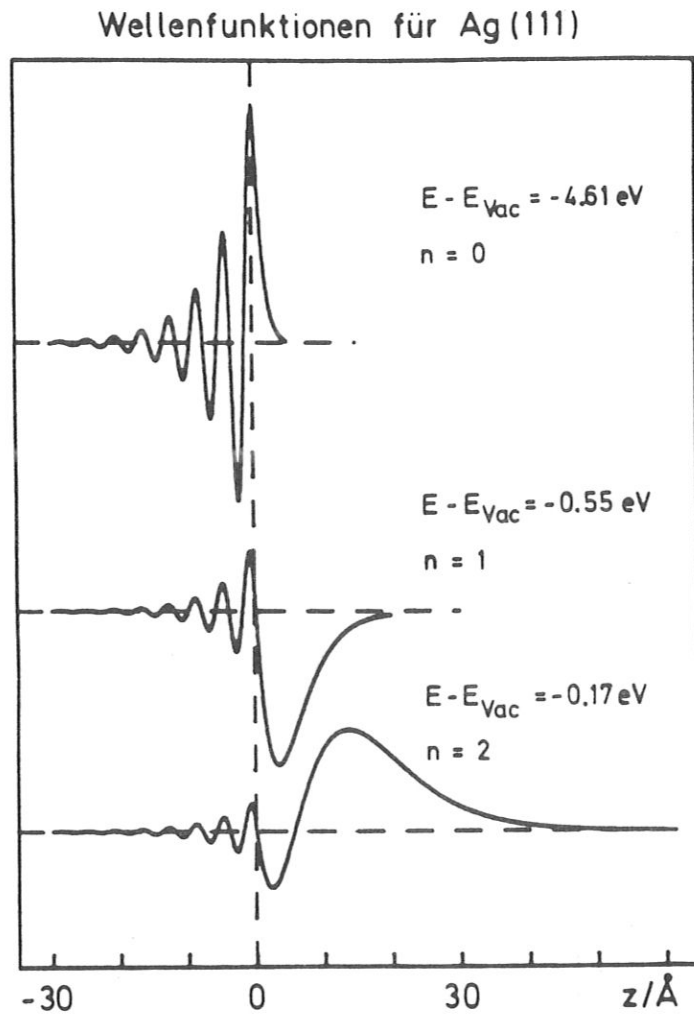


Abb. 4.5.1.: Wellenfunktionen der Oberflächenzustände

Die Wellenfunktionen der kristallinduzierten ($n = 0$) und der bildkraftinduzierten ($n > 0$) Oberflächenzustände in Richtung der Oberflächennormale. Die Lösung im Kristall ($z < 0$) ist mit dem Zwei-Band-Modell berechnet. Der Ursprung ($z = 0$) ist die Position der letzten Atomlage des Kristalls. Durch numerische Integration der Schrödingergleichung für das Bildkraftpotential folgt die Wellenfunktion im Vakuum ($z > 0$) (Schneider (1986)).

Tabelle 2:

Temperaturabhängigkeit von Oberflächenzuständen ($\hbar\omega = 9,6 \text{ eV}$)

Bildungsinduzierte Oberflächenzustände:

Spiegelebene	Oberfläche	θ	α	E_f/eV	$k_{\parallel}/\text{\AA}^{-1}$	Volumenbandlücken	Volumenband	T_c/K
ΓX_{UL}	Cu (100) S1	0°	55°	4,1	0	$X'_4 - X_1$	X_1	≥ 20000
ΓX_{UL}	Cu (111) S1	0°	60°	4,4	0	$L'_2 - L_1$	L_1	≥ 30000

Kristallinduzierte Oberflächenzustände

Spiegelebene	Oberfläche	θ	α	E_f/eV	$k_{\parallel}/\text{\AA}^{-1}$	Volumenbandl.	Volumenb.	T_c/K
ΓX_{UL}	Cu (100) S3	40°	55°	3,8	1,0	$L'_2 - L_1$	L_1	840
ΓX_{UL}	Cu (100) S2 (Res. B)	60°	35°	0,6	1,1	$L'_2 - L_1$	L'_2	1750
ΓX_{UL}	Cu (110) S2	32°	55°	2,1	0,7	$L'_2 - L_1$	L_1	720
ΓX_{UL}	Cu (111) S0	0°		-0,3 ⁽¹⁾	0	$L'_2 - L_1$	L'_2	1800
ΓX_{UL}	Cu (111) S0 $\Gamma M'$ (Res. B)	15°	60°	0,9	0,3	$L'_2 - L_1$	L'_2	4700
ΓX_{UL}	Cu (111) S0 $\Gamma M'$ (Res. B)	15°	60°	0,9	0,3	$L'_2 - L_1$	L'_2	4700
ΓX_{UL}	Cu (111) S2 $\Gamma M'$ (Res. V)	60°	60°	3,2	1,2	$X'_4 - L_1$	X'_4	2140
ΓX_{UL}	Cu (111) S2 $\Gamma M'$ (Res. B)	70°	60°	2,8	1,3	$X'_4 - L_1$	X'_4	1400
ΓX_{WK}	Cu (100) (Γ Tamm)	65°		-1,8 ⁽²⁾	1,7	$X'_2 - X'_4$	X'_2	910
ΓX_{WK}	Cu (110) B1/S1 (Res. V)	57°	55°	2,3	1,2	$X'_4 - X_1$	X'_4	875
ΓX_{WK}	Cu (110) S2	57°	55°	5,6	1,4	$X'_4 - X_1$	X_1	940

1) Knapp et al., (1979); $\hbar\omega = 7 - 8 \text{ eV}$

2) Kevan, Shirley, (1980); $\hbar\omega = 21,2 \text{ eV}$

Bei zwei Zuständen innerhalb einer Bandlücke zeigen die energetisch tiefer liegenden weniger Temperaturabhängigkeit als die höherliegenden, reinen Oberflächenzustände. Auch deuten insbesondere die Messungen auf (111) daraufhin, daß die Temperaturabhängigkeit umso kleiner ist, je weiter die Oberflächenresonanz im Volumenbereich liegt und damit stärkeren Volumenanteil mit geringerer Lokalisierung der Wellenfunktion hat. Dies wurde auch bei Photoemissionsmessungen auf Ag (100) bestätigt, die für einen Tamm-Zustand am \bar{M} -Punkt die stärkste Temperaturabhängigkeit und mit wachsender Entfernung vom Zonenrand schwächere Abhängigkeit (*Mårtensson und Nilsson (1985)*) nachgewiesen hatten.

4.6. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Die Temperaturabhängigkeit direkter Übergänge in Volumen- und Oberflächenzustände in Inverser Photoemission ist im wesentlichen durch Vielfachstreuereffekte im Oberflächenbereich bestimmt. Auf Cu (110) sind in Übereinstimmung mit Heliumbeugungs- und Niederenergetischer Ionenstrommessungen für Temperaturen über 500 K erhöhte mittlere quadratische Auslenkungen durch Anharmonizitäten festzustellen. Cu (100) und (111) zeigen bis 900 K keine deutlichen Abweichungen von dem aus Phononenrechnungen erwarteten linearen Anwachsen der mittleren quadratischen Auslenkungen.

Die Temperaturabhängigkeit der Intensität direkter Übergänge ist durch den ausgetauschten reziproken Gittervektor bestimmt, allerdings ist auch noch eine Energieabhängigkeit festzustellen. Die direkten Übergänge in Volumenzustände zeigen stärkere Temperaturabhängigkeit mit größerer Endzustandsenergie.

Bei Übergängen in Oberflächenzustände ist die Lokalisierung der Wellenfunktion entscheidend. So zeigen bildkraftinduzierte Oberflächenzustände, deren Wellenfunktion vor dem Kristall lokalisiert ist, praktisch keine Temperaturabhängigkeit. Die kristallinduzierten Oberflächenzustände sind umso stärker temperaturabhängig, je weniger Volumenanteil sie haben, d. h. desto mehr ihre Wellenfunktion an der Oberfläche lokalisiert ist.

5. Theorie der Temperaturabhängigkeit direkter Übergänge

Nach den experimentellen Ergebnissen sollen jetzt die verschiedenen Modelle diskutiert werden, die die Temperaturabhängigkeit direkter Übergänge beschreiben und quantitativ die Temperaturkoeffizienten vorhersagen.

Zunächst wird noch einmal auf die von *Shevchik (1977)* entwickelte Theorie eingegangen, die die Temperatureffekte auf mit Photoemission gemessene Übergänge zwischen sp- und d-Bändern behandelt. Alle mit Inverser Photoemission im Rahmen dieser Arbeit temperaturabhängig gemessenen Volumenzustände haben starken sp-Charakter. Deshalb wird im zweiten Teil dieses Kapitels die Beschreibung der Temperatureffekte im einfachsten Modell für solche Übergänge, dem Zwei-Band-Modell, behandelt. Die Erweiterung dieses Modells führt zur Näherung quasifreier Elektronen, welche im dritten Kapitel erklärt wird. Im vierten Teil wird versucht, die Temperatureffekte in der wesentlich komplizierteren Vielfachstreuungstheorie des Einstufenmodells zu berücksichtigen, die dann auch Übergänge in Oberflächenzustände behandelt. Schließlich werden im fünften Teil theoretische Vorhersagen mit experimentellen Ergebnissen verglichen.

5.1. Modell von Shevchik

Shevchik (1977) geht von einem Anfangszustand aus, der mit Tight-Binding-Basis beschreibbar ist, d.h. die Wellenfunktion des Anfangszustandes ist

$$\psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = \sum_l e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_l} \cdot \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_l), \quad (5.1.)$$

wobei als Basis ϕ_i atomare Wellenfunktionen gewählt werden und \vec{R}_l die Position des Atoms l ist. Nach *Gadzuk (1974)* folgt als Wahrscheinlichkeit $P_i(\vec{k}_f)$ für einen Übergang aus dem Anfangs- in einen Endzustand, der mit ebenen Wellen beschrieben wird

$$P_i(\vec{k}_f) = \sigma_i(\vec{k}_f) \cdot \sum_{l,m} e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_m)} \quad (5.2.)$$

$$\text{mit } \sigma_i(\vec{k}_f) = \left| \int e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \cdot \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} \phi_i(\vec{r}) \cdot d^3r \right|^2 = \text{Übergangsmatrixelement,}$$

wobei $\vec{\varepsilon}$ die Richtung der Polarisation des Vektorpotentials \vec{A} festlegt.

Berücksichtigt man den Einfluß thermischer Schwingungen der Festkörperatome, so folgt

für die Übergangswahrscheinlichkeit

$$P_i(\vec{k}_f) = \sigma_i(\vec{k}_f) \cdot (1 - e^{-M}) + e^{-M} \cdot \sigma_i(\vec{k}_f) \cdot \sum_{j,m} e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i)(\vec{R}_j^0 - \vec{R}_m^0)} \quad (5.3.)$$

mit $M = \left\langle \left((\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{u} \right)^2 \right\rangle = \left\langle (\Delta \vec{k} \cdot \vec{u})^2 \right\rangle$. Der Index 0 beschreibt die Ruhepositionen der Atome.

Der erste Term beschreibt den Anteil indirekter Übergänge, bei denen der Wellenvektor der Elektronen sich durch Phononenbeiträge verändern kann, und sollte mit wachsender Temperatur an Bedeutung gewinnen.

Der zweite Term in Gl. 5.3. liefert den Beitrag direkter Übergänge, woraus Gl. 4.1.

$$I(T) = I(T = 0K) \cdot e^{-\langle (\Delta \vec{k} \cdot \vec{u})^2 \rangle}$$

folgt.

Durch den gewählten Anfangszustand ist diese Theorie typischerweise für Übergänge in Photoemission aus d-Bändern in sp-Bänder anwendbar. Allerdings zeigen die Messungen solcher Übergänge ein völlig unsystematisches Verhalten und stimmen weder mit dieser einfachen Theorie noch mit Einstufenmodellrechnungen überein (*Mårtensson, Nilsson (1985)*). Dies wird der komplizierten Kopplung der d-Orbitale zugeschrieben, wenn thermische Auslenkungen auftreten. Dazu existiert aber noch keine realistische Rechnung.

5.2. Zwei-Band-Modell

Alle in dieser Arbeit mit Inverser Photoemission gemessenen direkten Übergänge in Volumenzustände sind Übergänge zwischen sp-Bändern, die in der Näherung quasifreier Elektronen beschrieben werden können. Ausgehend von der Hauptgleichung (*Ashcroft, Mermin (1976)*)

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_i)^2 - E \right) C_{\vec{k} - \vec{G}_i} + \sum_{\vec{G}'_i} V_{\vec{G}'_i - \vec{G}_i} \cdot C_{\vec{k} - \vec{G}'_i} = 0 \quad (5.4.)$$

für ebene Wellen der Form $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}_i} C_{\vec{k} - \vec{G}_i} \cdot e^{i(\vec{k} - \vec{G}_i) \cdot \vec{r}}$

und $V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \cdot e^{i\vec{G}\vec{r}}$ folgt als einfachste Näherung das sogenannte Zwei-Band-Modell (*Woodruff et al. (1982)*), bei dem lediglich eine Fourierkomponente $V_{\vec{G}}$ des periodischen Volumenpotentials berücksichtigt wird

$$V(\vec{r}) = V_{\vec{G}} \cdot e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (5.5.)$$

und sich das Problem für nur zwei elektronische Zustände mit $\vec{G}_i = \vec{0}$ und \vec{G} auf die einfache Matrixgleichung

$$\begin{pmatrix} E_{\vec{k}} & V_{\vec{G}} \\ V_{\vec{G}} & E_{\vec{k}+\vec{G}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{\vec{k}} \\ C_{\vec{k}+\vec{G}} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_{\vec{k}} \\ C_{\vec{k}+\vec{G}} \end{pmatrix} \quad (5.6.)$$

$$\text{mit } \psi_{\vec{k}} = C_{\vec{k}} \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} + C_{\vec{k}+\vec{G}} \cdot e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}; \quad E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2; \quad E_{\vec{k}+\vec{G}} = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2,$$

reduziert.

Dabei ist die Annahme nötig, daß näherungsweise gilt:

$$E_{\vec{k}} \sim E_{\vec{k}+\vec{G}} \quad |E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}+\vec{G}}| \gg V_{\vec{G}} \text{ für } \vec{G}_i \neq \vec{0}, \vec{G} \quad (5.7.)$$

Die beiden Zustände müssen also energetisch etwa um $V_{\vec{G}}$ verschieden liegen und gleichzeitig gegenüber allen anderen Zuständen einen wesentlich größeren Abstand haben.

$$\begin{pmatrix} E_{\vec{k}} & V_{\vec{G}} \\ V_{\vec{G}} & E_{\vec{k}+\vec{G}} \end{pmatrix} \text{ kann als } \vec{k}\text{-abhängiger Hamiltonoperator } H(\vec{k}) \text{ interpretiert werden.}$$

Aus der Bedingung, daß die Determinante von Gl. 5.6. zur Lösung Null sein muß, folgen die Energien

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \left(E_{\vec{k}} + E_{\vec{k}+\vec{G}} \pm \sqrt{((E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}+\vec{G}})^2 + 4V_{\vec{G}}^2)} \right) \quad (5.8.)$$

Die für direkte Übergänge geltende Energieerhaltung $E_1 = E_2 - \hbar\omega$ legt dann im \vec{k} -Raum

eine Ebene

$$\frac{\hbar^2}{2m} \vec{k} \cdot \vec{G} = \sqrt{(\hbar\omega)^2 - 4V_{\vec{G}}^2} - E_{\vec{G}} \quad \text{mit } E_{\vec{G}} = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{G}^2 \quad (5.9.)$$

fest. Diese Vorhersage des Zwei-Band-Modells, daß die beobachteten Isochromatenübergänge eine Ebene bilden sollten, bestätigen auch die Resultate aus Rechnungen mit dem Combined-Interpolation-Scheme. In den Spiegelebenen (Abb. 3.3.1. und 3.3.2.) laufen nämlich die Übergänge häufig parallel zu den Zonengrenzen.

Einsetzen der Energieeigenwerte $E_{1,2}$ in Gl. 5.6. liefert für die Koeffizienten

$$\left(\frac{C_{\vec{k}+\vec{G}}}{C_{\vec{k}}} \right) = \frac{E_{1,2} - E_{\vec{k}}}{E_{1,2} - E_{\vec{k}+\vec{G}}} \quad (5.10.)$$

Weiterhin werden die Koeffizienten durch die Normierungsbedingung $|\psi|^2 = 1$ festgelegt, woraus sich mit Gl. 5.10.

$$(C_{\vec{k}}(E_1) \cdot C_{\vec{k}}(E_2))^{-2} = \left(\frac{E_1 - E_2}{V_{\vec{G}}} \right)^2 \quad (5.11.)$$

ergibt.

Der Erwartungswert des Impulsoperators in $\vec{\nabla}V$ -Darstellung (vgl. Anhang C) ist

$$\langle \vec{p}_{12} \rangle = \hbar \vec{G} \cdot \frac{V_{\vec{G}}}{\hbar\omega} \quad (5.12.)$$

Berechnet man den Dipoloperator nach $\vec{p} = \frac{m}{\hbar} \cdot \frac{\partial H(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$, so folgt das identische Resultat (*Woodruff et al. (1982)*).

Zur Diskussion der Temperatureffekte wird das Potential $V(\vec{r}) = V_{\vec{G}} \cdot e^{i\vec{G}\vec{r}}$ um die Ruheposition der Festkörperatome mit der Auslenkung \vec{u} entwickelt, d.h. \vec{r} wird durch $\vec{r} + \vec{u}$ ersetzt. Potenzreihenentwicklung und zeitliche Mittelung, sowie der Tatsache, daß alle ungeraden Potenzen in \vec{u} zeitgemittelt Null ergeben (in der harmonischen Näherung muß gleiche Wahrscheinlichkeit für Auslenkung $+\vec{u}$ wie für $-\vec{u}$ existieren, da sich sonst die Ruheposition ändert), führen zu

$$V_{\vec{G}}(T) = V_{\vec{G}} \cdot e^{-0,5 \langle (\vec{G} \cdot \vec{u}(T))^2 \rangle} \quad (5.13.)$$

Damit folgt die Temperaturabhängigkeit des Erwartungswerts des Impulsmatrixelements zu

$$\langle \vec{p}_{12}(T) \rangle = \langle p_{12} \rangle \cdot e^{-0,5 \cdot \langle (\vec{G} \cdot \vec{u}(T))^2 \rangle} \quad (5.14.)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Intensität direkter Übergänge zwischen zwei sp-Bändern folgt damit im Zwei-Band-Modell das Debye-Waller-Gesetz Gl. 4.1.

$$I(T) = I(T = 0K) \cdot e^{-\langle (\vec{G} \cdot \vec{u})^2 \rangle}$$

Die Temperaturabhängigkeit ist damit vollständig durch ausgetauschten reziproken Gittervektor und Temperaturabhängigkeit der mittleren quadratischen Auslenkung festgelegt, was eine verglichen mit dem Experiment sicher nicht ausreichende Charakterisierung darstellt, da zusätzlich auch noch eine Abhängigkeit von der Energie festzustellen ist. (Kapitel 4.3.).

5.3. Näherung quasifreier Elektronen

Eine realistischere Beschreibung von sp-Volumenbändern ist mit der Erweiterung des Zwei-Band-Modells auf mehr ebene Wellen und damit mehr Fourierkomponenten $V_{\vec{G}_i}$ möglich (Gl. 5.4.). Die Temperaturabhängigkeit wird analog zum Zwei-Band-Modell durch die Fourierkomponenten $V_{\vec{G}_i}(T) = V_{\vec{G}_i} \cdot e^{-0,5 \cdot \langle (\vec{G}_i \cdot \vec{u}(T))^2 \rangle}$ eingebaut.

Die Übergänge können aber jetzt durch mehrere Fourierkomponenten $V_{\vec{G}_i}$ bestimmt sein. Dann ist die Gewichtung der verschiedenen Anteile der ebenen Wellen je nach Wellenfunktion von Anfangs- und Endzustand verantwortlich für die Temperaturabhängigkeit der Intensität. In Abb. 5.3.1. sind die Ergebnisse einer Rechnung mit der Näherung quasifreier Elektronen für direkte Volumenübergänge der Photonenenergie $\hbar\omega = 9,6 \text{ eV}$ auf Cu (100) in der ΓXUL Spiegelebene zu sehen. Im unteren Teil ist die $E(k_{||})$ -Abhängigkeit aufgetragen, im oberen Teil die zugehörigen Temperaturkoeffizienten. Es wurden die Parameter der Combined-Interpolation-Scheme-Rechnung benutzt und alle d- bzw. sp/d-Hybridisierungsanteile auf Null gesetzt. Die Temperaturkoeffizienten folgen aus für mehrere Temperaturen mit $\vec{p} = \frac{\hbar}{m} \frac{\partial H(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$ berechneten Übergangsmatrixelementen.

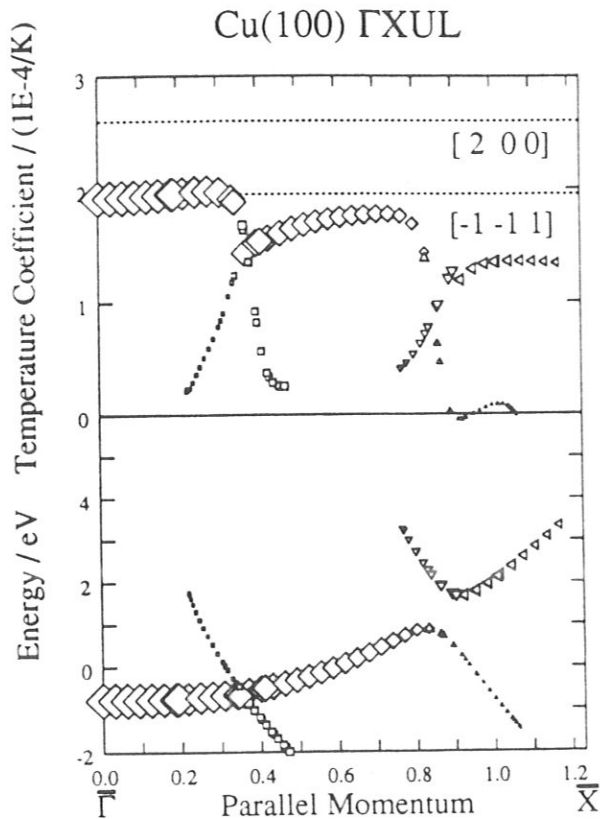


Abb. 5.3.1.: Mit der Näherung quasifreier Elektronen vorhergesagte direkte Übergänge und deren Temperaturkoeffizienten für Cu (100).

Die dabei auftretenden Energieverschiebungen auf Grund der verschiedenen Temperaturkoeffizienten für unterschiedliche Fourierkoeffizienten $V_{\vec{G}_i}$ sind kleiner 10 meV und somit vernachlässigbar. Für die mittleren quadratischen Auslenkungen wird die Debye-Abhängigkeit mit einer Debye-Temperatur von 340 K (Volumenwert) angesetzt. Zusätzlich sind als gestrichelte Geraden die Temperaturkoeffizienten eingezeichnet, die sich nach dem Zwei-Band-Modell für "reine" Zustände mit (0 0 2) bzw. (-1 -1 1)-Charakter ergeben. Deutlich ist der durch Beimischung anderer Fourierkomponenten in der Näherung quasifreier Elektronen sich ergebende Unterschied zu sehen.

Wie aus der relativ schlechten Übereinstimmung der $E(k_{||})$ -Darstellung mit Abb. 3.3.3., für die eine Combined-Interpolation-Scheme-Rechnung benutzt wurde, zu erkennen ist, tritt leider bei Kupfer das Problem auf, daß die betrachteten sp-Bänder starke Hybridisierungsanteile mit d-Bändern haben. Diese sind durch die Überlappintegrale bestimmt, deren Temperaturabhängigkeit aber leider nicht so einfach zu berechnen ist. Da auch Vielfachstreuungseffekte in dieser Theorie nicht berücksichtigt sind, ist die absolute Größe der Temperaturkoeffizienten nicht signifikant. Der allgemeine Trend - eine Abnahme der Temperaturempfindlichkeit mit größerer Endzustandsenergie - wird aber nicht durch die Messungen bestätigt (Kapitel 4.3.).

Da somit leider die einfachen Modelle bei der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit direkter Übergänge versagen, sollen im nächsten Kapitel die Ergebnisse temperaturabhängiger Einstufenmodellrechnungen vorgestellt und diskutiert werden.

5.4. Einstufenmodell

Die Grundzüge des Einstufenmodells sind bereits in Kapitel 4.1. besprochen worden. Allerdings sind alle für Inverse Photoemission damit berechneten Spektren bisher stets für ideale, starre Kristalle, d.h. für $T=0$ K, gerechnet worden. Von *Larsson und Pendry (1981)* wurde für Photoemission die Berücksichtigung von Temperatureffekten im Einstufenmodell vorgeschlagen und erste Rechnungen veröffentlicht. Der Einfluß thermischer Schwingungen hat zwei Änderungen zur Folge:

- i) Durch den Einfluß der Temperatur, d.h. von unkorreliert angenommenen Schwingungen der Festkörperatome, treten an die Stelle der in der Streutheorie die Streueigenschaften der Muffin-Tin-Potentiale beschreibenden Streuphasen η_l für $T=0$ K die temperaturabhängigen Streuphasen $\eta_l(T)$. Der Haupteffekt ist dann eine Peakverschiebung. Der Effekt wird auch schon längere Zeit in LEED-Analysen nach (*Pendry (1974)*) berücksichtigt

$$e^{i\eta_l(T)} \cdot \sin(\eta_l(T)) = \sum_{L,l''} i^L \cdot e^{-2\langle u^2 \rangle K^2} \cdot j_l(-2i \langle u^2 \rangle K^2) \cdot e^{i\eta_{l''}} \cdot \sin(\eta_{l''}) \\ \times \sqrt{\frac{4\pi(2L+1)(2l''+1)}{(2l+1)}} \int Y_{l''0} Y_{L0} Y_{l0} d\Omega; \quad (5.15.)$$

mit Y_{LM} = Kugelflächenfunktion

j_l = sphärische Besselfunktion der ersten Art;

$$K = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - i \cdot V_{i,0})};$$

E = Energie relativ zum Muffin-Tin-Nullpunkt;

$V_{i,0}$ = Imaginäranteil des Muffin-Tin-Potentials bei der Energie E , der Lebensdauer-effekte beschreibt;

l, L, l'' = Drehimpulsquantenzahl;

und ist völlig identisch zum Ansatz der Rechnung in der Näherung quasifreier Elektronen $V_{\vec{G}_i}(T) = V_{\vec{G}_i} \cdot e^{-0,5\langle(\vec{G}_i \cdot \vec{u})^2\rangle}$ (*Duke und Laramore (1979)*).

- ii) Die Matrixelemente - und damit die Intensität direkter Übergänge - werden temperaturabhängig. Dazu werden die Greenschen Funktionen (Propagatoren) aus Gl. 3.2. um die Ruheposition r bei einer mittleren quadratischen Auslenkung $\langle \vec{u}^2 \rangle$

entwickelt, und die Verteilungsfunktion der Auslenkung als δ -Funktion bei $\langle \bar{u}^2 \rangle$ genähert. Man erhält:

$$\Delta_{LM'l''m''}^+(T) = \sum_{lm} \sum_{l'm'} \Delta_{l'm'lm}^+ \sum_{L'M'} j_{L'}(K_1\sigma) \cdot j_{L'}^*(K_2\sigma) \times C(LM, L'M', l'm') \cdot C(lm, L'M', l''m'') \quad (5.16.)$$

mit $C(LM, L'M', l'm') = \sqrt{4\pi} \cdot (-1)^{\frac{1}{2}(L-L'-l')} \cdot (-1)^{m'+M'} \cdot \int Y_{LM} \cdot Y_{L'M'} \cdot Y_{l'-m'} d\Omega$

und

$$\Delta_{LM'l''m''}(T) = \sum_{lm} \sum_{l'm'} \Delta_{l'm'lm} \sum_{L'M'} j_{L'}(K_1\sigma) \cdot j_{L'}(K_2\sigma) \times C(LM, L'M', l'm') \cdot C(lm, L'M', l''m'') \quad (5.17.)$$

mit

$$K_1 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - i \cdot V_{0i,1})}$$

$$K_2 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E + \hbar\omega - i \cdot V_{0i,2})}$$

$$\sigma = \sqrt{\langle u^2 \rangle}$$

für die Übergangsmatrixelemente des "Band"-Anteils, wobei jetzt durch die Störung des Gitters Zusatzelemente in den Matrizen zu berechnen sind, die für $T=0$ K Null sind. Für den "atomaren" Anteil folgt:

$$[\Delta G^+ \Delta^+]_{LM'l''m''}(T) = |j_0(K_2\sigma)|^2 \cdot [\Delta G^+ \Delta^+]_{LM'l''m''} \quad (5.18.)$$

Für den Temperaturbereich meiner Messungen bis 900 K gilt in guter Näherung für die Intensität der direkten Übergänge:

$$I(T) = I(T = 0K) \cdot |j_0(K_2\sigma)|^2. \quad (5.19.)$$

Das bedeutet, daß die Störung für den Anfangszustand dominiert. Man erhält somit eine

dem Debye-Waller-Gesetz ähnliche Temperaturabhängigkeit. Die vollständigen Gleichungen 5.15. bis 5.18. wurden in ein bestehendes Einstufenmodellprogramm (*Borstel*) eingebaut, wobei die Ergebnisse aus Phononenrechnungen mitbenutzt werden (vgl. Anhang B), um die Lagenabhängigkeit der Oberflächenschwingungen zu berücksichtigen. Dazu war auch eine Umstrukturierung des Programms nötig, da eben durch die Störung des Gitters Zusatzelemente in den Übergangsmatrizen berechnet werden müssen, die für $T=0$ K Null sind. Alle anderen Parameter sind den Rechnungen von *Borstel und Thörner (1987)* für Cu (100) Γ XUL entnommen. Für diese Fläche existiert auch ein den Messungen angepaßtes Oberflächenpotential, so daß hier auch Oberflächenzustände temperaturabhängig zu rechnen sind.

Für Cu(110) und (111) beschränkt sich die Diskussion auf den Volumenzustand bei 14 eV, da für diese Flächen die Oberflächenbarriere noch nicht angepaßt wurde.

Für Cu (100) Γ XUL sind in Abb. 5.4.1. für mehrere Elektroneneinfallswinkel die Spektren für $T=0$ K, 300 K und 800 K berechnet. Entsprechend Gl. 5.19. wird mit wachsender Energie die Temperaturabhängigkeit der Volumenzustände B1 und B2 stärker. Auch erkennt man keine deutliche Verschiebung dieser Zustände mit der Temperatur. Die charakteristischen Temperaturen werden analog zum Experiment ermittelt, d.h. der Untergrund wird abgezogen. Auf Grund der wesentlich größeren Auslenkung von Oberflächenatomen zeigen die kristallinduzierten Oberflächenzustände eine stärkere Temperaturabhängigkeit und auch deutliche Verschiebungen. Dies widerspricht den experimentellen Ergebnissen und deutet auf eine noch nicht korrekte Beschreibung der Oberflächenzustände im Einstufenmodell hin. Darauf deutet auch die Tatsache hin, daß das Einstufenmodell die Wechselwirkung der Oberflächenzustände mit den Volumenbändern, die zu einer effektiven Masse ungleich eins führen kann, nicht korrekt behandelt.

In Abb. 5.4.2. ist ein Vergleich des nach dem Einstufenmodell zu erwartenden Temperaturverhaltens der hochliegenden Volumenzustände ($E \geq 12$ eV) für Cu (100), (110) und (111) zu sehen. Da die Phononenrechnungen annähernd gleiches Schwingungsverhalten der drei Flächen liefern (Anhang B), ergibt sich fast gleiches Temperaturverhalten auf allen drei Flächen. Dies Ergebnis unterstützt nochmals die Deutung der für Cu (110) abweichend gemessenen Abhängigkeit als erhöhte mittlere quadratische Auslenkung.

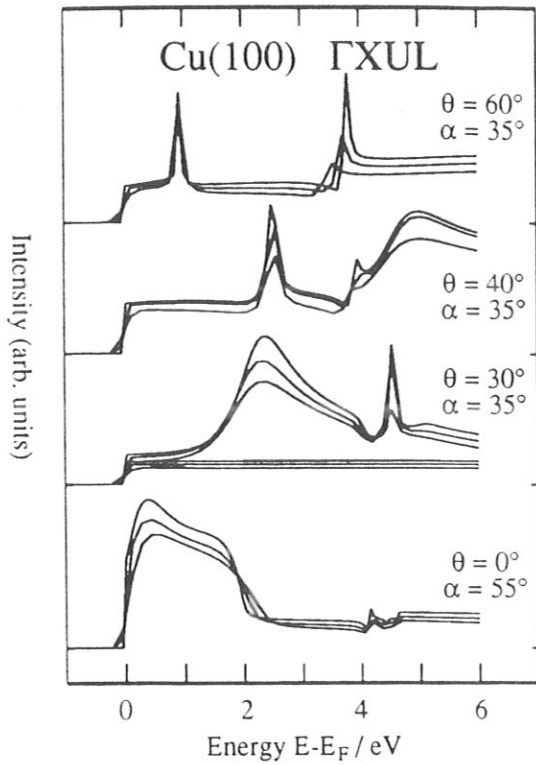


Abb. 5.4.1.: Im Einstufenmodell temperaturabhängig berechnete Isochromatenspektren für Cu (100).

Es sind jeweils die Spektren für $T = 0\text{ K}$, 300 K und 800 K gezeigt. Für $\theta = 30^\circ$ ist beispielhaft auch der praktisch konstante A_x -Anteil berechnet, sonst nur der $A_{y,z}$ -Anteil.

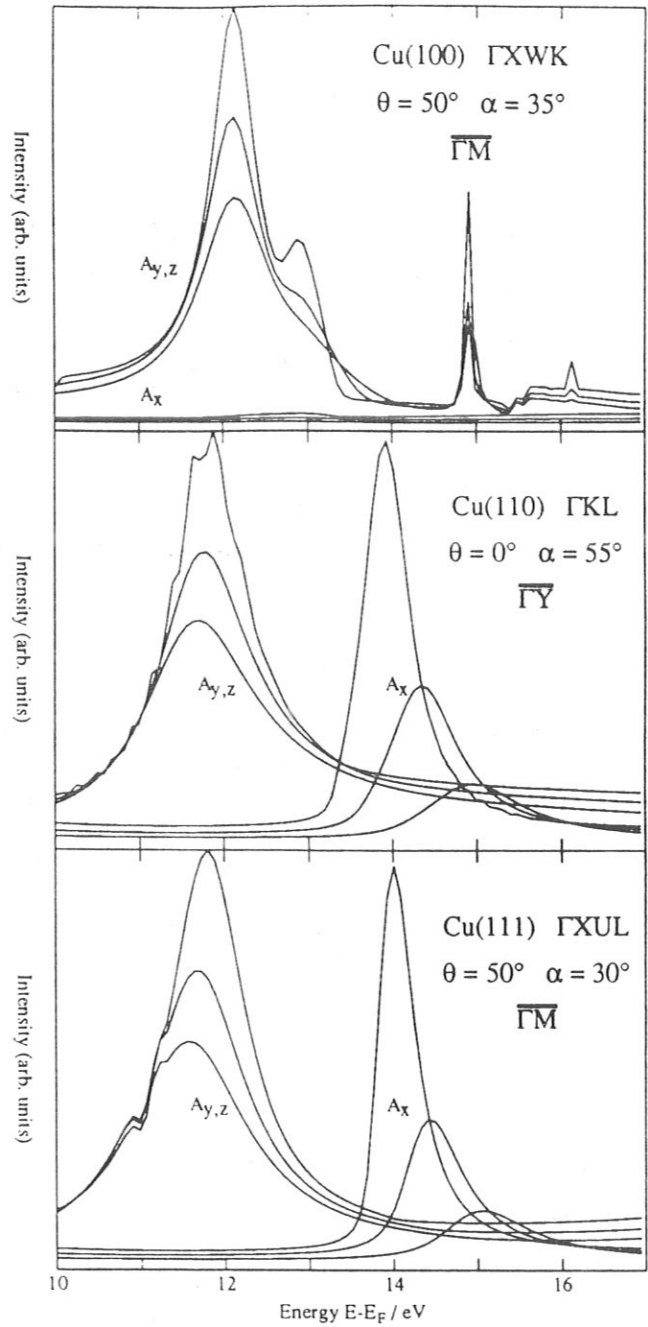


Abb. 5.4.2.: Im Einstufenmodell temperaturabhängig berechnete Isochromatenspektren für Cu (100), (110) und (111) für $T = 0\text{ K}$, 300 K und 800 K .

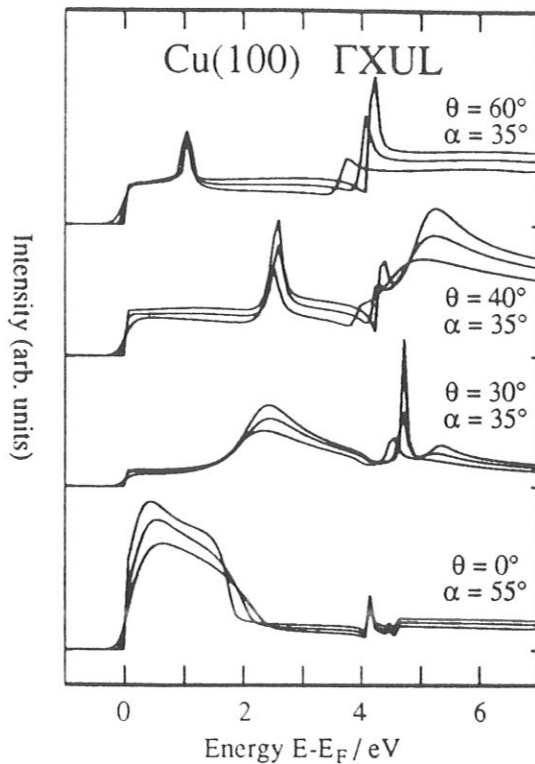


Abb. 5.4.3.: Im Einstufenmodell temperaturabhängig berechnete Isochromatenspektren für Cu (100). Die Muffin-Tin-Potentiale für die drei Temperaturen $T = 0\text{ K}$, 300 K und 800 K wurden mit ASW-Rechnung unter Berücksichtigung der thermischen Expansion des Gitters bei den Gitterkonstanten berechnet. Es wird nur der $A_{y,z}$ -Anteil gezeigt, da der A_x -Anteil praktisch konstant ist.

Die Berücksichtigung der thermischen Expansion des Kristalls durch Verwendung selbstkonsistent mit ASW (Augmented Spherical Wave) (Williams et al. (1979)) unter Anpassung der Gitterkonstanten gerechneten Muffin-Tin-Potentiale liefert auch nur kleine Korrekturen (Abb. 5.4.3.).

5.5. Vergleich der theoretischen Vorhersagen mit den experimentellen Ergebnissen

In Tabelle 3 sind experimentelle Resultate und theoretische Vorhersage verglichen. Für Rechnungen in der Näherung quasifreier Elektronen wurde für die Debye-Temperatur der Volumenwert von 340 K benutzt, d. h. die absolute Größe der charakteristischen Temperaturen ist noch veränderbar durch Verwendung der Oberflächen-Debye-Temperatur, was die experimentellen Befunde aus Kapitel 3.4. nahelegen. Auch ist die durch Vielfachstreuung mögliche Erhöhung der Temperaturempfindlichkeit nicht berücksichtigt, insbesondere die Streuung aus dem Anfangszustand.

Tabelle 3:

Vergleich von Experiment und Theorie

Spiegelebene	Oberfläche	θ	E_f/eV	$k_{\parallel}/\text{\AA}^{-1}$	T_c/K (Exp.)	T_c/K (1-Stufen)	T_c/K (NFE)
Volumenzust.							
ΓXUL	Cu(100) $\bar{\Gamma} \bar{X}$ B1	0°	0,4	0	660	1800	5000
ΓXUL	Cu(100) ΓX B1	30°	2,1	0,7	820	1550	5600
ΓXUL	Cu(100) ΓX Γ'	40°	4,7	1,0	560	1400	9100
ΓXUL	Cu(100) ΓX B1	40°	2,4	0,9	940	1750	9500
ΓXWK	Cu(100) ΓM B5	50°	12,4	1,6	660	1100	4000
ΓXUL	Cu(111) ΓY B3	3°	14,0	0,1	870	450	8330
ΓXUL	Cu(111) ΓM B3	50°	14,0	1,7	670	450	8330
Oberflächenzust.							
ΓXUL	Cu(100) S3	40°	3,8	1,0	840	650	
ΓXUL	Cu(100) S2	60°	0,6	1,1	1750	2000	

Exp. = Experiment

1-Stufen = 1-Stufen-Modell

NFE = Nearly-Free-Electron-Näherung = Näherung quasifreier Elektronen

Allerdings sind auch die vorhergesagten charakteristischen Temperaturen vom Trend her eher gegenläufig zu den experimentell gemessenen.

Das Einstufenmodell gibt den Trend für Volumenzustände, daß die Temperaturabhängigkeit mit wachsender Energie zunimmt, korrekt wieder. Aber sowohl die meisten charakteristischen Temperaturen als auch die teilweise, insbesondere bei Oberflächenzuständen, vorhergesagten Verschiebungen stimmen nicht mit dem Experiment überein. Die Tatsache, daß die höherliegenden Zustände (Energie größer 10 eV) nicht korrekt beschrieben werden, ist nicht so überraschend, da hier auch bereits für $T=0$ K Probleme auftreten, die gemessenen Spektren in der Rechnung wiederzugeben. Somit kann von einer qualitativen Übereinstimmung gesprochen werden, wobei im Einstufenmodell insbesondere die Bedeutung der Streuung aus dem Anfangszustand klar zu sehen ist. Allerdings existiert quantitativ doch noch ein sehr großer Unterschied zwischen Theorie und Experiment. Mögliche Gründe sind die noch nicht vollständig korrekte Beschreibung der Ankopplung und der nichtberücksichtigte Einfluß von Korrelationen und von Elektron-Phonon-Kopplung. Der Einfluß von Korrelationen auf die Temperaturabhängigkeit direkter Übergänge ist sicherlich bei der Streuung aus dem Anfangszustand wichtig, wenn solche Streuwege im Kristall auftreten, die mehrmals das gleiche Atom treffen und damit 100% Korrelation haben. Leider erscheint aber die korrekte Beschreibung elektronischer Zustände und Übergänge für einen wirklichkeitsnah unter Berücksichtigung von Korrelationen schwingenden und thermisch expandierenden Kristalls durch den Verlust jeglicher Symmetrie ein sehr schwieriges Unterfangen, das erst zum kleinsten Teil erreicht ist.

6. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluß von Temperatureffekten auf direkte Übergänge in Inverser Photoemission auf den drei Kupferoberflächen Cu (100), (110) und (111) zu untersuchen.

Es zeigt sich, daß die Temperaturabhängigkeit direkter Übergänge in Volumen- und Oberflächenzustände in Inverser Photoemission im wesentlichen durch Vielfachstreuungseffekte im Oberflächenbereich und durch den ausgetauschten reziproken Gittervektor bestimmt ist, allerdings ist auch noch eine Energieabhängigkeit festzustellen. Die direkten Übergänge in Volumenzustände zeigen stärkere Temperaturabhängigkeit mit größerer Endzustandsenergie.

Bei Übergängen in Oberflächenzustände ist die Lokalisierung der Wellenfunktion entscheidend. So zeigen bildkraftinduzierte Oberflächenzustände, deren Wellenfunktionen vor dem Kristall lokalisiert sind, praktisch keine Temperaturabhängigkeit. Die kristallinduzierten Oberflächenzustände sind umso stärker temperaturabhängig, je weniger Volumenanteil sie haben.

Die Temperaturabhängigkeit direkter Übergänge ist insgesamt eine Konsequenz des Schwingungsverhaltens von Oberflächen. Auf Cu (110) sind in Übereinstimmung mit Heliumbeugungs- und Niederenergetischer Ionenstrommessungen für Temperaturen über 500 K erhöhte mittlere quadratische Auslenkungen durch Anharmonizitäten festzustellen. Cu (100) und (111) zeigen bis 900 K keine deutlichen Abweichungen von dem aus Phononenrechnungen erwarteten linearen Anwachsen der mittleren quadratischen Auslenkungen.

Die theoretischen Ansätze sind leider noch nicht als ausreichend zu betrachten. Das Zwei-Band-Modell beschreibt die Bedeutung des ausgetauschten reziproken Gittervektors und des Schwingungsverhaltens für die Temperaturabhängigkeit der Intensität direkter Übergänge richtig. Allerdings liefern sowohl das Zwei-Band-Modell als auch die Näherung quasifreier Elektronen keine ausreichende Beschreibung, da Vielfachstreuungseffekte nicht berücksichtigt werden. Der erstmals durchgeführte Einbau von Phononenrechnungsergebnissen in das Einstufenmodell beschreibt qualitativ die Ergebnisse richtig, allerdings ist die quantitative Übereinstimmung nicht befriedigend. Ein möglicher Grund kann der unberücksichtigte Einfluß von Korrelationen sein.

Insbesondere für die Diskussion von magnetischen oder geometrischen Strukturänderungen ist der Einfluß des Schwingungsverhaltens von Festkörperatomen ein wichtiger Zusatz-

effekt, wenn die Temperaturabhängigkeit direkter Übergänge in Inverser Photoemission untersucht wird.

7. Anhang

Anhang A: Weitere Isochromatenspektren von Cu (100), (110) und (111)

Hier sind weitere Isochromatenspektren der drei Kupferoberflächen Cu(100), (110) und (111) gesammelt, die die Identifikation der in Kapitel 3 diskutierten Übergänge erleichtern und insbesondere deren Polarisation zu bestimmen erlauben.

Für Cu (100) in $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Richtung (Abb. A.1.) hat der Zustand B3 fast reine z-Polarisation, d.h. die Achse des Dipols steht nahezu senkrecht zur Oberfläche. Dagegen hat der Zustand B4 fast reinen A_y -Charakter, da er unter $\alpha = 0^\circ$ zu sehen ist, bei $\alpha = 75^\circ$ aber nicht auftritt. Die anderen Zustände haben Mischcharakter.

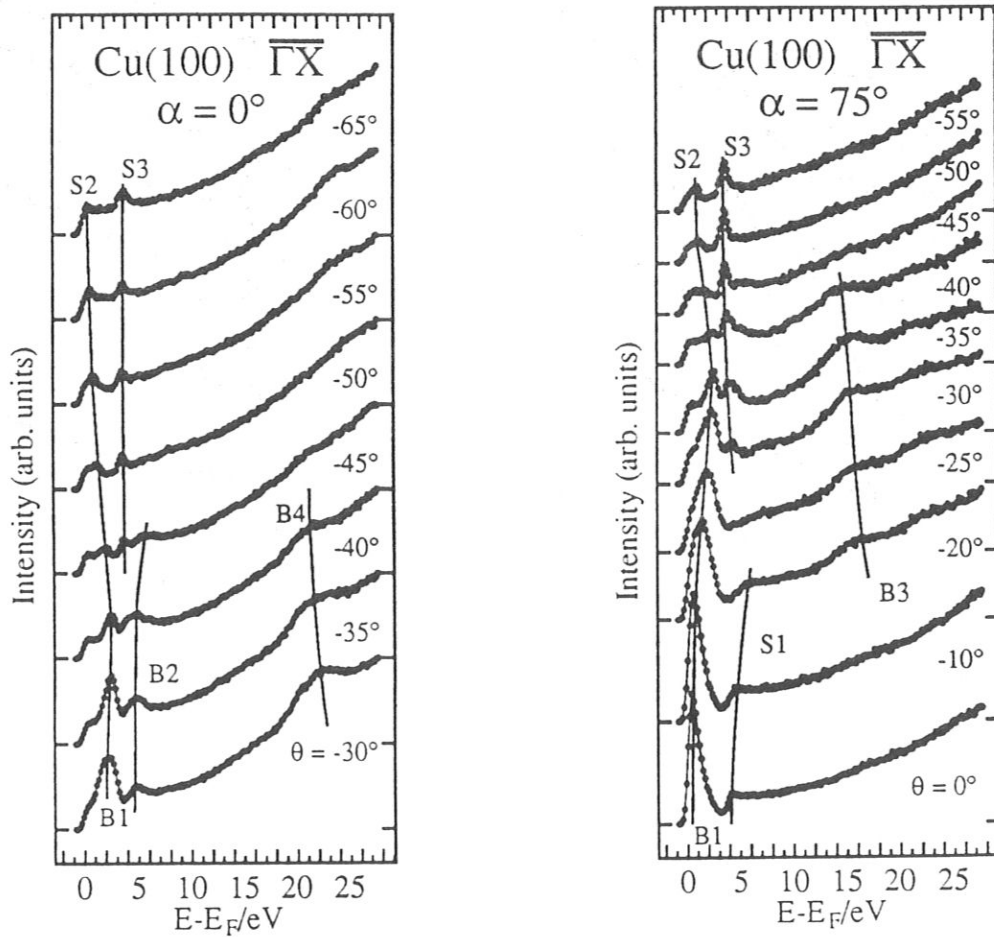


Abb. A.1.: Isochromatenspektren von Cu(100) in der ΓXUL -Spiegelebene

In $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung ist nur der Zustand B5 als deutlich y-polarisiert zu erkennen (Abb. A.2.). Alle anderen Zustände zeigen keine deutlichen Unterschiede für die beiden Photonennachweiswinkel und haben damit Mischcharakter.

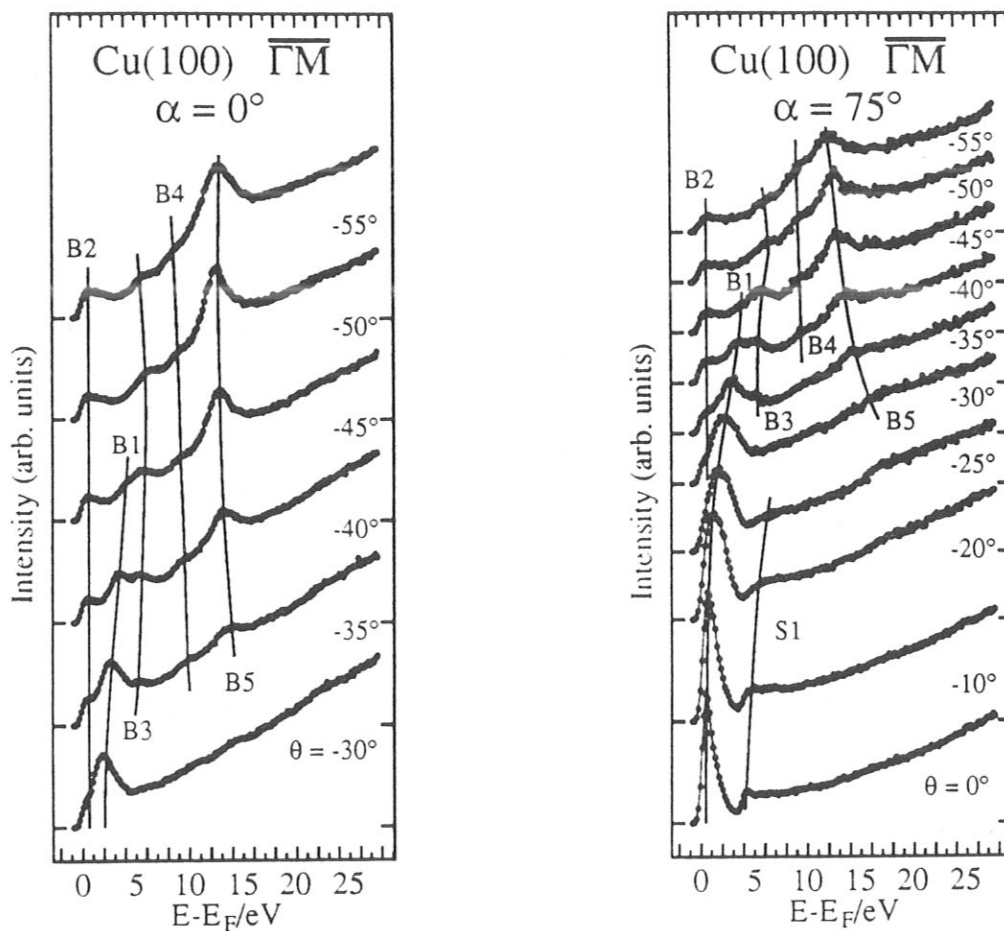


Abb. A.2.: Isochromatenspektren von Cu(100) in der ΓXWK -Spiegelebene

Für Cu (110) in $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ -Richtung (Abb. A.3.) ist der Oberflächenzustand S2 deutlich durch A_z -Anteile bestimmt, dagegen hat der energetisch tieferliegende Oberflächenzustand S1 noch Zusatzanteile anderer Polarisation.

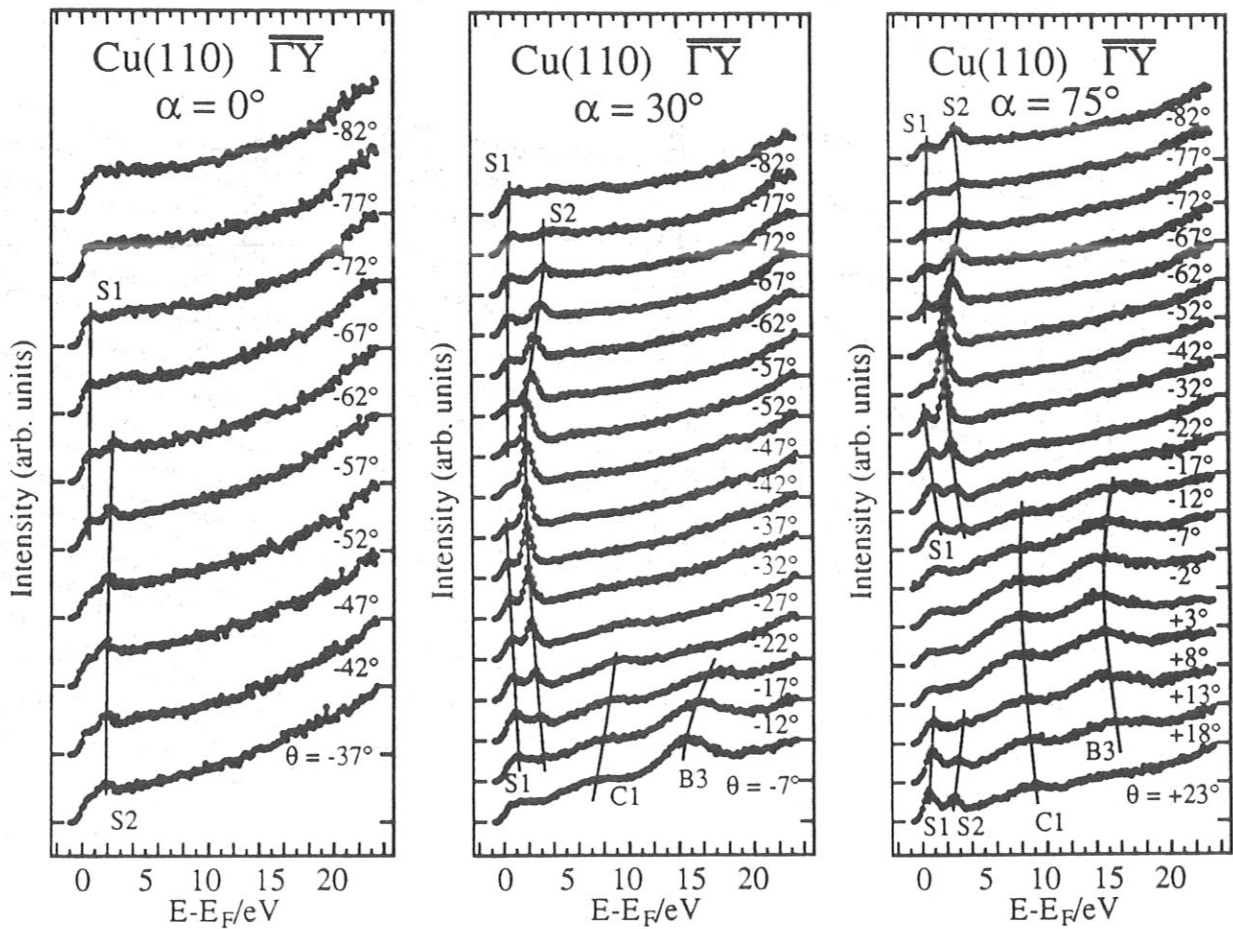


Abb. A.3.: Isochromatenspektren von Cu(110) in der ΓKL -Spiegelebene

In $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Richtung zeigt der Oberflächenzustand S2 als Hauptanteil A_z -Polarisation. Dagegen ist sowohl der Oberflächenzustand S1 als auch der Volumenzustand B1 auch durch andere Polarisationsanteile mitbestimmt.

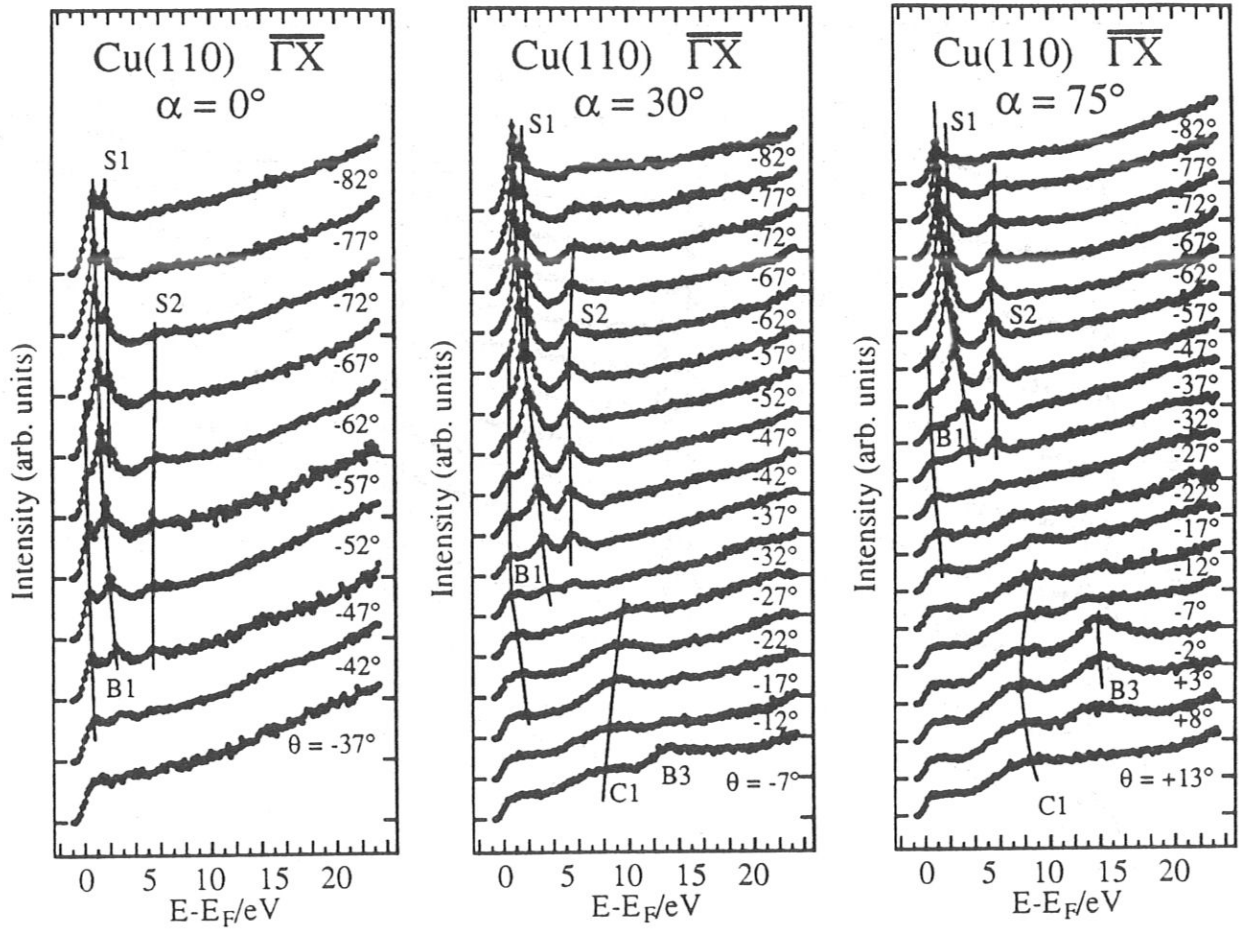


Abb. A.4.: Isochromatenspektren von Cu(110) in der $\Gamma\bar{X}\bar{W}\bar{K}$ -Spiegelebene

Für Cu (111) zeigen sich weniger Polarisierungseffekte als mehr die in Kapitel 3 ausführlich diskutierten Anfangszustandseffekte, die zu in $\bar{\Gamma}\bar{M}$ - und in $\bar{\Gamma}\bar{M}'$ - Richtung unterschiedlichen Isochromatenspektren führen.

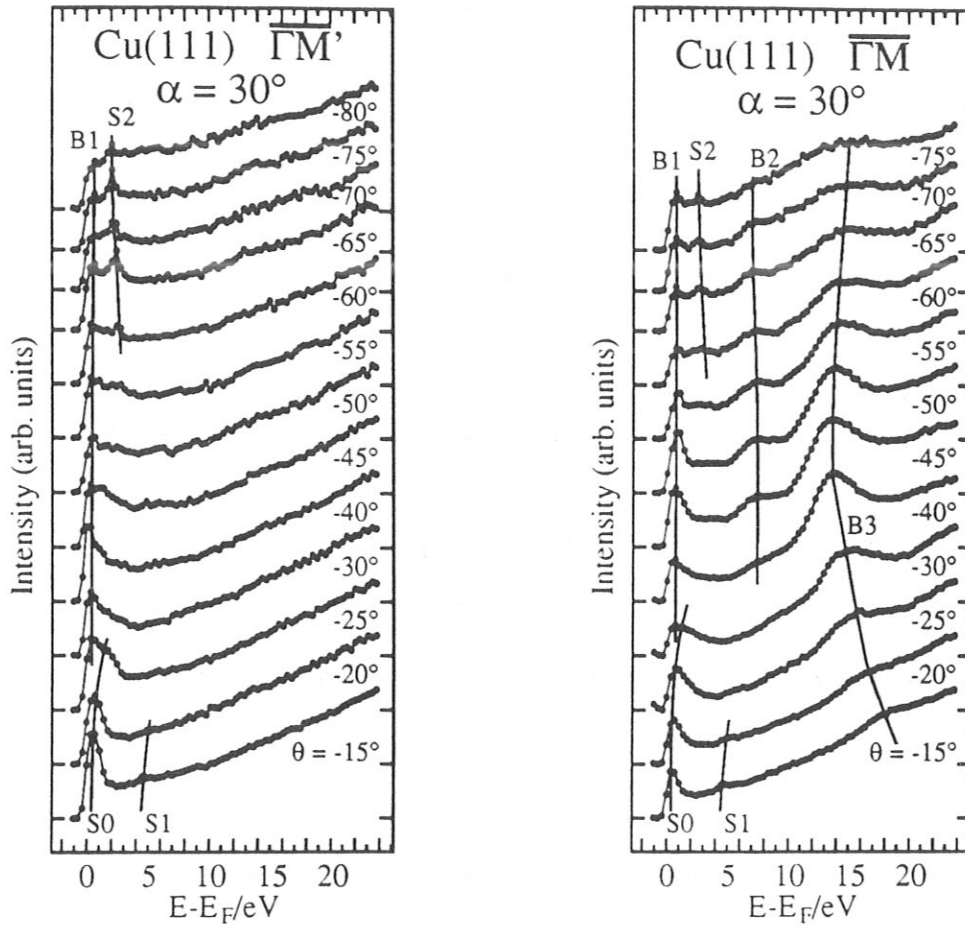


Abb. A.5.: Isochromatenspektren von Cu(111) in der ΓXKL -Spiegelebene ($\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung) und ($\bar{\Gamma}\bar{M}'$ -Richtung)

Anhang B: Schwingungen von Festkörperatomen

Allgemeine Übersichtsartikel existieren zu diesem Thema sehr viele (z.B. *Wallis (1973)*, *Reissland (1973)*). Allerdings gibt es für die hier benutzte Methode (*Lehwald et al. (1987)*) keine knappe Zusammenfassung. Deshalb wird hier versucht, solch einen Überblick zu geben.

Ausgangspunkt ist die sogenannte harmonische Näherung. Man nimmt weiterhin eine reine Zwei-Körper-Wechselwirkung mit einem Zentralpotential $\phi(r_{ij})$ an, wobei $r_{ij} = |\vec{r}^i - \vec{r}^j|$ den Abstand von Atom i und Atom j bezeichnet. Die gesamte potentielle Energie Φ ist dann:

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi(r_{ij}). \quad (B.1.)$$

Diese wird um die Ruhelagen der Atome entwickelt, wobei die harmonische Näherung darin besteht nur höchstens quadratische Terme der Auslenkungen zu berücksichtigen.

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_i \Phi_\alpha^i \cdot u_\alpha^i + \frac{1}{4} \sum_{i \neq j} \Phi_{\alpha\beta}^{ij} \cdot (u_\alpha^i - u_\alpha^j) \cdot (u_\beta^i - u_\beta^j) \quad (B.2.)$$

mit $u_\alpha^i = \alpha$ -Komponente der Auslenkung von Atom i ($\alpha = x, y, z$)

$$\phi_\alpha^i = \left(\frac{\partial \phi}{\partial u_\alpha^i} \right) \Big|_{u_\alpha^i=0}$$

= Ableitung des Zentralpotentials $\phi(r_{ij})$ nach der α -Komponente der Auslenkung vom Atom i an dessen Ruheposition ($u_\alpha^i = 0$).

$$\phi_{\alpha\beta}^{ij} = \frac{\partial^2 \phi(r_{ij})}{\partial (u_\alpha^i - u_\alpha^j) \cdot \partial (u_\beta^i - u_\beta^j)} \Big|_{\substack{u_\alpha^i = u_\beta^i = 0 \\ u_\alpha^j = u_\beta^j = 0}} \quad \text{mit } r_{ij} = \sqrt{\sum_\alpha (r_\alpha^i - r_\alpha^j)^2}$$

$r_\alpha^i = r_{0\alpha}^i + u_\alpha^i$; mit $r_{0\alpha}^i = \alpha$ -Komponente der Ruhelage von Atom i .

Mit Anwendung der Kettenregel folgt:

$$\phi_{\alpha\beta}^{ij} = \frac{\phi'_{ij}}{|\vec{r}^i - \vec{r}^j|} \cdot \delta_{\alpha\beta} + \left(\phi''_{ij} - \frac{\phi'_{ij}}{|\vec{r}^i - \vec{r}^j|} \right) \cdot n_\alpha(ij) \cdot n_\beta(ij) \quad (B.3.)$$

mit

$$\phi'_{ij} = \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}};$$

$$\phi''_{ij} = \frac{\partial^2 \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}^2};$$

$n_\alpha(ij)$ = α -Komponente des Einheitsvektors von i nach j .

Die Festlegung der potentiellen Energie ist stets willkürlich bezüglich der Konstanten, so daß hier

$$\phi_0 \equiv 0 \quad (B.4.)$$

gesetzt werden kann.

Die erste Summe aus Gl. B.2. muß Null sein, da die gesamte Kraft auf ein ruhendes Atom Null sein muß, da es sonst eine andere Ruheposition einnehmen würde.

Somit:

$$\phi = \frac{1}{4} \sum_{ij}^{i \neq j} \phi_{\alpha\beta}^{ij} \cdot (u_\alpha^i \cdot u_\beta^j + u_\alpha^j \cdot u_\beta^i - u_\alpha^i \cdot u_\beta^j - u_\alpha^j \cdot u_\beta^i) \quad (B.5.)$$

Dies läßt sich umschreiben zu

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{ij} D_{\alpha\beta}^{ij} \cdot u_\alpha^i \cdot u_\beta^j \quad \text{mit} \quad D_{\alpha\beta}^{ij} = \delta_{ij} \left(\sum_{j' \neq i} \phi_{\alpha\beta}^{ij'} \right) - (1 - \delta_{ij}) \cdot \phi_{\alpha\beta}^{ij} \quad (B.6.)$$

In harmonischer Näherung folgt für die Hamiltonfunktion H

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i\alpha} m \cdot (\dot{u}_\alpha^i)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j,\alpha,\beta} D_{\alpha\beta}^{ij} \cdot u_\alpha^i \cdot u_\beta^j \quad (B.7.)$$

mit $\dot{u} = \frac{\partial u}{\partial t}$ = Zeitableitung,

wobei der erste Term (kinetische Energie) nur einen Gitterpunkt betrifft, der zweite Term (potentielle Energie) dagegen verschiedene Gitterpunkte koppelt.

Die Bewegungsgleichung folgt aus der Lagrange-Funktion L

$$L = E_{Kin} - E_{Pot} \quad (B.8.)$$

über die Lagrange-Bewegungsgleichung

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial p_i} \right) = \frac{\partial L}{\partial q_i} \quad \text{mit } q_i = u_\alpha^i, p_i = \dot{u}_\alpha^i; \quad (B.9.)$$

zu

$$m \cdot \ddot{u}_\alpha^i = - \sum_{j,\beta} D_{\alpha\beta}^{ij} \cdot u_\beta^j. \quad (B.10.)$$

Zur Entkopplung der Gleichungen wird auf Normalkoordinaten p und q transformiert (*Goldstein (1981)*). Der einfachste Ansatz ist der einer Lineartransformation $\xi(\alpha\vec{r}^i, \vec{k}j)$.

$$\begin{aligned} u_\alpha^i &= \xi(\alpha\vec{r}^i, \vec{k}j) \cdot q(\vec{k}j) \\ \dot{u}_\alpha^i &= \xi(\alpha\vec{r}^i, \vec{k}j) \cdot p(\vec{k}j), \end{aligned} \quad (B.11.)$$

wobei als Nebenbedingung die Kopplungsterme in der Hamiltonfunktion H verschwinden sollen. Einsetzen ergibt

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},j} \left\{ |p(\vec{k}j)|^2 + \omega^2(\vec{k}j) \cdot |q(\vec{k}j)|^2 \right\} \quad (B.12.)$$

$$\text{mit } \omega^2(\vec{k}j) = \sum_{i,j,\alpha,\beta} D_{\alpha\beta}^{ij} \cdot \xi^*(\alpha\vec{r}^i, \vec{k}j) \cdot \xi(\beta\vec{r}^j, \vec{k}'j) \cdot \delta_{\vec{k}', -\vec{k}}.$$

Zur Herleitung der Lineartransformation wird für den unendlichen Kristall eine ebene Welle angenommen, d.h. die Auslenkung benachbarter Atome wird sich um einen Phasenfaktor unterscheiden, der vom Wellenvektor \vec{k} abhängt.

$$u_\alpha^i = u_{\alpha 0}^i \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}^i - \omega \cdot t)} \quad (B.13.)$$

Einsetzen in die Bewegungsgleichung liefert die Eigenwertgleichung

$$\omega^2 \cdot u_\alpha^0 = \frac{1}{m} \sum_{j,\beta} D_{\alpha\beta}^{ij} \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}^j - \vec{k} \cdot \vec{r}^i)} \cdot u_\beta^0, \quad (B.14.)$$

wobei $\tilde{D}_{\alpha\beta}^{ij} = D_{\alpha\beta}^{ij} \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}^i - \vec{k} \cdot \vec{r}^j)}$ als die "Dynamische Matrix" bezeichnet wird und Eigenwerte ω^2 und Eigenvektoren u_α^0 zu bestimmen sind.

Die komplexe Bewegung der Atome ist aufgelöst in harmonische Moden mit Wellenvektor \vec{k} mit je 3 Eigenwerten ω^2 , d.h. die Bewegungsgleichungen sind entkoppelt. Der Vergleich von Gl. B.14. und Gl. B.12. liefert für den unendlichen Kristall die Lineartransformation

$$\xi(\alpha \vec{r}^i, \vec{k}j) = \frac{1}{\sqrt{m}} u_\alpha(\vec{k}j) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}^i}, \quad (B.15.)$$

$$\text{d. h.} \quad u_\alpha^i = \sum_{\vec{k}j} \frac{1}{\sqrt{m}} u_\alpha^0 \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}^i} \cdot q(\vec{k}j). \quad (B.16.)$$

Für die Berechnung des Schwingungsverhaltens von Festkörpern unter Berücksichtigung der Oberfläche (z-Richtung) übernimmt man in x,y-Richtung (parallel zur Oberfläche, in der der Kristall weiter als unendlich ausgedehnt betrachtet wird) diesen Ansatz und es bleibt dann die Bestimmung der Auslenkung in z-Richtung $v_\alpha(\vec{k}j)$ übrig.

$$\text{Ansatz:} \quad u_\alpha^i = \sum_{\vec{k}j} \frac{1}{\sqrt{m}} \cdot v_\alpha(\vec{k}j) \cdot e^{i(\vec{k}_\parallel \vec{r}_\parallel - \omega \cdot t)} \cdot q(\vec{k}j). \quad (B.17.)$$

Als Eigenwert-Gleichung folgt:

$$\omega^2 \cdot v_\alpha(\vec{k}j) = \sum_{j,\beta} \tilde{D}_{\alpha\beta}^{ji} \cdot v_\beta(\vec{k}i), \quad (B.18.)$$

wobei die Dynamische Matrix $\tilde{D}_{\alpha\beta}^{ji} = D_{\alpha\beta}^{ji} \cdot e^{i\vec{k}_\parallel \cdot (\vec{r}_\parallel^j - \vec{r}_\parallel^i)}$

durch die Geometrie und die Kraftkonstanten des Kristalls bestimmt sind.

Die mittleren quadratischen Auslenkungen ergeben sich dann zu

$$\langle (u_\alpha^i)^2 \rangle = \frac{1}{m} \left\langle \sum_{\vec{k}j} |v_\alpha(\vec{k}j) \cdot q(\vec{k}j)|^2 \right\rangle. \quad (B.19.)$$

Der Vergleich der Hamiltonfunktion Gl. B.12. mit der des harmonischen Oszillators (*Messiah (1976)*) erlaubt dann die generalisierte Ortskoordinate $q(\vec{k}j)$ über die Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren a^+ bzw. a auszudrücken

$$q(\vec{k}j) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} (a^+(-\vec{k}j) + a(\vec{k}j)). \quad (B.20.)$$

Die einzelnen Schwingungsmoden werden deshalb auch als Phononen bezeichnet. Mit

$$\langle |q|^2 \rangle = \frac{\hbar}{2\omega} \cdot \langle |a^+(-\vec{k}j) + a(\vec{k}j)|^2 \rangle = \frac{\hbar}{2\omega} (2 \cdot \bar{n} + 1), \quad (B.21.)$$

wobei $\bar{n} = \left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^{-1} =$ Bose-Einstein-Funktion

folgt damit die Temperaturabhängigkeit der mittleren quadratischen Auslenkungen

$$\langle (u_\alpha(T))^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m} \sum_{\vec{k}j} \frac{1}{\omega(\vec{k}j)} \cdot (2\bar{n} + 1) \cdot \rho^{ii}(\omega) \quad (B.22.)$$

mit $\rho^{ii}(\omega) = \sum_{\vec{k}j} \left(v_\alpha^i(\vec{k}j) \right)^2$ in $\omega, \omega + d\omega =$ Zustandsdichte

Analog berechnet sich die relative mittlere quadratische Auslenkung zweier Atome zu

$$\langle (u_\alpha^i - u_\alpha^l)^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m} \sum_{\vec{k}j} \frac{1}{\omega(\vec{k}j)} \cdot (2\bar{n} + 1) \cdot \rho^{il}(\omega) \quad (B.23.)$$

mit $\rho^{il}(\omega) = \sum_{\vec{k}j} \left(v_\alpha^i(\vec{k}j) \right) \cdot \left(v_\alpha^l(\vec{k}j) \right).$

Zur Berechnung der mittleren quadratischen Auslenkungen auf den drei Kupferoberflächen

Cu (100), (110) und (111) werden die Kristalle aus 25 Lagen aufgebaut und aus geometrischer Anordnung sowie aus Phononenmessungen angefitzten Kraftkonstanten die dynamische Matrix berechnet. Für die so entstehende (75 x 75)-Matrix wurde die Eigenwertgleichung für ein (80 x 80)-Raster der Oberflächenbrillouinzone gelöst und dann die mittleren quadratischen Auslenkungen bestimmt.

Als Parametersätze für die Kraftkonstanten zwischen nächsten Nachbarn wurden benutzt: $\phi_B'' = 26,87 \frac{N}{m}$ (Umskalierung des Ergebnisses für Ni (*Lehwald et al. (1987)*)) entsprechend

$$\phi_B'' = \frac{\Omega_b}{8\hbar^2} \cdot M \quad \text{für } \Omega_b = \text{Volumenphononengrenzfrequenz}$$

$$\Omega_b = 29,7 \text{ meV} \quad (\text{Cu; } \textit{Stroscio et al., (1986)})$$

$$M = \text{Masse des Atoms}$$

Cu (100):

$$\phi_{11}'' = \phi_B''; \quad (\text{Kraftkonstante in der 1. Lage})$$

$$\phi_{12}'' = 1,2 \cdot \phi_B''; \quad (\text{Kraftkonstante zwischen 1. u. 2. Lage})$$

sonst : ϕ_B'' ; (*Wuttig et al. (1986)*)

Cu (110):

Berücksichtigung der Relaxation

$$\Delta d_{12} = -7,5\% \cdot r_L; \quad (\text{Abstand 1. und 2. Lage um } \Delta d_{12} \text{ verändert})$$

$$\Delta d_{23} = +2,5\% \cdot r_L, \quad (\text{Abstand 2. und 3. Lage um } \Delta d_{23} \text{ verändert})$$

$$r_L = \text{idealer Lagenabstand Cu (110)}$$

führt zu:

$$\phi_{12}'' = 1,158 \cdot \phi_b''; \quad (\text{Kraftkonstante zwischen 1. und 2. Lage})$$

$$\phi_{13}'' = 1,225 \cdot \phi_b''; \quad (\text{Kraftkonstante zwischen 1. und 3. Lage})$$

$$\phi_{23}'' = 0,951 \cdot \phi_b''; \quad (\text{Kraftkonstante zwischen 2. und 3. Lage})$$

$$\phi_{24}'' = 0,905 \cdot \phi_b''; \quad (\text{Kraftkonstante zwischen 2. und 4. Lage})$$

Für die Kraftkonstanten in der 1. Lage werden benutzt:

$$\phi''_{11} = 0,9 \cdot \phi''_b; \quad (\text{Kraftkonstante zwischen nächsten Nachbarn in der 1. Lage})$$

$$\phi_{11}^{(2)} = -0,12 \cdot \phi''_b; \quad (\text{Kraftkonstante zwischen zweitnächsten Nachbarn in der 2. Lage})$$

Sonst: ϕ''_b

Zusätzlich war für die 1. Lage die Einführung von ϕ' -Anteilen nötig, d.h. es treten Zugkräfte in der Oberfläche auf und die Atome sitzen nicht mehr im Minimum des Potentials:

$$\phi'_{11y} = 0,01 \cdot \phi''_b \cdot a; \quad (\phi'\text{-Anteil in y-Richtung})$$

$$\phi'_{11x} = -0,10 \cdot \phi''_b \cdot \frac{a}{\sqrt{2}}; \quad (\phi'\text{-Anteil in x-Richtung})$$

$$a = 3,61 \text{ \AA} = \text{Gitterkonstante Kupfer}$$

Koordinatenrichtungen sind aus Tabelle 4 zu ersehen.

(*Zeppenfeld et al. (1989b)*).

Cu (111):

$$\phi''_{11} = 0,85 \cdot \phi_b; \quad (\text{Kraftkonstante in der 1. Lage})$$

sonst: ϕ''_b

(*Black et al. (1983)*).

Mit diesen Parametern ergeben sich mittlere quadratische Auslenkungen, die für Temperaturen größer 50 K stets linear mit der Temperatur anwachsen, d.h. durch eine Debye-Temperatur nach Gleichung 4.4. beschreibbar sind. Unter 50 K tritt der Einfluß der Nullpunktschwingungen auf (vgl. dazu Abb. 4.4.2.1.). Die Debye-Temperaturen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt, wobei stets die Debye-Temperatur der ersten drei Kristalllagen und des Volumens (22. Lage) angegeben sind. Zusätzlich sind die sich ergebenden Debye-Temperaturen für die relativen Auslenkungen zweier Nachbaratome der ersten Lage in ausgewählten Oberflächenrichtungen unter Berücksichtigung von Korrelationen aufgeführt.

Tabelle 4: Mittlere quadratische Auslenkungen

Cu (111): 25 Lagen

$\langle x^2 \rangle$ [110]	$\langle y^2 \rangle$ [112]	$\langle z^2 \rangle$ [111]	Lage	Richtung	
157	205	213	1.		$\langle u^1 \rangle^2$
199	242	263	2.		$\langle u^1 \rangle^2$
298	297	290	3.		$\langle u^1 \rangle^2$
322	330	336	22.		$\langle u^1 \rangle^2$
184	225	236	1.	[211]	$\langle u^2 - u^1 \rangle^2$
182	231	254	1.	[110]	$\langle u^2 - u^1 \rangle^2$

Cu (110): 25 Lagen

$\langle x^2 \rangle$ [110]	$\langle y^2 \rangle$ [001]	$\langle z^2 \rangle$ [110]	Lage	Richtung	
273	218	224	1.		$\langle u^1 \rangle^2$
335	346	286	2.		$\langle u^1 \rangle^2$
323	311	338	3.		$\langle u^1 \rangle^2$
320	330	326	22.		$\langle u^1 \rangle^2$
214	153	171	1.	[100]	$\langle u^2 - u^1 \rangle^2$
250	166	165	1.	[110]	$\langle u^2 - u^1 \rangle^2$
211	164	167	1.	[211]	$\langle u^2 - u^1 \rangle^2$

Cu (100): 25 Lagen

$\langle x^2 \rangle$ [110]	$\langle y^2 \rangle$ [110]	$\langle z^2 \rangle$ [001]	Lage	Richtung	
296	295	246	1.		$\langle u^1 \rangle^2$
342	342	353	2.		$\langle u^1 \rangle^2$
330	330	329	3.		$\langle u^1 \rangle^2$
319	320	323	22.		$\langle u^1 \rangle^2$
318	318	260	1.	[100]	$\langle u^2 - u^1 \rangle^2$
277	230	201	1.	[110]	$\langle u^2 - u^1 \rangle^2$

Anhang C: Impulsoperator in $\vec{\nabla}V$ -Darstellung

Ausgehend vom Hamiltonoperator

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (C.1.)$$

gilt

$$\langle \psi_1 | H \cdot \vec{p} - \vec{p} \cdot H | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | V \cdot \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} | \psi_2 \rangle - \langle \psi_1 | \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} V | \psi_2 \rangle - \langle \psi_1 | V \cdot \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | i\hbar \vec{\nabla} V | \psi_2 \rangle \quad (C.2.)$$

sowie

$$\langle \psi_1 | H \cdot \vec{p} - \vec{p} \cdot H | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | E_1 \cdot \vec{p} - \vec{p} \cdot E_2 | \psi_2 \rangle = (E_1 - E_2) \cdot \langle \psi_1 | \vec{p} | \psi_2 \rangle. \quad (C.3.)$$

Daraus folgt der Erwartungswert des Impulsoperators in $\vec{\nabla}V$ -Darstellung

$$\langle \vec{p}_{12} \rangle = \frac{i\hbar}{E_1 - E_2} \langle \vec{\nabla} V_{12} \rangle. \quad (C.4.)$$

Die Anwendung der Heisenberg-Bewegungsgleichung auf den Impulsoperator \vec{p} liefert

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle = -\langle \vec{\nabla} V \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \vec{p}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \vec{p}}{\partial t} \right\rangle, \quad (C.5.)$$

woraus

$$\langle \vec{\nabla} V \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle [H, \vec{p}] \rangle \quad (C.6.)$$

folgt mit

$$[H, \vec{p}] = -i \cdot \begin{pmatrix} E_{\vec{k}} & V_{\vec{G}} \\ V_{\vec{G}} & E_{\vec{k}+\vec{G}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{k} & 0 \\ 0 & \vec{k} + \vec{G} \end{pmatrix} + i \cdot \begin{pmatrix} \vec{k} & 0 \\ 0 & \vec{k} + \vec{G} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\vec{k}} & V_{\vec{G}} \\ V_{\vec{G}} & E_{\vec{k}+\vec{G}} \end{pmatrix} =$$

$$= -i \cdot \vec{G} \cdot \begin{pmatrix} 0 & V_{\vec{G}} \\ -V_{\vec{G}} & 0 \end{pmatrix}. \quad (C.7.)$$

Somit ergibt sich der Erwartungswert des Impulsoperators in $\vec{\nabla}V$ -Darstellung zu

$$\begin{aligned} \langle \vec{p}_{12} \rangle &= \frac{i\hbar}{E_1 - E_2} \cdot (-i) \cdot \vec{G} \cdot \begin{pmatrix} C_{\vec{k}}(E_1) \\ C_{\vec{k}+\vec{G}}(E_1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & V_{\vec{G}} \\ -V_{\vec{G}} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{\vec{k}}(E_2) \\ C_{\vec{k}+\vec{G}}(E_2) \end{pmatrix} = \\ &= -\hbar \vec{G} \cdot C_{\vec{k}}(E_1) \cdot C_{\vec{k}}(E_2) = \hbar \vec{G} \cdot \frac{V_{\vec{G}}}{\hbar\omega}; \end{aligned} \quad (C.8.)$$

Literaturverzeichnis

Altmann W., (1988),

Dissertation Universität Würzburg

American Institute of Physics Handbook, (1972),

McGraw-Hill, New York

Armand G., Lapujoulade J., Lejay Y., (1977),

Proc. 7th Intern. Vac. Congr., 1361

Armand G., Gorse D., Lapujoulade J. und Manson J. R., (1987),

Europhysics Lett. 3, 1113

Armand G., Manson J. R., (1988),

Phys. Rev. B37, 4363

Ashcroft N. W., Mermin N. D., (1976),

Solid State Physics, Holt Saunders, London

Baalmann A., Neumann M., Braun W. und Radlik W., (1985),

Solid State Commun. 54, 583

Bartynski R. A., Gustafsson J., (1986),

Phys. Rev. B33, 6588

Berglund C. N., Spicer W. E., (1964),

Phys. Rev. 136, A1030

Black J. E., Shanes F. C., Wallis, R. F., (1983),

Surf. Sci. 133, 199

Borstel G. und Thörner G., (1987),

Surf. Sci. Rep. 8, 1

Borstel G., private Mitteilung

Bross H. und Schiekkel B., private Mitteilung

Cole M. W., Cohen M. H., (1969),

Phys. Rev. Lett. 23, 1238

Cornwell J. F., (1969),

Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids, J. Wiley & Sons, New York

- Courths R. und Hufner S., (1984),
Physics Reports 112, 53 und darin angegebene Referenzen
- de Andres P., Echenique P. M., Florés F., (1987),
Phys. Rev. B 35, 4259
- Donath M., Glöbl M., Senftinger B., Dose V., (1986),
Solid State Commun. 60, 237
- Donath M., (1989),
 Dissertation, Universität Würzburg
- Donath M., private Mitteilung
- Dose V., Meyer V., Salzmann M., (1969),
J. Phys. B 3, 1357
- Dose V., (1977),
Appl. Phys. 14, 117.
- Dose V., Reusing G., (1980),
Appl. Phys 23, 131.
- Dose V., (1983),
Prog. Surf. Sci. 13, 225
- Dose V., (1985),
Surf. Sci. Reports 5, 337 und darin angegebene Referenzen
- Dose V., Fauster Th., Schneider R., (1986),
Appl. Phys. A 40, 203
- Dürr H., Fauster Th., Schneider R., (1989a),
 zur Veröffentlichung eingereicht bei *J. Vac. Sci. Technology*.
- Dürr H., Fauster Th., Schneider R., (1989b),
 zur Veröffentlichung eingereicht
- Drube R., (1989),
Surf. Sci. 214, L253
- Dürr H., Fauster Th., Schneider R., (1989b),
 zur Veröffentlichung eingereicht
- Duke C. B. und Laramore G. E., (1970),
Phys. Rev. B2, 4765

- Echenique P. M., Pendry J. B., (1978),
J. Phys. C 11, 2065
- Eckardt H., Fritsche L. und Noffke J., (1984),
J. Phys. F 14, 97
- Ertl G., Küppers J., (1974),
Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim.
- Fauster Th., Schneider R., Dürr H., Engelmann G., und Taglauer E., (1987),
Surf. Sci. 189/190, 610
- Fauster Th., (1988),
Vacuum 38, 129
- Fauster Th., Schneider R., Dürr H., (1989),
zur Veröffentlichung in *Phys. Rev.* B15 eingereicht
- Frenken J. W. M., Maree P. M. J. und van der Veen J. F., (1986),
Phys. Rev. B34, 7506
- Frenken J. W. M., Huusen J., und van der Veen J. F., (1987),
Phys. Rev. Lett. 58, 401
- Gadzuk J. W., (1974),
Phys. Rev. B10, 5030
- Giesen K., Hage F., Himpfel F. J., Riess H. J. und Steinmann W., (1985),
Phys. Rev. Lett. 55, 300
- Goldmann A., Donath M., Altmann W., Dose V., (1985),
Phys. Rev. B32, 837
- Goldstein H., (1981),
6. Auflage, *Klassische Mechanik*, Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden
- Gorse D. und Lapujoulade J., (1985),
Surf. Sci. 162, 847
- Guillopé M. und Legrand B., (1989),
Surf. Sci. 215, 577
- Hermanson J., (1977),
Solid State Commun. 22, 9

- Hopkinson J. F. L., Pendry J. B., Titterton D. J., (1980),
Comp. Phys. Comm. 19, 69
- Hulbert S. L., Johnson P. D., Weinert M., Garrett R. F., (1986),
Phys. Rev. B33, 760
- Jacob W., Dose V., Kolac U., Fauster Th. und Goldmann A., (1986),
Z. Phys. B 63, 459 und darin angegebene Referenzen
- Jacob W., Bertel E., Memmel N., Dose V., (1989),
 zur Veröffentlichung eingereicht
- Jacob W., persönliche Mitteilung
- Jayanthi C. S., Tossatti E., Fasolino A., (1985),
Phys. Rev. B31, 470
- Jayanthi C. S., Tossatti E., Pietronero L., (1985),
Phys. Rev. B31, 3456
- Jepsen D. W., Fauster Th., Himpel F. J., (1984),
Phys. Rev. B29, 1078
- Kane E. O., (1964),
Phys. Rev. Lett. 12, 97
- Kevan S. D. und Shirley D. A., (1980),
Phys. Rev. B22, 542
- Kevan S. D., (1983),
Phys. Rev. B28, 2268
Phys. Rev. B28, 4822
Phys. Rev. Lett. 50, 526
- Kittel C., (1971),
Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York
- Knapp J. A., Himpel F. J., Williams A. R. und Eastman D.E., (1979),
Phys. Rev. B19, 2844
- Lapujoulade J., Perreau J. und Kara A., (1983),
Surf. Sci. 129, 59

- Larsson C. G. und Pendry J. B., (1981),
J. Phys. C 14, 3089
- Lehwald S., Wolf F., Ibach H., Hall B. M., Mills D. L., (1987),
Surf. Sci. 192, 131
- Mårtensson H., Nilsson P.-O., Kanski J., (1982),
Applications of Surface Science 11/12, 652
- Mårtensson H., Larsson C. G., Nilsson P.-O., (1983),
Surf. Sci. 126, 214
- Mårtensson H., Nilsson P.-O., (1985),
Surf. Sci. 152/153, 189 und darin angegebene Referenzen
- Maue A. W., (1935),
Z. Physik 94, 717
- Mommel N., private Mitteilung
- Messiah A., (1976),
Quantenmechanik Band 1, de Gruyter, Berlin
- Mochrie S. G. J., (1987),
Phys. Rev. Lett. 59, 304
- Pendry J. B., (1974),
Low Energy Electron Diffraction, London, Academic Press
- Pendry J. B., (1976),
Surface Sci. 57, 679
- Pendry J. B., (1980),
Phys. Rev. Lett. 45, 1356
- Pendry J. B., (1981),
J. Phys. C 14, 1381
- Prakash J. und Hemkar M. P., (1974),
Journal of the Phys. Soc. of Japan 36, 1608
- Prince K. C., Breuer U., und Bonzel H. P., (1988),
Phys. Rev. Lett. 60, 1146

- Reid R. J., (1972),
Surf. Sci., 29, 623
- Reissland J. A., (1973),
The Physics of Phonons, John Wiley & Sons, London
- Röntgen W. C., (1895),
Sitz. Ber. Med. Phys. Ges. Würzburg, 137
- Rosato V., Ciccotti G., Pontikis V., (1986),
Phys. Rev. B33, 1860
- Schneider R., (1986),
Diplomarbeit Universität Würzburg
- Shevchick N. J., (1977),
Phys. Rev. B16, 3428
J. Phys. C L555
- Shevchick N. J., (1979),
Phys. Rev. B20, 3020
- Smith N. V. und Mattheis L. F., (1974),
Phys. Rev. B9, 1341
- Smith N. V., (1979),
Phys. Rev. B19, 5019
- Smith N. V., (1985),
Phys. Rev. B32, 3549
- Stroscio J. A., Persson M. und Ho W., (1986),
Phys. Rev. B33, 6758
- Tamm I., (1932),
Z. Phys. 76, 849
- Thörner G., Borstel G., Dose V., Rogozik J., (1985),
Surf. Sci. 157, L379
- Thörner G., (1986),
Dissertation Universität Osnabrück
- Turtle R. R., Callcott T. A., (1975),
Phys. Rev. Lett. 34, 86

- Wallis R. F., (1979),
Progress in Surf. Sci. 4, 235
- Wern H., (1985),
Dissertation Universität Saarbrücken
- White R. C., Fadley C. S. und Sagurton M., Roubin P., Chandesris D., Lecante J., Guillot C., Hussain Z., (1986),
Solid State Commun. 59, 633
- Williams R. S., Wehner P. S., Stöhr J. und Shirley D. A., (1977),
Phys. Rev. Lett. 39, 302
- Williams A. R., Kübler J., Gelatt C. D. Jr., (1979),
Phys. Rev. B19, 6094
- Woodruff D. P., Smith N. V., Johnson P. D., Royer W. A., (1982),
Phys. Rev. B26, 2943
- Woodruff D. P., Hulbert S. L., Johnson P. D., Smith N. V., (1985),
Phys. Rev. 31, 4046
- Württemberg J., (1987),
Dissertation Universität Frankfurt (Main)
- Wuttig M., Franchy R., und Ibach H., (1986),
Solid State Commun. 57, 445
- Zeppenfeld P., Kern K., David R. und Comsa G., (1989a),
Phys. Rev. Lett. 62, 63
- Zeppenfeld P., Kern K., David R., Kuhnke K., und Comsa G., (1989b),
Phys. Rev. B38, 12329

Lebenslauf:

Familienname: **Schneider**
Vornamen: Ralf, Erwin
geboren am: 19. September 1961

Staatsangehörigkeit: deutsch
Konfession: römisch-katholisch
Familienstand: verheiratet seit dem 01. März 1986
Ehefrau: Schneider, Susanne, geb. 15. Januar 1964
Eltern: Schneider Winfried, Friseur,
geb. 26. April 1936
Schneider Helga, Friseurmeisterin
geb. 29. Juni 1939

Schulausbildung: September 1967 - Juli 1971,
Volksschule Marktheidenfeld,
8772 Marktheidenfeld
September 1971 - Juni 1980,
Balthasar-Neumann-Gymnasium,
8772 Marktheidenfeld

Schulabschluß: Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife
vom 27. Juni 1980

Studium: Oktober 1980,
Aufnahme des Physikstudiums
an der Universität Würzburg
29. Januar 1986,
Abschluß der Diplomprüfung
März 1986 - Juli 1989,
Anfertigung der Doktorarbeit,
wiss. Hilfskraft bei
Herrn Prof. Dr. V. Dose

Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. V. Dose am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik (IPP) in Garching durchgeführt und dabei aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und durch das IPP gefördert, was hier dankbar anerkannt wird.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- besonders bei Herrn Prof. Dr. V. Dose für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können, sowie für das stete Interesse am Fortgang der Arbeit.*
- bei Th. Fauster für die moralische und tatkräftige Unterstützung und die Bereitschaft, neben dem Experiment auch stets die Theorie nicht zu kurz kommen zu lassen.*
- bei H. Dürr für die ausgezeichnete kameradschaftliche Zusammenarbeit und das Durchstehen der "harten Zeiten".*
- bei K. Desinger für viele Diskussionen und die stete Hilfsbereitschaft vor allem in Bezug auf Rechnerfragen, besonders bei der Gestaltung der Abbildungen.*
- bei W. Altmann, L. Hirschinger und H. Glatzel für die sehr gute Laboratmosphäre.*
- bei E. Bertel für die Durchsicht des Manuskripts der "ersten Version" und viele Anregungen.*
- bei J. Rogozik, B. Senftinger, R. Drube, M. Donath, N. Memmel, U. Kolac, W. Jacob, K. U. Starke und G. Geipel für viele nicht nur physikalisch konstruktive Gespräche.*
- bei Prof. G. Borstel für das Einstufenmodellprogramm.*
- bei K. Ertl für die sehr gute Zusammenarbeit in Bezug auf Cray-Probleme.*
- bei den Mitarbeitern der Werkstätten des IPP, vor allem bei R. Hippele, für so manchen Dienst.*
- beim RZG mit dessen Textsystem diese Arbeit geschrieben wurde, insbesondere bei K. O'Shea, die meiner Frau bei schwierigen T_EX-Problemen immer hilfsbereit zur Seite stand.*

und schließlich bei meiner Frau für die Fertigstellung des Manuskriptes und für alle Opfer, die sie auf sich nimmt und die damit verbunden sind, einen Physiker zum Mann zu haben.