



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

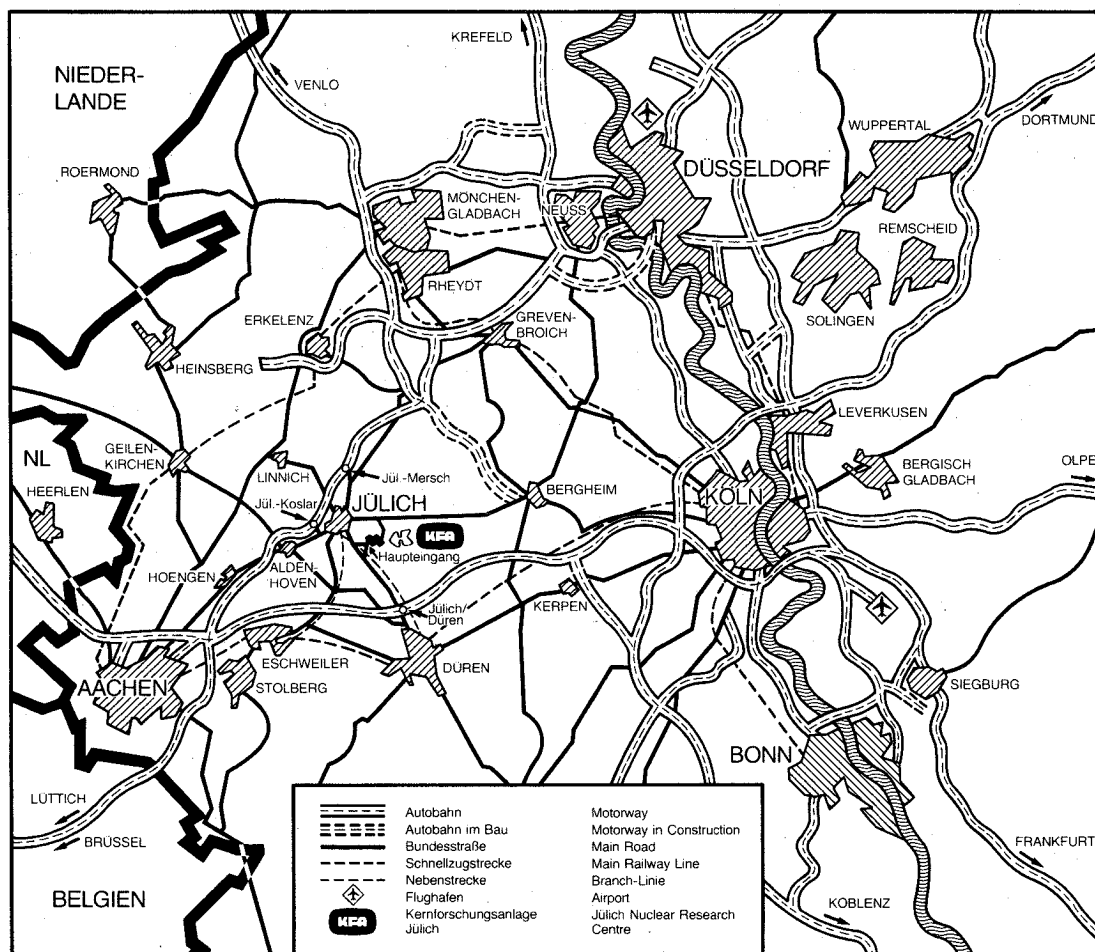
Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik

**Untersuchung der Dynamik von
sauberen Ni(100)-Oberflächen
und darauf adsorbierten
(2x2)-Strukturen von C, O und S**

von

M. A. Rocca

Jül - 2000
Juni 1985
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2000

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül – 2000

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

**Untersuchung der Dynamik von
sauberen Ni(100)-Oberflächen
und darauf adsorbierten
(2x2)-Strukturen von C, O und S**

von

M. A. Rocca

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

Abstract

Phonon dispersion was studied by EELS in the impact scattering regime along high symmetry directions $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ of the two dimensional Brillouin zone of Ni(100). The measurements were performed for the clean surface as well as for (2x2) phases of carbon, oxygen and sulfur adsorbed on it. In all cases data show evidence for surface phonons (S_4 and S_6 on $\bar{\Gamma}-\bar{X}$, S_4 on $\bar{\Gamma}-\bar{M}$) and for various resonances inside the bulk phonon band. For adsorbate phases also modes corresponding to adatom degrees of freedom were observed.

Multiple scattering effects were used to enhance the phonon cross section so that also modes differing in frequency less than experimental energy resolution could be resolved. The behaviour of phonon scattering cross section with respect to scattering parameters and to impact energy has been compared with full dynamical scattering calculations for the $\bar{X}$ point of the clean Ni(100) surface. Theory and experiment show excellent agreement. By fitting the ratio of $S_4(\bar{X})$ and $S_6(\bar{X})$ intensities, measured under the same scattering conditions, a 2.5 % contraction of the outer interlayer distance was deduced.

Surface contraction is confirmed by the analysis of surface phonon dispersion by lattice dynamical calculations. To fit the data a 20 % stiffening of the force constant describing the coupling between the atoms of first and second crystal layer has to be assumed.

The phonon spectrum of c(2x2)-S on Ni(100) could be described by an analogous lattice dynamical calculation assuming the adatoms to sit in the four-fold hollow between the Ni atoms at a distance of 1.45 Å from the nickel surface. The force constants between the substrate atoms resulted to be the same as for the clean surface in contrast to what occurs after oxygen adsorption.

In this last case a strong softening of surface substrate modes is observed for the c(2x2) superstructure. Randomly adsorbed oxygen has on the other hand a much weaker influence on surface lattice dynamics. These experimental facts are tentatively explained by assuming that upon adsorption stresses

build up between the substrate atoms. The magnitude of these stresses depends on the adsorption distance, on the binding energy of the adatoms with the substrate and on the possibility of the surface atoms to accommodate to them. In agreement with experimental result the influence of adsorption on surface dynamics should be bigger in case of oxygen than in case of sulfur. Upon adsorption of carbon Ni(100) undergoes a (2x2) reconstruction. This is also in accord with our model as in this case the adsorption sites are practically coplanar with the Ni surface and the adsorption energy is also bigger than in case of oxygen and sulfur. The phonon spectrum of Ni(100) (2x2) C reflects the presence of the reconstruction. E.g. two parallel carbon modes were recorded.

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
II	Oberflächendynamik	
- 1	Phononspektrum der Ni(100)-Oberfläche	3
- 2	Gitterdynamische Rechnungen	9
III	Grundlagen der experimentellen Methode zur Untersuchung der Oberflächenphononen	
- 1	Inelastische Streuung von Elektronen	12
- 2	Der Streuquerschnitt der Elektronen an den Phononen in der Stoßstreuung	18
- 3	Vergleich von inelastischer Elektron- und Atomstreuung	25
IV	Experimentelles	
- 1	Apparatur	27
- 2	Vorbereitung der Probe	27
- 3	Anordnung des Energieverlustexperimentes	30
V	Ergebnisse für die saubere Probe	
- 1	Einführung	33
- 2	Untersuchung der Intensität der Energieverluste	36
1	I-V Kurven	36
2	Intensität der Energieverluste und Oberflächenkontraktion	44
- 3	Vorstellung und Diskussion der Dispersionskurven	49
1	$\bar{\Gamma}$ $\bar{M}$ Richtung	50
2	$\bar{\Gamma}$ $\bar{X}$ Richtung	58
3	Diskussion	65
4	Vergleich mit inelastischen Heliumstreuexperimenten	69

	Seite
VI Die (2x2) Adsorbat-Überstrukturen auf Ni(100)	
- 1 Einführung	71
- 2 c(2x2) Struktur von Schwefel	
1 Problemstellung	73
2 Herstellung der Schwefelschicht	73
3 Experimentelle Ergebnisse	74
4 Diskussion	80
- 3 Ungeordnete Adsorption und die (2x2) Strukturen von Sauerstoff	
1 Problemstellung	85
2 Experimentelle Ergebnisse	86
3 Diskussion	90
- 4 (2x2) Struktur von Kohlenstoff	
1 Problemstellung	93
2 Herstellung der Kohlenstoffschichten	95
3 Das Phononspektrum der Ni(100) (2x2)C Oberfläche	96
4 Bedeckungsabhängigkeit der Phononfrequenzen	106
- 5 Diskussion der Ergebnisse für die (2x2) Überstrukturen auf Ni(100)	109
VII Zusammenfassung	113
VIII Literaturverzeichnis	115

I Einleitung

Der englische Wissenschaftler Lord Rayleigh (J. Strutt) behandelte 1885 in einer theoretischen Arbeit die Oberflächenwellen eines isotropen elastischen Kontinuums /1/. Seitdem wuchs das Interesse für die Oberflächendynamik kontinuierlich, sowohl vom Gesichtspunkt der reinen, als auch der angewandten Forschung. Rayleigh- /1/, Love- /2/ und Stoneley-Wellen /3/ konnten viele Erscheinungen bei seismischen Phänomenen erklären. Oberflächenwellen in piezoelektrischen Materialien werden heutzutage in akustischen "delay lines" /4/ und in Schmalbandfiltern /5/ angewandt. Im kurzwelligen Bereich spielen die Oberflächenzweige des Phononspektrums eine wichtige Rolle in der Elektron-Phonon Wechselwirkung in dünnen Schichten /6/ oder für elektronische Oberflächenzustände. Die oft beobachtete Rekonstruktion der Oberflächen /7/ findet vermutlich teilweise durch das Einfrieren niederfrequenter Oberflächenphononen statt /8/. Gitterdynamische Rechnungen /9/ zeigten zudem, daß die Frequenz der Oberflächenmoden am Rand der zweidimensionalen Brillouin-Zone stark von der Kopplung zwischen den Atomen in den ersten Kristallschichten abhängt.

Im langwelligen Bereich konnten Oberflächenphononen mit Lichtstreuung (Brillouin- und Ramanstreuung) studiert werden /10,11/. Bis vor kurzem gab es aber keine geeignete Meßmethode, um Dispersionskurven von Oberflächenphononen im kurzwelligen Bereich aufzunehmen. Dafür ist eine Sonde notwendig, die eine kurze Eindringtiefe in den Kristall aufweist und deren Wellenlänge mit dem Gitterabstand an der Oberfläche vergleichbar ist. Beide Bedingungen werden von thermischen Atomen und von langsamen Elektronen erfüllt. Die inelastische Atomstreuung wurde schon 1969 von Cabrera et al. als mögliche Sonde vorgeschlagen /12/. Hochmonochromatische und intensive Atom- bzw. Molekularstrahlen konnten aber erst Anfang der achtziger Jahre realisiert werden /13/. Mit dieser Technik konnte in der Tat die erste Dispersionskurve eines Oberflächenphonons aufgenommen werden /14/. In der Zwischenzeit wurde die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) sowohl auf der experimentellen als auch auf der theoretischen Ebene weiterentwickelt /15/. Der heutige Stand der EELS-Technik ermöglicht es, bei einer genügend hohen Energieauflösung (6-7 meV) auch in der Weitwinkelstreuung eine ausreichende Zählrate im inelastischen Signal zu haben /16, 17/. Dabei findet der Impulsübertrag bei

der Streuung der Elektronen an den lokalisierten Atomrümpfen des Kristalls (Stoßstreuung) statt. Dieser Streumechanismus hat im allgemeinen einen sehr viel kleineren Wirkungsquerschnitt als die auf kleine Impulsüberträge begrenzte Dipolstreuung /15/, auf deren Untersuchung sich deswegen soweit fast alle EELS-Experimente beschränkten.

In dieser Arbeit habe ich mich mit der Erforschung der Oberflächenphononen der Ni(100)-Flächen mit EELS beschäftigt. Diese Oberfläche wurde schon in den ersten derartigen EELS-Messungen im Stoßstreuungsbereich entlang der $\bar{\Gamma}$ $\bar{X}$ -Richtung untersucht. Dabei wurde sowohl bei der sauberen Probe /16/ als auch bei der mit einer Sauerstoff-c(2x2) Überstruktur bedeckten Oberfläche /18,19/ eine Verschiebung der Frequenz der Rayleighwelle (S_4 Mode) am Zonenrand gegenüber dem erwarteten Wert beobachtet. Die gemessenen Dispersionskurven konnten durch gitterdynamische Rechnungen nur dann reproduziert werden, wenn im ersten Falle eine Kontraktion und im zweiten Fall eine Relaxation der Oberfläche zugelassen wird.

In Kapitel V wird gezeigt, wie auf der sauberen Ni(100)-Oberfläche die Dispersionskurve der Rayleighwelle auf $\bar{\Gamma}$ $\bar{M}$ (kristallographische $\langle 100 \rangle$ -Richtung) die Kontraktion der Oberfläche bestätigt. Eine gründliche Untersuchung der $\bar{\Gamma}$ $\bar{X}$ ($\langle 110 \rangle$)-Richtung ermöglichte die erstmalige Beobachtung der hochfrequenten und hauptsächlich longitudinal polarisierten S_6 -Mode. Der Vergleich zwischen der gemessenen Intensität der Oberflächenmoden S_4 und S_6 in $\bar{X}$ und Rechnungen des Electron-Phonon Streuquerschnittes /20/ deutet auf eine Reduktion des Abstandes zwischen der ersten und der zweiten Kristallschicht hin, in Einklang mit der aus den Phononenfrequenzen gefolgerten Kontraktion der Oberfläche.

In Kapitel VI werden die Ergebnisse der Untersuchung der Dynamik der (2x2)-Strukturen von S, O und C auf Ni(100) vorgestellt. In allen Fällen wurden die Dispersionskurven sowohl der Oberflächenmoden als auch der adsorbatinduzierten Schwingungen aufgenommen. Die Untersuchung ergibt, daß S, O und C einen zunehmend starken Einfluß auf die Dynamik der sauberen Oberfläche haben. Dabei verhält sich S bei der Adsorption recht passiv, während O eine Relaxation und C eine Rekonstruktion der Oberfläche verursacht.

II Oberflächendynamik

II-1 Phononspektrum der Ni(100)-Oberfläche

Das Schwingungsspektrum der Oberfläche eines Festkörpers besteht aus dem Kontinuum der Projektion der Volumenphononen (Volumenband) auf die zweidimensionale Brillouinzone des Oberflächengitters und aus zusätzlichen Zweigen, die durch die Brechung der Translationssymmetrie entstehen. Diese Moden sind reine Oberflächenschwingungen, wenn ihre Dispersionskurve außerhalb der Volumenbänder verläuft, die zur gleichen Darstellung der Symmetriegruppe gehören. Innerhalb eines Volumenbandes können andererseits Moden mit einem gemischten Charakter existieren, wobei die Amplitude der Schwinung mit dem Abstand von der Oberfläche abnimmt, jedoch im Volumen nicht ganz verschwindet.

Die erste ausführliche theoretische Beschreibung des Phononspektrums von den niederindizierten Oberflächen der kubisch flächenzentrierten (f.c.c.) metallischen Kristalle wurde von Allen, Alldrege und De Wette 1971 veröffentlicht /9/. Dabei benutzten diese Autoren einen Lennard-Jones-Potentialansatz in quasiharmonischer Näherung für die Wechselwirkung der Atome und lösten die Bewegungsgleichungen für eine Schicht aus 21 Atomlagen. Sie fanden zahlreiche Oberflächenmoden und führten die Nomenklatur ein, die wir im folgenden benutzen werden. In ihrer Arbeit diskutierten Allen et al. die Polarisation und die Amplitude der Moden, sowie den Effekt auf das Phononspektrum von einer Veränderung der Kopplung zwischen den Atomen in den äußersten Kristallschichten. Ihre qualitativen Ergebnisse wurden seitdem in zahlreichen theoretischen Arbeiten /24-26/ bestätigt und erweitert.

Im folgenden wird die Diskussion auf die Oberflächendynamik von der in dieser Arbeit untersuchten Ni(100)-Oberfläche beschränkt. Das direkte und das reziproke Gitter der (100) Fläche der f.c.c. Kristalle sind in Fig. II-1 abgebildet. Die relevante Symmetriegruppe ist C_{4v} , da vier Spiegelebenen und eine vierfache Drehachse senkrecht zur Oberfläche existieren. Die Spiegelebenen fallen im reziproken Raum mit den $\bar{\Gamma} \bar{X}$ und $\bar{\Gamma} \bar{M}$ Richtungen der Brillouin-Zone zusammen, wo also C_s Symmetrie vorhanden ist. In $\bar{X}$ und in $\bar{M}$ sind dagegen vier Spiegelebenen und eine zweifache bzw. vierfache Rotationsachse vorhanden, d.h. die Symmetriegruppe ist in diesen Punkten C_{2v} bzw. C_{4v} .

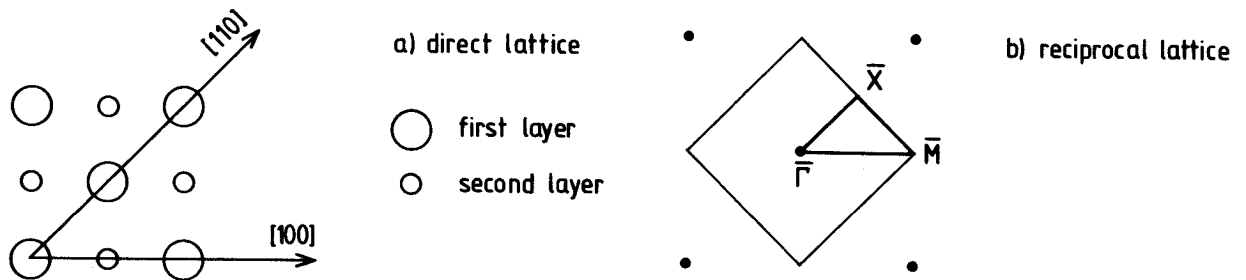


Abb. II-1 Direktes und reziprokes Gitter der (100) Oberfläche der f.c.c. Kristalle. Das Dreieck $\bar{\Gamma} \bar{X} \bar{M}$ ist das irreduzible Element der Brillouinzone der Oberfläche und enthält die gesamte Information über das Phononspektrum.

Die Richtungen $\bar{\Gamma} \bar{X}$ und $\bar{\Gamma} \bar{M}$ liegen auf der Sagittalebene, die durch die Richtung des Wellenvektors des Phonons und der Normalen zur Oberfläche definiert ist. Da hier die Sagittalebenen mit Spiegelebenen zusammenfallen, zerfallen auf $\bar{\Gamma} \bar{X}$ und auf $\bar{\Gamma} \bar{M}$ alle Moden in zwei unabhängige Klassen. Ein Drittel besteht aus reinen transversalen Wellen, deren Polarisationsvektor in der Oberflächenebene liegt (SH-Moden vom englischen "shear horizontal"). Zwei Drittel sind dagegen in der Sagittalebene polarisiert.

Das Phononspektrum der (100) Oberfläche ist in Fig. II-2 entlang dem Rand des irreduziblen Elementes der Brillouin-Zone, dem Dreieck $\bar{\Gamma} \bar{X} \bar{M}$, abgebildet. Das Verhalten der Dispersionskurven der Moden entlang dieser Linien ist ein guter Hinweis für ihre Verhaltensweise im ganzen irreduziblen Element /9/. Das Volumenphononband ist in der Abbildung II-2 schattiert. Die Oberflächenmoden S_1 auf $\bar{\Gamma} \bar{M}$ und S_4 auf $\bar{\Gamma} \bar{X}$ sind in der Sagittalebene polarisiert und entsprechen im langwelligen Bereich der Rayleighwelle entlang der kristallographischen $\langle 110 \rangle$ - bzw. der $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Auf $\bar{\Gamma} \bar{X}$ ist S_1 dagegen eine reine SH polarisierte Mode. Der Polarisationswechsel erfolgt zwischen den Punkten $\bar{X}$ und $\bar{M}$, wo sich die Dispersionskurven von S_1 und S_4 annähern,

jedoch nicht überschneiden. Diese gegenseitige Vermeidung von zwei Dispersionszweigen mit einem Umtausch ihrer Polarisations-eigenschaften ist analog zu dem, was bei anderen physikalischen Situationen beobachtet wird, wie z. B. das Aufspalten der Bänder in der elektronischen Band-Theorie. In $\bar{M}$ sind durch die C_{4v} Symmetrie longitudinale und vertikale Bewegungen der Atome entkoppelt. Dort ist die Rayleighwelle eine rein vertikale Schwingung. Dies verursacht eine interessante Erscheinung: benachbarte Kristallschichten schwingen auf unabhängige Weise. Die von der S_1 Mode in $\bar{M}$ verursachten Auslenkungen der Oberflächenatome sind in Fig. II-3 gezeigt. Wie man aus der Figur leicht sehen kann, bleiben, bei der Bewegung der Atome der ersten Kristallschicht, die Atome der zweiten Schicht in Ruhe. Wenn die Wechselwirkung zwischen den Nickelatomen auf die ersten Nachbarn beschränkt ist, schwingt bei der S_1 Mode in $\bar{M}$ nur die äußerste Kristallschicht. Wie man leicht einsehen kann, hängt dann die Frequenz von S_1 nur von der Wechselwirkung zwischen den Atomen der ersten und der zweiten Schicht ab. Diese kann in der harmonischen Näherung durch die Kraftkonstante ϕ_{12}'' beschrieben werden und es

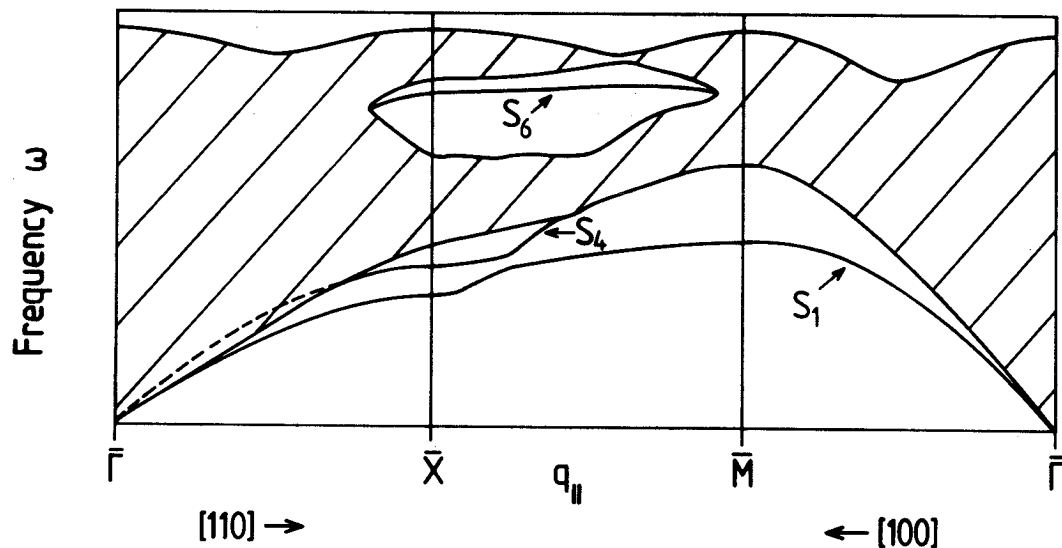


Abb. II-2 Phononenspektrum der (100) Oberfläche der f.c.c. Kristalle nach Ref. 9 entlang den Symmetrielinien $\bar{\Gamma} \bar{X}$, $\bar{X} \bar{M}$ und $\bar{\Gamma} \bar{M}$. Das Volumenband ist schraffiert eingezeichnet, während die Oberflächenmoden durch Linien dargestellt sind.

folgt:

$$\omega_{S_1}(\bar{M}) = \sqrt{\frac{2\phi_{12}''}{M}} \quad , \quad (\text{II-1})$$

wobei M die Masse des Nickelatoms ist.

Auf ähnliche Weise bleiben die Atome der ersten Schicht in Ruhe, wenn diejenigen der zweiten Schicht vertikal schwingen. Diese Mode, S_2 genannt, betrifft also nur die Bewegung der Atome der geradzahligen Kristallschichten und ist hauptsächlich in der zweiten Schicht lokalisiert.

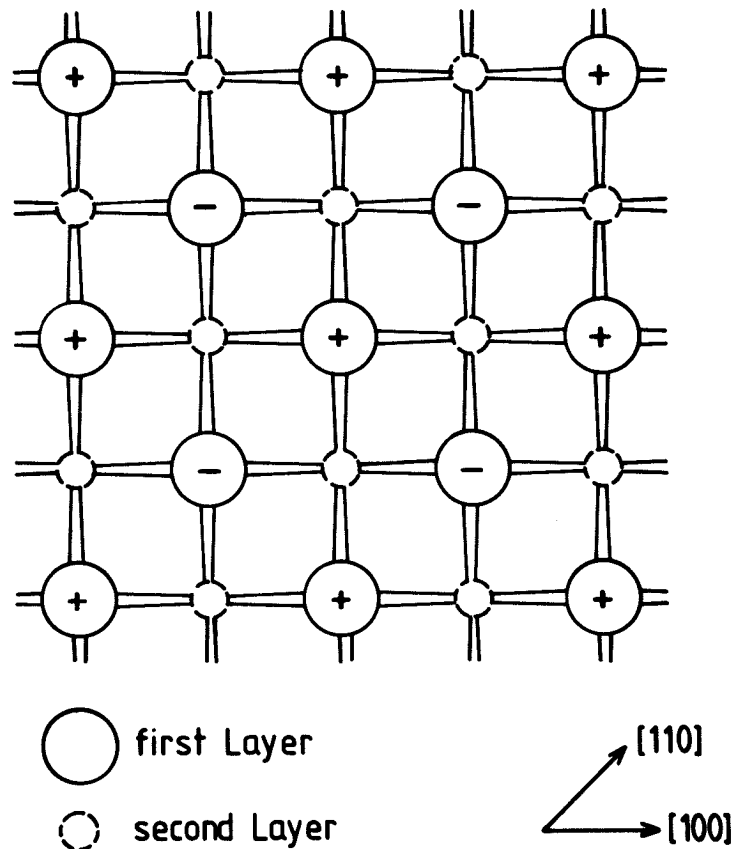


Abb. II-3 Auslenkungen der Oberflächenatome, die vom S_1 Phonon in $\bar{M}$ verursacht werden. Trotz der Schwingung der Atome der ersten Schicht bleiben die Atome der zweiten Schicht in Ruhe, da sich die auf ihnen ausgeübten Kräfte ausgleichen.

Ihre Frequenz in $\bar{M}$ ist durch

$$\omega_{S_2}(\bar{M}) = \sqrt{\frac{2(\phi_{12}'' + \phi_B'')}{M}} \quad (\text{II-2})$$

gegeben und unterscheidet sich von der niedrigsten Volumenfrequenz, wenn ϕ_{12}'' anders als die Volumenkraftkonstante ϕ_B'' ist.

Da bei Energien zwischen 20 und 200 eV die Eindringtiefe der Elektronen im Kristall einige Atomlagen beträgt, ist diese Mode mit EELS beobachtbar.

Auf $\bar{\Gamma} \bar{X}$ haben wir im langwelligen Bereich eine andere interessante Erscheinung. Die Dispersionskurve des S_4 -Phonons verläuft dort innerhalb des Volumenbandes. Durch seine sagittale Polarisierung entkoppelt es sich aber von dem Kontinuum der Volumenmoden mit derselben Frequenz, die horizontal polarisierte Scherwellen (SH-Wellen) sind, und ist deswegen auch eine reine Oberflächenschwingung.

In $\bar{X}$ sind wegen der C_{2v} -Symmetrie die vertikalen und die longitudinalen Auslenkungen der Atome der äußersten Kristallschicht entkoppelt. Bei S_4 handelt es sich dabei um die vertikale Schwingung, während S_6 , das in einer Lücke des Volumenphononbandes vorhanden ist, der longitudinalen Bewegung der Oberflächenatome entspricht.

Die S_1 Mode auf $\bar{\Gamma} \bar{X}$ ist, wie gesagt, eine Scherwelle. Für Scherwellen gelten in $\bar{X}$ ähnliche Überlegungen wie für die vertikale Schwingung in $\bar{M}$. Wieder ist die Bewegung der Atome in der ersten und in der zweiten Kristallschicht entkoppelt und die Frequenz der Mode leicht ausrechenbar:

$$\omega_{S_1}(\bar{X}) = \sqrt{\frac{\phi_{12}''}{M}} \quad (\text{II-3})$$

Bei starker Veränderung der Kopplung zwischen den Atomen an der Oberfläche werden in diesem Fall neue Oberflächenmoden mit SH-Polarisation entstehen, in Analogie zu dem, was in $\bar{M}$ geschieht. Im allgemeinen hängt die Frequenz der Oberflächenphononen im kurzwelligen Bereich stark von den Kraftkonstanten zwischen den Oberflächenatomen ab, wie man an den einfachen Beispielen von S_1 in $\bar{X}$ und $\bar{M}$ sehen kann.

Die schattierte Fläche in Abb. II-2 stellt die Volumenbänder des Phononspektrums dar. Die spektrale Dichte innerhalb dieser Bänder kann stark strukturiert sein. Diesen Strukturen entsprechen Auslenkungen der Oberflächenatome, deren Amplitude oft mit derjenigen, die durch die Oberflächenmoden verursacht wird, vergleichbar ist. Form, Lage und Intensität dieser Strukturen hängen im allgemeinen stark von der Wechselwirkung der Atome an der Oberfläche ab. Wenn die von ihnen verursachten Auslenkungen hauptsächlich in den Oberflächenschichten lokalisiert sind, spricht man von Oberflächenresonanzen.

Zuletzt soll noch der Einfluß der Adsorption von Fremdatomen auf die Oberflächendynamik kurz besprochen werden.

In Anwesenheit eines Adsorbates entstehen neue Moden, die den zusätzlichen Freiheitsgraden entsprechen. Diese Moden werden oberhalb der maximalen Volumenfrequenz liegen, wenn die Kraftkonstante zwischen Adsorbat und Substrat stärker ist als die metallische Bindung zwischen den Substratatomten und/oder das Adsorbat eine kleinere Masse hat. Die eventuelle Dispersion dieser Moden ist ein Maß für die Wechselwirkung zwischen den Adsorbat- und Substratatomten sowie zwischen den Adsorbatatomten untereinander.

Da die chemische Bindung zwischen dem Adsorbat und den Substratatomten im allgemeinen steifer als die metallische Bindung zwischen den Substratatomten ist, folgt das Adsorbat in erster Näherung den Schwingungen des Substrates auf passive Weise. Dies hat zur Folge, daß sich die effektive Masse der Oberflächenatome verändert.

Der Beladungseffekt des Adsorbates mit Masse ΔM und Konzentration c auf die Frequenz ω eines Oberflächenphonons kann unter der Voraussetzung, daß ω durch $\sqrt{\frac{\Phi''}{M}}$ ausgedrückt werden kann, wie es z.B. für die S_1 Mode in $\bar{M}$ der Fall ist, folgendermaßen geschätzt werden:

$$\omega = \sqrt{\frac{\Phi''}{m+c\Delta M}} = \sqrt{\frac{\Phi''}{M}} \left(1+c \frac{\Delta M}{M}\right)^{-1/2} \quad (\text{II-4})$$

oder

$$\omega = \omega_0 \left(1+c \frac{\Delta M}{M}\right)^{-1/2} \quad (\text{II-5})$$

wobei ω_0 die Frequenz des Phonons der sauberen Probe ist. Zudem kann das Adsorbat die Kopplung zwischen den Substratatomten an der Oberfläche verändern und Relaxation oder Rekonstruktion der Oberfläche verursachen. Diese Effekte spiegeln sich im Phononspektrum wider.

II-2 Gitterdynamische Rechnungen

In den letzten Jahren sind verschiedene theoretische Behandlungen der Oberflächendynamik erschienen /9,21-27/. Dabei wurden sowohl die Dispersionskurven der Oberflächenzweige als auch die spektrale Dichte des Phononspektrums ausgerechnet.

Die Wechselwirkung zwischen den Atomen des Kristalls wird bei diesen Rechnungen in harmonischer Näherung behandelt und kann durch Kraftkonstanten Φ wiedergegeben werden. Die Gitterplätze werden ab jetzt nach der Kristallschicht ℓ_z und nach dem Vektor $\vec{\ell}_{\parallel}$ parallel zur Oberfläche numeriert werden. Wir werden der Einfachheit halber nur den Fall eines Kristalls mit einem Atom per Einheitszelle mit Masse M besprechen. Die Bewegungsgleichung für das Atom in $\vec{\ell} = (\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z)$ in der Richtung α lautet dann:

$$M \ddot{u}_{\alpha}(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z) = - \sum_{\ell_z'} \sum_{\ell_{\parallel}'} \Phi_{\alpha\beta}(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z; \vec{\ell}_{\parallel}', \ell_z') u_{\beta}(\vec{\ell}_{\parallel}', \ell_z') \quad (\text{II-6})$$

wobei $\Phi_{\alpha\beta}(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z; \vec{\ell}_{\parallel}', \ell_z')$ die Kraftkonstante zwischen den Atomen in $\vec{\ell}$ und in $\vec{\ell}'$ bei den Auslenkungen u_{α} und u_{β} ist.

Die Form von Gleichung (II-6) kann unter Berücksichtigung der Translations-symmetrie parallel zur Oberfläche vereinfacht werden, wenn die Auslenkung der Atome durch die Funktion $e_{\alpha}^{(s)}(\vec{Q}_{\parallel}; \ell_z)$ ausgedrückt wird:

$$u_{\alpha}(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z) = \frac{e_{\alpha}^{(s)}(\vec{Q}_{\parallel}; \ell_z)}{\sqrt{M}} e^{i\vec{Q}_{\parallel} \cdot \vec{R}_0(\vec{\ell}_{\parallel}, \ell_z)} \quad (\text{II-7})$$

wobei $\vec{Q}_{\parallel}$ der Wellenvektor der Schwingung ist und R_0 die Gleichgewichtslage der Atome bezeichnet. Wenn Gleichung (II-7) in Gleichung (II-6) eingesetzt wird, bekommt man für die Bewegungsgleichung für den Eigenvektor der Mode s :

$$\omega_s^2(\vec{Q}_{\parallel}) e_{\alpha}^{(s)}(\vec{Q}_{\parallel}; \lambda_z) - \sum_{\lambda_z'} \sum_{\beta} d_{\alpha\beta}(\vec{Q}_{\parallel}; \lambda_z, \lambda_z') e_{\beta}^{(s)}(\vec{Q}_{\parallel}; \lambda_z') = 0 \quad (\text{II-8})$$

wobei $d_{\alpha\beta}(\vec{Q}_{\parallel}; \lambda_z, \lambda_z')$ die folgendermaßen definierte dynamische Matrix ist:

$$d_{\alpha\beta}(\vec{Q}_{\parallel}; \lambda_z, \lambda_z') = \sum_{\vec{x}_{\parallel}, \vec{x}_{\parallel}'} \Phi_{\alpha\beta}(\vec{x}_{\parallel}, \lambda_z; \vec{x}_{\parallel}', \lambda_z') e^{-i\vec{Q}_{\parallel} \cdot [\vec{R}_0(\vec{x}_{\parallel}, \lambda_z) - \vec{R}_0(\vec{x}_{\parallel}', \lambda_z')]} \quad (\text{II-9})$$

Die Lösung von Gleichung (II-8) gibt die Dispersionskurve der Moden. Dies geschieht in der sogenannten Schicht-Methode /27/ auf numerische Weise. Dabei muß die dynamische Matrix der Gleichung (II-9) für ein Schichtpaket von 21 oder mehr Atomschichten diagonalisiert werden. Der Hauptnachteil dieser Methode ist aber, daß im Ergebnis der Rechnung eventuelle Oberflächenresonanzen nur schwer als solche zu erkennen sind, es sei denn, daß sehr viele Atomschichten berücksichtigt werden.

Eine alternative Behandlung des Problems ist die Lösung der Differentialgleichung (II-6) mit Hilfe der Greenschen Funktion. Wir werden hier die Methode der Fourier-transformierten Greenschen Funktion /26/ erläutern, womit die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit theoretisch beschrieben wurden. Mit dieser Methode kann das Problem der großen Anzahl von Kristallschichten umgangen werden. Die Rechnungen sind dann analytisch, außer für die Lösung einer begrenzten Anzahl gekoppelter Gleichungen.

Die Fourier-transformierte Greensche Funktion ist folgendermaßen definiert:

$$U_{\alpha\beta}(\lambda_z, \lambda_z'; \vec{Q}_{\parallel}, \omega) = \sum_s \frac{e_{\alpha}^{(s)}(\vec{Q}_{\parallel}; \lambda_z) e_{\beta}^{(s)}(\vec{Q}_{\parallel}; \lambda_z')}{\omega^2 - \omega_s^2(\vec{Q}_{\parallel})} \quad (\text{II-10})$$

wo die Summe über alle Eigenmoden mit Wellenvektor $\vec{Q}_{\parallel}$ und Eigenfrequenz $\omega_s(\vec{Q}_{\parallel})$ erfolgt.

Diese Funktionen lösen die Bewegungsgleichung (II-8) mit einem inhomogenen Term:

$$\begin{aligned} \omega^2 U_{\alpha\beta}(\lambda_z, \lambda_z'; \vec{Q}_{\parallel}, \omega) - \sum_{\lambda_z''} \sum_{\gamma} d_{\alpha\gamma}(\vec{Q}_{\parallel}; \lambda_z, \lambda_z'') U_{\gamma\beta}(\lambda_z'', \lambda_z'; \vec{Q}_{\parallel}, \omega) \\ = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\lambda_z, \lambda_z'} \end{aligned} \quad (\text{II-11})$$

Die Greenschen Funktionen werden für die Oberflächenschichten ausgerechnet, wobei für ihr Abklingen in den Kristall ein exponentieller Ansatz angenommen wird.

Die Auslenkung der Atome, die die meßbare Größe ist, ist durch die Funktion $\rho_{\alpha\beta}(\lambda_z, \lambda_z; \vec{Q}_{\parallel}\omega)$ gegeben, wobei

$$\begin{aligned}\rho_{\alpha\beta}(\lambda_z, \lambda_z; \vec{Q}_{\parallel}\omega) &= \sum_s e_{\alpha}^{(s)}(\vec{Q}_{\parallel}; \lambda_z) e_{\beta}^{(s)}(\vec{Q}_{\parallel}; \lambda_z)^* \delta(\omega - \omega_s(\vec{Q}_{\parallel})) \\ &= i \frac{\omega}{\pi} [U_{\alpha\beta}(\lambda_z, \lambda_z; \vec{Q}_{\parallel}\omega + i\varepsilon) \\ &\quad - U_{\alpha\beta}(\lambda_z, \lambda_z; \vec{Q}_{\parallel}\omega - i\varepsilon)]\end{aligned}\quad (\text{II-12})$$

Sie kann für die verschiedenen Bewegungen und für die verschiedenen Schichten des Kristalls ausgerechnet werden. Für $\varepsilon \rightarrow 0$ sind die Oberflächenzweige in den spektralen Dichten δ Funktionen, Oberflächenresonanzen sind dagegen breitere Strukturen. Für endliches ε sind die Oberflächenphononen Lorentz-Kurven. Die Dispersionskurven können aus der Frequenz der Maxima der Strukturen in den Spektraldichten für verschiedene Werte von $\vec{Q}_{\parallel}$ abgeleitet werden. Beispiele der ausgerechneten Spektraldichten werden bei der Diskussion der gemessenen Dispersionskurven gezeigt werden, z.B. in Abb. V-5, V-12 oder VI-9. Die spektralen Dichten bestimmen, bei welchen Frequenzen die Primärelektronen Energie-Verluste oder Gewinne erleiden können. Um die Rechnungen mit dem Experiment vergleichen zu können, muß aber die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Kristall berücksichtigt werden. Da die Streuwahrscheinlichkeit der Elektronen an jeder Mode stark von den Mehrfachstreuprozessen in der Schicht und zwischen den Kristallschichten abhängt, wird das gemessene Energieverlustspektrum nicht wie die spektrale Dichte aussehen. Die Spektraldichte enthält deswegen nur Information darüber, wo unter günstigen Streubedingungen ein Verlust beobachtet werden kann.

III Grundlagen der experimentellen Methoden zur Untersuchung der Oberflächenphononen

III-1 Inelastische Streuung von Elektronen

Bei der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) werden als Primärteilchen Elektronen mit einer Einfallsenergie zwischen ca. 10 und 300 eV benutzt. Bei diesen Energien beträgt die Eindringtiefe in den Kristall nur einige Å (siehe Abb. III-1) so daß im Streuexperiment Information vor allem über die Dynamik der obersten Kristallschichten enthalten ist /30/. Es gibt zwei Grenzfälle der inelastischen Wechselwirkung des Elektrons mit dem Kristall /15/: die Dipolstreuung und die Stoßstreuung. Im ersten Fall streut das Elektron an den langreichweitigen elektrischen Feldern, die von Ladungsfluktuationen an der Oberfläche erzeugt werden. Wegen der langen Reichweite elektrischer Dipolfelder ist der Streuwinkel und damit der Impulsübertrag ziemlich klein.

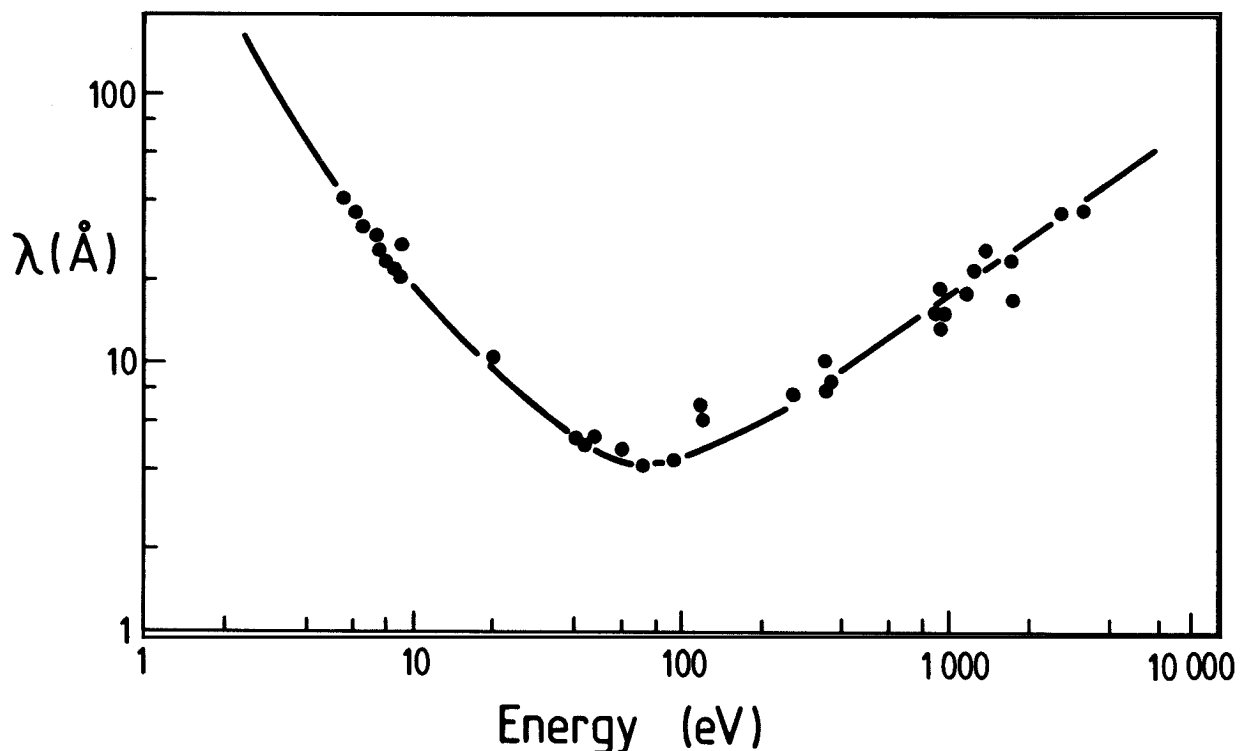


Abb. III-1 Freie Weglänge λ der Elektronen in einem Festkörper nach Ref. 28 und darin zitierten Arbeiten. Die experimentellen Punkte beziehen sich auf Kristalle verschiedener Metalle.

Für größere Streuwinkel nimmt die Wahrscheinlichkeit der Dipolverluste stark ab. Der Großteil der Elektronen, die inelastisch in den Weitwinkelbereich gestreut werden, wurde deswegen an dem kurzreichweitigen Potential der Ionenrümpfe gestreut. Diesen Streumechanismus nennt man Stoßstreuung.

Im Streuprozess wird außer der Energie E die Komponente $k_{\parallel}$ des Impulses parallel zur Oberfläche erhalten, wenn die Oberfläche Translationssymmetrie in der Oberflächenebene besitzt. Bei Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons mit Energie $\hbar\omega$ und Quasiimpuls $\hbar\vec{Q}_{\parallel}$ ergibt sich:

$$E_f = E_i - \hbar\omega \quad (\text{III-2a})$$

$$\vec{k}_{f\parallel} = \vec{k}_{i\parallel} + (\pm\vec{G}_{\parallel}) - \vec{Q}_{\parallel} \quad (\text{III-3a})$$

bzw.

$$E_f = E_i + \hbar\omega \quad (\text{III-2b})$$

$$\vec{k}_{f\parallel} = \vec{k}_{i\parallel} + (\pm\vec{G}_{\parallel}) + \vec{Q}_{\parallel} \quad (\text{III-3b})$$

$\vec{G}$ ist dabei ein Vektor des reziproken Oberflächengitters und die Indizes i und f bezeichnen den Zustand des Elektrons vor und nach der Streuung. Der Streuvorgang ist in Fig. III-2 anhand der Ewald-Kugel schematisch dargestellt.

Da die Phononenergie $\hbar\omega$ (typischerweise um die 20 meV) gegenüber der Energie der einfallenden Elektronen ($E \approx 100$ eV) vernachlässigbar ist, gilt $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = k$. Die gestreuten Elektronen bleiben also in erster Näherung auf der Ewaldkugel, und jedem Streuwinkel θ_f entspricht ein bestimmter Wellenvektorübertrag. Für die Streuung in der Streuebene bekommt man:

$$\theta_f = \arcsin (\sin\theta_i \pm (Q_{\parallel} \pm G_{\parallel})/k) \quad (\text{III-4})$$

wobei θ_i der Einfallswinkel ist. Bei Einphononprozessen wird man deswegen bei jedem Streuwinkel $\theta_f > \theta_i$ Intensität bei den Frequenzen haben, die der Vernichtung eines Phonons mit Wellenvektor $-Q$ und der Erzeugung eines Phonons mit Wellenvektor $+Q$ entsprechen und umgekehrt für $\theta_f < \theta_i$.

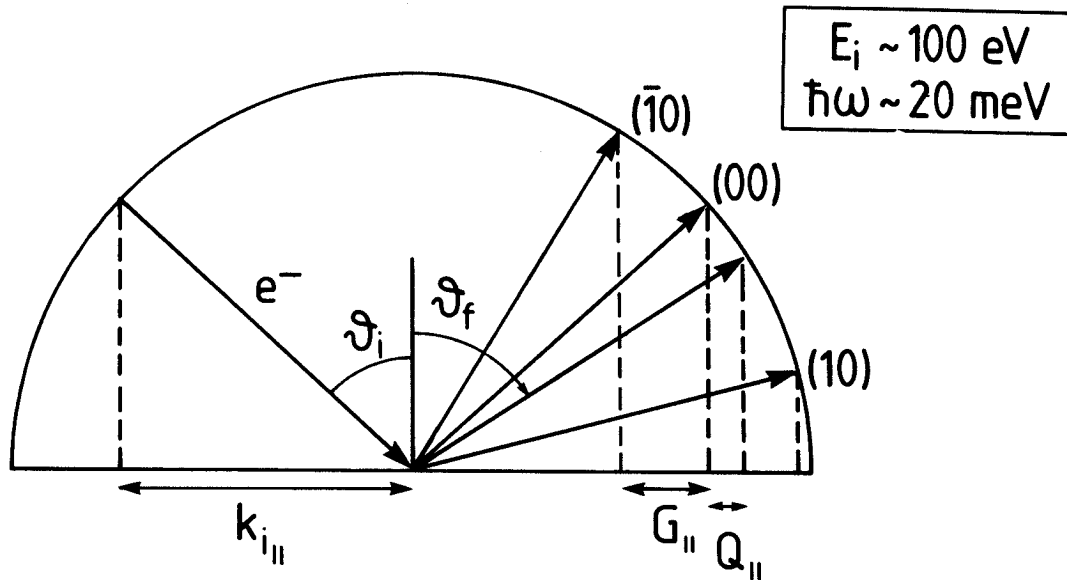


Abb. III-2 Die elastische und die inelastische Stoßstreuung eines Elektrons an der Oberfläche. Die Wellenvektoren der elastisch-gestreuten Teilchen liegen auf der Ewald-Kugel (Kugel mit Radius k_i). Da aber der Energieverlust gegenüber der Primärenergie vernachlässigbar ist, bleiben auch die inelastisch gestreuten Elektronen auf der Kugel, und der Streuwinkel wird nur vom Momentumübertrag bestimmt.

Derselbe Wellenvektorübertrag kann andererseits auch durch Anregung von mehreren Phononen verursacht werden. In diesem Fall ist die Relation zwischen ω und Q in den Energieverlustspektren nicht mehr eindeutig. Elektronen, die Multiphononprozesse erlitten haben, enthalten deswegen keine direkt auswertbare Information. Da mehrere Phononen zerstört oder erzeugt wurden, verursachen aber diese Prozesse einen recht unstrukturierten Untergrund. Man sollte jedoch versuchen, den Beitrag zu den Verlustspektren so weit wie möglich zu reduzieren. Wir machen dazu eine Abschätzung.

Der Anteil der Multiphononprozesse zur inelastischen Streuung kann aus dem Debye-Waller-Faktor $2W$ ausgerechnet werden. Dieser Faktor beschreibt die exponentielle Abnahme der Intensität I_{el} der LEED-Reflexe mit der Temperatur des Kristalls T :

$$I_{el} = I_0 e^{-2W} \quad (\text{III-5})$$

wobei I_0 die Intensität der Reflexe in Abwesenheit von thermischer Bewegung sein würde. Für die inelastische Streuung gilt dann

$$I_{in} = I_0 - I_{el} = I_0(1 - e^{-2W}) = I_0 e^{-2W} \left(2W + \frac{(2W)^2}{2} + \dots \right) \quad (III-6)$$

Man kann beweisen, daß der erste Term der Einphononstreuung proportional ist, der zweite der Zweiphononstreuung usw. Für den Grenzfall $T \gg \Theta_D$, wobei Θ_D die effektive Debye-Temperatur der Oberfläche ist, gilt für $2W$:

$$2W = \frac{3\hbar^2 T}{M k_B \Theta_D^2} |\vec{k}_f - \vec{k}_i|^2 \quad (III-7)$$

wobei k_B die Boltzmannkonstante ist. Der mit LEED gemessene Wert für $\Theta_D / 28$ ist in Fig. III-3 abgebildet. Da die Eindringtiefe der Elektronen von der Einfallsenergie abhängt nähert sich der gemessene Wert von Θ_D bei höheren Energien langsam dem Volumenwert an. Der Unterschied zwischen dem Wert von Θ_D im Volumen und an der Oberfläche zeigt übrigens, daß die Oberflächenmoden einen bedeutenden Anteil der phononischen Zustände bilden. Unter den experimentellen Bedingungen ($\theta_f = 65^\circ$, $\theta_i = 35^\circ$, $E_i = 100$ eV) erhält man aus Formel (III-5)

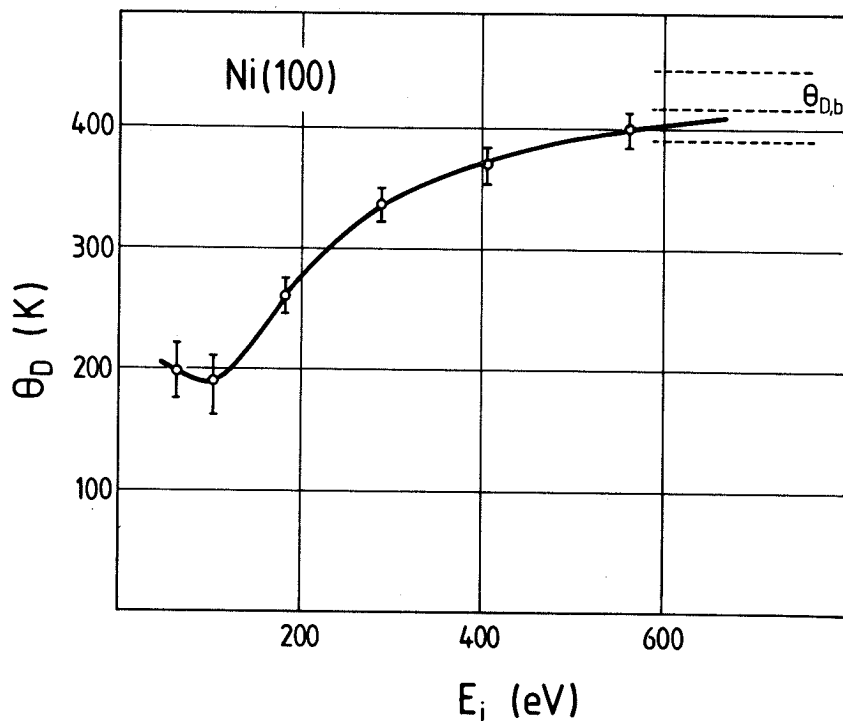


Abb. III-3 Abhängigkeit der Debye-Temperatur Θ_D von Ni(100) von der Primärenergie E_i des Elektronenstrahls nach Ref. 28. $\Theta_{D,b}$ bezeichnet den Volumenwert von Θ_D .

für $2W$ den Wert 0,34 bei $T = 130$ K und 0,8 bei Zimmertemperatur. Anhand Fig. III-4 /29/ kann jetzt geschätzt werden, daß Multiphononprozesse 37 % der gesamten inelastischen Intensität bei 300 K und 18 % bei 130 K bilden.

Bei einem Energiespektrum erwarten wir also hohe Intensität bei den Frequenzen, die der Vernichtung oder der Erzeugung einzelner Oberflächenphononen entsprechen, überlagert einem schwachen unstrukturierten Multiphononuntergrund.

Die Intensität der primären Elektronenwelle klingt beim Eindringen in den Kristall wegen der inelastischen Wechselwirkung der Primärelektronen mit dem Elektronengas des Festkörpers (Anregung von Plasmonen und/oder Elektron-Loch Paaren) allmählich ab. Die Informationstiefe hängt dabei von der Primärenergie ab. Eine Abschätzung der Informationstiefe beim Streuexperiment ist für den Vergleich der gemessenen Verlustspektren mit den ausgerechneten Spektraldichten wichtig, da Oberflächenphononen oder starke Resonanzen auch in tieferen Kristallschichten lokalisiert sein können.

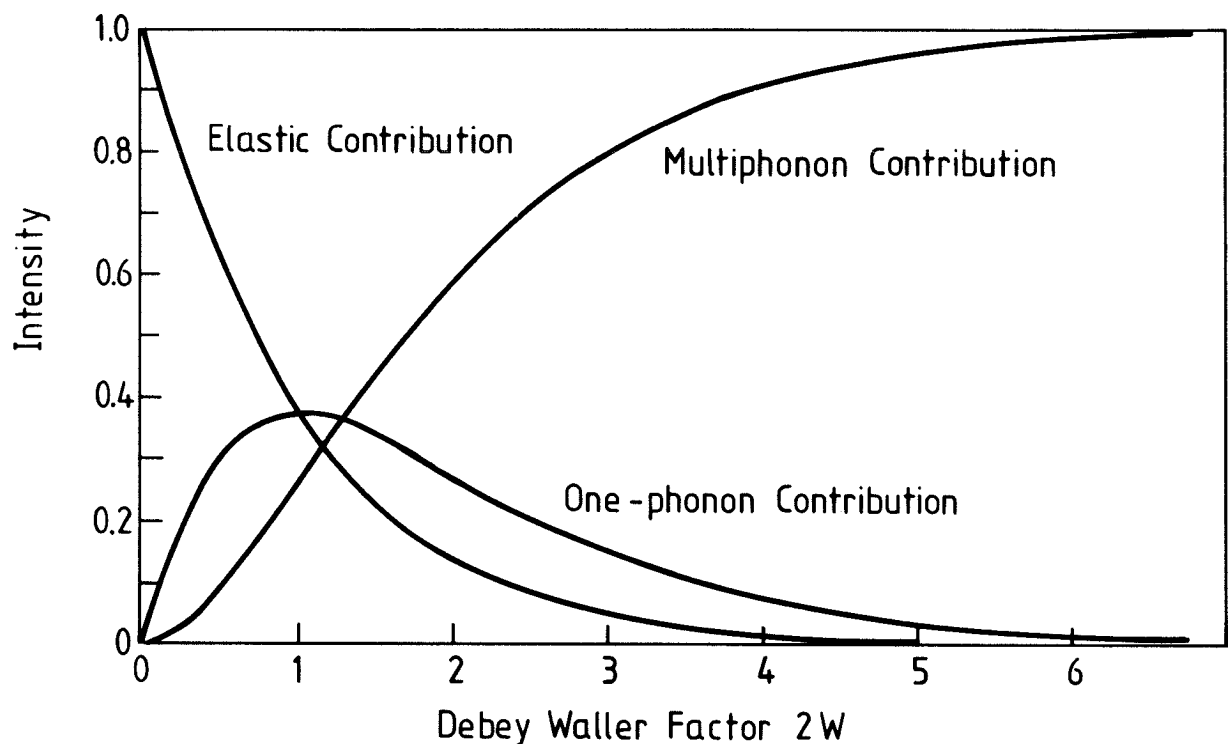


Abb. III-4 Anteil der Einphonon und der Multiphononstreuung als Funktion des Debye-Waller-Faktors $2W$

Die Abnahme der Intensität I des Elektronenstrahls als Funktion des zurückgelegten Wegs ξ im Kristall kann durch die freie Weglänge λ beschrieben werden /30/:

$$I = I_0 e^{-\xi/\lambda} \quad (\text{III-8})$$

wobei I_0 die Intensität im primären Elektronenstrahl ist. Die freie Weglänge ist relativ unabhängig vom Kristallmaterial /29,30/. Ihre Abhängigkeit von der Einfallsenergie kann also direkt in Abb. III-1 abgelesen werden.

Aus Formel (III-6) kann also eine Schätzung der Abschwächung der Information über die Phononen in den verschiedenen Schichten des Kristalls ermittelt werden. Das Ergebnis ist für einige Streugeometrien und Einfallsenergien in Tabelle III-1 zusammengefaßt. Die Informationstiefe ist also bei flachem Einfallswinkel und Energien um 100 eV minimal, während bei steilen Einfallswinkeln und Energien um 220 eV die Möglichkeit bestehen sollte, Phononen in der zweiten Kristallschicht zu beobachten.

Tabelle III-1

E_i	θ_f	θ_i	ξ	λ	I/I_0			Schicht
					2.	3.	4.	
100 eV	55°	28°	5,0 Å	4 Å	37 %	14 %	5 %	
100 eV	72°	37°	7,8 Å	4 Å	14 %	2 %	0,3 %	
180 eV	72°	44°	8,0 Å	6 Å	26 %	7 %	1,8 %	
220 eV	55°	36°	5,2 Å	8 Å	52 %	28 %	15 %	

Abschwächung der Information aus der n-ten Schicht gegenüber der aus der ersten Schicht bei verschiedenen Energien und Streuwinkeln. ξ bezeichnet den zurückgelegten Weg der Elektronen im Kristall und λ die energieabhängige freie Weglänge. I/I_0 ist der Bruchteil der Intensität des Primärstrahles, der nach dem Weg bis zur n-ten Schicht und zurück ins Vakuum übrig bleibt. Die Winkel entsprechen dem Wellenvektorübertrag von $1,78 \text{ Å}^{-1}$, der dem Zonenrand auf $\bar{\Gamma} \bar{M}$ entspricht.

III-2 Der Streuquerschnitt der Elektronen an den Phononen in der Stoß- streuung

Die Beugung der Primärelektronen im Weitwinkelbereich erfolgt, wie gesagt, durch Streuung an dem kurzreichweitigen Potential der Ionenrümpfe des Kristalls. Die Streuwahrscheinlichkeit kann in adiabatischer Näherung ausgerechnet werden. Dabei wird angenommen, daß die Wechselwirkungszeit der Primärelektronen mit dem Kristall sehr kurz ist, so daß während des Streuprozesses die Atome in den Lagen $\{\vec{R}\}$ als eingefroren betrachtet werden können. Diese Annahme wird bei der Streuung von Elektronen sehr gut erfüllt.

Dabei ist nach S.Y. Tong et al. /31/ die differentielle Streuwahrscheinlichkeit

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{m}{2\pi\hbar^2} A \frac{\cos^2\theta_f E_f}{\cos\theta_i} \left| \langle \{n_{\vec{Q}_{\parallel}s}\}_f | f(\vec{k}_f, \vec{k}_i; \{\vec{R}\}) | \{n_{\vec{Q}_{\parallel}s}\}_i \rangle \right|^2 \quad (\text{III-9})$$

wobei m die Masse des Elektrons ist und $\{n_{\vec{Q}_{\parallel}s}\}$ die Phononbesetzungszahl der Mode s mit Wellenvektor $\vec{Q}_{\parallel}$ vor und nach dem inelastischen Vorgang bezeichnet. A ist die Fläche des Kristalls.

Der Term $f(\vec{k}_f, \vec{k}_i; \{\vec{R}\})$ ist die Streuamplitude und enthält alle Mehrfachstreuungseffekte. Sie ist umgekehrt proportional zu $\sqrt{A}$. Die Streuwahrscheinlichkeit hängt also im Endeffekt nicht von der Fläche des Kristalls ab.

Bei kleinen Auslenkungen $\vec{u}_j$ der Atome aus den Gleichgewichtslagen $\vec{R}_j^{(0)}$ kann $f(\vec{k}_f, \vec{k}_i; \{\vec{R}\})$ in eine Reihe entwickelt werden zu:

$$f(\vec{k}_f, \vec{k}_i; \{\vec{R}\}) = f(\vec{k}_f, \vec{k}_i; \{\vec{R}^{(0)}\}) + \sum_{\alpha} \sum_j \left(\frac{\partial f}{\partial R_{j\alpha}} \right)_0 u_{j\alpha} + \dots \quad (\text{III-10})$$

wobei $\alpha \equiv \{x, y, z\}$ ist.

Die Auslenkungen können ihrerseits in Phonon-Erzeugungs und -Vernichtungsoperatoren a und a^+ ausgedrückt werden:

$$u_j = \sum_{\vec{Q}_{\parallel}, s} \frac{\vec{e}^{(s)}(\vec{Q}_{\parallel}, z_j)}{(2M\omega_s(\vec{Q}_{\parallel})N\hbar^{-1})^{1/2}} e^{i\vec{Q}_{\parallel} \cdot \vec{R}_{j\parallel}} (a_s^+(\vec{Q}_{\parallel}) + a_s(\vec{Q}_{\parallel})) \quad (\text{III-11})$$

wo N die Anzahl der Einheitszellen und $\vec{e}^{(s)}(\vec{Q}_s, \lambda_z)$ der Polarisationsvektor des Phonons ist. Die Operatoren a und a^+ wirken auf den Zustand $\{n_{Q_s}\}$ des Kristalls, wobei sich bei Phonon-Vernichtung

$$a_s |n_1, n_2 \dots n_s \dots\rangle = \sqrt{n_s} |n_1, n_2 \dots (n_s-1) \dots\rangle \quad (\text{III-12})$$

und bei Phononerzeugung

$$a_s^+ |n_1, n_2 \dots n_s \dots\rangle = \sqrt{n_s+1} |n_1, n_2 \dots (n_s+1) \dots\rangle \quad (\text{III-13})$$

ergibt. Die Wahrscheinlichkeiten, ein Phonon zu vernichten oder zu erzeugen sind also dem Bose Faktor n_s bzw. (n_s+1) proportional, wobei:

$$n_s = (\exp(\hbar\omega_s/k_B T) - 1)^{-1} \quad (\text{III-14})$$

wo T die Kristalltemperatur und k_B die Boltzmann-Konstante ist. Bei Einphononprozessen bleibt nach dem Einsetzen von Gleichung (III-8) und Gleichung (III-9) in Gleichung (III-7) nur der zweite Term von Gleichung (III-8) übrig. Der Einphononstreuquerschnitt wird also von der Ableitung der Streuamplitude nach den Auslenkungen der Kristallatome bestimmt.

In der kinematischen Näherung kann die Streuamplitude folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$f = f_0 \sum_j e^{i\Delta\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \quad (\text{III-15})$$

wobei f_0 die Streuamplitude an jedem Atom ist und $\Delta\vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ der ausgetauschte Impuls. Im folgenden wird angenommen, daß f_0 unabhängig von der Auslenkung der Atome aus den Gleichgewichtslagen ist. Wir werden die Reichweite der Gültigkeit dieser Näherung später diskutieren. Es ergibt sich nun für die Einphononstreuung:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial R_{j\alpha}}\right)_0 = f_0 i\Delta k_\alpha e^{i\Delta\vec{k} \cdot \vec{R}_j^{(0)}} \quad (\text{III-16})$$

Aus Gleichungen (III-14), (III-9) und (III-8) folgt also, daß im Matrixelement das Skalarprodukt

$$\Delta \vec{k} \cdot \vec{e}^{(s)}(\vec{Q}_{\parallel}, \lambda_z) = \Delta k_x e_x^{(s)}(\vec{Q}_{\parallel}, \lambda_z) + \Delta k_y e_y^{(s)}(\vec{Q}_{\parallel}, \lambda_z) + \Delta k_z e_z^{(s)}(\vec{Q}_{\parallel}, \lambda_z) \quad (\text{III-17})$$

zwischen dem Wellenübertrag und dem Polarisationsvektor des Phonons $\vec{e}^{(s)}(\vec{Q}_{\parallel}, \lambda_z)$ enthalten ist. Da $\vec{k}_i \sim \vec{k}_f = k$ ist, ergibt sich für den Einphononstreuquerschnitt im Verhältnis zur elastischen Streuung eine lineare Abhängigkeit von E_i .

Aus Gl. (III-15) folgen zudem die in der Stoßstreuung gültigen Auswahlregeln /17/. Der Faktor Δk_x im ersten Term von Gleichung (III-15) verschwindet nämlich im Spiegelreflex, so daß dort keine longitudinale Bewegung angeregt werden kann. Für Streuung in der Streuebene xz ergibt sich auch in der y Richtung kein Impulsübertrag und auch der zweite Term in Gleichung (III-15) entfällt. Entlang der $\bar{\Gamma} \bar{X}$ - und $\bar{\Gamma} \bar{M}$ -Richtung auf Ni(100) gehören alle Moden entweder zu der geraden oder zu der ungeraden Darstellung der Symmetriegruppe, da die Sagittalebene mit einer Spiegelebene zusammenfällt. Die Auswahlregel besagt also in diesem Fall, daß bei Streuung und in der Streuebene die Anregung der ungeraden Moden verboten ist. Bei Spiegelreflexion ist andererseits nur die Beobachtung der Moden erlaubt, die der total symmetrischen Darstellung zugehören. Da diese Moden auch dipolaktiv sind, wird ihr Streuquerschnitt in der Nähe des Spiegelreflexes stark zunehmen, die Intensität der longitudinal polarisierte Phononen wird dagegen verschwinden.

Da die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomen stark ist, spielen Mehrfachstreueffekte eine nicht vernachlässigbare Rolle im Streuprozess. Das Streuproblem muß deswegen innerhalb der genauen dynamischen Streutheorie behandelt werden. Die allgemeinen Eigenschaften der Streuwahrscheinlichkeit, die wir in den vorigen Seiten anhand der kinematischen Näherung besprochen haben, bestehen jedoch "im Mittelwert" weiter. Die Gültigkeit der Auswahlregeln wurde dabei im Rahmen der dynamischen Streutheorie von S.Y. Tong et al. /31/ bewiesen.

Wenn die Mehrfachstreueffekte in dem Streuprozess berücksichtigt werden, ergibt sich für die Ableitung des Streufaktors in Gleichung (III-8):

$$\left(\frac{\partial f}{\partial R_{j\alpha}} \right)_0 = \langle k_f | (G + G T_0 G) \left(\frac{\partial V(\{R\})}{\partial R_{j\alpha}} \right)_0 (1 + G T_0) | k_i \rangle \quad (\text{III-18})$$

Der Term $(1 + G T_0) | k_i \rangle$ beschreibt die Mehrfachstreuung des Elektrons vor dem

Energieverlust. Er hat dieselbe Form wie in der dynamischen LEED-Theorie. Dabei bezeichnet G den Propagator des Elektrons im Kristall und T_0 den Transfer-Operator. Der nächste Term beschreibt die inelastische Streuung und ist proportional zur Ableitung des Wechselwirkungspotentials $V(\{R\})$. Der Operator $(G+GT_0G)$ beschreibt schließlich den Transport des Elektrons ins Vakuum unter Berücksichtigung des Mehrfachstreuungsprozesses und ist aus der Photoemissionstheorie bekannt.

Der kritische Punkt bei dieser Theorie ist die Auswertung von $\frac{\partial V(\{R\})}{\partial R_{j\alpha}}$.

Dieser Faktor kann in der Muffin-Tin-Potential-Näherung für $V(\{R\})$ ausgerechnet werden. Dabei muß aber angenommen werden, daß bei der Auslenkung des Atoms aus seiner Gleichgewichtslage die sphärische Form des Muffin-Tin-Potentials nicht verändert wird. Eine realistischere Behandlung ist bei dem heutigen Stand der Wissenschaft zu kompliziert. Diese Näherung hat zum Beispiel zur Folge, daß keine Umladungen in der Elementarzelle gestattet sind, so daß eine Beschreibung der von starken Dipolverlusten charakterisierten Kleinwinkelstreuung im Rahmen dieser Theorie unmöglich ist.

In Fig. III-5 ist die mit diesem Modell berechnete Amplitude für den Streuquerschnitt der S_4 und der S_6 Mode in $\bar{X}$ bei $\theta_f = 65^\circ$ als Funktion der Primärenergie aufgetragen [20]. Bei der Rechnung wurden 8 Phasenverschiebungen, 49 Braggstrahlen und elastische Streuung in 18 Schichten und inelastische in 5 Schichten berücksichtigt. Für den imaginären Teil des Streupotentials und für die Phasenverschiebungen wurden dieselben Werte benutzt, die bei der elastischen LEED-Theorie für Nickel bestimmt wurden. Die Streuwahrscheinlichkeit kann, wie man sieht, durch Mehrfachstreueffekte bis zu einer Größenordnung gegenüber dem Erwartungswert in der kinematischen Streutheorie (unterbrochene Kurve in der Figur) verstärkt werden. Die Haupteffekte werden dabei durch Interferenz innerhalb von jeder Kristallschicht verursacht. Da im Matrixelement in Gleichung (III-7) der Polarisationsvektor der Phononen eingeht, sind die positiven Interferenzbedingungen für jede Mode anders. Wie in Abb. III-6 gezeigt wird, ist die Auslenkung der Atome für S_4 und für S_6 in $\bar{X}$ tatsächlich sehr verschieden. Bei der Messung der Dispersionskurven müssen deswegen optimale Streubedingungen für jede Mode gesucht werden. Da der Einphononstreuquerschnitt im Mittelwert der Einfallsennergie proportional

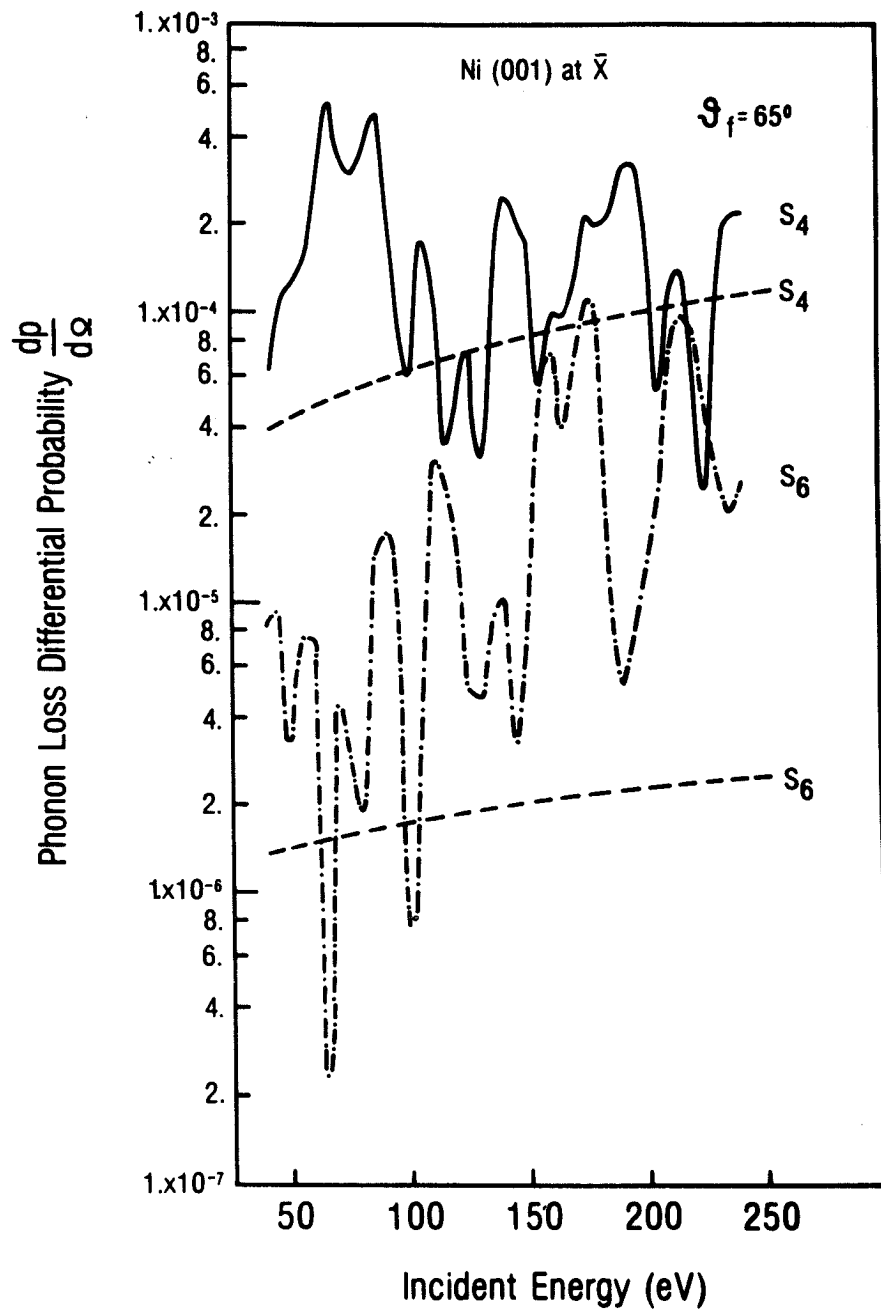


Abb. III-5 Theoretische Voraussage für die Streuwahrscheinlichkeit eines Elektrons an der S_4 und an der S_6 Mode im $\bar{X}$ Punkt der Brillouin-Zone von Ni(100). Die unterbrochenen Linien wurden in der kinematischen Streutheorie ausgerechnet, die stark strukturierten Kurven sind dagegen das Ergebnis der genauen dynamischen Streutheorie.

ist, begünstigen hohe Einfallsenergien die experimentelle Beobachtung der Phononen. Andererseits wächst die Wahrscheinlichkeit der nicht gewünschten Zwei-Phonon-Streuprozesse quadratisch mit E_i , diejenige der Drei-Phonon-Streuprozesse kubisch, usw. Die optimalen experimentellen Bedingungen werden deswegen zwischen $E_i = 50$ eV und $E_i = 300$ eV liegen.

In Abb. III-7 wird das Ergebnis der Rechnungen für die Streuwahrscheinlichkeit an der S_1 Mode entlang $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ gezeigt /32/. Der Streuquerschnitt ist aber diesmal bei gegebenem Streuwinkel und Einfallsenergie als Funktion des Wellenvektorübertrags aufgetragen. Die Streuwahrscheinlichkeit zeigt in diesem Fall starke Strukturen in Abhängigkeit von $Q_{\parallel}$. Bei geeigneter Wahl der Streuparameter, wie bei $E_i = 322$ eV und $\theta_f = 67^\circ$, sind jedoch die positiven Interferenzbedingungen für die Streuung an dem Phonon über weite Teile des reziproken Gitters stabil, so daß die Dispersionskurve des Phonons aufgenommen werden kann.

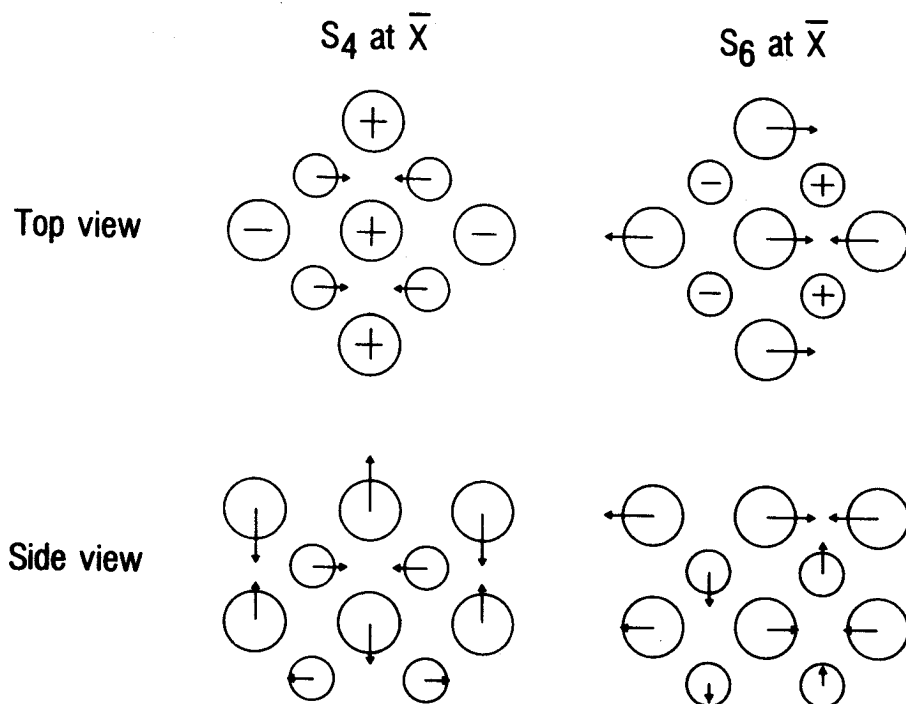


Abb. III-6 Auslenkungen der Kristallatome aus den Gleichgewichtslagen, die von der S_4 und von der S_6 Mode in $\bar{X}$ verursacht werden.

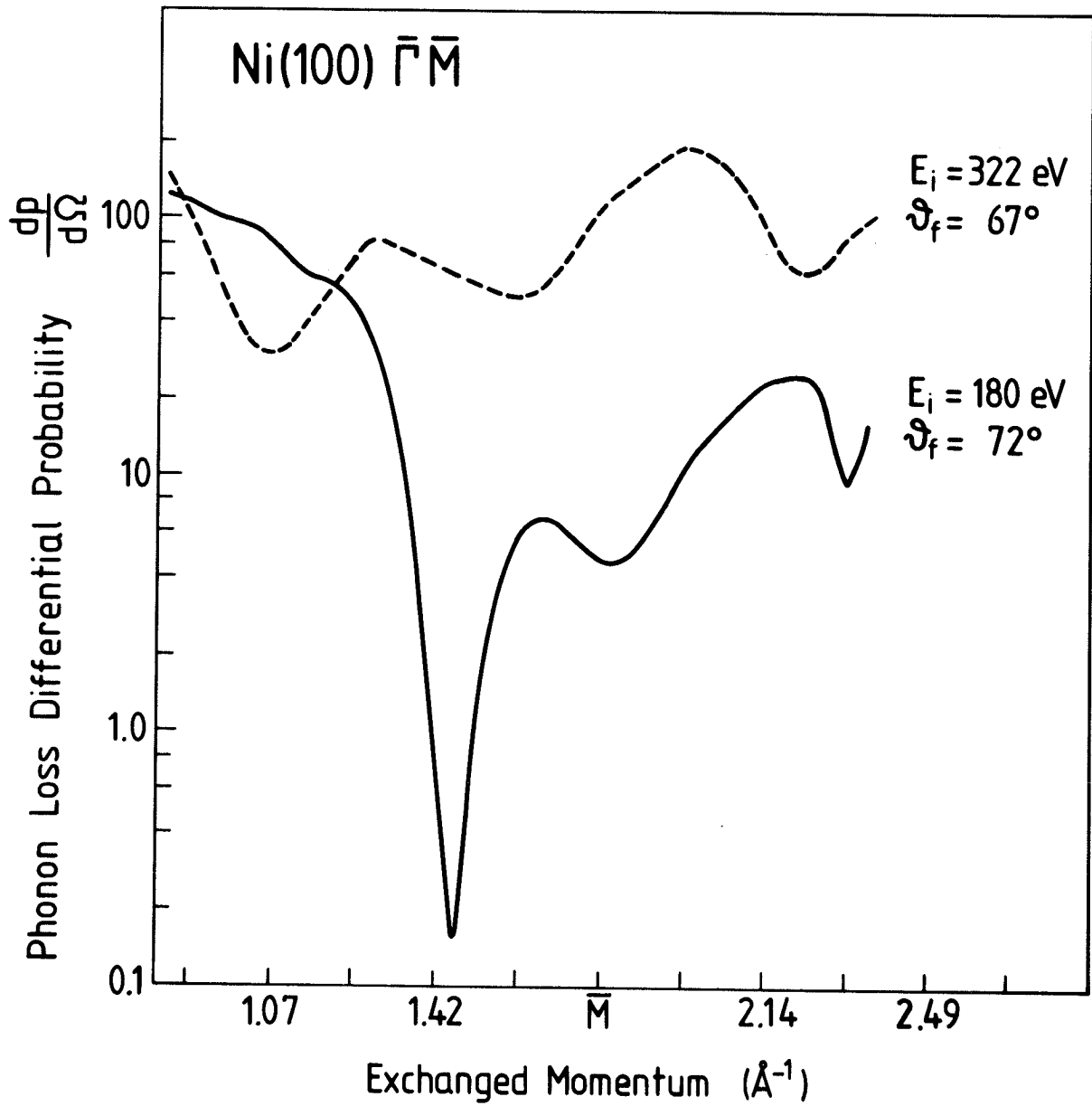


Abb. III-7 Streuquerschnitt der S_1 Mode unter verschiedenen Streubedingun-
gen als Funktion des Wellenvektorübertrages auf $\bar{\Gamma} \bar{M}$ /32/.

III-3 Vergleich von inelastischen Elektron- und Atomstreuung

Die Oberflächendynamik kann auch, wie gesagt, mit inelastischer Heliumstreuung untersucht werden. Diese Technik wird in der Zwischenzeit in verschiedenen Laboratorien angewandt. Die Energieauflösung, die mit dieser Technik erreichbar ist ($\Delta E \sim 0,8 \text{ meV}$), ist in der Größenordnung der Linienbreite der Phononen, wie sie durch ihre Lebensdauer bestimmt wird. Theoretische und experimentelle Arbeiten /33-35/ zeigen aber, daß der Streuquerschnitt der Atome an den Phononen stark von deren Frequenz und Wellenvektor abhängt. Mit Heliumstreuung ist deswegen bei metallischen Oberflächen für die Aufnahme eines Meßpunktes am Rand der Brillouin-Zone eine Meßzeit von mehreren Stunden /34/ notwendig, um eine ausreichende Statistik zu haben.

Dieses Verhalten wird von zwei Effekten verursacht, die direkt von der Wechselwirkung Atom-Oberfläche abhängen. Die Atome des Primärstrahles streuen an dem repulsiven Teil des Potentials der Oberflächen, der von dem auslaufenden Teil der elektronischen Zustände bestimmt wird. Der klassische Umkehrpunkt ihrer Bahnen liegt deswegen weit von der ersten Atomschicht entfernt. Die Elektronendichte ist dort 4 bis 5 Größenordnungen niedriger als in der unmittelbaren Umgebung der Ionenrümpfe und wird von den Beiträgen mehrerer Oberflächenatome bestimmt. Die Elektronendichte wird deswegen wenig von den Auslenkungen der Kristallionen aus ihren Ruhelagen beeinflusst, da benachbarte Atome am Zonenrand in Gegenphase schwingen. Dies hat zur Folge, daß der inelastische Streuquerschnitt der Primärteilchen exponentiell mit dem Wellenvektorübertrag abnimmt /34,35/.

Der zweite Effekt wurde von Levi und Suhl /33/ ausführlich studiert und hängt von der endlichen Wechselwirkungszeit τ mit der Oberfläche des gestreuten Atoms ab. Wenn τ in der Größenordnung der inversen Phononfrequenz ω^{-1} ist, verändert sich die Lage der Oberflächenatome während des Streuprozesses und die Auswirkung des Phonons wird ausgemittelt. Wegen dieser Effekte scheiterten bisher alle Versuche, die Phonondispersionskurven mit Streuung von Neon-Atomen zu messen /36-37/. Thermische Heliumatome sind wegen ihrer kleineren Masse schneller als Neonatome. Trotzdem fällt der inelastische Streuquerschnitt bei $E_i = 20 \text{ meV}$ um eine Größenordnung zwischen $\omega = 0$ und $\omega = 180 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 220 cm^{-1} ab je nach Art des angenommenen Wechselwir-

kungspotentials /17/. Diese Grenze verschiebt sich zu höheren Frequenzen, wenn die Einfallsenergie vergrößert wird. Dadurch verliert aber der Strahl an Energieauflösung und der Multiphononuntergrund nimmt rasch zu.

Die Elektronen werden dagegen am abgeschirmten Coulombpotential der Kristallionen gestreut. Ihr Einphonon-Streuquerschnitt an den Phononen zeigt kein systematisches Abklingen in Abhängigkeit von Wellenvektor oder Frequenz der angeregten Schwingungen. Die Meßzeit für die Aufnahme eines Verlustspektrums beträgt deswegen auch am Zonenrand ungefähr 20 min, viel kürzer als diejenige, die mit Heliumstreuung notwendig ist. Die in Abschnitt III-1.2 beschriebenen Mehrfachstreueffekte können zudem beim EELS ausgenutzt werden, um gezielt den Streuquerschnitt jeder Mode zu vergrößern. Auf diese Weise ist es möglich, auch Phononenzweige zu trennen, deren Unterschied in der Frequenz deutlich unter dem Auflösungsvermögen des Spektrometers liegt.

EELS und He-Streuung bilden also zwei komplementäre Methoden zur Untersuchung der Oberflächendynamik. Ein Molekularstrahl ist wegen der besseren Energieauflösung geeignet für die Messung des Phononenspektrums von solchen Materialien, deren Phononenfrequenzen niedrig sind. Auch die Untersuchung von Isolatoren ist leichter mit Atomstreuung möglich, da ohne besondere experimentelle Vorkehrungen Aufladungseffekte das Beugungsbild der Elektronen zerstören würden. Andererseits ist EELS beim Studium hochfrequenter Phononenzweige der Heliumstreuung überlegen: z.B. bei der Untersuchung der Dynamik von Adsorbatüberstrukturen, oder für die Beobachtung von longitudinalen Schwingungen. Wegen der kürzeren Meßzeiten sind zudem Elektronen für die Untersuchung von reaktiven Oberflächen geeignet, die auch unter Ultra-Hochvakuum-Bedingungen nicht lange sauber gehalten werden können.

IV Experimentelles

IV-1 Apparatur

Sowohl die Apparatur als auch das Spektrometer sind in Ref. /15/ ausführlich beschrieben worden. Es wird hier deswegen nur eine kurze Beschreibung der wichtigsten zur Verfügung stehenden Einrichtungen anhand der Fig. IV-1 gegeben.

Der Druck liegt im UHV-Rezipienten unter normalen Bedingungen bei etwa $2 \cdot 10^{-11}$ Torr. Das Restgas enthält typischerweise Wasserstoff sowie Spuren von Methan, Wasser und CO. Für Adsorptionsexperimente kann die Probe über ein Dosiersystem begast werden /38/, ohne den ganzen Topf fluten zu müssen. Geordnete Adsorbatstrukturen können auf der Oberfläche durch Beugung langsamer Elektronen (LEED) beobachtet werden, während die Menge des Adsorbates mit Augerspektroskopie (AES) bestimmt wird. Eine Ionenkanone ermöglicht die Reinigung der Kristalloberfläche im Vakuum durch Beschuß mit Neon-Ionen. Das Energieverlustspektrometer liegt in einer von dem äußeren Magnetfeld besonders gut abgeschirmten Zone des UHV-Rezipienten. Es handelt sich dabei um ein Doppelspektrometer, das im Institut angefertigt wurde. Die Probe wird vor diese Einrichtungen durch den Arm eines exzentrischen Probenhalters gebracht. Der Probenhalter kann zudem in alle Richtungen verschoben werden. Der Kristall kann bis auf 130 K abgekühlt werden und durch Elektronenbeschuß schnell auf 1300 K erhitzt werden. Die Messung der Temperatur erfolgt durch ein NiCr-Ni-Thermoelement, das direkten Kontakt zur Probe hat.

IV-2 Vorbereitung der Probe

Die Experimente wurden an einer funkenerosionsgeschnittenen und mit Laue-Rückstreuung auf 10° genau orientierten Ni(100) Einkristallfläche von ca. 9 mm Durchmesser durchgeführt. Die Hauptverunreinigungen des Kristalls bestanden aus Kohlenstoff und Schwefel. Die Reinigung der Kristalloberfläche erfolgte im UHV durch Neon-Ionenbeschuß und Heiz-Zyklen bis keine Verunreinigung auch nach längerem Glühen bei 1350 K mit AES beobachtbar war.

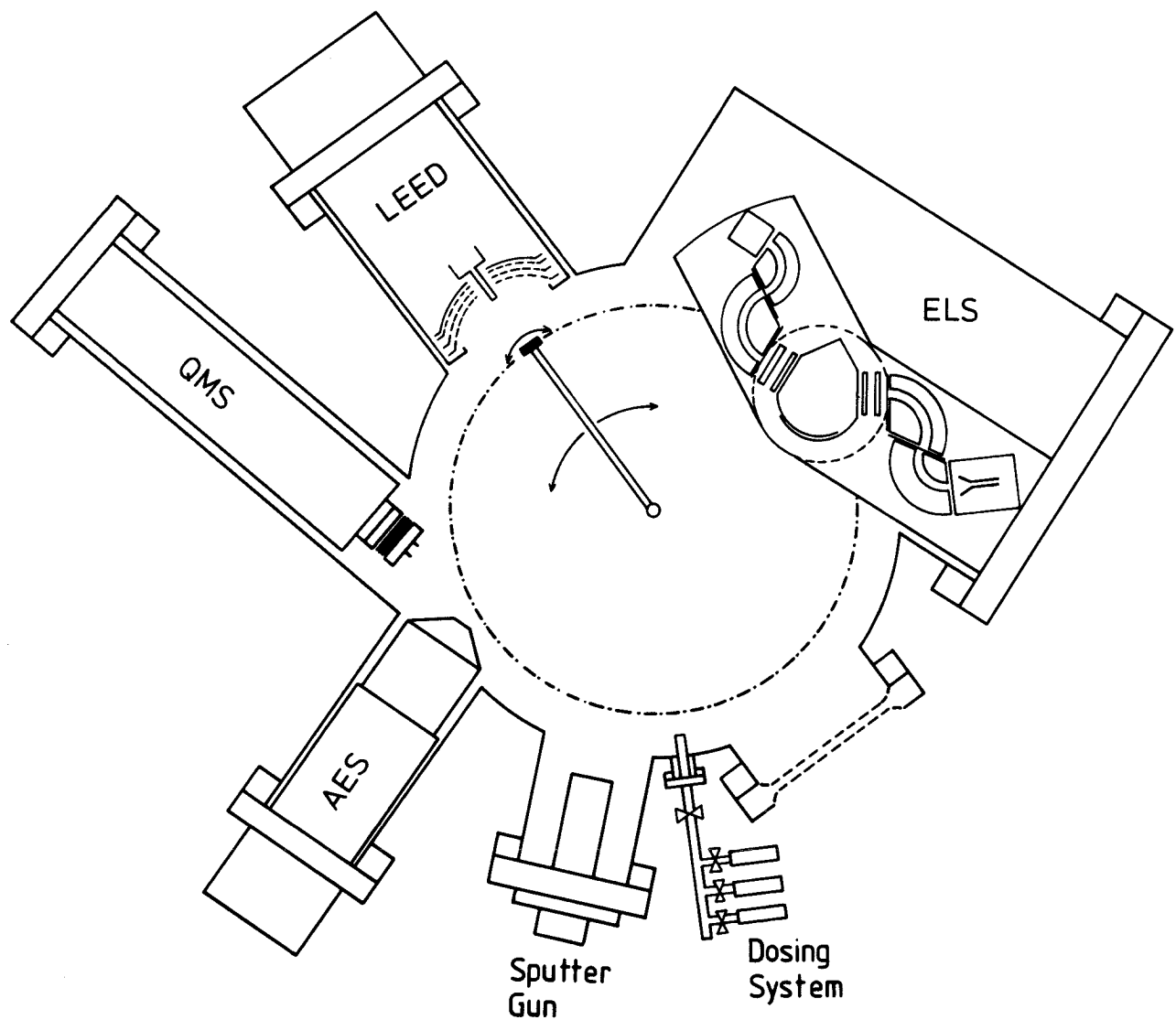


Abb. IV-1 Der experimentelle Apparat. Die Abkürzungen stehen für:

QMS: Quadrupol Massenspektrometer

AES: Auger Elektronen Spektrometer

LEED: Beugung von langsamen Elektronen

Sputter gun: Ionenkanone

EELS: Elektronen Energieverlust Spektrometer

Dosing system: Dosiersystem für den Gaseinlaß

Ein typisches Auger-Spektrum der sauberen Probe wird in Fig. IV-2 gezeigt. Wie man sehen kann, ist die Intensität des 160 eV Schwefel-Signals sowie des 270 eV Kohlenstoff-Signals kleiner als das Rauschen und kleiner als 2 % des Nickel-Auger-Übergangs bei 102 eV. Die Strukturen, die noch im Spektrum vorhanden sind, sind nicht von Verunreinigungen verursacht, sondern SEELFS Oszillationen, die von De Crescenzi et al. näher untersucht wurden /39/. Sie entstehen durch EXAFS-ähnliche Prozesse bei der Ionisation der Kristall-Atome durch den Elektronenstrahl. Diese Strukturen sind stark temperaturabhängig und verschwinden bei höherer Temperatur.

Der Reinheitszustand der Oberfläche wurde auch mit EELS in der Dipolstreuung kontrolliert, da diese Methode empfindlicher als Auger ist und damit auch Spuren von Wasserstoff nachgewiesen werden können. Die Messungen wurden bei einem Basisdruck im unteren 10^{-11} Torr Bereich durchgeführt. Die Probe wurde von Zeit zu Zeit geheizt, um den eventuell vom Restgas adsorbierten Wasserstoff und CO zu desorbieren.

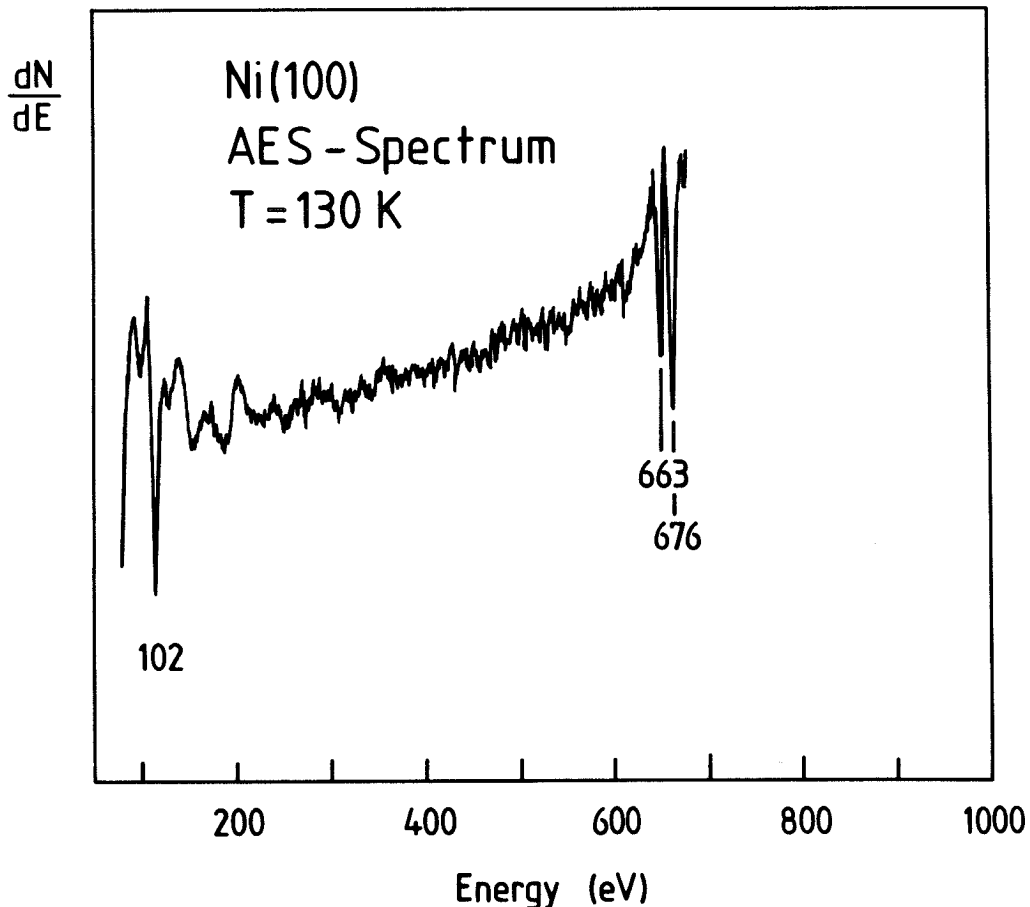


Abb. IV-2 Typisches AES Spektrum der sauberen Ni(100) Oberfläche.

IV-3 Anordnung des Energieverlustexperimentes

Die Versuchsanordnung ist in Abb. IV-3 schematisch gezeigt. Der Strahl wird von einer Lanthan-Hexaborid-Kathode thermisch erzeugt und in den energiedispersiven 127^0 -Zylinderkondensatoren des Vor- und des Hauptmonochromators auf die gewünschte Energieauflösung gebracht. Der Ausgangsspalt des Hauptmonochromators wird durch das Linsensystem B_1, B_2 auf die Probe abgebildet. Auf ähnliche Weise fokussieren die Linsen B_3 und B_4 die rückgestreuten Elektronen auf den Eingangsspalt des Analysators, auch einen 127^0 -Kondensator, womit die Energieverluste analysiert werden. Die Elektronen werden durch ein Channeltron vervielfacht und über einen Verstärker und Zähler einem Mikrocomputer zugeführt.

Aus experimentellen Gründen wird zum Einstellen des gewünschten Impulsübertrages nicht der Ausgangswinkel sondern der Einfallswinkel verstellt. Der Monochromator wird dabei um die Drehachse des Spektrometers verdreht. Da die Probe im Spektrometer "frei" beweglich ist, wird die Drehachse im allgemeinen nicht auf der Probenoberfläche liegen, so daß beim Verstellen des Einfallswinkels der beleuchtete Fleck nicht mehr mit dem übereinstimmt, der durch den Analysator angeschaut wird (siehe Abb. IV-4). Dieser geometrische Effekt kann leicht durch eine Verschiebung Δ der Probe ausgeglichen werden. Die optimale Lage der Probe wurde zum Beispiel auf den (00) und den (10) Reflex bestimmt und für die anderen Winkel berechnet:

$$\Delta[\theta_i \rightarrow \theta_f] = \Delta[\theta_i \rightarrow \theta_{(10)}] \frac{(\tan\theta_f + \tan\theta_{(10)}) \cos\theta_{(10)} \sin(\theta_f - \theta_i)}{(\tan\theta_i + \tan\theta_f) \cos\theta_i \sin(\theta_f - \theta_{(10)})} \quad (IV-1)$$

wo θ_i und θ_f der Ein- und Ausfallswinkel sind und $\theta_{(10)}$ der Winkel des ersten Bragg-Reflexes ist.

Durch die Verstellung des Monochromators und die Verschiebung der Probe verändern sich oft auch die Bahnen der Elektronen im Linsensystem oder in den energiedispersiven Teilen, so daß bei großen Winkelveränderungen eine leichte Nachjustierung der auf den (00) Strahl optimierten B_3 und B_4 Linsen notwendig ist. Auf diese weitere Fokussierung wurde aber verzichtet, erstens, weil diese wegen der niedrigen Intensität des inelastischen Signals oft

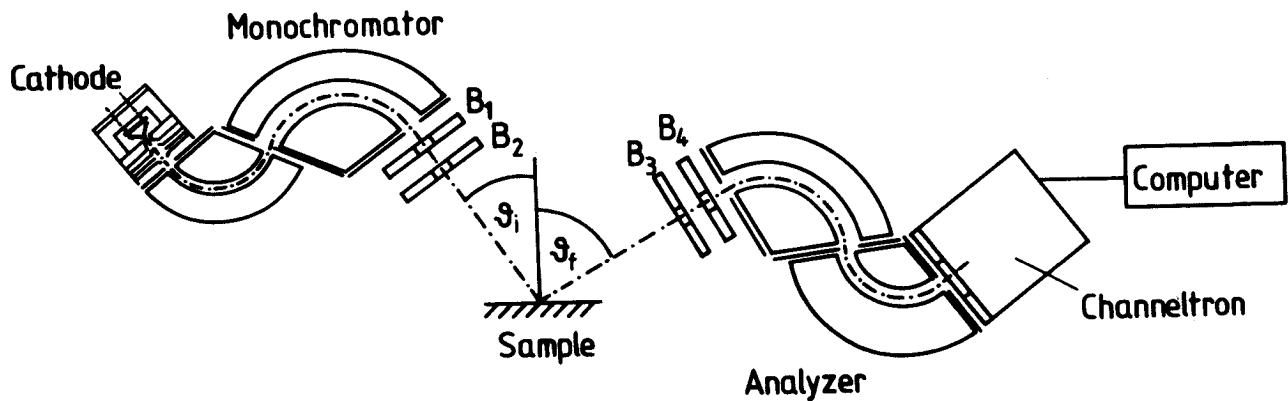


Abb. IV-3 Schematische Darstellung der Einrichtung des EELS-Versuches. Aus experimentellen Gründen wird der Einfallswinkel und nicht der Ausfallswinkel bei der Einstellung des gewünschten Wellenvektorübertrages verstellt.

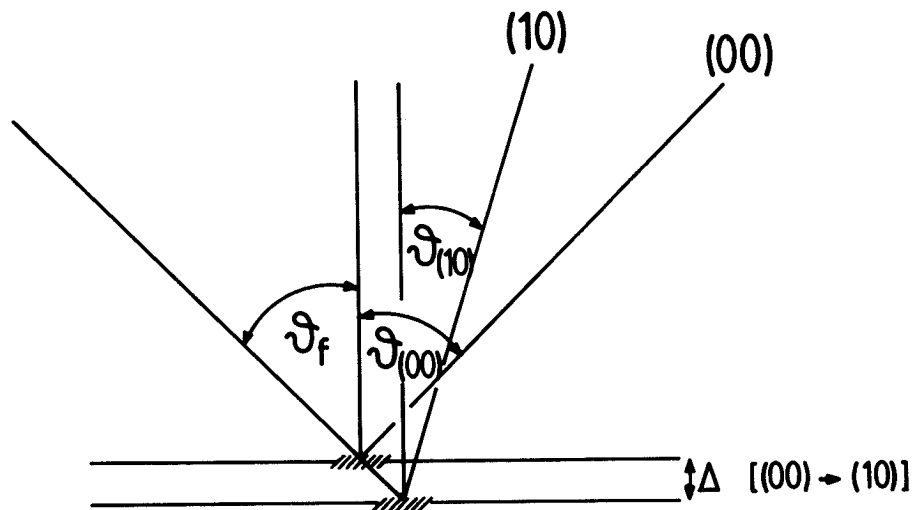


Abb. IV-4 Die Verstellung des Einfallswinkels θ_i zur Einstellung des gewünschten Wellenvektorübertrages kann eine Dejustierung der Streugeometrie verursachen, die durch eine Verschiebung Δ der Probe kompensiert werden kann. Die optimale Position der Probe wird dabei auf den Braggreflexen bestimmt.

schwierig ist und zweitens, um das Risiko zu vermeiden, dabei den Analysator auf intensitätsreichere Strukturen zu verschieben, die weg vom gewünschten Punkt in der zweidimensionalen Brillouin-Zone liegen könnten.

Der Einfallswinkel wird an der Lage der Bragg-Reflexe geeicht, und die Genauigkeit seiner Bestimmung kann auf $\pm 0,5^\circ$ geschätzt werden. Dagegen kann der Winkel relativ zum (00) Strahl auf $0,2^\circ$ eingestellt und abgelesen werden. Diese ist die Ungenauigkeit, die den Fehlerbalken bei dem Impulsübertrag der inelastisch gestreuten Elektronen bestimmt.

Im Gegensatz zu den elastischen LEED-Reflexen, die gut im Winkel kollimiert sind ($\Delta\theta \sim 0,5^\circ$) werden die inelastisch gestreuten Elektronen in den ganzen Raumwinkel gestreut. Die Intensität des inelastischen Signals wird deswegen vom Akzeptanzwinkel des Spektrometers bestimmt. Verschiedene Einstellungen des Linsensystems B_3, B_4 können vergleichbare Intensitäten in den Bragg-Reflexen erzeugen, jedoch verschieden breite Akzeptanzwinkel besitzen. Die inelastische Intensität ist deswegen im allgemeinen mit der der Bragg-Reflexe nur innerhalb eines Faktors zwei korreliert.

Bei den Messungen außerhalb des Spiegelreflexes wurde das Spektrometer mit einer nur mittelmäßigen Energieauflösung ΔE von ca. 60 cm^{-1} ($7,5 \text{ meV}$) betrieben. Dadurch konnte im Inelastischen eine Zählrate von 10 bis 100 Pulse pro Sekunde (CPS) erreicht werden, wobei die Dunkelzählrate bei 0,3 CPS liegt. Unter diesen Bedingungen kann man ein Verlustspektrum von 600 cm^{-1} in ungefähr 20 min mit genügender Statistik aufnehmen.

Die Verlustspektren wurden bei einer Schrittweite von 5 cm^{-1} mit einem Kleinrechner aufgenommen. Bei einer Meßzeit von 10-20 Sekunden pro Punkt liegt die Zahl der Elektronen in einem Verlustmaximum typischerweise zwischen 50 und 300 je Kanal. Die gemessenen Daten wurden durch eine Glättungsroutine behandelt und die Frequenz der Verluste dann aus den mathematischen Eigenschaften von Gaußfunktionen hergeleitet. Der Fehler der so bestimmten Frequenzen liegt bei intensitätsreichen Verlusten bei $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

V Ergebnisse für die saubere Probe

V-1 Einführung

Die inelastische Streuung an der sauberen Ni(100)-Oberfläche wurde entlang der $\bar{\Gamma}\bar{X}$ und der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ Richtung der zweidimensionalen Brillouin-Zone untersucht. Da der inelastische Streuquerschnitt stark von der Einfallenergie E_i und von dem Streuwinkel θ_f abhängt, sollten für jedes Phonon die optimalen Beobachtungsbedingungen gesucht werden. Dies geschah zum Teil gezielt nach inelastischen LEED-Rechnungen, wie diejenigen, die in Kapitel III beschrieben wurden, meistens aber durch ein systematisches Suchverfahren. Dabei konnte der Winkel θ_f zwischen 55° und 65° und der Winkel θ_i zwischen $135^\circ - \theta_f$ und $90^\circ - \theta_f$ eingestellt werden. Die Einfallenergie E_i wurde zwischen 50 und 250 eV gewählt.

Typische Spektren bei einem Maximum des Streuquerschnitts des S_4 Phonons in $\bar{X}$ sind in Abb. V-1 aufgetragen. Sie wurden bei dem gleichen Streuwinkel $\theta_f = 55^\circ$ und leicht verschiedenen Energien (160 und 180 eV) bei Kristalltemperaturen von 300 K (a) und bei 130 K (b) aufgenommen. Die elastische Linie bei $\omega = 0$ entsteht durch Streuung der Elektronen an Defekten der Oberfläche, wie Versetzungen, Adatome, Fehlstellen oder Stufen. Ihre Intensität hängt sowohl vom Zustand der Oberfläche als auch von Mehrfachstreuungseffekten ab /40/. Gewinn- und Verlust-Intensität entsprechen der Vernichtung und der Erzeugung des Oberflächenphonons S_4 . Die Schulter bei höheren Frequenzen wird durch Volumenphononen oder Multiphononanregungen verursacht. Die Intensität oberhalb der maximalen Volumenfrequenz (295 cm^{-1}) kann sicher Multiphononprozessen zugeschrieben werden ebenso auch der größte Teil des Untergrundes zwischen der diffusen elastischen Linie und den Phonon-Erzeugungs- bzw. Vernichtungslinien. Wie der Vergleich zwischen den Messungen a) und b) zeigt, nehmen die Multiphononanregungen sowie auch die Gewinn-Intensität bei tiefer Temperatur stark ab. Die Wahrscheinlichkeit der Phonon-Vernichtungsprozesse ist nämlich zum Bose-Faktor n proportional

$$n = (\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1)^{-1} \quad (\text{V-1})$$

während die Phononerzeugung wie $n+1$ geht. Das Verhältnis $n/n+1$ lautet dann

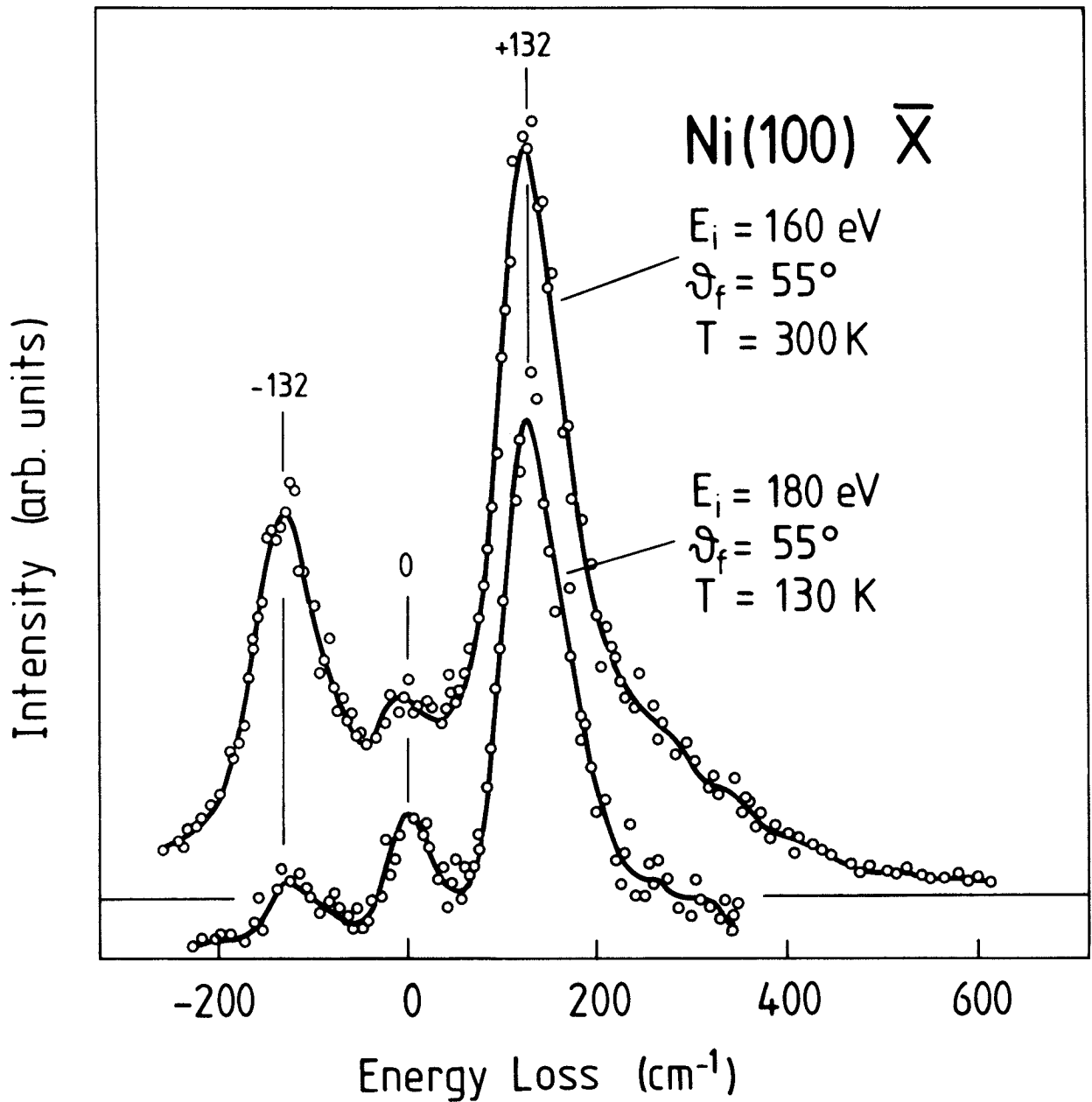


Abb. V-1 Energieverlustspektren für $S_4(\bar{X})$ bei a) Zimmertemperatur und b) 130 K. Die Meßspektren wurden bei $\theta_f = 55^\circ$ und $E_i = 160$ eV (a) und bei $E_i = 180$ eV (b) aufgenommen. Die Maxima entsprechen der Phononvernichtung der diffus-elastischen Linie und der Phononerzeugung.

$$n/n+1 = e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \quad (V-2)$$

wobei ω_s die Frequenz des Phonons, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur des Kristalls ist.

Für die Frequenz von $S_4(\bar{X})$ und Zimmertemperatur ist $n/n+1 = 0,5$ in Übereinstimmung mit dem Verhältnis der Intensitäten in Fig. V-1a. Die Frequenz der Mode kann deswegen am besten bei Zimmertemperatur aus dem Abstand der Verlust- und Gewinn-Linie abgelesen werden.

Das Verhältnis in Gleichung (V-2) nimmt rasch mit $\hbar\omega/k_B T$ ab. Für hochfrequente Verluste muß deswegen der Nullpunkt auf der Frequenzskala aus der Lage der diffusen elastischen Linie bestimmt werden. Diese ist im allgemeinen bei tiefer Temperatur deutlicher zu erkennen, weil der Multiphonon-Untergrund schwächer geworden ist. Wie noch aus Abb. V-1 zu sehen ist, verändert sich die Frequenz der Verluste zwischen 300 K und 130 K nur unwesentlich. Die meisten Messungen hochfrequenter Moden wurden deswegen mit abgekühlter Probe durchgeführt, während die Dispersionskurve der Rayleighwelle bei Zimmertemperatur aufgenommen wurde.

Die Untersuchung der an der sauberen Ni(100) Oberfläche inelastisch gestreuten Elektronen erfolgte schwerpunktmäßig unter zwei Gesichtspunkten:

- a) Die Intensität der Energieverluste wurde im $\bar{X}$ Punkt als Funktion der Einfallsenergie und des Streuwinkels gemessen, um eine tiefere Einsicht in den Streumechanismus zu gewinnen.
- b) Die Dispersionskurve aller Phononzweige wurde aufgenommen. Man stellt fest, daß die beobachteten Verluste zum Teil von Oberflächenmoden und zum Teil von Oberflächenresonanzen verursacht worden sind.

Wir werden im folgenden erst die Auswertung der Verlustintensitäten und später die Messung der Dispersionskurven vorstellen.

V-2 Untersuchung der Intensität der Energieverluste

Die in Kapitel III beschriebene Theorie der inelastischen Stoßstreuung der Elektronen wurde anhand des gerechneten Streuquerschnittes der Phononen als Funktion der Einfallsenergie und des Streuwinkels mit dem Experiment verglichen. Die Messungen wurden am $\bar{X}$ -Punkt der Brillouin-Zone durchgeführt, wo die Beobachtung von zwei Oberflächenmoden in der Streuebene erlaubt ist, die der vertikalen (S_4) und der longitudinalen (S_6) Bewegung der Oberflächenatome entsprechen. Die theoretische Intensität-Energie-Kurve (I-V Kurve) für $\theta_f = 65^\circ$ wurde schon in Fig. III-5 gezeigt. Wie man aus dieser Figur erkennen kann, sollte bei diesem Winkel der Streuquerschnitt von S_6 bei $E_i = 160$ eV mit dem von S_4 vergleichbar sein. Tatsächlich konnte diese Mode unter diesen Bedingungen erstmalig beobachtet werden. In Fig. V-2 werden drei gemessene Spektren für den $\bar{X}$ Punkt gezeigt, die durch Änderung der Primärenergie in 10 eV-Schritten aufgenommen wurden:

- Messung a) bei 135 eV entspricht einer kleinen Intensität von S_4 und von S_6 ;
- Messung b) bei 145 eV einem relativen Maximum der Intensität von S_4 und einem Minimum von S_6 ;
- Messung c) bei 155 eV einem Minimum von S_4 und einem Maximum von S_6 .

Im letzten Spektrum sind deutlich zwei Verluste zu sehen. Für S_6 ergibt sich dabei eine Frequenz zwischen 250 und 255 cm^{-1} . Wegen ihres im allgemeinen niedrigen Streuquerschnittes wurde diese Mode von Lehwald et al. /16/ bei der ersten Untersuchung der Ni(100)-Fläche mit EELS nicht gefunden.

V-2.1 I-V-Kurven

Um die Rechnungen weiter zu überprüfen wurden die I-V-Kurven bei verschiedenen Streuwinkeln aufgenommen. Dabei sollten folgende Probleme berücksichtigt werden /15/:

- a) Die Transmissionseigenschaften und der Akzeptanzwinkel des Spektrometers hängen von der Einfallsenergie und von der Linseneinstellung ab.

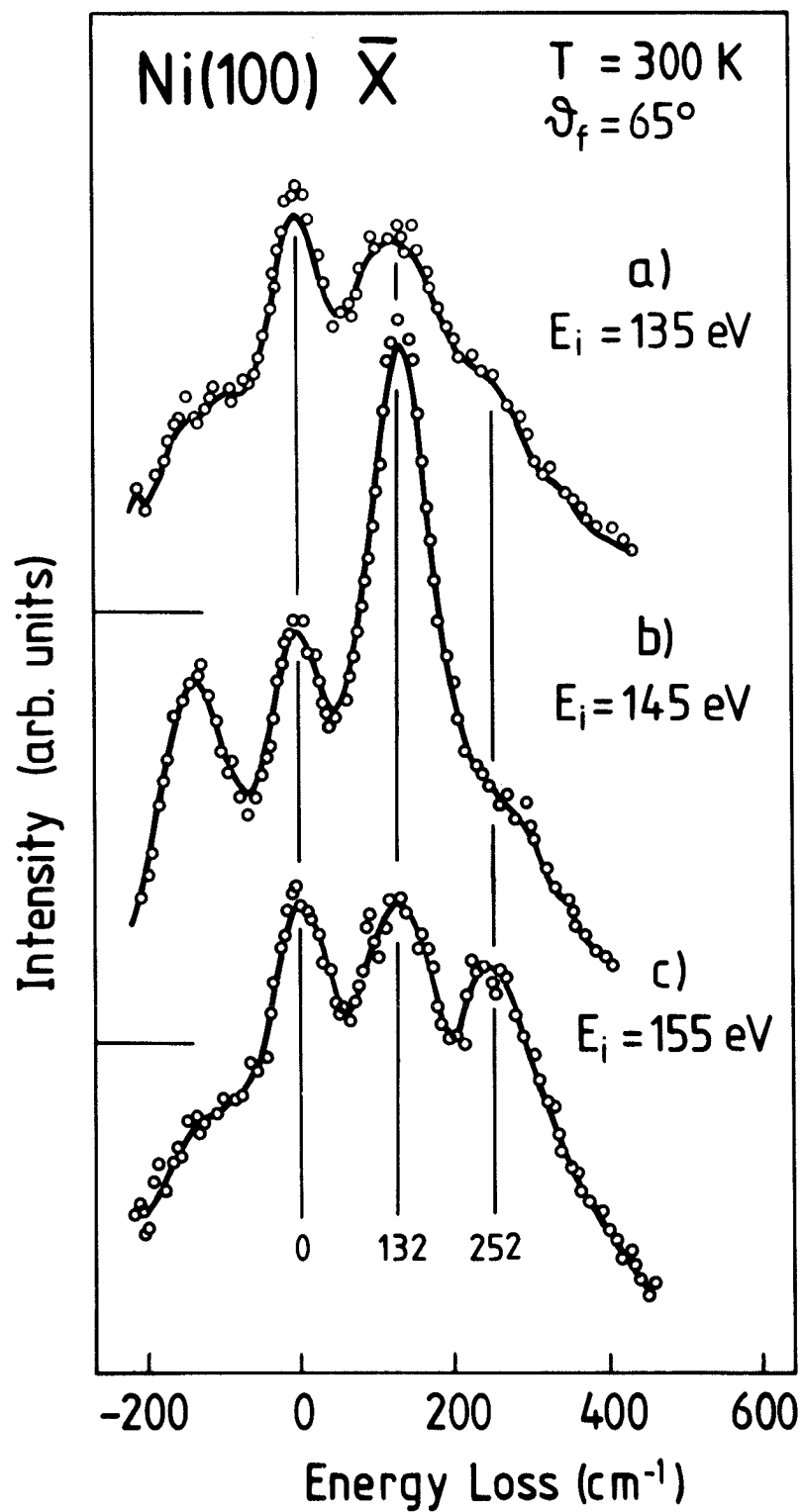


Abb. V-2 Energieverlustspektren in $\bar{X}$ bei $\vartheta_f = 65^\circ$ bei verschiedenen Primärenergien.

- b) Der Elektronenstrahl muß bei jeder Energie und bei jeder Meßserie neu fokussiert werden. Absolute Intensitäten sind deswegen in EELS nur schwer reproduzierbar.

Da die inelastische Streuung im ganzen Raumwinkel verteilt ist, ist die gemessene Intensität dem Akzeptanzwinkel α_i des Analysators proportional. α_i kann aus dem Abbeschen Sinusgesetz /15/ ausgerechnet werden, das die Erhaltung des Phasenraumes bei der Abbildung der Elektronen ausdrückt. Es lautet:

$$M E_i \sin \alpha_i = c \quad (V-3)$$

wobei M der Vergrößerungsfaktor des Linsensystems und c eine Konstante ist.

Der Faktor M kann für den Monochromator aus der Breite des beleuchteten Fleckes auf der Probe geschätzt werden und ist für Energien zwischen $E_i = 50$ und 250 eV annähernd konstant. Da der Aufbau des EEL-Spektrometers /15/ symmetrisch ist, kann dasselbe auch für den Vergrößerungsfaktor des Analysators angenommen werden. Aus Gleichung (V-3) folgt:

$$\sin \alpha_i \approx \alpha_i = c' E_i^{-1} \quad (V-4)$$

Der Akzeptanzwinkel verhält sich deswegen umgekehrt proportional zur Einfallensenergie. Die gemessenen Intensitäten sollten deswegen nach Gleichung (V-4) mit E_i multipliziert werden, bevor man sie mit der Theorie vergleichen darf.

Die Veränderung der Transmission des Spektrometers hängt von den Abbildungseigenschaften des Linsensystems ab, wobei der Fokus bei höheren Energien immer stärker verzerrt wird. Dieser Faktor kann nicht leicht ausgerechnet oder auf unabhängige Weise gemessen werden. Er sollte aber vermutlich eine schwache und monotone Funktion der Primärenergie sein. Beim Vergleich der Theorie mit dem Experiment muß deswegen mehr Rücksicht auf Form und Lage der Strukturen der I-V Kurven genommen werden als auf die relative Intensität weit entfernter Maxima.

Um Bedingung b) zu erfüllen, mußte die inelastische Intensität bei jeder Meßserie über einen weiten Bereich von Einfallsenergien gemessen werden. Die Spannungen der Linsen wurden dabei linear mit der Energie verstellt, um keine künstlichen Strukturen durch bessere oder schlechtere Fokussierung in den I-V Kurven hervorzurufen. Verschiedene Meßserien wurden dann zueinander angepaßt. Die relativen Intensitäten und die Strukturen der experimentellen I-V-Kurve sind auf diese Weise reproduzierbar. Da die Aufnahme jeder Meßserie viel Zeit in Anspruch nimmt, wurden die Messungen bei Zimmertemperatur durchgeführt, um die Probe länger sauber zu halten. Aus demselben Grund wurde nur die Intensität des Verlustes aber nicht seine Frequenz gemessen. (Wie gesagt wird die Frequenz des Verlustes aus seinem Abstand zu der elastischen Linie oder zu der Gewinnlinie bestimmt, eine solche Messung beansprucht aber mehr Zeit als nur die Messung der Intensität der Verlustlinie.)

Die theoretische Voraussage /20/ und die nach Gleichung (V-4) korrigierten Meßwerte sind in Fig. V-3a für $\theta_f = 65^\circ$ und in Fig. V-3b für $\theta_f = 60^\circ$ aufgetragen. Die Reproduzierbarkeit der experimentellen Intensitäten kann an der relativ kleinen Streuung der Meßpunkte erkannt werden. Die Hauptfehlerquellen sind die Ungenauigkeit der Einstellung des Winkels, $\Delta\theta_f = \pm 0,5^\circ$ und der Energie, $\Delta E_i = \pm 0,5$ eV. Alle intensiven Strukturen, besonders die scharfen Maxima bei $E_i = 65$ eV und 85 eV, $\theta_f = 65^\circ$, wurden von der Theorie vorausgesagt. Bei den Rechnungen wurde der Abstand zwischen der ersten und der zweiten Nickel-Schicht um 3 % kleiner als im Volumen angenommen. Der Grund dafür wird später diskutiert werden.

Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment kann mindestens zum Teil durch Streuung an durch Volumenphononen verursachten Oberflächenresonanzen erklärt werden. In Fig. V-4 ist die spektrale Dichte der Phononen der ersten und zweiten Schicht in $\bar{X}$ abgebildet. Sie wurde von T.S. Rahman mit der in Kapitel II-3 diskutierten Methode der Fouriertransformierten Greenschen Funktionen ausgerechnet /41/. Wie man aus der Figur sehen kann, sind in der spektralen Dichte zwei intensive Volumenbänder bei 165 cm^{-1} und bei 280 cm^{-1} vorhanden. Diese Beiträge können von den S_4 und S_6 Verlusten wegen mangelnder Auflösung nicht getrennt werden. Wenn aber durch Mehrfachstreuung die Intensität einer Oberflächenresonanz mit der der Oberflächenmode vergleichbar ist, soll sich der beobachtete Verlust zu höheren Frequenzen ver-

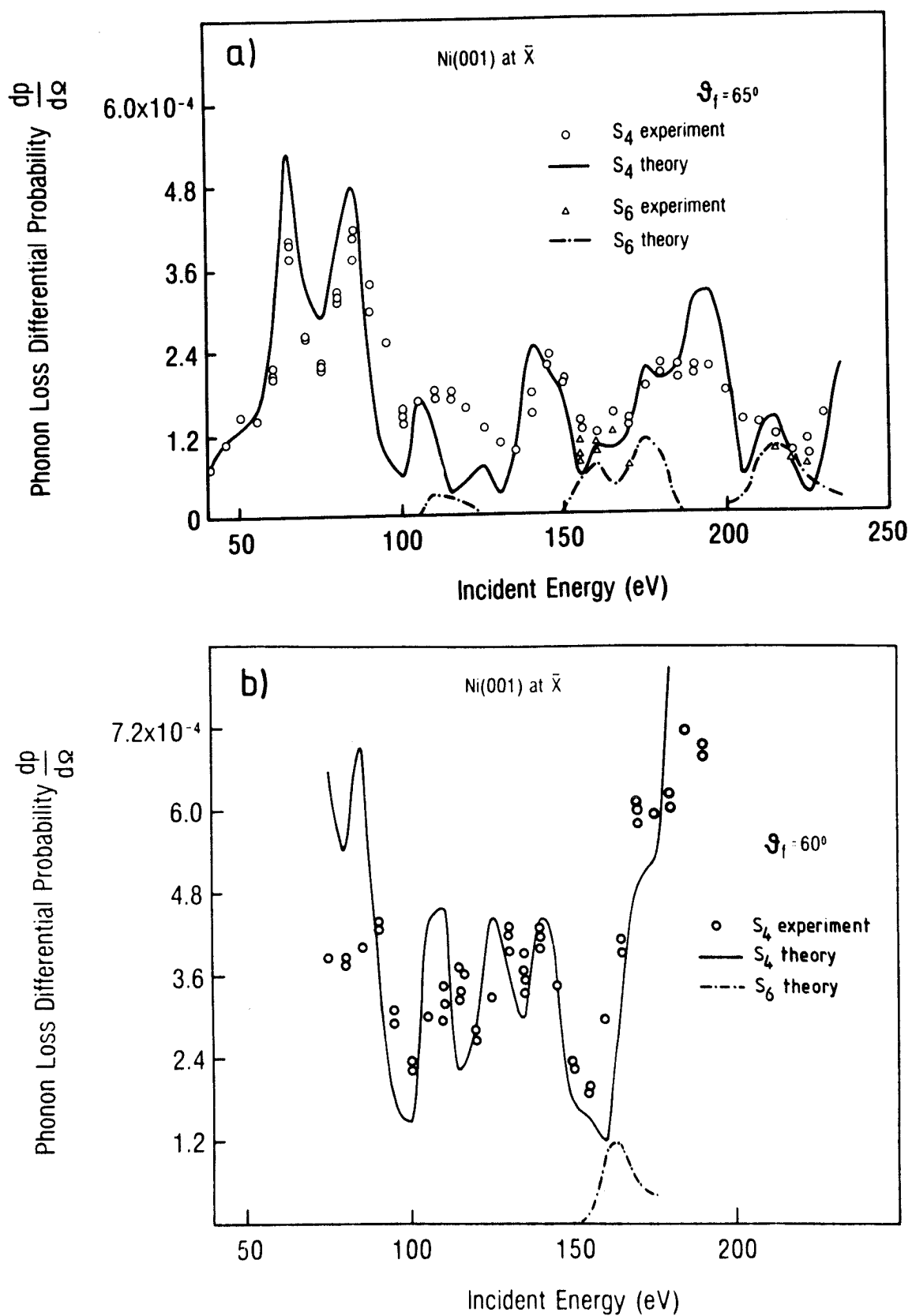


Abb. V-3 Inelastische I-V Kurve in $\bar{X}$ bei a) $\theta_f = 65^\circ$ und b) $\theta_f = 60^\circ$.

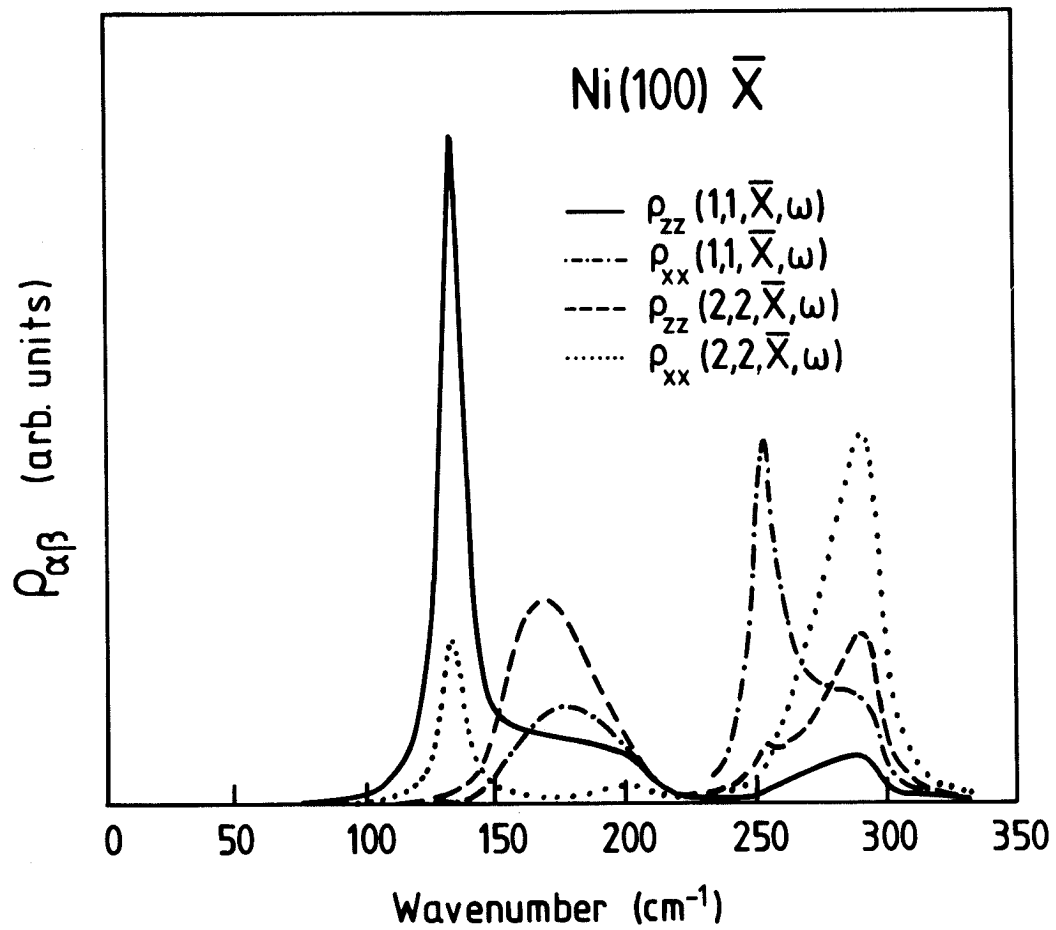


Abb. V-4 Spektrale Dichte in $\bar{X}$ nach Ref. 41.
 Die verschiedenen Kurven bezeichnen:
 ——— vertikale Auslenkung der Atome der ersten Schicht
 -·-·- longitudinale Auslenkung der Atome der ersten Schicht
 ----- vertikale Auslenkung der Atome der zweiten Schicht
 longitudinale Auslenkung der Atome der zweiten Schicht

schieben. Dieses Verhalten ergab sich in der Tat bei der Messung der Frequenz der Verluste. Sie ist in Abb. V-5 als Funktion der Einfallsenergie aufgetragen sowohl für $\theta_f = 65^\circ$ (a) als auch für $\theta_f = 60^\circ$ (b).

Die Frequenz des Verlustes bei der S_4 -Mode bleibt bei $\theta_f = 65^\circ$ relativ stabil bis 155 eV, schwankt aber danach ziemlich stark. Zwischen 205 und 210 eV, wo die Theorie eine niedrige Intensität für S_4 voraussagt, wurde anscheinend nur die Intensität der Oberflächenresonanz gemessen. Bei $E_i = 120$ eV findet dagegen nur eine kleine Frequenzverschiebung statt. Die Diskrepanz zwischen Experiment und Rechnung liegt hier möglicherweise an der Theorie.

Die Lage scheint bei $\theta_f = 60^\circ$ deutlich ungünstiger zu sein, wie man in Abb. V-5b sehen kann. Die starke Beimischung der Oberflächenresonanz ist hier über weite Bereiche der Primärenergie vorhanden und kann viele Unstimmigkeiten der gemessenen I-V-Kurve mit den Rechnungen erklären.

Bei dem hochfrequenten Verlust findet ebenfalls eine Beimischung mit dem Volumenband bei 280 cm^{-1} statt (siehe Abb. V-4). In Abb. V-5b ist eine interessante Erscheinung zu sehen. Die Theorie sagt für $\theta_f = 60^\circ$ und E_i zwischen 155 und 160 eV einen sehr steilen Anstieg des Streuquerschnittes von S_6 voraus. Tatsächlich verschiebt sich in diesem Energiebereich der beobachtete Verlust von ungefähr 280 cm^{-1} bis zu der für S_6 zutreffenden Frequenz von 252 cm^{-1} . Bei 170 eV, wo der Theorie nach die Streuwahrscheinlichkeit an S_6 wieder verschwinden soll, ist auch im Experiment keine Intensität mehr zu beobachten, weder bei 250 cm^{-1} noch bei höheren Frequenzen. Man kann deswegen annehmen, daß bei 165 eV und $\theta_f = 60^\circ$ die "reine" S_6 -Mode bei einer Frequenz von 252 cm^{-1} gemessen wurde.

Wir werden auf die Oberflächenresonanzen bei der Besprechung der Dispersionskurven auf $\bar{\Gamma} \bar{X}$ zurückkommen. Es sollte aber noch betont werden, daß wegen der begrenzten Energieauflösung in EELS eine zuverlässige Angabe der gemessenen Frequenz von Oberflächenresonanzen oder von schwachen Oberflächenmoden, wie S_6 , nur anhand von Rechnungen ihres Streuquerschnittes möglich ist. Derartige Rechnungen für die Volumenbänder wären dabei sehr nützlich, sie wurden aber leider noch nicht durchgeführt.

V-2.2 Intensität der Energieverluste und Oberflächen-Kontraktion

Die Rechnungen von S.Y. Tong und Mitarbeitern /20/ ergaben, daß der Streuquerschnitt von S_6 vergleichbar mit dem von S_4 unter drei verschiedenen Streubedingungen ist: bei $E_i = 155$ eV und 220 eV, $\theta_f = 65^\circ$ und bei $E_i = 160$ eV, $\theta_f = 60^\circ$. Es stellt sich heraus, daß das Verhältnis der Intensitäten dieser Moden stark von den Gitterparametern der Oberfläche abhängt /20,42/.

In Fig. V-6 wird gezeigt, wie die experimentellen Intensitäten aus den gemessenen Spektren durch eine Anpassung mit Gaußfunktionen bestimmt werden können. Dabei wurde angenommen, daß

- a) die Intensität zwischen den Verlusten von den Ausläufen der Gaußfunktionen, die die Verluste beschreiben, und von einem Untergrund gebildet wird,
- b) die Intensität des Untergrundes bei der Frequenz der Verluste der Mittelwert von derjenigen ist, die zwischen den Verlusten vorhanden ist,
- c) Verlust- und Gewinnlinien zueinander durch den Bose-Faktor korreliert sind.

Auf diese Weise erhält man ein System mit 7 Gleichungen und 7 Unbekannten, das die Form des Untergrundes bestimmt. Der relativ hohe Multiphononuntergrund, der sich auf diese Weise ergibt, soll nicht überraschen, da die Messung in einem Minimum der Einphonon-Streuung aufgenommen wurde. Das Verhältnis der Intensitäten von S_4 und S_6 wird so zwischen 1,0 und 1,3 geschätzt in Abhängigkeit davon, ob man den so bestimmten Untergrund abzieht oder ob man den Verlusten die ganze Intensität zuschreibt. Das gerechnete Verhältnis ist in Abb. V-7 gezeigt. Wie man sieht, nimmt es unter diesen Streubedingungen bei jeder 1 %igen Veränderung des Abstandes d_{12} zwischen der 1. und 2. Atomschicht gegenüber dem Volumenwert um 40 % zu. Das Experiment liefert dabei eine Kontraktion zwischen 2,5 % und 3,3 %.

Alle gemessenen Intensitätsverhältnisse I_{S_4}/I_{S_6} sind in Tabelle V-1 zusammengefaßt. Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment geschieht anhand eines Vertrauensfaktors R , der folgendermaßen definiert ist:

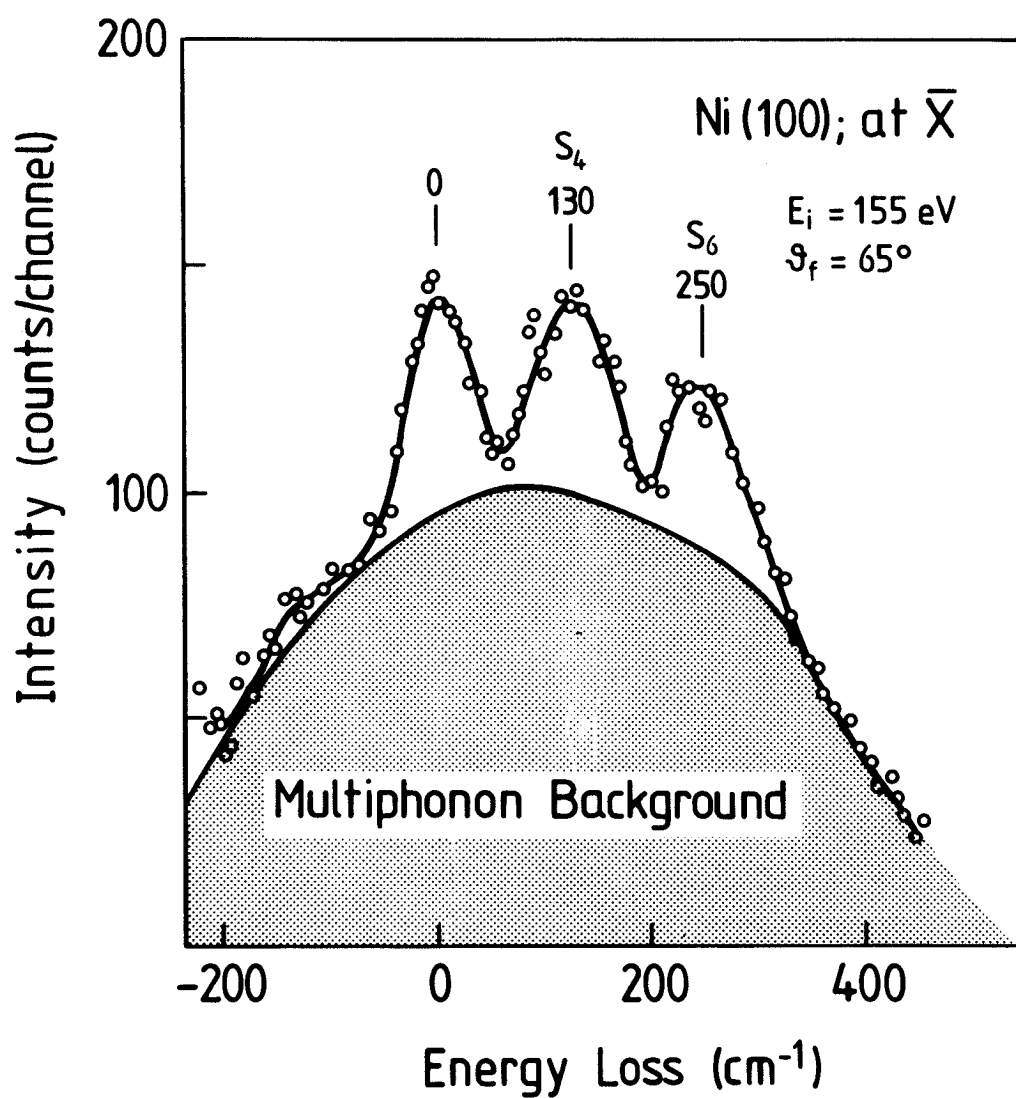


Abb. V-6 Bestimmung der Intensität der S₄ und der S₆ Verluste und des Multiphononuntergrundes. Der Beitrag der Volumenphononen zur Verlustintensität ist in diesem Fall vernachlässigbar.

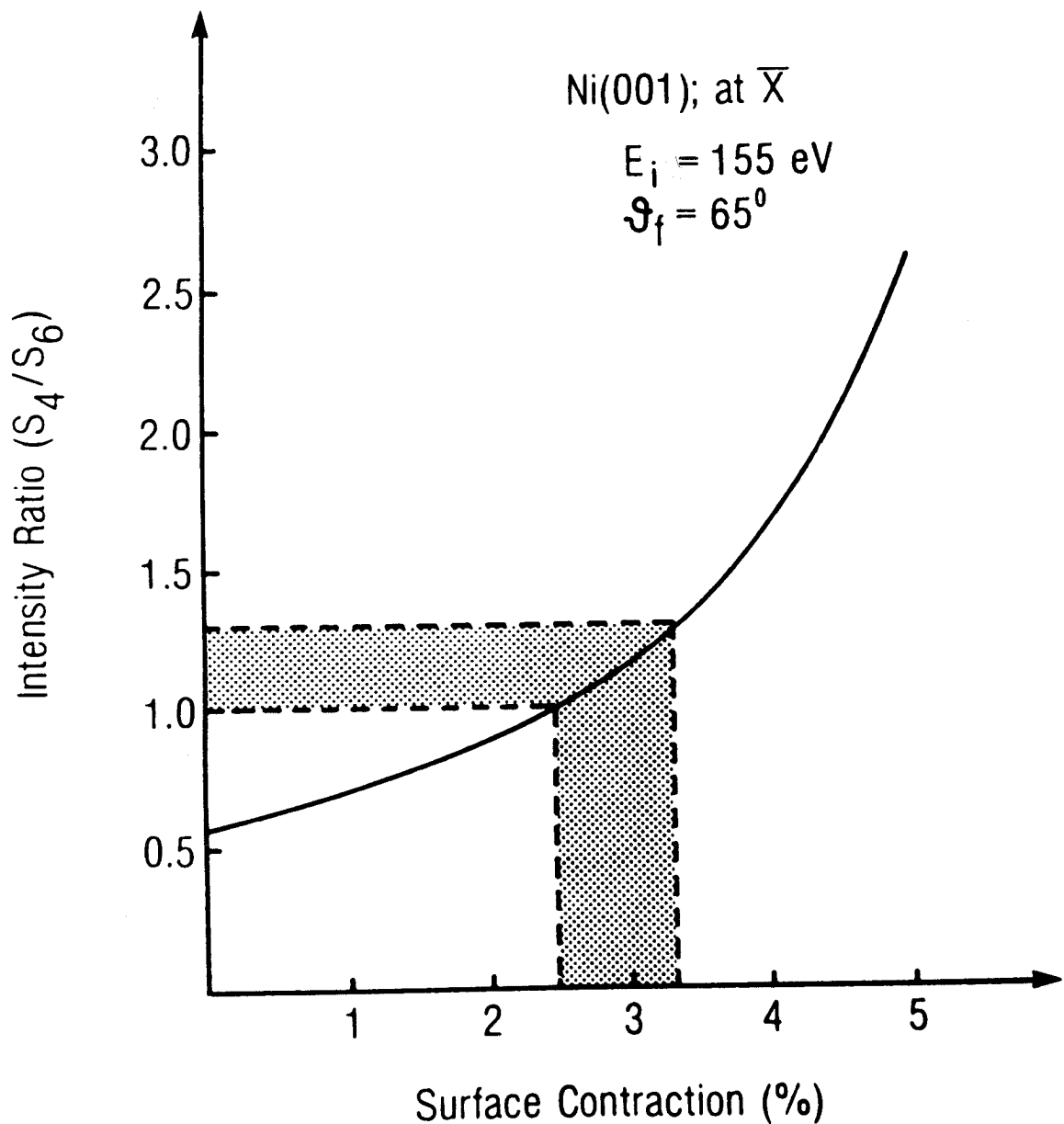


Abb. V-7 Abhängigkeit des gerechneten Verhältnisses der Intensität der S_4 und der S_6 Mode in $\bar{X}$ als Funktion der Kontraktion der Oberfläche für $E_i = 155 \text{ eV}$ und $\theta_f = 65^\circ$. Die Schattierung zeigt den Fehlerbalken auf dem Meßwert und die zugehörige Ungenauigkeit auf der Bestimmung der Oberflächenkontraktion.

$$R = \frac{\sum_i \left| S_i(\text{Exp}) - S_i(\text{Theorie}) \right|^2}{\sum_i \left| S_i(\text{Exp}) \right|^2} \quad (\text{V-5})$$

wobei $S_i(\text{Exp})$ und $S_i(\text{Theorie})$ die gemessenen bzw. ausgerechneten Verhältnisse sind. Die Abhängigkeit von R von d_{12} ist in Fig. V-8 für den unteren und den oberen experimentell bestimmten Fehler aufgetragen. R zeigt ein deutliches Minimum bei einer Kontraktion zwischen 1,7 % und 3,3 % /42/.

Dies entspricht einer Genauigkeit von 0,02 Å in der Bestimmung des Inter-schichtabstandes. Es sei noch betont, daß diese Möglichkeit, die Gitterparameter zu bestimmen, keine Analogie im elastischen LEED hat, da hier zwei Intensitäten bei denselben Streubedingungen sowohl gemessen als auch ausgerechnet werden. Das Ergebnis früherer elastischer LEED-Untersuchungen der Ni(100)-Oberfläche hatte in der Tat d_{12} dem Volumenwert gleichgesetzt mit einer Unsicherheit von $\pm 0,1$ Å /43/. Die geschätzte Kontraktion liegt also innerhalb des Fehlers der damaligen LEED-Auswertung.

Die Kontraktion der Oberfläche ist in Einklang mit einer Versteifung der Kraftkonstanten zwischen den Nickelatomen der ersten und der zweiten Kristallschicht, die, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird, für die Deutung der gemessenen Dispersionskurven tatsächlich angenommen werden soll. Bei Ionenrückstreuexperimenten fanden J.W. Frenken et al. /44/ auch eine Kontraktion des Abstandes zwischen den obersten Kristallschichten, die sie zu $3,2 \% \pm 0,5 \%$ bestimmten in Übereinstimmung mit unserem Ergebnis.

Tabelle V-1 Experimentelles Verhältnis der Intensität des S_4 und des S_6 Phonons in $\bar{X}$ bei verschiedenen Primärenergien und Streuwinkeln

E_i	θ_f	S_4/S_6
160 eV	60°	$0.5^{+0.5}_{-0.25}$
220 eV	65°	1.4 ± 0.2
155 eV	65°	1.15 ± 0.15
160 eV	65°	1.2 ± 0.5

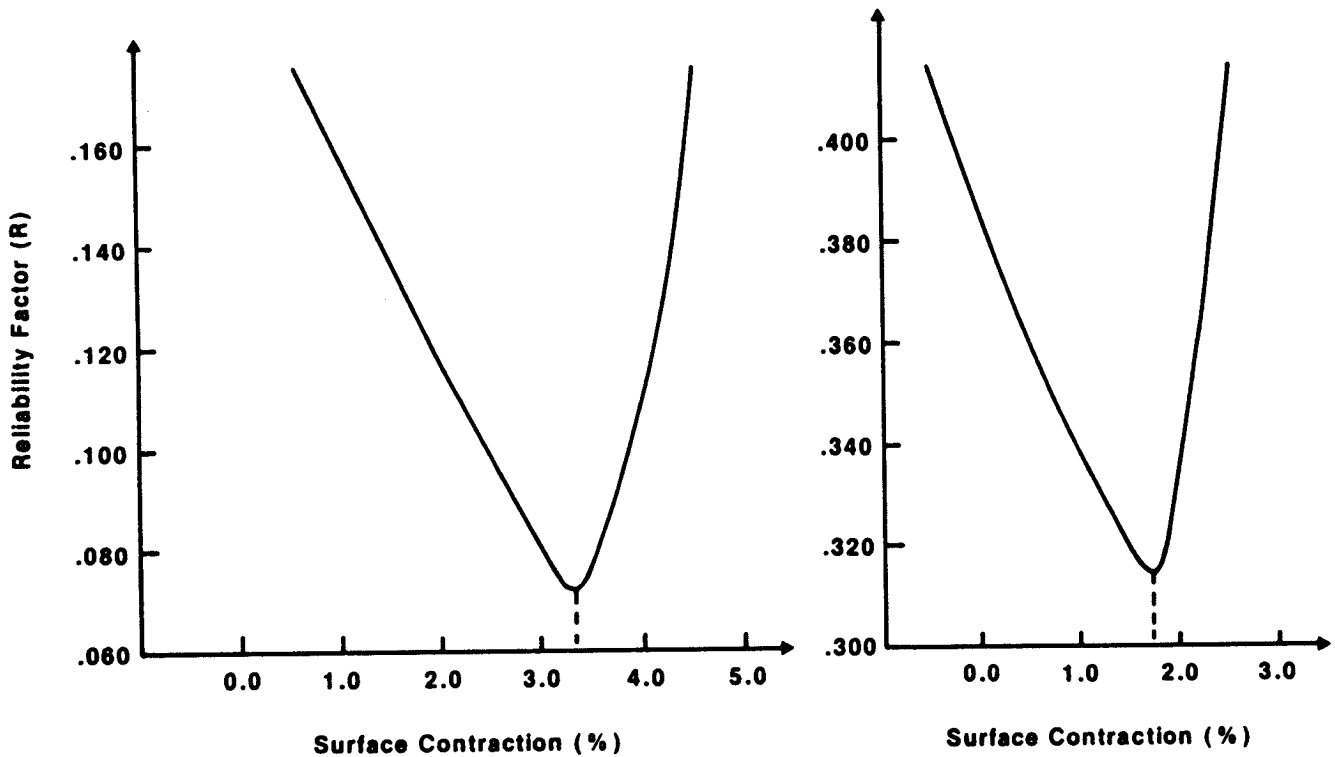


Abb. V-8 R-Faktor Auswertung der Oberflächenkontraktion. Die Meßwerte wurden unter solchen Streubedingungen aufgenommen, wo die Intensität von S_4 und S_6 vergleichbar ist, bei $\theta_f = 65^\circ$ und $E_i = 155$ eV, 160 eV und 220 eV und bei $\theta_f = 60^\circ$ und $E_i = 160$ eV. In a) ist die Abhängigkeit des R-Faktors für die obere Grenze und in b) für die untere Grenze des experimentell bestimmten Fehlers aufgetragen.

V-3 Vorstellung und Diskussion der Dispersionskurven

Sowohl auf $\bar{\Gamma} \bar{M}$ als auch auf $\bar{\Gamma} \bar{X}$ wurden verschiedene Phononenzweige beobachtet. Die gemessenen Verluste sind in Abb. V-9 für die $\bar{\Gamma} \bar{M}$ Richtung und in Abb. V-16 für die $\bar{\Gamma} \bar{X}$ Richtung gesammelt, wobei ihre Frequenz als Funktion des Wellenvektorübertrages aufgetragen ist. Die verschiedenen Dispersionszweige des Phononenspektrums wurden der Rayleigh-Welle (S_1 auf $\bar{\Gamma} \bar{M}$, S_4 auf $\bar{\Gamma} \bar{X}$), der S_6 Mode (nur in der Nähe von $\bar{X}$ vorhanden) und verschiedenen Oberflächenresonanzen im Volumenband zugeschrieben. Diese wurden R_1 und R_2 auf $\bar{\Gamma} \bar{M}$ und R_3 , R_4 , R_5 und R_6 auf $\bar{\Gamma} \bar{X}$ genannt. Der Fehler auf die Frequenz der Verluste kann aus der Spreizung der Meßpunkte geschätzt werden und beträgt typischerweise $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Der Fehler des Wellenvektorübertrages ist von der Genauigkeit der Winkeleinstellung bestimmt und liegt typischerweise bei $\pm 0,02 \text{ \AA}^{-1}$. Bei den Abbildungen ist dieser Fehler mit der Größe der eingezeichneten Symbole vergleichbar.

Energieverluste, die in der Frequenz weniger als die experimentelle Auflösung ($60 - 70 \text{ cm}^{-1}$) entfernt sind, wurden unter unterschiedlichen Streubedingungen beobachtet. Die verschiedenen Symbole, die die Meßpunkte in Abb. V-9 und V-16 bezeichnen, werden später im Text erklärt werden. Unterbrochene Kreise bezeichnen Meßpunkte, die höchstwahrscheinlich aus nicht aufgelösten Verlusten oder aus Schultern bestehen.

Die Meßpunkte wurden in regelmäßigen Abständen im reziproken Raum aufgenommen. Der Wellenvektorübertrag wird im folgenden auf den Zonenrand normiert und ζ benannt werden. $\zeta = 1$ entspricht einem Wellenvektorübertrag von $1,78 \text{ \AA}^{-1}$ auf $\bar{\Gamma} \bar{M}$ und von $1,26 \text{ \AA}^{-1}$ auf $\bar{\Gamma} \bar{X}$. Wir werden erst die Ergebnisse auf $\bar{\Gamma} \bar{M}$ und später diejenige in der $\bar{\Gamma} \bar{X}$ -Richtung besprechen.

V-3.1 $\bar{\Gamma}$ $\bar{M}$ -Richtung

Wie man in Abb. V-9 sehen kann, erstreckt sich auf $\bar{\Gamma}$ $\bar{M}$ nur ein Dispersionszweig über die ganze Brillouin-Zone hindurch. Diese Mode ist akustisch und ihre Frequenz liegt bei allen Wellenvektoren unterhalb der niedrigsten Frequenz des Volumenbandes. Die Steigung der Dispersionskurve dieses Phonons stimmt im langwelligen Bereich innerhalb des experimentellen Fehlers mit der Rayleighgeschwindigkeit entlang der kristallographischen $\langle 100 \rangle$ -Richtung überein /46/ und die Mode wird deswegen mit der S_1 -Mode identifiziert. In Abb. V-10 sind zwei Verlustspektren für S_1 bei $\zeta = 0,4$ und $\zeta = 0,9$ abgebildet. Sie wurden in der Nähe der Maxima des Streuquerschnittes dieser Mode bei $E_i = 100$ eV und $E_i = 230$ eV mit dem Kristall bei Zimmertemperatur aufgenommen. Aus ähnlichen Messungen konnte die Frequenz des S_1 -Phonons in $\bar{M}$ aus dem Abstand zwischen Gewinn- und Verlust-Linie zu 155 ± 5 cm^{-1} bestimmt werden, wobei der Fehler von der Streuung der Meßpunkte herrührt.

Die Messung in der Nähe des $\bar{M}$ -Punktes (siehe Abb. V-10b) zeigt bei höheren Frequenzen eine deutliche Schulter, die der Anregung des S_2 -Phonons zugeschrieben wird. Die Auflösung reicht aber leider nicht aus, um die zwei Moden zu trennen und somit die Frequenz von S_2 zu bestimmen. S_2 ist hauptsächlich in der zweiten Schicht des Kristalls lokalisiert. In $\bar{M}$ ist es in der spektralen Dichte der zweiten Schicht eine ebenso intensive Struktur wie S_1 in der ersten Schicht, wie man in Abb. V-11 sehen kann.

Die Elektronen, die einen solchen Verlust erleiden können, gehen aber auf dem Weg von der Oberfläche bis zur zweiten Schicht und zurück zur Oberfläche zum Teil verloren. Die Abschwächung des Elektronenflusses kann dabei aus Tabelle III-1 abgelesen werden. Unter den Bedingungen der Messung in Abb. V-10b ($E_i = 220$ eV, $\theta_f = 55^\circ$, $\theta_i = 35^\circ$) ist die Information aus der zweiten Schicht um 50 % abgeschwächt. Die Beobachtungschance für die S_2 -Mode sollte bei steileren Einfallswinkeln und höheren Energien besser sein. Man konnte aber in $\bar{M}$ keine Streubedingung finden, für die der Streuquerschnitt des S_2 -Phonons durch Mehrfachstreuungsprozesse intensiver als diejenige von S_1 ist. Der einzige mögliche Kandidat für S_2 bei anderen Wellenvektorüberträgen ist in Abb. V-12 gezeigt. Die Messung wurde bei $\theta_f = 62,5^\circ$, $E_i = 100$ eV und $\zeta = 0,8$ aufgenommen. Der schlecht aufgelöste hochfrequente Verlust sieht dabei relativ schmal aus. Dieser Meßpunkt ist in Abb. V-9 mit einem gefüllten Kreis

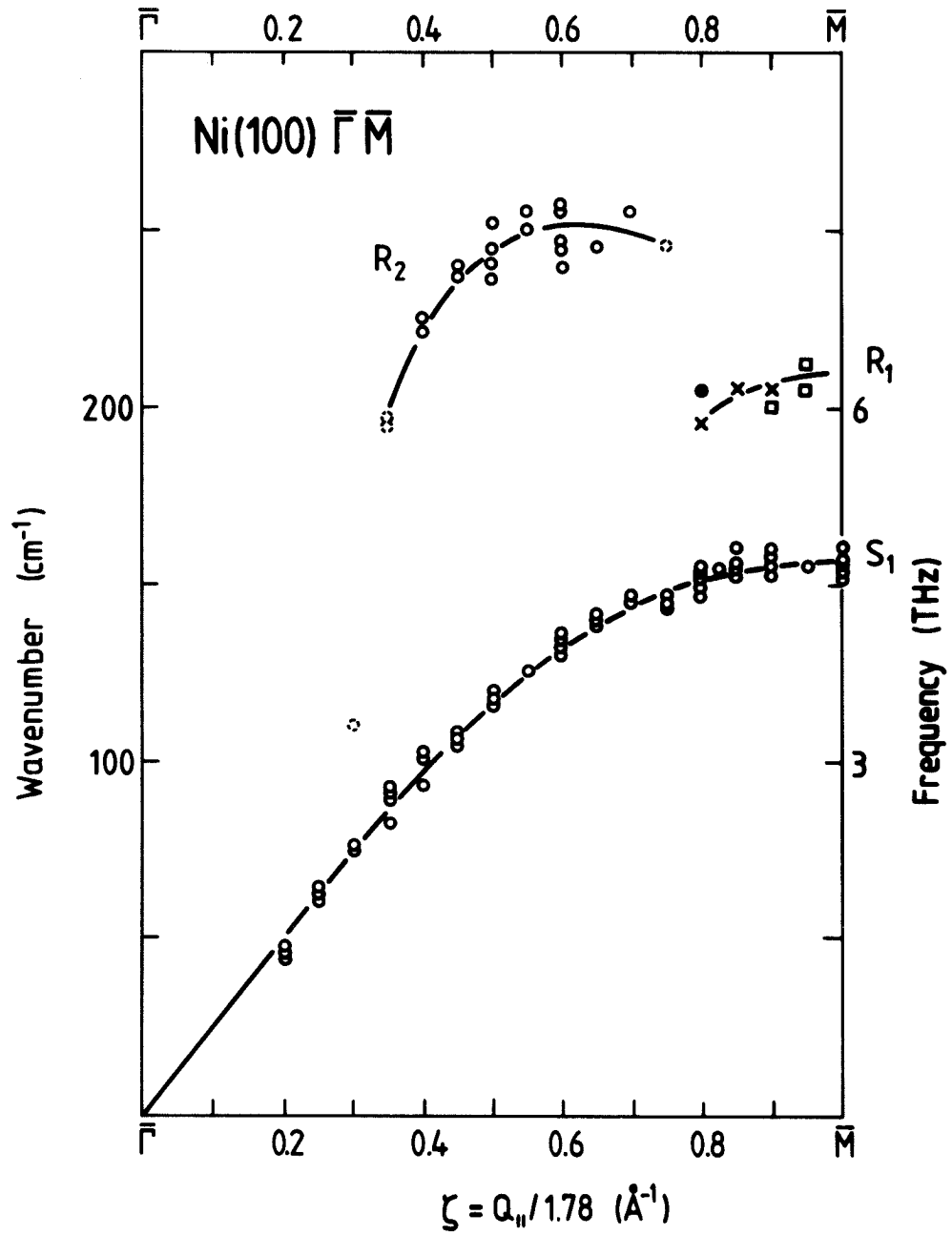


Abb. V-9 Dispensionskurven entlang der $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ Richtung auf Ni(100). Die verschiedenen Symbole in der Figur werden im Text erklärt. Die unterbrochenen Symbole deuten auf schlecht aufgelöste Verlustlinien hin.

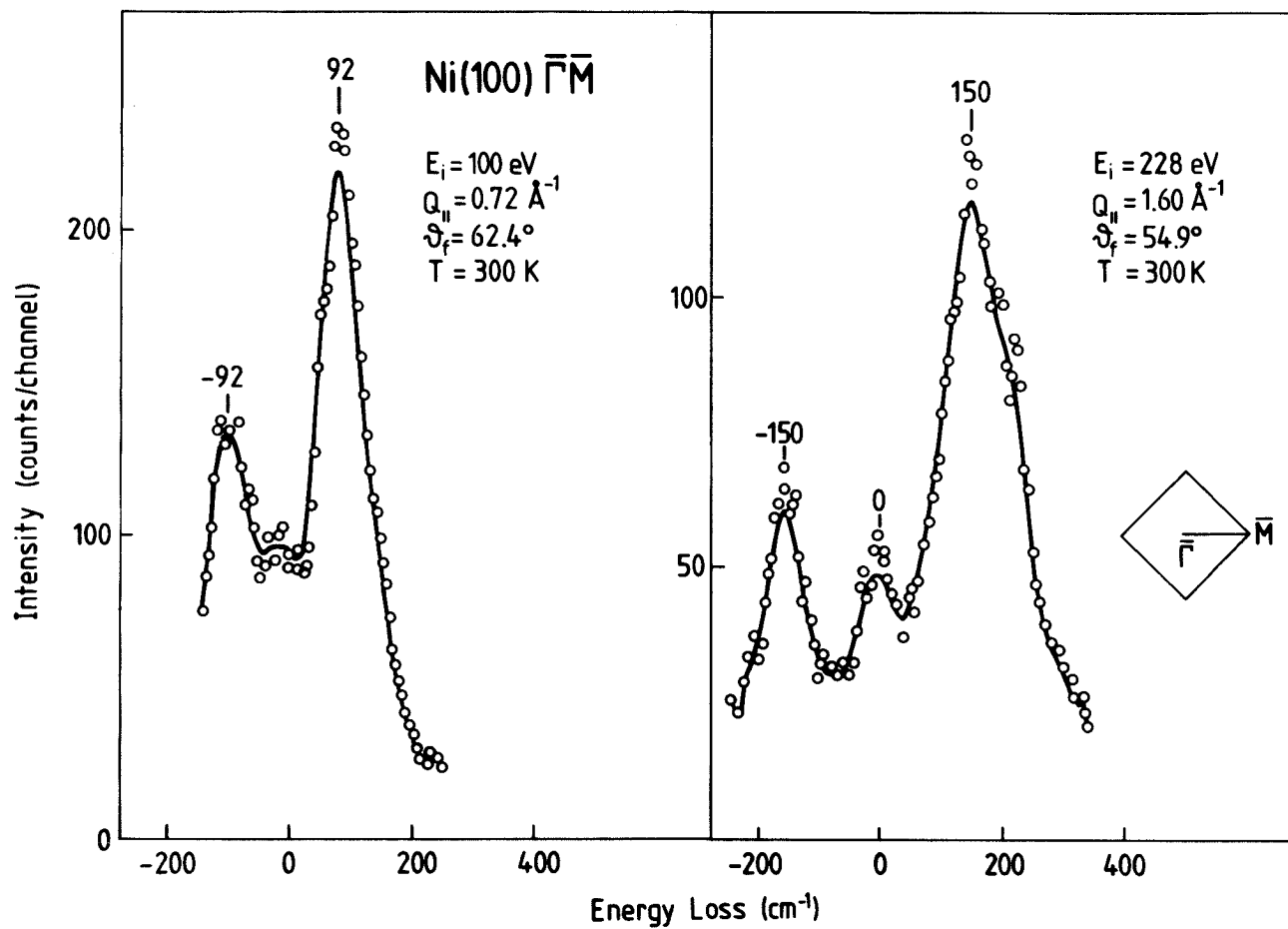


Abb. V-10 Typische Verlustspektren der S_1 -Mode auf $\bar{\Gamma}\bar{M}$. Die Schulter, die im Spektrum b) vorhanden ist, wird der S_2 -Mode zugeschrieben.

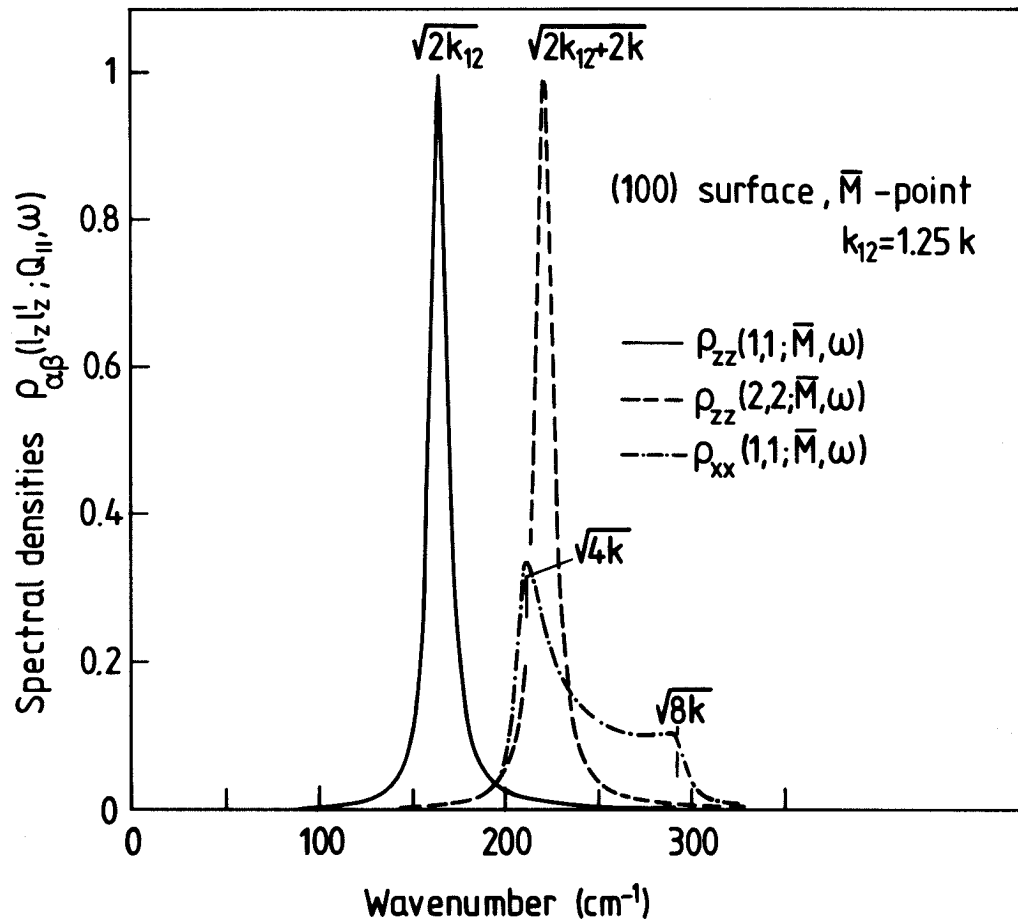


Abb. V-11 Spektrale Dichte im $\bar{M}$ Punkt der Brillouinzone /47/:

- vertikale Auslenkung der Atome der ersten Schicht
- longitudinale Auslenkung der Atome der ersten Schicht
- vertikale Auslenkung der Atome aus der zweiten Schicht

aufgetragen. Eine eindeutige Zuweisung der Verluste wäre aber nur anhand inelastischer LEED-Rechnungen möglich, da im selben Frequenzbereich die longitudinale Schwelle der Volumenphononen vorhanden ist, die, wie man in Abb. V-11 anhand der gerechneten spektralen Dichte für $\bar{M}$ sehen kann, eine starke Resonanz verursacht.

Rechnungen des Streuquerschnitts der Phononen wurden bisher in der $\bar{\Gamma} \bar{M}$ Richtung nur für das S_1 -Phonon durchgeführt. Sie wurden schon in Abb. III-7 gezeigt. Wie man aus dieser Figur sehen kann, hat die Streuwahrscheinlichkeit an S_1 bei $E_i = 180$ eV, $\theta_f = 72^\circ$ und $\zeta \sim 0,85$ ein tiefes Minimum. Das Experiment, das unter diesen Bedingungen durchgeführt wurde, bestätigte die verschwindende Intensität von S_1 . Bei $\zeta = 0,85$ ergibt sich ein breiter Verlust bei 205 cm^{-1} . Diese Werte sind mit Kreuzen in Fig. V-9 aufgetragen worden. Dieser breite Verlust wurde in der Nähe von $\bar{M}$ auch bei $E_i = 100$ eV, $\theta_f = 72^\circ$ beobachtet (Vierecke in Fig. V-9). Die Intensität dieser Linie war dabei ziemlich schwach. Ein Beispiel dieser Messungen ist in Abb. V-13 gezeigt. Unter diesen Bedingungen wurde auch ein schlecht aufgelöster Verlust bei $\zeta =$

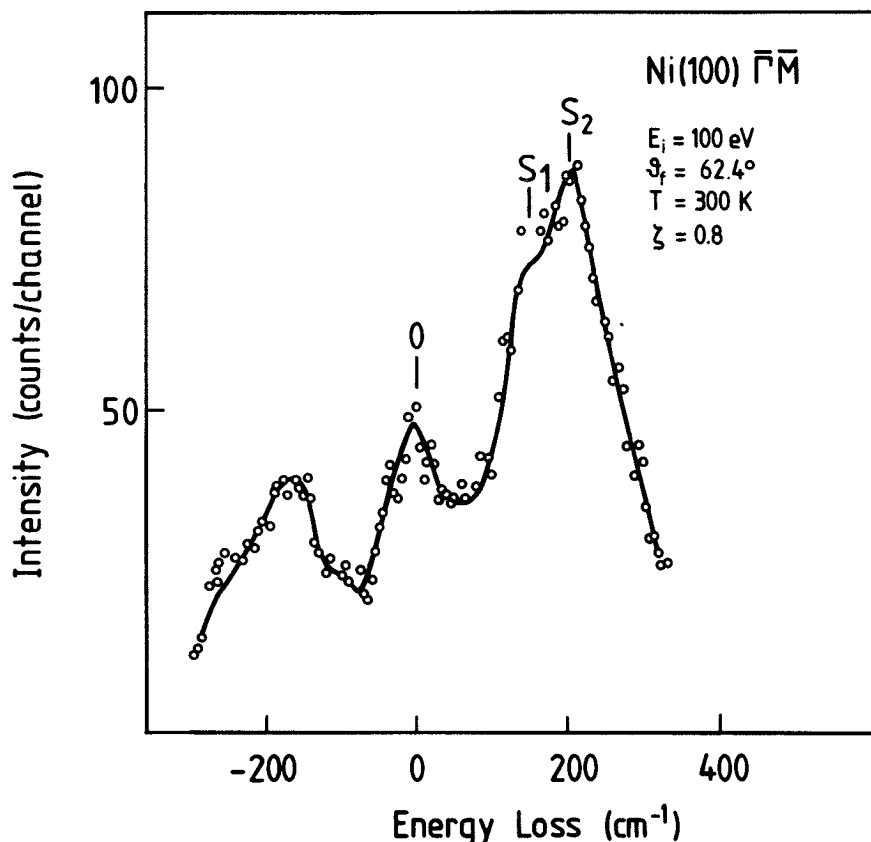


Abb. V-12 Verlustspektrum bei $\zeta = 0,8$ auf $\bar{\Gamma} \bar{M}$. Die zwei schlecht aufgelösten Verlustintensitäten konnten von der S_1 und von der S_2 Mode verursacht worden sein. In diesem Fall wäre die Intensität von S_2 größer als die von S_1 .

0,3 und einer Frequenz von 110 cm^{-1} beobachtet. Aus Tabelle III-1 kann man sehen, daß bei einem so flachen Einfallswinkel die Eindringtiefe der Elektronen sehr gering ist. Die Information aus der zweiten Schicht wird für $E_i = 180 \text{ eV}$ auf 25 % und für $E_i = 100 \text{ eV}$ auf nur 15 % abgeschwächt. Man nimmt deswegen an, daß die gemessenen Verluste durch Anregung des longitudinalen Volumenbandes in der ersten Schicht und nicht durch Anregung der S_2 -Mode verursacht worden sind. Dieses Volumenband ist in der spektralen Dichte in Abb. V-11 zu sehen und hat bei 205 cm^{-1} eine relativ starke Struktur.

Ein weiterer hochfrequenter Verlust auf $\bar{\Gamma} \bar{M}$, R_2 , wurde bei Frequenzen von $200 - 255 \text{ cm}^{-1}$ zwischen $\zeta = 0,4$ und $\zeta = 0,7$ beobachtet. Ein Verlustspektrum, das bei 130 K aufgenommen wurde, ist in Abb. V-14 und zwei weitere Verlustspektren bei Zimmertemperatur in Abb. V-14 gezeigt. Die Intensität dieser

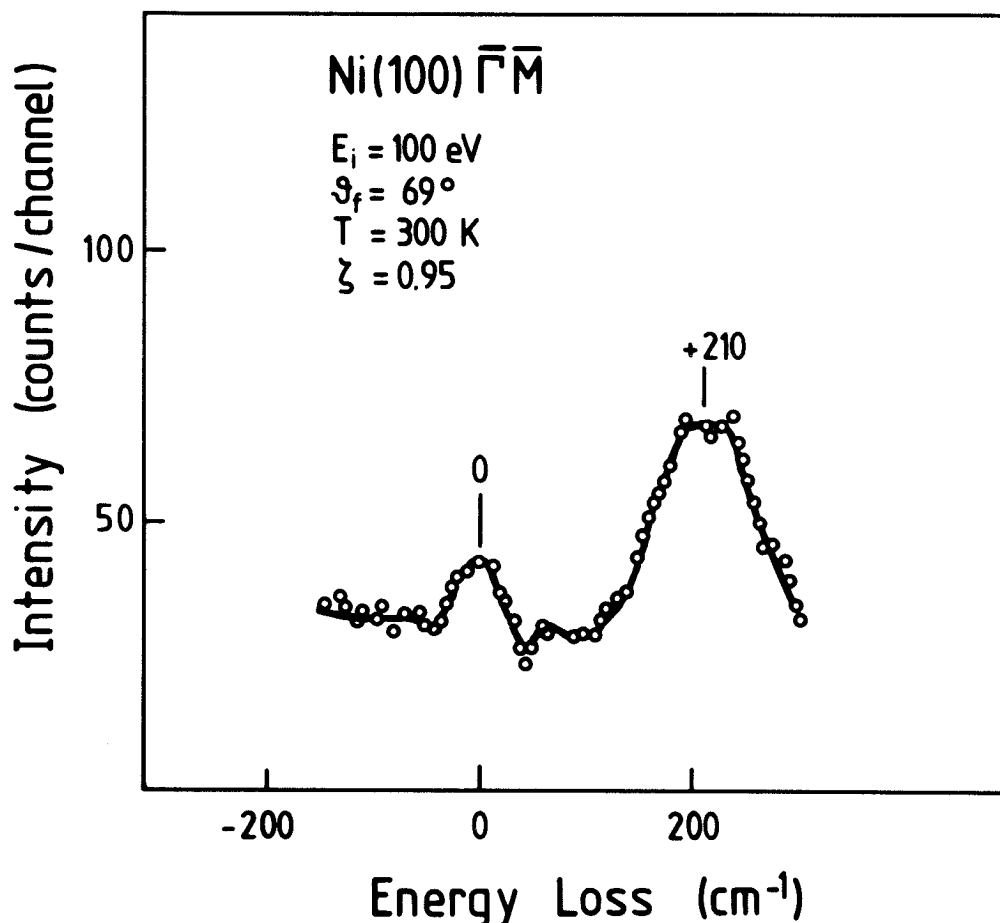


Abb. V-13 Verlustspektrum in der Nähe des $\bar{M}$ Punktes auf $\bar{\Gamma} \bar{M}$. Der hochfrequente Verlust wird in diesem Fall einer Struktur im longitudinalen Volumenband der ersten Kristallschicht zugeschrieben. Die Verlust-Linie ist ziemlich schwach und deutlich breiter als die Energieauflösung (70 cm^{-1}), die an der diffusen elastischen Linie geschätzt werden kann.

Verlustlinie klingt unter $\zeta = 0,35$ und über $\zeta = 0,75$ rasch ab und kann nicht mehr richtig aufgelöst werden. Wie die Messung bei 130 K zeigt, bleibt die Verlustlinie auch bei eingekühlter Probe intensiv und schmal und kann somit nicht durch Multiphononprozesse verursacht worden sein. Die Probe war dabei sicher sauber, da sie kurz vorher auf 500 K erhitzt worden war und nach der Messung kein Verunreinigungssignal weder mit Auger noch im Spiegelreflex mit EELS zu sehen war. Dieser Verlust trat nur bei möglichst steilem Einfallswinkel ($\theta_f \sim 55^\circ$) auf. Er erreichte seinen größten Streuquerschnitt zwischen $E_i = 220$ und 240 eV, obwohl man ihn auch bei 110 eV beobachtete.

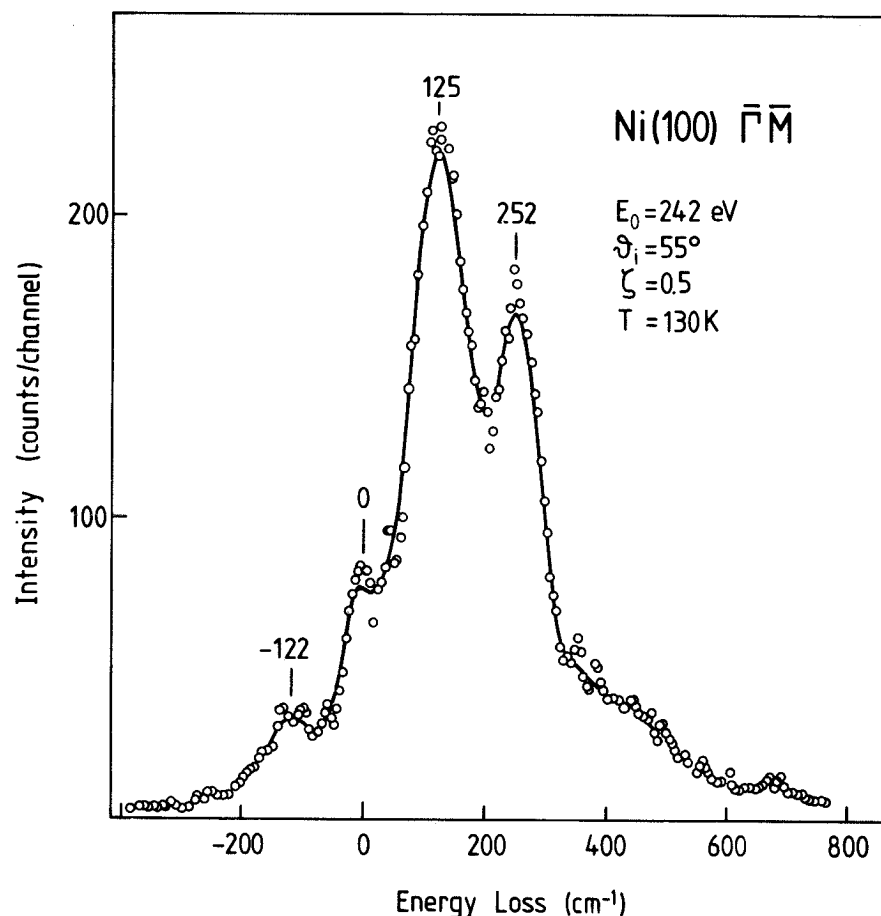


Abb. V-14 Verlustspektrum bei $\zeta = 0,5$. Die Intensitäten entsprechen der Erzeugung der S_1 -Mode und der R_2 Resonanz. Die maximale Frequenz des Volumenbandes liegt bei diesem Wellenvektorübertrag bei 280 cm⁻¹, so daß die Intensität oberhalb 310 cm⁻¹ nur durch Multiphononanregungen verursacht worden sein kann.

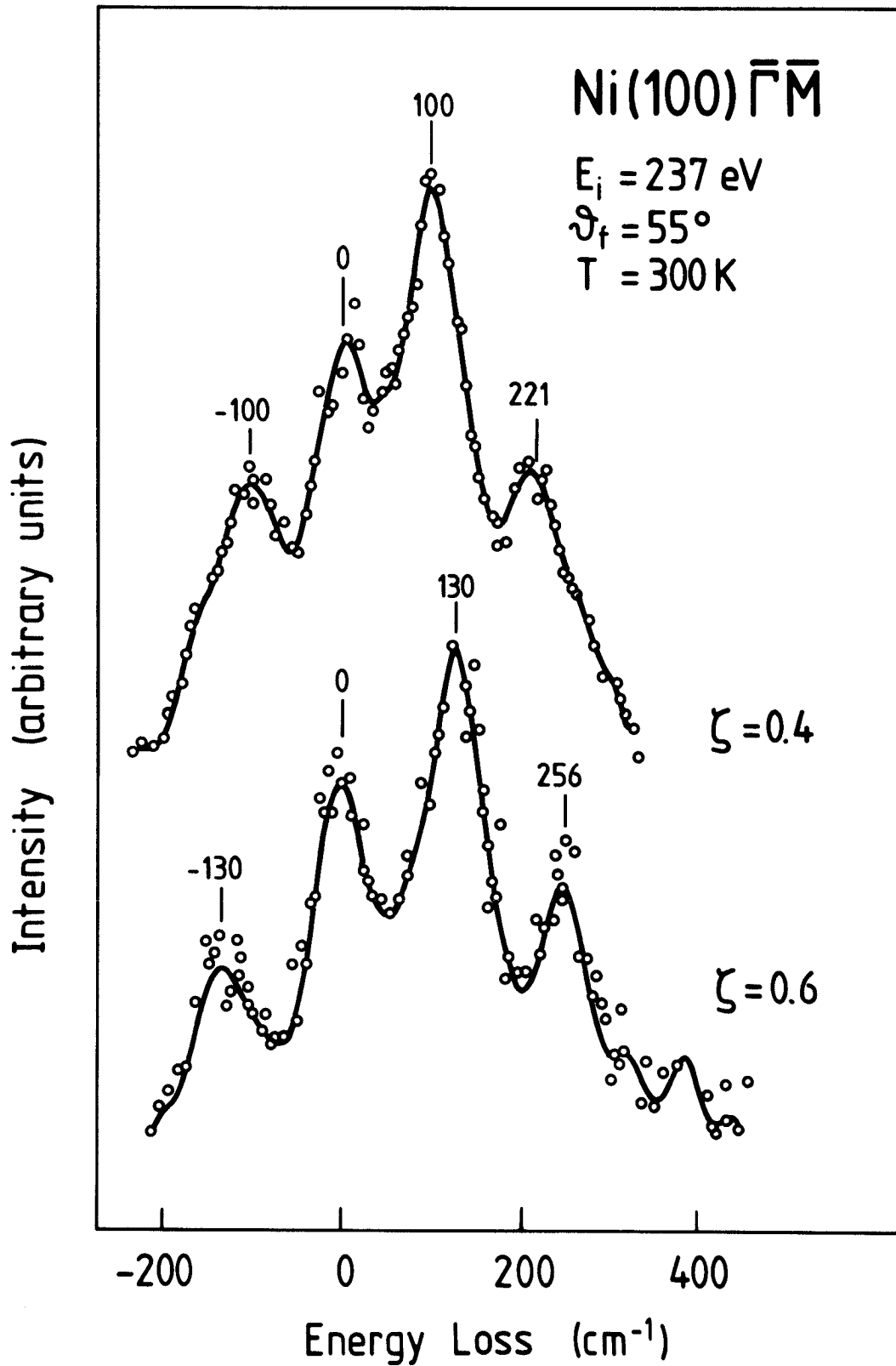


Abb. V-15 Verlustspektren auf $\bar{\Gamma}\bar{M}$. Die Intensitäten entsprechen der Vernichtung des S_1 Phonons, der diffusen elastischen Linie, der Erzeugung des S_1 Phonons und der Erzeugung der R_2 Resonanz.

V-3.2 $\bar{\Gamma}$ $\bar{X}$ Richtung

Die beobachteten Energieverluste auf $\bar{\Gamma}$ $\bar{X}$ sind in Abb. V-16 gesammelt. Diese Richtung wurde schon von Lehwald et al. /16/ mit EELS in der Weitwinkelstreuung untersucht. Dabei wurde die Dispersionskurve der Rayleigh-Welle (S_4 -Mode) gemessen, die zum Teil innerhalb des anders polarisierten Volumenbandes verläuft. Dieses Phonon wurde diesmal anhand von LEED-Rechnungen des Streuquerschnittes untersucht. Es ergaben sich dabei sehr hohe Verlustintensitäten, wie bei $\theta_f = 55^\circ$, $E_i = 160 - 180$ eV, wo die Messungen in Abb. V-1 aufgenommen wurden. Meßwerte für S_4 wurden zudem bei verschiedenen Wellenvektorüberträgen aufgenommen und stimmen mit der von Lehwald et al. in Ref. /16/ veröffentlichten Dispersionskurve überein. Beispiele von Meßspektren mit diesen Verlustlinien sind z.B. in den Abbildungen V-20a und b zu sehen. Anhand solcher Messungen konnte die Frequenz von S_4 ($\bar{X}$) auf 132 ± 3 cm^{-1} bestimmt werden.

Die niederfrequenteste akustische Oberflächenmode entlang dieser Richtung ist S_1 . Sie ist jedoch SH polarisiert, und ihre Beobachtung in der Streuebene ist aus Symmetriegründen verboten. In der Tat wurde diese Mode weder bei der früheren /16/ noch bei der jetzigen Untersuchung der inelastischen Elektronenstreuung auf $\bar{\Gamma}$ $\bar{X}$ beobachtet.

Wie schon in dem Abschnitt V-2.1 ausführlich besprochen wurde, ergaben sich auch günstige Streubedingungen für die Beobachtung der hauptsächlich longitudinal polarisierten S_6 -Mode. Eine solche Messung wird in Abb. V-2 gezeigt. In Abb. V-17 ist ein weiterer Meßpunkt für die S_6 Mode abgebildet, der bei abgekühlter Probe aufgenommen wurde. Anhand ähnlicher Messungen konnte die Frequenz von S_6 auf 252 ± 5 cm^{-1} festgelegt werden.

Zudem wurden auf $\bar{\Gamma}$ $\bar{X}$ verschiedene weitere Verluste beobachtet, die der Anregung von Oberflächenresonanzen oder von starken Strukturen im Volumenband zugeschrieben werden. In $\bar{X}$ ergaben sich solche Verlustlinien bei der Aufnahme der I-V-Kurven. Ihre Frequenz wurde dabei in dem Minima des Streuquerschnittes der Oberflächenmoden bestimmt. In Abb. V-18 wird ein Meßspektrum, wo nur die Resonanzen im Volumenband eine nicht verschwindende Intensität besitzen. Das Verlustspektrum in Abb. V-19 soll dagegen als Beispiel für Streubedingungen dienen, wobei nur der Streuquerschnitt von S_6 verschwindet

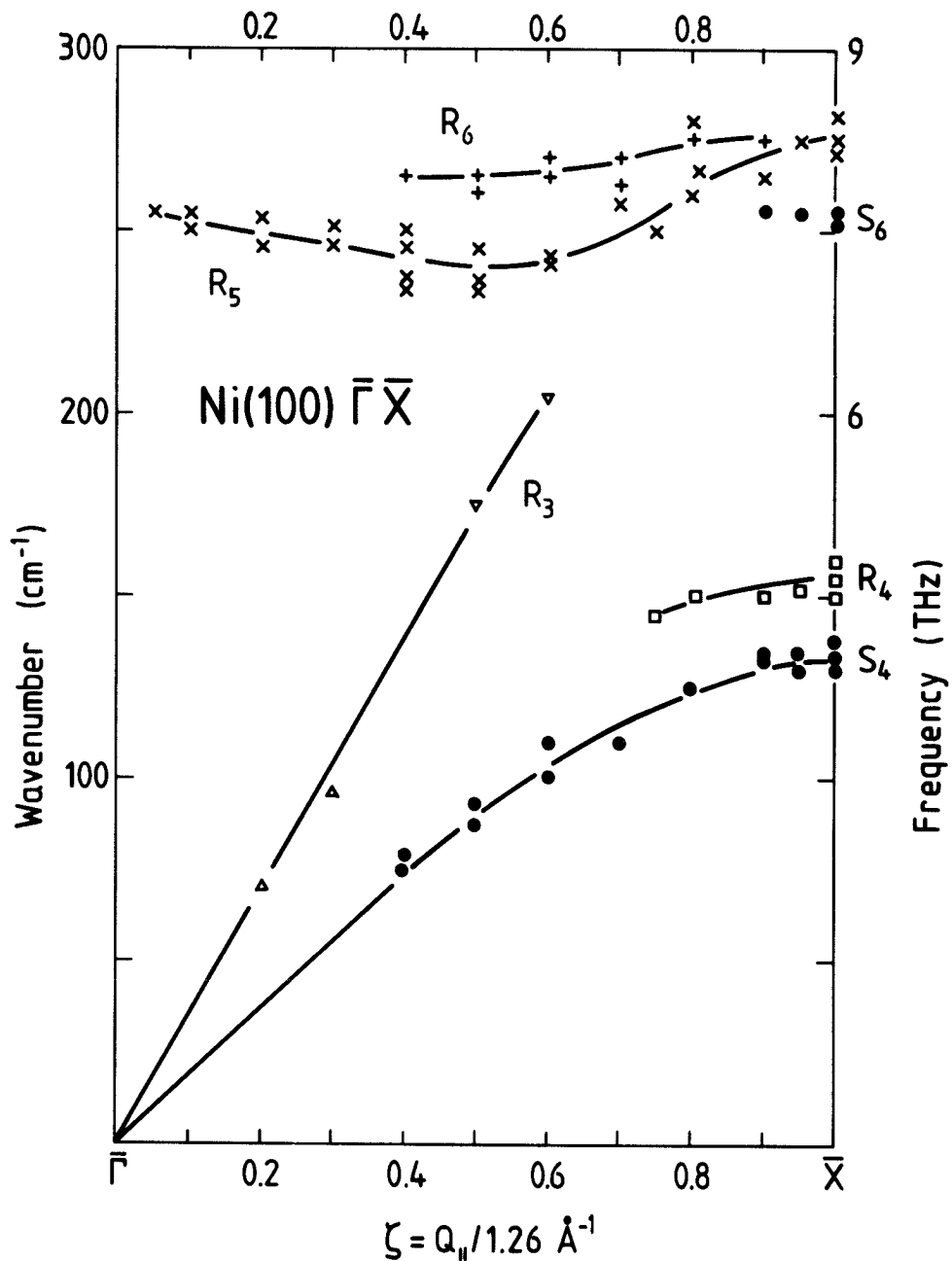


Abb. V-16 Dispensionskurven entlang der $\bar{\Gamma}\bar{X}$ Richtung. Die mit gefüllten Kreisen wiedergegebenen Verluste entsprechen Oberflächenmoden. Die Dreiecke und die Vierecke bezeichnen die R_3 - bzw. die R_4 -Resonanz. Es handelt sich dabei um hauptsächlich longitudinale Schwingungen in der ersten Kristallschicht. Die Meßwerte, die mit + und x Kreuzen aufgetragen sind, werden der R_6 bzw. R_5 Resonanz zugeordnet. Der Fehler der Frequenz der Energieverluste kann aus der Spreizung der Meßpunkte bestimmt werden.

und eine scharfe Verlustlinie bei 274 cm^{-1} vorhanden ist, die eben innerhalb des Volumenbandes liegt. Wenn man die Dispersion dieser Resonanz zu kleineren Wellenvektoren folgt, ergibt sich, daß sich diese Struktur ab $\zeta = 0,7$ in zwei Zweige aufspaltet: R_5 und R_6 . Diese Verlustlinien wurden bei möglichst steilen Einfallswinkeln beobachtet. Einer dieser Dispersionszweige R_5 , erstreckt sich über die ganze Brillouin-Zone bis fast zum $\bar{\Gamma}$ Punkt. Diese Schwingung scheint nicht dipolaktiv zu sein und sollte deswegen mindestens in der Nähe von $\bar{\Gamma}$ hauptsächlich longitudinal polarisiert sein. Die Intensität von R_5 ist zwischen $\zeta = 0,4$ und $\zeta = 0,8$ bei $E_i \approx 150 \text{ eV}$ und $\theta_f = 55^\circ$ besonders stark. Eine Meßserie für diese Mode ist in Abb. V-20a gezeigt. Die Breite der Verluste ist in allen Spektren deutlich größer als die Energieauflösung, die an der Halbwertsbreite der inelastisch diffusen Linie abgeschätzt werden kann.

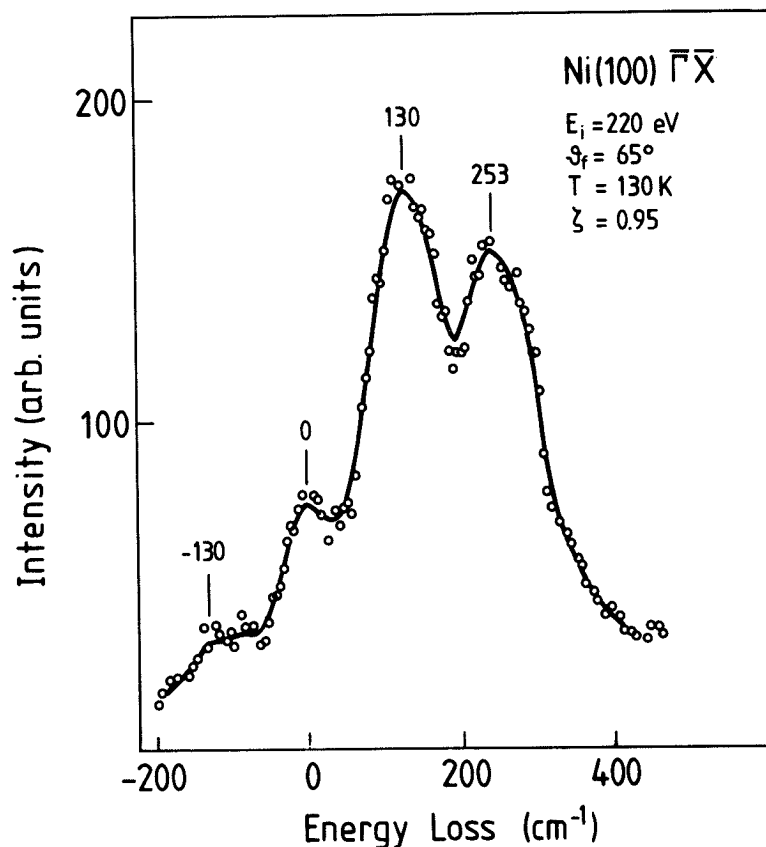


Abb. V-17 Verlustspektrum in $\bar{X}$. Die Verluste werden der S_4 und der S_6 Mode zugeschrieben.

Der andere Zweig R_6 liegt bei einer Frequenz von 270 cm^{-1} und zeigt keine Dispersion. Meßspektren dazu sind in Abb. V-20b gezeigt, die unter den Bedingungen $\theta_f = 55^\circ$ und $E_i \sim 115 \text{ eV}$ aufgenommen wurden, wo der größte Streuquerschnitt für diese Mode beobachtet wurde. Die Intensität dieser Verluste ist schwächer als diejenige von R_5 , die Verlustlinien sehen aber deutlich schmaler aus.

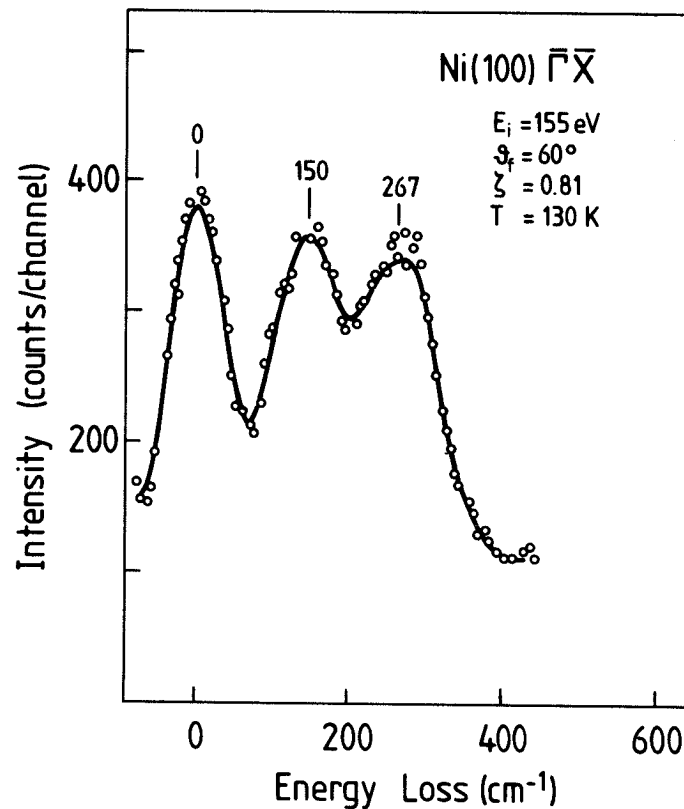


Abb. V-18 Verlustspektrum auf $\bar{\Gamma}\bar{X}$. Die Verlustintensitäten werden von der R_4 und von der R_5 Resonanz verursacht.

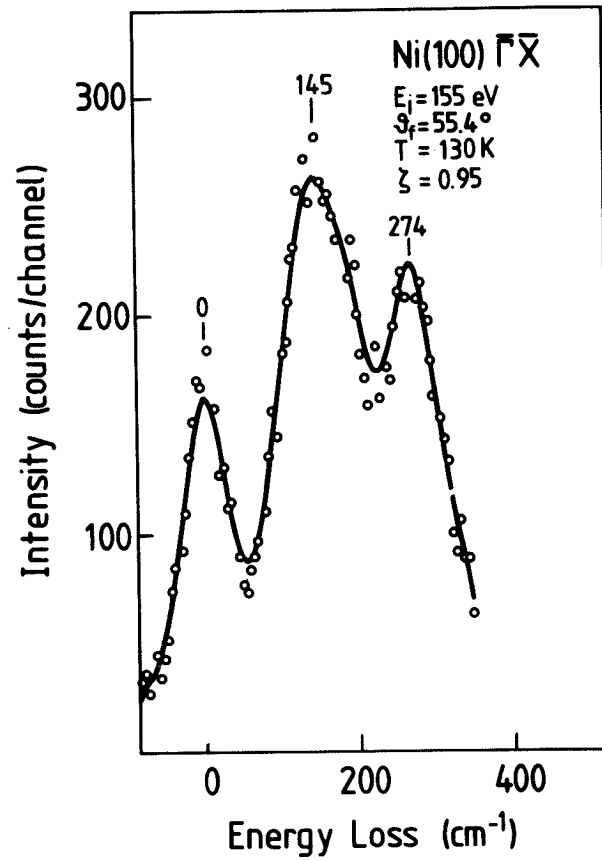


Abb. V-19 Verlustspektrum in der Nähe von $\bar{X}$. Der schmale Verlust wird von der Resonanz R_5 verursacht. Der breite Buckel bei 145 cm⁻¹ besteht aus den nicht aufgelösten Beiträgen von S_4 und R_4 .

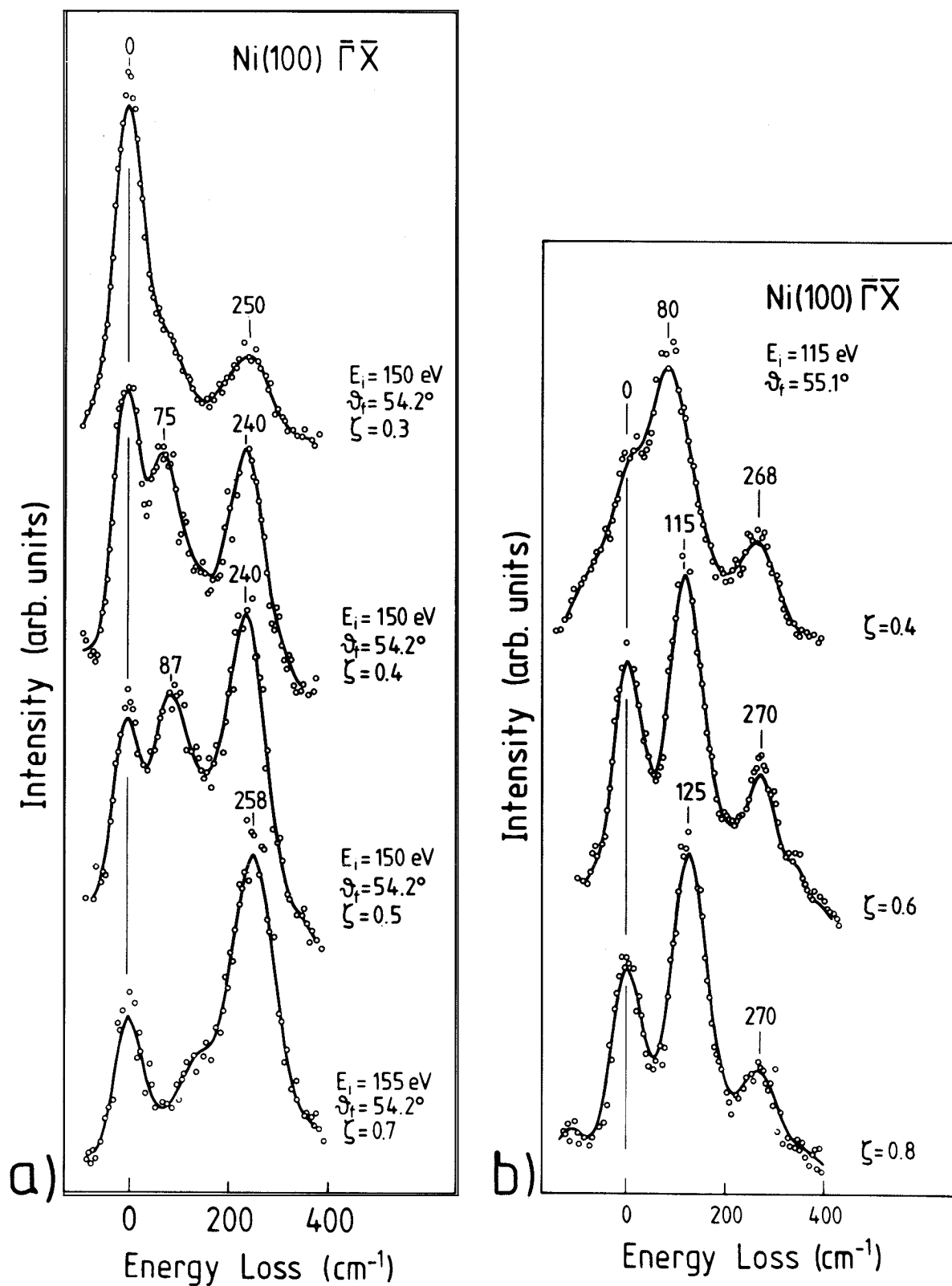


Abb. V-20 a) Meßserie für die Resonanz R_5 .
 b) Meßserie für die Resonanz R_6 .
 Die niederfrequenten Verluste entsprechen der S_4 Mode.

Der akustische Zweig R_3 oberhalb der Rayleighwelle wurde bei $E_i = 255$ eV und $\theta_f \approx 58^\circ$ beobachtet. Beispiele der entsprechenden Energieverlustspektren sind in Abb. V-21 gezeigt. Die Null auf der Energieskala wurde dabei an der Lage der schwachen elastisch diffusen Linie bestimmt, jedoch auch von der Lage des (00)-Strahles bestätigt. Der Fehler für die Frequenz dieser Verluste ist deswegen etwas größer als derjenige auf den anderen Meßpunkten und kann auf ± 10 cm^{-1} geschätzt werden.

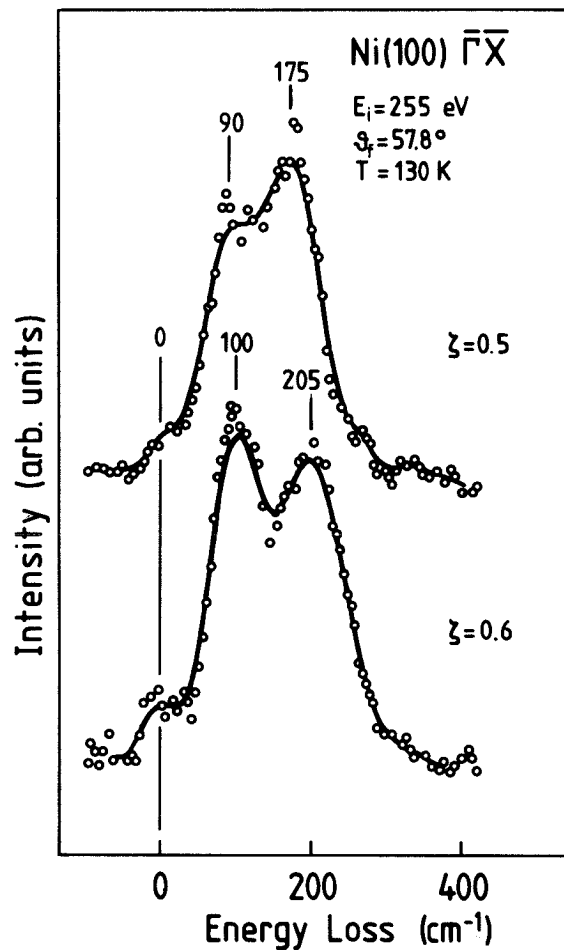


Abb. V-21 Verlustspektren für die R_3 Resonanz. Die inkohärent elastische Linie ist sehr schwach. Der niederfrequente Verlust entspricht der S_4 Mode, der hochfrequente Verlust der R_3 Mode.

V-3.3 Diskussion

Das beobachtete Phononenspektrum wurde von T.S. Rahman anhand gitterdynamischer Rechnungen beschrieben, die mit der in Kapitel II-3 besprochenen Methode der Fourier-transformierten Greenschen Funktion /29/ durchgeführt wurden /41, 47/. Der Vergleich zwischen den experimentellen Meßpunkten und dem theoretischen Ergebnis ist in Abb. V-22 für beide kristallographischen Richtungen dargestellt. Die Rechnungen ergeben eine starke Spektraldichte bei fast allen beobachteten Verlusten. Die durchgezogenen Kurven in Abb. V-23 sind echte Oberflächenmoden (S_1 - S_6), während die unterbrochenen Linien Oberflächenresonanzen oder starke Strukturen innerhalb des Volumenbandes beschreiben. Das Kontinuum der Volumenmoden ist durch die Schattierung dargestellt.

Um die Dispersionskurve der Rayleigh-Mode im kurzwelligen Bereich mit Rechnungen zu reproduzieren, muß eine Versteifung der Kraftkonstante ϕ_{12}'' zwischen den Atomen der ersten und der zweiten Kristallschicht gegenüber der Volumenkraftkonstante, ϕ_B'' , angenommen werden. Die Anpassung an die gemessenen Frequenzen von S_4 in $\bar{X}$ und S_1 in $\bar{M}$ ergibt für ϕ_{12}'' eine Verstärkung von 15 % bis 20 % /16,47/. Für S_6 ($\bar{X}$) ergibt sich bei $\phi_{12}'' = 1,2 \phi_B''$ eine Frequenz von 253 cm^{-1} /41/ in Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert.

Nach der Meinung von J. Black konnte aber eine Anpassung zum Experiment auch unter Berücksichtigung von Winkelkräften erreicht werden /48/. Solche Kräfte würden aber bei Nickel nur schwer zu rechtfertigen sein. S.W. Musser et al. /24/ finden andererseits auch bei ihren Rechnungen auf $\bar{\Gamma}$ $\bar{M}$ eine Frequenz von 157 cm^{-1} für S_1 ($\bar{M}$), wenn die Kraftkonstante an der Oberfläche um 30 % gegenüber dem Volumenwert vergrößert wird.

Die Versteifung der Kraftkonstanten ist, wie gesagt, qualitativ in Einklang mit einer Kontraktion der Oberfläche, die tatsächlich mit Ionenrückstreuung /44/ gefunden wurde und die durch die Anpassung der LEED-Rechnungen an das Verhältnis zwischen der Intensität des S_4 und des S_6 Phonons in $\bar{X}$ bestätigt wird.

Der quantitative Zusammenhang zwischen Kontraktion und Versteifung der Kraftkonstanten an der Oberfläche ist nicht unmittelbar und wurde in einer

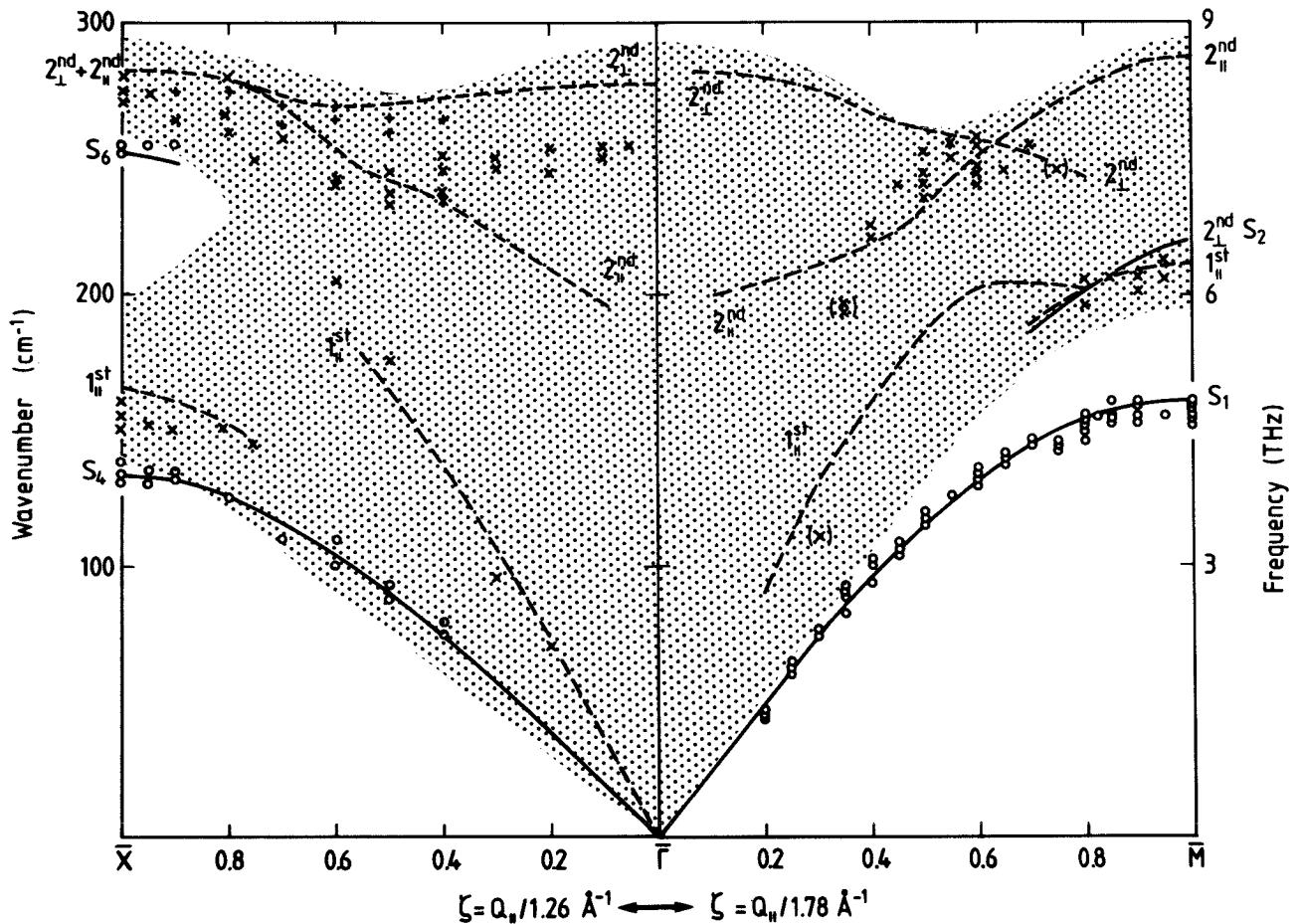


Abb. V-22 Vergleich zwischen den gemessenen Verlusten auf der sauberen Ni(100) Probe und dem Ergebnis von gitterdynamischen Rechnungen. Oberflächenmoden sind in der Figur durch Kreise (experimentelle Punkte) und durchgezogene Linien (theoretisches Ergebnis) wiedergegeben. Die Kreuze und die unterbrochenen Linien bezeichnen dagegen Oberflächenresonanzen im Volumenband. Schulter oder schlecht aufgelöste Verlustlinien sind in der Abbildung eingeklammert.

theoretischen Arbeit von G. Allan diskutiert /49/. Seine Rechnungen für Ni(100) ergeben /45/ für die 3,2 %ige Verkleinerung des ersten Interschichtabstandes, der mit Ionenstreuung gemessen wurde, eine Verschiebung der Frequenz von $S_4(\bar{X})$ auf 135 cm^{-1} in guter Übereinstimmung mit dem mit EELS gemessenen Wert.

Das Ergebnis der gitterdynamischen Rechnungen von T.S. Rahman zeigt außer der Rayleighwelle starke Strukturen sowohl innerhalb des longitudinalen als auch des transversalen Volumenbandes in der ersten wie auch in der zweiten Kristallschicht. In Abb. V-22 wurde dabei die Frequenz des Maximums der Spektraldichte eingetragen (unterbrochene Linien). Um eine bessere Anpassung der Resonanzen auf $\bar{\Gamma}\bar{X}$ mit dem Experiment zu erreichen, wurde in den Rechnungen die Kraftkonstante ϕ_{23}'' zwischen zweiter und dritter Schicht auf 90 % ihres Volumenwertes abgeschwächt. Dabei verschiebt sich das Maximum der hochfrequenten Resonanzen, die hauptsächlich in der zweiten Schicht lokalisiert sind, zu niedrigeren Energien, während die Frequenz der Moden der ersten Schicht praktisch unverändert bleibt. Eine Relaxation mit abwechselndem Vorzeichen der ersten Interschichtabstände wurde auch zur Deutung der Ergebnisse von LEED- und Ionenstreuexperimente bei anderen metallischen Oberflächen /51-54/ angenommen.

Der Vergleich mit den experimentellen Meßpunkten zeigt, daß die Resonanzen R_1 auf $\bar{\Gamma}\bar{M}$ und R_3 und R_4 auf $\bar{\Gamma}\bar{X}$ mit der longitudinalen Schwelle der Volumenphononen assoziiert sind, die eine starke spektrale Dichte in der ersten Kristallschicht verursacht. Bei R_1 ist zudem nach den Rechnungen auch eine Zuweisung zum S_2 Phonon möglich, auch wenn das von den Beobachtungsbedingungen her (flacher Einfallswinkel) als ziemlich unwahrscheinlich erscheint. Die R_1 -, R_3 - und R_4 -Verluste können in den Rechnungen ohne weitere Annahmen reproduziert werden, d.h. die Kraftkonstante ϕ_{11}'' zwischen den Nickelatomen in der Oberflächenebene gleicht dem Volumenwert. Dies ist in Übereinstimmung mit der beobachteten Frequenz von $S_6(\bar{X})$, die auch auf $\phi_{11}'' = \phi_B''$ hindeutet.

Die R_2 -Verluste auf $\bar{\Gamma}\bar{M}$ und die R_5 - und R_6 -Verluste auf $\bar{\Gamma}\bar{X}$ finden keine Zuordnung an Strukturen in der spektralen Dichte der ersten Kristallschicht. Sie werden deswegen Schwingungen der zweiten Schicht zugeschrieben. Diese Deutung ist in Einklang mit der Tatsache, daß diese Verluste meistens bei

hoher Einfallsenergie und möglichst steilem Einfallswinkel beobachtet wurden, wo die Eindringtiefe der Elektronen am größten ist.

Die R_6 -Verluste fallen mit einer Struktur der Spektraldichte der vertikalen Bewegung der zweiten Schicht zusammen. Diese Resonanz besteht aber in den Rechnungen auch im langwelligen Bereich, auch wenn sie allmählich an Schärfe verliert, während im Experiment ab $\zeta = 0,3$ keine Intensität mehr bei dieser Frequenz beobachtet wurde. Oberflächenresonanzen können aber nur durch Mehrfachstreuungseffekte eine genügende Intensität erreichen, um beobachtet zu werden. Es kann deswegen nicht ausgeschlossen werden, daß die Streubedingungen für positive Interferenz einfach nicht gefunden wurden. Ähnliche Überlegungen gelten für die Resonanz in der vertikalen Spektraldichte der zweiten Schicht auf $\bar{\Gamma} \bar{M}$, die nur in einem begrenzten Abschnitt der Brillouin-Zone mit den beobachteten R_2 -Verlusten übereinstimmt.

Auf $\bar{\Gamma} \bar{X}$ entsprechen dagegen die R_5 -Verluste nur einer Struktur der longitudinalen Spektraldichte der zweiten Schicht. Die Theorie kann aber dabei die flache Dispersion nur schlecht wiedergeben. Die Unstimmigkeit zwischen Theorie und Experiment fällt besonders im langwelligen Bereich auf, wo die Frequenz der Moden nur schwach von den Kraftkonstanten an der Oberfläche abhängt. Eine starke Veränderung der Kraftkonstanten, die die Übereinstimmung mit dem Experiment verbessern könnte, wäre andererseits nicht leicht zu rechtfertigen. Auch die R_2 -Verluste auf $\bar{\Gamma} \bar{M}$ fallen zum Teil mit einer intensiven Struktur in der spektralen Dichte der longitudinal polarisierten Schwingungen der zweiten Schicht zusammen. Sowohl die R_2 - als auch die R_5 -Verluste (siehe Abb. V-14 und V-20a) sind jedoch ziemlich intensitätsreiche Verlustlinien. Solche Intensitäten sind für eine hauptsächlich parallele Schwingung, die in der zweiten Schicht lokalisiert ist, nur schwer zu erklären, obwohl wieder nur inelastische LEED-Rechnungen eine eindeutige Antwort geben können. Der longitudinale Charakter von R_5 wird auf der anderen Seite durch seinen verschwindenden Streuquerschnitt in der Nähe von $\bar{\Gamma}$ bestätigt. Diese Verluste konnten ihre Ursache mindestens in einem Teil der Brillouin-Zone in Resonanzen in den vertikalen Schwingungen der Atome der dritten Schicht haben. Die spektrale Dichte dieser Schicht wurde bisher jedoch nicht ausgerechnet.

V-3-4 Vergleich mit inelastischen Heliumstreuexperimenten

Energieverluste, die sowohl der Rayleighwelle als auch der transversalen und der longitudinalen Schwelle der Volumenphononen zugeschrieben wurden, wurden auch bei inelastischen Heliumstreuexperimenten beobachtet. Mason et al. untersuchten die $\bar{\Gamma} \bar{M}$ Richtung der Cu(100) Oberfläche /54/. Sie fanden dabei zwei akustische Phononzweige, die sie eben der Rayleighwelle und der transversalen Volumenschwelle zuordnen. Beide Phononen können mit dem Volumenwert der Kraftkonstante beschrieben werden. Die Meßpunkte reichen jedoch nicht bis zum Zonenrand, wo eine eventuelle Relaxation der Oberfläche den größten Einfluß auf die Phononfrequenzen haben würden.

Die Göttinger Gruppe hat kürzlich die Ergebnisse der Messungen auf den (111) Flächen von Cu /55/ und Ag /34/ veröffentlicht. In den Spektren sind deutlich die Rayleighwelle und ein hochfrequenter Verlust zu sehen. Während die Rayleighwelle mit dem Volumenwert der Kraftkonstanten beschrieben werden kann, liegt die hochfrequente Mode bei beiden Metallen deutlich niedriger als die transversale Volumenschwelle. Bortolani et al. konnten für dieses Phonon auf Ag(111) eine Erklärung unter der Annahme finden, daß die Kraftkonstante zwischen den Silberatomen innerhalb der Oberflächenebene um 30 % gegenüber ihrem Volumenwert abgeschwächt ist /56/. Die Frequenz der Rayleighwelle verschiebt sich dabei nur geringfügig. In derselben Arbeit zeigen sie, wie durch die veränderte Kopplung der Atome die sonst longitudinale Schwingung eine vertikale Komponente bekommt, mit der die Heliumatome mit einem nicht verschwindenden Streuquerschnitt wechselwirken konnten. Für Cu(111) gibt es bisher keine Rechnungen, aber die experimentellen Ergebnisse sollten auf ähnliche Weise mit einer Schwächung der Kraftkonstanten innerhalb der Oberflächenebene gedeutet werden können.

Auch die $\bar{\Gamma} \bar{X}$ Richtung der Ni(100) Oberfläche wurde von der Göttinger Gruppe mit inelastischer Heliumstreuung untersucht /57/. Dabei konnte die Rayleighwelle entlang $\bar{\Gamma} \bar{X}$ bis zu einem Wellenvektorübertrag von $\sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ ($\zeta = 0,8$) gemessen werden. Die Punkte der so aufgenommene Dispersionskurve liegen ab $\zeta = 0,3$ in der Frequenz bis zu 10 cm^{-1} unterhalb denjenigen, die sich aus den EELS-Messungen ergeben /57/. Dies würde auf eine nicht kontrahierte oder sogar leicht relaxierte Oberfläche hindeuten, im Gegensatz zu unseren Resul-

taten und auch zu den Ionenstreuexperimenten. Die mit Molekularstrahlen untersuchte Probe war aber mit Kohlenstoff kontaminiert /58/. Mit AES bestrug dabei das Verhältnis zwischen der Kohlenstofflinie bei 272 eV und der Nickellinie bei 102 eV zwischen 0,4 und 0,8 /58/. Dies würde einer Kohlenstoffbedeckung von 13 % bis 24 % entsprechen. Der Effekt der Kohlenstoffverunreinigung auf die Phononfrequenzen wurde mit EELS untersucht und wird ausführlich in Kapitel VI-4 diskutiert werden. In der Tat wurde auch mit EELS bei ähnlichen Bedeckungen und bei Zimmertemperatur eine Abnahme der Frequenz der S_4 Mode in $\bar{X}$ beobachtet, so daß kein Widerspruch zu dem Ergebnis der inelastischen Heliumstreuung besteht.

VI Die (2x2)-Adsorbat-Oberstrukturen auf Ni(100)

VI-1 Einführung

Nebst dem Phononspektrum der sauberen Ni(100)-Oberfläche wurde der Einfluß der Adsorption von S, O und C auf die Oberflächendynamik untersucht. Wie gesagt, führt die Anwesenheit des Adsorbates auf der Oberfläche zu interessanten Veränderungen im Phononspektrum. Aus der Frequenz und der Dispersion der Substrat- und Adsorbatmoden kann zudem Information über den Adsorptionsplatz und über die Kopplung der Adsorbatatome zum Substrat und der Substratatome untereinander gewonnen werden.

In Abb. VI-1 wird das direkte und das reziproke Gitter bei den verschiedenen Adsorbatüberstrukturen auf Ni(100) gezeigt. Die p(2x2) Überstruktur bildet sich bei einer Bedeckung von einem Viertel einer Monolage ($\theta = 0,25$), während die c(2x2) Überstruktur $\theta = 0,5$ entspricht. Wenn sich bei der Adsorption Adsorbatinseln bilden, können die Bedeckungen, bei denen diese LEED-Strukturen auftreten, erheblich niedriger sein. Durch die von der Überstruktur verursachte Zurückfaltung der Brillouin-Zone ergibt sich eine Vermischung der Substratmoden. Während die Rayleigh-Mode weiter als hauptsächlich vertikal polarisierte Schwingung besteht, verwandelt sich z.B. S_6 in eine Atmungsbewegung der Substratatome um das Adatom. Zudem können neue Resonanzen in den Volumenbändern entstehen.

Frühere EELS-Untersuchungen der p(2x2) und der c(2x2) Sauerstoffschichten auf Ni(100) haben gezeigt, daß dieses Adsorbat nur einen schwachen Einfluß auf die Frequenz der S_4 Mode bei der geordneten p(2x2)0-Struktur hat /60/. Sobald sich aber nach weiterer Begasung eine c(2x2)0-Struktur bildet, ergibt sich eine starke Absenkung der Frequenz von dieser Mode, die auf eine Relaxation der Oberfläche hindeutet /18/.

Bei dieser Arbeit wurden zwei weitere c(2x2) Adsorbatschichten auf Ni(100) untersucht: diejenigen von Schwefel und von Kohlenstoff. Schwefel ist dabei ein Beispiel für ein Adsorbat, welches eine schwächere Wechselwirkung mit Nickel als Sauerstoff hat. Die starke Kopplung des Kohlenstoffes zum Nickel verursacht dagegen eine (2x2) Rekonstruktion der Oberfläche. Zudem wurde die Rolle der Ordnung der Adsorbatschicht bei Sauerstoffadsorption untersucht.

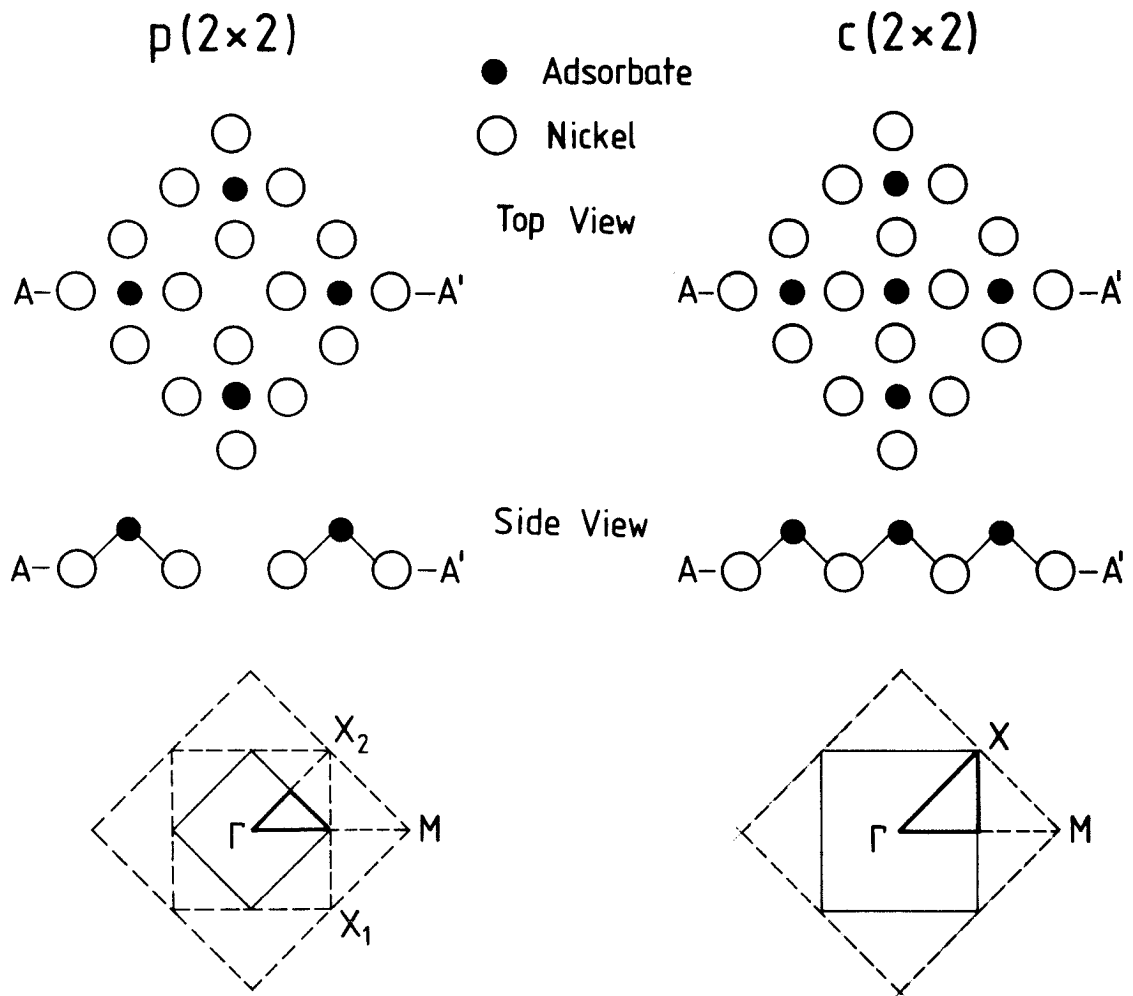


Abb. VI-1 Adsorbatüberstrukturen auf Ni(100):

a) direktes Gitter, b) reziprokes Gitter.

Bei der $c(2 \times 2)$ Überstruktur wird der $\bar{M}$ Punkt auf den $\bar{\Gamma}$ Punkt zurückgefaltet, und $\bar{X}_1$ ist durch einen reziproken Gittervektor mit $\bar{X}_2$ verbunden. Bei der $p(2 \times 2)$ Struktur werden auch $\bar{X}_1$ und $\bar{X}_2$ auf den $\bar{\Gamma}$ Punkt zurückgefaltet.

VI-2 c(2x2) Struktur von Schwefel

VI-2.1 Problemstellung

Schwefel liegt in der periodischen Tafel direkt unter dem Sauerstoff (chemische Gruppe der Chalkogeniden) und hat deswegen die gleiche äußere elektronische Konfiguration. Die Schwefelmasse ist aber deutlich größer, sowie der Abstand seines Adsorptionsplatzes von der Ni Oberfläche. Bei der Adsorption auf der Ni(100) Fläche bildet der Schwefel in Analogie zum Sauerstoff geordnete p(2x2) und c(2x2) Strukturen, die mit LEED /61/, EXAFS /62/, Photoemissionsspektroskopie /63-65/ und EELS in der Dipolstreuung /66/ untersucht wurden. Diese Arbeiten zeigen, daß der Schwefel in den vierfach koordinierten Plätzen zwischen den Nickelatomen in einer Höhe d_{10} von ungefähr 1,4 Å über der letzten Nickelebene sitzt (siehe Abb. VI-1). Die EELS-Untersuchung in der Dipolstreuung /66/ ergab für die senkrechte Schwefel-Schwingung eine Frequenz von 365 cm^{-1} , für die p(2x2) und 348 cm^{-1} für die c(2x2) Überstruktur. Die beobachtete Frequenzverschiebung ist viel kleiner als diejenige, die bei der vertikalen Schwingung zwischen den gleichen Sauerstoffüberstrukturen stattfindet und die ca. 120 cm^{-1} beträgt /66,67/.

VI-2.2 Herstellung der Schwefel-Schicht

Die Schwefel-Schicht wurde durch Adsorption aus der Gasphase von H_2S erhalten. Dabei wurde der Kristall auf 500 K erhitzt, um die Zersetzung der H_2S Moleküle zu beschleunigen und den Wasserstoff zu desorbieren. Die Begasung erfolgte über ein Dosiersystem. Die Bedeckung sättigte bei ungefähr 15 L H_2S ab. Nach dieser Behandlung konnte mit LEED eine scharfe c(2x2) Struktur beobachtet werden. Mit AES wurde ein Verhältnis von 1,0 zwischen den Intensitäten der Schwefel-Linie bei 152 eV und der Nickel-Linie bei 848 eV beobachtet. Ein Augerspektrum der mit Schwefel bedeckten Ni(100) Oberfläche ist in Fig. VI-2 abgebildet.

Unter den experimentellen Vakuum-Bedingungen ($1-2 \cdot 10^{-11}$ Torr) bleibt die Schwefel-bedeckte Oberfläche lange sauber. Mögliche Verunreinigungen wie H und CO wurden vor jeder Meßserie durch kurzes Hochheizen der Probe abgedampft.

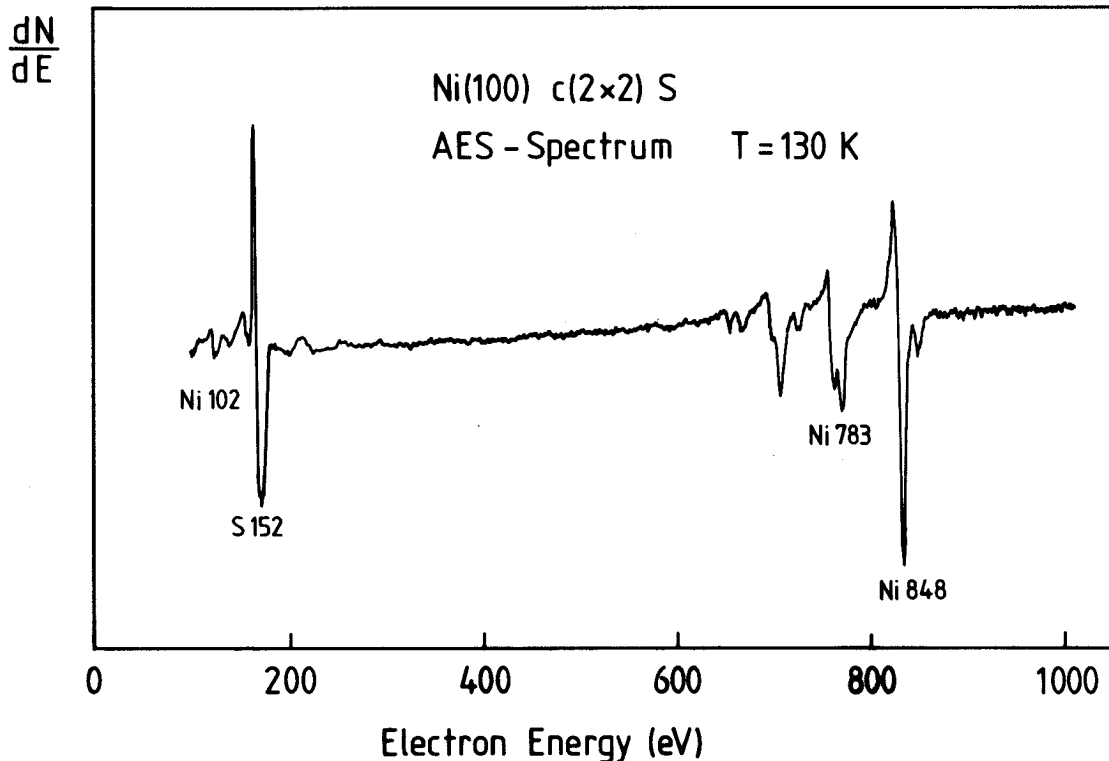


Abb. VI-2 Typisches AES Spektrum der c(2x2) Schicht des S auf Ni(100).

VI-2.3 Experimentelle Ergebnisse

Die inelastische Streuung wurde entlang der $\bar{\Gamma} \bar{X}$ Richtung der Brillouin-Zone untersucht. Die meisten Messungen wurden mit auf 130 K abgekühltem Kristall aufgenommen, um den Multiphononuntergrund in den EELS-Spektren zu reduzieren. Es wurde keine Verschiebung der Phononfrequenzen zwischen Zimmertemperatur und 130 K beobachtet. Die Energieauflösung im Spiegelreflex betrug typischerweise 60 cm^{-1} .

Da keine LEED-Rechnungen für den Streuquerschnitt der Phononen zur Verfügung stehen, mußten die günstigen Streubedingungen durch eine systematische Suche gefunden werden. Diese wurde im $\bar{X}$ Punkt der Brillouin-Zone durchgeführt. Die Einfallsennergie wurde dabei bei verschiedenen aber jeweils festem Streuwinkel in 5 eV Schritte über einen weiten Bereich verändert. Auf diese Weise ergaben sich positive Interferenzbedingungen für jede Mode.

Unter bestimmten Streubedingungen zeigte die Streuwahrscheinlichkeit an den Phononen zum Teil sehr scharfe Strukturen in Abhängigkeit von der Einfallsenergie. In Abb. VI-3 sind zwei ungeglättete Spektren gezeigt, die unter demselben Streuwinkel und beim gleichen Wellenvektorübertrag von $0,88 \text{ \AA}^{-1}$ ($\zeta = 0,7$) bei $E_i = 170 \text{ eV}$ und $E_i = 175 \text{ eV}$ aufgenommen wurden. Der 5 eV Unterschied in der Einfallsenergie läßt die Intensität der S_4 Mode unverändert, verursacht jedoch eine Verschiebung des hochfrequenten Verlustes von 316 cm^{-1} auf 381 cm^{-1} . Weitere Messungen bei anderen Wellenvektorüberträgen sowie anderen Einfallsenergien zeigen, daß diese Intensitäten von den zwei verschieden polarisierten Zweigen der Dispersionskurve der Schwefel-Moden verursacht werden. Zwischen $E_i = 170 \text{ eV}$ und $E_i = 175 \text{ eV}$ verschwindet offenbar der Streuquerschnitt für den einen Zweig, während sich positive Interferenzbedingungen für den anderen aufbauen. In der Figur kann zudem an der niedrigen elastisch diffusen Intensität die gute Qualität der Schicht geschätzt werden.

Unter anderen Streubedingungen bleibt die Intensität der einzelnen Moden über weite Bereiche der Brillouin-Zone annähernd konstant und ermöglicht die Messung der Dispersionskurven. Solche Meßserien sind in Abb. VI-4 für die Schwefel-Moden und in Abb. VI-5 für die Rayleighwelle gezeigt. Die Frequenz dieser Verluste, als Funktion des Wellenvektorübertrages ist in Abb. VI-6 aufgetragen.

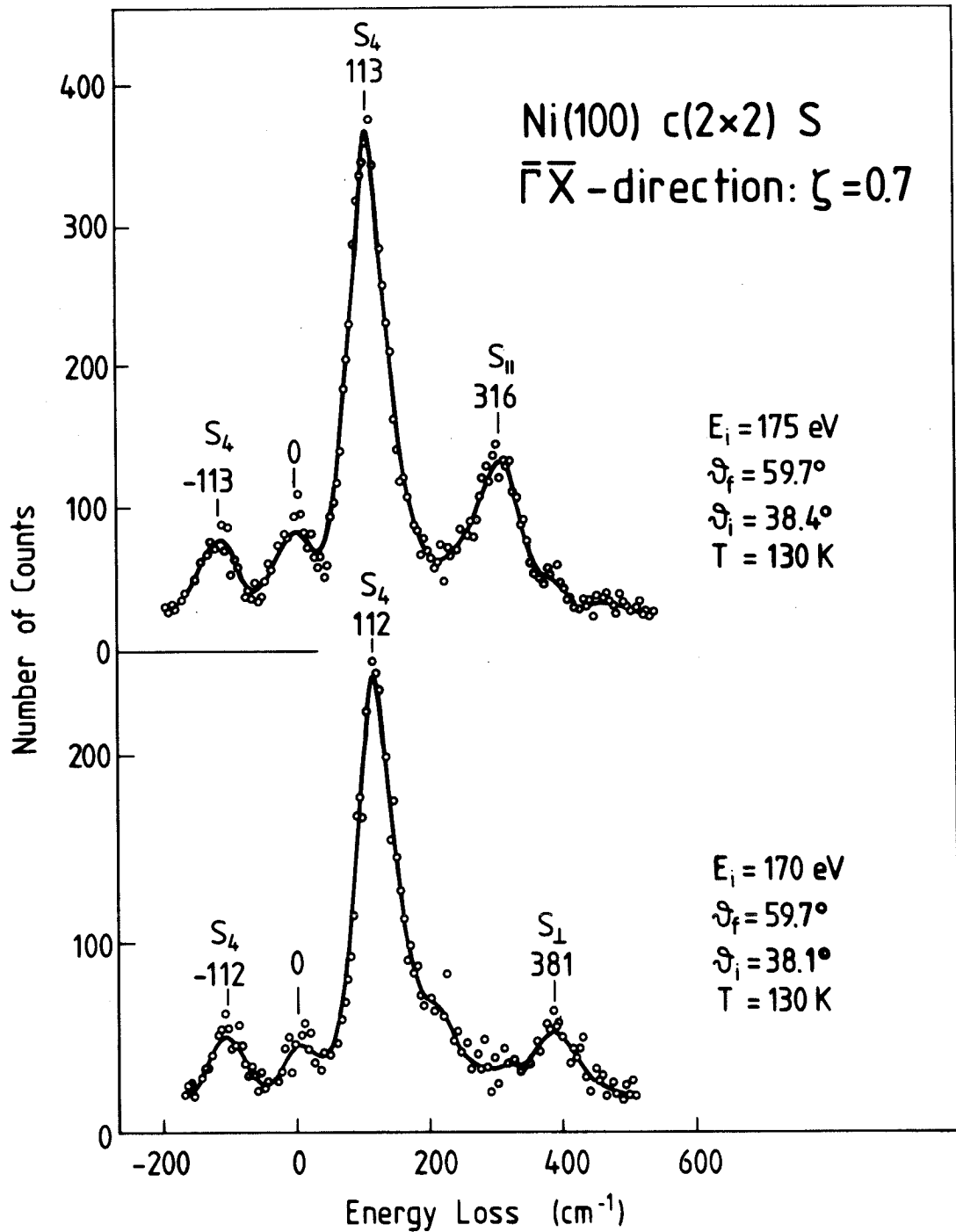


Abb. VI-3 Zwei Verlustspektren bei $\zeta = 0,7$. Bei 170 eV ist im Verlustspektrum der hauptsächlich vertikal polarisierte Zweig der Schwefel-Moden $S_{\perp}$ zu sehen. Bei 175 eV wird dagegen der hochfrequente Verlust von dem hauptsächlich longitudinal polarisierten Dispersionszweig $S_{\parallel}$ verursacht. Die Messungen wurden bei $T = 130 \text{ K}$ aufgenommen.

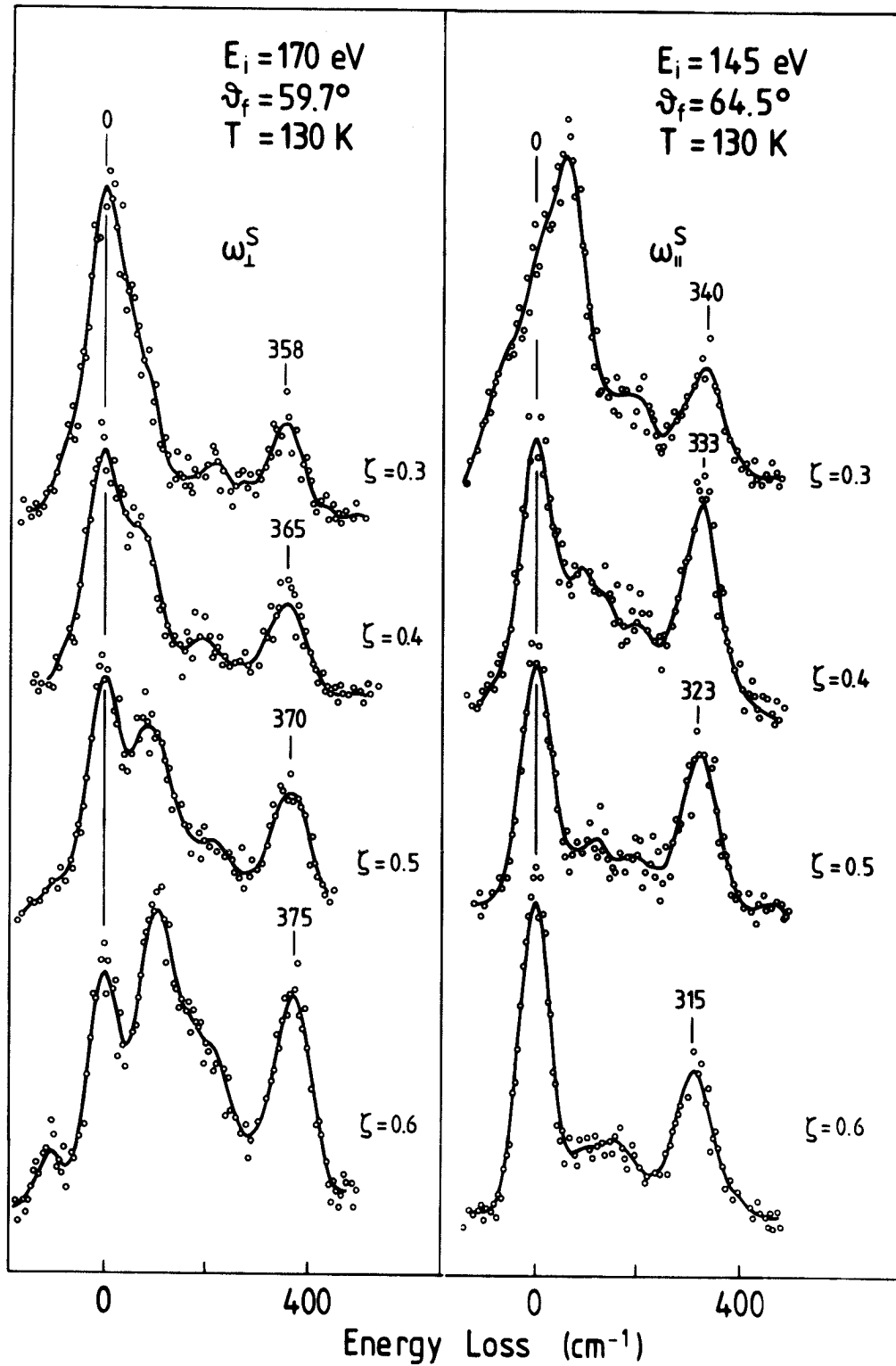


Abb. VI-4 Meßserien für die zwei Dispersionszweige der Schwefel-Moden.

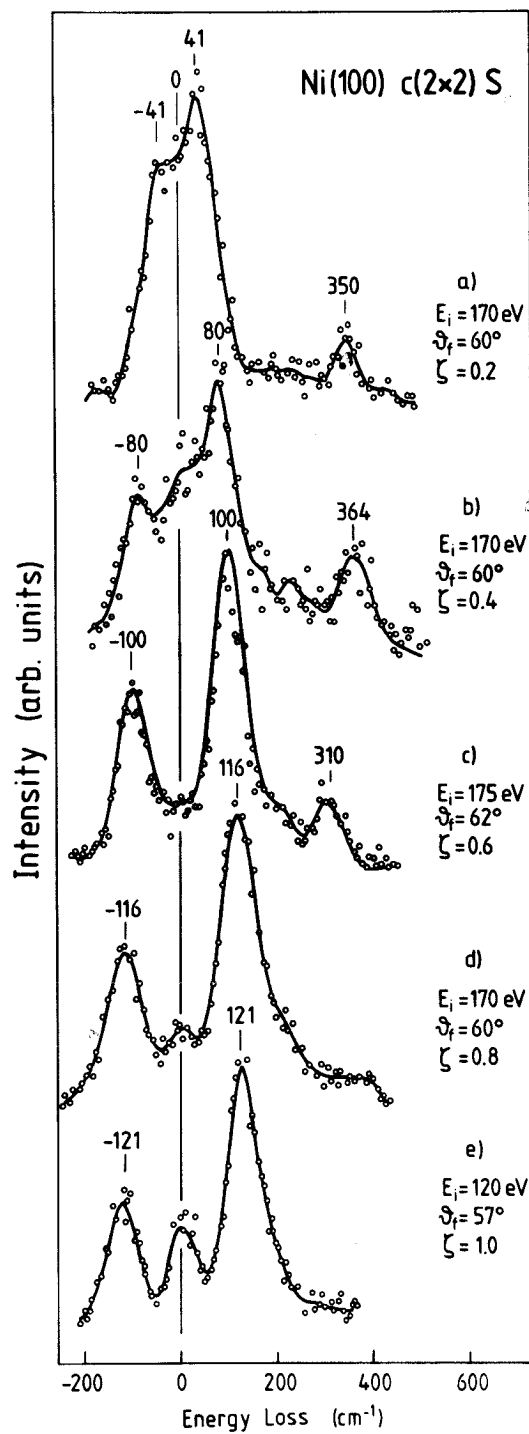


Abb. VI-5 Meßspektren für die S_4 Mode bei $T = 300 \text{ K}$.

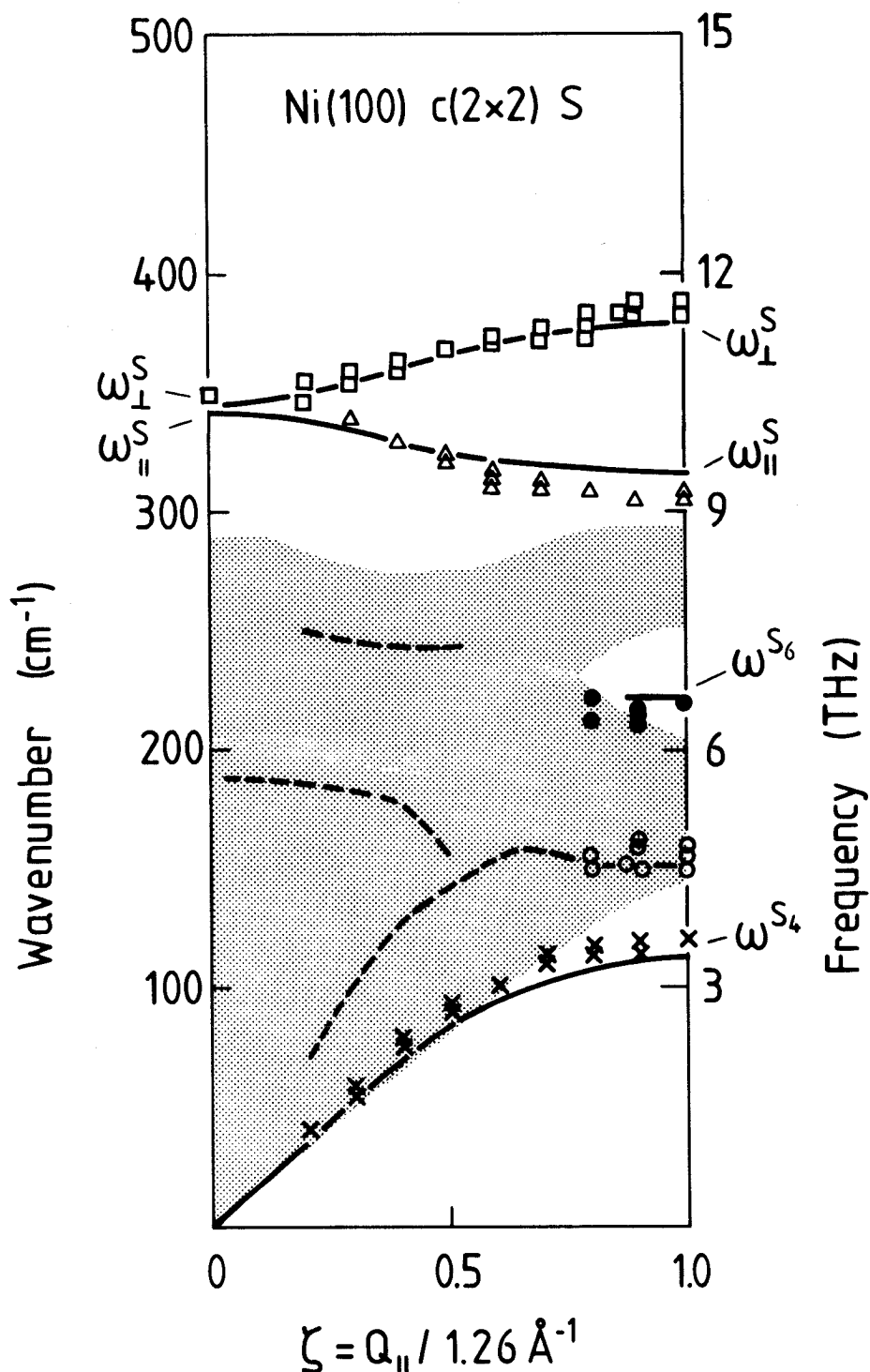


Abb. VI-6 Sammlung der gemessenen Energieverluste für Ni(100) c(2x2)S: die Kreuze entsprechen Meßwerten für die S_4 Mode, die gefüllten Kreise für die S_6 Mode, Drei- und Vierecke stellen die Schwefel-Moden dar. Der Fehler der Frequenz der Verluste kann aus der Spreizung der Meßpunkte bestimmt werden, während der Fehler des Wellenvektorübertrages $\pm 0,02 \text{ \AA}^{-1}$ beträgt. Die offenen Kreise sind Oberflächenresonanzen innerhalb des Volumenbandes, welches durch die schattierte Fläche gekennzeichnet ist. Die gezogenen und die unterbrochenen Linien ergeben sich aus gitterdynamischen Rechnungen mit $d_{10} = 1,45 \text{ \AA}$ für die Oberflächenmoden bzw. für Oberflächenresonanzen.

VI-2.4 Diskussion

Die durchgezogenen und die unterbrochenen Linien in Abb. VI-6 sind das Ergebnis von gitterdynamischen Rechnungen, die von T.S. Rahman mit der Methode der Fourier-transformierten Greenschen Funktion durchgeführt wurden /68/. Die schattierte Fläche kennzeichnet das Kontinuum der erlaubten Volumenfrequenzen des Nickels. Die Meßpunkte auf den zwei Dispersionszweigen, die vom Adsorbat verursacht werden sind mit Dreiecken bzw. Vierecken dargestellt. Die Frequenz im $\bar{\Gamma}$ Punkt stimmt überein mit der, die in Ref. /66/ angegeben wird. Die Rechnungen identifizieren den oberen Zweig mit der (hauptsächlich) vertikalen Schwefel-Schwingung und den unteren Zweig mit der (hauptsächlich) longitudinalen Bewegung des Adsorbates. Die Rayleigh-Welle wird in der Figur mit Kreuzen und die S_6 -Mode mit gefüllten Kreisen dargestellt. Die Frequenz der Oberflächenmoden ist gegenüber der sauberen Oberfläche etwas reduziert. Nach Gl. (II-5) kann geschätzt werden, daß die Frequenzverschiebung in Übereinstimmung mit dem von der Schwefelmasse verursachten Beladungseffekt ist.

Die offenen Kreise in Fig. VI-6 bezeichnen eine ziemlich intensive Resonanz, die für verschiedene Streubedingungen beobachtet wurde. Ein Beispiel von diesem Verlust ist in Fig. VI-7 gezeigt. Unter diesen Streubedingungen hat auch die vertikale Schwefel-Schwingung eine hohe Intensität. Die Rechnungen sagen auch andere Resonanzen voraus, die aber mit keiner experimentell beobachteten Intensität übereinstimmen. Eine systematische Untersuchung der inelastischen Streuung über einen weiten Bereich der Einfallenergie wurde aber, wie gesagt, nur am $\bar{X}$ Punkt durchgeführt.

In Fig. VI-8 wird die ausgerechnete spektrale Dichte /68/ in $\bar{X}$ für die Schwefelschicht und für die äußerste Nickelschicht gezeigt. Wie man sehen kann, verursacht die vertikale (longitudinale) Adsorbatschwingung eine longitudinale (vertikale) Bewegung der Nickelatome. Es entsteht dadurch eine indirekte Wechselwirkung zwischen den Schwefelatomen, die die Dispersion der Adsorbat-Moden verursacht, auch ohne eine direkte Schwefel-Schwefel-Kopplung.

In den in Fig. VI-6 gezeigten Rechnungen sind drei Parameter enthalten, die aber alle auf unabhängige Weise bestimmt werden können:

- a) Die Kraftkonstante ϕ_{10}'' zwischen Schwefel und Nickel wird an die Frequenz der vertikalen Schwefel-Nickel-Schwingung angepaßt.
- b) Die Kraftkonstante ϕ_{12}'' zwischen den Nickelatomen der ersten und der zweiten Kristallschicht beeinflusst hauptsächlich die Frequenz der Oberflächenschwingungen und kann von dem gemessenen Wert von $S_4(\bar{X})$ bestimmt werden. Wie gesagt, hat ϕ_{12}'' ungefähr denselben Wert wie auf der sauberen Probe.
- c) Der Abstand $d_{\perp}$ des Schwefels von der äußersten Nickelebene kann aus dem Ergebnis anderer Oberflächenanalyse-Methoden entnommen werden /62-66/ und sollte bei $1,4 \text{ \AA}$ liegen.

Die EXAFS-Technik (extended X-ray adsorption fine structures), die allgemein als die zuverlässigste Methode zur Bestimmung des Abstandes zwischen benachbarten Atomen angesehen wird, ergibt einen Schwefel-Nickel-Bindungsabstand von $2,23 \pm 0,02 \text{ \AA}$ /62/, der auf einen senkrechten Abstand $d_{10} = 1,37 \pm 0,03 \text{ \AA}$ umgerechnet werden kann. Für diesen Wert von d_{10} ist aber keine Übereinstimmung der gitterdynamischen Rechnungen mit den gemessenen Dispersionskurven möglich /68/. Bei einem solchen Abstand ergibt sich nämlich ein Überkreuzungsversuch der zwei Adsorbat-induzierten Dispersionszweige, der einen Wechsel ihrer Polarisierung verursacht. In der Nähe des Kreuzpunktes würden sich die Polarisationsvektoren der zwei Moden aber nur durch einen Phasenfaktor unterscheiden, so daß mit Elektronenstreuung konstruktive Interferenzeffekte für beide Moden bei denselben Streubedingungen entstehen würden. In der Nähe des Kreuzpunktes (zwischen $\zeta = 0,3$ und $\zeta = 0,4$, in Abhängigkeit von d_{10}) ist aber der Frequenzunterschied der zwei Moden kleiner als die experimentelle Energieauflösung. Die Tatsache, daß die Dispersionskurve der beiden Moden aufgenommen werden konnte, zeigt deswegen, daß kein Kreuzungsversuch mindestens für $\zeta > 0,2$ stattfindet. Die Berücksichtigung einer Ni-S-Ni Winkelkraft oder einer Kopplung der Schwefelatome mit den übernächsten Nickel-Nachbarn kann die Anpassung der Rechnungen zum Experiment bei $d = 1,4 \text{ \AA}$ nicht wesentlich verbessern /68/.

Eine Übereinstimmung ist nur ab $d_{10} = 1,45 \text{ \AA}$ möglich, also für einen Wert von d_{10} , der außerhalb des Fehlerbalkens ist, die Brennan et al. bei ihren EXAFS-Messungen angeben. Die Ursache der Diskrepanz kann entweder an einer zu optimistischen Angabe des Fehlerbalkens in Ref. 62 liegen oder an Anarmozitätseffekten, die die Frequenz der Adsorbatmoden verschieben konnten.

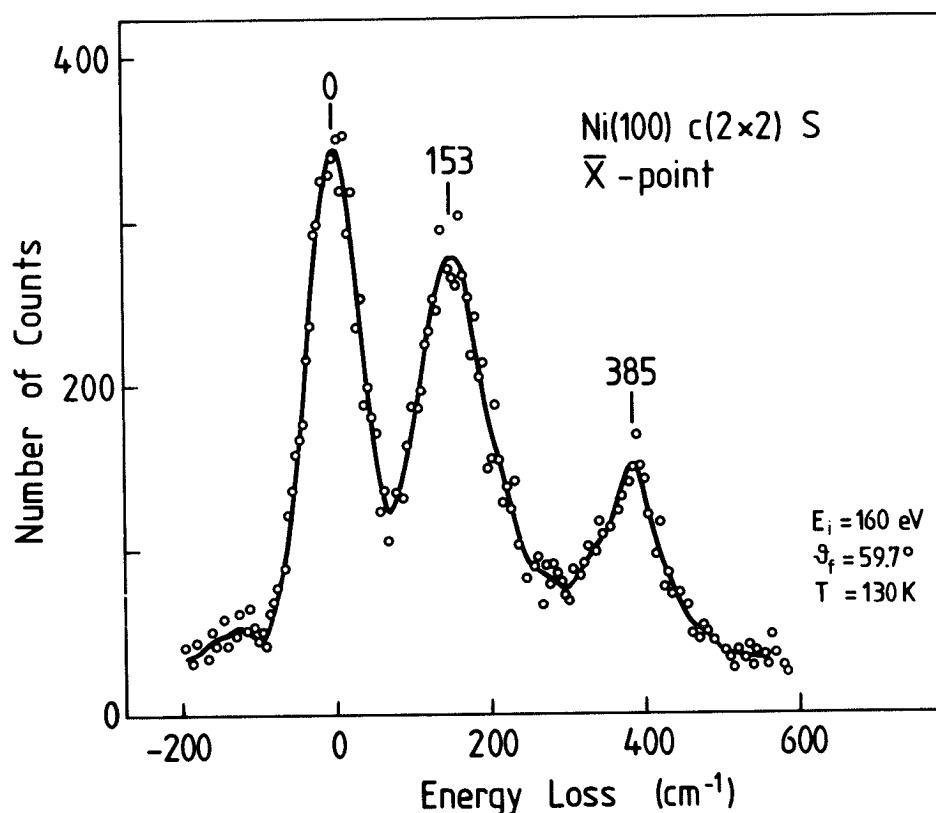


Abb. VI-7 Verlustspektrum in $\bar{X}$ mit der starken Resonanz bei 153 cm^{-1} . Der hochfrequente Verlust ist die $S_{\perp}$ -Mode.

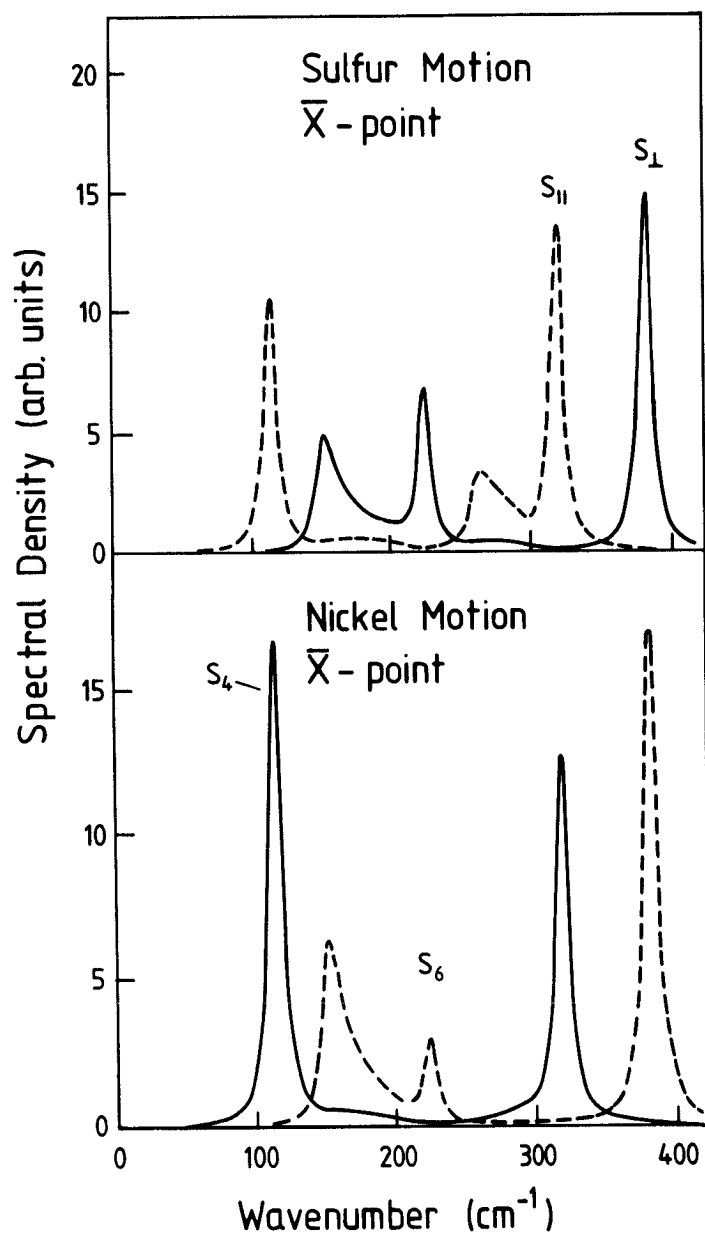


Abb. VI-8 Spektrale Dichten in dem $\bar{X}$ Punkt der Brillouinzone für die Schwefel und für die erste Nickelschicht. Die gezogenen Linien stellen die vertikale und die unterbrochenen Linien die horizontale Komponente der Auslenkungen dar. Die vertikale S-Bewegung koppelt mit der horizontalen Ni-Bewegung und umgekehrt.

Kürzlich erschienene "Total energy calculations" für Sauerstoff auf Nickel /69/ lassen anraten, daß die Anarmonizität in der Tat größer für die parallele als für die vertikale Schwingung sein konnte. Die Anarmonizität des Potentials würde die Anregungs-Energie von dem Grundniveau zum ersten angeregten Zustand, welche die im Experiment gemessene Größe ist, absenken. Dieser Effekt würde eine Anpassung der gerechneten Dispersionskurven zum Experiment auch bei $d_{\perp} < 1,45 \text{ \AA}$ ermöglichen /68/. Zur Zeit gibt es aber keine Schätzung der Größenordnung von diesem Effekt.

Die Dispersionskurven in Fig. VI-6 wurden für $\phi_{12}'' = 1,2 \phi_B''$ ausgerechnet, wobei ϕ_B'' die Volumenkraftkonstante ist. Diese ist dieselbe Versteifung, die auch für die Anpassung der Rechnungen zu den Phononenfrequenzen auf der sauberen Probe angenommen wurde. Die Wahl $\phi_{12}'' = 1,3 \phi_B''$ hätte eigentlich die Übereinstimmung mit dem Experiment verbessert. Dies wurde nicht gemacht, weil das theoretische Modell, das nur die Kopplung zwischen ersten Nachbaratomen berücksichtigt, nicht so genau ist und deswegen auch keine so genaue Anpassung der Meßdaten zu erwarten ist.

Die Messungen zeigen also, daß der Schwefel auf Ni(100) sich ziemlich passiv verhält. Die Oberfläche bleibt scheinbar auch nach der Adsorption von Schwefel leicht kontrahiert, genau so wie es auch auf der sauberen Probe der Fall ist.

Bei der Analyse der EELS-Untersuchung der p(2x2)S-Überstruktur auf Ni(100) stellen S. Anderson et al. in Ref. 66 die Hypothese auf, daß ϕ_{12}'' um 50 % gegenüber dem Volumenwert abgeschwächt ist. Eine solche Abschwächung von ϕ_{12}'' wird aber durch die oben diskutierten Ergebnisse auf der c(2x2)S-Struktur ausgeschlossen. Es ist nämlich kein Grund vorhanden für die Annahme, daß der Schwefel bei der p(2x2)-Schicht einen stärkeren Einfluß auf die Wechselwirkung der Substratatome haben sollte als bei der c(2x2) Struktur, zumal wie gesagt bei Sauerstoffadsorption die größten Effekte sich eben bei der c(2x2) Schicht ergeben /21,60/.

VI-3 Ungeordnete Adsorption und die (2x2) Strukturen von Sauerstoff

VI-3.1 Problemstellung

Bei Sauerstoffadsorption auf Ni(100) bilden sich wie bei Schwefel geordnete p(2x2) und c(2x2) Überstrukturen, die mit Ionenrückstreuung /44,45/, LEED /61/, SEELFS /70/, EXAFS /71,72/, elastische Heliumstreuung /73/ und EELS /18,59,60,66,67/ untersucht wurden. Diese Arbeiten zeigen, daß der Sauerstoff in den vierfachkoordinierten Adsorptionsplätzen zwischen den Nickelatomen in einem Abstand $d_{10} = 0,88 \text{ \AA}$ über der letzten Nickelebene bei beiden Schichten sitzt. EELS-Untersuchungen in der Dipolstreuung /59,66,67/ ergaben, daß die Frequenz der vertikalen Sauerstoff-Nickel-Schwingung von 430 cm^{-1} bei der p(2x2) Struktur auf 310 cm^{-1} bei der c(2x2) Struktur absinkt. Um diese starke Verschiebung der Frequenz trotz der unveränderten Geometrie zu erklären, sind verschiedene theoretische Modelle erschienen. Upton und Goddard /74/ schlugen vor, daß die zwei Strukturen zwei Zuständen des Sauerstoffes (Radikal und Oxid) entsprechen. Dabei sollte jedoch der Adsorptionsabstand bei c(2x2) $0,26 \text{ \AA}$ betragen im Widerspruch zum Experiment. Kürzlich haben Bauschlicher und Bagus anhand Cluster-Rechnungen gezeigt, daß die Frequenzverschiebung durch die stärkere laterale Kopplung zwischen den Sauerstoffatomen im Falle der c(2x2) Struktur ergibt /75/.

Das Phononenspektrum beider Überstrukturen entlang der $\bar{\Gamma} \bar{X}$ Richtung wurde, wie gesagt, mit EELS in der Weitwinkelstreuung von J. Szeftel et al. untersucht /18,60/. Es ergab sich dabei, daß bei der p(2x2) Struktur die Frequenz der S_4 -Mode im $\bar{X}$ Punkt der Brillouin-Zone 125 cm^{-1} und bei der c(2x2) Struktur 85 cm^{-1} beträgt. Die Absenkung gegenüber dem Wert auf der sauberen Probe von 132 cm^{-1} ist viel größer als diejenige, die durch den Beladungseffekt der Adsorbatmasse verursacht wird. Die gemessenen Dispersionskurven können durch gitterdynamische Rechnungen nur dann reproduziert werden, wenn die Kraftkonstante ϕ_{12}'' auf ϕ_B'' bei der p(2x2) Struktur und auf $0,3 \phi_B''$ bei der c(2x2) Struktur abgeschwächt wird. Präliminare Messungen zeigen, daß eine starke Absenkung der Frequenz der Oberflächenmoden bei Ni(100) c(2x2) 0 auch auf $\bar{\Gamma} \bar{M}$ vorhanden ist. Ionenrückstreuexperimente bestätigen die Relaxation der Oberfläche und ergeben, daß der Abstand d_{12} zwischen der ersten und der zweiten Kristallschicht um $(2,0 \pm 1,0) \%$ bei der p(2x2) und um $(5,2 \pm 1,5) \%$ bei der c(2x2) Struktur ausgedehnt ist /44,45/.

Um die Rolle der Ordnung des Adsorbates bei der Relaxation der Oberfläche zu untersuchen wurde die inelastische Streuung in $\bar{\Gamma}$ und in $\bar{X}$ bei ungeordneter Sauerstoffadsorption gemessen.

VI-3.2 Experimentelle Ergebnisse

Der Sauerstoff wurde auf Ni(100) bei tiefer Kristalltemperatur adsorbiert. Die Probe wurde durch ein Dosiersystem begast und die Sauerstoffbedeckung mit AES geeicht. Die Adsorption erfolgt wegen der kleinen Mobilität der Sauerstoffatome auf der Oberfläche auf statistische Weise, wobei aber, da die Adsorbatatome paarweise (als O_2 Moleküle) angeboten werden, benachbarte Adsorptionsplätze bevorzugt werden.

In Ref. 22 berichten T.S. Rahman et al. über die Bildung von Nickeloxyd-Clustern bei Begasung bei tiefer Temperatur. Die Anwesenheit von NiO zeigt sich dabei im EELS-Spektrum in $\bar{\Gamma}$ durch die starke Fuchs-Kliever Mode /76/ bei 555 cm^{-1} . Wahrscheinlich wegen des besseren Zustandes der Probe wurde hier nur eine geringe Bildung von Oxid auch bei hohen Bedeckungen beobachtet.

Meßserien in $\bar{\Gamma}$ und $\bar{X}$ sind in Abb. VI-9 und in Abb. VI-10 gezeigt. In $\bar{\Gamma}$ werden zwei Energieverluste beobachtet. Sie werden der vertikalen Sauerstoffschwingung $O_{\perp}$ und einer Resonanz O_R zugeordnet. $\omega_{O_{\perp}}(\bar{\Gamma})$ verschiebt sich als Funktion der Sauerstoffbedeckung θ_o von 400 cm^{-1} auf 370 cm^{-1} , wobei sich gleichzeitig eine hochfrequente Schulter bei $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ bildet für die soweit keine Erklärung vorliegt. O_R ist bei einigen Spektren eine recht prominente Struktur. Eine solche Resonanz wurde auch bei niedrigen Bedeckungen auf Ni(111) beobachtet /77/ und einer lokalen Atmungsbewegung der Nickel-Atome zugeordnet, die an isolierte Adsorbatatome koppelt. Ein ähnlicher Verlust wird auch bei niedrigen C Bedeckungen beobachtet.

Die Messungen in $\bar{X}$ (Abb. VI-10) zeigen die Verschiebung der Frequenz der S_4 -Verlustlinie. Sie wurden bei $E_i = 65\text{ eV}$ und $\theta_f = 65^\circ$ aufgenommen. Diese Streubedingungen entsprechen einem großen Streuquerschnitt für $S_4(\bar{X})$ sowohl auf der sauberen als auch auf der Sauerstoff-bedeckten Oberfläche. In diesen Messungen kann man auch die Zunahme der Intensität der diffusen elastischen Linie sehen. Sie wird von der Streuung an den ungeordneten Sauerstoffatomen

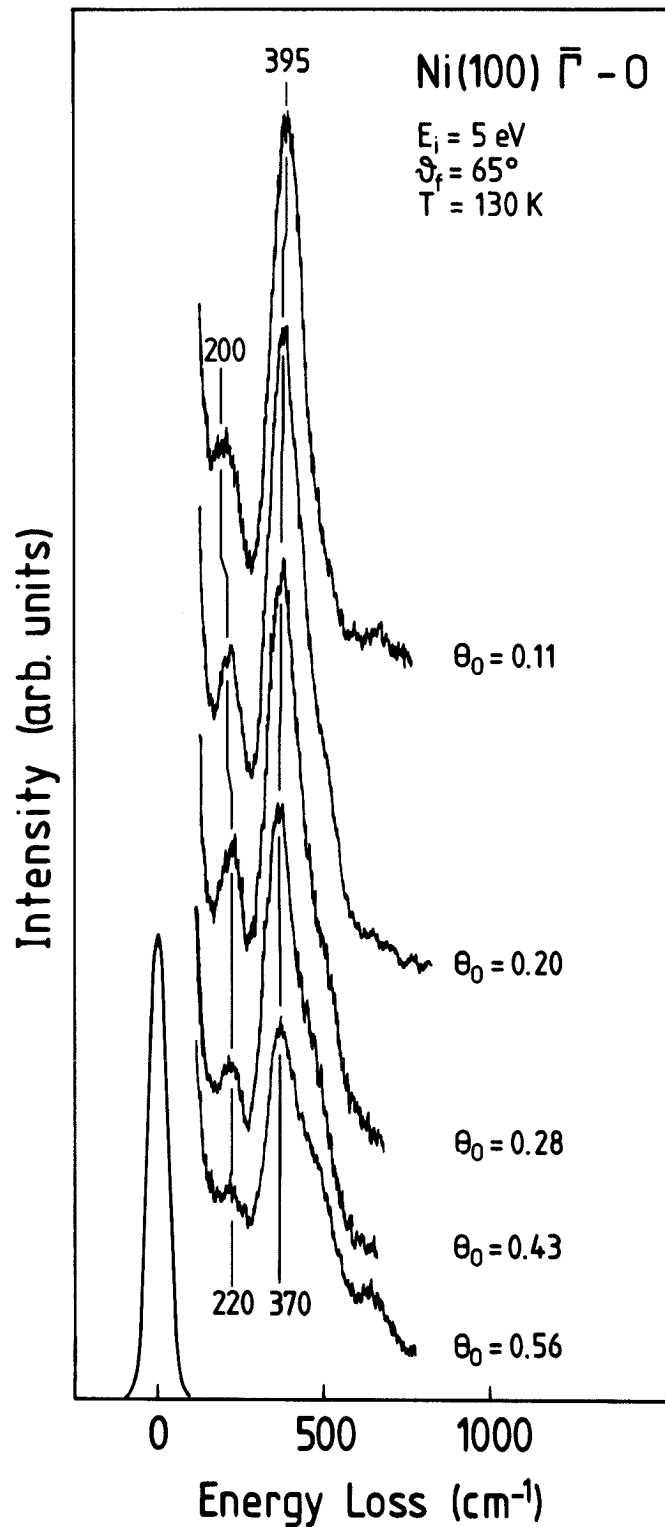


Abb. VI-9 Verlustspektren in $\bar{\Gamma}$ bei ungeordneter Adsorption von Sauerstoff. In den Verlustspektren sind die O_2 -Mode bei 370 cm^{-1} und eine Resonanz bei 220 cm^{-1} zu sehen. Die Resonanz wird von einer Atmungsbewegung der Ni-Atome zugeschrieben, die an isolierte Adsorbatome koppelt.

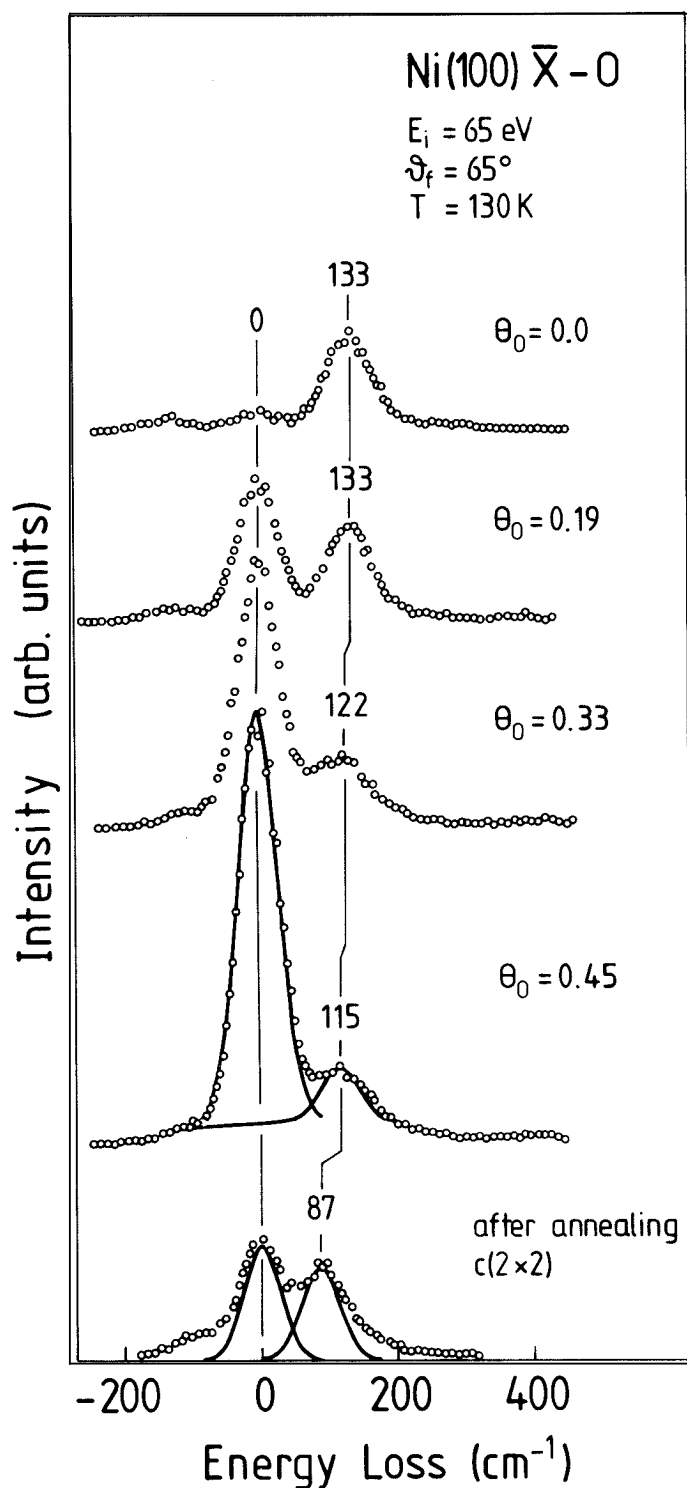


Abb. VI-10 Auswirkung der ungeordneten Sauerstoffadsorption auf die Frequenz des S_4 -Phonons. Spektrum a) wurde vor der Begasung aufgenommen. Die Spektren b), c) und d) entsprechen verschiedenen Bedeckungsgraden θ_0 . Auch bei $\theta_0 = 45\%$ wurde keine LEED-Überstruktur beobachtet. Danach wurde die Probe 5' lang auf 420 K erwärmt, um die Sauerstoffschicht zu ordnen. Dabei fällt die Frequenz der S_4 Mode von 115 cm^{-1} auf 85 cm^{-1} (Spektrum e).

verursacht. In Abb. VI-11 ist die diffuse elastische Intensität als Funktion von θ_0 bei 130 K und bei Zimmertemperatur gezeigt. Das Verhalten bei 130 K zeigt, daß ab einem bestimmten Bedeckungsgrad der Unordnungszustand der Oberfläche absättigt. Bei Begasung bei Zimmertemperatur dagegen wächst der (0,1/2) Peak langsam aus dem Untergrund heraus und kann deutlich im LEED-Bild erkannt werden.

Auch bei der maximalen Bedeckung, die bei der ungeordneten Schicht erreicht wurde, $\theta_0 = 0,56$ konnte mit LEED nur ein (1x1) Bild beobachtet werden, wenn auch mit einem starken diffusen Untergrund. Erst nach Anlassen der Probe auf 420 K für einige Minuten ordnet sich die Schicht und zeigt ein c(2x2) LEED-Bild. Dabei verschwindet auch der Großteil der elastisch diffusen Intensität, wie man an dem letzten Spektrum in Abb. VI-10 sehen kann, und die Frequenz von S_4 sinkt auf 85 cm^{-1} .

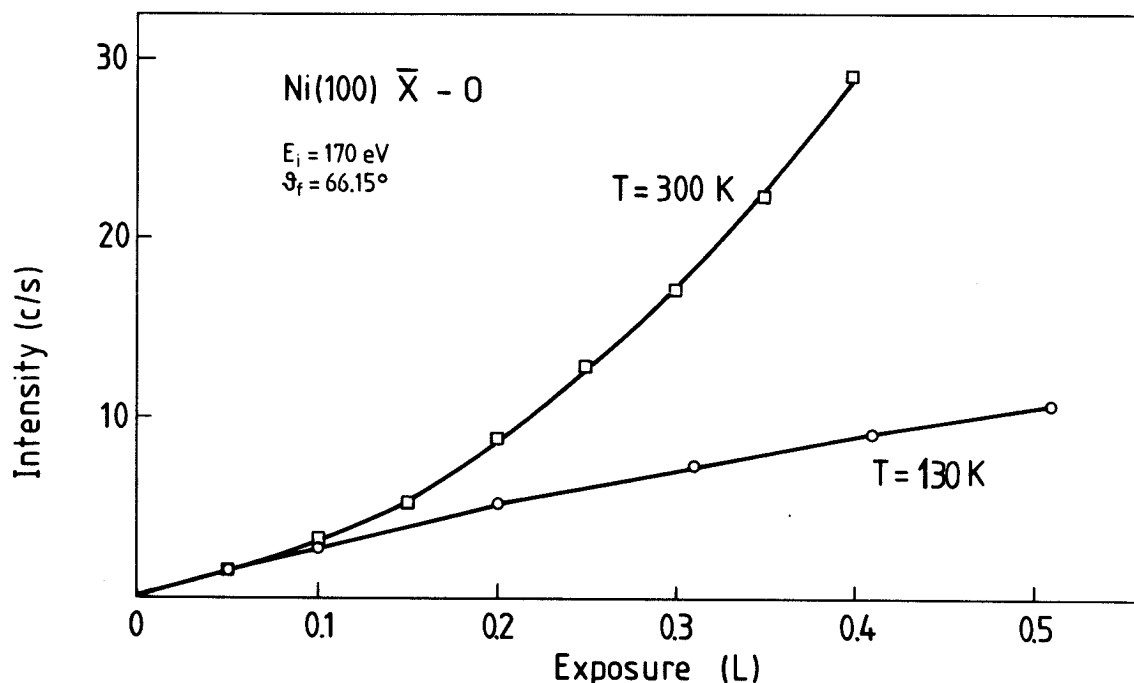


Abb. VI-11 Verhalten der diffusen elastischen Linie bei Sauerstoffadsorption bei 300 K und bei 130 K. Bei der niedrigen Temperatur kann sich wegen der zu kleinen Beweglichkeit der Adsorbatatome keine geordnete Struktur bilden.

VI-3.3 Diskussion

Die Frequenz des S_4 -Verlustes in $\bar{X}$ und der dipolaktiven Schwingungen in $\bar{\Gamma}$ sind in Abb. VI-12 als Funktion von θ_0 aufgetragen. Wie man sehen kann, fällt die Frequenz von O_1 in $\bar{\Gamma}$ bei ungeordneter O-Adsorption von 395 cm^{-1} auf 370 cm^{-1} schon bei relativ niedrigen Bedeckungen ab und bleibt danach konstant. Wenn aber die Sauerstoffschicht geordnet wird verschiebt sich $\omega_{O_1}(\bar{\Gamma})$ auf 430 cm^{-1} , wenn sich eine $p(2 \times 2)$ Struktur bildet oder auf 310 cm^{-1} , wenn sich eine $c(2 \times 2)$ Struktur bildet. Der Verlust bei 220 cm^{-1} besteht in den Verlustspektren bei der $p(2 \times 2)$ Struktur, verschwindet jedoch, wenn sich eine $c(2 \times 2)$ Struktur bildet. Die Frequenz der S_4 Mode in $\bar{X}$ fällt bei ungeordneter O-Adsorption nur langsam ab und erreicht bei $\theta_0 \sim 0,50$ die Frequenz von 115 cm^{-1} . Die Meßwerte, die in Abb. VI-13 mit Kreuzen dargestellt sind, beziehen sich auf geordnete Sauerstoffadsorption und stammen aus Ref. 60. In diesem Fall fällt $\omega_{S_4}(\bar{X})$ schon ab $\theta_0 \sim 20 \%$ ab, wobei aber der größte Effekt sich bei der Bildung der $c(2 \times 2)$ Schicht ergibt. Die gestrichelte Linie bei 125 cm^{-1} beschreibt den Abfall der Frequenz der S_4 Mode durch den Beladungseffekt nach Gleichung (II-5). Sie kann zwar die Frequenzverschiebung nicht ganz reproduzieren, zeigt aber, daß der Einfluß der Sauerstoffadsorption auf die Wechselwirkung zwischen den Substratatomten viel kleiner im ungeordneten als im geordneten Zustand ist.

Die Wirkung von einer ungeordneten Verteilung von Defekten auf die Frequenz der Volumenphononen wurde von G. Benedek et al. 1967 theoretisch untersucht /78/. Diese Ergebnisse gelten auch für die Oberflächenmoden des Phononspektrums /79/. Die Defekte, z. B. Fremdatome, verursachen eine Renormierung der dynamischen Matrix, so daß die Eigenfrequenzen folgendermaßen verändert werden:

$$\omega^2 = \omega_0^2 + c\lambda_0 \quad (\text{VI-3})$$

wobei ω_0 die Frequenz der Schwingung bei der perfekten Oberfläche, c die Konzentration der Defekte an der Oberfläche und λ_0 die frequenzabhängige Perturbation ist.

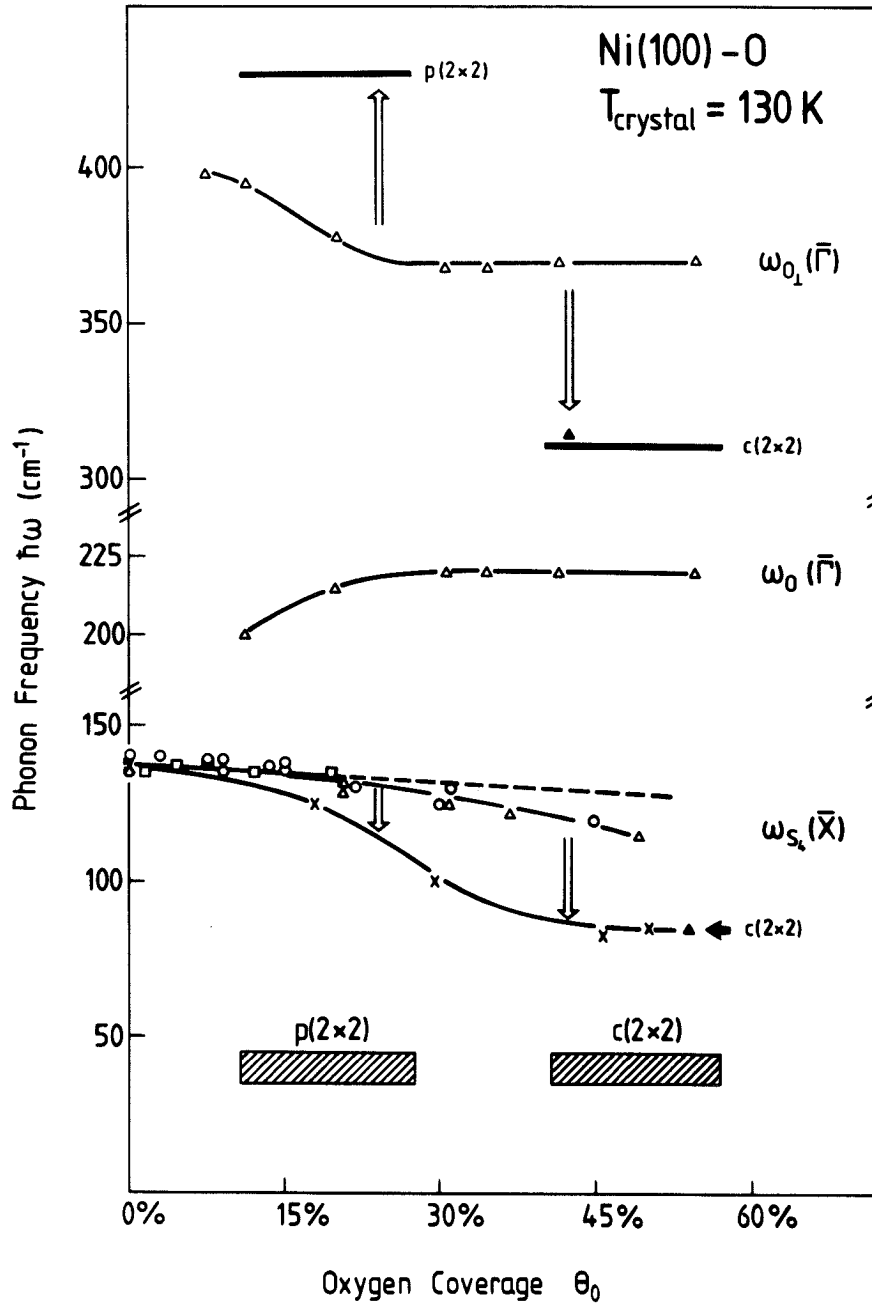


Abb. VI-12 Sammlung der Meßwerte für die Frequenz der Phononen als Funktion der Sauerstoffbedeckung auf Ni(100). Kreise, Dreiecke und Vierecke entsprechen verschiedenen Meßserien. Offene Symbole beziehen sich auf Messungen, die bei ungeordneter O-Adsorption aufgenommen wurden, während Kreuze und gefüllte Symbole Messungen auf der geordneten O-Schicht entsprechen. Die mit Kreuzen aufgetragenen Meßwerte stammen aus Ref. 60. Typische Fehler sind bei der Frequenz der Verluste $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ und bei $\theta_0 \pm 1 \%$. In der Abbildung sind auch die Bedeckungsbereiche gezeigt, bei denen bei geordneter Adsorption die $p(2 \times 2)$ und die $c(2 \times 2)$ LEED-Strukturen beobachtet werden. Die gestrichelte Linie zeigt den Beladungseffekt auf $\omega_{S_4}(\bar{X})$.

Wenn die Phononfrequenz als

$$\omega = \sqrt{\phi''/M} \quad (\text{VI-4})$$

ausgedrückt werden kann, lautet λ_0 :

$$\lambda_0 = \frac{\Delta\phi''}{M} - \frac{\Delta M}{M} \omega_0^2 \quad (\text{VI-5})$$

wobei der erste Term die Veränderung der Kraftkonstante ϕ'' berücksichtigt und der zweite den Beladungseffekt durch die Masse ΔM des Adsorbates auf die Masse M der Substratome.

Für die Frequenz ergibt sich dann

$$\omega = [\omega_0^2 + c (\frac{\Delta\phi''}{M} - \frac{\Delta M}{M} \omega_0^2)]^{1/2} = [\omega_0^2 (1 - \frac{c\Delta M}{M}) + \frac{c\Delta\phi''}{M}]^{1/2} \quad (\text{VI-6})$$

In unserem Fall sind die Defekte, die auf statistische Weise adsorbierten Sauerstoffatome. Gleichung (VI-6) kann die Verschiebung der Frequenz von $S_4(\bar{X})$ als Funktion von θ_0 beschreiben, wenn die Kraftkonstante ϕ'' auf 70 % ihres Wertes auf der sauberen Probe abgeschwächt wird, d.h. bei der ungeordneten Sauerstoffadsorption ist $\phi_{12}'' = 0,8 \phi_B''$. Dabei kann der Vergleich nur qualitativ sein, da $\omega_{S_4}(\bar{X})$ nicht ohne weiteres in der Form von Gleichung (VI-4) ausgedrückt werden kann. Bei geordneter Adsorption sollte dagegen bei $\theta_0 = 0,5$ wie gesagt eine Abschwächung von ϕ_{12}'' auf $0,3 \phi_B''$ angenommen werden, um das Phononspektrum der $c(2 \times 2)$ Struktur durch gitterdynamische Rechnungen zu reproduzieren /21/.

Das Experiment zeigt also, daß der Sauerstoff bei ungeordneter Adsorption einen kleineren Einfluß auf die Bindung zwischen den Substratomen hat als bei geordneter Adsorption. Die Relaxation der Oberfläche kann scheinbar nur in Anwesenheit von einer langreichweitigen Ordnung der Adsorbatschicht vollkommen stattfinden. Dieser Effekt kann nicht geklärt werden, wenn die Sauerstoffadsorption nur eine lokale Abschwächung der Kraftkonstante ϕ_{12}'' verursacht.

VI-4 (2x2)-Struktur von Kohlenstoff

VI-4.1 Problemstellung

Der Kohlenstoff gehört zu einer anderen chemischen Gruppe als der Sauerstoff und der Schwefel und hat vier Valenzelektronen. Er besitzt eine etwas kleinere Masse als Sauerstoff, und seine Adsorptionsenergie auf Ni(100) ist größer als im Fall von Schwefel und Sauerstoff.

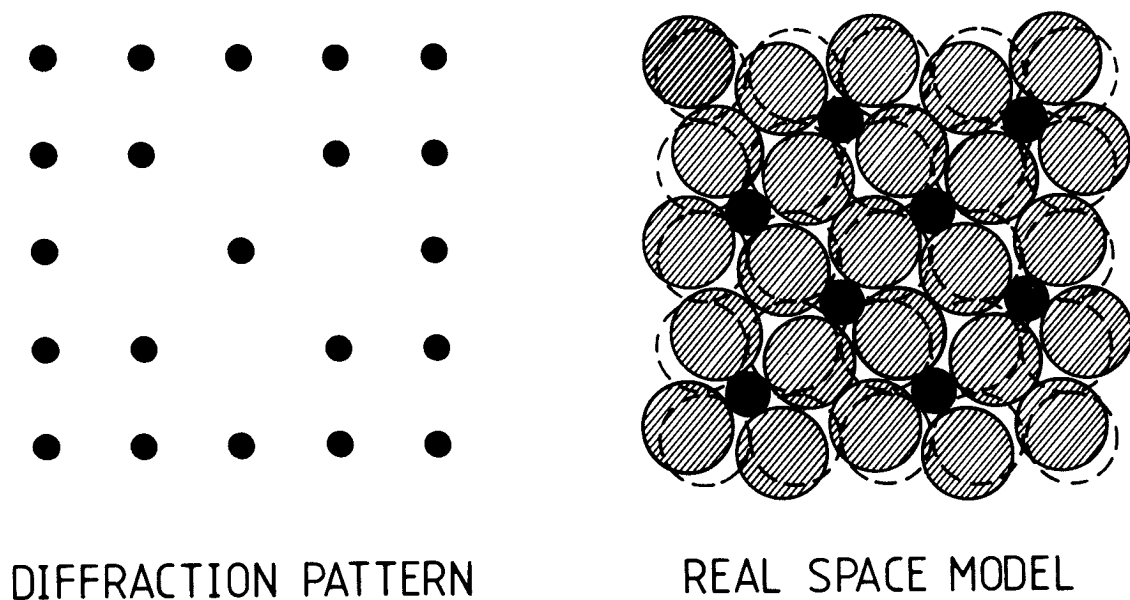
Spezifisch über Kohlenstoffadsorption auf Ni(100) gibt es bisher in der Literatur nur spärliche Berichte. Diese Untersuchungen zeigten, daß sowohl bei Zersetzung von CO /80/ als auch bei Segregation von Kohlenstoff aus dem Volumen /81/ sich ein (2x2) LEED-Bild ergibt. Dabei wurde bemerkt, daß bei senkrechter Inzidenz die halbzahligen Reflexe vom Typ $(0,1/2(2h+1))$ und $(1/2(2k+1),0)$, wobei h und k ganze Zahlen sind, bei allen Primärenergien systematisch sehr schwach sind. Das beobachtete Beugungsbild ist in Abb. VI-13a reproduziert.

J. Onuferko et al. /82/ erklärten die Auslöschung dieser LEED-Reflexe durch eine Adsorbat-verursachte Rekonstruktion der Oberfläche, die zur Bildung von zwei Gleitebenen führt. Die Struktur im reellen Raum soll dabei Punktsymmetrie, eine vierfache Rotationsachse und zwei Gleitebenen besitzen, d.h. sie gehört zu der Symmetriegruppe $p4g$. Die Auswertung der LEED-Intensitäten /82/ ergibt, daß der Kohlenstoff in vierfach koordinierten Adsorptionsplätzen sitzt, wobei der Abstand von der Oberfläche $0,1 \text{ \AA}$ beträgt. Dieses Modell ist in Abb. VI-14b dargestellt. Die Rekonstruktion der Oberfläche erfolgt also durch eine Rotation der Ni-Atome um die C-Atome, wobei sich die Ni-Atome um $0,35 \pm 0,05 \text{ \AA}$ in der Ebene und um $0,20 \pm 0,05 \text{ \AA}$ senkrecht dazu aus ihren Gleichgewichtslagen auf der sauberen Oberfläche verschieben.

Dieses Modell wurde anhand von elastischen Heliumstreuexperimenten /83/ bestätigt. Dabei zeigte das Potential He-Ni(100)-(2x2)C eine sehr kleine Welligkeit, die eben nur unter der Annahme von einem sehr kleinen Abstand des Kohlenstoffes von der Oberfläche ($d_{10} \sim 0,1 \text{ \AA}$) erklärt werden kann.

T.S. Rahman et al. /84/ schlugen kürzlich vor, daß die Rekonstruktion der Ni(100)-Oberfläche durch das "Erweichen" eines Oberflächenphonons verursacht wird. Die Verdrehung der Nickelatome in Abb. VI-14b ergibt sich nämlich durch die Überlagerung der Auslenkungen der S_1 -Mode auf der sauberen Probe in $\bar{X}_1$ und $\bar{X}_2$. Beim Phasenübergang soll diese Verdrehung wegen der verschwindenden Rückstellkraft in der Oberfläche eingefroren bleiben.

Um den Rekonstruktionsmechanismus zu studieren, wurde sowohl die Dynamik der geordneten (2x2)-Schicht von Kohlenstoff als auch der Effekt der Kohlenstoffbedeckung und der Temperatur auf die Phononfrequenzen untersucht.



- Abb. VI-13 a) Mit LEED /82/ und Heliumstreuung /83/ beobachtetes Beugungsbild der Ni(100)-(2x2)C Oberfläche.
- b) Modell der Ni(100)-(2x2)C Oberfläche nach den Ref. 80, 81 und 82: die schwarzen Kreise stellen Kohlenstoffatome, die schattierten Kreise Nickelatome dar. Die unterbrochenen Kreise zeigen die Gleichgewichtslagen der Ni-Atome vor der Rekonstruktion.

VI-4.2 Herstellung der Kohlenstoffschichten

Die Kohlenstoffschichten wurden durch Adsorption aus der Gasphase von Äthen (C_2H_4) oder Äthin (C_2H_2) auf der sauberen Ni(100)-Oberfläche erzeugt. Die Probe wurde danach auf 420 K erhitzt, um die Zersetzung der adsorbierten Moleküle zu bewirken und um den Wasserstoff zu desorbieren. Die Temperatur des Kristalls ist dabei ein kritischer Parameter, da ab $T = 600$ K der Kohlenstoff in den Kristall eindringt /85/. Die Begasung erfolgte über ein Dosiersystem und die Bedeckung sättigte bei einem Angebot von ungefähr 24 L Kohlenwasserstoff. Nach dieser Behandlung konnte mit LEED eine scharfe (2×2) -Struktur beobachtet werden, wobei jedoch die verbotenen LEED-Reflexe eine kleine aber nicht verschwindende Intensität besitzen. Die Intensität im $(0,1/2)$ -Strahl ist dabei im Mittelwert (im Bereich 50 - 200 eV für die Einfallsenergie und $60^\circ - 65^\circ$ für den Streuwinkel) zwei Größenordnungen schwächer als diejenige im Spiegelreflex.

Diese nicht totale Auslöschung deutet auf eine nicht perfekte Ordnung der Oberfläche hin. Die Unordnung der Oberfläche ist auch von der intensiven diffusen elastischen Streuung bezeugt, die in der Tat in allen EELS-Spektren im Weitwinkelbereich zu sehen ist. Der Ordnungszustand der Ni(100)- (2×2) Oberfläche konnte aber weder durch Überangebot von Kohlenwasserstoffen noch durch Begasung bei höherer Temperatur verbessert werden. Dieses Verhalten der Schicht kann durch eine sehr geringe Mobilität der Kohlenstoffatome verursacht sein.

A.R. Miller /86/ schätzt dazu, daß bei einem nicht mobilen Adsorbat und bei statistischer Adsorption von zweiatomigen Molekülen aus der Gasphase maximal 92 % der Adsorptionsplätze besetzt werden können. Die nicht vollständige Auslöschung der verbotenen Reflexe konnte also von den Domänengrenzen erklärt werden, die sich bei den fehlenden Kohlenstoffatomen bilden konnten.

Ein AES-Spektrum der gesättigten C-Schicht auf Ni(100) ist in Abb. VI-14 gezeigt. Das Verhältnis der Intensität der 272 eV Kohlenstofflinie zur 848 eV Nickel-Linie beträgt dabei 0,16 und wird einer Kohlenstoffbedeckung von $\theta_C \sim 0,5$ zugeordnet.

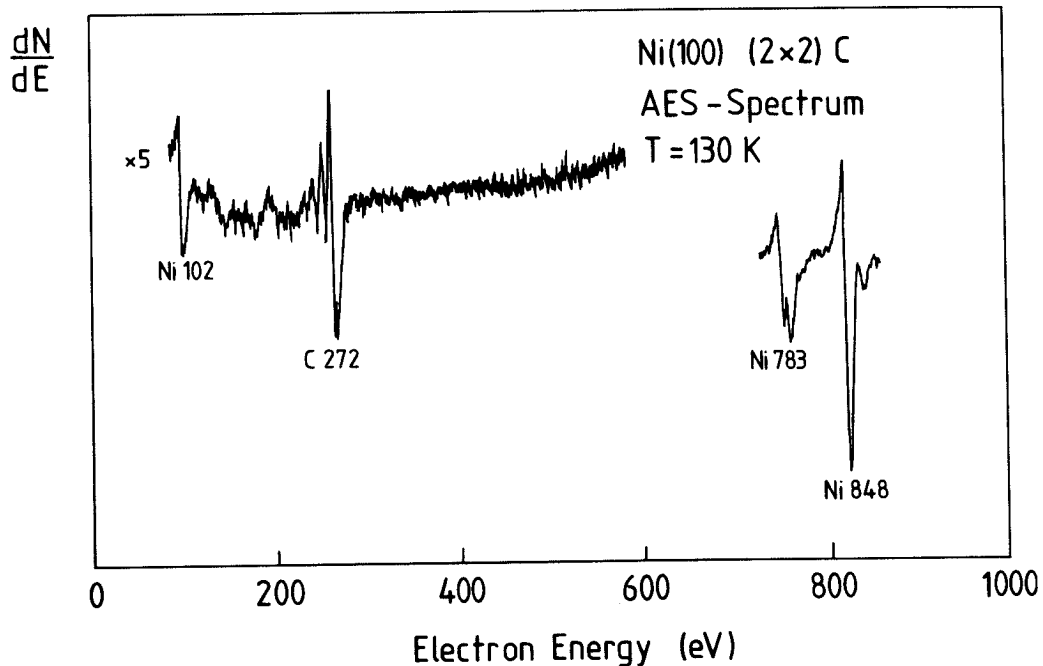


Abb. VI-14 Typisches AES-Spektrum der (2x2)C-Schicht auf Ni(100). Der Bedeckungsgrad wurde auf die Ni-Linie bei 848 eV geeicht, da die Linie bei 102 eV, wegen der kleineren freien Weglänge der Elektronen bei dieser Energie, stark durch die Kohlenstoffadsorption abgeschwächt wird.

VI-4.3 Das Phononspektrum der Ni(100) (2x2)C Oberfläche

Die inelastische Streuung von Elektronen wurde entlang der kristallographischen $\langle 110 \rangle$ Richtung untersucht, die im reziproken Gitter der $\overline{1} \overline{X}$ Richtung entspricht. Die Überstruktur-Reflexe sind wegen der $p4g$ -Symmetrie in dieser Richtung verboten und besaßen in der Tat im Experiment eine sehr schwache Intensität. Auch für dieses System ist keine inelastische LEED-Rechnung für den Streuquerschnitt der verschiedenen Moden vorhanden. Die günstigen Streubedingungen wurden deswegen durch eine systematische Veränderung des Einfallswinkel und der Einfallsenergie gefunden. Es sei hier darauf hingewiesen, daß die Sagittalebene in der untersuchten kristallographischen Richtung nicht mehr mit einer Spiegelebene zusammenfällt, wie es auf der nicht rekon-

struierten Oberfläche der Fall ist. Im Prinzip sind also alle Moden beobachtbar. Praktisch kann aber angenommen werden, daß die Streuwahrscheinlichkeit an den hauptsächlich SH polarisierten Moden ziemlich klein bleiben soll.

Die gemessenen Verluste sind in Abb. VI-15 gesammelt. Die hochfrequenten Moden C_1 , $C_{\parallel 1}$ und $C_{\parallel 2}$ liegen oberhalb der maximalen Volumenfrequenz und werden den Adsorbatschwingungen zugeschrieben. Die Verluste bei 120 cm^{-1} in $\bar{X}$ liegen dagegen unterhalb des Volumenbandes und sind deswegen reine Oberflächenmoden. Sie werden der S_4 -Mode zugeordnet. In der Nähe von $\bar{X}$ ist zudem noch die S_6 -Mode in einer Lücke des Volumenbandes der nicht rekonstruierten Oberfläche zu sehen.

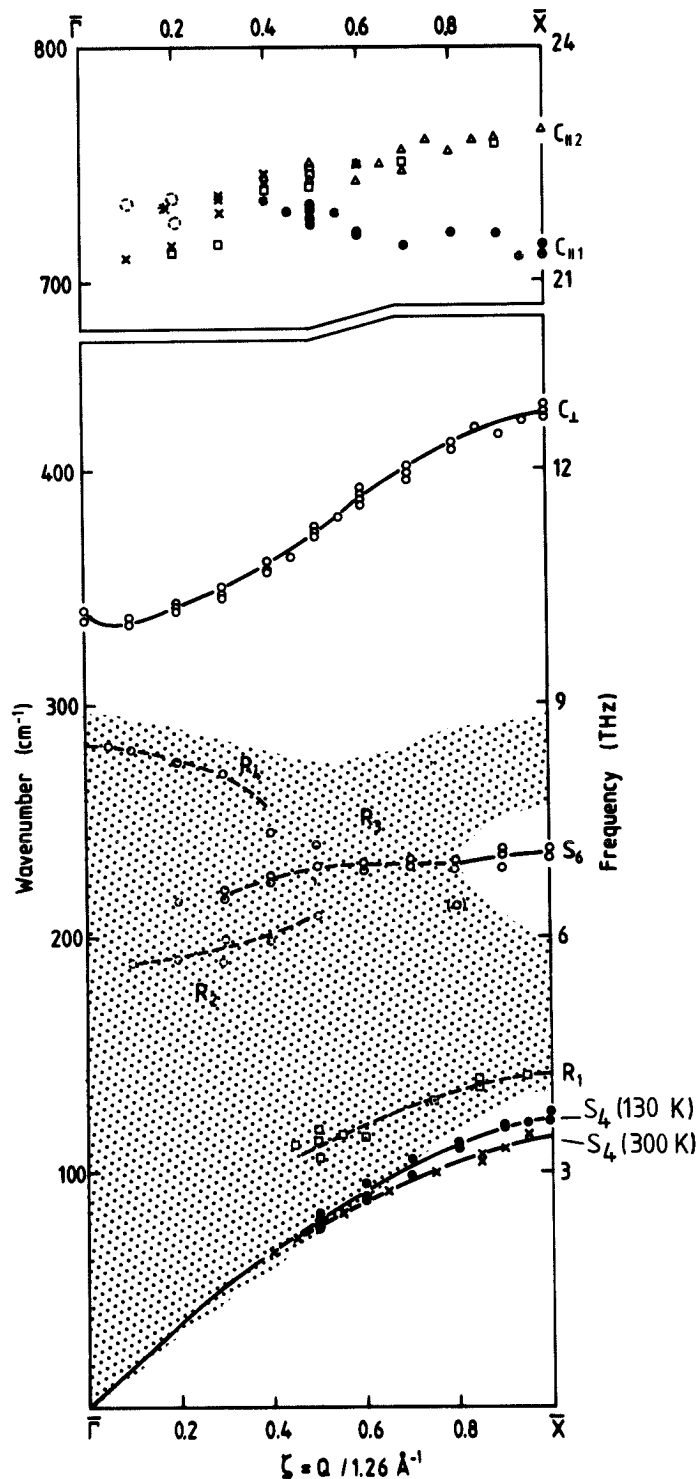
Die Dispersionskurve der Oberflächenmode S_4 wurde sowohl bei niedriger Temperatur des Kristalls (gefüllte Kreise in Abb. VI-15) als auch bei Zimmertemperatur (Kreuze in Abb. VI-15) untersucht. Es ergab sich, daß die Frequenz von diesem Phonon von der Temperatur abhängig ist. Diese Verschiebung ist zwar klein aber systematisch bei allen Meßspektren vorhanden. Dieser Effekt deutet auf eine starke Anharmonizität des Wechselwirkungspotentials zwischen den Oberflächenatomen hin. Es sei daran erinnert, daß keine Temperaturabhängigkeit der Frequenz der Phononen weder auf der sauberen Oberfläche noch auf der $c(2 \times 2)S$ oder auf der $c(2 \times 2)O$ Überstruktur beobachtet wurde. Eine Meßserie für die S_4 Mode bei Zimmertemperatur ist in Abb. VI-16 gezeigt, ein Meßspektrum bei 130 K in Abb. VI-17b. Wie im folgenden diskutiert wird, zeigte sich auch bei $\omega_{C_1}(\bar{\Gamma})$ eine starke Temperaturabhängigkeit.

Die Dispersionszweige, die mit R bezeichnet sind, liegen innerhalb der Volumenbänder. Es handelt sich dabei um, zum Teil, recht scharfe Verluste, besonders bei R_3 und R_4 .

R_1 wurde hauptsächlich bei großen Wellenvektorüberträgen beobachtet. Ein besonders hoher Streuquerschnitt ergibt sich zwischen $\zeta = 0,8$ und $\zeta = 1,55$ und $E_i = 105 \text{ eV}$, $\theta_i = 65^\circ$. Die entsprechenden Meßwerte wurden in Abb. VI-15 auf die erste Brillouinzone der sauberen Oberfläche ($\zeta = 1$ entspricht $Q_{\parallel} = 1,26 \text{ \AA}^{-1}$) zurückgefaltet. Ein solcher Verlust ist z.B. in Abb. VI-17a zu sehen. Die Dispersionskurve dieser Mode verläuft am unteren Rand des Volumenbandes.

Abb. VI-15

Sammlung der beobachteten Energieverluste auf Ni(100) (2x2)C als Funktion des Wellenvektorsübertrages: • und x bezeichnen Meßpunkte für die S_4 -Mode bei 130 K, bzw. bei Zimmertemperatur; o bezeichnen Verluste innerhalb des Volumenbandes (Volumenphononen oder Oberflächenresonanzen). Das Volumenband der nicht rekonstruierten Oberfläche ist schattiert in der Abbildung eingezeichnet. Unterbrochene Symbole bezeichnen intensitätsreiche aber breite Verluste. Bei den $C_{||}$ Moden sind verschiedene Streubedingungen mit verschiedenen Symbolen bezeichnet: ●: $E_i = 105$ eV, $\theta_f = 64^\circ$; Δ : $E_i = 70$ eV, $\theta_f = 55^\circ-60^\circ$; $\square$: $E_i = 200$ eV, $\theta_f = 64^\circ$; x: $E_i = 10-20$ eV, $\theta_f = 65^\circ$; * $E_i = 65$ eV, $\theta_f = 55^\circ$; o: $E_i = 5$ eV, $\theta_f = 63^\circ$. Der Fehler der Frequenz der Energieverluste kann aus der Spreizung der Meßpunkte bestimmt werden. Der Fehler des Wellenvektorübertrages beträgt $\pm 0,02 \text{ \AA}^{-1}$.



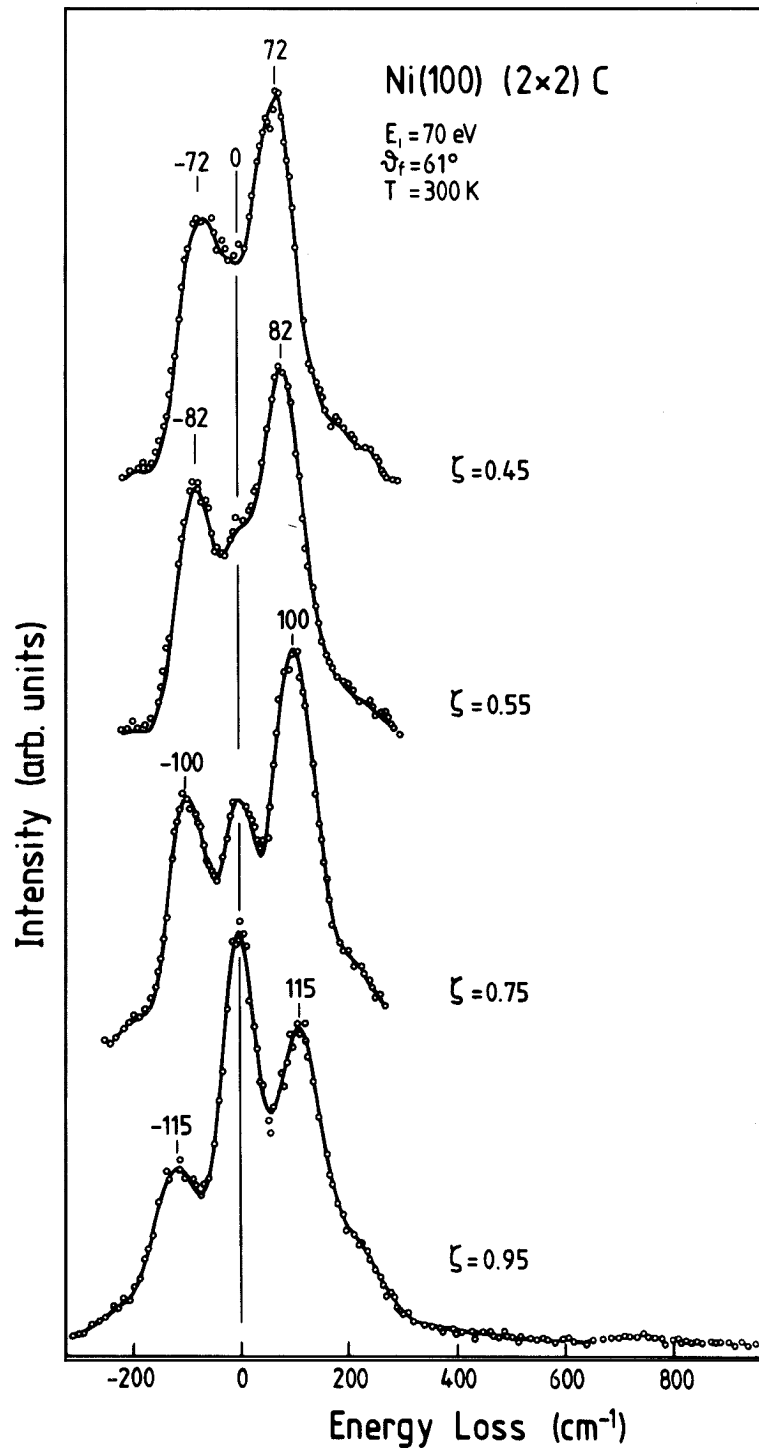


Abb. VI-16 Meßserie von ungeglätteten Spektren für die S_4 -Mode bei Zimmertemperatur. Die Intensität der Verlust- und der Gewinnlinie ist größer als diejenige der sonst sehr starken diffusen elastischen Linie.

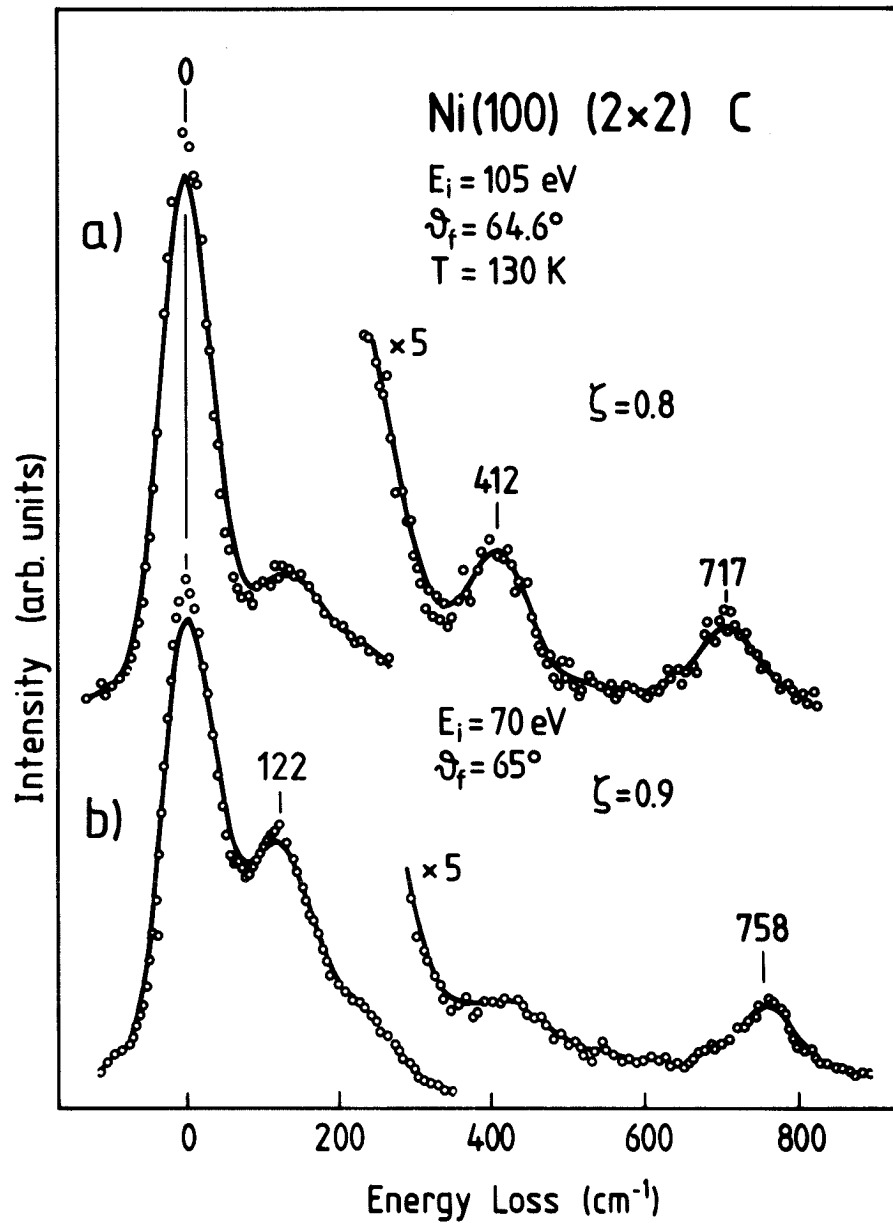


Abb. VI-17 Ungeglättete Meßspektren bei $T = 130 \text{ K}$. In a) sind sowohl die Resonanz R_4 als auch die Zweige $C_\perp$ und $C_{\parallel 1}$ der Adsorbat-induzierten Schwingungen zu sehen. In b) entsprechen dagegen die Energieverluste der S_4 -Mode und der $C_\perp$ Mode (sehr schwach) und der $C_{\parallel 2}$ Moden.

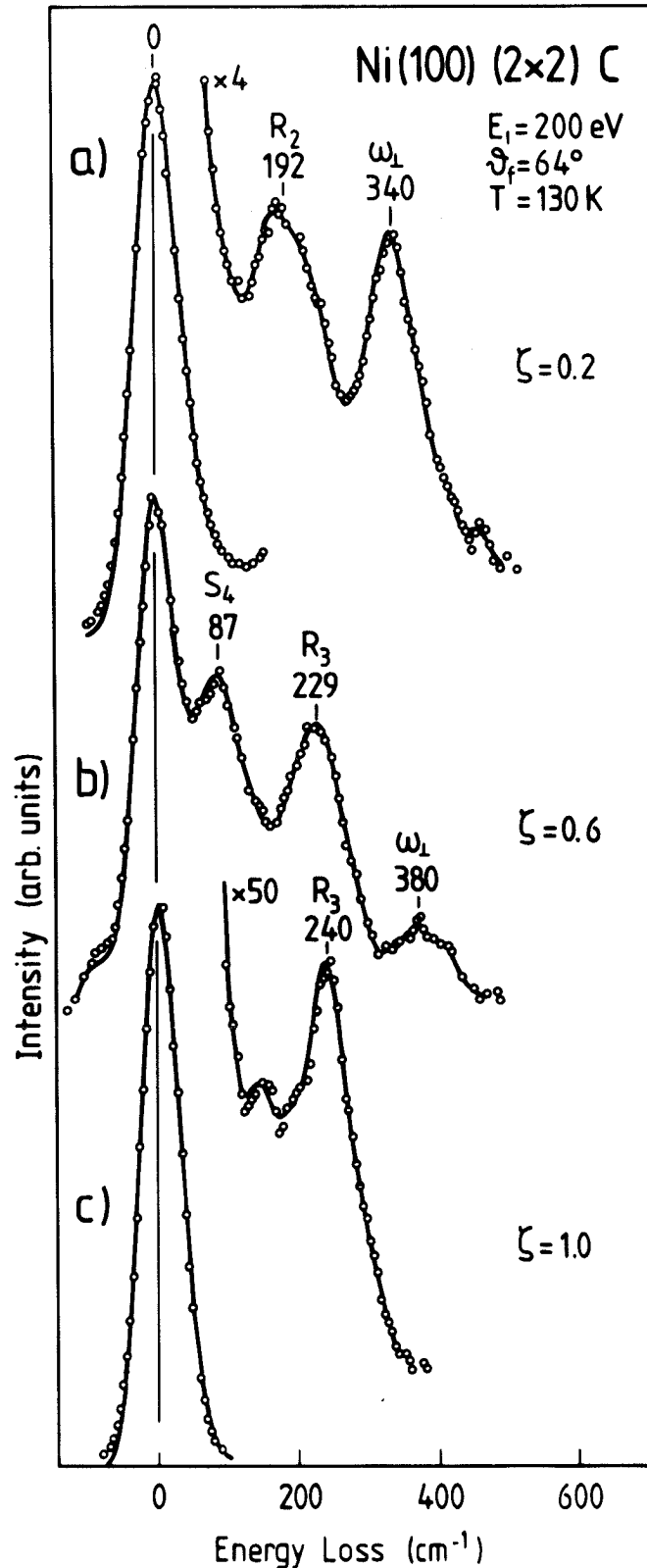


Abb. VI-18 Meßserie bei $E_i = 200 \text{ eV}$ und $\theta_f = 64^\circ$. Bei a), $\zeta = 0,2$, sind R_2 und $C_\perp$ zu sehen. Bei b) $\zeta = 0,6$ werden die Verluste der S_4 -Mode, der R_3 Resonanz und (schwach) der $C_\perp$ Mode zugeschrieben. Bei $\zeta = 1,0$ ist dagegen nur die R_3 Resonanz vorhanden. Meßspektrum a) wurde einmal geglättet, während b) und c) roh sind.

Diese Resonanz sollte deswegen mit der transversalen Schwelle der Volumenphononen in der ersten Kristallschicht assoziiert sein.

In den Abbildungen VI-18 und VI-19 werden zwei Meßserien gezeigt, die bei $\theta_f = 64^\circ$ und $E_i = 200$ eV bzw. 35 eV aufgenommen wurden. Bei großen Wellenvektorüberträgen sind in beiden Fällen scharfe Verluste vorhanden, die der R_3 Mode zugeordnet werden. Bei kleinen Wellenvektoren ist bei $E_i = 200$ eV (Abb. VI-18) die breite R_2 -Mode zu sehen. Dagegen entspricht der schmale Verlust, der bei $E_i = 35$ eV (Abb. VI-19) beobachtet wird, der R_4 Mode. In der Nähe von $\bar{X}$ befinden sich die gemessenen Verluste innerhalb der Lücke des Volumenbandes der nicht rekonstruierten Oberfläche. Man ordnet sie deswegen der S_6 Mode zu. Durch die Anwesenheit des Kohlenstoffes entspricht aber S_6 nicht mehr einer rein longitudinalen Bewegung, sondern einer Atmungsbewegung der Ni Atome. Die starke Intensität (viel stärker als diejenige, die für diese Mode auf der sauberen Probe beobachtet wurde) hängt dann wahrscheinlich damit zusammen, daß die Schwingung der Nickelatome in der Oberflächenebene eine vertikale Bewegung der Kohlenstoffatome verursacht, an der die Primärelektronen effektiver koppeln können. Die Frequenz dieser Mode ist um 25 cm^{-1} gegenüber derjenigen der S_6 Mode auf der sauberen Probe verschoben.

Sowohl R_2 als auch R_4 bestehen auch in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ Punktes, scheinen jedoch im Spiegelreflex keine dipolaktiven Verluste zu verursachen. Sie sollten deswegen hauptsächlich longitudinal-polarisierten Schwingungen entsprechen.

Die adsorbierten Kohlenstoffatome verursachen drei Dispersionszweige: $C_\perp$, $C_{\parallel 1}$ und $C_{\parallel 2}$. Die Mode $C_\perp$ ist in $\bar{\Gamma}$ dipolaktiv. Dieser Dispersionszweig entspricht deswegen einem hauptsächlich vertikal polarisierten Oberflächenphonon. Dieser Verlust wurde bei allen Wellenvektoren unter mehreren Streubedingungen beobachtet. Meßspektren dazu sind z.B. in Abb. VI-17a und VI-18a abgebildet. Die Tatsache, daß nur ein dipolaktiver Verlust vorhanden ist, zeigt, daß nur ein Adsorptionsplatz von den Kohlenstoffatomen besetzt wird.

$C_{\parallel 1}$ und $C_{\parallel 2}$ wurden am besten bei großen Wellenvektorüberträgen beobachtet, d.h. bei Winkeln zwischen dem schwachen (0,1/2) und dem (10) Reflex. Diese Schwingungen sind nicht dipolaktiv und sollten deswegen hauptsächlich in der

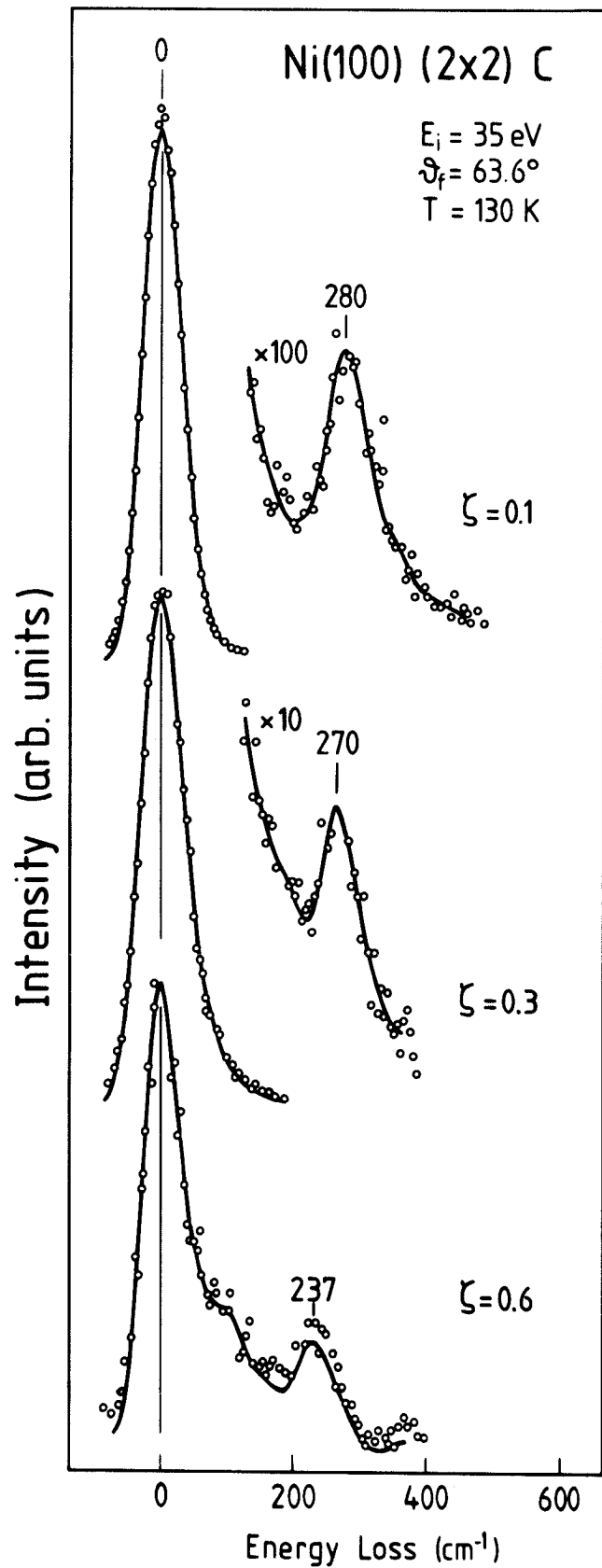


Abb. VI-19

Meßserie bei $E_i = 35 \text{ eV}$ und $\theta_f = 63,6^\circ$. Die Verluste werden der R_4 -Mode bis $\zeta = 0,3$ und dann der R_3 -Mode zugeschrieben. Die Meßpunkte sind nicht geglättet.

Oberflächenebene polarisiert sein. Solche Verluste sind in den Meßspektren in Abb. VI-17 zu sehen. Der Streuquerschnitt von $C_{\parallel 1}$ ist bei $E_i = 105$ eV und $\theta_f = 64^\circ$ besonders stark. Für $C_{\parallel 2}$ wurden dagegen günstige Streubedingungen bei 70 eV, 120 eV und 200 eV, $\theta_f = 65^\circ$ gefunden. $C_{\parallel 1}$ und $C_{\parallel 2}$ konnten zwischen $\bar{\Gamma}$ und $\zeta = 0,4$ experimentell nur schwer getrennt werden, und die Beschreibung der Dispersionskurve ist unsicher. Die Energieverluste, die in diesem Teil der Brillouinzone beobachtet wurden, liegen bei 710 cm^{-1} und bei 730 cm^{-1} . Diese Linien sind in den Verlustspektren recht intensiv, jedoch mit wenigen Ausnahmen deutlich breiter als die Energieauflösung.

Obwohl die untersuchte Struktur (2×2) Symmetrie hat, scheinen die gemessenen Dispersionszweige auf $\bar{\Gamma} \bar{X}$ (siehe Abb. VI-15) nicht spiegelsymmetrisch gegenüber dem Rand der zurückgefalteten Brillouinzone ($\zeta = 0,5$) zu sein. Die zurückgespiegelten Dispersionszweige wurden in der Tat systematisch bei verschiedenen Streuwinkeln und Einfallsenergien bei $\zeta = 0,3$ erfolglos gesucht. Ihre Abwesenheit hat also anscheinend eine physikalische Ursache und hängt nicht von den ungünstigen Streubedingungen für die Beobachtung dieser Moden ab. In der $\bar{\Gamma} \bar{X}$ Richtung der zweidimensionalen Brillouinzone fehlen in der Tat wegen der Anwesenheit der Gleitebene alle Überstruktureffekte. Anders ausgedrückt ist im Streuvorgang der Austausch der halbzahligen Vektoren des reziproken Gitters verboten. Das Verbot gilt scheinbar nicht nur in erster Bornscher Näherung, sondern auch für die Mehrfachstreuprozesse, da eben die gemessene Intensität des $(0,1/2)$ Reflexes im Mittelwert zwei Größenordnungen unter derjenigen des Spiegelreflexes liegt. Auch bei Einphononstreuprozessen entstehen die Mehrfachstreueffekte durch elastische Stöße, wie man aus Gleichung (III-16) sehen kann. Die Wahrscheinlichkeit, für ein Elektron ein Phonon anzuregen und im zurückgefalteten Dispersionszweig gestreut zu werden, sollte also in Analogie zu dem, was für den verbotenen elastischen $(0,1/2)$ Reflex beobachtet wird, zwei Größenordnungen kleiner als diejenige der "direkten" Prozesse sein. Die Intensität dieser Moden wäre dabei zu schwach, um in den gemessenen Verlustspektren beobachtet zu werden.

Eine Schwierigkeit bei dieser Interpretation der beobachteten Verluste liegt in der Anwesenheit von zwei $C_{\parallel}$ -Moden. Wenn die zurückgespiegelten Dispersionszweige nicht beobachtet werden können, muß angenommen werden, daß eine der $C_{\parallel}$ Moden hauptsächlich SH polarisiert ist. Diese Schwingung konnte durch

die von der Rekonstruktion verursachte Aufhebung der Spiegelebene in der $\langle 110 \rangle$ Richtung eine Komponente in der Streuebene bekommen, an der die Primärelektronen koppeln können. Das Verhalten der Meßpunkte als Funktion des Wellenvektorübertrages könnte auf einen Überkreuzungsversuch der Dispersionskurven der zwei Moden hindeuten. Dabei würden sie ihre Polarisationsseigenschaften umtauschen und in der Nähe des Kreuzpunktes, vermutlich bei $\zeta = 0,4$ nicht mehr mit Elektronenstreuung durch Mehrfachstreuungseffekte einzeln beobachtbar sein. Man würde aber erwarten, daß die hauptsächlich SH polarisierte Mode einen schwächeren Streuquerschnitt zeigt als die hauptsächlich longitudinal polarisierte Schwingung. Experimentell sind aber die Intensitäten $C_{\parallel 1}$ und $C_{\parallel 2}$ vergleichbar.

Eine alternative Erklärung ist, daß $C_{\parallel 1}$ und $C_{\parallel 2}$ beide longitudinal polarisiert sind und der Inphase- und der Gegenphase-Schwingung der zwei Kohlenstoffatome der Einheitszelle der rekonstruierten Oberfläche entsprechen. Einer dieser Dispersionszweige sollte aber in diesem Fall doch aus der ersten Hälfte der Brillouinzone zurückgespiegelt sein. Die Erklärung der Ursache der hochfrequenten Verluste unter $\zeta = 0,5$ ist in diesem Fall aber schwer. Die Anwesenheit von Verunreinigungen auf der Probe kann durch AES ausgeschlossen werden. Eine Wasserstoffkontamination würde andererseits entweder C-H-Schwingungen bei 780 cm^{-1} und bei 3200 cm^{-1} oder eine H-Ni-Schwingung bei 590 cm^{-1} verursachen, die nicht beobachtet wurden. Die hochfrequenten Verluste könnten eventuell durch Anregung von an Defekten oder ungeordnet adsorbierten Kohlenstoffatome verursacht worden sein.

Eine endgültige Deutung der gemessenen Dispersionskurven wird aber erst anhand gitterdynamischer Rechnungen für das Phononspektrum der Ni(100)-(2x2)C Schicht möglich sein, die zur Zeit noch nicht vorhanden sind.

VI-4.4 Bedeckungsabhängigkeit der Phononfrequenzen

Um eine tiefere Einsicht in den Rekonstruktionsmechanismus zu gewinnen, wurde die Ni(100)-Oberfläche mit LEED und EELS als Funktion von θ_c untersucht. Dabei wurde die Probe schrittweise mit Kohlenwasserstoff begast und nach jeder Begasung auf 500 K gegläht, um den Wasserstoff zu desorbieren. Die LEED-Überstrukturen und die Energieverluste wurden danach bei $T = 130$ K untersucht.

Die beobachteten LEED-Strukturen sind in Abb. VI-20 gesammelt. Ab $\theta_c \sim 0,25$ wurde eine schwache Überstruktur beobachtet, für die bisher kein Modell im reellen Raum gefunden wurde. Ähnliches wird bei W(100)+H beobachtet und ist dort durch die Anwesenheit von Antiphasendomänen der rekonstruierten Oberfläche erklärt worden /87/. Dabei wird eine nicht-kommensurierte Überstruktur angenommen. Ob so ein Modell auch für das System Ni(100)-C in Frage kommen kann, steht noch offen. Die p4g-Rekonstruktion erfolgt erst ab der kritischen Bedeckung $\theta_c \sim 33$ %, wobei die erste schwache Struktur nur allmählich verschwindet. Der kritische Wert von θ_c hängt aber von der Temperatur ab, bei der der Kristall geheizt wird, um die Adsorbatschicht zu präparieren.

Die Dynamik der Oberfläche wurde an der Frequenz der senkrechten C-Ni Schwingung, $C_{\perp}$ in $\bar{\Gamma}$, und der S_4 -Mode in $\bar{X}$ verfolgt. Es ergibt sich dabei, daß die Frequenz beider Phononen eine Abhängigkeit sowohl von dem Bedeckungsgrad θ_c als auch von der Kristalltemperatur T zeigt. $\omega_{C_{\perp}}(\bar{\Gamma})$ und $\omega_{S_4}(\bar{X})$ sind in Abb. VI-21 als Funktion von θ_c bei $T = 130$ K und $T = 300$ K aufgetragen.

Wie man sehen kann beträgt $\omega_{C_{\perp}}(\bar{\Gamma})$ bei 130 K ca. 403 cm^{-1} bis $\theta_c \sim 0,25$, wo die erste geordnete Überstruktur auftritt. Es sei bemerkt, daß diese Frequenz nur um 8 cm^{-1} höher ist als diejenige der vertikalen Schwingung von Sauerstoff auf Ni(100) bei kleinen Bedeckungen. Bei Zimmertemperatur liegt die Frequenz von $C_{\perp}$ 10 cm^{-1} niedriger als bei 130 K, was auf eine starke Anarmonizität des Wechselwirkungspotentials hindeutet. Mit zunehmender C-Bedeckung sinkt $\omega_{C_{\perp}}(\bar{\Gamma})$ kontinuierlich bis auf 340 cm^{-1} ab. Eine so starke Frequenzverschiebung deutet darauf hin, daß eine Veränderung der chemischen

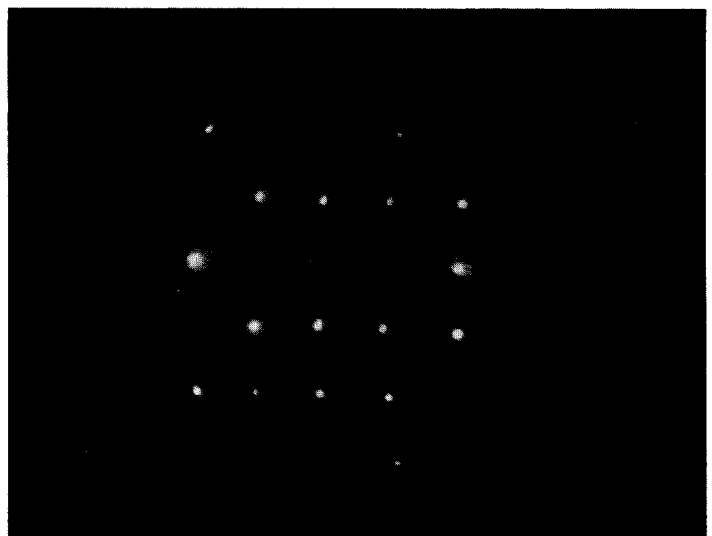
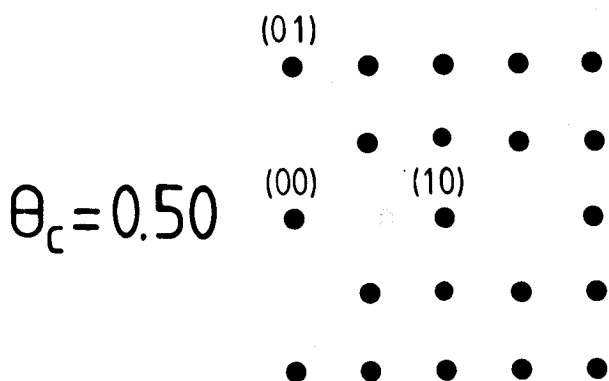
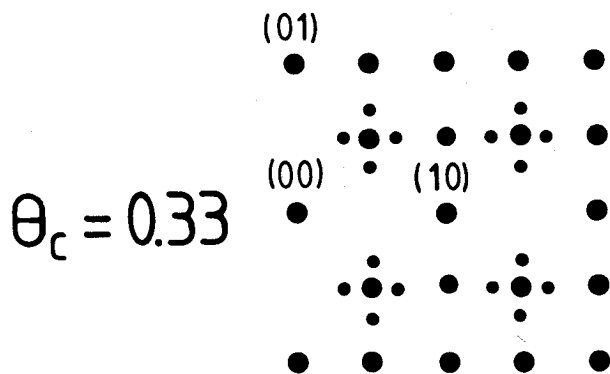
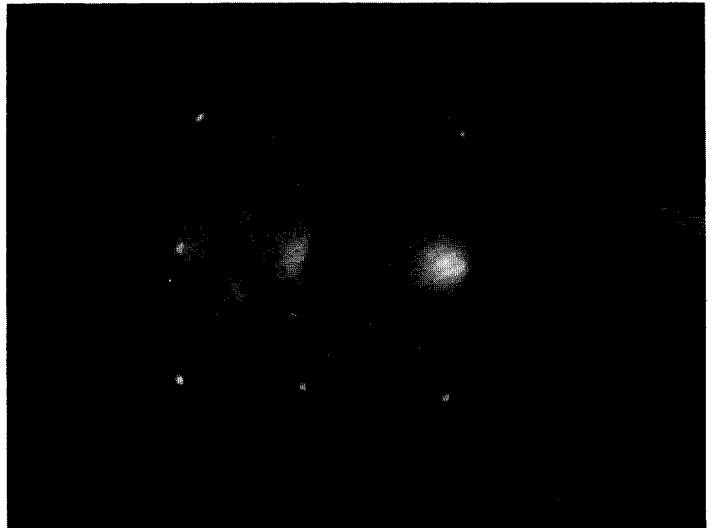
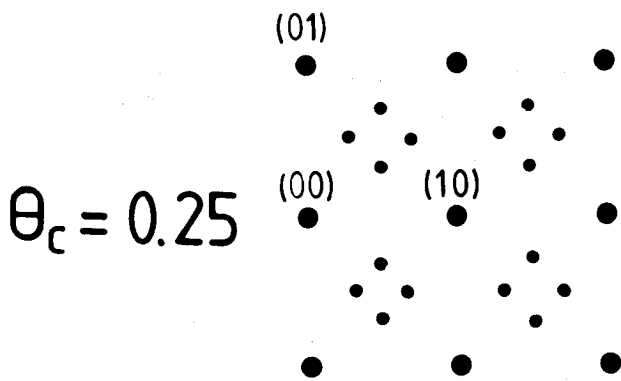


Abb. VI-20 a) LEED-Bild, das ab $\theta_c \approx 25\%$ beobachtet wird. Die Überstrukturereflexe sind ziemlich diffus.
 b) LEED-Bild ab $\theta_c \sim 33\%$. Die Oberfläche ist rekonstruiert, wie man an dem p4g LEED-Bild erkennen kann. Es gibt aber noch Domänen, die das diffuse LEED-Bild, wie in a), zeigen.
 c) LEED-Bild ab $\theta_c \sim 40\%$. Nur die p4g Reflexe sind zu sehen.

Bindung und möglicherweise des Abstandes zwischen C und Ni stattfindet. Man nimmt deswegen an, daß diese Verschiebung der Frequenz mit einer lokalen Verdrehung der Substratatome um das Adatom korreliert ist.

Bei der S_4 Mode wurde dagegen nur eine schwache Abhängigkeit der Frequenz von θ_c und T beobachtet. Innerhalb der Meßgenauigkeit wurde zudem bei dem kritischen Bedeckungsgrad, wobei die Oberfläche rekonstruiert, kein Einfluß auf ω_{S_4} beobachtet. Bei $\theta_c \sim 19\%$ und bei Zimmertemperatur ergab sich

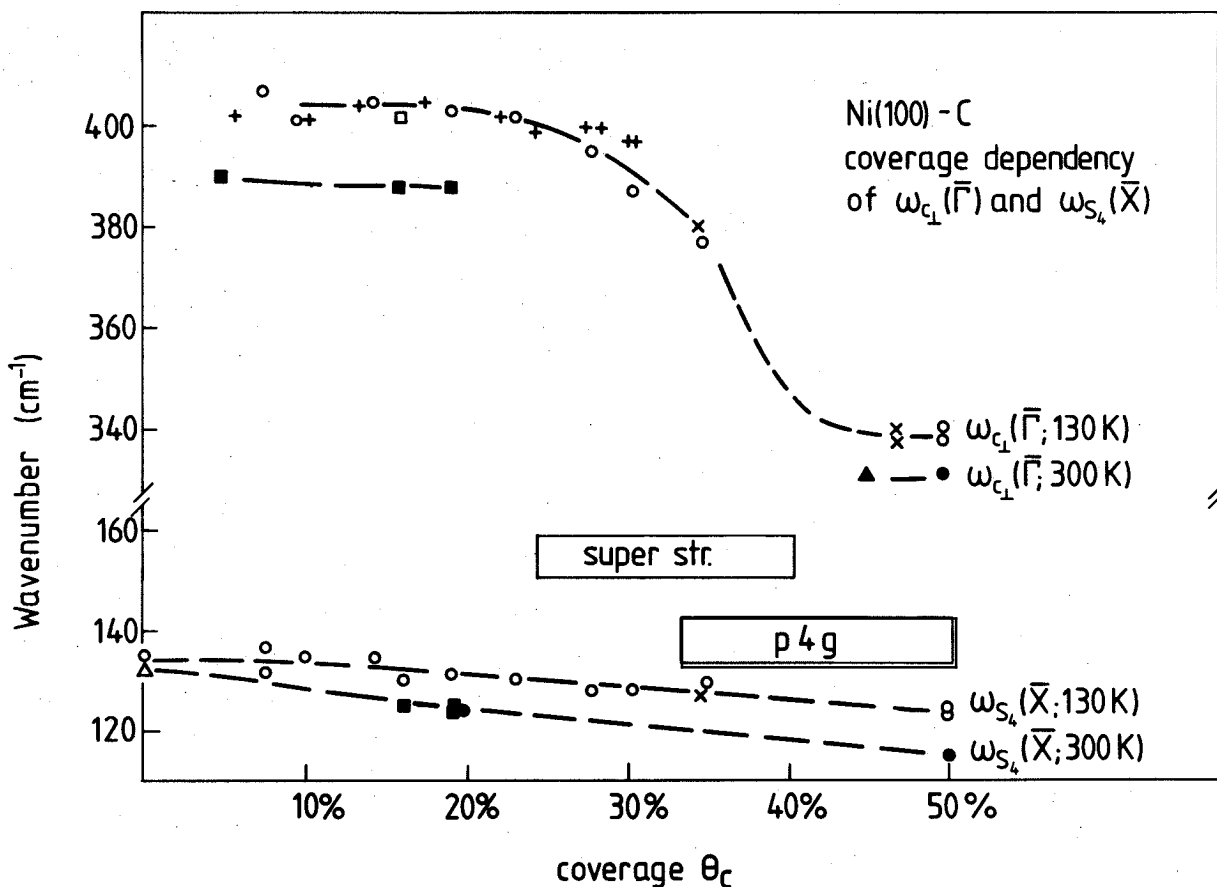


Abb. VI-21 Frequenzverschiebung der senkrechten C-Ni Schwingung $C_{\perp}$ in $\bar{\Gamma}$ und der S_4 Mode in $\bar{X}$ als Funktion der Kohlenstoffbedeckung. Kreuze und offene Symbole entsprechen Meßserien, die unter verschiedenen Streubedingungen bei $T = 130 \text{ K}$ aufgenommen wurden. Die gefüllte Symbole bezeichnen Messungen bei Zimmertemperatur. Typische Fehler betragen bei $\omega_{S_4} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ und bei $\omega_{C_{\perp}} \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Der Fehler bei θ_c ist 1 %. In der Abbildung sind auch die Bedeckungsbereiche eingetragen, bei denen LEED-Überstrukturen beobachtet werden.

$\omega_{S_4}(\bar{X}) = 124 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert stimmt mit dem Ergebnis der inelastischen Heliumstreuexperimente von der Göttinger Gruppe überein, die auch bei Zimmertemperatur und bei einem ähnlichen Kohlenstoff-Bedeckungsgrad /58/ durchgeführt wurden.

VI-5 Diskussion der Ergebnisse für die (2x2)-Überstrukturen auf Ni(100)

Die EELS-Untersuchung der Dynamik der Ni(100)-Oberfläche bei Adsorption von S, O und C hat gezeigt, wie diese Adsorbate große Veränderungen des Phononenspektrums der sauberen Oberfläche bewirken. Es gibt dabei eine Korrelation zwischen dem Einfluß des Adsorbates auf das Phononenspektrum und dem Abstand d_{10} des Adsorptionsplatzes von der äußersten Kristallschicht, der Adsorptionsenergie E_B und der Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$. Der Vergleich zwischen diesen Größen ist in Tabelle VI-1 wiedergegeben. Wie man sehen kann, hat E_B den kleinsten Wert bei Schwefel und nimmt bei Sauerstoff und Kohlenstoff zu, wobei d_{10} und $\Delta\Phi$ mit derselben Reihenfolge abnehmen.

Die Adsorbat-induzierte Rekonstruktion wurde kürzlich von H. Ibach et al. anhand gitterdynamischer Rechnungen und Gesamtenergieberechnungen diskutiert /88/. Diese Autoren zeigen, daß bei der Adsorption von Fremdatomen auf einem Al₉-Cluster Spannungen in der Oberfläche entstehen, wobei die Substratome der letzten Kristallschicht aus ihren Gitterplätzen gestoßen werden und in der Oberfläche zu relaxieren versuchen. Die Größenordnung dieser Effekte hängt dabei kritisch vom Verhältnis der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung zu der metallischen Bindung zwischen den Substratomen und von dem Abstand des Adsorbates von der Oberfläche ab. Die Rechnungen ergeben, daß, wenn das Adsorbat oberhalb der Oberfläche sitzt, eine Vergrößerung des äußersten Inter-schichtabstandes energetisch günstig ist, wenn jedoch das Adsorbat unterhalb der Oberfläche liegt, die Oberfläche rekonstruiert, wobei gerade die Verdrehung der Oberflächenatome um das Adsorbat energetisch günstig ist. Zudem wird die Hypothese aufgestellt, daß die Mode, die das beobachtete Verschiebungsmuster der Oberflächenatome liefert, auch ohne das Verschwinden der Kopplung zwischen den Nickelatomen der ersten und der zweiten Schicht erweichen und schließlich in der Oberfläche einfrieren konnte.

Obwohl die Rechnungen für Aluminium durchgeführt wurden, sollten diese Ergebnisse mindestens qualitativ auch für Nickel gelten. In der Tat sind sie in Einklang mit den Erscheinungen, die bei der experimentellen Untersuchung der Adsorbatschichten auf Ni(100) beobachtet wurden.

Bei Schwefel-Adsorption ist die Adsorptionsenergie zu klein und der Abstand des Adsorptionsplatzes zur Oberfläche zu groß, um beobachtbare Effekte auf das Phononspektrum zu verursachen. Die Oberfläche bleibt dabei kontrahiert, wie bei der sauberen Probe.

Die Adsorptionsenergie von Sauerstoff auf Ni(100) ist größer als diejenige des Schwefels (siehe Tabelle VI-1) und größer als die metallische Ni-Ni-Bindung. Der Abstand des Adsorptionsplatzes von der Oberflächenebene ist kleiner als im Fall des Schwefels, aber noch zu groß, um die Rekonstruktion der Oberfläche energetisch günstig zu machen. Die Anwesenheit des Adsorbates verursacht aber starke Spannungen in der Oberfläche, die zu einer Verschiebung der Ni-Atome in der Oberflächenschicht führt. In Abb. VI-22 wird gezeigt, wie bei der $p(2 \times 2)$ -Schicht oder bei ungeordneter Adsorption eine solche Verschiebung in der Oberflächenebene möglich ist, da nicht alle benachbarten Adsorptionsplätze besetzt sind. Bei der $c(2 \times 2)$ Schicht ist dies dagegen aus Symmetriegründen nicht möglich. Die Spannung würde sich dann auf den äußersten Interschichtabstand mit auswirken und die beobachtete starke Relaxation der Oberfläche verursachen.

Bei der Kohlenstoffadsorption, wobei die Adatome sehr nah zur Oberfläche ($d_{10} \sim 0,1 \text{ \AA}$) liegen und die Adsorptionsenergie sehr groß ist, ist schließlich die Spannung so groß, daß die Rekonstruktion des Substrates energetisch günstig ist. Die Tatsache, daß das Verschiebungsmuster der Substratatome auf ein eingefrorenes Phonon hindeutet, zeigt, daß die Oberflächendynamik eine sehr wichtige Rolle im Rekonstruktionsprozeß spielt. Es steht jedoch noch offen, wieso sich der Phasenübergang nicht auf die Frequenz von $S_4(\bar{X})$ widerspiegelt.

Tabelle VI-I

	θ	E_B [eV]	$\Delta\Phi$ [V]	d_{10} [$\text{\AA}$]	ϕ_{12}''	Oberflächenzustand
c(2x2)S	0,50	3	0,5	1,4	$1,2 \phi_B''$	kontrahiert
p(2x2)0	0,25	5		0,88	$0,9 \phi_B''$	leicht relaxiert
c(2x2)0	0,50	5	0,35	0,88	$0,3 \phi_B''$	relaxiert
(2x2)C	0,50	7	~ 0	0,1	?	rekonstruiert

Vergleich zwischen den (2x2)-Überstrukturen von S, 0 und C auf Ni(100). E_B ist die gemessene Adsorptionsenergie; die Werte stammen aus Ref. 80 und 89; $\Delta\Phi$ ist die Veränderung der Austrittsarbeit nach der Adsorption /59/, d_{10} ist der senkrechte Abstand des Adsorbates zur äußersten Nickelschicht; ϕ_{12}'' und ϕ_B'' sind die Kraftkonstanten zwischen den Nickelatomen in der ersten und in der zweiten Kristallschicht bzw. im Volumen.

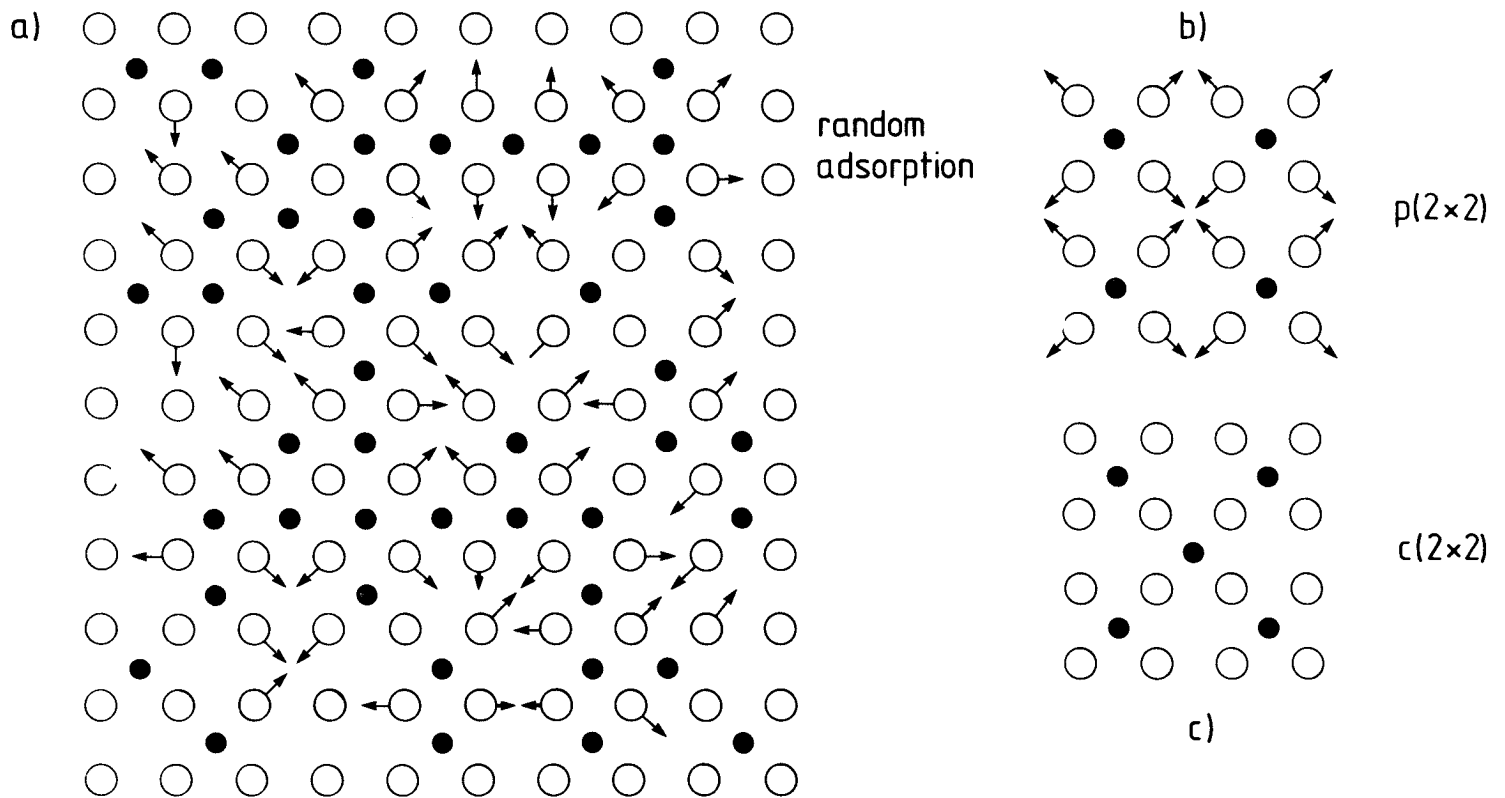


Abb. VI-22 Auswirkung der Sauerstoffadsorption auf die Adsorbatatome. Die offenen Kreise stellen Substratatome dar und die gefüllten Kreise Substratatome. Die Verschiebung der Substratatome aus den Gitterplätzen ist bei ungeordneter Adsorption (a) und bei der $p(2 \times 2)$ Überstruktur (b) möglich, bei der $c(2 \times 2)$ Überstruktur (c) jedoch aus Symmetriegründen verboten.

VII Zusammenfassung

Die Dynamik der sauberen Ni(100) und der darauf adsorbierten (2x2)-Strukturen von C, S und O wurde mit EELS in der Weitwinkelstreuung untersucht. Dabei konnten die Verluste sowohl der Substrat-Moden als auch der adsorbierten Moden beobachtet werden und deren Dispersionskurven aufgenommen werden.

Die Messungen des Phononspektrums der sauberen Probe ergeben, daß die Kraftkonstante ϕ_{12}'' zwischen den Nickelatomen der ersten und der zweiten Schicht um 15-20 % steifer als im Volumen angenommen werden muß, um die gemessenen Dispersionskurven mit gitterdynamischen Rechnungen beschreiben zu können. Aus den Verlustintensitäten konnte gefolgert werden, daß der äußerste Inter-schichtabstand um 2,5 % kontrahiert ist. Diese Kontraktion stimmt mit derjenigen überein, die mit Ionenrückstreuung beobachtet wurde /44,45/.

Bei Schwefel-, Sauerstoff- und Kohlenstoffadsorption zeigte sich, daß diese Adsorbate einen zunehmend starken Einfluß auf die Oberflächendynamik haben. Dabei nimmt mit derselben Reihenfolge die Adsorptionsenergie dieser Elemente auf Ni(100) zu, während der Abstand des Adsorbates zur Oberfläche und die Veränderung der Austrittsarbeit abnehmen. Der Schwefel verhält sich dabei relativ passiv auf der Oberfläche, die weiter noch kontrahiert bleibt. Der Sauerstoff verursacht bei der geordneten c(2x2)-Schicht eine starke Absenkung der Frequenz der Oberflächenmode S_4 am Zonenrand, die mit einer Relaxation der Oberfläche verbunden ist. Es ergibt sich, daß dieser Effekt bei ungeordneter O-Adsorption kleiner als in Anwesenheit von einer langreichweitigen Ordnung ist.

Schließlich bewirkt die C-Adsorption eine Rekonstruktion der Oberfläche, wobei die Drehbewegung der Nickelatome um das Adsorbat in der Oberfläche eingefriert und zwei Gleitebenen entstehen. Das Phononspektrum der rekonstruierten Oberfläche wird von der Anwesenheit der Gleitebene geprägt und zeigt interessante Erscheinungen, die jedoch bisher noch nicht vollständig erklärt werden konnten. Die Frequenz der Oberflächenmoden ist in Anwesenheit von Kohlenstoff von der Bedeckung und von der Kristalltemperatur abhängig, was auf starke anharmonische Effekte hindeutet. Es wurde kein Effekt auf die

Frequenz von $S_4(\bar{X})$ beobachtet bei der Bedeckung, bei der die Rekonstruktion eintritt.

Die beobachteten Effekte auf das Phononspektrum bei der Adsorption von Fremdatomen deuten auf den Aufbau von Spannungen zwischen den Ni-Atomen in der letzten Kristallschicht hin, die zu einer Relaxation oder zu einer Rekonstruktion der Oberfläche führen können.

Literaturverzeichnis

- /1/ Lord Rayleigh, London Math. Soc. Proc. 17, 4 (1885)
nachgedruckt in Scientific Papers by Lord Rayleigh, Vol. 2 (Dover, New York, 1964).
- /2/ A.E.H. Love, Some Problems of Geodynamics (Cambridge U.P., London, England, 1911).
- /3/ R. Stoneley, Proc. Roy. Soc. (London) A106, 416 (1924)
- /4/ Yu.V. Gulyaev, Zh. Ekperim: Teor. Fiz. Pismov Redaktsiya 9, 63 (1969) [Sov. Phys. JETP Letters 9, 37 (1969)];
J.L. Bleustein, Appl. Phys. Letters 13, 412 (1969);
L. Altman, Electronics 42, Nov. 10, 94 (1969);
J.H. Collins und P.J. Hagon, Electronics 43, Jan. 19, 110 (1970).
- /5/ H. Matthews, Surface Wave Filters (Wiley, New York 1977).
- /6/ M. Strongin, O.F. Kammerer, J.E. Crow, R.D. Parks, D.H. Douglass, J.R. und M.A. Jensen, Phys. Rev. Lett. 2, 1320 (1968).
- /7/ G. Somorjai, Chemistry in two Dimensions, Cornell University Press, Ithaca and London, 1981, S. 126 ff.
- /8/ E. Tosatti in: Festkörperprobleme, herausgegeben von O. Madelung, Vol. 15, S. 113 (Pergamon, New York, 1975);
A. Fasolino, G. Santoro und E. Tosatti, Phys. Rev. Lett. 44, 1684 (1980).
- /9/ R.E. Allen, G.P. Alldredge, und F.W. de Wette, Phys. Rev. B 4, 1661 (1971).
- /10/ J.R. Sandercock, Solid State Comm. 26, 547 (1978).
- /11/ V. Bortolani, F. Nizzoli, G. Santoro, A. Marvin, J.R. Sandercock, Phys. Rev. Lett. 43, 224 (1979).
- /12/ N. Cabrera, V. Celli, R. Manson, Phys. Rev. Lett. 22, 346 (1969)
- /13/ G.B. Brusdeylins, R.B. Doak, J.P. Toennies, Phys. Rev. B 27, 3662 (1983).
- /14/ G. Brusdeylins, R.B. Doak, J.P. Toennies, Phys. Rev. Lett. 44, 1417 (1980).
- /15/ H. Ibach und D.L. Mills, Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations, Academic Press, New York (1982).
- /16/ S. Lehwald, J. Szeftel, H. Ibach, T.S. Rahman, D.L. Mills, Phys. Rev. Lett. 50, 518 (1983).
- /17/ H. Ibach, Proc. Vth Intern. Conf. Solid Surfaces, Madrid, 1983.

- /18/ J. Szeftel, S. Lehwald, H. Ibach, T.S. Rahman, D.L. Mills und J.E. Black, Phys. Rev. Lett. 51, 268 (1983).
- /19/ T.S. Rahman, D.L. Mills, J.E. Black, J.M. Szeftel, S. Lehwald, H. Ibach, Phys. Rev. B 30, 589 (1984).
- /20/ Mu-Liang Xu, B.M. Hall, S.Y. Tong, M. Rocca, H. Ibach, S. Lehwald, J.E. Black, Phys. Rev. Letters 54, 1171 (1985).
- /21/ S.W. Musser, K.H. Rieder, Phys. Rev. B 2, 3034 (1970).
- /22/ G. Armand, J.B. Theeten Phys. Rev. B 9, 3969 (1975).
- /23/ V. Bortolani, A. Franchini, F. Nizzoli, G. Santoro in: Dynamics of Gas-Surface Interaction (herausgegeben von G. Benedek und U. Valbusa) Springer, Berlin (1982) S. 196.
- /24/ J.E. Black, D.A. Campbell, R.F. Wallis, Surf. Sci. 115, 161 (1982).
- /25/ J.E. Black, B. Laks, D.L. Mills, Phys. Rev. B 22, 1818 (1980).
- /26/ T.S. Rahman, J.E. Black, D.L. Mills, Phys. Rev. B 25, 883 (1982);
ibid. Phys. Rev. B 27, 4072 (1983).
- /27/ R.E. Allen, G.P. Alldredge, F.W. De Wette, Phys. Rev. B 4, 1648 (1971).
- /28/ Ertl und Küppers "Low Energy Electrons and Surface Chemistry" (Monographs in Modern Chemistry, Hrsg. H.F. Ebel, Verlag Chemie GMBH Weinheim 1974) S. 196.
- /29/ H. Ibach: in Electron Spectroscopy for Surface Analysis (Hrsg. H. Ibach) Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1977) S. 1;
- /30/ J.C. Shelton, Surf. Sci. 44, 305 (1974).
- /31/ S.Y. Tong, C.H. Li, D.L. Mills, Phys. Rev. Lett. 44, 407 (1980);
C.H. Li, S.Y. Tong, D.L. Mills, Phys. Rev. B 21, 3057 (1980).
- /32/ Mu Liang Xu, B.M. Hall, S.Y. Tong, nicht veröffentlichtes Ergebnis.
- /33/ A.C. Levi und H. Suhl, Surf. Sci. 88, 221 (1979).
- /34/ R.B. Doak, U. Harten, J.P. Toennies, Phys. Rev. Lett. 51, 578 (1983)
- /35/ V. Bortolani, A. Franchini, F. Nizzoli, G. Santoro, G. Benedek, V. Celli, N. Garcia, Solid State Commun. 12, 1045 (1983).
- /36/ L. Mattera, C. Salvo, S. Terreni, F. Tommasini, U. Valbusa, Phys. Rev. B 26, 3469 (1982);
L. Mattera, M. Rocca, C. Salvo, S. Terreni, F. Tommasini, U. Valbusa, Surf. Sci. 124, 571 (1983).
- /37/ E. Semerad, E.M. Hörnl, Proceedings of the VIII Symposium on Molecular Beams, Cannes, 1981.

- /38/ H. Steininger, Promotionsarbeit, JÜL-Bericht 1763, Januar 1982.
- /39/ M. De Crescenzi, L. Papagno, G. Chiarello, R. Scarmozzino, E. Colavita, R. Rosei, S. Molilio, Solid State Comm. 40, 613 (1981).
- /40/ J.B. Pendry, D.K. Saldin, Surf. Sci. 145, 33 (1984).
- /41/ M. Rocca, S. Lehwald, H. Ibach, T.S. Rahman, wird veröffentlicht.
- /42/ M. Rocca, H. Ibach, S. Lehwald, Mu-Liang Xu, B.M. Hall, S.Y. Tong, in: "The structure of surfaces" (Springer Verlag, Heidelberg, 1985).
- /43/ M.A. Van Hove und S.Y. Tong, Surface Crystallography by LEED (Springer Verlag, Heidelberg, 1979) S. 263
- /44/ J.W.M. Frenken, R.G. Smeenk, J.F. Van der Veen, Surf. Sci. 135, 147 (1983).
- /45/ J.W.M. Frenken, J.F. Van der Veen, G. Allan, Phys. Rev. Lett. 51, 1876 (1983).
- /46/ G.W. Farnell in: Physical Acoustics, Vol. 6, herausgegeben von W.P. Mason und R.N. Thurston (Academic, New York).
- /47/ M. Rocca, S. Lehwald, H. Ibach und T.S. Rahman, Surf. Sci. 138, L123 (1984).
- /48/ J. Black, persönliche Mitteilung.
- /49/ G. Allan, Surf. Sci. 85, 37 (1979).
- /50/ D.L. Adams, H.B. Nielsen, J.N. Andersen, I. Stensgaard, R. Feidenhans'l, J.E. Sørensen, Phys. Rev. Lett. 49, 669 (1982)
- /51/ V. Jensen, H.B. Nielsen, J.N. Andersen und D.L. Adams, Surf. Sci. 116, 66 (1982).
- /52/ J.R. Noonan und H.L. Davis, Surf. Sci. 99, L429 (1980).
- /53/ R. Feidenhans'l, J.E. Sørensen, I. Stensgaard, Surf. Sci. 134, 329 (1983).
- /54/ B.F. Mason und B.R. Williams, Phys. Rev. Lett. 46, 1138 (1981).
- /55/ J.P. Toennies, Konferenz in Prag
- /56/ V. Bortolani, A. Franchini, F. Nizzoli, G. Santoro, Phys. Rev. Lett. 52, 429 (1984).
- /57/ J.P. Toennies, J. Vac. Sci. Technol. A 2 (2) April 1984.
- /58/ U. Harten, J.P. Toennies, C. Wöll, persönliche Mitteilung.
- /59/ S. Andersson, Surf. Sci. 79, 385 (1979).
- /60/ J. Szeftel, S. Lehwald, Surf. Sci. 143, 11 (1984).
- /61/ J.E. Demuth, D.W. Jepsen und P.M. Marcus, Phys. Rev. Lett. 31, 540 (1973).
- /62/ S. Brennan, J. Stöhr, R. Jaeger, Phys. Rev. B 24, 4871 (1981).

- /63/ P.J. Orders, B. Sinković, C.S. Fadley, R. Trehan, Z. Hussain, J. Le-cante, Phys. Rev. B 30, 1838 (1984).
- /64/ J.J. Bartou, C.C. Bahr, Z. Hussain, S.W. Robey, J.G. Tobin, L.E. Kel-branoff, D.A. Shirley, Phys. Rev. Lett. 51, 272 (1983).
- /65/ D.H. Rosenblatt, J.G. Tobin, M.G. Mason, R.F. Davis, D.A. Shirley, C.H. Li, S.Y. Tong, Phys. Rev. B 23, 3828 (1981).
- /66/ S. Andersson, P.-A. Karlsson, M. Persson, Phys. Rev. Lett. 51, 2378 (1983).
- /67/ S. Lehwald, H. Ibach in: Vibrations at Surfaces, herausgegeben von R. Caudano, J.M. Gilles und A.A. Lucas (Plenum, New York, 1982) S. 137.
- /68/ S. Lehwald, M. Rocca, H. Ibach, T.S. Rahman, zu veröffentlichen in Phys. Rev. B.
- /69/ B. Chakraborty, S. Holloway, J.K. Nørskov, wird veröffentlicht.
- /70/ M. De Crescenzi, F. Antonangeli, C. Bellini, R. Rosei, Phys. Rev. Lett. 50, 1949 (1983).
- /71/ P.H. Citrin, P. Eisenberger, R.C. Hewitt, Phys. Rev. Lett. 41, 309 (1978).
- /72/ J. Stöhr, R. Jäger, T. Kendelewicz, Phys. Rev. Lett. 49, 142 (1982).
- /73/ K.H. Rieder, Surf. Sci. 128, 325 (1983).
- /74/ T.H. Upton und W.A. Goddard III, Phys. Rev. Lett. 46 1635 (1981).
- /75/ C.W. Bauschlicher Jr. und P.S. Bagus, Phys. Rev. Lett. 52, 200 (1984).
- /76/ G. Dalmai-Imelik, J.C. Bertolini, J. Rousseau, Surf. Sci. 63, 67 (1977).
- /77/ H. Ibach, D. Bruchmann, Phys. Rev. Lett. 44, 36 (1980).
- /78/ G. Benedek und F. Nardelli, Phys. Rev. 155, 1004 (1967).
- /79/ G. Benedek, persönliche Mitteilung.
- /80/ J.E. Demuth und T.N. Rhodin, Surf. Sci. 45, 249 (1974).
- /81/ L.C. Isett und J.M. Blakely, Surf. Sci. 47, 645 (1975).
- /82/ J.H. Onuferko, D.P. Woodruff, B.W. Holland, Surf. Sci. 87, 357 (1979).
- /83/ K.H. Rieder und H. Wilsch, Surf. Sci. 131, 245 (1983).
- /84/ T.S. Rahman, H. Ibach, wird veröffentlicht.
- /85/ E.K. Ko, R.J. Madix, Appl. Surf. Sci. 3, 236 (1979).
- /86/ A.R. Miller, Proc. Camb. Phil. Soc. 43, 232 (1947).
- /87/ R.A. Barker und P.J. Estrup, J. Chem. Phys. 74 (2), 1442 (1981).
- /88/ H. Ibach, J.E. Müller, T.S. Rahman, wird veröffentlicht auf Phil. Trans. Royal Soc.
- /89/ J.B. Benzinger, R.E. Preston, Surf. Sci. 141, 567 (1984)

Danksagung

Prof. Dr. H. Ibach danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für ihre Betreuung und für die Möglichkeit, die Arbeit im IGV der KFA Jülich durchführen zu können.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen führte ich durch im EELS-Labor in enger Zusammenarbeit mit Prof. Dr. H. Ibach, Dr. S. Lehwald und der technischen Unterstützung von D. Bruchmann. Diesen Kollegen möchte ich danken, sowohl für die ständige Diskussionsbereitschaft als auch für das angenehme Arbeitsklima, das wesentlich zu meiner Arbeitslust beitrug.

Mein Aufenthalt in Deutschland wurde durch Stipendien des Deutschen Akademischen Austauschdienstes und des Consiglio Nazionale delle Ricerche Italiens ermöglicht. Diesen Organisationen gilt mein bester Dank für die finanzielle Unterstützung.

Bedanken möchte ich mich weiter auch für Diskussionen, Ratschläge und Tips mit Prof. Dr. G. Comsa, Dr. J. Szeftel, Dr. R. Franchy, Dr. G. Benedek, Prof. Dr. T.S. Rahman und Dr. J.E. Müller.

M. Wuttig und W. Daum möchte ich für das kritische Lesen von Auszügen des Manuskriptes danken.

U. Harten und Ch. Wöll danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft und Mitteilung von nicht veröffentlichten Ergebnissen.

U. Marx und R. Hoven schulde ich die Zeichnungen in dieser Arbeit, D. Krüger die Reinschrift.

Weiter gilt mein bester Dank allen Jülicher und Aachener Freunden, deren moralische Unterstützung alle Schwierigkeiten zu überwinden half.

