

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
GARCHING BEI MÜNCHEN

Unbesetzte elektronische Oberflächen-
und Volumenzustände von Metallen

Unoccupied electronic bulk
and surface states of metals

Werner Altmann

IPP 9/66

Juni 1988

*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.*

June 1988

Abstract

This work shows that inverse photoemission has the same capabilities as angle resolved photoemission spectroscopy. To demonstrate this the triangulation - or energy coincidence method and a symmetry method have been used for the first time in inverse photoemission for the absolute determination of $E(\vec{k})$. To do this a high speed grating spectrometer has been constructed.

The method was applied for a systematic examination of the electronic structure of silver, copper and nickel. A large number of transitions, both in the bulk and at the surface, could be identified. In particular this work presents the first unambiguous identification of a barrier induced surface state and the first investigation of the lifetime of bulk states with inverse photoemission.

⁺) This report is identical with a dissertation under the same title which was submitted to the Bayerische Julius-Maximilian-Universität Würzburg in February 1988.

Juni 1988

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß die inverse Photoemission das volle Potential der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie besitzt. Erstmals wurden dabei das Triangulations – oder Energiekoinzidenzverfahren und ein Symmetrieverfahren zur absoluten $E(\vec{k})$ – Bestimmung in der inversen Photoemission angewandt. Dazu wurde ein lichtstarkes Gitterspektrometer aufgebaut und in Betrieb genommen.

Die Methode wurde zur systematischen Untersuchung der elektronischen Struktur von Silber, Kupfer und Nickel verwendet. Dabei konnte eine große Zahl von Volumenübergängen und Übergängen in Oberflächenzustände gemessen werden. Insbesondere wurden erstmals mit der inversen Photoemission ein bildbildungsinduzierter Oberflächenzustand eindeutig identifiziert und die Lebensdauer von Volumenzuständen untersucht.

⁺) Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im Februar 1988 bei der Bayerischen Julius-Maximilian-Universität in Würzburg eingereicht wurde.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Beschreibung der Proben und Inverse Photoemission	3
2.1 Beschreibung des fcc – Gitters	3
2.2 Modelle für Oberflächenzustände	6
2.3 Inverse Photoemission (IPE)	11
3. Das Experiment	14
3.1 Allgemeines zur Apparatur	14
3.2 Das Spiegelspektrometer	16
3.3 Das Gitterspektrometer	18
4. Messungen zur Volumenbandstruktur	21
4.1 Messungen auf Hochsymmetrielinien	21
4.2 Messungen in Spiegelebenen	28
4.3 Triangulation von Volumenübergängen	36
4.4 Anwendung einer Symmetriemethode	40
4.5 Messungen entlang $\Gamma(\Sigma)K(S)X$	45
5. Messung von Oberflächenzuständen	49
5.1 Bildladungsinduzierte Oberflächenzustände	49
5.2 Kristallinduzierte Oberflächenzustände	54
6. Peakbreiten und Lebensdauern	60
7. Zusammenfassung	65
Literaturverzeichnis	66

1. Einleitung

Geometrische und elektronische Struktur eines Festkörpers sind eng miteinander verknüpft und bestimmen dessen Eigenschaften. Dies gilt sowohl für das Volumen als auch für die Oberfläche eines Kristalls. Deshalb ist die Bandstruktur eines Festkörpers, d.h. die erlaubten Energieniveaus E in Abhängigkeit vom Wellenzahlvektor \vec{k} , von grundlegendem Interesse. Da Rechnungen zur Volumenbandstruktur $E(\vec{k})$ immer bestimmte Modellvorstellungen voraussetzen und auch immer Näherungen in sie eingehen, muß man diese durch möglichst viele experimentelle Daten verifizieren bzw. Daten bereitstellen um semiempirische Bandstrukturen an diese anpassen zu können. Photoemission und inverse Photoemission sind dazu gut geeignet, da diese beiden Methoden es gestatten diese $E(\vec{k})$ -Beziehungen zu messen. Beide Methoden sind dabei in gewisser Weise komplementär und erlauben es im Prinzip jeden Punkt im \vec{k} -Raum zu erreichen (siehe Kap. 2). Zusätzlich sind beide Methoden auch noch oberflächensensitiv. Dies kompliziert zwar einerseits die Auswertung der Messungen, bietet jedoch andererseits den Vorteil daß man auch Information über die elektronische Struktur in und vor der Oberfläche, die nicht mit der im Volumen identisch ist, gewinnen kann.

Gerade ein Verständnis der elektronischen Struktur der Oberfläche wäre aber von großer praktischer Bedeutung, da diese die Wechselwirkung zwischen Kristall und Umwelt bestimmt. Zwei besonders wichtige Bereiche sind in diesen Zusammenhang Grenzflächen zwischen zwei Festkörpern und die Adsorption von Atomen bzw. Molekülen, ersteres für die Elektronik und das zweite für ein Verständnis der Katalyse. Um diese Probleme angehen zu können muß man jedoch erst die Eigenschaften von reinen Oberflächen untersuchen.

Diese Arbeit verfolgte deshalb zwei Ziele:

- (i) Zum einen sollte die Methode der inversen Photoemission weiterentwickelt werden, und gezeigt werden daß die aus der "normalen" Photoemission bekannten Verfahren (z.B. die Triangulation zur absoluten \vec{k} -Bestimmung) auch in der inversen Photoemission anwendbar sind. Deshalb sollte auch ein leistungsfähiges Gitterspektrometer aufgebaut werden.
- (ii) Zum zweiten sollte die Methode der inverse Photoemission zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Silber, Kupfer und Nickel angewandt

werden. Diese Metalle bieten den Vorteil daß der besetzte Teil der Bandstrukturen aus Photoemissionsmessungen gut bekannt ist (siehe z.B. *Courths und Hüfner(1984)* für Cu, *Wern(1985)* für Ag), und es gibt deshalb auch gute Bandstrukturrechnungen für diesen Energiebereich. In neuerer Zeit gibt es, stimuliert durch experimentelle Ergebnisse unserer und anderer Arbeitsgruppen, auch Rechnungen, die den unbesetzten Teil der Bandstruktur bis über 20 eV oberhalb der Fermienergie E_F gut beschreiben.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist daß Photoemission und inverse Photoemission zwar verwandt sind, den untersuchten Kristall aber auf verschiedene Weisen stören: Bei der Photoemission werden ihm Elektronen entzogen, bei der inversen Photoemission werden Elektronen in den unbesetzten Teil der Bandstruktur eingefügt. Aus der Übereinstimmung der mit den verschiedenen Methoden gewonnenen Daten erhält man eine Berechtigung für die Interpretation dieser Daten mit Rechnungen für den Grundzustand (andere stehen nicht zur Verfügung).

2. Beschreibung der Proben und Inverse Photoemission

2.1. BESCHREIBUNG DES FCC - GITTERS

Silber, Kupfer und Nickel sind Metalle die unter normalen Bedingungen im festen Zustand ein kubisch flächenzentriertes Gitter (fcc = face centered cubic) besitzen. Dabei befinden sich, wie in Fig. 2.1 dargestellt ist, Atome jeweils auf den Ecken eines Würfels und außerdem noch in der Mitte der Würfelflächen. Dies ist die kubisch dichtest gepackte Struktur.

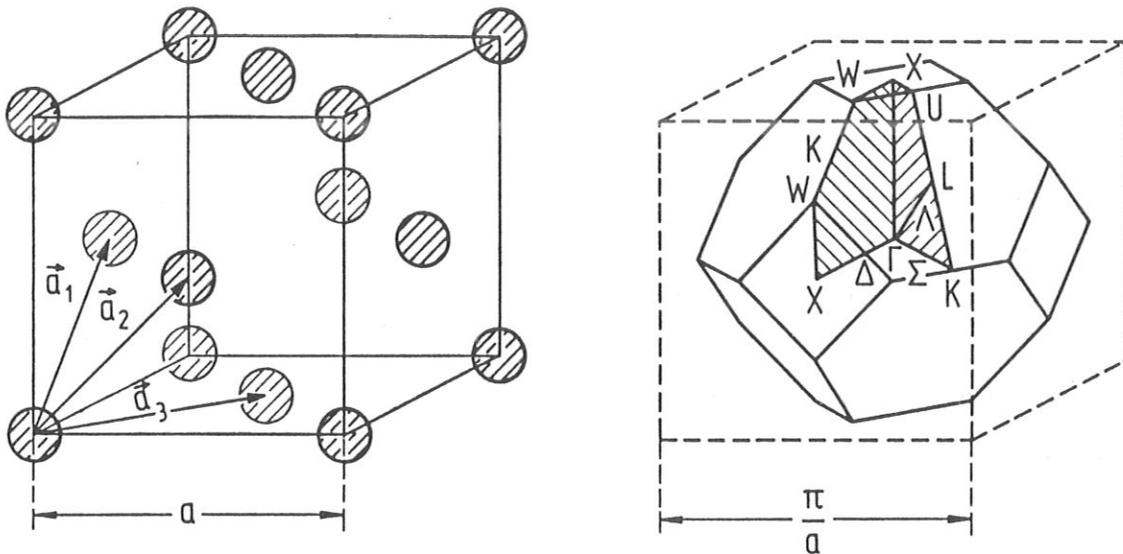


Fig.2.1: Das fcc - Gitter

(links): fcc - Gitter im Ortsraum. Die Atome sitzen auf den Ecken eines Würfels und auf den Mitten der Würfelflächen. Die Vektoren \vec{a}_i sind die Basisvektoren der primitiven Einheitszelle. (rechts): Erste Brillouinzone des fcc - Gitters. Die Buchstaben sind Bezeichnungen aus der Gruppentheorie (siehe z.B. Cornwell(1969)).

Schneidet man den unendlich gedachten Kristall senkrecht zu bestimmten Kristallrichtungen, so erhält man Oberflächen mit einer bestimmten Symmetrie. Experimente zur Strukturbestimmung (z.B. LEED (siehe Kap. 3.1)) ergeben, daß für diese drei Metalle die Struktur parallel zu den (001), (011) und (111) - Flächen der eines gedachten Volumenschnittes entspricht, d.h. diese Flächen sind nicht rekonstruiert. Lediglich eine Relaxation, das ist eine Änderung des Abstandes der Netzebenen, ist festzustellen.

Die elektronische Struktur von Kristallen wird im Impulsraum (\vec{k} - Raum) beschrieben. Dabei kommt die Periodizität des Ortsgitters in den sogenannten reziproken Gittervektoren

$$\vec{G} = \sum_{i=1}^3 m_i \vec{a}_i^*, \quad m_i \in N \quad (2.1)$$

zum Ausdruck, die mit den Basisvektoren des Ortsgitters \vec{a}_i über die Relation

$$\vec{a}_i^* = 2\pi \epsilon_{ijk} \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \circ (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)} \quad (2.2)$$

verknüpft sind. Die Wigner - Seitz Zelle in reziproken Raum, die Brillouinzone, ist für das fcc - Gitter ebenfalls in Fig. 2.1 dargestellt. Die Bezeichnungen mit großen lateinischen und griechischen Buchstaben für Hochsymmetrielinien und -punkte stammen aus der Gruppentheorie (siehe z.B. *Cornwell(1969)*). Ebenfalls eingezeichnet sind die beiden nicht äquivalenten Spiegelebenen des fcc - Gitters, die nach den Symmetriepunkten, die in ihnen liegen, als ΓXWK - und ΓXUL - Ebene bezeichnet werden.

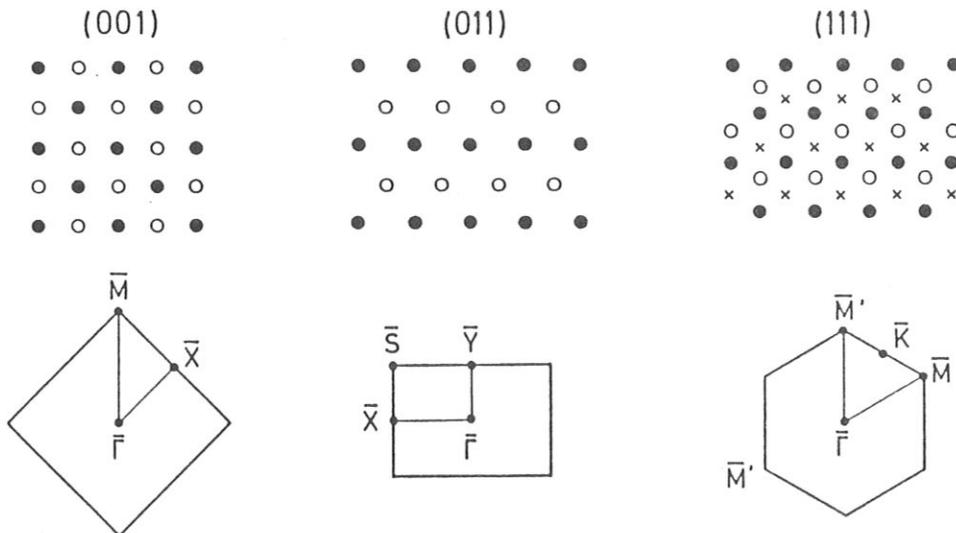


Fig. 2.2: Oberflächengitter von fcc - Kristallen

Die Abbildung zeigt von links nach rechts die (001), (011) und (111) - Oberfläche von fcc - Kristallen (oben). • 1. Atomlage, o 2. Lage, x 3. Lage. Darunter ist jeweils die zugehörige Oberflächenbrillouinzone mit den Bezeichnungen für Hochsymmetriepunkte dargestellt.

Für die Oberfläche ist der Zusammenhang zwischen den Basisvektoren des realen Gitters \vec{b}_i und denen des reziproken Gitters \vec{b}_i^* durch

$$\vec{b}_i \circ \vec{b}_j^* = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.3)$$

gegeben. Reales und reziprokes Gitter für die (001), (011) und (111) Oberflächen von fcc - Kristallen sind in Fig. 2.2 gezeichnet. Die Bezeichnungen für Hochsymmetriepunkte und -linien sind hier ebenfalls Großbuchstaben, jedoch sind sie mit einem Querstrich versehen. So heißt das Zentrum der Brillouinzone im Dreidimensionalen $\bar{\Gamma}$ und im Zweidimensionalen $\bar{\Gamma}$.

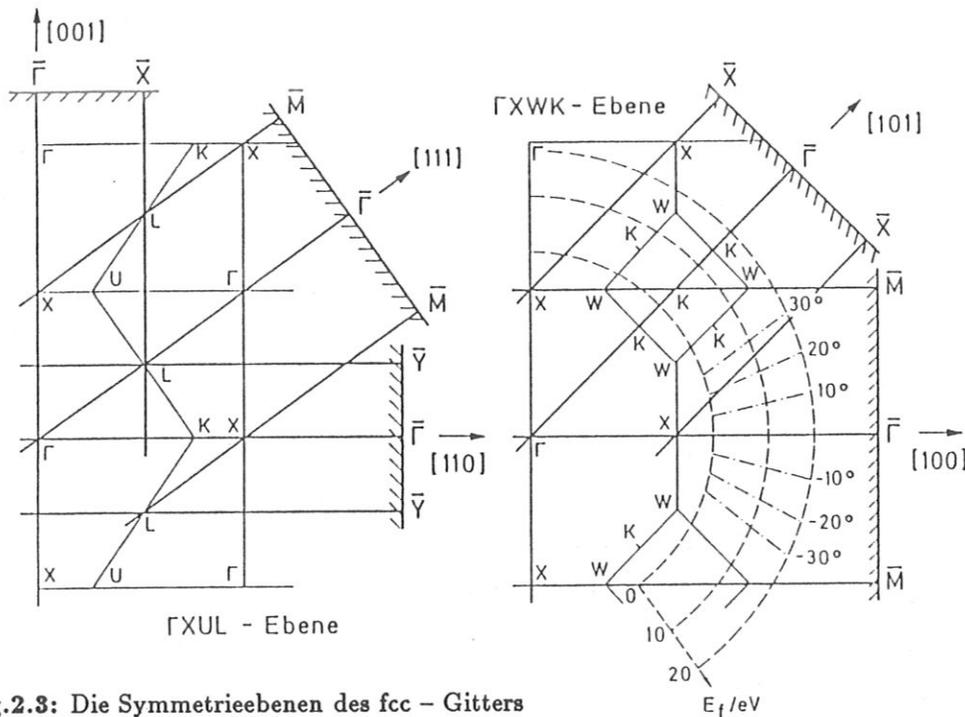


Fig.2.3: Die Symmetrieebenen des fcc - Gitters

ΓXWK - und ΓXUL - Ebene des fcc - Gitters mit den Bezeichnungen für die Hochsymmetriepunkte und -linien. Buchstaben mit Querstrich beziehen sich auf die Oberflächenbrillouinzone. Ebenfalls eingezeichnet sind einige Kurven konstanter Energie und konstanten Polarwinkels Θ für freie Elektronen (Werte für Ag).

Projiziert man das Volumengitter auf das Oberflächengitter so entspricht ein Punkt in letzterem einer Linie im dreidimensionalen Raum. Für die Symmetrieebenen des fcc - Gitters ist dieser Zusammenhang im Impulsraum für die im Folgendem untersuchten Flächen in Fig. 2.3 gezeichnet.

2.2. MODELLE FÜR OBERFLÄCHENZUSTÄNDE

Die Ursache für das Auftreten von Oberflächenzuständen ist, daß reale Kristalle endlich sind. Zusätzlich zu den Blochwellen, die die Eigenzustände eines unendlich ausgedehnten Kristalles bilden, sind nun noch Lösungen der Schrödingergleichung möglich die zu Wellenfunktionen gehören, die in Richtung der Oberflächennormalen für $z_i \rightarrow \infty$ ebenfalls über alle Grenzen anwachsen. Man kann diese nämlich für $z_i = z_{i,0}$, wobei $z_{i,0}$ die Position der Oberfläche sein soll, unter bestimmten Bedingungen an in das Vakuum abfallende Funktionen anpassen. Diese neu hinzukommenden Zustände werden als Oberflächenzustände oder – resonanzen bezeichnet, je nachdem ob sie in einer Lücke der projizierten Bandstruktur liegen oder nicht.

Die erste theoretische Voraussage von Oberflächenzuständen findet sich bei *Tamm(1932)*. Tamm – Oberflächenzustände sind durch das Oberflächenpotential von Volumenzuständen abgespalten und man kann sie als einen Bandverbiegungseffekt in der ersten atomaren Lage betrachten. Eine zweite Art von Oberflächenzuständen sind die sogenannten Shockley – Zustände (*Maue(1935)*, *Shockley(1939)*). Sie treten in Bandlücken auf, die durch die Hybridisierung sich kreuzender Bänder entstehen, z.B. in den Lücken der sp – Bänder am X – und am L – Punkt von Übergangsmetallen. Dabei muß die betrachtete Bandlücke invertiert sein ("Shockley inverted gap"), im anderen Fall ist ein Anpassen der Wellenfunktion im Vakuum, einer abfallenden Exponentialfunktion, an die Wellenfunktion im Kristall an der Oberfläche desselben nicht möglich (*Forstmann(1978)*, *Pendry und Gurman(1975)*), wie in Fig. 2.4 dargestellt.

Beide Arten von Oberflächenzuständen wurden bei Photoemissionsmessungen im besetzten Teil der Bandstruktur beobachtet (siehe z.B. *Courths und Hüfner(1984)* für Cu). Zur Beschreibung dieser Zustände eignen sich Ergebnisse von Rechnungen dünner Filme. Man vergleicht dann die Struktur der obersten Atomlage mit der von tieferliegenden Lagen und interpretiert die Differenzen als oberflächenspezifische Strukturen. Beispiele für solche Rechnungen finden sich bei *Ho et al.(1980)* und *(1983)* für Ag, *Gay et al.(1979)*, *Smith et al.(1980)*, *Euceda et al.(1983a)* und *(1983b)* für Cu und *Arlinghaus et al.(1980)* für Ni.

Eine ganz andere Art von Oberflächenzuständen sind die bildladungsinduzier-

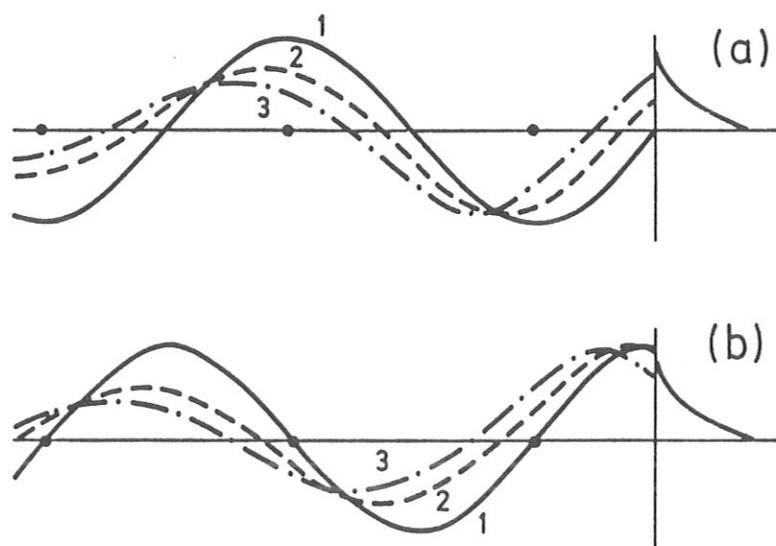


Fig 2.4: Anpassen von Oberflächenzuständen

Das Anpassen einer ins Vakuum abfallenden Funktion an eine Wellenfunktion im Kristall ist nur im Falle eines "Shockley inverted gap" (b) möglich. (1 = Wellenfunktion am unteren Rand der Lücke; $E_1 < E_2 < E_3$). (aus Forstmann(1978))

ten Oberflächenzustände. Sie treten auf wenn Elektronen zwischen dem Bildkraftpotential und dem Kristall gefangen werden. Zustände dieser Art wurden erstmals von *Cole und Cohen(1969)* diskutiert, um Messungen von *Sommer(1964)*, bei denen Elektronen auf die Oberfläche von flüssigen Helium geschossen wurden und der Strom parallel zur Oberfläche und durch diese hindurch gemessen wurde, zu erklären. Das dabei angenommene Potential ist in Fig. 2.5 (a) gezeichnet. Lässt man nun $V_0 \rightarrow \infty$ und $d \rightarrow 0$ gehen, so erhält man für das Problem eine Differentialgleichung die in der Form identisch ist mit der radialen Schrödingergleichung für das Coulombpotential. Die Bewegung parallel zur Oberfläche wird dabei als freielektronenartig angenommen, mit der effektiven Masse m^* als Parameter.

Echenique und Pendry(1978) diskutierten diese Zustände mit Hilfe eines Vielfachreflexionsmodells: Eine ebene Welle ist dabei zwischen Kristall und der Oberflächenbarriere gefangen und die Reflexionen am Kristall und an dieser Barriere werden durch die Faktoren $r_C e^{i\Phi_C}$ und $r_B e^{i\Phi_B}$ (r = Reflexionskoeffizient, Φ = Phasenänderung, C = crystal, B = barrier) beschrieben. Überlagert man nun die einfallende Welle Ψ_0 und alle reflektierten Wellen so ergibt sich als Ge-

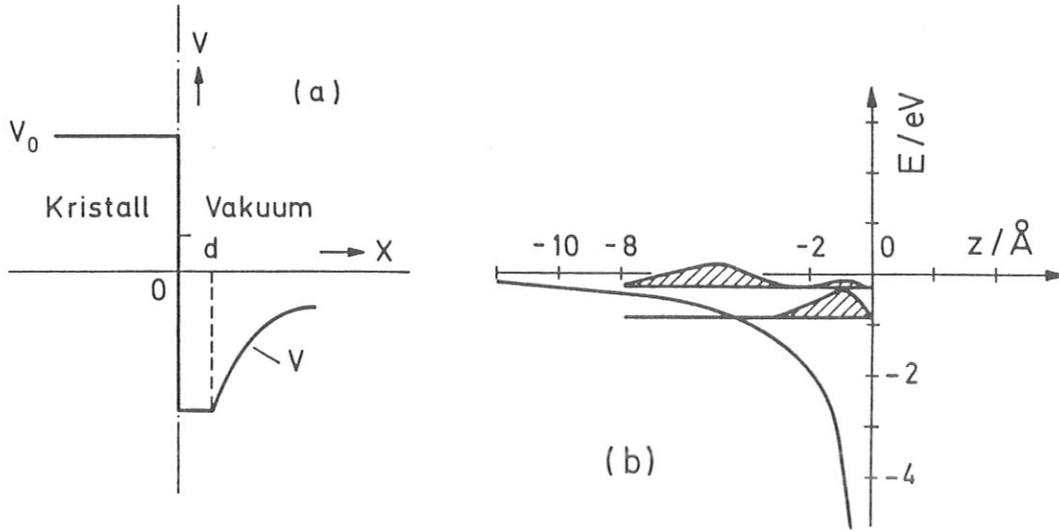


Fig. 2.5: Modellpotentiale an der Oberfläche

(a) Oberflächenpotential von Cole und Cohen(1969). (b) Oberflächenzustände für $\frac{1}{4z}$ -Potential und unendlich große Bandlücke (aus McRae(1979)).

samtwellenfunktion

$$\Psi_{\infty} = \sum_{n=0}^{\infty} (r_B e^{i\Phi_B} r_C e^{i\Phi_C})^n \Psi_0 = [1 - (r_B e^{i\Phi_B} r_C e^{i\Phi_C})]^{-1} \Psi_0. \quad (2.4)$$

Ein gebundener Oberflächenzustand ist nun in dieser Beschreibung ein Pol in der Streuamplitude, da der Zustand dann selbsterhaltend ist. Dafür muß gelten

$$r_B e^{i\Phi_B} r_C e^{i\Phi_C} = 1 \quad (2.5)$$

d.h. da r_B und r_C immer ≤ 1 sind, muß $r_B = r_C = 1$ sein und $\Phi_B + \Phi_C = 2\pi n$, wobei n eine ganze Zahl ist. Die erste Bedingung bedeutet, daß wir gebundene Zustände nur unterhalb des Vakuumniveaus E_{vac} finden ($r_B = 1$) und sie müssen in einer Lücke der projizierten Bandstruktur liegen ($r_C = 1$). Durch die Phasenbeziehung werden dann die Energieeigenwerte festgelegt.

Dazu ist es nötig die Änderung von Φ_B und Φ_C mit der Energie zu betrachten. McRae(1971) und Pendry und Gurman(1975) zeigten, daß sich Φ_C unter sehr allgemeinen Bedingungen innerhalb einer Bandlücke um π ändert. Für das reine Bildkraftpotential $V(z) \propto \frac{1}{4z}$ wurde die Abhängigkeit der Barrierenphase von der Energie, $\Phi_B(E_{\text{vac}} - E_z)$, von Echenique und Pendry(1978) berechnet. Für die folgende Diskussion jedoch ist eine einfache Näherungsformel von McRae(1979)

ausreichend

$$\Phi_B(E_{vac} - E_z) = \pi(\sqrt{3.4eV/(E_{vac} - E_z)} - 1). \quad (2.6)$$

Dabei ist E_z die Energie ohne die kinetische Energie parallel zur Oberfläche. Die Energien $E_{z,n}$ für die bildkraftinduzierten Zustände sind dann durch

$$E_{z,n} = -0.85eV/(n + a)^2, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (2.7)$$

mit

$$a = \frac{\pi}{2}(\pi - \Phi_C) \quad (2.8)$$

gegeben. Ist die Lücke in der projizierten Volumenbandstruktur, die diese Oberflächenzustände ermöglicht, ein "Shockley inverted gap", so existieren auch noch ein oder zwei weitere Zustände ($n = 0$ und evtl. $n = -1$).

Vergleicht man die Aussagen des vorherigen Abschnitts mit denen, die sich ergeben wenn man für die Oberflächenbarriere ein einfaches Stufenpotential annimmt, so kann man anschaulich zwischen kristallinduzierten (Shockley -) Zuständen und bildkraftinduzierten Oberflächenzuständen unterscheiden. Für das Stufenpotential gilt nämlich (*Smith(1985)*)

$$\tan(\Phi_B/2) = -\sqrt{(E_{vac} - E_z)/E_z} \quad (2.9)$$

d.h. Φ_B divergiert hier nicht für $E_z \rightarrow E_{vac}$, und man erhält deshalb nicht die Serie von Rydbergzuständen, die man im Fall der Bildkraftbarriere erhält. Man findet jedoch auch hier für den Fall eines "Shockley inverted gap" den $n = 0$ und evtl. den $n = -1$ - Zustand. Letztere Zustände sind also unabhängig von der Form der Barriere vorhanden, sofern die Volumenbandstruktur bestimmte Voraussetzungen erfüllt und heißen deshalb kristallinduziert, die $n \geq 1$ - Zustände sind dagegen an das Vorhandensein des Bildkraftpotentials gebunden, also bildkraftinduziert.

Echenique und Pendry(1978) zeigten nun noch, daß die kristallinduzierten Zustände in einem Bereich liegen wo die Änderung von Φ_C mit der Energie groß ist, während die bildkraftinduzierten Zustände in einem Bereich liegen wo $\frac{\partial \Phi_B}{\partial E}$ groß ist und daß diese Variationen $\frac{\partial \Phi_C}{\partial E}$ und $\frac{\partial \Phi_B}{\partial E}$ direkt proportional zum Integral der Wellenfunktionen auf der Kristallseite bzw. der Vakuumseite der Oberfläche

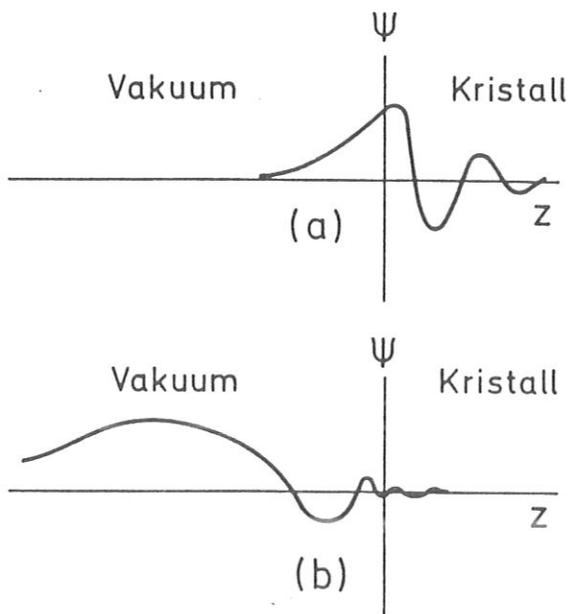


Fig. 2.6: Wellenfunktionen von Oberflächenzuständen

Wellenfunktion eines (a) kristallinduzierten - und eines (b) bildladungsinduzierten Oberflächenzustandes (aus Echenique und Pendry(1978)).

sind. Daraus sieht man, daß ein kristallinduzierter Oberflächenzustand im wesentlichen in den ersten Atomlagen lokalisiert ist, ein Bildkraftzustand weit vor dem Kristall, wie es in Fig. 2.6 schematisch dargestellt ist.

2.3. INVERSE PHOTOEMISSION (IPE)

Um Informationen über elektronische Zustände zu erhalten muß man Übergänge zwischen diesen untersuchen. Man tut dies in der inversen Photoemission, indem man Elektronen auf einen Kristall schießt und das von diesem dabei emittierte Licht beobachtet (siehe Fig. 2.7 (a)).

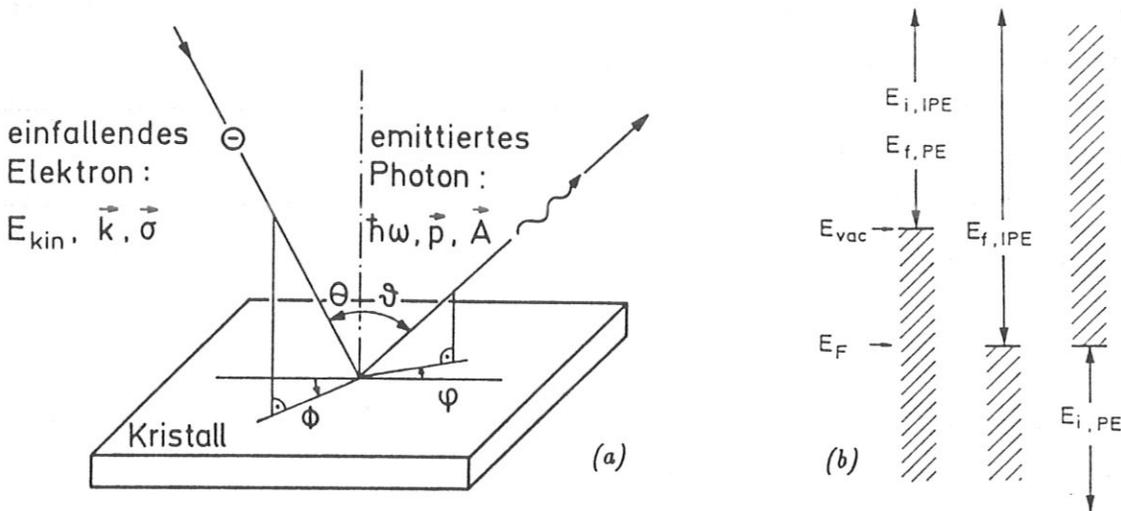


Fig. 2.7: Inverse Photoemission

(a) Definition der bei der inversen Photoemission auftretenden Parameter. (b) Erreichbare Energiezonen in der Photoemission und der inversen Photoemission.

Das ist, wie durch den Namen inverse Photoemission schon nahegelegt wird, der zeitumgekehrte Vorgang zur "normalen" Photoemission. Die beiden Methoden unterscheiden sich in ihrer theoretischen Behandlung nur um einen Phasenraumfaktor (Pendry(1981)) und die im Experiment erreichbaren Energiebereiche ergänzen sich (siehe Fig. 2.7 (b)): Der Anfangszustand in der Photoemission muß besetzt sein, also unterhalb E_F liegen, der Endzustand in der inversen Photoemission muß unbesetzt sein, ist also oberhalb der Fermienergie liegen. Der Endzustand in der Photoemission und der Anfangszustand in der inversen Photoemission sind beide oberhalb des Vakuumniveaus E_{vac} , da nur hier ein Übergang von Elektronen zwischen Kristall und Vakuum möglich ist.

Bei strahlenden Übergängen eines Elektrons muß Energie - und Impulserhal-

tung gewährleistet sein

$$E_i = E_f + \hbar\omega \quad (2.10)$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f + \vec{q} \quad (2.11)$$

Hier bezeichnen die Indizes i und f Anfangs- und Endband des Elektrons ($i = \text{initial}$, $f = \text{final}$), \vec{k} und \vec{q} sind die Wellenzahlen von Elektron und Photon. Gleichung (2.11) kann für ein freies Elektron nicht erfüllt werden, in einem Festkörper jedoch kann der Kristall als Ganzes Impulse $\hbar\vec{G}$ aufnehmen, wobei \vec{G} ein Vektor des reziproken Gitters ist, und es ist deshalb möglich beim Übergang den Gesamtimpuls zu erhalten. Auch ist für Photonenenergien $\hbar\omega \leq 40\text{eV}$ der Betrag des Impulses $|\vec{q}|$ des Photons klein gegen typische Längen in der Brillouinzone, z.B. die Strecke $\overline{\Gamma X}$, und klein gegen die Impulse der Elektronen. Deshalb kann (2.11) als

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f + \vec{G} \quad (2.12)$$

geschrieben werden und die Übergänge können in einem reduzierten Zonenschema als \vec{k} -erhaltende, direkte Übergänge angenommen werden. Dies wird in Fig. 2.8 durch senkrechte Pfeile symbolisiert.

Die Messung der IPE-Spektren erfolgte in dieser Arbeit auf zwei verschiedene Arten. Bei der Bremsstrahlungsisochromatenspektroskopie (BIS) ist die Energie der nachgewiesenen Photonen, $\hbar\omega_0$, fest und zum Aufnehmen eines Spektrums wird die Energie der einfallenden Elektronen variiert. Es werden also Anfangszustand $\langle i |$ und Endzustand $| f \rangle$ gleichzeitig verändert und wir erwarten in unseren Spektren dann Peaks, wenn wir ein Anfangsband erreichen, bei dem es zu gleichem \vec{k} -Wert ein um $\hbar\omega_0$ tieferliegendes Band im Festkörper gibt, wie es in Fig. 2.8 (a) gezeichnet ist. Normiert wird dabei immer auf die gleiche Ladung pro Meßpunkt, und man muß bei dieser Methode immer darauf achten, ob man zusätzliche Strukturen durch diese Art der Normierung erhält.

Das ist bei der in Fig. 2.8 (b) dargestellten Methode, die in Anlehnung an die in der Photoemission übliche Bezeichnung als CIS (= constant initial state) - Spektroskopie bezeichnet werden soll, nicht nötig. Das Meßverfahren besteht hier darin, daß man bei fester Anfangsenergie E_i und festem Impuls $\hbar\vec{k}_i$ das Spektrum der emittierten Photonen detektiert. Direkte strahlende Übergänge geben

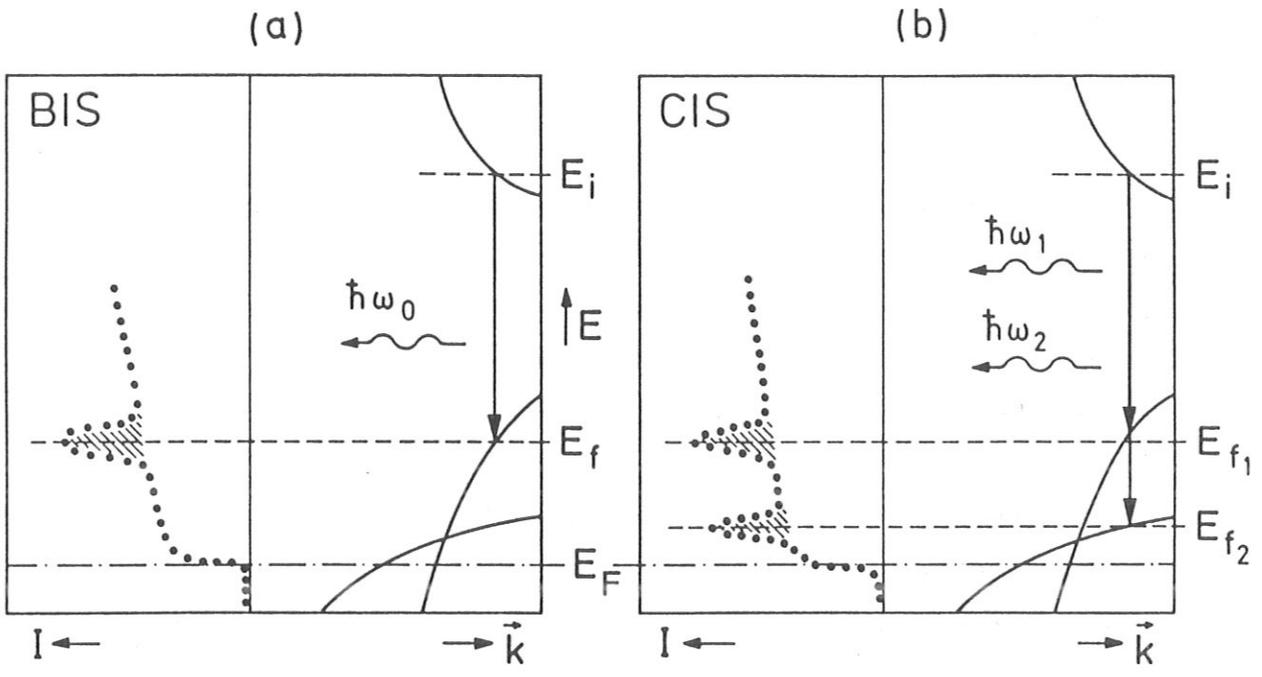


Fig. 2.8: Betriebsarten der inversen Photoemission

(a) Bremsstrahlungsisochromatenspektroskopie: Im Spektrum können dort Peaks auftreten, wo zwei Bänder beim gleichem \vec{k} gerade um $\hbar\omega_0$ verschiedene Energien haben. (b) "constant initial state" - Spektroskopie: An einem Punkt im \vec{k} - Raum sind, kinematisch betrachtet, alle Übergänge in tieferliegenden unbesetzte Bänder beobachtbar.

hier Anlaß zu Peaks bei Energien $\hbar\omega = E_i - E_f$, die der Energiedifferenz vom Anfangsband in ein Endband, wiederum bei gleichem \vec{k} , entsprechen.

3. Das Experiment

3.1. ALLGEMEINES ZUR APPARATUR

Die Experimente wurden in einem aus zwei Kammern bestehenden Ultrahochvakuumsystem durchgeführt. Der Grundriß der Apparatur ist schematisch in Fig. 3.1 aufgezeichnet. Die Kammer, die das Gitterspektrometer enthält, kann mit einem Durchgangsventil von der zweiten Kammer getrennt werden. Dies ist nötig, da die Gitter nicht ausheizbar sind und da das Vakuum dort möglichst selten gebrochen werden sollte.

Die Kammer die das Spiegelspektrometer enthält ist mit den in der Oberflächenphysik üblichen Geräten ausgestattet:

- (i) Eine Ionenkanone¹ dient zum Reinigen der Proben durch Beschuß mit Edelgasionen.
- (ii) Hinter dem Kristall ist eine Heizung angebracht, um diesen ausheilen zu können (Strahlungs- oder Elektronenstoßheizung).
- (iii) LEED² (Low Energy Electron Diffraction, Beugung langsamer Elektronen) ist nötig um die kristalline Ordnung und die Orientierung der Probenoberfläche zu kontrollieren.
- (iv) AES² (Auger-Elektronen-Spektroskopie) dient zum Überprüfen der Sauberkeit der Probe.
- (v) Ein Quadrupol-Massenspektrometer³ erlaubt die Kontrolle der Zusammensetzung des Restgases und der Reinheit von Gasen.
- (vi) Außerdem waren noch eine elektrolytische Chlor-Quelle⁴ und mehrere Gaseinlaßventile für die Probenpräparation vorhanden.

¹Modell 04-131F und 20-005F von Physical Electronics Industries, Inc., 7317 South Washington Ave., Edina, Min 55435, USA

²LEED - AES - System von OMIKRON Vakuumphysik GmbH, Parkstr. 16, 6204 Taunusstein

³Modell QX200 von Vacuum Generators GmbH, Rheinstr. 29, 6200 Wiesbaden

⁴Chlorquelle zur Verfügung gestellt von Prof. Dr. A. Goldmann, Gesamthochschule Kassel, 3500 Kassel

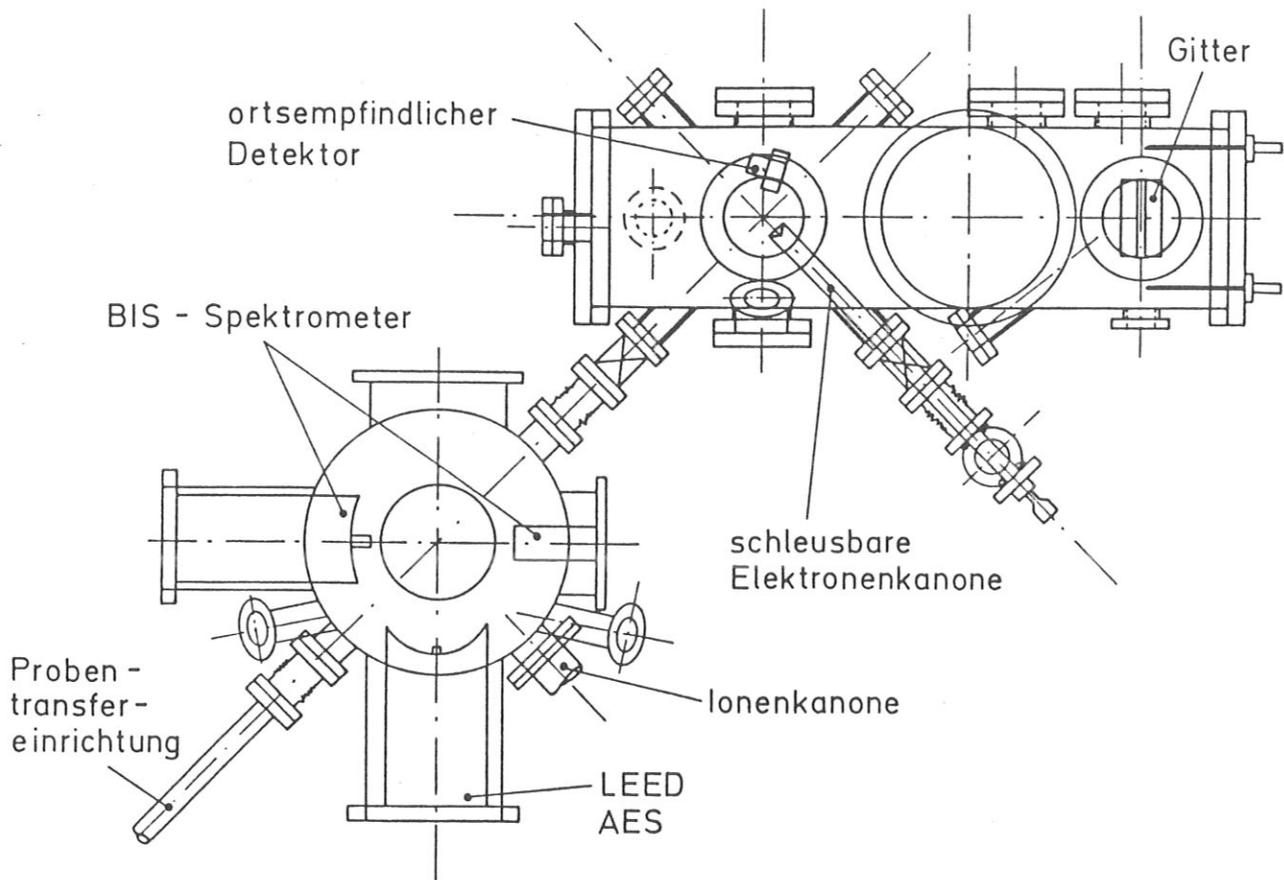


Fig. 3.1: Schematischer Grundriß der Apparatur

Das System besteht aus zwei getrennten Kammern. Die eine enthält die zur Probenpräparation und - Charakterisierung nötigen Geräte und das Spiegelspektrometer, die zweite beherbergt das Gitterspektrometer.

Der Basisdruck in dieser Kammer betrug $p_{basis} \leq 2 \times 10^{-8}$ Pa, beim Messen war der Druck $p_{mess} \leq 5 \times 10^{-8}$ Pa. Die entsprechenden Werte für die Gitterspektrometerkammer sind $p_{basis} \leq 1 \times 10^{-8}$ Pa und $p_{mess} \leq 3 \times 10^{-8}$ Pa. Als Pumpen dienten Ionengetterpumpen und Titansublimationspumpen mit LN_2 -Kühlfallen⁵. Am Probenpräparationssystem stand für das Abpumpen grösserer Gasmengen noch ein Pumpstand mit Turbomolekularpumpe und Rotationspumpe zur Verfügung.

⁵Pumpen von Varian GmbH, Breitwiesenstr. 9, 7000 Stuttgart - Vaihingen

3.2. DAS SPIEGELSPÉKTROMETER

Das für die winkelaufgelöste Bremsstrahlungsisochromatenspektroskopie verwendete Spektrometer ist schematisch in Fig. 3.2 dargestellt. Da es im wesentlichen dem von *K. Desinger et al. (1984)* konstruiertem Gerät entspricht, soll es hier nur kurz beschrieben werden.

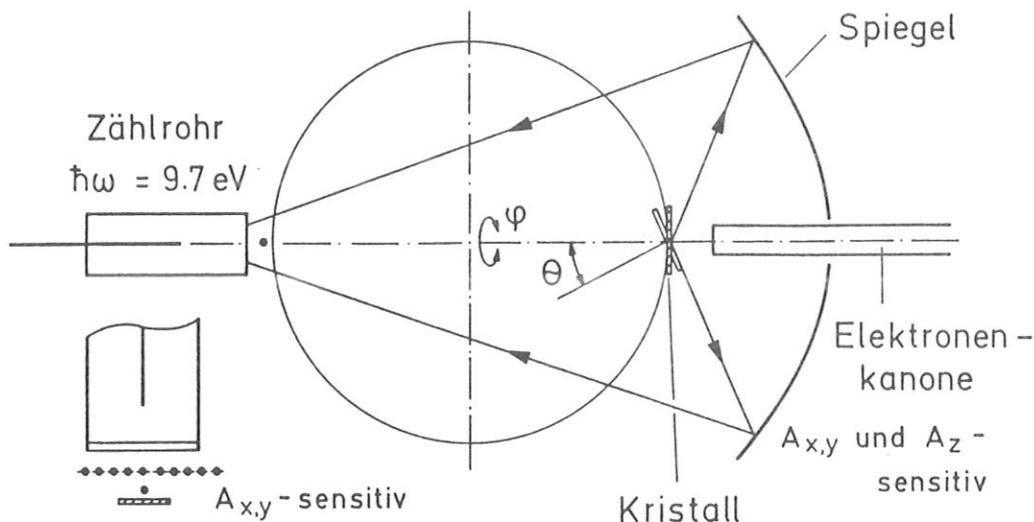
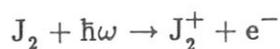


Fig. 3.2: Schematische Darstellung des Spiegelspektrometers

Die "normale" Versuchsanordnung für BIS besteht aus Elektronenkanone, Spiegel und Zählrohr. Dabei wird das von der Probe emittierte Licht aus einem großem Winkelbereich nachgewiesen. Die Detailzeichnung links unten zeigt eine alternative Anordnung, in der z - polarisiertes Licht nicht detektiert wird (siehe Text).

Detektor und Elektronenkanone stehen einander gegenüber und das Licht, das die Probe emittiert, wird mittels eines Hohlspiegels in das Zählrohr fokussiert. Die Probe kann gekippt werden und so der Polarwinkel Θ , und damit die Parallelkomponente k_{\parallel} der einfallenden Elektronen, variiert werden. Der Elektronenstrahl wird in einer einfachen Kanone mit Wolfram - oder Tantalfilament und einer elektrostatischen Einzellinse präpariert.

Als Detektor dient ein energieselektives Geiger-Müller-Zählrohr, das von *Dose (1977)* in der Oberflächenphysik eingeführt wurde. Dabei ist die untere Grenze des Bandpasses durch die Ionisierungsschwelle von molekularem Jod



und die obere Grenze durch die Absorptionskante des verwendeten Fensters gegeben (siehe Fig. 3.3 (a)). Die mit dem ursprünglich benutzten CaF_2 -Fenster erreichte Auflösung war $\Delta E = 0.8 \text{ eV}$ (FWHM) bei einer mittleren Quantenenergie von $\hbar\omega_0 = 9.7 \text{ eV}$. Durch Einbau eines SrF_2 -Fensters, das vor das CaF_2 -Fenster geschwenkt werden konnte, erzielten wir Werte von $\Delta E = 0.4 \text{ eV}$ und $\hbar\omega_0 = 9.5 \text{ eV}$. Die Zählraten unter sonst gleichen Bedingungen verhielten sich wie ca. 4:1. Ein Beispiel für die Messung mit verbesserter Auflösung zeigt Fig. 3.3 (b).

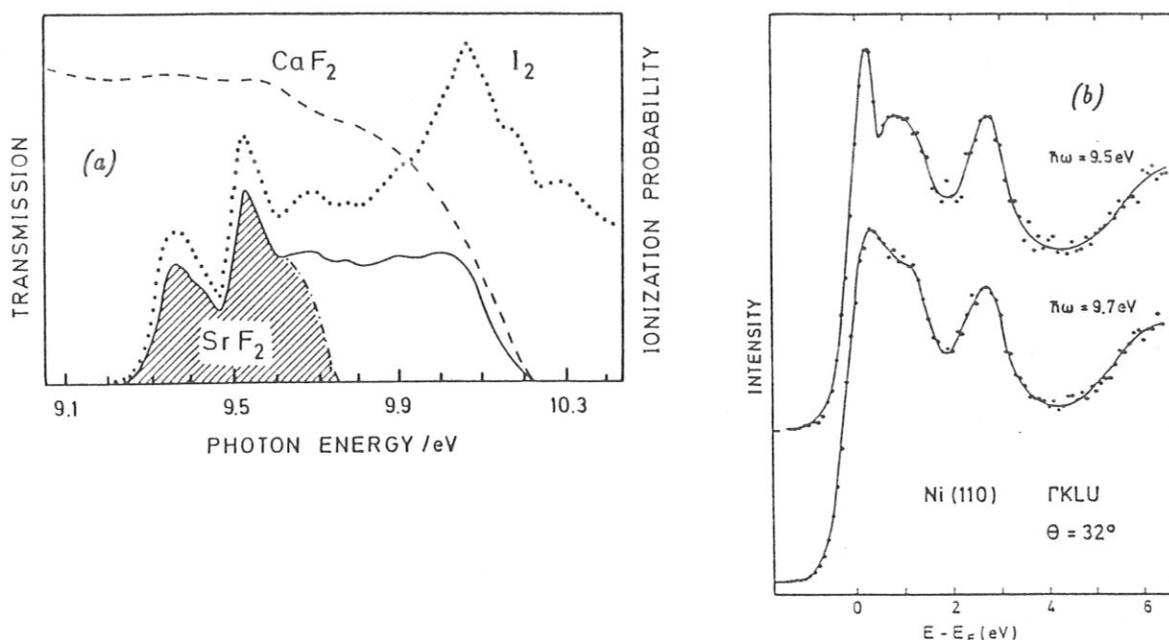


Fig.3.3: Auflösung des BIS – Spektrometers

(a) Die Zählrohrauflösung wird durch die Ionisierungsschwelle von Jod und die Absorptionskanten von CaF_2 bzw. SrF_2 bestimmt. (b) Beispiel für die verbesserte Auflösung mit dem SrF_2 -Fenster. (aus Goldmann et al.(1985))

Die Probe konnte auch noch in eine zweite Meßposition direkt vor das Zählrohr gebracht werden. Als Elektronenquelle dienten hier ein Wolframdraht und ein Netz, um die Elektronen in etwa senkrecht auf die Probe zu lenken (siehe Denninger(1982)). In dieser Anordnung wird im wesentlichen das Licht nachgewiesen, das senkrecht aus dem Kristall austritt, während mit der Spiegelanordnung Licht aus einem großem Winkelbereich in den Detektor fokussiert wird.

3.3. DAS GITTERSPEKTROMETER

Das gemeinsam mit Herrn K. Desinger gebaute Gitterspektrometer, das hier näher beschrieben werden soll, erlaubt es inverse Photoemission mit variabler Quantenenergie zu betreiben. Da die zu erwartenden Zählraten wesentlich geringer waren als die mit dem Zählrohr erzielten Werte, wurde bei diesem Spektrometer besonderer Wert auf möglichst hohe Lichtstärke und auf gute Vakuumbedingungen (sie ermöglichen lange Meßzeiten und niedrige Dunkelzählraten) gelegt.

Letzteres wurde durch Unterbringung des Spektrometers in einer vom Probenpräparationssystem getrennten Kammer erreicht. Die Elektronenkanone ist schleusbar angebaut um das Vakuum möglichst nie brechen zu müssen. Das ist auch deshalb von Nutzen, da die verwendeten holographischen Konkavgitter⁶ nur ein Ausheizen des kompletten Systems bei Temperaturen $T \leq 100^\circ\text{C}$ erlauben. Durch sorgfältiges Abschirmen des Detektors und der Ionengetterpumpe wurde der Wert der Dunkelzählrate auf weniger als einen Impuls pro Sekunde auf alle 256 Kanäle des Detektors gedrückt.

Der Aufbau des Spektrometers ist folgendermaßen (siehe Fig. 3.1): Detektor und Elektronenkanone befinden sich beide nahe beieinander auf dem Rowlandkreis dessen Radius $r \simeq 400$ mm ist. Bei der Elektronenkanone handelte es sich anfangs um einen raumladungsbegrenzten Typ in der sogenannten Pierce - Anordnung, da damit bei vorgegebener Beschleunigungsspannung U der maximale Strom I , bei nur geringer Divergenz des Elektronenstrahls, erzielt werden kann. Um die zur Verfügung stehenden Ströme weiter zu erhöhen wurde in einem zweiten Modell eine Zwischenelektrode eingefügt, die auf etwa doppelte Beschleunigungsspannung gelegt wurde⁷. Die vier zur Verfügung stehenden Spalte (0.4 bis 1.0 mm Breite) sind auf der Anode der Elektronenkanone eingearbeitet.

Da der Winkel zwischen einfallendem Elektronenstrahl und beobachtetem Licht ca. 45° beträgt (siehe Fig. 3.4), sieht man für senkrechten Elektroneneinfall auf die Probe sowohl Licht von Dipolen senkrecht zur Probenoberfläche

⁶Gitter von Jobin Yvon I.S.A., 16-18 rue du canal, 91160 Longjumeau, France

⁷Beim Design wurden wir von Herrn Dr. H. Liebl (MPI für Plasmaphysik, 8046 Garching) beraten.

(in dieser Arbeit auch als z - polarisiert bezeichnet), als auch Licht von Dipolen in der Probenoberfläche (im Folgenden oft x - bzw. y - polarisiert benannt). Für das Erzielen von k_{\parallel} - Werten $\neq 0 \text{ \AA}^{-1}$ sind zwei Kipprichtungen um eine Achse in der Probenoberfläche, senkrecht zur Zeichenebene von Fig. 3.4 möglich. Für das hier gewählte Koordinatensystem ist nun der Nachweis für x - polarisiertes Licht unabhängig vom Polarwinkel Θ , für positive Kippwinkel $\Theta \geq 0^\circ$ wird z - polarisiertes Licht gegenüber y - polarisiertem Licht bevorzugt nachgewiesen, für Winkel $\Theta \leq 0^\circ$ sind die Verhältnisse umgekehrt. Das bedeutet, daß das Gitterspektrometer für Messungen bei $k_{\parallel} \neq 0 \text{ \AA}^{-1}$ auch polarisationsempfindlich ist.

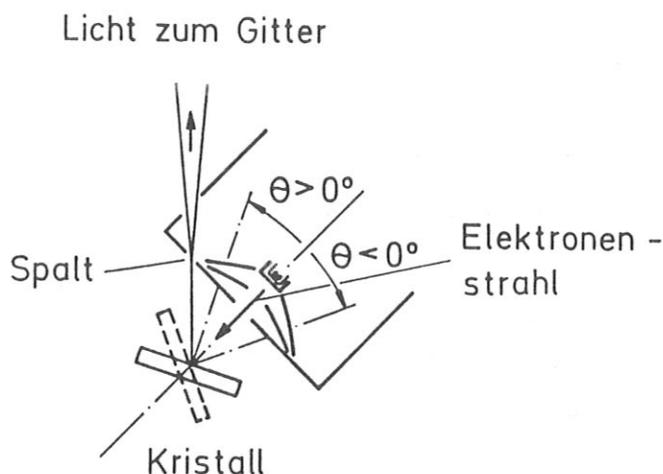


Fig. 3.4: Geometrie des CIS - Spektrometers

Durch Drehen des Kristalls zu positiven bzw. negativen Winkeln Θ kann man zwischen y - und z - polarisiertem Licht unterscheiden (siehe Text). (x = senkrecht zur Zeichenebene, z = senkrecht zur Probenoberfläche)

Die beiden holographischen Konkavgitter sind je 80×120 mm groß. Sie besitzen 1000 bzw. 2400 Linien/mm, um die Potonenenergiebereiche von 10 bis 25 eV und von 20 bis 40 eV Quantenenergie mit vernünftiger Auflösung messen zu können.

Zum Nachweis der Quanten diente ein positionsempfindlicher Detektor⁸. Dieser besteht aus zwei Vielkanalplatten von je 25 mm aktivem Durchmesser und einer

⁸SSL Modell 239G von Surface Science Laboratories, Inc., 4151 Middlefield Rd., Palo Alto, CA 94303, USA

resistiven Anode. Auf der ersten Vielkanalplatte wird nun durch ein ankommendes Photon ein Elektron ausgelöst, das durch die beiden Platten vervielfacht wird. Die auf der kissenförmigen Anode ankommende Ladung wird an den vier Ecken derselben abgegriffen und aus dem Verhältnis der Ladungen die Position in zwei Dimensionen berechnet. Diese Information steht in Form von zwei 8 - Bit Worten zum Einlesen in einen Rechner zur Verfügung. Die in der gewählten Geometrie auftretenden Abbildungsfehler waren so gering, daß für den normalen Meßbetrieb das Aufnehmen der eindimensionalen Information ausreichend war.

Die Begrenzung der nachweisbaren Photonenenergien erfolgt durch zwei Effekte: Bei hohen Quantenenergien ($\hbar\omega \geq 45\text{eV}$) wird die Reflektivität der Gitter so schlecht, daß keine vernünftigen Zählraten mehr zu erreichen sind, bei kleinen Quantenenergien ($\hbar\omega \leq 10\text{eV}$) wird dagegen die Wahrscheinlichkeit ein Photoelektron an der Vorderseite der ersten Vielkanalplatte zu erhalten gering.

Die Eichung des Spektrometers erfolgte durch Ausmessen von bekannten Linien der Edelgase Helium und Argon. Dazu wurde das betreffende Gas in die Kammer eingelassen (ca. 1×10^{-4} Pa) und durch Elektronenstoß angeregt ($U \simeq 400\text{V}$, $I \simeq 1\text{mA}$). Später wurde dann noch vor jeder Meßserie die Lage der 0. Ordnung gemessen um für kleine Abweichungen in der Spaltposition und der Gitterstellung zu korrigieren.

4. Messungen zur Volumenbandstruktur

4.1. MESSUNGEN AUF HOCHSYMMETRIELINIEN

In diesem Kapitel werden nun die Messungen auf Ag, Cu und Ni vorgestellt und die Volumenübergänge diskutiert. Die Besprechung der Oberflächenzustände schließt sich dann in Kap. 5 an.

Als Basis für die Interpretation dienen Bandstrukturrechnungen und das Dreistufenmodell (*Woodruff et al.(1982), Dose(1983)*). Dabei wird der Vorgang beim Messen mit der inversen Photoemission in drei Schritte zerlegt, die einzeln diskutiert werden, analog zum Dreistufenmodell der Photoemission (*Berglund und Spicer(1964)*). Diese Art der Interpretation hat den Vorteil daß sie physikalisch einsichtig ist. Streng betrachtet lassen sich die Schritte jedoch nicht voneinander trennen und eine Beschreibung im sogenannten Einstufenmodell, wie von *Pendry(1980)* und *(1981)* vorgeschlagen, wäre angemessen. Nichtsdestoweniger ist aber eine Diskussion im Dreistufenmodell, wegen der Anschaulichkeit desselben, immer nützlich.

Die drei zu betrachtenden Vorgänge sind:

- (i) Das Ankoppeln der ankommenden Elektronen an ein Volumenband des Kristalls.
- (ii) Die Bewegung des Elektrons im Kristall. Dabei gehen Elektronen durch nichtstrahlenden Zerfall aus dem Anfangszustand $E_i(\vec{k}_i)$ verloren.
- (iii) Der optischer Zerfall durch einen direkten, d.h. \vec{k} - erhaltenden Übergang.

Der Photonenfluß für Photonen der Energie $\hbar\omega_0$ und einfallende Elektronen der Energie E_i kann dann folgendermaßen beschrieben werden

$$N(\hbar\omega_0, E) \propto \sum_{i,f} \int_{\Omega} d^3k |P_{fi}|^2 c_i \delta(E_i(\vec{k}) - E_f(\vec{k}) - \hbar\omega_0) \delta(E - E_i(\vec{k})) \quad (4.1)$$

Dabei ist P_{fi} das Übergangsmatrixelement für optische Dipolstrahlung und i und f sind Indizes für Anfangs - (initial -) und Endband (final state). Beide Zustände müssen natürlich unbesetzt sein. c_i beschreibt den ersten Schritt, die Ankopplung des einfallenden Elektrons an das Anfangsband $|i\rangle$. Wir erwarten, daß c_i groß ist, wenn dieses Band den Charakter von freien Elektronen besitzt. Die erste δ - Funktion sortiert solche Bereiche aus dem \vec{k} - Raum aus, in denen bei gleichem

\vec{k} - Wert zwei Bänder gerade um die Energiedifferenz $\hbar\omega_0$ getrennt sind, und die zweite δ - Funktion legt die Energie des Anfangszustandes als die des einfallenden Elektrons fest.

Diese Diskussion sagt also nichts über den Untergrund oder über Zustandsdichteeffekte aus. Der Untergrund ist hauptsächlich durch optische Übergänge von Elektronen, die zuvor einen inelastischen Energieverlust durch Elektron - Loch - Paarbildung erlitten haben, gegeben (*Dose und Reusing 1980*). Er ist i.a. eine langsam variierende Funktion von E und macht sich in den Spektren hauptsächlich als linearer Anstieg bemerkbar.

Zustandsdichtestrukturen sind auf nicht \vec{k} - erhaltende Übergänge zurückzuführen. Dabei muß ein weiterer Partner Impuls aufnehmen, z.B. ein Phonon. Wo jedoch direkte, \vec{k} - erhaltende, Übergänge möglich sind, dominieren diese meist die Spektren.

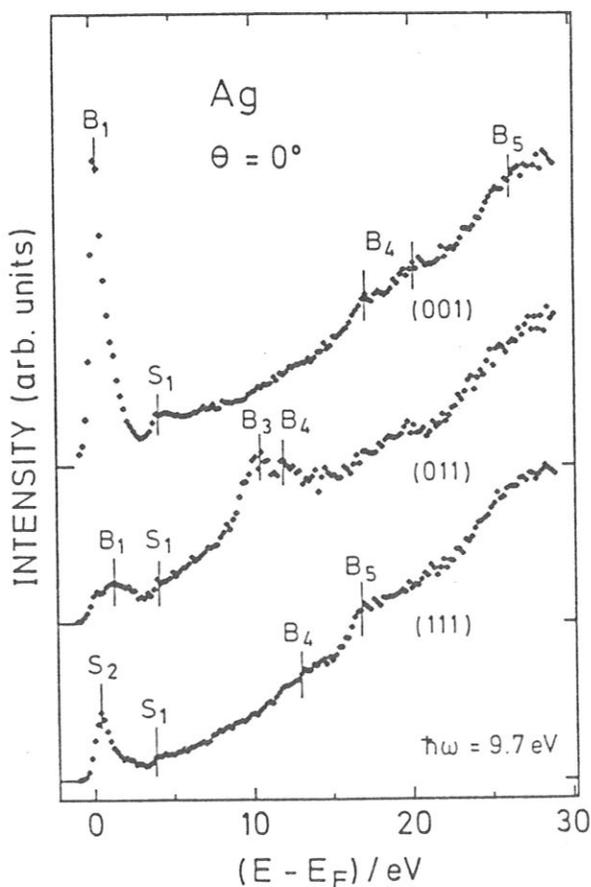


Fig.4.1: BIS - Spektren von Silber

Das Bild zeigt die BIS - Spektren von den drei niedrig indizierten Ag - Flächen für senkrechten Elektroneneinfall. Die Volumen - bzw. Oberflächenstrukturen sind mit "B" und "S" gekennzeichnet. Aufgetragen ist die Zahl der nachgewiesenen Photonen, normiert auf gleiche Ladung pro Meßpunkt, über der Energie des Endzustandes.

Betrachten wir nun die Bremsstrahlungsisochromatenspektren für senkrechten Elektroneneinfall auf die drei niedrig indizierten Silberflächen (Fig. 4.1). Die mit "B" gekennzeichneten Strukturen kommen von Volumenübergängen im Silber ($B = \text{bulk}$), die mit "S" bezeichneten Peaks und Schultern sind auf Übergänge in Oberflächenzustände zurückzuführen ($S = \text{surface}$). Da beim Übertritt eines Elektrons vom Vakuum in den Kristall die Parallelkomponente k_{\parallel} des Wellenzahlvektors erhalten bleibt, müssen wir zur Interpretation der Spektren in Fig. 4.1 die Bandstruktur von Ag entlang (001), (011) und (111) betrachten, d.i. entlang ΓX , $\Gamma K X$ und ΓL (siehe Fig. 4.2 (a)). Senkrecht zur Oberfläche gibt es jedoch einen Potentialsprung und infolgedessen ändert sich die Komponente in Normalenrichtung k_{\perp} und ist aus dem Experiment nicht bekannt.

Das Spektrum von Ag(001) zeigt in drei Energiebereichen Emission, die als vom Volumen ausgehend bezeichnet ist: Ein dominierender Peak bei der Fermieenergie E_F und zwei breite Strukturen bei $E_f \simeq 17\text{eV}$ und bei $E_f \simeq 25\text{eV}$. Betrachtet man die Bandstruktur von Ag entlang $\Gamma(\Delta)X$, so kann man diese Strukturen leicht als direkte Übergänge im Volumen identifizieren. B_1 entspricht dabei einem Übergang von Band 7 nach Band 6 (die Bänder sind hier mit steigender Energie durchnummeriert), wie durch einen 9.7 eV "langen" Pfeil in Fig. 4.2 (a) angedeutet ist. Das Anfangsband ist gut freielektronenartig, d.h. sowohl die Lage, als auch die Steigung paßt gut zur $E(\vec{k})$ - Beziehung für freie Elektronen ($(00\bar{2})$ - Band; der rez. Gittervektor ist in Einheiten von ΓX angegeben. Als inneres Potential, d.h. Energienullpunkt, wurde $V_0 = E_F - 4.4\text{eV}$ (*Wern et al.(1985)*, *Goldmann et al.(1986)*) gewählt. Die beiden betrachteten Bänder sind vom Typ Δ_1 und der Übergang ist deshalb dipolerlaubt, mit maximaler Emission normal zur Δ - Achse (*Eberhard und Himpsel(1980)*). Da unser Spiegelspektrometer das Licht aus einem großem Winkelbereich aufsammelt, können wir ihn gut sehen. Ein genaues Betrachten der Bandstrukturrechnung zeigt, daß $E_f = -0.4\text{eV}$ sein soll, d.h. das Endband wäre schon besetzt. Daß wir diesen Übergang trotzdem sehen, kann mehrere Gründe haben, nämlich:

- (i) Das begrenzte Auflösungsvermögen unseres Spektrometers und
- (ii) Abweichungen der gerechneten von der realen Bandstruktur

oder eine Kombination dieser Ursachen.

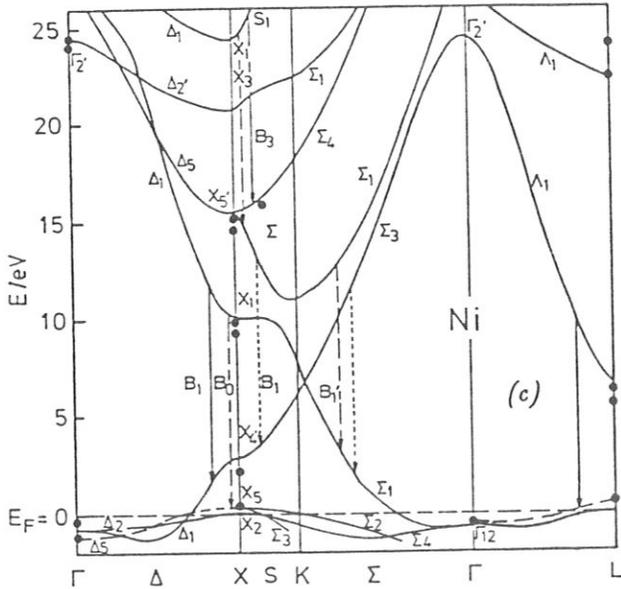
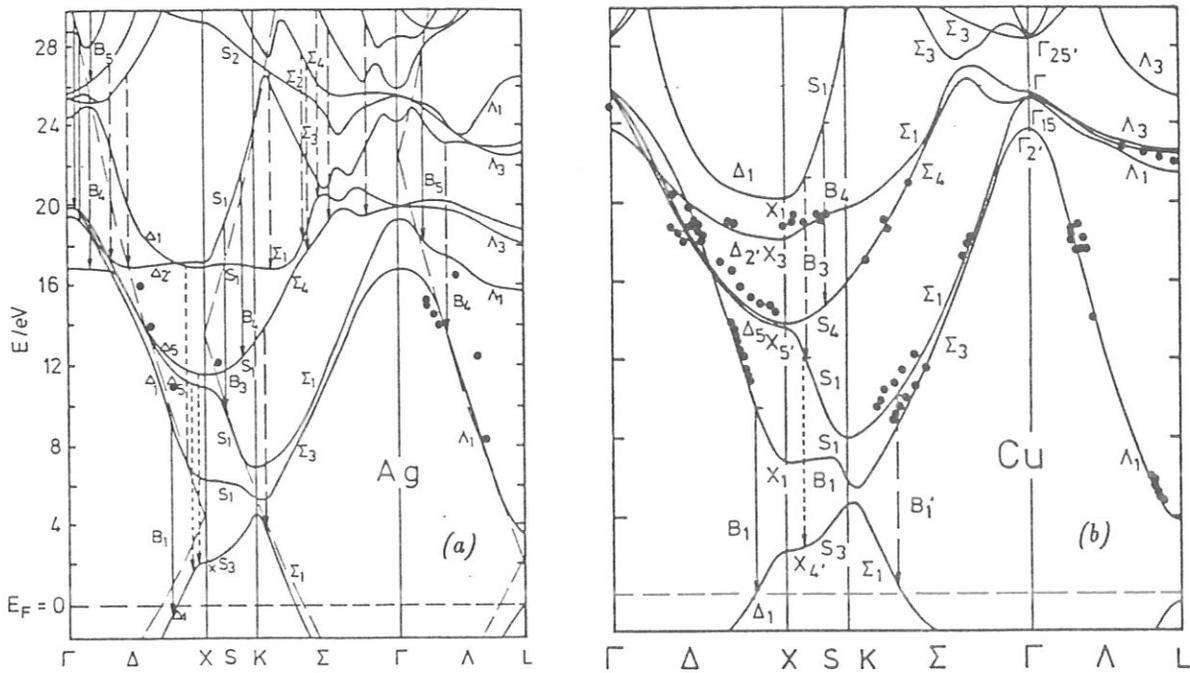


Fig. 4.2: Bandstruktur von Silber, Kupfer und Nickel

Die durchgezogenen Linien stellen die Bandstrukturen von Ag (a), Cu (b) (Eckardt et al. (1984)) und Ni (c) (Bross und Schiekel (priv. Mitteilung)) dar. Pfeile bezeichnen mögliche Übergänge (siehe Text). • Ergebnisse anderer Autoren, siehe (a) Wern (1985), (b) Courths und Hüfner (1984), (c) Goldmann et al. (1985). Die gestrichelte Linie stellt in (a) die Parabeln für freie Elektronen dar, in (b) Meßwerte von Himpsel et al. (1979).

Auch die breite, mit B_4 bezeichnete Struktur ist Volumenübergängen zuzuordnen, jedoch besteht sie aus mehreren, im Experiment nicht aufgelösten Komponenten. Drei der Übergänge haben Endenergien $E_f = 17.0 \text{ eV} \dots 17.5 \text{ eV}$, bei zweien liegt der Endzustand zwischen 19.5 eV und 20.0 eV . Zwei kinematisch mögliche

Übergänge sind gestrichelt gezeichnet, da das Anfangsband hier nicht zum freielektronenartigen Band mit dem reziproken Gittervektor $(00\bar{2})$ gehört, an das die Elektronen bevorzugt ankoppeln. Alle fünf Übergänge sind jedoch erlaubt.

Der Peak B_5 bei ca. 25 eV kann qualitativ als Übergang von freielektronenartigen Zuständen in Bänder nahe 25 eV gedeutet werden. Da der oder die Anfangszustände jedoch oberhalb des Bereichs der vorliegenden Rechnung liegen, ist eine genauere Diskussion nicht möglich.

In Fig. 4.2 (a) finden sich nun noch weitere Möglichkeiten für Übergänge in der Volumenbandstruktur, die gepunktet eingezeichnet sind. Auch hier ist der Anfangszustand nicht gut erreichbar. Zusätzlich sind diese direkten Übergänge genau am X - Punkt noch dipolverboten, da die jeweils beteiligten Bänder gleiche Parität besitzen. Dieser Charakter der Wellenfunktionen ist wahrscheinlich auch noch nahe am X - Punkt dominant und deshalb sind in den gemessenen Spektren keine Beiträge von ihnen zu sehen.

Auch für Ag(111) sind mehrere Volumenbeiträge erkennbar, wobei der Intensitätsunterschied zwischen B_4 und B_5 auffällt. Die Volumenbandstruktur entlang $\Gamma(\Delta)L$ zeigt, daß für B_5 Übergänge möglich sind, die gut erreichbar sind, B_4 kann nur aus Bereichen mit flachen Anfangsbändern kommen (d.h. c_i ist klein). Für die Struktur bei $E_f \simeq 25$ eV ist eine genaue Zuordnung wiederum nicht möglich. Weitere kinematisch erlaubte Übergänge, die wegen einer kleinen Ankopplungswahrscheinlichkeit c_i für die einfallenden Elektronen und evtl. kleinen Matrixelementen (kein Paritätswechsel am nahen L - Punkt) nicht zu sehen sind, sind hier nicht eingezeichnet.

Das 0° - Spektrum der (011) - Fläche schließlich zeigt eine breite Doppelstruktur oberhalb von $E_f \simeq 10$ eV, die noch einen "Schwanz" besitzt der bis $E_f \simeq 20$ eV reicht. Sie gehört zu den beiden B_3 und B_4 bezeichneten Pfeilen in Fig. 4.2 auf der Linie K(S)X. Die beiden Übergänge starten von Band 11, das in diesem Bereich dicht am gestrichelt gezeichnetem Band für freie Elektronen mit dem Gittervektor $(0\bar{2}\bar{2})$ liegt. Andere Übergänge, die in diesem Energiebereich möglich sind, sollten nur wenig zur beobachteten Emission beitragen. Dies wird auch noch durch eine Berechnung von Übergangsmatrixelementen von den entsprechenden Übergängen in Cu(011) erhärtet (Wern(1985)), dessen Bandstruktur ähnlich der

von Silber ist. Im Fall von Kupfer tragen die anderen möglichen Übergänge wegen der schlechten Ankoppelbedingungen und wegen der kleinen Matrixelemente nur mit ca. 3% zur Emission bei. Für den "Schwanz", der bis 20 eV reicht, ist jedoch Emission von anderen Anfangsbändern als dem $(0\bar{2}\bar{2})$ -artigem Band nötig (gestrichelte Pfeile in Fig. 4.2 (a)). Die Bänder sind auch hier freielektronenartig, gehören aber zu den reziproken Gittervektoren $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}1\bar{1})$ und $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

Die Schulter S_2 kann, wenn man nur das vorliegende Spektrum betrachtet, auch als Volumenübergang B'_2 von Band 9→6 interpretiert werden. Die später in Fig. 4.4 sichtbare Dispersion macht diese Interpretation auch für $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ unwahrscheinlich. B_1 bei ca. 2 eV kann mit Fig. 4.2 nicht erklärt werden. Auch hier bieten die Ergebnisse zu $k_{\parallel} \neq 0 \text{ \AA}^{-1}$ eine Erklärung: B_1 ist schon bei $k_{\parallel} = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ kinematisch möglich und kann deshalb wegen der \vec{k} -Unschärfe des Elektronenstrahls schon für $\Theta = 0^\circ$ gesehen werden.

Die Struktur bei $E_f \geq 25 \text{ eV}$ kann wieder nur qualitativ gedeutet werden. Eine genaue Diskussion ist nicht möglich, da keine Rechnung zum Vergleichen existiert.

Die Bandstruktur von Kupfer (Fig. 4.2 (b)) ist ähnlich der von Silber. Auch hier sind die d-Bänder (Ag: 4d, Cu: 3d) weit unterhalb der Fermienergie, und damit für die inverse Photoemission unerreichbar. Jedoch hat Cu eine deutlich kleinere Gitterkonstante als Ag ($a_{\text{Ag}} = 4.09 \text{ \AA}$, $a_{\text{Cu}} = 3.64 \text{ \AA}$ (Kittel(1976))) und deshalb größere reziproke Gittervektoren ($\Gamma X_{\text{Ag}} = 1.54 \text{ \AA}^{-1}$, $\Gamma X_{\text{Cu}} = 1.74 \text{ \AA}^{-1}$). Ein guter Wert für das innere Potential ist $V_{0,\text{Cu}} = -7.5 \text{ eV}$ (Courths et al.(1981b), Westphal und Goldmann(1989)). Deshalb liegt die bereits auf Ag(011) beobachtete Struktur B_4 hier bei $14.3 \pm 0.3 \text{ eV}$ und kann wieder als direkter Übergang von Band 11→9, wie schon beim Ag, erklärt werden. Allerdings sollte der Übergang B_3 bei 11.6 eV deutlich stärker emittieren (Wern(1985)). Das Verschwinden von B_3 läßt sich aber durch ein einfaches Argument erklären: Der Anfangszustand befindet sich nämlich für Cu im Gegensatz zu Ag schon nahe am X-Punkt. Dort ist jedoch die Steigung des Bandes gering, d.h. nicht gut freielektronenartig. B_3 kann deshalb dort zwar dipolerlaubt sein und ein großes Übergangsmatrixelement besitzen, wegen der schlechten Ankopplung sehen wir den Übergang aber trotzdem nicht in unseren Spektren.

Auf Ni(011) tritt der Peak B_4 bei $E_f \simeq 16 \text{ eV}$ auf, ca. 2 eV höher in der Energie

als bei Cu. Da die Gittervektoren von Ni ($a_{\text{Ni}} = 3.52 \text{ \AA}^{-1}$, $\Gamma X_{\text{Ni}} = 1.78 \text{ \AA}^{-1}$) etwa gleich groß sind wie die von Cu, muß man das damit erklären, daß man dem Ni ein um etwa 2 eV verschiedenes inneres Potential $V_{0,\text{Ni}} = -5.4 \text{ eV}$ zuweist, in Übereinstimmung mit dem Wert von *Himpsel et al. (1979)*. Der Übergang B_3 ist auch hier, aus den selben Grund wie beim Cu, nicht im Spektrum zu identifizieren.

Bei allen drei Metallen ist als prominentester Peak der Volumenübergang von Band 6→7 auf den (001) - Flächen zu sehen. Die Endzustandsenergien sind $E_{f,\text{Ag}} = 0.2 \text{ eV}$, $E_{f,\text{Cu}} = 0.5 \text{ eV}$ und $E_{f,\text{Ni}} = 1.4 \text{ eV}$. Auch hier kann man diesen Unterschied für einen Übergang zwischen zwei freielektronenartigen Bändern auf das unterschiedliche innere Potential zurückführen. Daß der Unterschied in der Peaklage nur etwa 1 eV ist liegt daran, daß die Peakposition 0.5 eV beim Cu, wie schon beim Ag, nicht unbedingt die Lage des Endbandes exakt wiedergibt.

Für Cu und Ni sind auf den (011) - Achsen bei niedrigen Energien noch drei weitere Übergänge denkbar: Der bereits bei Ag beobachtete Übergang B_1 ist jetzt auch schon für $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ kinematisch möglich. Er wird jedoch nicht beobachtet, da er direkt am X-Punkt dipolverboten ist und deshalb vermutlich auch nahe X nur ein sehr kleines Matrixelement besitzt. B'_1 ist zwar dipolerlaubt, das Anfangsband hat aber nur sehr wenig Anteil von einer in $\Gamma K X$ - Richtung laufenden ebenen Welle. Er ist deshalb für die beiden Metalle nur sehr schwach ausgeprägt. Das Band 7 hat die Symmetrie Σ_3 und deshalb ist $c_i \equiv 0$ und der Übergang 7→6 nicht zu sehen.

Die hochliegenden Übergänge B_4 und B_5 auf den (001) - und (111) - Flächen müssen bei Cu und Ni wegen der großen Gitterkonstanten bei hohen Energien liegen. Sie wurden bisher nicht gemessen.

Nickel zeigt, im Unterschied zu Ag und Cu, auf allen drei Flächen noch eine Struktur nahe beim Fermi-niveau E_F . Das sind Übergänge ins das oberste, unbesetzte d - Band, das bei Ni in der Umgebung des X - Punktes und des L - Punktes oberhalb E_F liegt. Bis auf diesen Übergang sind sich die IPE - Daten der drei Metalle aber sehr ähnlich und die unterschiedlichen Peakpositionen lassen sich leicht im Bild freier Elektronen erklären.

4.2. MESSUNGEN IN SPIEGELEBENEN

In diesem Abschnitt wenden wir uns nun Messungen zu, die bei nicht senkrechtem Einfall der Elektronen auf die Probenoberflächen vorgenommen wurden. Die Messungen erfolgten alle mit dem in Kap. 3.2 beschriebenen Spiegelspektrometer, wobei die Normale der Probenoberfläche und der Wellenzahlvektor der einfallenden Elektronen in einer Spiegelebene des Kristalls lagen. Ein Beispiel sind die in Fig. 4.3 gezeigten Spektren für Ag(011) - Γ XUL.

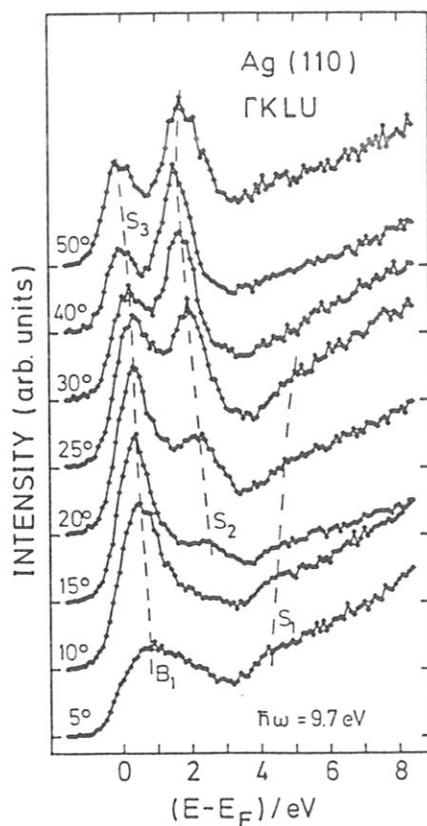


Fig. 4.3: BIS - Spektren von Ag(011)

Das Bild zeigt BIS - Spektren von Ag(011) zu verschiedenen Polarwinkeln Θ , d.h. zu verschiedenen k_{\parallel} , des einfallenden Elektronenstrahls. Der Wellenzahlvektor \vec{k} der Elektronen lag dabei in der Γ XUL - Ebene des Kristalls. (aus Altmann et al.(1986))

Die in den Spektren enthaltenen Informationen sind:

- (i) Die Energien der am Übergang beteiligten Zustände E_i und E_f und
- (ii) die Parallelkomponente k_{\parallel} des Wellenzahlvektors der Elektronen, mit

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \sin(\Theta), \quad E_{kin} = eU + \Phi_{Kathode} - \Phi_{Anode}, \quad (4.2)$$

die im Vakuum und im Kristall bis auf einen reziproken Gittervektor des Oberflächengitters gleich ist.

Für die Diskussion der Spektren bietet es sich deshalb an, diese in ihnen enthaltenen Informationen in sogenannten $E(k_{\parallel})$ - Auftragungen zu verdichten. Dies ist für die (001), (011) und (111) - Flächen von Ag, Cu und Ni in den Figuren 4.4 bis 4.6 aufgezeichnet. Aufgetragen ist dabei die Energie des Endzustandes über der Parallelkomponente des Wellenzahlvektors. Zusätzlich sind durch eine schraffierte Linie die Lücken in der projizierten Bandstruktur angedeutet. Man erhält diese projizierte Bandstruktur, indem man zu einem gegebenen k_{\parallel} und zu einer gegebenen Energie die Bandstruktur entlang k_{\perp} nach erlaubten Volumenzuständen absucht. Ein k_{\parallel} - Wert entspricht einer Linie im \vec{k} - Raum (siehe Fig. 2.3) und wenn man für eine Energie keinen erlaubten Zustand entlang dieser Linie findet, so ist man in einer solchen Lücke. Durchgezogene Linien beziehen sich auf Rechnungen für Oberflächenzustände und werden in Kap. 5 diskutiert.

Beginnen wir nun mit der Diskussion der Spektren der (011) - Flächen. Die Spektrenserie für Ag (011) - ΓXUL in Fig. 4.3 zeigt für den Energiebereich nahe bei E_F nur einen Volumenübergang B_1 , der für große k_{\parallel} in die Lücke der projizierten Bandstruktur bei \bar{Y} läuft. Er wird interpretiert als Übergang von Band 8 \rightarrow 6 und für große k_{\parallel} als Übergang in den Oberflächenzustand S_3 . Das Intensitätsverhalten ist so zu deuten: Bei $\bar{\Gamma}$ ist der Übergang nahe am X - Punkt und dort ist er dipolverboten ($X_5 \rightarrow X_4$, (Eberhardt und Himpsel(1979)). Außerdem ist die Steigung der Anfangsbänder dort nicht freielektronenartig. Mit größer werdendem k_{\parallel} entfernt man sich vom X - Punkt und auch das Anfangsband wird freielektronenartiger. Infolgedessen wird B_1 stärker. Ähnliches gilt für Kupfer, siehe die Messungen von Jacob et al.(1986). Für $k_{\parallel} \approx 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ sind dann Übergänge aus Band 7 möglich, die aber für Ag schon Endzustandsenergien unterhalb E_F haben sollten. Auch wird für größere k_{\parallel} - Werte c_i wieder kleiner und deshalb B_1 schwächer. Bei Ni scheint die Situation etwas unterschiedlich. Wie aus der freielektronenartigen Beschreibung der Bänder mit einem inneren Potential zu erwarten ist (siehe Kap. 4.1), liegt B_1 hier bei höheren Energien und muß nun mit dem Übergang von Band 7 \rightarrow 6 erklärt werden. Im Bild fast freier Elektronen handelt es sich jedoch auch hier um den gleichen Übergang vom (000) - artigen Anfangsband in ein Band das zu den reziproken Gittervektoren ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) und ($1\bar{1}\bar{1}$) gehört.

Im ΓXWK - Azimut wurden bei Ag(011) zwei Volumenübergänge, B'_2 und B'_1 ,

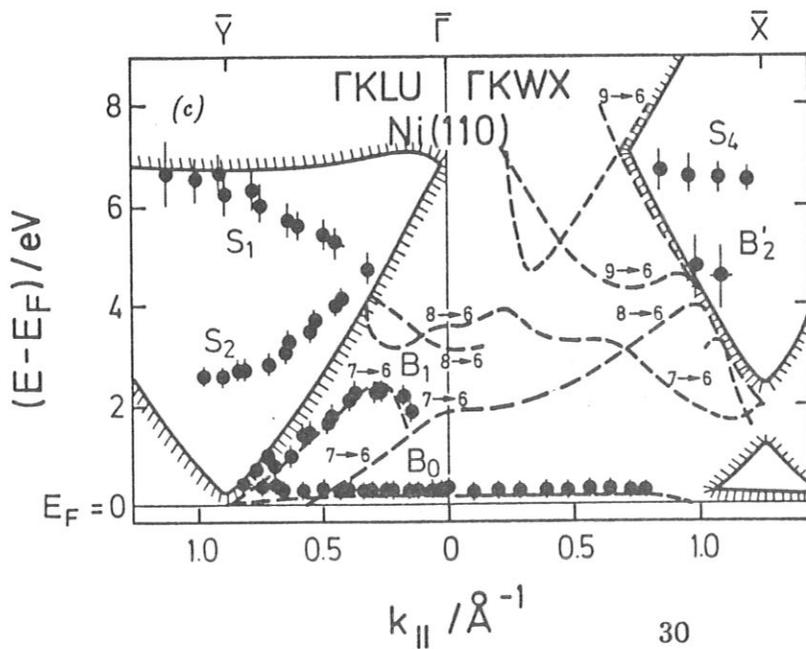
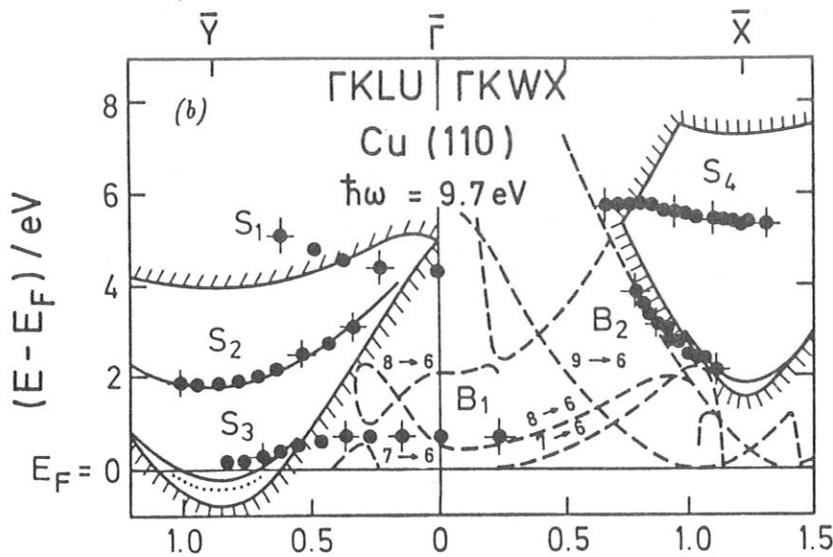
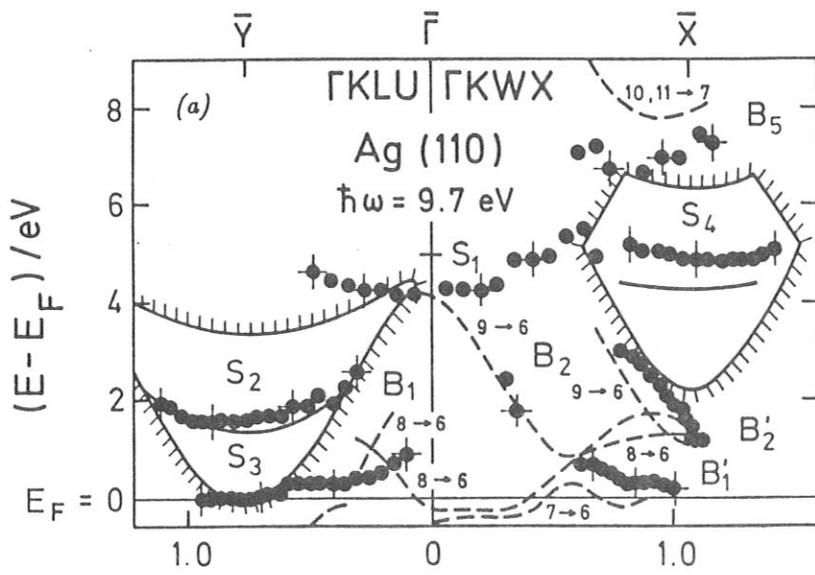


Fig. 4.4: (011)-Flächen

$E(k_{\parallel})$ - Plots für die (011)-Flächen von (a) Ag, (b) Cu und (c) Ni. Schraffierte Linien geben Lücken in der proj. BS an, gestrichelte Linien mögliche Übergänge. Die Bandstrukturdaten dafür stammen von Eckardt et al.(1984) (Ag) und Fauster (priv. Mitteilung) (Cu und Ni). Die Linien in (a) sind Rechnungen für Oberflächenzustände von Ho et al.(1980), in (b) von Dempsey und Kleinman(1977). Die gepunktete Linie in (b) sind PE - Werte von Kevan(1983b), die Punkte \bullet in (b) sind von Jacob et al.(1986).

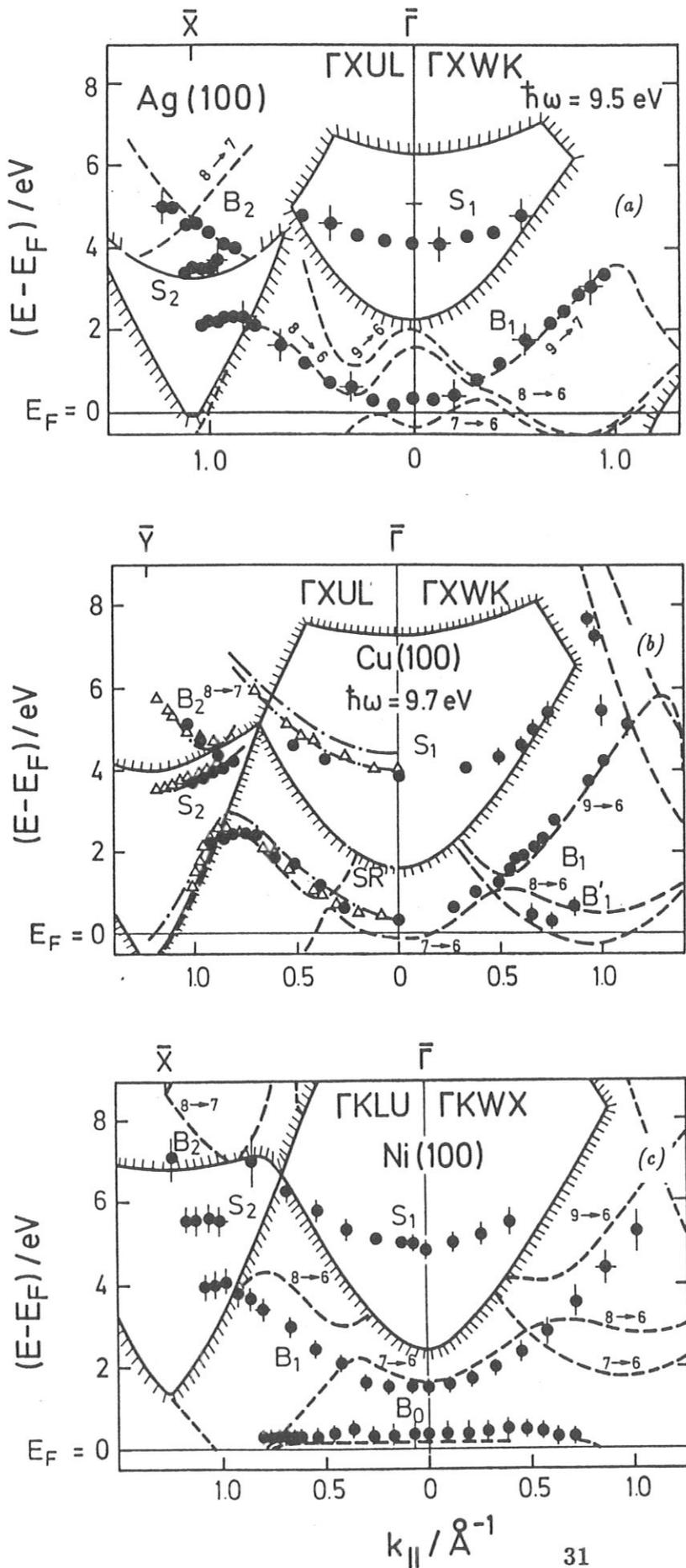


Fig. 4.5: (001)-Flächen

$E(k_{\parallel})$ - Plots für die (001)-Flächen von (a) Ag, (b) Cu und (c) Ni. Schraffierte Linien geben Lücken in der proj. BS an, gestrichelte Linien mögliche Übergänge. Die Bandstrukturdaten dafür stammen von Eckardt et al. (1984) (Ag) und Fauster (priv. Mitteilung) (Cu und Ni). Die Linie in (a) ist von Ho et al. (1983), die strichpunktierte Linien in (b) sind eine Rechnung im Einstufenmodell von Thörner und Borstel (1986). Die Δ in (b) sind Werte von Donath et al. (1986).

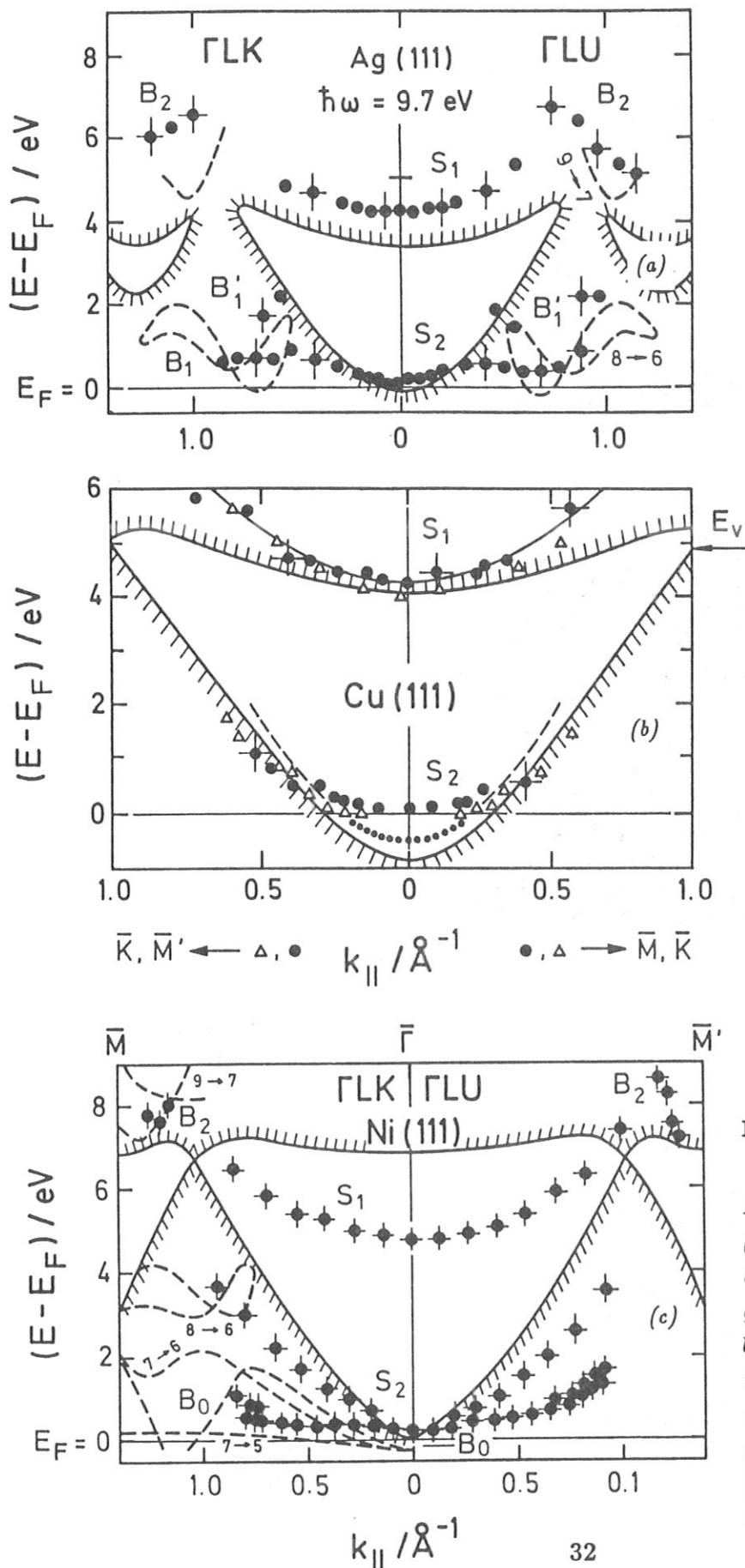


Fig. 4.6: (111)-Flächen

$E(k_{\parallel})$ - Plots für die (111)-Flächen von (a) Ag, (b) Cu und (c) Ni. Schraffierte Linien geben Lücken in der proj. BS an, gestrichelte Linien mögliche Übergänge. Die Bandstrukturdaten dafür stammen von Eckardt et al. (1984) (Ag) und Fauster (priv. Mitteilung) (Cu und Ni). (b) ist aus Jacob et al. (1986) entnommen.

beobachtet, sowie nur schwach der Übergang B_2 . B'_2 besitzt wieder ein freielektronenartiges Anfangsband und ist deshalb am besten sichtbar. Die Übergänge wurden auf Cu von *Bartynski und Gustafsson(1986)* beobachtet, B'_2 auch von *Jacob et al.(1986)*. Bei Ni sahen wir B'_2 nur andeutungsweise und B'_1 nicht, weil es nicht möglich gewesen war, experimentell ein ausreichend großes $k_{||}$ zu erreichen. Die relativ große Abweichung von Experiment und Vorhersage für B'_2 kann damit erklärt werden, daß das Endband starken Oberflächencharakter hat, siehe Kap. 5.

Der bei weitem prominenteste Peak ist der bereits bei $\bar{\Gamma}$ diskutierte Volumenübergang von Band 7→6 auf den (001) – Flächen. Er konnte auch schon von *Woodruff et al.(1982)* auf Cu und Ni und *Desinger et al.(1984)* auf Ni beobachtet werden. Die Intensitätsunterschiede zu Woodruff et al. sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß unsere Proben sauberer waren (siehe *Dose et al.(1984)*). Woodruff et al. berechneten mit Hilfe des "combined interpolation scheme" (*Smith und Mattheiss(1974)*, *Smith(1979)*) die Übergangsmatrixelemente und fanden ein Abfallen der Intensität für wachsende $k_{||}$ – Werte. Unsere Messungen auf sauberem Kupfer bestätigen dies und erweitern den gemessenen $k_{||}$ – Bereich. Im Γ XUL – Azimut läuft der Übergang in die Lücke der projizierten Bandstruktur bei \bar{X} , ein Effekt der im Dreistufenmodell nicht erklärt werden kann, da dort nur die Volumenbandstruktur eingeht. Rechnungen von *Thörner und Borstel(1986)* im Einstufenmodell reproduzieren diesen Effekt für Cu. Für Ag und Ni wurden ähnliche Ergebnisse erzielt, die in den $E(k_{||})$ – Bildern in Fig. 4.5 abgebildet sind. Ihre Interpretation ist ganz analog zur obigen Diskussion für Cu.

Ebenfalls auf allen drei (001) – Flächen beobachtet ist die Struktur B_2 , ein Übergang zwischen dem 8. und dem 7. Band in der Umgebung des \bar{X} – Punktes der Oberflächenbrillouinzone. Da das Anfangsband in der Nähe des L_{6-} – Punktes liegt, ist der Peak auf allen drei Metallen nur schwach sichtbar.

Bei den (111) – Flächen sind die beiden entgegengesetzten Kipprichtungen in der Γ LUK – Spiegelebene nicht äquivalent. Kinematisch gehören zu gleichem $k_{||}$ in Richtung \bar{M} und \bar{M}' zwar die gleichen Bänder, jedoch gehören äquivalente Punkte im \bar{k} – Raum zu verschiedenen Werten von k_{\perp} , wie man in Fig. 2.3 (b) z.B. für \bar{M} und \bar{M}' leicht sehen kann. Dies hat zur Folge, daß Volumenübergänge in den beiden Kipprichtungen wegen der unterschiedlichen Ankopplungskoeffizienten c_i verschie-

den stark sein können. Derartige Unterschiede sind beim Ni wegen der Übergänge ins d - Band kaum zu sehen; jedoch scheint die von B_0 abgespaltene Struktur im $\bar{\Gamma}\bar{M}'$ - Azimut stärker zu dispergieren und dort ist auch der höherliegende Zweig des Übergangs $7 \rightarrow 6$ derjenige der ein besseres Ankoppeln erlaubt. Auch der Peak B_2 , der nur sehr schwach ist, scheint in diesem Azimut stärker zu sein, wie man es bei genauerer Inspektion der gerechneten Bänder erwartet.

Das Argument für B_2 gilt mit dem gleichen Vorbehalt wie für Ni auch für Ag. Auch hier ist tendenziell zu erkennen, daß B_2 im Γ LU - Azimut deutlicher sichtbar ist, was wieder mit dem besseren Ankoppeln an das Anfangsband erklärt werden kann. Deutlich sind im Ag jedoch die Übergänge von Band $8 \rightarrow 6$, die hier nahe am Fermi-niveau liegen, zu sehen und hier fallen die Intensitätsunterschiede zwischen $\bar{\Gamma}\bar{M}$ und $\bar{\Gamma}\bar{M}'$ sofort auf (siehe Fig. 4.7). Im Γ LK - Azimut ist B_1' im -30° - Spektrum fast so stark wie B_1 , während B_1' im $+30^\circ$ - Spektrum (Γ LU) nur als Schulter zu sehen ist. Bei $+45^\circ$ jedoch ist B_1' dominant, im $\bar{\Gamma}\bar{M}$ - Azimut ist er bei -45° kaum vom Untergrund zu unterscheiden.

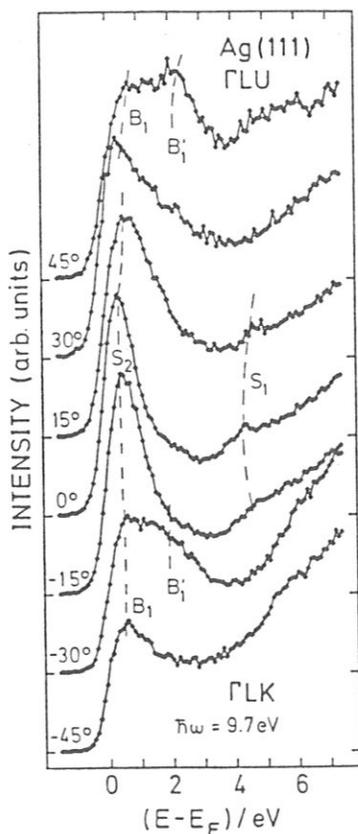


Fig. 4.7: BIS - Spektren von Ag(111)

Die Abbildung zeigt BIS - Spektren von Ag(111). Deutlich sind hier die Unterschiede im Γ LK ($\theta < 0^\circ$) und im Γ LU ($\theta > 0^\circ$) - Azimut zu sehen. (aus Altmann et al.(1986))

Bisher nicht diskutiert wurden die Übergänge für Ni mit einem unbesetztem d - Band als Endzustand. Sie sind mit B_0 bezeichnet und sind in allen Spektren deutlich sichtbar. Für Ni(001) ist B_0 für $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ nahe am X - Punkt und dort ist der Übergang $X_1 \rightarrow X_5$ dipolverboten, da beide Zustände gerade Parität haben. Das gilt auch auf Ni(011). Weiter entfernt von X werden diese Auswahlregeln schwächer und B_0 entsprechend stärker. Ein weiterer möglicher Beitrag zu B_0 sind sogenannte Zustandsdichteübergänge in die flachen d - Bänder. Solche Beiträge kommen von Anfangszuständen die keine Blochwellen sind und der deshalb auftretenden k_{\perp} - Unschärfe dieser Zustände. Für Ni(111) ist B_0 schon bei $\bar{\Gamma}$ als direkter Übergang ins d - Band erlaubt ($\Lambda_1 \rightarrow \Lambda_3$). Für $|\Theta| \leq 15^\circ$ kann jedoch nicht zwischen der Oberflächenresonanz S_2 , direkten Übergängen von Band 7 \rightarrow 6 und Beiträgen vom d - Band unterschieden werden. Für große Winkel Θ muß B_0 aber Übergängen — entweder direkten oder Zustandsdichteübergängen — ins unbesetzte Minoritäts - d - Band zugeordnet werden.

Nun bleibt noch die Diskussion der bei höheren Energien beobachteten Übergänge bei $k_{\parallel} \neq 0 \text{ \AA}^{-1}$. Da jedoch die Peaks, die sicher zugeordnet werden können, im nächsten Abschnitt diskutiert werden, wird hier auf diese Diskussion verzichtet.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß auch die $E(k_{\parallel})$ - Plots von Ag, Cu und Ni die bereits für $\bar{\Gamma}$ gefundene Ähnlichkeit der unbesetzten Bänder der drei Metalle bestätigen.

4.3. TRIANGULATION VON VOLUMENÜBERGÄNGEN

In diesem Abschnitt wird jetzt das erste Verfahren zur Bestimmung von $E(\vec{k})$, nicht nur von $E(k_{\parallel})$, vorgestellt, das Triangulations - oder Energiekoinzidenzverfahren. Dazu ist es nötig, daß ein Volumenübergang von zwei verschiedenen Kristallflächen aus beobachtet werden kann. Das Verfahren besteht dann darin, aus den zwei k_{\parallel} - Werten zu verschiedenen Normalenvektoren den Vektor \vec{k} vollständig zu bestimmen. Dabei sind zur Bestimmung von \vec{k} dann nur im Experiment gemessene Größen verwendet worden. Die Methode ist bereits aus der "normalen" Photoemission bekannt. Sie wurde von *Kane(1964)* vorgeschlagen und dann erstmals von *Turtle und Callcott(1975)* in der Photoelektronenspektroskopie zur Messung von Volumenzuständen in Wolfram angewandt.

Bei der Anwendung der Methode muß man auf folgende Punkte achten:

- (i) Man muß sich sicher sein, daß man von beiden Flächen aus den gleichen Übergang sieht. Das bedeutet, daß man nur dort vertrauenswürdige Ergebnisse erwarten kann, wo man im interessierendem Energie - und Impulsbereich von beiden Flächen aus an nur ein Anfangsband gut ankoppeln kann, und das Übergangsmatrixelement für den Übergang muß dort groß sein, damit man die Lage der Peaks aus den Spektren genau bestimmen kann.
- (ii) Die beobachteten Bänder müssen stark genug mit k_{\parallel} dispergieren, um eine vernünftige Zuordnung $E(k_{\parallel})$ möglich zu machen. Flache Bänder — z.B. die d - Bänder der Übergangsmetalle — sind mit dieser Methode nur schwer zu vermessen (siehe *Christensen(1981a)*).

Das Verfahren wird auch häufig als Energiekoinzidenzmethode bezeichnet, weil man die k_{\parallel} - Werte für jeweils gleiche Energien, also für Energiekoinzidenz, einander zuordnet.

Im Laufe dieser Arbeit wurde das Triangulationsverfahren in der Bremsstrahlungsisochromatenspektroskopie zur $E(\vec{k})$ - Bestimmung zum ersten Mal erfolgreich angewandt. In Fig. 4.8 ist dies für Volumenübergänge in der ΓXWK - Ebene von Cu dargestellt. Fig. 4.8 (a) zeigt eine Spektrenserie von Cu(012) zusammen mit einem Spektrum auf Cu(001). Für die Spektren (001) - 26° und (012) - 13° sieht man hier Energiekoinzidenz. Berechnet man nun nach Formel (4.2) die beiden k_{\parallel} - Werte und führt die Triangulation in der ΓXWK - Ebene durch so erhält

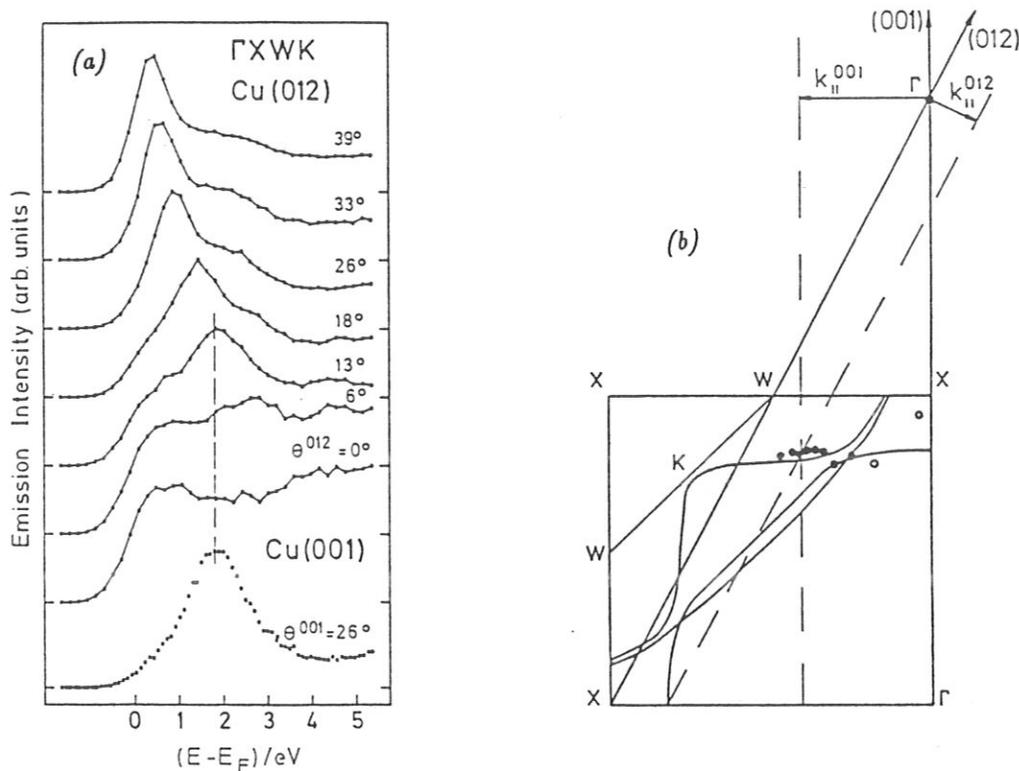


Fig. 4.8: Triangulation auf Kupfer

(a) BIS - Spektren von Cu(001) und (012). Für (001) - 26° und (012) - 13° sieht man Energiekoinzidenz. (b) Γ XWK - Ebene mit triangulierten Punkten. Einige CEDC's sind mit eingezeichnet (siehe Text). (aus Kolac et al.(1985))

man das in Fig. 4.8 (b) gezeichnete Ergebnis. Weitere auf diese Weise ermittelte Punkte sind ebenfalls in Fig. 4.8 (b) eingetragen, zusammen mit einigen Kurven gleichen energetischen Abstandes zweier Bänder ($\Delta E = 9.7$ eV, entnommen aus einer Interpolation der Bandstrukturdaten von *Bross und Schiekel* (private Mitteilung)). Auf diesen Kurven, die in der Literatur auch als CEDC's (constant energy difference curves) bezeichnet werden, sind direkte optische Übergänge, die wir mit unserem Zählrohr nachweisen können, möglich. Die Werte stimmen hier recht gut mit der Rechnung überein, nur für die beiden offen gezeichneten Punkte sind deutliche Abweichungen zu verzeichnen. Dies ist jedoch verständlich wenn man die Dispersion $E(k_{\parallel})$ der Übergänge (siehe Fig. 4.9) betrachtet: Die Steigung $\partial E / \partial k_{\parallel}$ ist für diese Punkte am kleinsten und damit die zu erwartenden Ungenauigkeiten am größten.

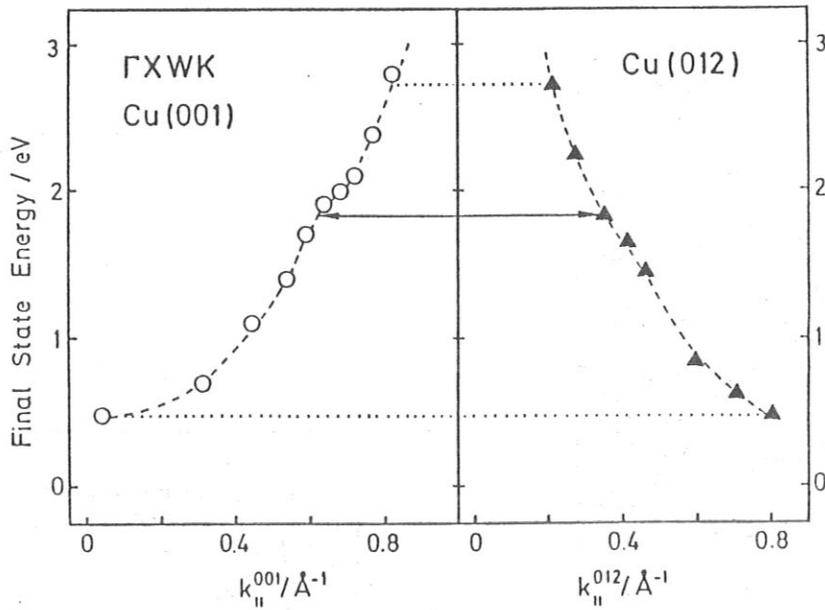


Fig. 4.9: $E(k_{\parallel})$ für Cu(001) und (012)

Dispersion von B_1 auf Cu(001) und (012). Bei niedrigen Energien ist $\partial E/\partial k_{\parallel}$ relativ klein. (aus Kolac et al.(1985))

Auch auf Ni konnten einige Punkte erfolgreich trianguliert werden. Fig. 4.10 (a) zeigt die ΓXUL -Ebene von Ni zusammen mit den experimentell gefundenen Werten (Rauten in Fig. 4.10). Hier sind zum Vergleich mit der Näherung freielektronenartiger Bänder noch die Punkte eingezeichnet, die man erhalten würde wenn man diese Näherung zur Bestimmung von k_{\perp} verwendet. Die Abbildung zeigt, daß in dieser Näherung Abweichungen, die bis zu $\frac{1}{4}$ der Länge ΓX betragen, auftreten.

Auch auf Silber, im ΓXWK - Azimut, funktionierte das Verfahren und das Ergebnis ist in Fig. 4.10 (b) gezeichnet. Die gestrichelte CEDC ist aus den Daten von Eckardt et al.(1984) entnommen und liegt bei ca. 0.5 eV niedrigerer Energie als die gemessenen Werte. Die Übereinstimmung von Experiment und Theorie ist überraschend gut wenn man bedenkt, daß die Dispersion nur relativ klein ist.

Es ist somit an mehreren Beispielen gezeigt worden, daß die Energiekoinzidenzmethode zur Bestimmung von $E(\vec{k})$ auch in der Bremsstrahlungsisochromatenspektroskopie verwendet werden kann. Leider hat diese Art der $E(\vec{k})$ - Bestimmung mit BIS noch zwei Nachteile, die uns mit dazu bewogen haben, ein Gitterspektrometer zu bauen: Zum einem kann man mit BIS nur Punkte im \vec{k} -

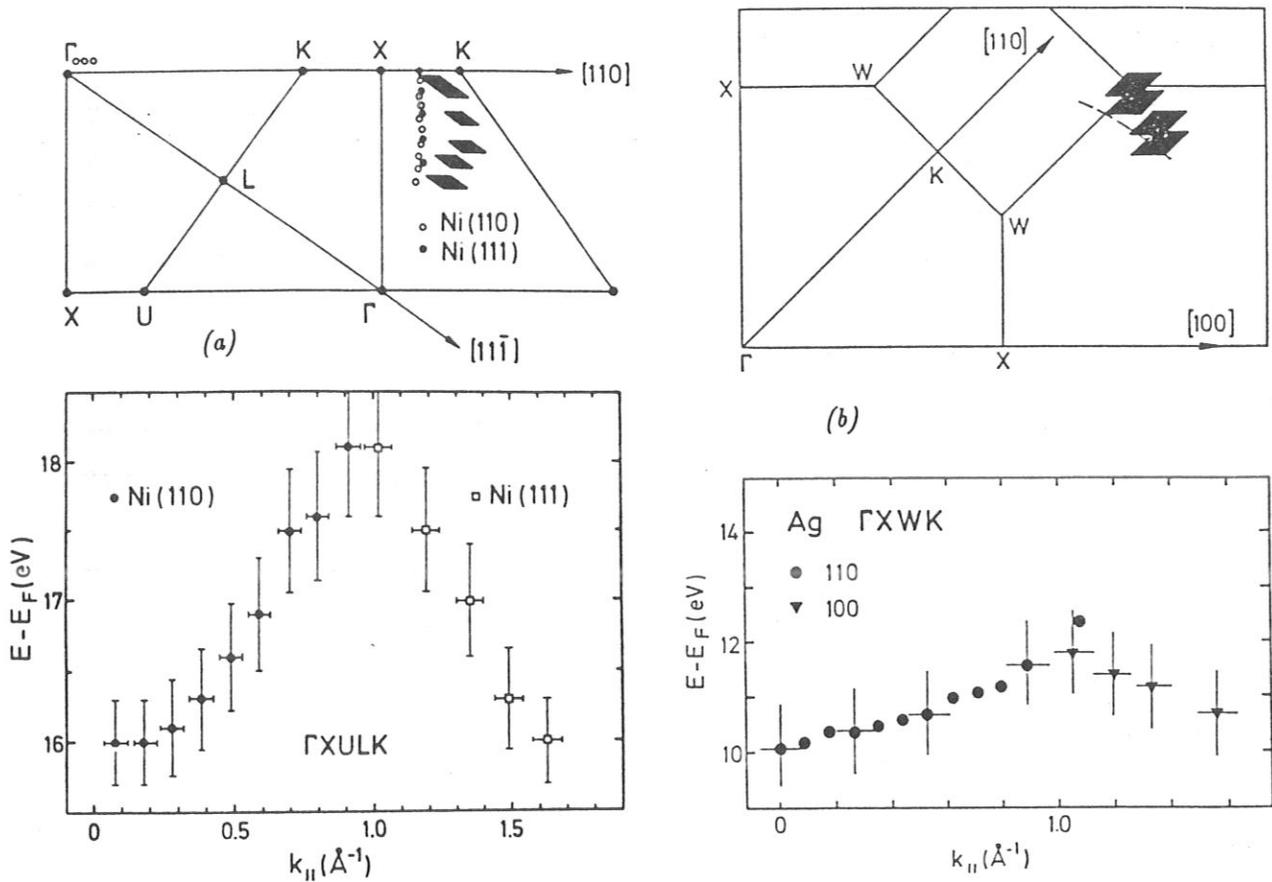


Fig. 4.10: Triangulation auf Nickel und Silber

(unten) $E(k_{\parallel})$ - Beziehungen für Ni (links) und Ag (rechts). Darüber die Γ XUL - bzw. Γ XWK - Ebene mit triangulierten Rauten. Die Punkte für Ni sind mit der Näherung freier Elektronen berechnet. Die gestrichelte Linie ist eine CEDC aus der Bandstruktur von Eckardt et al.(1984).

((a) aus Goldmann et al.(1985), (b) aus Altmann et al.(1986))

Raum messen, wo zwei Bänder gerade um $\hbar\omega_0 = 9.7$ eV auseinanderliegen. Zum zweiten funktioniert sie nur dort gut, wo es relativ stark dispergierende Übergänge gibt. Das ist jedoch gerade in der Nähe von Hochsymmetriepunkten der Bandstruktur, für die man sich besonders interessiert, nicht der Fall. Die in folgenden Abschnitt beschriebene \vec{k} - Bestimmung durch eine Symmetriemethode mit dem Gitterspektrometer erweitert nun unsere experimentellen Möglichkeiten in dieser Richtung.

4.4. ANWENDUNG EINER SYMMETRIEMETHODE

Die in diesem und dem folgendem Abschnitt gezeigten Spektren sind nun "constant initial state" – Spektren. Das sind (siehe Kap. 2.3) Photonenspektren zu einer festen Anfangsenergie E_i der Elektronen. Aufgetragen ist die Zählrate von Photonen bestimmter Wellenlänge bzw. Energie über der Energie. Dabei wird, da es für die Interpretation von Vorteil ist, die Energie E_f des Endzustandes, bezogen auf die Fermienergie E_F , aufgetragen.

Das in diesem Abschnitt verwendete Verfahren zur absoluten \vec{k} – Bestimmung wird als ein Symmetrieverfahren bezeichnet. Der Name kommt daher, daß man dazu die bekannte Symmetrie des Kristallgitters, die sich natürlich auch in der Symmetrie des \vec{k} – Raumes manifestiert, ausnutzt. Es ist dann möglich, nur mit Hilfe von experimentellen Daten die auf einer Kristallfläche gewonnen wurden, und natürlich dieser Symmetrie, Punkte im \vec{k} – Raum zu lokalisieren. Ähnliche aus der Photoemission bekannte Verfahren sind die "symmetry method" von *Dietz und Eastman(1978)* und die "appearance angles method" von *Christensen(1981b)*.

Betrachten wir dazu nun die CIS – Spektrenserie in Fig. 4.11 (a). Es sind Spektren zu senkrechtem Elektroneneinfall auf Cu(011) zu verschiedenen Anfangsenergien E_i und damit auch zu verschiedenen Wellenzahlvektoren \vec{k}_i . Aus dem Experiment ist wegen der $k_{||}$ – Erhaltung bekannt, daß wir uns auf der (011) – Achse, d.h. auf $\Gamma(\Sigma)K(S)X$ befinden. Betrachtet man nun den weiteren Verlauf der Achse im \vec{k} – Raum so sieht man, daß sich diese Strecke wiederholt: $\Gamma - K - X - K - \Gamma \dots$. Da die Bänder an äquivalenten Punkten im \vec{k} – Raum aber jeweils die gleichen Energieeigenwerte besitzen, müssen sie bei Γ und X entweder Maxima oder Minima bezüglich der Energie haben. Die Ausnutzung dieser Symmetrie um den X – Punkt herum erlaubte es uns, diesen ohne weitere Annahmen zu lokalisieren.

Der Peak bei ca. 2 eV für $E_i \geq 20.2$ eV ist einem Volumenübergang von Band 12 nach Band 6 zuzuordnen. Er ist in dem Bandstrukturbild von Cu (Fig. 4.12) als senkrechter Pfeil eingezeichnet. Verringert man die Energie des Anfangszustandes, so sieht man, daß er erst schwächer wird und dann ganz verschwindet. Das ist aber genau das Verhalten das man erwartet, wenn das Anfangsband ein Minimum in der Energie durchläuft: Bis zu einer bestimmten Energie ist der Übergang zu beobachten, dann gibt es das passende Anfangsband nicht mehr und infolgedessen

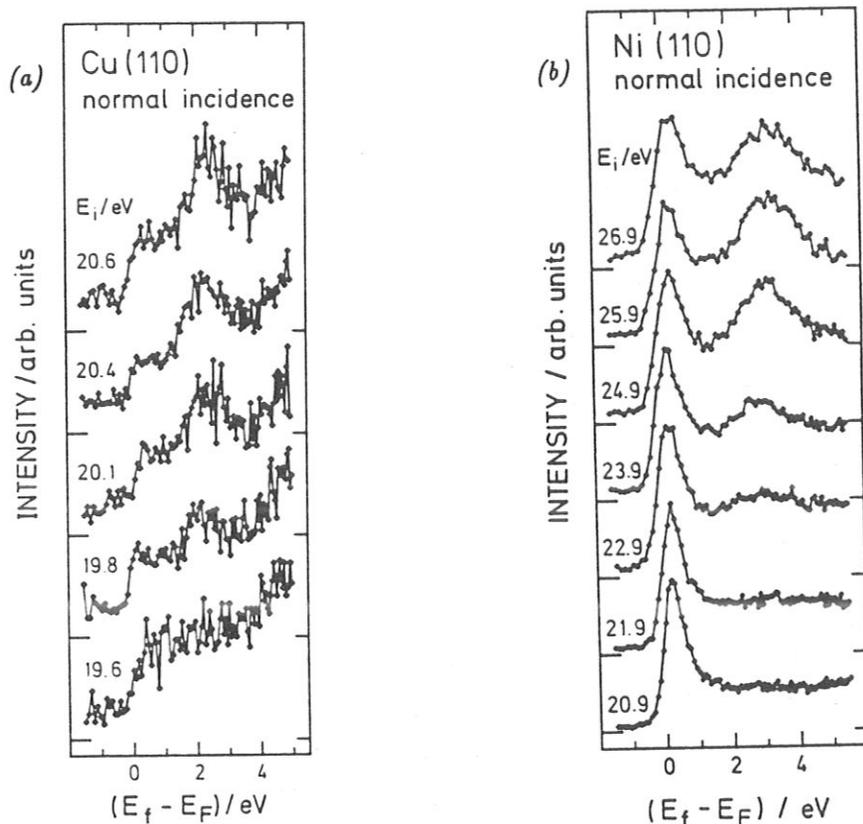


Fig. 4.11: CIS – Spektren von Kupfer und Nickel

CIS – Spektren von Cu(011) (a) und Ni(011) (b). Deutlich ist das Verschwinden des direkten Übergangs beim Vermindern der Anfangsenergie der einfallenden Elektronen zu sehen. Aufgetragen ist die Zählrate von Photonen bestimmter Energie $\hbar\omega$ über der Energie. Als Energienullpunkt wird zweckmässigerweise das Ferminiveau E_F definiert. (aus Altmann et al.(1988))

sieht man auch nichts mehr von diesem Übergang.

Die Spektrenserie in Fig. 4.11 (a) zeigt, daß dieses Verschwinden des direkten Übergangs beim Cu innerhalb 0.2 eV passiert. Das gilt ebenso für Ni(011), auch wenn die Spektren für Ni in Fig. 4.11 (b) nur in Schritten von 1 eV gezeichnet sind. Wir haben also auf diese Weise beim Cu und beim Ni je zwei Energieniveaus am X – Punkt bestimmt. Unsere Werte sind, zusammen mit den anderen in der Literatur verfügbaren Werten für unbesetzte Zustände am X – Punkt von Cu und Ni, in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

Für Band 8 und 12 gibt es oberhalb von E_{vac} Photoemissionsmessungen, die die Dispersion entlang Γ K X K Γ bestimmen (Baalman et al.(1985)). Unsere Messungen deuten darauf hin, daß diese in der Umgebung des X – Punktes bis

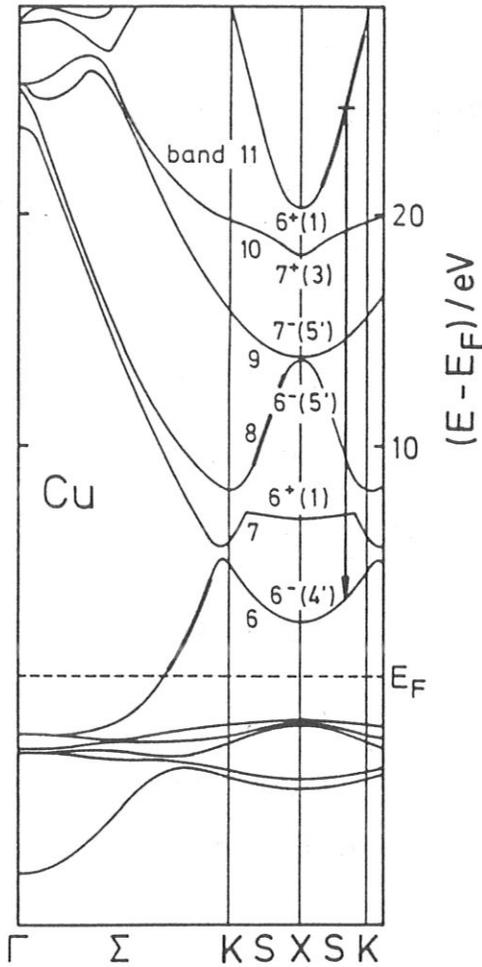


Fig. 4.12: Bandstruktur von Kupfer

Das Bild zeigt die Bandstruktur von Cu entlang Γ KXK (011). (nach Eckardt et al.(1984)) Der senkrechte Pfeil symbolisiert den in Fig. 4.11 (a) beobachteten Übergang. Die Bänder, an die die Elektronen gut ankoppeln können sind stärker gezeichnet. (aus Altmann et al.(1988))

weit oberhalb $X_{6+(1)}$ oberflächenartige Zustände ("evanescent states") messen. Versucht man nämlich den Daten von Baalman et al. einen Wert für $X_{6+(1)}$ zu entnehmen, so erhält man ca. 24 eV oberhalb E_F , was deutlich von unserem Ergebnis und verfügbaren gerechneten Werten (siehe Tabelle 4.1) abweicht. Das ist leicht verständlich, wenn man die Symmetrie der Bänder am X - Punkt betrachtet: Die d - Bänder, die als Anfangsbänder für die Photoemission zur Verfügung stehen, haben alle gerade Parität, ebenso der unbesetzte $X_{6+(1)}$ - Zustand. Der Übergang von den d - Bändern nach $X_{6+(1)}$ ist also dipolverboten. Deshalb kann man den Unterschied zwischen unserer Messung und dem Ergebnis von Baalman et al. damit erklären, daß die Photoemissionsmessungen auch in der Umgebung des $X_{6+(1)}$ - Punktes Übergänge in zerfallende Zustände sehen, was von den Autoren bereits für niedrigere Energien postuliert wird.

Zusätzlich zur eben diskutierten Möglichkeit der absoluten \vec{k} - Bestimmung sind die Spektren in Fig. 4.11 aber auch noch ein gutes Beispiel, um das Ankoppeln an das Anfangsband zu diskutieren: Weit weg vom X - Punkt ist die

Tabelle 4.1: Energieniveaus am X - Punkt

Diese Tabelle enthält die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse für unbesetzte Energieniveaus am X - Punkt von Cu und Ni zusammen mit den in der Literatur verfügbaren Daten anderer Autoren. Die Energien sind in eV angegeben, bezogen auf das Fermi-niveau E_F .

$X_{6-(4')}$	$X_{6+(1)}$	$X_{6-(5')}$	$X_{7-(5')}$	$X_{7+(3)}$	$X_{6+(1)}$	Referenz
Nickel						
2.9±0.3					22.6±0.5	diese Arbeit exp.
2				20		Jepsen et al.(1984) exp.
2.7 ^a						Jepsen et al.(1984)
2.82	9.76	15.01	15.01	21.72	23.40	Eckardt und Fritsche(1987)
2.90	9.97	15.50	15.50	20.70	24.39	Bross und Schiekel
4.3/4.4 ^{ab}						Conolly(1967)
2.45	9.28	14.71	14.71	19.89	23.15	Szmulowicz und Pease(1978)
1.9 ^a	9.59					Smith et al.(1982)
	9.5±0.5					Himpfel et al.(1979) exp.
	9.8±0.5					Eberhardt und Plummer(1980) exp.
1.92/1.93 ^{ab}						Wang und Callaway(1974)
2.04/2.16 ^{bc}						Wang und Callaway(1977)
2.32/2.35						
		15.1 ^a				Heimann et al.(1981) exp.
	9.4 ^d	14.7 ^d				Hopster et al.(1983) exp.
	9.2±0.4					Dose und Reusing(1983) exp.
Kupfer						
2.3±0.3					19.7±0.5	diese Arbeit exp.
2.21	6.74	13.62	13.81	18.08	20.13	Eckardt et al.(1984)
2.03	7.29	13.40	13.40	18.51	20.23	Burdick(1963)
2.02	7.5 ^a	13.8 ^a	13.8 ^a	18.6 ^a	21.7 ^a	Janak et al.(1975)
2.19/2.20 ^c	7.54/7.78 ^c					Segall(1962)
	7.4±0.4					Dose und Reusing(1983) exp.
		14.5 ^e			24 ^e	Baalmann et al.(1985) exp.

^a Wert aus einer Abbildung entnommen

^b Majoritäts-/Minoritätsbänder

^c verschiedene Potentiale

^d Minima der zweiten Ableitung der Sekundärelektronenverteilungen in Fig. 2 plus Austrittsarbeit $\Phi = 5$ eV

^e extrapoliert, siehe Diskussion in Kap. 4.4

Steigung des Bandes $12 \frac{\partial E}{\partial k} |_{\text{Band}12} \simeq \frac{\partial E}{\partial k} |_{\text{freiesElektron}}$ und der Übergang wegen des großen Ankopplungskoeffizienten c_i (und natürlich auch eines großen Übergangsmatrixelementes P_{fi}) gut sichtbar. Näher zum X - Punkt zu wird es immer flacher, d.h. es kann nicht mehr gut durch eine ebene Welle mit dem reziproken Gittervektor $(0\bar{2}\bar{2})$ allein beschrieben werden. Konsequenterweise wird der Übergang im Spektrum schwächer, wenn wir uns dem X - Punkt nähern.

Die Spektren weiter weg vom X - Punkt, also bei höheren Anfangsenergien werden nun im nächsten Abschnitt näher betrachtet.

4.5. MESSUNGEN ENTLANG $\Gamma(\Sigma)K(S)X$

Die Möglichkeit, mit dem Gitterspektrometer verschiedene Quantenenergien nachzuweisen, erlaubt es, nicht nur einen k_{\perp} - Punkt zu messen, sondern größere k_{\perp} - Bereiche durchzufahren. In Fig. 4.13 sind die CIS - Spektren von Ni für den Bereich der Anfangsenergien zwischen 28 eV und 43 eV dargestellt. Dabei ist es aber jetzt nicht mehr möglich k_{\perp} , wie im vorherigen Abschnitt bei X - Punkt, aus der Messung zu bestimmen. Zur Interpretation muß man deshalb auf die Näherung freier Elektronen oder auf gerechnete Bandstrukturen zurückgreifen.

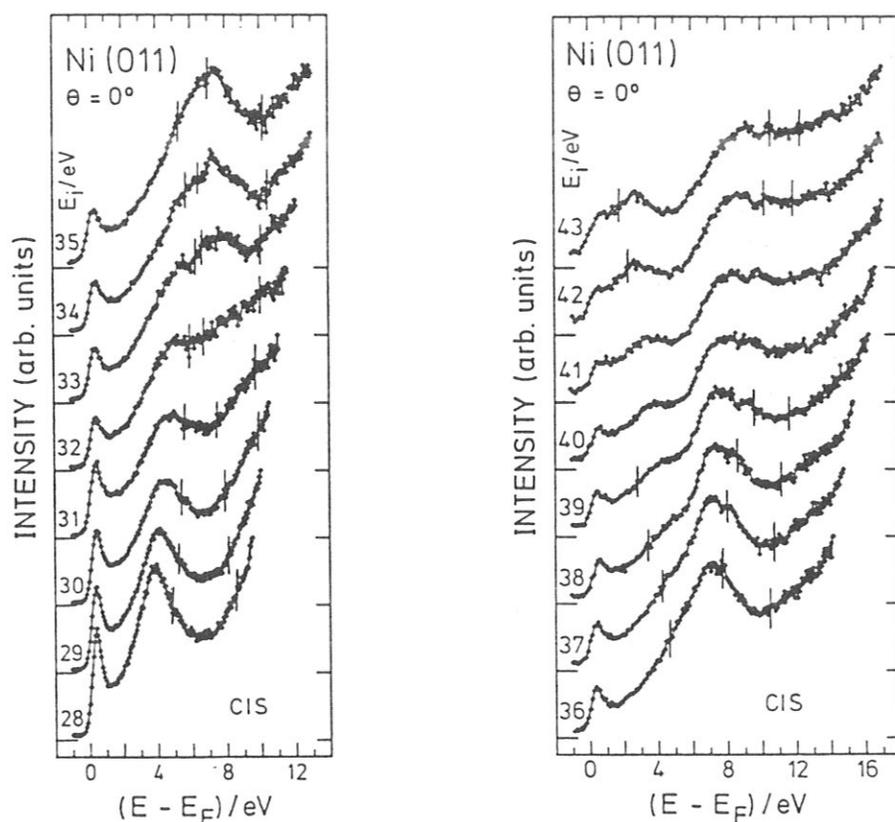


Fig. 4.13: Messungen auf Ni(011)

Die abgebildeten CIS - Spektren von Ni(011) sind für die Empfindlichkeit des Spektrometers korrigiert. Die eingezeichneten Striche sind Peakpositionen, die aus der Rechnung von Szmulowicz und Pease(1978) ausgelesen sind (siehe Text).

Für Nickel existiert eine Rechnung von Szmulowicz und Pease(1978), die bis $(E - E_F) = 45$ eV reicht. Sie ist in Fig. 4.14 entlang $\Gamma(\Sigma)K(S)X$ dargestellt. Allerdings sind die hochliegenden Bänder wohl mit etwas Vorsicht zu betrachten.

Vergleicht man nun Rechnung und Messung, so ist die Übereinstimmung nicht ganz zufriedenstellend. Zwar stimmt bei niedrigen Energien E_f der qualitative Verlauf des Übergangs von Band 12→6, die Abweichungen von der Rechnung betragen jedoch bis über 1 eV, was aber teilweise mit Ungenauigkeiten beim Auslesen der Bandstruktur, die nur als kleines Bild in einer Veröffentlichung zur Verfügung steht, zu erklären ist. Etwas besser wird das Verhalten des Übergangs durch eine neue Rechnung von *Eckardt und Fritsche(1987)* wiedergegeben, doch auch hier gibt es noch deutliche Differenzen. Da diese Bandstruktur für niedrige und hohe Energien mit verschiedenen Verfahren gerechnet wurde und die Schnittstelle gerade in diesem Energiebereich liegt, sind die Abweichungen hier zu erwarten.

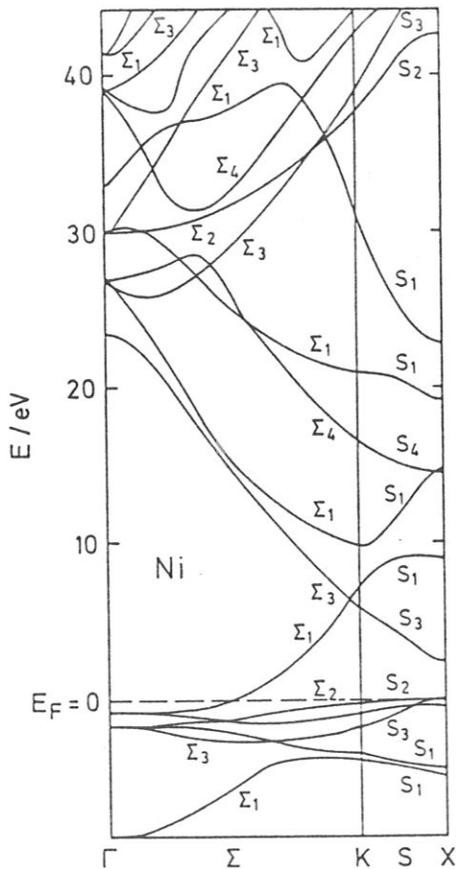


Fig. 4.14: Bandstruktur von Nickel

Das Bild zeigt die Bandstruktur von Ni entlang $\Gamma K X (011)$. (nach *Szmulowicz und Pease(1978)*)

Bei höheren Energien ($E_i \geq 37$ eV) ist dann die stärkste Struktur in den Spektren nicht mehr mit Übergängen aus dem Band mit dem reziproken Gittervektor $(0\bar{2}\bar{2})$ zu erklären. Die Tatsache, daß der Peak mit wachsendem E_i und damit k_i leicht dispergiert, schließt eine Interpretation als Zustandsdichteübergang aus.

Ein solcher sollte außerdem auch bei niedrigeren Quantenenergien zu sehen sein. Eine Erklärung der Struktur als Strahlung aus dem Restgas oder als apparativer Artefakt kann ebenfalls ausgeschlossen werden. Als Interpretation bleibt, daß wir es mit einem anderen Anfangsband zu tun haben, das zu reziproken Gittervektoren der Form $(\alpha, -\alpha, \pm\alpha)$, $\alpha = \pm 1$ gehört. Das Endband ist dann wieder Band 6 oder 7. Bei $E_i \simeq 40$ eV ist das $(0\bar{2}\bar{2})$ - artige Anfangsband dann mit einem Band dieses Typs hybridisiert. Es ist deshalb dort nicht mehr gut freielektronenartig, dicht bei 40 eV gibt es eine Lücke. Das zeigt, daß dort eine Interpretation mit nur einem freielektronenartigen Band nicht ausreicht.

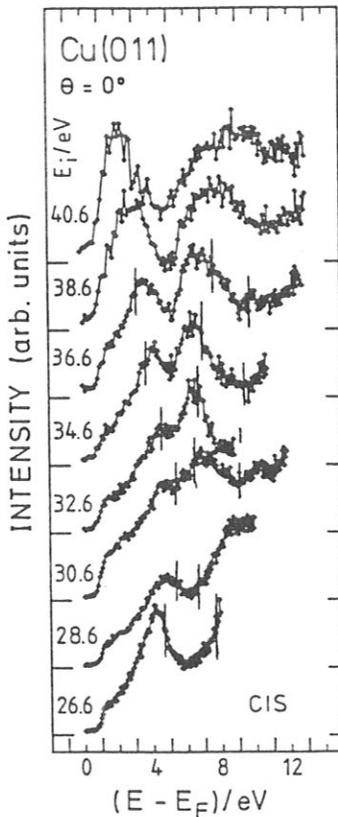


Fig. 4.15: Messungen auf Cu(011)

Die Abbildung zeigt CIS - Spektren von Cu(011). Die eingezeichneten Striche sind Peakpositionen, die aus der Rechnung von Eckardt et al.(1984) ausgelesen sind (siehe Text).

Als weiteren Peak sieht man bei Ni noch den schon von den BIS - Messungen her bekannten d - Band - Peak nahe der Fermienergie E_F . Da direkte Übergänge $X_1 \rightarrow X_5$ und $S_1 \rightarrow S_2$ dipolverboten sind (siehe Eberhardt und Himpsel(1980)), muß es sich entweder um einen Zustandsdichteübergang handeln, oder um direkte Übergänge neben der S - Linie, die wir wegen der Divergenz des Elektronenstrahls sehen.

Die Ergebnisse für Cu ähneln denen für Ni, außer daß hier natürlich der d – Band Peak fehlt. Auch hier ist für die Interpretation der Spektren bei höheren Anfangsenergien die Annahme nötig, daß andere als das $(0\bar{2}\bar{2})$ – artige Band als Anfangsband zur Verfügung stehen. Leider gibt es für Cu keine Bandstrukturrechnung die Bänder oberhalb 35 eV einschließt. Die Spektren sind, zusammen mit Werten aus der Bandstruktur von *Eckardt et al. (1984)*, in Fig. 4.15 dargestellt.

Sowohl bei Cu als auch bei Ni war es nicht möglich gewesen die Bänder 6 und 7 auf der Σ – Achse nahe beim K – Punkt zu trennen. Es ist deshalb nicht möglich eine Aussage über die Spin – Bahn – Aufspaltung zu machen. Das Problem läßt sich aber vermutlich nicht durch ein Verbessern der experimentellen Auflösung beseitigen, da die Auflösung wegen der Lebensdauer der Zustände (siehe Kap. 6) auf prinzipielle Grenzen stößt.

5. Messung von Oberflächenzuständen

5.1. BILDLADUNGSINDUZIERTE OBERFLÄCHENZUSTÄNDE

Wie die Figuren 4.4 bis 4.6 zeigen, gibt es neben den Volumenübergängen noch eine Vielzahl weiterer Strukturen. Es handelt sich dabei um Übergänge in die im Kap. 2.2 beschriebenen Oberflächenzustände. Unsere Ergebnisse für die bildladungsinduzierten und die kristallinduzierten Oberflächenzustände sind, zusammen mit den Messungen anderer Autoren, in den Tabellen 5.1 und 5.2 zusammengefaßt.

In diesem ersten Abschnitt werden die bildladungsinduzierten Oberflächenzustände, die der Einfachheit halber oft auch nur als Bildladungszustände bezeichnet werden, diskutiert. Diese liegen immer zwischen dem Fermi-niveau E_F und dem Vakuumniveau E_{vac} und sind deshalb für die "normale" Photoelektronenspektroskopie nicht zugänglich. Es gibt jedoch inzwischen Messungen mit der Zweiphotonenphotoelektronenspektroskopie (2PPES), die sich durch sehr hohe Energieauflösung auszeichnen (siehe die entsprechenden Daten in Tabelle 5.1).

Beispiele für das Verhalten dieser Bildladungszustände zeigt Fig. 5.1. Die Stufe S_1 bei ca. 4 eV Endzustandsenergie bezogen auf das Fermi-niveau E_F gehört zu Übergängen in solche Zustände und diese Spektren stellen die erste eindeutige Identifizierung von Bildladungszuständen mit der inversen Photoemission dar. Man sieht, daß die Adsorption von Cl (Überstruktur $c(2 \times 2)$, d.h. $\frac{1}{2}$ Monolage) ein Verschieben um 1.1 eV bewirkt (Fig. 5.1 (a)), gerade den Betrag der durch das Adsorbat induzierten Änderung der Austrittsarbeit (*Westphal und Goldmann(1983)*). Auch auf Ni(011) ist die Stufe S_1 nach Adsorption von Sauerstoff noch deutlich sichtbar (Fig. 5.2). Das untere Spektrum in Fig. 5.1 (a) zeigt, daß die Stufe verschwindet oder zumindest stark unterdrückt wird wenn man nur das Licht, das senkrecht aus der Probe austritt, aufammelt. Daraus kann man schließen, daß die Photonen von Dipolen, die in Richtung der Oberflächennormalen stehen, herkommen. Ein weiterer Test ist das Verhalten bei verschiedenen Temperaturen (Fig. 5.1 (b)): Die Stufe S_1 ändert sich bei Erwärmen des Kristalls von 380 K auf 900 K nicht, der Volumenübergang B_1 dagegen verliert dabei deutlich an Intensität.

Dieses Verhalten des Bildladungszustands kann mit dem Modell aus Kap. 2.2 erklärt werden. Wichtig ist dabei, daß die Betragsquadrate der Wellenfunktionen

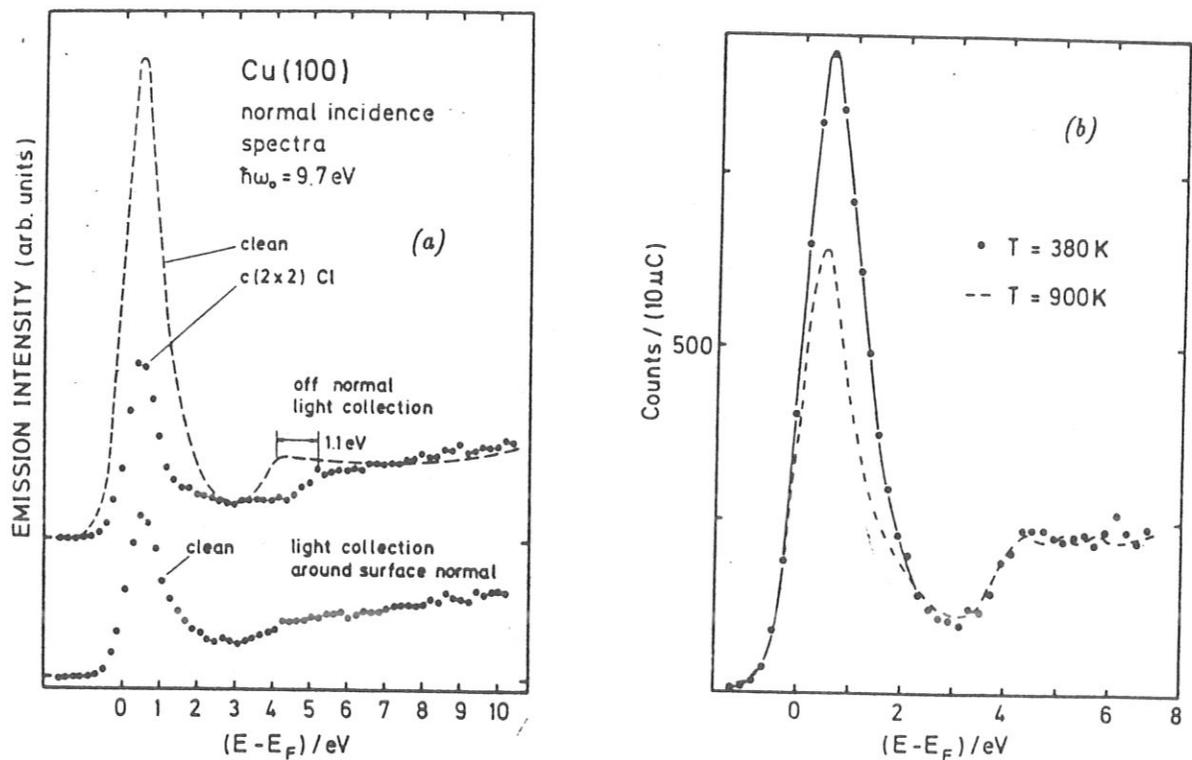


Fig. 5.1: Eigenschaften von Bildladungszuständen

- (a) Der Zustand S_1 wird bei Adsorption von Cl nicht unterdrückt, schiebt aber mit der Austrittsarbeit (oben). Er wird nicht beobachtet wenn man Licht senkrecht zur Oberfläche detektiert.
 (b) Temperaturerhöhung beeinflusst nur B_1 , nicht aber S_1 . (aus Dose et al.(1984))

für die $n \geq 1$ - Zustände ihre Maxima weit vor der Oberfläche haben, was aus den Figuren 2.5 (b) und 2.6 ersichtlich ist. Es ist deshalb anschaulich klar, daß weder die Eigenschaften des Kristallvolumens noch die der Kristalloberfläche einen großen Einfluß auf diese Zustände haben, wie es auch im Experiment gefunden wurde: Der barriereninduzierte Zustand zeigt sich unabhängig von der Kristalltemperatur, d.h. den Schwingungen der Atome des Festkörpers, und er wird auch durch ein Adsorbat nicht unterdrückt. Er zeigt allerdings eine Verschiebung mit der Austrittsarbeit, da sich einerseits die Kristallphase Φ_C im betrachteten Energiebereich nicht wesentlich ändert, andererseits aber die Bildladungsbarriere und damit auch die Barrierenphase Φ_B an das Vakuumniveau gebunden sind. Das Polarisationsverhalten schließlich paßt auch in dieses Bild, da der Dipol senkrecht zur Oberfläche steht.

Tabelle 5.1 zeigt jedoch, daß auch die Kristalleigenschaften noch sichtbar sind.

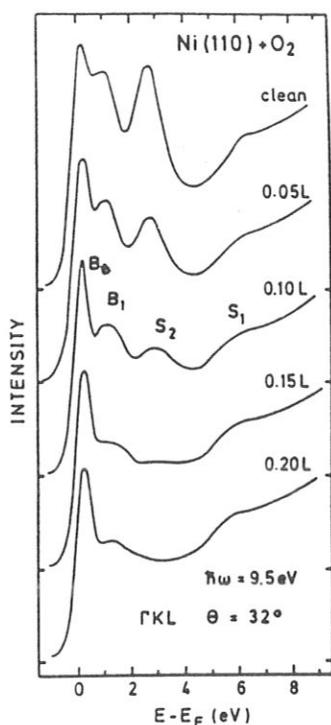


Fig. 5.2: Verhalten von Oberflächenzuständen bei Adsorption

Der Bildladungszustand S_1 wird bei Adsorption kaum beeinflusst, der kristallinduzierte Zustand S_2 dagegen stark. Auch B_1 enthält vermutlich Oberflächencharakter (siehe Kap. 5.2). (aus Altmann et al.(1985))

Vergleicht man nämlich die Bindungsenergien $E - E_{vac}$ für die (001) - und die (111) - Flächen, so sieht man, daß die Bildladungszustände auf letzteren stärker gebunden sind. Um das zu erklären ist es nötig die Lage der Lücken der projizierten Bandstruktur auf den (001) - und (111) - Flächen miteinander zu vergleichen (Smith(1985)): Die Lücke auf (001) bei $\bar{\Gamma}$ kommt von der Projektion der Bandstruktur entlang ΓX , d.h. man sieht die Aufspaltung der Bänder 6 und 7 am X - Punkt (X_4' - X_1), bei $\bar{\Gamma}$ auf (111) wird die Lücke durch den Abstand L_2 nach L_1 (Ni: L_3 (d-Band) - L_1) bestimmt. Die beiden Lücken haben eine unterschiedliche Lage auf der Energieskala und deshalb liegt im Falle der (001) - Fläche das Vakuumniveau irgendwo mitten in der Bandlücke, für die (111) - Flächen jedoch an deren oberen Rand. Das bedeutet daß die Kristallphase Φ_C im zweitem Fall größer ist und damit ist der Quantendefektparameter a aus Formel (2.6) kleiner. Das hat dann die größere Bindungsenergie zur Folge. Für die (011) - Flächen gibt es keine Bandlücke bei $\bar{\Gamma}$ und das Vielfachreflexionsmodell ist für eine Diskussion nicht ohne weiteres anwendbar (siehe Kap. 5.2).

Diese bisherige Betrachtung geht davon aus, daß die Bewegung parallel zur Oberfläche von der senkrecht zur Oberfläche separiert werden kann. Die Parallelbewegung der Elektronen wird dann als Bewegung (fast) freier Elektronen mit

Tabelle 5.1: Bildladungsinduzierte Oberflächenzustände

Diese Tabelle enthält die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse über Bildkraftzustände sowie die in der Literatur verfügbaren Daten anderer Autoren. Die Zustände werden hier durch ihre Bindungsenergie am Γ - Punkt und eine effektive Masse charakterisiert. Die Energie ist in eV, bezogen auf das Vakuumniveau E_{vac} , angegeben, die effektive Masse m^* in Vielfachen der Masse freier Elektronen m_0 .

Kristall		Exp.	$E-E_{vac}$	m^*/m_0	Referenz
Ag(100)	Γ	BIS	0.5 \pm 0.2	1.2 \pm 0.2	diese Arbeit
Ag(100)	Γ	BIS	0.5	1.6 \pm 0.3	Reihl et al.(1984)
Ag(100)	Γ	BIS	0.67	1.5 \pm 0.3	Reihl und Nicholls(1987)
Ag(100)	Γ	2PPES	0.53 \pm 0.03	1.15 \pm 0.15	Giesen et al.(1987) ^a
Ag(100)	Γ	2PPES	0.16 \pm 0.03		- „ - ^b
Cu(100)	Γ	BIS	0.6 \pm 0.2	1.2 \pm 0.2	diese Arbeit
Cu(100)	Γ	BIS	0.64		Hulbert et al.(1985)
Cu(100)	Γ	CIS	0.64		Straub und Himpfel(1984)
Cu(100)	Γ	BIS	0.6 \pm 0.2	1.0 \pm 0.2	Donath et al.(1986)
Cu(100)	Γ	2PPES	0.57 \pm 0.03	0.9 \pm 0.1	Giesen et al.(1987) ^a
Cu(100)	Γ	2PPES	0.18 \pm 0.03		- „ - ^b
Cu(100)	Γ	CIS	0.62	0.98	Hulbert et al.(1986)
Ni(100)	Γ	BIS	0.4 \pm 0.2	1.2 \pm 0.2	diese Arbeit
Ag(011)	Γ	BIS	0.4 \pm 0.3	1.2 \pm 0.3	diese Arbeit
Cu(011)	Γ	CIS	0.48 \pm 0.15		Straub und Himpfel(1986)
Ni(011)	Γ	BIS	0.6 \pm 0.3	1.7 \pm 0.3	diese Arbeit
Ag(111)	Γ	BIS	0.6 \pm 0.2	1.4 \pm 0.3	diese Arbeit
Ag(111)	Γ	BIS	0.9	1.0	Hulbert et al.(1985)
Ag(111)	Γ	CIS	0.77 \pm 0.10		Straub und Himpfel(1986)
Ag(111)	Γ	2PPES	0.77 \pm 0.03	1.35 \pm 0.15	Giesen et al.(1985) ^a
Ag(111)	Γ	2PPES	0.23 \pm 0.03		- „ - ^b
Cu(111)	Γ	BIS	0.6 \pm 0.3		diese Arbeit
Cu(111)	Γ	BIS	0.8 \pm 0.2	1.2 \pm 0.2	Goldmann et al.(1985)
Cu(111)	Γ	BIS	0.94 \pm 0.15	1.5	Hulbert et al.(1985)
Cu(111)	Γ	CIS	0.70 \pm 0.15		Straub und Himpfel(1986)
Cu(111)	Γ	2PPES	0.83 \pm 0.03		Giesen et al.(1985)
Ni(111)	Γ	BIS	0.6 \pm 0.2	1.6 \pm 0.2	diese Arbeit
Ni(111)	Γ	2PPES	0.80 \pm 0.03		Giesen et al.(1985)

^a n=1 - Zustand

^b n=2 - Zustand

einer effektiven Masse m^* beschrieben. Wie ein Blick in Tabelle 5.1 zeigt, treten bei den Bildkraftzuständen, obwohl sie weit vor der Oberfläche lokalisiert sind, deutliche Abweichungen der effektiven Masse m^* von der Masse freier Elektronen m_0 auf. Das kann qualitativ auf mehrere Arten erklärt werden: Zum einen dadurch, daß das Elektron bei seiner Bewegung parallel zur Oberfläche ein periodisch gewelltes Potential sieht, also durch die sogenannte Korrugation. Da die dafür benötigte Amplitude dieses Potentials unrealistisch groß sein müßte (*Giesen et al.(1987b)*) ist das keine gute Lösung. Eine andere Erklärung ist, daß das Elektron sich nicht allein bewegt, sondern im Kristall eine Ladungswolke mit sich zieht. Die Ladung wird benötigt um seine Ladung abzuschirmen und bewirkt ja das Bildladungspotential. Anders ausgedrückt nimmt man ein geschwindigkeitsabhängiges Bildladungspotential an. Aber auch dafür gibt es keine Rechnung, die die in Tabelle 5.1 aufgeführten effektiven Massen erklärt.

Eine relativ einfache Art effektive Massen $m^* \neq m_0$ zu erhalten wurde durch eine Erweiterung des Vielfachreflexionsmodells möglich (*Smith(1985)*) und wird jetzt kurz vorgestellt: Die Idee dabei ist, daß man Eigenschaften des Kristalls mit einbezieht. Dies geschieht dadurch, daß man E_n für jeden Wert von $k_{||}$ extra berechnet, wobei man beachtet, daß sich Größe und Lage der Lücke der projizierten Bandstruktur mit $k_{||}$ ändert. Das führt dazu, daß sich an der flachen oberen Grenze der Lücke $m^*/m_0 > 1$ ergibt, in der Mitte der Bandlücke ist $m^* \approx m_0$, und am unterem Rand schließlich, der selbst stark mit $k_{||}$ dispergiert, ist $m^*/m_0 < 1$. Auf diese Art können durch die Lage in der Bandlücke nicht nur die größeren Bindungsenergien, sondern auch die größeren effektiven Massen auf den (111) – Flächen im Vergleich zu den (001)– Flächen erklärt werden (*Giesen et al.(1987b)*). Inwieweit man in diesem Modell allerdings noch von "effektiven" Massen reden kann ist zweifelhaft.

Das nun folgende Kapitel über die kristallinduzierten Oberflächenzustände wird aber zeigen, daß auch dieses Verfahren nicht alle Probleme lösen kann.

5.2. KRISTALLINDUZIERTE OBERFLÄCHENZUSTÄNDE

In diesem Abschnitt werden nun die kristallinduzierten Oberflächenzustände diskutiert. Für diese Art von Zuständen sind aus der Photoelektronenspektroskopie schon viele Beispiele bekannt, die, soweit sie für die folgende Diskussion interessant sind, in den Figuren 4.4 bis 4.6 eingezeichnet und in Tabelle 5.2 aufgenommen sind.

Betrachten wir zuerst die (001) – Flächen. Hier gibt es außer der Lücke in der projizierten Bandstruktur bei $\bar{\Gamma}$ in der ΓXUL – Spiegelebene noch eine weitere Bandlücke bei \bar{X} . Auf allen drei untersuchten Metallen ist an deren oberen Rand ein Oberflächenzustand zu sehen, der in den $E(k_{\parallel})$ – Plots als S_2 bezeichnet ist. Die Messungen stimmen mit Rechnungen von *Kolb et al.(1981)* (Ag), *Euceda et al.(1983)* (Cu) und *Dempsey et al.(1978)* (Ni) gut überein. Rechnungen von *Thörner und Borstel(1986)* und *Hulbert et al.(1986)* schließen auch noch die Bildladungszustände mit ein (Cu). Für Kupfer gibt es inzwischen auch Messungen zur Polarisation der emittierten Photonen (*Donath et al.(1986)*), die für diesen Zustand z – Polarisation nachweisen. Das ist in Übereinstimmung mit der Rechnung von *Euceda et al.(1983)*. PES – Messungen von *Kevan(1983)* wiesen einen zweiten Oberflächenzustand unterhalb E_F bei \bar{X} nach. Durch den Vergleich der Messungen an reinen Cu(001) und der mit CO bedeckten (001) – Fläche konnten *Thörner et al.(1985)* auch den $n = 0$ – Zustand bei $\bar{\Gamma}$ nachweisen. Er liegt 1.1 eV oberhalb E_F , außerhalb der Lücke der projizierten Bandstruktur, und ist deshalb eine Oberflächenresonanz. Sie ist auch in den CIS – Spektren von *Straub und Himpsel(1984)* zu sehen (wird dort allerdings nicht diskutiert). Alle diese Zustände sind qualitativ mit dem einfachen Vielfachreflexionsmodell zu erklären. In der Bandlücke bei $\bar{\Gamma}$ gibt es, da diese "Shockley inverted" ist, noch den $n = 0$ – Zustand, im "Shockley inverted gap" bei \bar{X} sind zwei kristallinduzierte Zustände möglich. Das ist eine Folge davon, daß die Bandlücke am Rand der Brillouinzone nicht mehr mit einem Zweibandmodell korrekt beschrieben werden kann (siehe *Kleinman(1976)*).

Auf den (111) – Flächen von Ag und Cu ist der kristallinduzierte Oberflächenzustand bei $\bar{\Gamma}$ deutlich zu sehen, da die Bandlücke hier bis unter das Fermi-niveau reicht. Er liegt für $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ unterhalb E_F und wurde dort mit Hilfe

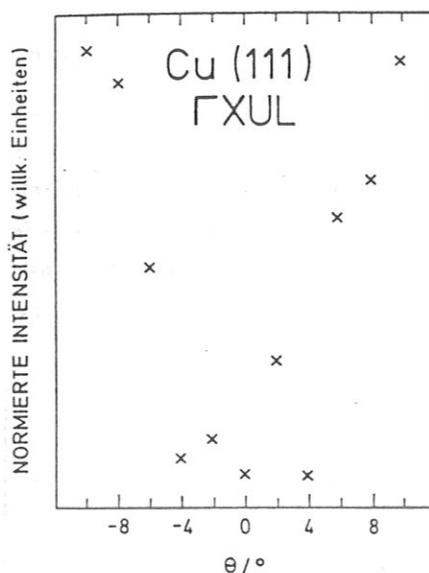


Fig. 5.3: Intensitätsverhalten von S_2 auf Cu(111)

Die Intensität der Struktur S_2 nimmt auf Cu(111) mit wachsendem k_{\parallel} zu. Das ist darauf zurückzuführen, daß S_2 bei $\bar{\Gamma}$ unterhalb E_F liegt und dort nur wegen der begrenzten Auflösung gesehen wird.

der Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen (Roloff und Neddermeyer(1977), Hansson und Flodström(1978)(Ag), Gartland und Slagsvold(1975) (Cu), und Heimann et al.(1977) (Ag, Cu)). Er dispergiert mit wachsendem k_{\parallel} zu höheren Energien und die Fortsetzung kann in den BIS - Spektren leicht verfolgt werden. Die Zustände liegen aber schon bald außerhalb der Bandlücke und sind dann als Oberflächenresonanzen zu bezeichnen. Daß auch bei $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ Peaks zu sehen sind ist eine Folge der begrenzten Winkel - (Impuls -) Auflösung des Spektrometers und widerspricht nicht den PES - Messungen. Das ist auch daran zu sehen, daß die Intensität des Zustands mit dem Abstand zu $\bar{\Gamma}$ deutlich zunimmt (siehe Fig. 5.3). Allerdings sind die mit BIS gewonnenen effektiven Massen nur eine obere Grenze der wirklichen Werte, da die energetische Lage der Peaks nur den Schwerpunkt der beobachteten Struktur, nicht notwendig die wahre Lage des betrachteten Zustands wiedergibt. Bei Nickel ist die Oberflächenresonanz nur für $k_{\parallel} \geq 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ sichtbar, näher bei $\bar{\Gamma}$ kann sie nicht von den Übergängen ins d - Band unterschieden werden. Hier ist die Situation insgesamt etwas anders, da der d - artige L_3 - Punkt oberhalb des p - artigen L_2' - Punktes und oberhalb E_F liegt, d.h. die Bandlücke ist bei $\bar{\Gamma}$ gar kein "Shokley inverted gap".

Auf den (011) - Flächen schließlich gibt es zwei Bandlücken in denen bei den untersuchten Metallen auch Oberflächenzustände gefunden wurden: In der Bandlücke um den \bar{X} - Punkt der Oberflächenbrillouinzone (ΓXWK - Ebene) herum gibt es den mit S_4 bezeichneten Zustand, der sich durch seine extrem große

Tabelle 5.2: Kristallinduzierte Oberflächenzustände

Diese Tabelle enthält die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse über kristallinduzierte Oberflächenzustände sowie die in der Literatur verfügbaren Daten anderer Autoren. Die Zustände werden hier durch ihre Energie an einem Hochsymmetriepunkt der Oberflächenbrillouinzone und eine effektive Masse charakterisiert. Die Energie ist in eV, bezogen auf das Fermi-niveau E_F , angegeben, die effektive Masse m^* in Vielfachen der Masse freier Elektronen m_0 .

Kristall		Exp.	$E-E_F$	m^*/m_0	Referenz
Ag(100)	X	BIS	3.5 ±0.2	0.6 ±0.2	diese Arbeit
Ag(100)	X	BIS	3.8 ±0.4		Reihl et al.(1984)
Cu(100)	Γ	BIS	1.1		Thörner et al.(1985)
Cu(100)	Γ	CIS	1.15		Woodruff et al.(1985)
Cu(100)	Γ	CIS	0.8	0.4	Hulbert et al.(1986)
Cu(100)	X	BIS	3.8 ±0.2	1.2 ±0.2	diese Arbeit
Cu(100)	X	BIS	3.6 ±0.2	0.7 ±0.2	Donath et al.(1986)
Cu(100)	X			1.8	Hulbert et al.(1986)
Cu(100)	X	PE	-0.06		Kevan(1983)
Ni(100)	X	BIS	5.5 ±0.3	2.0 ±0.4	diese Arbeit
Ag(011)	X	BIS	5.0 ±0.2	2.0 ±0.4	diese Arbeit
Ag(011)	Y	BIS	1.6 ±0.2	0.9 ±0.2	diese Arbeit
Ag(011)	Y	BIS	1.65		Reihl et al.(1984)
Cu(011)	X	CIS		∞	diese Arbeit
Cu(011)	X	BIS	5.4 ±0.3	2.0 ±0.2	Jacob et al.(1986)
Cu(011)	X		5.5		Bartynski und Gustafsson(1986)
Cu(011)	X		2.2		- ^p -
Cu(011)	Y	BIS	2.5 ±0.2	1.1	Bartynski et al.(1985)
Cu(011)	Y	BIS	2.0 ±0.4		Reihl und Frank(1985)
Cu(011)	Y	BIS	1.8 ±0.2	0.8 ±0.2	Jacob et al.(1986)
Cu(011)	Y	PE	-0.39		Kevan(1983)
Ni(011)	X	BIS	6.5 ±0.3	2.2 ±0.3	diese Arbeit
Ni(011)	Y	BIS	2.6 ±0.2	0.5 ±0.1	diese Arbeit
Ag(111)	Γ	BIS	0.1	1.0	diese Arbeit ^a
Ag(111)	Γ	BIS	-0.04	0.7	Hulbert et al.(1985) ^b
Ag(111)	Γ	PE	-0.1		Roloff und Neddermeyer(1977)
Ag(111)	Γ	PE	-0.1		Hanson und Flodström(1977)

Tabelle 5.2: (Fortsetzung)

Kristall		Exp.	E-E _F	m*/m ₀	Referenz
Cu(111)	Γ	BIS	0.2		<i>diese Arbeit</i> ^a
Cu(111)	Γ	BIS	0.7		<i>Jacob et al.(1986)</i>
Cu(111)	Γ	PE	-.4		<i>Heiman et al.(1978)</i>
Cu(111)	Γ	PE	-.39	0.46	<i>Kevan(1983)</i>

^a nur obere Abschätzung, siehe Diskussion im Text

^b extrapoliert

effektive Masse auszeichnet. Eine Rechnung dafür gibt es nur für Ag (*Ho et al.(1980)*). Diese beschreibt die große effektive Masse sehr gut, sie ergibt aber eine etwas niedrigere Energie.

Auf Ni(011) konnten wir den \bar{X} - Punkt mit dem Gitterspektrometer noch genauer untersuchen. Dabei ergab sich, daß die mit S₄ bezeichnete Struktur stark z - polarisiert ist (siehe Fig. 5.4 (a)) und sie dispergiert nicht wenn man E_i und damit k_{||} variiert. Allerdings findet man auch in Spektren in denen nur x - und y - polarisiertes Licht nachgewiesen wurde einen Peak, der seine Endzustandsenergie im betrachteten E_i bzw. k_{||} - Bereich nicht ändert (siehe Fig. 5.4 (b)) und deshalb auch als Kandidat für einen Oberflächenzustand gesehen werden kann. Das kann in diesem Fall jedoch ausgeschlossen werden. Betrachtet man nämlich die Dispersion des Übergangs mit k_{||}, so sieht man (Fig. 5.6 (c)), daß diese nicht symmetrisch zum \bar{X} - Punkt ist. Das ist aber nur für einen Volumenübergang möglich, da nur dort zu äquivalenten k_{||} - Werten unterschiedliche k_⊥ - Werte gehören können. Ein Blick in die Bandstrukturrechnung von *Eckardt und Fritsche(1987)* zeigt, daß hier tatsächlich ein flaches Endband existiert. Der S₄- Peak dagegen ist symmetrisch um den \bar{X} - Punkt herum. Die effektive Masse die aus Fig. 5.4 (d) entnommen wird, ist nicht von ∞ zu unterscheiden.

In der Bandlücke bei \bar{Y} auf den (011) - Flächen schließlich findet man außer der Fortsetzung des Bildladungszustandes von $\bar{\Gamma}$ für Ag und Cu (*Jacob et al.(1986)*) noch zwei kristallinduzierte Oberflächenzustände, S₂ und S₃ in Fig. 4.4 (a) und (b). Auf Nickel ist wiederum wegen der möglichen Volumenübergänge am unteren

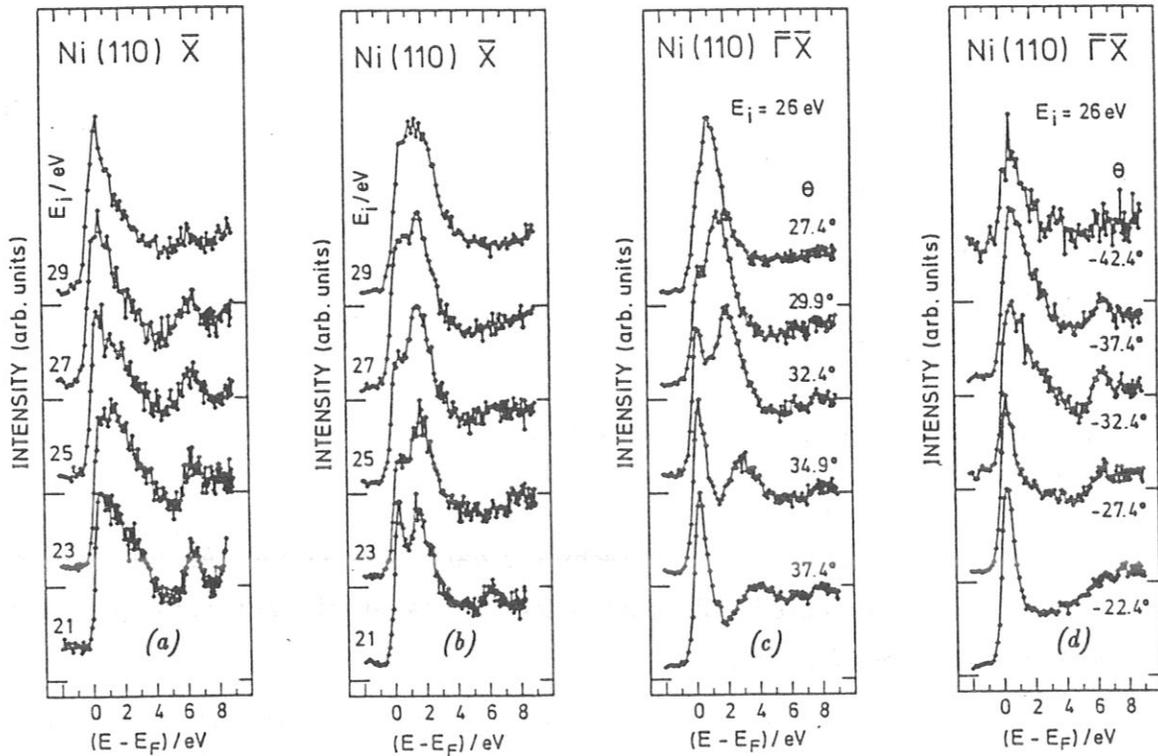


Fig. 5.4: Messungen bei Ni(011) - \bar{X}

(a) und (d): Nachweis von x , y , und z - polarisiertem Licht. (b) und (c): Nur x und y - polarisiertes Licht wird detektiert. (a) Der Zustand S_4 bei ca. 6eV ist deutlich sichtbar. (b) Bei ca. 2eV ist ebenfalls eine Struktur, die nicht mit k_{\parallel} dispergiert sichtbar. (c) Diese Struktur dispergiert nicht symmetrisch um \bar{X} (32.4° - Spektrum). (d) S_4 zeigt symmetrisches Verhalten um \bar{X} herum.

Rand der Bandlücke keine eindeutige Aussage bezüglich S_3 möglich, S_2 wird auch hier beobachtet. Allerdings besitzt der mit B_1 bezeichnete Übergang, der am Rand der Bandlücke entlang dispergiert, vermutlich auch Oberflächencharakter. Diese Interpretation ist gut verträglich mit dem in Fig. 5.2 dargestellten Verhalten bei Sauerstoffadsorption: Während sich B_0 und S_1 nahezu unbeeinflusst zeigen, wird nicht nur S_2 , sondern auch B_1 stark unterdrückt. Die Werte für S_3 auf Cu (Jacob et al.(1986)) und Ag sind bei \bar{Y} wieder nur wegen der endlichen Auflösung des Spektrometers zu sehen. S_3 liegt bei \bar{Y} unterhalb E_F und wurde dort mit PES auf Cu gemessen (Heimann et al.(1979), Kevan(1983)). Die für IPES in Tabelle 5.2 aufgeführten Energien und effektiven Massen geben deshalb wieder nur obere Grenzen für die realen Werte an.

Für Cu und Ni (011) - $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ gibt es eine Rechnung von Chen und Smith(1987)

mit dem Vielfachreflexionsmodell. Dabei konnte die Dispersion aller drei Oberflächenzustände gut beschrieben werden, wenn deren Lage am \bar{Y} -Punkt angepaßt wurde. Ein Übertragen der so gefundenen Werte auf andere Fälle (z.B. $\bar{\Gamma}\bar{X}$ - Azimut) erwies sich aber als nicht möglich.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Systematik der Oberflächenzustände auf Ag, Cu und Ni inzwischen empirisch gut bekannt ist und daß sie qualitativ bzw. halbquantitativ verstanden sind. Eine gute Beschreibung mit nur wenigen Parametern für alle niedrig indizierten Flächen eines Metalls steht aber noch aus.

6. Peakbreiten und Lebensdauern

Im Kap. 4 wurde bereits angesprochen, daß es nicht immer möglich war verschiedene erlaubte Übergänge im Experiment auch zu trennen. Das war nicht nur auf das begrenzte Auflösungsvermögen des Spektrometers zurückzuführen, es gibt vielmehr auch noch einen prinzipiellen Grund weshalb selbst bei angenommener beliebig guter Auflösung im Experiment noch endliche Peakbreiten beobachtet werden, nämlich die Lebensdauern der beteiligten Zustände. Direkt am Fermi-niveau E_F können diese mangels tieferliegender, unbesetzter Bänder nicht zerfallen und sind deshalb beliebig scharf. Oberhalb von E_F erwartet man jedoch mit wachsendem Abstand zum Fermi-niveau eine zunehmende Verbreiterung der Bänder des Festkörpers, da mit größer werdender Zahl unbesetzter, tieferliegender Zustände deren Lebensdauer abnimmt. Diese Lebensdauererweiterung bewirkt daß die Zustände lorentzförmig verbreitert werden (*Pendry(1978)*)

$$I(E) \propto \frac{\Gamma}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2}, \quad (6.1)$$

wobei die Halbwertsbreite Γ umgekehrt proportional zur Lebensdauer τ ist

$$\Gamma \propto \frac{1}{\tau} \quad (6.2)$$

Zusätzlich zur Energieunschärfe bewirkt dies noch eine Impulsunschärfe (*Knapp et al.(1979)*)

$$\Delta k = \frac{\partial k}{\partial E} \Delta E, \quad \Delta E = 2\Gamma, \quad (6.3)$$

und eine mittlere freie Weglänge der Elektronen

$$l \propto \frac{\partial E}{\partial k} \tau \propto \frac{\partial E}{\partial k} \frac{1}{\Gamma} \quad (6.4)$$

Umgekehrt kann man natürlich die gemessenen freien Weglängen (siehe z.B. *Brundle(1974)*, *Powell(1974)*, *Lindau und Spicer(1974)*) nehmen um daraus Rückschlüsse auf die Lebensdauern der Zustände zu ziehen (*Knapp et al.(1979)*). In der Photoemission erhält man diese Informationen aus der Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von der Energie oder auch von k_{\parallel} bzw. vom Polarwinkel Θ .

Für die Photoemission wurde der Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite Γ eines Übergangs und der Breiten der beteiligten Niveaus Γ_h ($h = \text{hole}$)

und Γ_e (e = electron) von Knapp *et al.* (1979) für EDC's (= energy distribution curves) mit

$$\Gamma = (\Gamma_h + \Gamma_e \left| \frac{\partial E_h / \partial k}{\partial E_e / \partial k} \right|) / \left(1 - \frac{\partial E_h / \partial k}{\partial E_e / \partial k} \right) \quad (6.5)$$

angegeben, wobei das Problem im \vec{k} -Raum eindimensional betrachtet wird. Man erhält diesen Ausdruck wenn man von lorentzförmigen Zuständen ausgeht, $E(k)$ für Anfangs- und Endband linearisiert und die beiden Lorentzfunktionen in k miteinander faltet (Grepstad *et al.* (1982), siehe Fig. 6.1)

$$I(E) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dk \left\{ [E - \hbar\omega - E_i(k_0) - \frac{\partial E_i}{\partial k}(k - k_0)]^2 + [\frac{\Gamma_i}{2}]^2 \right\}^{-1} \times \left\{ [E - E_f(k_0) - \frac{\partial E_f}{\partial k}(k - k_0)]^2 + [\frac{\Gamma_f}{2}]^2 \right\}^{-1} \quad (6.6)$$

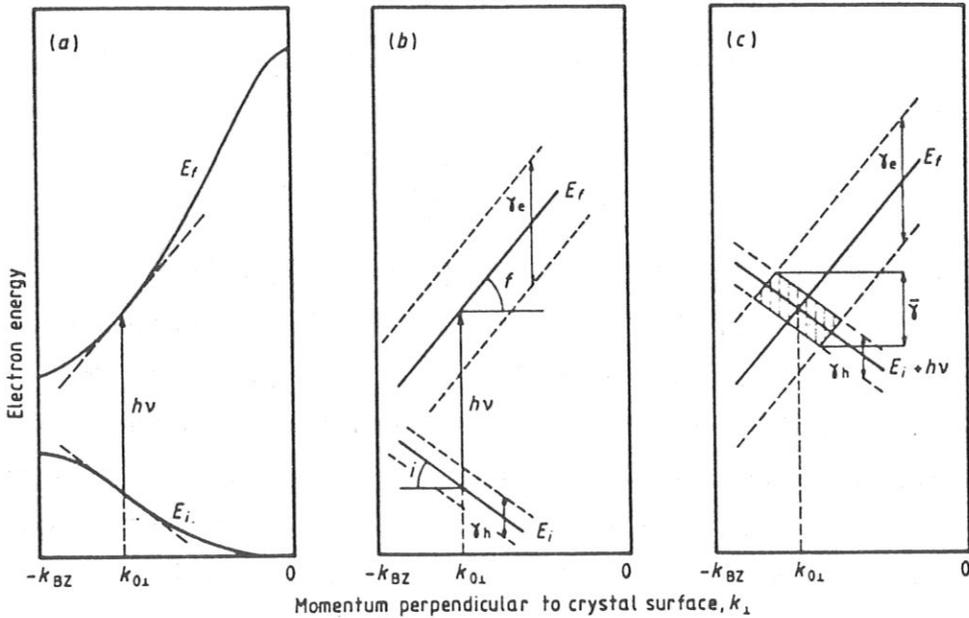


Fig. 6.1: Peakbreiten in der Photoemission

(a) Ein Photon regt ein Elektron aus einem Anfangsband $|i\rangle$ in ein Endband $|f\rangle$ an. (b) Anfangs- und Endband werden im betrachteten Bereich linearisiert und es wird jeweils eine konstante Lebensdauererweiterung angenommen. (c) Das linearisierte Anfangsband wurde um $\hbar\omega_0$ nach oben verschoben; man sieht nun schraffiert die Fläche, in der Energieerhaltung $E_f = E_i + \hbar\omega_0$ und Impulserhaltung im Sinne von (2.12) gilt. (aus Grepstad *et al.* (1982))

Die Formel (6.5) ist auch für die Bremsstrahlungsisochromatenspektroskopie anwendbar, da diese mit den "energy distribution curves" der Photoemission vergleichbar ist. Beide Methoden benutzen eine feste Übergangsenergie $\hbar\omega_0$ und tasten auf diese Weise Anfangs- und Endzustände gleichzeitig ab. Ob man dabei die Zahl der Photonen oder die der Elektronen detektiert ist sich gleich, da ja jedem Elektron das an einem Übergang beteiligt ist auch ein beteiligtes Photon entspricht.

Für die "constant initial state" - Spektren muß eine etwas andere Betrachtungsweise gewählt werden. Nimmt man auch hier eine feste, scharfe Anfangsenergie für den Übergang an, so muß man die Verteilung

$$I(\hbar\omega) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dk \left\{ (k-k_0)^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial E_i} \Gamma_i \right)^2 \right\}^{-1} \times \left\{ \left[E - E_f(k_0) - \hbar\omega - \frac{\partial E_f}{\partial k}(k-k_0) \right]^2 + [\Gamma_f]^2 \right\}^{-1} \quad (6.7)$$

berechnen. Die resultierende Lorentzfunktion hat dann, wie man leicht nachrechnen kann, die Halbwertsbreite

$$\Gamma_{CIS} = \Gamma_f + \frac{\partial k}{\partial E_i} \frac{\partial E_f}{\partial k} \Gamma_i \quad (6.8)$$

Die verfügbaren Daten für unbesetzte elektronische Zustände in Metallen sind nun im Energiebereich $0 \text{ eV} \leq E \leq 50 \text{ eV}$ in Fig. 6.2 zusammengefaßt. Die Messungen an Cu(100) (*Eastman et al. (1978)*), Zn (*Himpsel et al. (1981)*) und Al (*Levison et al. (1983)*) sind direkte Photoemissionsmessungen von $\Gamma(E_f)$. Dabei nimmt man als Anfangszustand ein Band möglichst nahe an der Fermienergie, so daß τ_i groß und damit Γ_i vernachlässigbar klein wird. Die Werte für Cu(111) von *Grepstad et al. (1982)* wurden aus Halbwertsbreiten $\Gamma(\Theta)$ zurückgerechnet. Unsere Werte wurden, da eine ähnlich direkte Messung wie in der Photoemission nicht möglich war und wir immer eine Kombination von Γ_i und Γ_f sehen, mit folgendem Verfahren aus den experimentellen Daten gewonnen: Für $\Gamma(E)$ wurde ein linearer Zusammenhang

$$\Gamma(E) = a(E - E_F) \quad (6.9)$$

postuliert und der dabei auftretende Parameter a konnte dann aus den gemessenen Peakbreiten ermittelt werden. Damit wurden dann Γ_i und Γ_f berechnet. Die so

gewonnenen Werte sind obere Abschätzungen, da nicht für eine Verbreiterung der Peaks durch apparative Einflüsse korrigiert wurde. Die mittlere Gerade mit einem $\bar{a} = 0.13$ ist zum Vergleich in Fig. 6.2 mit eingezeichnet. Man sieht, daß unsere Werte trotz der größeren Schwierigkeiten bei der Auswertung und trotz der Vernachlässigung der Apparatefunktion gut in das von der Photoemission bekannte Bild passen. Die etwas größere Streuung der CIS – Werte kann leicht damit erklärt werden, daß in die Auswertung die Steigung der Bänder mit eingeht. Da vor allem das Anfangsband $E_i(k_i)$ im betrachteten Bereich auf der S-Linie seine Steigung rasch ändert, machen sich schon relativ kleine Fehler in den gerechneten Bändern stärker im Ergebnis bemerkbar.

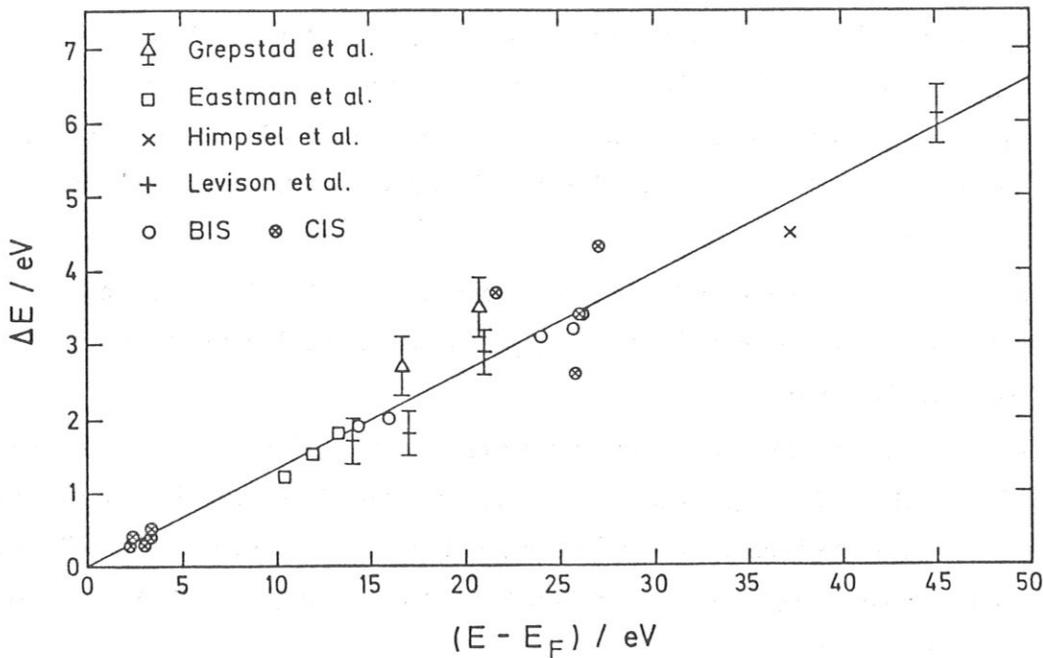


Fig. 6.2: Experimentell ermittelte Energieunschärfen

Aufgetragen sind die Energieunschärfen ΔE (FWHM) von unbesetzten Bändern über der Energie bezogen auf E_F . Unsere Werte sind aus IPE – Messungen entnommen, die anderen aus der Literatur stammenden Werte sind PE – Ergebnisse. (Δ Grepstad et al.(1982), \square Eastman et al.(1978), \times Himpsel et al.(1981), $+$ Levison et al.(1983))

Zusammenfassend kann man feststellen daß die in dieser Arbeit mit der inver-

sen Photoemission gewonnenen Ergebnisse für die Energieunschärfe sich mit den Photoemissionsergebnissen in guter Übereinstimmung befinden. Die empirische Beschreibung der Halbwertsbreite ΔE (FWHM) in Abhängigkeit von der Energie $E - E_F$ kann durch eine Gerade mit der Steigung $a = 0.13$ beschrieben werden. Für das von *Levison et al. (1989)* für höhere Energien gefundene nichtlineare Verhalten können wir im uns zugänglichen Energiebereich noch keine Evidenz finden. Auch das von *Eastman et al. (1978)* postulierte Verhalten mit

$$\Gamma(E) \propto E^\beta \quad , (6.10)$$

wobei β aus drei Datenpunkten im Bereich $10.5 \text{ eV} \leq E_f \leq 12.5 \text{ eV}$ zu 1.3 bestimmt wurde, muß wohl als Überinterpretation der Messungen betrachtet werden.

Diese relativ einfache Diskussion der Daten hat jedoch auch ihre Grenzen. So zeigt zum Beispiel der Übergang B_1 auf $\text{Ag}(100)$ - Γ XWK für $k_{\parallel} \simeq 0.8 \text{ \AA}$ und $E_f \simeq 2.5 \text{ eV}$ eine Halbwertsbreite (FWHM) von 1.7 eV. Berechnet man sich diese Breite mit Hilfe der obigen Daten und den aus der Rechnung von *Eckardt et al. (1984)* entnommenen Dispersionen für die beteiligten Bänder so erhält man einen Wert von $\Gamma(E) \simeq 0.9 \text{ eV}$. Zur Erklärung dieser Diskrepanz lassen sich folgende Gründe anführen:

- (i) Da wir hier tiefliegende Zustände betrachten fällt die Tatsache, daß die beobachtete Peakbreite nicht für die Apparatefunktion korrigiert wird, relativ stark ins Gewicht.
- (ii) Der Übergang zeigt im betrachteten Bereich starke Dispersion mit k_{\parallel} (siehe Fig.4.4(a)). Das führt dazu, daß aufgrund der Divergenz des Elektronenstrahls eine zusätzliche Verbreiterung eintritt. (Die Werte in Fig.6.2 stammen von Messungen bei $\bar{\Gamma}$, so daß diese Verbreiterung dort zumindest stark unterdrückt ist.)
- (iii) Das benutzte Modell ist nur eindimensional.

Auch bei Übergängen in Oberflächenzustände und in adsorbatinduzierte Zustände ist die Diskussion so nicht immer sinnvoll. Da in diesen Fällen keine Dispersion mit k_{\perp} vorliegt, sieht man nur die Breite des Endzustandes gefaltet mit der Apparatefunktion. Die letztgenannte Verteilung ist jedoch in unserem Experiment meist deutlich breiter, so daß ein zuverlässiges Ermitteln des Lebensdaueranteils zur Peakbreite nur schwer möglich ist.

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß die inverse Photoemission das volle Potential der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie besitzt. Dazu wurde

- das Triangulations - oder Energiekoinzidenzverfahren zur absoluten $E(\vec{k})$ - Bestimmung erstmals in der Bremsstrahlungsisochromatenspektroskopie angewandt. Auf allen drei untersuchten Materialien, Silber, Kupfer und Nickel, konnten dabei Übergänge erfolgreich trianguliert werden.
- erstmals ein Symmetrieverfahren in der inversen Photoemission benutzt, um Zustände an einem Hochsymmetriepunkt zu messen. Dazu wurde ein lichtstarkes Gitterspektrometer aufgebaut und in Betrieb genommen und damit Energieniveaus am X - Punkt von Kupfer und Nickel bestimmt.

Die Methode wurde zur intensiven Untersuchung der elektronischen Struktur von Silber, Kupfer und Nickel verwendet. Dabei konnte eine große Zahl von Volumenübergängen und Übergängen in Oberflächenzustände gemessen werden. Insbesondere wurde dabei

- im Laufe dieser Arbeit erstmals ein bildladungsinduzierter Oberflächenzustand in der inversen Photoemission eindeutig identifiziert.
- eine systematische Untersuchung aller drei niedrig indizierten Flächen dieser Metalle vorgenommen.
- erstmals die Lebensdauer von Volumenzuständen mit der inversen Photoemission untersucht.

Literaturverzeichnis

- Altmann W., Dose V., Goldmann A., Kolac U., Rogozik J.
(1984) Phys. Rev. **B29**, 3015
- Altmann W., Donath M., Dose V., Goldmann A.
(1985) Solid State Commun. **53**, 209
- Altmann W., Dose V., Goldmann A.
(1986) Z. Phys. **B65**, 171
- Altmann W., Desinger K., Dose V., Goldmann A.
(1988) Solid State Commun., im Druck
- Arlinghaus F. J., Gay J. G., Smith J. R.
(1980) Phys. Rev. **B21**, 2055
-
- Baalmann A., Neumann M., Braun W., Radlik W.
(1985) Solid State Commun. **54**, 583
- Bartynski R. A., Gustafsson T.
(1986) Phys. Rev. **B33**, 6588
- Berglund C. N., Spicer W. E.
(1964) Phys. Rev. **136**, A1030
- Boeck W., Kolb D. M.
(1982) Surf. Sci. **118**, 613
- Borstel G., Thörner G., Donath M., Dose V., Goldmann A.
(1985) Solid State Commun. **55**, 469
- Brundle C. R.
(1974) J. Vac. Sci. Technol. **11**, 212
- Burdick G. A.
(1963) Phys. Rev. **129**, 138
-
- Chen C. T., Smith N. V.
(1987) Phys. Rev. **B35**, 5407
- Christensen N. E.
(1981a) Solid State Commun. **37**, 57
- Christensen N. E.
(1981b) Solid State Commun. **38**, 309
- Cole M. W., Cohen M. H.
(1969) Phys. Rev. Lett. **23**, 1238
- Connolly J. W.
(1967) Phys. Rev. **159**, 415

- Cornwell J. F.
 Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids
 J. Wiley & Sons, (1969)
- Courths R., Bachelier V., Hufner S.
 (1981a) Solid State Commun. **38**, 887
- Courths R., Bachelier V., Cord B., Hufner S.
 (1981b) Solid State Commun. **40**, 1059
- Courths R., Hufner S.
 (1984) Physics Reports **112**, 53
- Courths R., Wern H., Hau U., Cord B., Bachelier V., Hufner S.
 (1984) J. Phys. **F14**, 1559
- Dempsey D. G., Kleinman L.
 (1977) Phys. Rev. **B16**, 5356
- Dempsey D. G., Grise W. R., Kleinman L.
 (1978a) Phys. Rev. **B18**, 1270
- Dempsey D. G., Grise W. R., Kleinman L.
 (1978b) Phys. Rev. **B18**, 1550
- Denninger G.
 (1982) Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg
- Desinger K., Dose V., Glöbl M., Scheidt H.
 (1984) Solid State Commun. **49**, 479
- Dietz E., Eastman D. E.
 (1978) Phys. Rev. Lett. **41**, 1674
- Donath M., Glöbl M., Senftinger B., Dose V.
 (1986) Solid State Commun. **60**, 237
- Dose V.
 (1977) Appl. Phys. **14**, 117
- Dose V., Reusing G.
 (1980) Appl. Phys. **23**, 131
- Dose V., Reusing G.
 (1983) Solid State Commun. **48**, 683
- Dose V.
 (1983) Prog. Surf. Sci. **13**, 225
- Dose V., Altmann W., Goldmann A., Kolac U., Rogozik J.
 (1984a) Phys. Rev. Lett. **52**, 1919
- Dose V., Glöbl M., Scheidt H.
 (1984b) Phys. Rev. **B30**, 1045

- Dose V., Kolac U., Borstel G., Thörner G.
 (1984c) Phys. Rev. **B29**, 7030
- Eastman D. E., Knapp J. A., Himpsel F. J.
 (1978) Phys. Rev. Lett. **41**, 825
- Eberhardt W., Himpsel F. J.
 (1980) Phys. Rev. **B21**, 5572
- Eberhardt W., Plummer E. W.
 (1980) Phys. Rev. **21**, 3245
- Echenique P. M., Pendry J. B.
 (1978) J. Phys. **C11**, 2065
- Eckardt H., Fritsche L., Noffke J.
 (1984) J. Phys. **F14**, 97
- Eckardt H., Fritsche L.
 (1987) J. Phys. **F17**, 925
- Euceda A., Bylander D. M., Kleinman L., Mednick K.
 (1983a) Phys. Rev. **B27**, 659
- Euceda A., Bylander D. M., Kleinman L.
 (1983b) Phys. Rev. **B28**, 528
- Feuerbacher B., Fitton B., Willis R. F. eds.
 Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces
 J. Wiley & Sons, (1978)
- Forstmann F.
 (1970) Z. Phys. **235**, 69
- Forstmann F. in
 Feuerbacher et al.(1978), 193ff
- Gartland P. O., Slagsvold B. J.
 (1975) Phys. Rev. **B12**, 4047
- Gay J. G., Smith J. R., Arlinghaus F. J.
 (1979) Phys. Rev. Lett. **42**, 332
- Giesen K., Hage F., Himpsel F. J., Riess H. J., Steinmann W.
 (1985) Phys. Rev. Lett. **55**, 300
- Giesen K., Hage F., Himpsel F. J., Riess H. J., Steinmann W.
 (1987a) Phys. Rev. **B35**, 971

- Giesen K., Hage F., Himpsel F. J., Riess H. J., Steinmann W.
 (1987b) Phys. Rev. **B35**, 975
- Goldmann A., Donath M., Altmann W., Dose V.
 (1985) Phys. Rev. **B32**, 837
- Goldmann A., Zimmer H. G., Courths R., Saalfeld H.
 (1986) Solid State Commun. **57**, 523
- Grepstad J. K., Slagsvold B. J., Bartoš I.
 (1982) J. Phys. **F12**, 1679
- Hansson G. V., Flodström S. A.
 (1978) Phys. Rev. **B17**, 473
- Heimann P., Hermanson J., Miosga H., Neddermeyer H.
 (1979) Surf. Sci. **85**, 263
- Heimann P., Neddermeyer H., Roloff H. F.
 (1977) J. Phys. **C10**, L17
- Heimann P., Himpsel F. J., Eastman D. E.
 (1981) Solid State Commun. **39**, 219
- Himpsel F. J., Eastman D. E., Koch E. E.
 (1981) Phys. Rev. **B24**, 1687
- Himpsel F. J., Knapp J. A., Eastman D. E.
 (1979) Phys. Rev. **B19**, 2919
- Ho K.-M., Fu C.-L., Liu S. H., Kolb D. M., Piazza G.
 (1983) J. Elektroanal. Chem. **150**, 235
- Ho K.-H., Harmon B. N., Liu S. H.
 (1980) Phys. Rev. Lett. **44**, 1531
- Hopster H., Raue R., Kisker E., Güntherodt G., Campagna M.
 (1983) Phys. Rev. Lett. **50**, 70
- Hulbert S. L., Johnson P. D., Stoffel N. G., Royer W. A., Smith N. V.
 (1985a) Phys. Rev. **B31**, 6815
- Hulbert S. L., Johnson P. D., Stoffel N. G., Smith N. V.
 (1985b) Phys. Rev. **B32**, 3451
- Hulbert S. L., Johnson P. D., Weinert M., Garrett R. F.
 (1986) Phys. Rev. **B33**, 760
- Jacob W., Dose V., Kolac U., Fauster Th., Goldmann A.
 (1986) Z. Phys. **B63**, 459

- Janak J. F., Williams A. R., Moruzzi V. L.
(1975) Phys. Rev. **B11**, 1522
- Jepsen D. W., Fauster Th., Himpsel F. J.
(1984) Phys. Rev. **B29**, 1078
- Kane E. O.
(1964) Phys. Rev. Lett. **12**, 97
- Kevan S. D.
(1983a) Phys. Rev. **B28**, 2268
- Kevan S.
(1983b) Phys. Rev. **B28**, 4822
- Kevan S. D.
(1983c) Phys. Rev. Lett. **50**, 526
- Kittel Ch.
Einführung in die Festkörperphysik
R. Oldenburg Verlag, (1976)
- Kleinman D. G.
(1976) Phys. Rev. **B13**, 4640
- Knapp J. A., Himpsel F. J., Eastman D. E.
(1979) Phys. Rev. **B19**, 4952
- Kolac U., Fauster Th., Dose V., Altmann W.
(1985) Solid State Commun. **54**, 791
- Kolb D. M., Boeck W., Ho K.-H., Liu S. H.
(1981) Phys. Rev. Lett. **47**, 1921
- Levison H. J., Greuter F., Plummer E. W.
(1983) Phys. Rev. **B27**, 727
- Lindau I., Spicer W. E.
(1974) J. Electron Spectrosc. **3**, 409
- Mahan G. D.
(1970) Phys. Rev. **B2**, 4334
- Maue A.-W.
(1935) Z. Phys. **94**, 717
- McRae E. G.
(1971) Surf. Sci. **25**, 491

- McRae E. G.
(1979) Rev. Mod. Phys. **51**, 541
- Pendry J. B. in
Feuerbacher et al.(1978), p.87ff
- Pendry J. B., Gurman S. J.
(1975) Surf. Sci. **49**, 87
- Pendry J. B.
(1980) Phys. Rev. Lett. **45**, 1356
- Pendry J. B.
(1981) J. Phys. **C14**, 1381
- Powell C. J.
(1974) Surf. Sci. **44**, 29
- Reihl B., Frank K. H., Schlittler R. R.
(1984a) Phys. Rev. **B30**, 7328
- Reihl B., Schlittler R. R., Neff H.
(1984b) Phys. Rev. Lett. **52**, 1826
- Reihl B., Frank K. H.
(1985) Phys. Rev. **B31**, 8282
- Reihl B., Frank K. H., Otto A.
(1986) Z. Phys. **B62**, 473
- Reihl B., Nicholls J. M.
(1987) Z. Phys. **B67**, 221
- Roloff H. F., Neddermeyer H.
(1977) Solid State Commun. **21**, 561
- Segall B.
(1962) Phys. Rev. **125**, 109
- Shockley W.
(1939) Phys. Rev. **56**, 317
- Smith N. V., Mattheiss L. F.
(1974) Phys. Rev. **B9**, 1341
- Smith N. V.
(1979) Phys. Rev. **B19**, 5019
- Smith J. R., Gay J. G., Arlinghaus F. J.
(1980) Phys. Rev. **B21**, 2201

- Smith N. V., Lässer R., Chiang S.
(1982) Phys. Rev. **B25**, 793
- Smith N. V.
(1985) Phys. Rev. **B32**, 3549
- Sohn K. S., Dempsey D. G., Kleinman L., Caruthers E.
(1976) Phys. Rev. **B13**, 1515
- Sommer W. T.
(1964) Phys. Rev. Lett. **12**, 271
- Szumlowicz F., Pease D. M.
(1978) Phys. Rev. **B17**, 3341
- Tamm I.
(1932) Z. Phys. **76**, 849
- Thörner G., Borstel G., Dose V., Rogozik J.
(1985) Surf. Sci. **157**, L379
- Thörner G., Borstel G.
(1986) Appl. Phys. **A41**, 99
- Turtle R. R., Callcott T. A.
(1975) Phys. Rev. Lett. **34**, 86
- Wang C. S., Callaway J.
(1974) Phys. Rev. **B9**, 4897
- Wang C. S., Callaway J.
(1977) Phys. Rev. **B15**, 298
- Wern H.
(1985) Dissertation, Universität des Saarlandes
- Wern H., Courths R., Leschik G., Hufner S.
(1985) Z. Phys. **B60**, 293
- Westphal D., Goldmann A.
(1983) Surf. Sci. **131**, 92
- Woodruff D. P., Hulbert S. L., Johnson P. D., Smith N. V.
(1985) Phys. Rev. **B31**, 4046
- Woodruff D. P., Smith N. V., Johnson P. D., Royer W. A.
(1982) Phys. Rev. **B26**, 2943

Abbildungsnachweis

Folgende Abbildungen wurden direkt aus Veröffentlichungen entnommen :

Fig. 5.2

Altmann W., Donath M., Dose V., Goldmann A.
(1985) *Solid State Commun.* **53**, 209

Fig. 4.3, 4.7, 4.10 (b)

Altmann W., Dose V., Goldmann A.
(1986) *Z. Phys.* **B65**, 171

Fig. 4.11, 4.12

Altmann W., Desinger K., Dose V., Goldmann A.
(1988) *Solid State Commun.*, im Druck

Fig. 2.5 (a)

Cole M. W., Cohen M. H.
(1969) *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1238

Fig. 5.1

Dose V., Altmann W., Goldmann A., Kolac U., Rogozik J.
(1984) *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1919

Fig. 2.6

Echenique P. M., Pendry J. B.
(1978) *J. Phys.* **C11**, 2065

Fig. 2.4

Forstmann F. in
Feuerbacher, Fitton, Willis eds.
Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces
J. Wiley & Sons, (1978)

Fig. 3.3, 4.10 (a)

Goldmann A., Donath M., Altmann W., Dose V.
(1985) *Phys. Rev.* **B32**, 837

Fig. 6.1

Grepstad J. K., Slagsvold B. J., Bartoš I.
(1982) *J. Phys.* **F12**, 1679

Fig. 4.6 (b)

Jacob W., Dose V., Kolac U., Fauster Th., Goldmann A.
(1986) *Z. Phys.* **B63**, 459

Fig. 4.8, 4.9

Kolac U., Fauster Th., Dose V., Altmann W.
(1985) *Solid State Commun.* **54**, 791

Fig. 2.5 (b)

McRae E. G.
(1979) *Rev. Mod. Phys.* **51**, 541

Danksagungen

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

- Bei Prof. Dr. V. Dose, daß er es mir ermöglichte über die interessante Themenstellung bei ihm zu arbeiten.
- Bei Prof. Dr. A. Goldmann, der die Arbeit zeitweise mitbetreut hat und mir viele Anregungen gegeben hat.
- Bei K. Desinger für die gute Zusammenarbeit beim Aufbau des Gitterspektrometers, seine ständige Bereitschaft über alles zu reden und dafür, daß er mir beim Durchsehen des Skriptes geholfen hat.
- Bei Dr. J. Rogozik, der nicht nur während der Doktorarbeit, sondern auch das ganze Studium hindurch, immer bereit war bei Problemen zu helfen.
- Bei U. Kolac und M. Donath, während deren Diplomarbeiten die Messungen an Cu bzw. Ni entstanden, für die gute Zusammenarbeit.
- Bei L. Hirschinger, die mir bei der Arbeit im Labor und beim Erstellen von Zeichnungen behilflich war.
- Bei M. Lukacs, Ch. Fritsch, E. Sombach und E. Lex, die ich ebenfalls mit dem Erstellen von Zeichnungen geplagt habe.
- Bei allen Mitgliedern der "Oberflächen - Arbeitsgruppe" für das gute Arbeitsklima, die ständige Hilfsbereitschaft und dafür, daß sie meine nicht immer gute Laune mit Gelassenheit ertragen haben.
- Bei Dr. G. Chauvet und Dr. R. Baptist für die freundliche Aufnahme am Centre d'Etudes Nucleaires de Grenoble und die vielen praktischen Erfahrungen, die ich beim Bau ihres Gitterspektrometers sammeln konnte.
- Bei den Werkstätten des Physikalischen Instituts der Universität Würzburg und des Max - Planck - Instituts für Plasmaphysik in Garching für das Anfertigen vieler, oft sehr kleiner Bauteile.
- Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.
- Beim Rechenzentrum der MPG in Garching, mit dessen Textsystem diese Arbeit geschrieben wurde.