

# Zur charakteristischen Streuung langsamer Elektronen an Ni(111) und ihrer Temperaturabhängigkeit im Bereich des ferromagnetischen Curie-Punktes

B. HEIMANN und J. HÖLZL \*

Physikalisches Institut der Technischen Universität Clausthal, Germany

(Z. Naturforsch. 27 a, 408—419 [1972]; eingegangen am 12. Dezember 1971)

Herrn Prof. Dr. K. MOLIÈRE zu seinem 60. Geburtstag gewidmet

*Characteristic Scattering of Low Energy Electrons from Ni(111) and its Temperature Dependence in a Range Containing the Ferromagnetic Curie-point*

Characteristic energy losses (CEL) of slow electrons scattered from a Ni(111) surface were studied using primary energies  $E_p$  in the range  $150 \leq E_p \leq 600$  eV. Special attention was given to the cleanliness of the crystal surface. In particular, CEL were studied as function of temperature  $T$  in the range containing the Curie-temperature  $T_c$ . The volume loss energy  $\hbar \omega_p$  shows an anomalous variation in the region of  $T_c$  superimposed on a linear decrease from  $T=100^\circ\text{C}$  to  $T=700^\circ\text{C}$ , while the surface loss energy  $\hbar \omega_s$  remains constant in this range within the error of measurement ( $\pm 0.1$  eV);  $\hbar \omega_p$  and  $\hbar \omega_s$  could be identified in connection with optical measurements of VEHSÉ and ARAKAWA<sup>14</sup>. A possible explanation of the variation of loss energy  $\hbar \omega_p$  is given in terms of electronic band structure changes.

## I. Einleitung

Treffen Primärelektronen (P) auf einen metallischen Festkörper, so unterliegen sie dabei einer Reihe von Streuprozessen. Im besonderen können sie *charakteristische Energieverluste* (CEV) anregen. Im Spektrum der CEV, das etwa bei senkrechter Inzidenz der P in dem Halbraum um die Einschußrichtung winkelintegral beobachtet wird, unterscheidet man verschiedenartige Verluste. Ihrer Interpretation liegt die Anregung von Einelektronen- bzw. Vielelektronen-Prozessen zugrunde. Im ersten Fall spricht man von Intra- und Interband-Übergängen, im zweiten von Plasmaschwingungen des freien Elektronen-Gases. Bei den nicht einfachen Metallen (etwa den Übergangsmetallen) ist zumeist auch eine Kopplung beider Prozesse gegeben<sup>1</sup>.

Damit ist einerseits die Interpretation der Verlustspektren solcher Metalle hinsichtlich des Anregungsmechanismus mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Andererseits sind gerade wegen der u. U. starken Kopplung zwischen Einzel- und kollektiven Anregungsprozessen die Übergangsmetalle von besonderem Interesse. Dieses wird deutlich, wenn man bedenkt, daß sowohl die energetische Lage als auch die Intensität und Halbwertsbreite gewisser Verluste wesentlich von der Bandstruktur solcher Emittierer bestimmt werden. Man kann demnach aus dem genauen Studium der Spektren der CEV zusammen

mit Ergebnissen anderer Experimente zusätzliche Informationen über die Bandstruktur solcher nicht einfacher Metalle erwarten.

In der vorliegenden Arbeit haben wir im Hinblick auf solche Überlegungen eine reine Ni(111)-Oberfläche untersucht. Im einzelnen waren für unser Experiment die folgenden Gesichtspunkte wesentlich:

1. Die aus Elektronenstreuexperimenten gewonnenen Ergebnisse älterer<sup>2-7</sup> und neuerer<sup>8-12</sup> Untersuchungen des Spektrums der CEV von Ni-Oberflächen sind teils widersprüchlich, teils unvollständig.
2. Neben den Resultaten aus Elektronenstreuexperimenten sind in der Literatur auch optische Messungen an Ni bekannt<sup>9, 13, 14</sup>, aus denen Aussagen über den kollektiven bzw. Einelektronen-Charakter von elektronischen Wechselwirkungsprozessen gewonnen werden können. Solche Ergebnisse sind im besonderen Maße im Hinblick auf gezielte Elektronenstreuexperimente bedeutungsvoll.
3. Neben diesen unter 1. und 2. angeführten experimentellen Resultaten zeigen neuere theoretische Arbeiten<sup>15-17</sup> zur Bandstruktur von Ni u. a. das Ergebnis, daß sich die Zustandsdichte des 3d-Bandes beim Überschreiten der Curie-Temperatur  $T_c$  in charakteristischer Weise ändert. In diesem Zusammenhang sind experimentelle Unter-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. HÖLZL, Gesamthochschule Kassel, Fachbereich Physik, 3500 Kassel, Heinrich-Plett-Straße 40.

\* Neue Anschrift: Gesamthochschule Kassel, Fachbereich Physik, 3500 Kassel, Heinrich-Plett-Straße 40.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

suchungen der Temperaturabhängigkeit des Spektrums der CEV im Bereich von  $T_c$  von Interesse.

4. Untersuchungen dieser Art wurden von BOROWSKI et al.<sup>11</sup> und von JORDAN<sup>9</sup> durchgeführt. Die Autoren<sup>11</sup> fanden keine Änderung des Spektrums der CEV beim Überschreiten von  $T_c$ . JORDAN<sup>9</sup> konnte als Funktion der Temperatur nur eine Änderung des Spektrums bezüglich Intensität und Halbwertsbreite, nicht jedoch der Energie einiger CEV nachweisen.

Eingehendere Überlegungen, die im Laufe dieser Arbeit im einzelnen dargelegt werden sollen, zeigen, daß auf Grund der theoretisch postulierten Bandstruktur-Änderung bei einem Phasenübergang II. Art, wie er bei  $T_c$  vorliegt, eine Änderung einiger CEV hinsichtlich ihrer energetischen Lage zu erwarten ist.

Dieses experimentell zu realisieren ist der wesentliche Inhalt der vorliegenden Arbeit. In einer Veröffentlichung haben wir zu diesem Gegenstand kürzlich berichtet<sup>18</sup>.

## II. Theoretische Grundlagen

BOHM und PINES<sup>19</sup> haben die Anregung von Plasmaschwingungen bei Vorhandensein eines freien Elektronengases im metallischen Festkörper erstmalig umfassend mittels einer kollektiven Theorie behandelt. Bei den einfachen Metallen (etwa Alkalien usw.), deren Valenzelektronen als „quasifrei“ im Vergleich zu den stark gebundenen Rumpfelektronen betrachtet werden können, ist das Modell freier Elektronen eine gute Näherung zur Beschreibung der dort auftretenden kollektiven Oszillationen. Die Frequenz der Volumenplasmaschwingung  $\hbar \omega_p$  berechnet sich unter diesen Voraussetzungen zu:

$$\omega_p = (4 \pi n_0 e^2 / m)^{1/2}. \quad (1)$$

Dabei bedeuten  $n_0$  die Dichte der Valenzelektronen,  $e$  und  $m$  die Ladung bzw. die Masse des freien Elektrons.

RITCHIE<sup>20</sup> konnte außerdem mit Hilfe einer konsistenten Theorie die Existenz der sogen. Oberflächenplasmaschwingung nachweisen, deren Frequenz  $\omega_s$  sich unter der Voraussetzung, daß das den metallischen Halbraum begrenzende Medium Vakuum ist, darstellt als:

$$\omega_s = (1/\sqrt{2}) \omega_p. \quad (2)$$

Mit Hilfe der Gln. (1) und (2) lassen sich die Energien von Oberflächenplasmaverlust  $\hbar \omega_s$  und Volumenplasmaverlust  $\hbar \omega_p$  direkt berechnen und mit

experimentellen Ergebnissen vergleichen. In einer zusammenfassenden Darstellung<sup>21</sup> kann man dazu eine große Zahl von Daten finden.

Einer wesentlich schwierigeren Situation bei der Diskussion der Plasmaschwingungen steht man gegenüber, wenn man sich im folgenden mit den *nicht einfachen* Metallen (etwa den 3d-Übergangsmetallen) beschäftigt. Diese lassen sich nicht mit dem Modell freier Elektronen beschreiben.

Bei diesen Metallen ist die Bandstruktur bzw. das durch sie bestimmte Spektrum der Einzelanregungsprozesse (Intra- und Interbandübergänge) von wesentlicher Bedeutung im Zusammenhang mit der Anregung kollektiver Prozesse. Betrachtet man das hier untersuchte Übergangsmetall Ni, so läßt sich die Anregung von Plasmaschwingungen beschreiben als Schwingung der quasifreien 4s-Elektronen und einiger schwach gebundener 3d-Elektronen<sup>9</sup>. Dabei bewirkt die mögliche Anregung hochenergetischer Interbandübergänge der 3d-Elektronen eine Verschiebung der nach dem Modell freier Elektronen berechneten Plasmaenergie  $\hbar \omega_p$  zu einem Energiewert  $\hbar \omega$ , der sich im Falle Ni beträchtlich von  $\hbar \omega_p$  unterscheidet.

Der Einfluß des Spektrums der Einzelanregungsprozesse auf die Plasmaenergie läßt sich an Hand der sogen. *Plasmasdispersions-Relation*, wie sie etwa von BOHM und PINES<sup>19</sup> hergeleitet wurde, qualitativ abschätzen. Die Relation gibt einen Ausdruck für die Plasmafrequenz unter Berücksichtigung der Mitwirkung von Einzelanregungsprozessen. Sie ist in vereinfachter Form ohne Berücksichtigung von Austausch- und Korrelationseffekten zwischen Rumpf- und Valenzelektronen, sowie ohne Berücksichtigung irgendwelcher Dämpfungsmechanismen wiedergegeben:

$$\omega^2 = \omega_p^2 + \frac{4 \pi e^2}{m} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\nu} \frac{f_{\mathbf{k},\nu} \omega_{\mathbf{k},\nu}^2}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{k},\nu}^2}. \quad (3)$$

Dabei ist  $\omega_p$  gegeben durch Gl. (1);  $f_{\mathbf{k},\nu}$  sind die Oszillatorenstärken der Übergänge zwischen dem Grundzustand  $\nu=0$  und einem angeregten Zustand  $\nu$ ;  $\omega_{\mathbf{k},\nu}$  sind die entsprechenden Frequenzen und  $\mathbf{k}$  ist der zu dem jeweiligen Übergang gehörige Wellenvektor (innerhalb einer reduzierten Brillouin-Zone).

Man erkennt aus Gl. (3), daß sich der Einfluß von Übergängen, deren Frequenzen  $\omega_{\mathbf{k},\nu}$  in der Nähe der Plasmafrequenz liegen, wegen des Resonanzcharakters der Doppelsumme in einem merklichen Beitrag der Summenglieder zu  $\omega_p$  auswirkt.

Untersucht man den Einfluß von Einzelanregungsprozessen auf die Plasmafrequenz an Hand der Gl. (3) genauer (s. auch NOZIERES und PINES<sup>22</sup>), so läßt sich folgendes über Richtung und Größe der Verschiebung von  $\omega$  feststellen:

1. Hochenergetische Interbandübergänge, deren Frequenzen  $\omega_{k,v}$  geringfügig über  $\omega$  liegen, bewirken eine starke Verschiebung von  $\omega$  zu Werten  $\omega < \omega_p$ . Im besonderen ist entsprechend Gl. (3) eine zusätzliche Änderung von  $\omega$  zu erwarten, wenn sich unter der Voraussetzung  $\omega_{k,v} \approx \omega$  etwa die Oszillatorenstärken  $f_{k,v}$  ändern. Eine solche Änderung sollte, wie an Hand der Abb. 1 später diskutiert wird, als Folge der magnetischen Zustandsänderung im Bereich von  $T_c$  auftreten.
2. Niederenergetische Intra- und Interbandübergänge mit  $\omega_{k,v} < \omega$  werden  $\omega$  kaum merklich beeinflussen, da die Doppelsumme in Gl. (3) für diesen Fall keinen merklichen Beitrag zu  $\omega_p$  liefert.
3. Quantitativ ist keine Aussage über die Verschiebung von  $\omega$  möglich, da die  $f_{k,v}$  unbekannt sind.

Unter 1. und 2. wurde der Einfluß der Übergänge mit  $\omega_{k,v} \gtrsim \omega$  und  $\omega_{k,v} < \omega$  auf die Plasmafrequenz diskutiert. Diese Übergänge sind die auf Grund von Literaturdaten in Ni wahrscheinlichen Übergänge. Im folgenden soll auf diese Daten und die Übergänge selbst eingegangen werden:

Hochenergetische, den Energien 19–20 eV bzw. 27 eV zugehörige Interbandübergänge sind auf Grund von Röntgen-Absorptionsdaten<sup>23</sup> und Elektronenstreuexperimenten<sup>12</sup> in Ni zu erwarten. Darüber hinaus ergaben Röntgen-Absorptionsmessungen von TOMBOULIAN et al.<sup>24</sup> eine Absorptionskante bei etwa 66 eV, die von den Autoren in Verbindung mit einer Ionisation der  $M_{2,3}$ -Schale interpretiert wird.

Niederenergetische Interbandübergänge mit den Energien 1,4 eV bzw. 4 eV sind auf Grund optischer<sup>13, 25</sup> Photoemissions<sup>14</sup>, Ionenneutralisationspektroskopischer<sup>26</sup> und Röntgen-Emissionsuntersuchungen<sup>27</sup> in Ni nachgewiesen. Im Energiebereich um die Oberflächenplasmaenergie  $\hbar \omega_s = 8$  eV (siehe Abschn. IV.1) sind unseres Wissens Einzelanregungsprozesse weder theoretisch zu erwarten noch experimentell nachgewiesen.

Die angeführten Übergänge werden bei der Interpretation einiger der im eigenen Experiment nachgewiesenen CEV herangezogen (s. Abschn. IV.1). Sie sind darüber hinaus bei der Interpretation der

Ergebnisse bezüglich der Temperaturabhängigkeit einiger CEV von wesentlicher Bedeutung (s. Abschn. IV.3).

In der Einleitung ist bereits auf das Vorhandensein optischer Untersuchungen an Ni hingewiesen worden. Wegen der engen Beziehung zwischen optischen und kollektiven elektronischen Festkörpereigenschaften ist mit Hilfe solcher Untersuchungen im allgemeinen eine Aussage hinsichtlich des kollektiven Charakters einiger CEV möglich. Grundlage zu diesen Überlegungen ist die *dielektrische Theorie*, auf deren wesentliche Ergebnisse hinsichtlich der Bestimmung von Volumen- und Oberflächenplasmafrequenz kurz eingegangen werden soll:

Nach FRÖHLICH und PELZER<sup>28</sup> ist die Wahrscheinlichkeit der Anregung eines Volumenplasmons dort am größten, wo die Energieverlustfunktion

$$-\text{Im}(1/\epsilon) = \epsilon_2/(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2) = 2nK/(n^2 + K^2)^2 \quad (4)$$

ihr Maximum besitzt.  $n$  und  $K$  sind dabei die optischen Konstanten,  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  Real- bzw. Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ ; Gl. (4) wird dort maximal, wo  $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$  oder  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  annähernd den Wert Null annehmen. Letztere ist die notwendige Bedingung für die Anregung eines Volumenplasmons.

In ähnlicher Weise läßt sich aus dem Maximum der Energieverlustfunktion

$$\begin{aligned} -\text{Im}\left(\frac{1}{\epsilon + 1}\right) &= \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 1)^2 + \epsilon_2^2} \\ &= \frac{2nK}{(n^2 - K^2 + 1)^2 + 4n^2K^2} \end{aligned} \quad (5)$$

und aus der Bedingung  $\epsilon_1 = -1$ ;  $\epsilon_2 \ll 1$ , nach RITCHIE<sup>20</sup> auf die energetische Lage des Oberflächenplasmaverlustes schließen. Aus der Kenntnis der Frequenzabhängigkeit der beiden genannten Energieverlustfunktionen ist also die Identifizierung von Volumen- und Oberflächenplasmaverlust in CEV-Spektren nicht einfacher Metalle möglich.

Für Ni wurden die Energieverlustfunktionen von VEHSE und ARAKAWA<sup>14</sup> aus optischen Reflexionsmessungen bestimmt. Ihre Ergebnisse sind im Zusammenhang mit der Interpretation der im eigenen Experiment nachgewiesenen CEV von wesentlicher Bedeutung (s. Abschn. IV.1).

Im weiteren soll auf die ebenfalls bereits in der Einleitung zitierten Arbeiten zur Bandstruktur von Ni und ihrer Änderung am ferromagnetischen Curie-Punkt  $T_c$  eingegangen werden. Ein Ergebnis dieser

Bandrechnungen<sup>15-17</sup> ist die Existenz einer Energieaufspaltung des 3d-Bandes im ferromagnetischen Zustand und ihr Verschwinden im paramagnetischen Zustand analog dem STONER-WOHLFARTHschen<sup>29</sup> Bandmodell ferromagnetischer 3d-Metalle. Ergebnisse von optischen Absorptionsmessungen an Ni<sup>30</sup> oberhalb und unterhalb von  $T_c$  lassen sich mit Hilfe dieses Modells interpretieren. Die dabei ermittelte Bandaufspaltung  $\Delta E = 0,4$  eV ist in Übereinstimmung mit den aus den Bandrechnungen<sup>15, 17</sup> ermittelten Werten  $\Delta E = 0,37$  eV bzw.  $\Delta E = 0,4$  eV, sowie mit einem von WOHLFARTH<sup>31</sup> angegebenen Wert  $\Delta E = 0,35 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$ , der den Mittelwert der Ergebnisse einer Vielzahl von Bandstrukturrechnungen darstellt.

In Abb. 1 sind die 3d-Band-Zustandsdichten von ferro- und paramagnetischem Ni nach Bandrechnungen von HODGES et al.<sup>15</sup> dargestellt. Aufgetragen ist dabei die Zahl der Energiezustände pro Energieintervall (in Rydberg) und Atom als Funktion der Energie (in Rydberg), jeweils für die beiden Unterbänder (Minoritäts- und Majoritätsspinband). Die ausgezogenen Kurven stellen die Zustandsdichten im ferromagnetischen, die gestrichelten Kurven diejenigen im paramagnetischen Zustand dar. Eingetragen sind ferner die Fermi-Niveaus im ferromagnetischen und paramagnetischen Zustand  $E_F^{\text{ferro}}$  bzw.  $E_F^{\text{para}}$ .

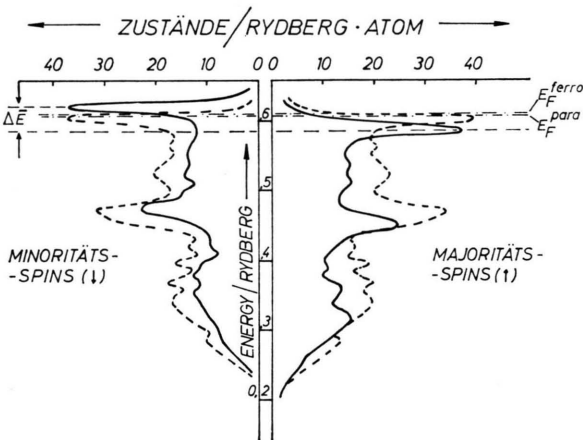


Abb. 1. Zustandsdichten des 3d-Bandes von Ni nach Bandrechnungen von HODGES et al.<sup>15</sup>.

Man erkennt die Energieaufspaltung  $\Delta E$  im ferromagnetischen Zustand als Abstand der beiden scharfen „3d-Band-Peaks“ dicht unterhalb und oberhalb des Fermi-Niveaus in den beiden Unterbändern und ihr Nichtvorhandensein im paramagnetischen Zu-

stand. Man erkennt weiterhin eine starke Zunahme der Zustandsdichten im Energiebereich dicht unterhalb der Fermi-Energie  $E_F$  als Folge des Phasenüberganges Ferromagnetismus – Paramagnetismus. Durch diese Variation der Zustandsdichte sollte das Spektrum der von 3d-Bandniveaus maximaler Zustandsdichte ausgehenden Einzelanregungsprozesse merklich beeinflusst werden. Insbesondere ist eine Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeiten bzw. der diesen proportionalen Oszillatorenstärken für solche Interbandübergänge zu erwarten, deren Ausgangsniveaus dicht unterhalb  $E_F$  liegen. Hochenergetische Interbandübergänge dieser Art, deren Frequenzen im Bereich der Volumenplasmafrequenz, nicht jedoch der Oberflächenplasmafrequenz liegen, sind, wie bereits ausgeführt, in Ni zu erwarten.

Der Einfluß dieser Interbandübergänge auf die Plasmaenergie wurde an Hand der Plasmadispersionsrelation in Gl. (3) diskutiert. Eine Erhöhung ihrer Übergangswahrscheinlichkeiten bzw. Oszillatorenstärken beim Überschreiten von  $T_c$  sollte für den Fall  $\omega_{k,v} \geq \omega$  eine Erniedrigung von  $\omega$  und damit  $\hbar \omega$ , der Energie des Volumenplasmaverlustes zur Folge haben. Die Energie des Oberflächenplasmaverlustes sollte bei einer Änderung des magnetischen Zustandes keine Verschiebung erfahren, da, wie bereits erwähnt, im Energiebereich von  $\hbar \omega_s$  kein Einzelanregungsprozeß zu erwarten ist.

Die durchgeführten qualitativen Überlegungen hinsichtlich des Einflusses einer Bandstrukturänderung im Bereich von  $T_c$  auf die energetische Lage von  $\hbar \omega_p$  ist die Grundlage für eine Interpretation der in Abschn. IV.3 zu behandelnden Ergebnisse. Bevor auf diese und andere näher eingegangen wird, soll eine kurze Beschreibung des Experimentes, sowie der experimentellen Voraussetzungen gegeben werden.

### III. Experimentelles

Im vorliegenden Experiment wurde eine Ni(111)-Oberfläche mit langsamen Primärelektronen, deren Energie  $E_p$  im Bereich  $150 \text{ eV} \leq E_p \leq 600 \text{ eV}$  einstellbar war, beschossen. Die über dem Halbraum der Einfallrichtung winkelintegrale Analyse der an der Einkristalloberfläche ausgelösten Sekundärelektronen bezüglich ihrer Zahl und Energie  $E$  erfolgte mit Hilfe eines sphärischen Gegenfeldanalysators. Letzterer besitzt ein Energieauflösungsvermögen  $E/\Delta E = 310$  bei  $E_p = 500 \text{ eV}$ .

Zur Energieanalyse wurde die bekannte, vielfach beschriebene<sup>32</sup> Gegenfeldmethode verwendet. Danach er-

gibt sich die Energieverteilung  $N(E)$  der Sekundärelektronen und damit auch das dem unelastischen Teil dieser Verteilung überlagerte Spektrum der CEV durch einmalige Differentiation der sogen. Gegenfeldkurve nach der Gegenspannung. Die Differentiation erfolgte elektronisch nach einer von APPELT<sup>33</sup> angegebenen Methode. Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses wurde dabei ein phasenempfindlicher Verstärker (BROOKDEAL Reihe 4000) benutzt.

Um die den steilen Flanken der Energieverteilung überlagerten Strukturen aufzulösen, konnte die Gegenfeldkurve gegebenenfalls zweimal nach der Gegenspannung differenziert werden. Damit war es möglich, neben  $N(E)$  auch  $dN(E)/dE$  direkt als Funktion von  $E$  mittels eines X-Y-Schreibers zu registrieren.

Eine besondere Sorgfalt wurde auf die Herstellung einer reinen Kristalloberfläche verwendet. Als Ausgangsmaterial für die Meßprobe wurde ein 99,999% reiner einkristalliner Ni-Rohkristall (Lieferfirma: AREMCO N.Y.) benutzt. Aus diesem Rohkristall wurde der Meßkristall in Form einer dünnen Scheibe von 6 mm Durchmesser und 0,5 mm Stärke hergestellt. Seine Oberfläche wurde mittels Funkenerosion planiert, dann solange elektrolytisch poliert, bis die bei der Bearbeitung mittels Funkenerosion stets auftretende Zerstörung der Oberfläche wieder abgebaut war. Die Orientierung der Oberfläche senkrecht zur  $\langle 111 \rangle$ -Richtung erfolgte mittels Röntgen-Interferenzen auf  $\pm 5'$  genau.

Der Einkristall wurde in einer Anordnung gehalten, von der ein Schnitt parallel zur Rotationsachse in Abb. 2 dargestellt ist. In dieser Anordnung ist der Einkristall (1) durch hochreinen dünnen Ni-Draht auf einem Ring (2) fixiert, der am oberen Ende eine scharfe Schneide besitzt und seinerseits auf einer zweiten Schneide im Inneren eines Ni-Hohlzylinders (3) aufliegt. Ring und Hohlzylinder sind aus 99,99% reinem polykristallinem Ni möglichst dünnwandig gearbeitet (Wandstärke: 0,5 mm).

Die Heizung des Kristalls erfolgt ausschließlich durch Strahlung mittels einer W-Wendel (4) in einem Temperaturbereich zwischen Zimmertemperatur und 900 °C. Abgeschlossen ist der Ofenraum durch den Boden (6). Die Stromzuführungen der Wendel, die Halterungen des Ni-Hohlzylinders, schließlich die der Gesamtanordnung sind durch (7), (8) und (9) markiert.

Bemerkenswert an dem beschriebenen Aufbau ist die Tatsache, die auch im Laufe der experimentellen Arbeiten bestätigt werden konnte, daß eine Verunreinigung der Kristalloberfläche durch Diffusion der in den Volumina der Halterungs- und Heizungselemente gelösten Fremdstoffe nahezu ausgeschlossen ist.

Die Reinigung der Kristalloberfläche erfolgte nach dem in der Literatur<sup>34</sup> mehrfach beschriebenen Verfahren der periodischen Oxydation in  $O_2$ , Reduktion in  $H_2$  und thermischen Behandlung. Die während der thermischen Behandlung bei  $T > 600$  °C aus dem Kristallvolumen an die Oberfläche diffundierenden Fremdstoffe – vor allem Schwefel – werden dabei oxydiert und damit leicht flüchtig.

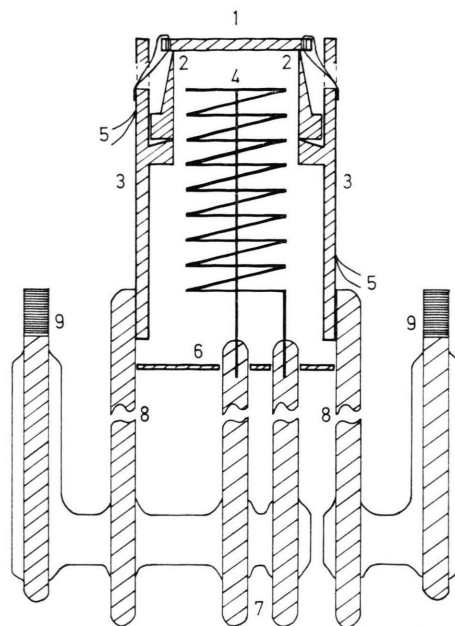


Abb. 2. Kristall-Halterung und -Heizung. 1 Ni-Einkristall; 2 Ring aus polykristallinem Ni; 3 Ofen aus polykristallinem Ni; 4 W-Heizwendel; 5 Thermoelemente; 6 Boden aus polykristallinem Ni; 7 Stromzuführungen für Heizwendel; 8 Ofen-Halterung; 9 Halterung der Gesamtanordnung.

Das Verfahren wurde so lange erneut angewandt, bis das Kristallvolumen so weitgehend an Fremdstoffen verarmt war, daß sich keine Fremdbedeckung der Oberfläche – auch nicht nach längerem Glühen der Meßprobe – mehr beobachten ließ.

Zum Nachweis der reinen Oberfläche wurde zum einen die Methode der AUGER-Spektroskopie verwendet; zum anderen erwies sich die Beobachtung, daß das Spektrum der CEV schon bei kleinster ( $\approx 1/10$  Monoschicht) Fremdbedeckung der Oberfläche empfindlich variiert, als ein zusätzlicher wertvoller Kontrollfaktor. Das wird besonders augenscheinlich, wenn man bedenkt, daß sich bei Fremdbedeckungen der Oberfläche, die mittels AUGER-Spektroskopie gerade noch nachweisbar waren, eine noch merkliche Änderung der Intensität des Ni-Oberflächenplasmaverlustes einstellte. Insgesamt konnte in diesem Experiment sichergestellt werden, daß die Verunreinigung an der Probenoberfläche  $\lesssim 1/100$  Monoschicht war.

Die Untersuchungen des Spektrums der CEV, deren Ergebnisse im folgenden behandelt werden, wurden in einem kommerziellen UHV-Metall-System (VARIAN VT 106) ausnahmslos bei Restgasdrücken  $p < 1 \cdot 10^{-10}$  Torr durchgeführt.

#### IV. Ergebnisse und Diskussion

Es wurden Messungen des Spektrums charakteristischer Energieverluste und seiner Temperaturabhängigkeit durchgeführt. Die Primärenergie  $E_p$

konnte im Bereich  $150 \text{ eV} \leq E_p \leq 600 \text{ eV}$ , die Temperatur  $T$  des Targets zwischen  $100^\circ\text{C} \leq T \leq 700^\circ\text{C}$  variiert werden.

In Abb. 3 sind zwei Energiespektren von Sekundärelektronen, die bei verschiedenen Temperaturen  $T = 200^\circ\text{C}$  (Kurve 1) bzw.  $T = 500^\circ\text{C}$  (Kurve 2) mit  $E_p = 150 \text{ eV}$  gemessen wurden, dargestellt. Auf-

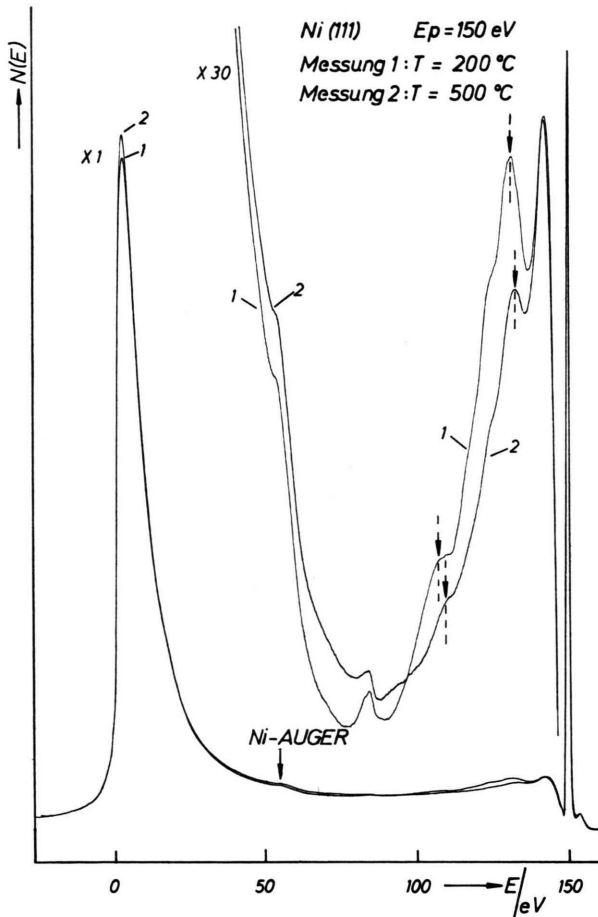


Abb. 3. Energiespektren von Sekundärelektronen für zwei Temperaturen  $T = 200^\circ\text{C}$  (1),  $T = 500^\circ\text{C}$  (2); Primärenergie  $E_p = 150 \text{ eV}$ .

getragen ist dabei die Zahl von Sekundärelektronen in einem kleinen Energieintervall  $N(E)$  als Funktion ihrer Energie  $E$  in eV. Zusätzlich sind in der Abbildung für den Energiebereich  $40 \text{ eV} \leq E \leq 145 \text{ eV}$  die zu den beiden Temperaturen gehörigen Spektren mit dem Verstärkungsfaktor 30 wiedergegeben. Man erkennt in dieser Verstärkung eine starke Intensitätsänderung einiger CEV, sowie eine Änderung der Energie zweier durch Pfeile markierter Verluste als Funktion der Temperatur.

Auf die Temperaturabhängigkeit der CEV bezüglich ihrer Energie wird in Abschn. IV.3 detaillierter eingegangen. Hingegen wird die Temperaturabhängigkeit der Intensität der verschiedenen, im Gesamtspektrum auftretenden Peaks (CEV, AUGER, wahre Sekundärelektronen) in dieser Arbeit nicht diskutiert. In einer früheren Mitteilung<sup>35</sup> wurde in diesem Zusammenhang über das Problem der Temperaturabhängigkeit der Ausbeute wahrer Sekundärelektronen berichtet.

#### IV.1. Die charakteristischen Energieverluste

Die Abb. 4 zeigt das Spektrum der CEV, wie es bei einer Temperatur  $T = 200^\circ\text{C}$  unter Verwendung von  $E_p = 500 \text{ eV}$  gemessen wurde. Aufgetragen ist wieder die Zahl emittierter Elektronen  $N(E)$  als Funktion ihrer Energie  $E$  in eV nach rechts bzw. als Funktion ihres Energieverlustes  $\Delta E$  in eV nach links. In der einfachen Verstärkung erkennt man den Peak elastisch reflektierter Primärelektronen, dessen Spitze

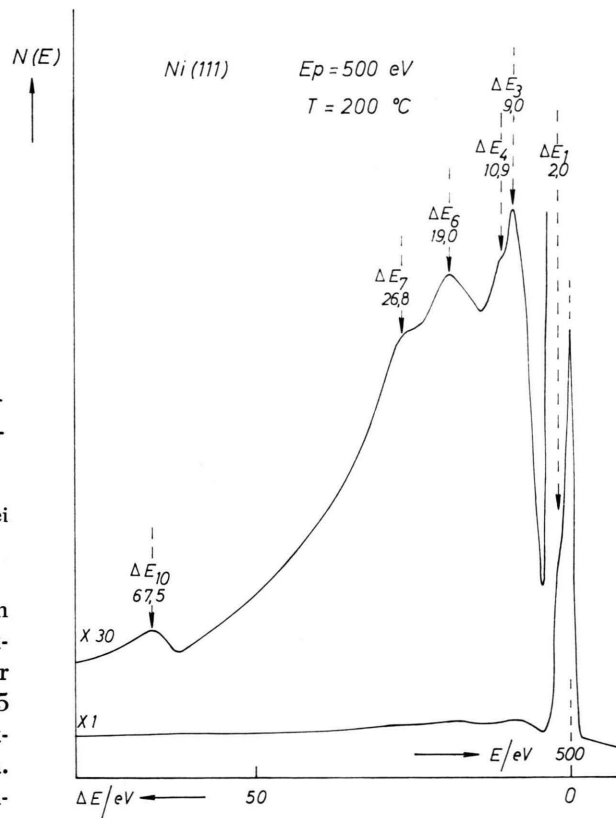


Abb. 4. Spektrum der charakteristischen Energieverluste. Messung bei einer Temperatur  $T = 200^\circ\text{C}$  und Primärenergie  $E_p = 500 \text{ eV}$ .

bei  $E_p = 500$  eV liegt. In der dreißigfachen Verstärkung sind einige der insgesamt nachgewiesenen CEV mit ihren Energien  $\Delta E_1 \dots \Delta E_{10}$  angegeben.

Durch die Messung der zweiten Ableitung der Gegenfeldkurve  $dN/dE$  wurden intensitätsschwache, auf steilen Flanken von  $N(E)$  liegende Verluste aufgelöst. Durch Messung einer Vielzahl von Spektren unter Verwendung verschiedener Primärenergien im angegebenen Energiebereich konnten insgesamt 10 CEV an Ni nachgewiesen werden. Ihre Energien sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Tabelle enthält darüber hinaus Verlustenergien, wie sie von anderen Autoren aus optischen Reflexionsmessungen und Elektronenstreuexperimenten unter Verwendung langsamer und mittelschneller Primärelektronen an Ni gewonnen wurden. Die bei den von uns gemessenen Werten angegebenen Fehler sind für alle Verluste aus einer Mindestanzahl von fünf verschiedenen Messungen (Spektren) gewonnen. Für die Ermittlung der Fehler von  $\Delta E_3$  und  $\Delta E_6$ , die im Rahmen dieser Untersuchung besonders interessieren, wurden 15 verschiedene Spektren ausgewertet.

In der Tabelle sind die Autoren in chronologischer Reihenfolge geordnet. Wie weiter unten ersichtlich sein wird, ist es sinnvoll, zwischen Messungen, die in den Jahren 1958 bis zur Gegenwart und solchen, die in früheren Jahren durchgeführt wurden, zu unterscheiden.

Die Ergebnisse ersterer werden in der oberen Hälfte der Tabelle verglichen mit den in der eigenen Untersuchung gefundenen Verlustenergien:

$$\Delta E_1 \dots \Delta E_{10}.$$

	$\Delta E_1$	$\Delta E_2$	$\Delta E_3$	$\Delta E_4$		$\Delta E_5$	$\Delta E_6$	$\Delta E_7$	$\Delta E_8$	$\Delta E_9$		$\Delta E_{10}$
Eigene Untersuchung	$19 \pm 0,3$	$34 \pm 0,4$	$81 \pm 0,1$	$110 \pm 0,3$		$162 \pm 0,2$	$191 \pm 0,2$	$26,7 \pm 0,2$	$33,2 \pm 0,3$	$42,5 \pm 0,5$		$67,0 \pm 0,5$
BAKULIN et al. <sup>8</sup> 1971			8,1				20,3	26,4	32,7			67,0
VEHSE und ARAKAWA <sup>14</sup> 1969		4	8,0	10,5	14	16	19,5					
JORDAN <sup>9</sup> 1969			8,5				19,0	28,0				
EHRENREICH et al. <sup>13</sup> 1963	14	5,0		10,0								
ROBINS und SWAN <sup>10</sup> 1960		4,3	8,3				19,5	26,4				68,0
BOROWSKII et al. <sup>11</sup> 1960			9,0				20,0	27,5	33,0			
GAUTHÉ <sup>12</sup> 1958							20,6	26,5	32,6	42	52	
SIMPSON et al. <sup>2</sup> 1956								23				
WATANABE <sup>3</sup> 1954			6,5	12				22,5		4,5		
MARTON und LEDER <sup>4</sup> 1954			5,8	9,6	13,2		17,6	23,4				
KLEIN <sup>5</sup> 1954			5,4					21,8				
MÖLLENSTEDT <sup>6</sup> 1949								22,6				
LANG <sup>7</sup> 1948					15		24,2				47,5	

Tab. 1. Charakteristische Energieverluste von Ni (in eV).

Dabei wurden Verlustenergien, die von den verschiedenen Autoren dieser Gruppe beobachtet wurden und die vermutlich zu einem identischen Anregungsmechanismus gehören, in Spalten untereinander geordnet. Die Meßwerte 14 eV und 52 eV, die sich nicht in dieses Schema einordnen lassen, sind jeweils zwischen zwei Spalten geschrieben. — Im unteren Teil der Tabelle ist ein Anschluß an die Meßwerte der ersten Gruppe nicht unmittelbar möglich, obwohl die Werte unter sich teilweise vergleichbar sind.

Eine genaue Analyse der Tabelle ergibt:

1. Die Ergebnisse der vor 1958 durchgeführten Arbeiten<sup>2-7</sup> sind an durch Schwefel und Sauerstoff verunreinigten Oberflächen gewonnen, wie aus den Untersuchungen von BAKULIN et al.<sup>8</sup> und an Hand der eigenen Untersuchungen nachgewiesen werden konnte.
2. Die Ergebnisse der ab 1958 durchgeführten Arbeiten<sup>8-14</sup> sind in bemerkenswerter Übereinstimmung untereinander und andererseits sehr nahe denjenigen, die in diesem Experiment gefunden wurden. Man kann daraus schließen, daß diese Autoren an reinen Oberflächen gemessen haben bzw. die Fremdstoffbedeckung ihrer Oberflächen so gering war, daß sich kein merklicher Einfluß der Bedeckung auf das Spektrum der CEV bemerkbar machte; dieses gilt im besonderen bei Verwendung hoher Primärenergien.

Aus der Tabelle läßt sich weiterhin ablesen, daß die von den verschiedenen Autoren<sup>8-14</sup> nachgewiesenen CEV *alle* mit Ausnahme der Verluste bei 14 eV

(VEHSE und ARAKAWA<sup>14</sup>) und bei 52 eV (GAUTHÉ<sup>12</sup>) im eigenen Experiment nachgewiesen wurden. Für diese Verluste wird von den Autoren keine Interpretation gegeben. Sie sind darüber hinaus unseres Wissens bisher nicht reproduziert worden, so daß ihre Existenz keineswegs als gesichert angesehen werden kann.

Im einzelnen soll zu den Verlusten  $\Delta E_1 \dots \Delta E_{10}$  folgendes angeführt werden:

1. Die Energiewerte  $\Delta E_3$ ,  $\Delta E_5$ ,  $\Delta E_6$  und  $\Delta E_9$  werden Oberflächen- und Volumenplasmaverlusten zugeordnet, besitzen also kollektiven Charakter. Sie werden im Laufe dieser Arbeit noch eingehend diskutiert.
2. Die Verluste  $\Delta E_1$  und  $\Delta E_2$  werden niederenergetischen Interbandübergängen zugeordnet, auf die in Abschn. II bereits eingegangen wurde.
3. Der von uns und zwei weiteren Autoren beobachtete Verlust bei 11 eV wird von VEHSE und ARAKAWA<sup>14</sup> als durch die Volumenplasmaschwingung angeregter Einelektronenübergang gedeutet.
4. Die Energien  $\Delta E_7$  bzw.  $\Delta E_8$  können, ausgehend von Energie- und Intensitätsbetrachtungen, als kombinierter Oberflächen- und Volumenplasmaverlust, überlagert durch einen Interbandübergang bzw. als mehrfacher Oberflächenplasmaverlust interpretiert werden. In Abschn. II wurde auf Untersuchungen eingegangen, die einen der Energie 27 eV zugehörigen Interbandübergang in Ni nachgewiesen haben.
5. Schließlich kann der Verlust  $\Delta E_{10}$  auf Grund der Untersuchungen der Autoren<sup>24</sup> in Zusammenhang mit einer Ionisation der  $M_{2,3}$ -Schale verstanden werden.

Im weiteren sollen die Verluste  $\Delta E_3$ ,  $\Delta E_5$ ,  $\Delta E_6$  und  $\Delta E_9$  in Verbindung mit den Ausführungen des Abschn. II genauer diskutiert werden:

Die Verluste  $\Delta E_3 = 8,1$  eV und  $\Delta E_6 = 19,1$  eV lassen sich durch den Vergleich der eigenen Energieverlustspektren mit den von VEHSE und ARAKAWA<sup>14</sup> aus optischen Reflexionsmessungen ermittelten Energieverlustfunktionen als *Oberflächen-* bzw. *Volumenplasmaverlust* interpretieren. VEHSE und ARAKAWA<sup>14</sup> ermitteln ausgeprägte Maxima der Energieverlustfunktionen  $-\text{Im}(1/(1+\epsilon))$  und  $-\text{Im}(1/\epsilon)$  bei 8,0 bzw. 19,5 eV. Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  besitzen bei diesen Energien die Werte:

$$\epsilon_1 \approx -1, \quad \epsilon_2 \approx +2 \quad \text{bzw.} \quad \epsilon_1 \approx 0, \quad \epsilon_2 \approx +1.$$

Ein weiteres Argument für die Interpretation der Verluste  $\Delta E_3$  und  $\Delta E_6$  als Oberflächen- bzw. Volumenplasmaverlust liefert der Vergleich des Energieverlustspektrums von Ni mit dem Spektrum des eng verwandten Elementes Cu. Bei Cu sind die Verlustenergien 7,5 eV und 19,5 eV im Zusammenhang mit Untersuchungen am Legierungssystem Cu – Al<sup>36</sup> und mit optischen Untersuchungen<sup>9</sup> als Oberflächen- bzw. Volumenplasmaverlust identifiziert worden.

Die Verluste  $\Delta E_5$  und  $\Delta E_9$  lassen sich zunächst unter Berücksichtigung ihrer Energie und Intensität als doppelter Oberflächen- bzw. Volumenplasmaverlust interpretieren. Darüber hinaus ist, die Interpretation von  $\Delta E_5$  betreffend, noch die Tatsache bemerkenswert, daß die Energieverlustfunktion  $-\text{Im}(1/(1+\epsilon))$ , wie sie von VEHSE und ARAKAWA<sup>14</sup> ermittelt wurde, bei 16 eV ein flaches Maximum besitzt. Dies kann als ein weiterer Hinweis dafür gewertet werden, daß die Energie  $\Delta E_5$  dem doppelten Oberflächenplasmaverlust zuzuordnen ist.

Schließlich kann die Energieverschiebung, die sich ergibt, wenn man den Wert des doppelten Volumenplasmaverlustes  $\Delta E_9$  mit  $\Delta E_6$  vergleicht, verstanden werden, wenn man annimmt, daß im Bereich dieser Verlustenergie ein Interbandübergang möglich ist. Ein dieser Energie zugehöriger Interbandübergang ist jedoch unseres Wissens bisher nicht nachgewiesen worden.

#### IV.2. Die Primärenergieabhängigkeit von Oberflächen- und Volumenplasmaverlust

Untersuchungen der energetischen Lagen von Oberflächen- und Volumenplasmaverlust als Funktion der Primärenergie wurden durchgeführt, um systematische Fehler in den Energie-Positionen dieser Verluste auszuschneiden. Den hoch- und niederenergetischen Flanken von  $\Delta E_3$  und  $\Delta E_6$  überlagert sind die Verluste  $\Delta E_4$ ,  $\Delta E_5$  und zwei weitere, wegen ihrer geringen Intensität nicht genau identifizierte Verluste. Die Intensität dieser Verluste hängt teilweise stark von Primärenergie und Temperatur ab. Durch ihre Überlagerung erfolgt eine „scheinbare Verschiebung“ der Energien  $\Delta E_3$  und  $\Delta E_6$ .

An Hand der Abb. 5 soll der Einfluß dieser intensitätsschwachen Verluste auf Oberflächen- und Volumenplasmaverlust diskutiert werden. Aufgetragen sind in dieser Abbildung die Energien von Oberflächenplasmaverlust  $\Delta E_3$  und Volumenplasmaverlust  $\Delta E_6$  in eV als Funktion der Primärenergie

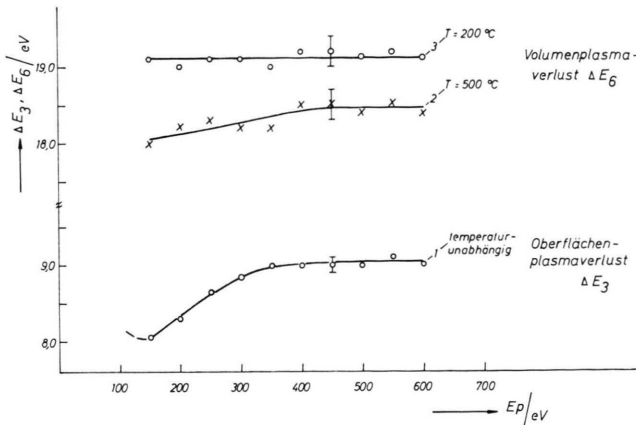


Abb. 5. Primärenergieabhängigkeit von Oberflächenplasma-verlust  $\Delta E_3$  und Volumenplasmaverlust  $\Delta E_6$ . Die Abhängigkeit des Verlustes  $\Delta E_6$  ist für zwei Temperaturen  $T=200^\circ\text{C}$  und  $T=500^\circ\text{C}$  dargestellt.

$E_p$  in eV. Der Ordinatenmaßstab ist unterbrochen und sein Nullpunkt unterdrückt. Die  $E_p$ -Abhängigkeit von  $\Delta E_6$  ist für zwei Temperaturen  $T=200^\circ\text{C}$  (Kurve 3) und  $T=500^\circ\text{C}$  (Kurve 2) wiedergegeben. Kurve 1 zeigt die  $E_p$ -Abhängigkeit der temperaturunabhängigen Verlustenergie  $\Delta E_3$ . Die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta E_6$  bzw. die Temperaturunabhängigkeit von  $\Delta E_3$  wurde bereits in Abb. 2 angedeutet.

Das dargestellte Ergebnis läßt sich wie folgt interpretieren:

#### 1. Primärenergieabhängigkeit des Oberflächenplasmaverlustes

Bei Verwendung kleiner Primärenergien ( $E_p = 150$  eV) ist auf den beiden Flanken von  $\Delta E_3$  kein weiterer Energieverlust nachweisbar. Die aus Messungen mit dieser Primärenergie resultierende Energie  $\Delta E_3 = 8,1$  eV sollte demnach nicht durch Überlagerungseffekte verfälscht sein; sie ist in der Tabelle aufgeführt. Mit zunehmender Primärenergie erscheint auf der hochenergetischen Flanke von  $\Delta E_3$  der Verlust  $\Delta E_4$  und auf der niederenergetischen Flanke ein sehr intensitätsschwacher, nicht eindeutig nachzuweisender Verlust, der in der Tabelle nicht aufgeführt ist. Durch eine Änderung der relativen Intensitäten vor allem von  $\Delta E_3$  und  $\Delta E_4$  als Funktion von  $E_p$  im Bereich  $150 \text{ eV} \leq E_p \leq 400 \text{ eV}$  verschiebt sich  $\Delta E_3$  zu höheren Werten. Im Bereich  $400 \text{ eV} \leq E_p \leq 600 \text{ eV}$  sind die Intensitäten von  $\Delta E_3$  und  $\Delta E_4$  unabhängig von  $E_p$  und als Folge davon bleibt der Wert von  $\Delta E_3$  konstant. Über die Intensität von  $\Delta E_4$  bei  $E_p$ -Werten  $< 150$  eV kann keine Aussage gemacht werden.

Im Gegensatz zu dieser *Primärenergieabhängigkeit* der Intensitäten von  $\Delta E_3$  und  $\Delta E_4$  zeigen diese Verluste nahezu keine *Temperaturabhängigkeit* ihrer Intensitäten; d. h. es ist keine „scheinbare Verschiebung“ der Energie  $\Delta E_3$  als Funktion der Temperatur (s. Abschn. IV.3) zu erwarten.

#### 2. Primärenergieabhängigkeit des Volumenplasmaverlustes

Die  $E_p$ -Abhängigkeit von  $\Delta E_6$  bei  $T=500^\circ\text{C}$  (Kurve 2) und seine Konstanz bei  $T=200^\circ\text{C}$  (Kurve 3) lassen sich in ähnlicher Weise durch Überlagerungseffekte erklären. Bei hohen Primärenergien  $E_p = 400$  eV sind dem Verlust  $\Delta E_6$  keine weiteren intensitätsschwachen Verluste überlagert. Die den beiden Temperaturen entsprechenden  $\Delta E_6$ -Werte sollten unbeeinflusst sein von Überlagerungseffekten und die Temperaturabhängigkeit damit real. Bei kleinen Primärenergien  $E_p \lesssim 400$  eV sind den Flanken von  $\Delta E_6$  weitere, intensitätsschwache Verluste (z. B.  $\Delta E_5$ ) überlagert. Bei niedrigen Temperaturen ( $T=200^\circ\text{C}$ ) kompensiert sich die Verschiebung von  $\Delta E_6$  auf Grund dieser Überlagerung offenbar. Bei höheren Temperaturen ( $T=500^\circ\text{C}$ ) wird  $\Delta E_6$  auf Grund einer Änderung der relativen Intensitäten vor allem von  $\Delta E_5$  und  $\Delta E_6$  als Funktion der Temperatur zu niederen Werten verschoben (siehe Abschn. IV.3: Temperaturkoeffizienten von  $\Delta E_6$  bei kleinem und großem  $E_p$ ).

#### IV.3. Die Temperaturabhängigkeit des Oberflächen- und Volumenplasmaverlustes

Die Temperaturabhängigkeit von Oberflächen- und Volumenplasmaverlust wurde, wie bereits erwähnt, in dem die Curie-Temperatur  $T_c = 358^\circ\text{C}$  enthaltenden Temperaturbereich  $100^\circ\text{C} \leq T \leq 700^\circ\text{C}$  untersucht. Die verwendeten Primärenergien waren dabei  $E_p = 150$  eV und  $E_p = 500$  eV.

In Abb. 6 ist eine Schar von Originalmeßkurven einer mit  $E_p = 500$  eV durchgeführten Messung dargestellt. Die aufgetragenen Meßgrößen sind die gleichen wie in Abbildung 4. Die ohne Ordinatenverschiebung übereinandergeschriebenen Meßkurven zeigen den Oberflächenplasmaverlust  $\Delta E_3$  und den Volumenplasmaverlust  $\Delta E_6$  in stark gedehntem Energiemaßstab und in hundertfacher Verstärkung gegenüber dem Peak der elastisch reflektierten Primärelektronen, der in der unteren rechten Hälfte der Abb. 6 zu erkennen ist. Parameter der Meßkurven

ist die Temperatur  $T$ ; die Meßkurven in hundertfacher Verstärkung sind gegen den in einfacher Verstärkung geschriebenen Primärpeak auf der Ordinate verschoben.

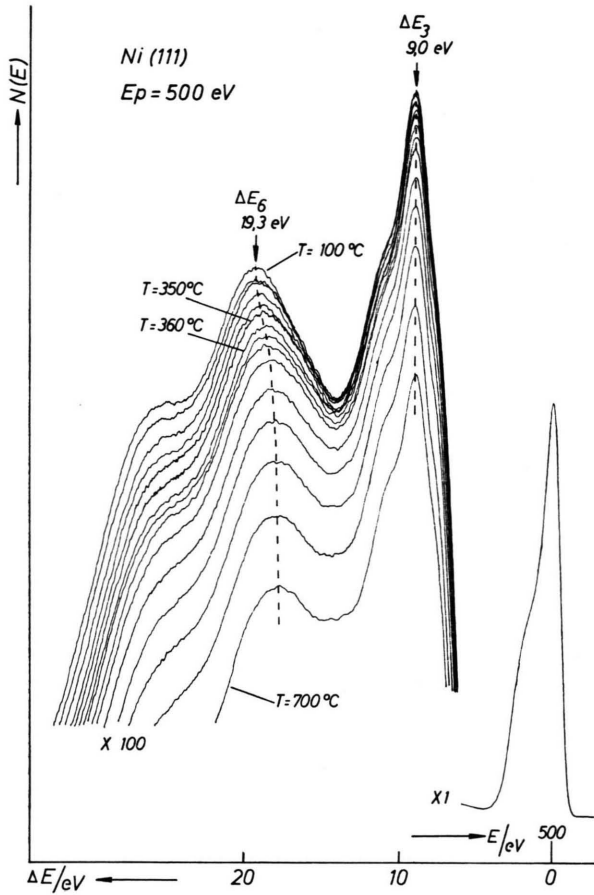


Abb. 6. Originalmeßkurven zur Temperaturabhängigkeit von Oberflächenplasmaverlust  $\Delta E_3$  und Volumenplasmaverlust  $\Delta E_6$ ; Primärenergie  $E_p = 500$  eV.

Das aufgezeigte Ergebnis soll im weiteren nur bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Verlustenergien  $\Delta E_3$  und  $\Delta E_6$  diskutiert werden. Man erkennt aus der Abbildung bereits qualitativ eine Konstanz der Energie des Oberflächenplasmaverlustes  $\Delta E_3$  im untersuchten Temperaturbereich – angedeutet durch die parallel zur Ordinate verlaufende gestrichelte Gerade – und eine Abnahme der Energie des Volumenplasmaverlustes  $\Delta E_6$  mit zunehmender Temperatur. Eine besonders starke Änderung von  $\Delta E_6$  ist im Bereich der Curie-Temperatur zwischen  $T = 350$  °C und  $T = 360$  °C zu erkennen (gestrichelte, die Verlustmaxima verbindende Kurve).

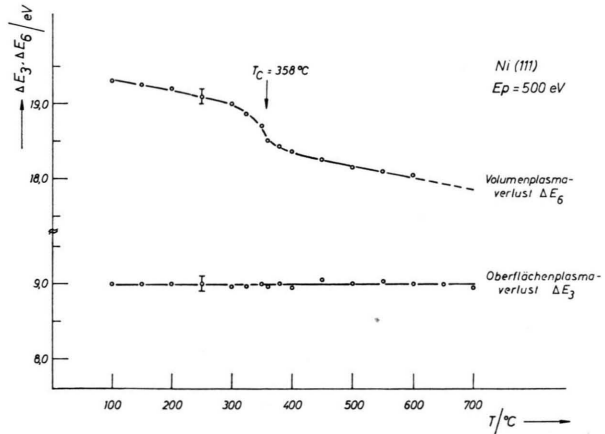


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit des Oberflächenplasmaverlustes  $\Delta E_3$  und Volumenplasmaverlustes  $\Delta E_6$ ; Primärenergie  $E_p = 500$  eV.

Eine genaue Auswertung der aufgezeigten Schar von Meßkurven bezüglich der Lage der Verlustmaxima als Funktion der Temperatur ergibt die in Abb. 7 dargestellten Abhängigkeiten. Aufgetragen sind in dieser Abbildung die Energieverluste  $\Delta E_3$  und  $\Delta E_6$  in eV als Funktion der Temperatur  $T$  in °C. Der Ordinatenmaßstab ist dabei unterbrochen und sein Nullpunkt unterdrückt. Der Abbildung lassen sich die folgenden quantitativen Ergebnisse entnehmen:

1. Die Energie des Oberflächenplasmaverlustes  $\Delta E_3$  ist konstant innerhalb eines Fehlers von 0,1 eV im untersuchten Temperaturbereich.
2. Die Energie des Volumenplasmaverlustes  $\Delta E_6$  nimmt linear ab in den Temperaturbereichen  $100$  °C  $\leq T \leq 250$  °C und  $400$  °C  $\leq T \leq 700$  °C. Der dieser Abnahme entsprechende Temperaturkoeffizient ist  $\Delta E(T)/\Delta T = -1,7 \cdot 10^{-3}$  eV/°C.
3. Im Temperaturbereich der Curie-Temperatur  $T_c$  ( $250$  °C  $\leq T \leq 400$  °C) erfolgt eine von der Linearität abweichende, stärkere Abnahme von  $\Delta E_6$ . Der Mittelwert dieser *anormalen* Änderung von  $\Delta E_6$  im Bereich von  $T_c$  aus allen Messungen zur Temperaturabhängigkeit liegt bei dem Wert  $\Delta \bar{E}_a = (0,3 \pm 0,1)$  eV.

Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit von  $\Delta E_3$  und  $\Delta E_6$  unter Verwendung von  $E_p = 150$  eV ergaben:

1. Eine mit  $\Delta \bar{E}_a$  im Rahmen des Fehlers übereinstimmende anomale Änderung von  $\Delta E_6$  im Bereich von  $T_c$ .

## 2. Einen veränderten Temperaturkoeffizienten

$$\Delta E(T)/\Delta T = -2,9 \cdot 10^{-3} \text{ eV}/^\circ\text{C}$$

der Verlustenergie  $\Delta E_6$ . Diese Diskrepanz ist zu erklären durch Überlagerungseffekte, wie sie in Abschn. IV.2 diskutiert wurden.

3. Eine Konstanz von  $\Delta E_3$  im untersuchten Temperaturbereich innerhalb des gleichen Fehlers. Der Absolutwert von  $\Delta E_3$  liegt niedriger als derjenige bei Verwendung von  $E_p = 500 \text{ eV}$ . Bei großen Primärenergien ist eine „scheinbare Verschiebung“ von  $\Delta E_3$  zu höheren Werten auf Grund von Überlagerungseffekten gegeben. In Abschn. IV.2 wurde darauf eingegangen.

Als weiteres wesentliches experimentelles Ergebnis ist anzumerken, daß der als doppelter Volumenplasmaverlust identifizierte Verlust  $\Delta E_9$  gegenüber  $\Delta E_6$  die doppelte Erniedrigung seiner Energie als Funktion der Temperatur aufweist.

In Abschn. II wurde eine qualitative Interpretation der oben beschriebenen experimentellen Ergebnisse bezüglich der anomalen Temperaturabhängigkeit des Volumenplasmaverlustes bzw. der Temperaturkonstanz des Oberflächenplasmaverlustes im Bereich von  $T_c$  unter Zuhilfenahme des Stoner-Wohlfarth'schen Bandmodells angedeutet.

Im Rahmen dieser Vorstellung läßt sich auch der lineare Temperaturkoeffizient  $\Delta E(T)/\Delta T$  erklären, der bei der Beobachtung des Volumenverlustes in unserem Experiment gefunden wurde.

Die lineare Änderung von  $\Delta E_6$  wird beschrieben durch einen realen Temperaturkoeffizienten

$$\Delta E(T)/\Delta T = -1,7 \cdot 10^{-3} \text{ eV}/^\circ\text{C}.$$

Dieser Temperaturkoeffizient ist um einen Faktor 5 größer, wie er sich unter Berücksichtigung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Ni und der damit verbundenen Variation der Elektronendichte als Funktion der Temperatur ergeben würde.

Eine Reihe theoretischer Arbeiten<sup>37-39</sup> versucht den Einfluß erhöhter Temperatur auf die Bandstruktur metallischer Kristalle qualitativ abzuschätzen. Das Resultat von JONES<sup>39</sup> ist das Auftreten einer Linien-Verbreiterung und -Verschiebung der dem ungestörten Kristallgitter entsprechenden Energieniveaus als Folge der temperaturbedingten Störung der Gitterperiodizität. Dieser in erster Ordnung lineare Effekt sollte sich wiederum in einer Änderung des Frequenzspektrums der Einzelanre-

gungsprozesse und damit in Zusammenhang mit den Überlegungen in Abschn. II in einer linearen Verschiebung der Volumenplasmaenergie, nicht hingegen der Oberflächenplasmaenergie auswirken. Im Energiebereich letzterer ist, wie bereits mehrfach erwähnt, kein Einzelanregungsprozeß zu erwarten.

Abschließend sei angemerkt, daß wir im Rahmen dieser Arbeit neben der Untersuchung des CEV-Spektrums als Funktion der Temperatur auch die Temperaturabhängigkeit des Peaks wahrer Sekundärelektronen untersucht haben. Dabei ergab sich die Energie des Maximums zu  $3,2 \pm 0,1 \text{ eV}$  unabhängig von der Temperatur im untersuchten Bereich  $100^\circ\text{C} \leq T \leq 700^\circ\text{C}$ . Dieses Ergebnis wird hier angeführt, weil es einen indirekten Beweis dafür darstellt, daß die Anwesenheit bzw. Abwesenheit von magnetischen Mikrostreufeldern an der Kristalloberfläche im ferro- bzw. paramagnetischen Zustand demzufolge auch keine Änderungen von Peakpositionen im Spektrum der CEV hervorrufen kann.

## V. Zusammenfassung

Um einen Einblick in den Zusammenhang zwischen elektronischer Bandstruktur und Plasmonenanregung der 3d-Übergangsmetalle zu erhalten, wurde die winkelintegrale Energieverteilung von Sekundärelektronen an einer reinen Ni(111)-Oberfläche gemessen. Dabei lag der Schwerpunkt der Untersuchungen auf der Messung der Temperaturabhängigkeit des Spektrums der charakteristischen Energieverluste (CEV).

Im Spektrum der CEV wurden insgesamt 10 Verluste nachgewiesen, deren Energien in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer Reihe anderer Arbeiten zu diesem Gegenstand sind. Über einen Vergleich mit den Daten aus Röntgen-Absorptions-, Röntgen-Emissions-, optischen und Ionenneutralisationsspektroskopie-Messungen ist eine Interpretation dieser Verluste möglich. Insbesondere wurden die Verluste

$$\Delta E_3 = (8,1 \pm 0,1) \text{ eV} \text{ und } \Delta E_6 = (19,1 \pm 0,2) \text{ eV}$$

als Oberflächen- bzw. Volumenplasmaverlust identifiziert.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von  $\Delta E_3$  und  $\Delta E_6$  ergab eine lineare Änderung von  $\Delta E_6$  als Funktion der Temperatur, die von einer anomalen Änderung im Bereich der Curie-Temperatur  $T_c$  überlagert ist, und eine Konstanz von  $\Delta E_3$ .

Die lineare Änderung entspricht einem realen Temperaturkoeffizienten  $\Delta E(T)/\Delta T = -1,7 \cdot 10^{-3} \text{ eV}/^\circ\text{C}$ . Überlagerungseffekte, hervorgerufen durch Nebenpeaks, die eine „scheinbare Verschiebung“ von  $\Delta E_6$  als Funktion der Temperatur bewirken können, wurden ausgeschlossen. Ebenfalls ausgeschlossen als Ursache für die anomale Änderung von  $\Delta E_6$  im Bereich von  $T_c$  wurde ein elektronenoptischer Effekt, wie er durch ferromagnetische Mikrostreufelder an der Kristalloberfläche hervorgerufen werden kann.

An Hand von Bandstrukturrechnungen, die Bandstrukturänderungen als Folge wachsender Tempera-

tur bzw. einer Änderung des magnetischen Zustandes voraussagen, wird eine qualitative Interpretation der Ergebnisse bezüglich der Temperaturabhängigkeit des CEV-Spektrums gegeben.

Die Autoren möchten den Herren H. MAYER und E. BAUER für viele anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise im Zusammenhang mit der Interpretation unserer Ergebnisse herzlich danken. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gebührt ein besonderer Dank für die Bereitstellung apparativer und personeller Mittel.

- <sup>1</sup> L. K. JORDAN u. E. J. SCHEIBNER, *Surf. Sci.* **10**, 373 [1968].
- <sup>2</sup> J. A. SIMPSON, T. F. MCCRAW u. L. MARTON, *Phys. Rev.* **104**, 64 [1956].
- <sup>3</sup> H. J. WATANABE, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 920 [1954].
- <sup>4</sup> L. MARTON u. L. B. LEDER, *Phys. Rev.* **94**, 203 [1954].
- <sup>5</sup> W. KLEIN, *Optik* **11**, 226 [1954].
- <sup>6</sup> G. MÖLLENSTEDT, *Optik* **5**, 499 [1949].
- <sup>7</sup> W. LANG, *Optik* **3**, 233 [1948].
- <sup>8</sup> E. A. BAKULIN, L. A. BALABANOVA u. V. A. VASILEV, *Sov. Phys. Sol. State* **13**, 542 [1971].
- <sup>9</sup> L. K. JORDAN, Thesis, Georgia Inst. Techn. 1969.
- <sup>10</sup> J. L. ROBINS u. J. B. SWAN, *Proc. Phys. Soc.* **76**, 857 [1960].
- <sup>11</sup> J. B. BOROWSKII, A. N. KABANOV, YU. M. KUSCHNIR u. V. V. SCHMIDT, *Sov. Phys. JETP* **11**, 997 [1960].
- <sup>12</sup> B. GAUTHÉ, *Ann. Phys. Paris* **3**, 915 [1958].
- <sup>13</sup> H. EHRENREICH, H. PHILIPP u. D. J. OLECHNA, *Phys. Rev.* **131**, 2469 [1963].
- <sup>14</sup> R. C. VEHSE u. E. T. ARAKAWA, *Phys. Rev.* **180**, 695 [1969].
- <sup>15</sup> L. HODGES, H. EHRENREICH u. N. D. LANG, *Phys. Rev.* **152**, 505 [1966].
- <sup>16</sup> E. J. ZORNBERG, *Phys. Rev.* **B 1**, 244 [1970].
- <sup>17</sup> J. CALLAWAY u. H. M. ZHANG, *Phys. Rev.* **B 1**, 305 [1970].
- <sup>18</sup> B. HEIMANN u. J. HÖLZL, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1573 [1971].
- <sup>19</sup> D. BOHM u. D. PINES, *Phys. Rev.* **82**, 625 [1951]; **92**, 609, 626 [1953]. — D. PINES u. D. BOHM, *Phys. Rev.* **85**, 338 [1952].
- <sup>20</sup> R. H. RITCHIE, *Phys. Rev.* **106**, 874 [1957].
- <sup>21</sup> H. RAETHER, *Springer Tracts in Modern Physics* **38**, 84 [1965].
- <sup>22</sup> S. NOZIERES u. D. PINES, *Phys. Rev.* **109**, 741, 762, 1062 [1958]; **113**, 1254 [1959].
- <sup>23</sup> W. W. BEEMAN u. H. FRIEDMAN, *Phys. Rev.* **56**, 392 [1939].
- <sup>24</sup> D. H. TOMBOULIAN, D. E. BEDO u. W. M. NEUPERT, *J. Chem. Solids* **3**, 282 [1957].
- <sup>25</sup> J. G. HANUS, J. FEINLEIB u. W. J. SCOULER, *J. Appl. Phys.* **39**, 1272 [1968].
- <sup>26</sup> H. D. HAGSTRUM, *Phys. Rev.* **150**, 495 [1966].
- <sup>27</sup> J. R. CUTHILL, A. J. MCALLISTER, M. L. WILLIAMS u. R. E. WATSON, *Phys. Rev.* **164**, 1006 [1967].
- <sup>28</sup> H. FRÖHLICH u. H. PELZER, *Proc. Phys. Soc. London A* **68**, 441 [1955].
- <sup>29</sup> E. C. STONER, *Rep. Progr. Phys.* **11**, 43 [1947]. — E. P. WOHLFARTH, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 211 [1953].
- <sup>30</sup> M. SHIGA u. G. P. PELLIS, *J. Phys.* **C 2**, 1847 [1969].
- <sup>31</sup> E. P. WOHLFARTH, *Proc. Int. Conf. Magnetism* 1954.
- <sup>32</sup> J. HÖLZL, Habilitationsschrift, TU Clausthal 1965.
- <sup>33</sup> G. APPELT, *Ann. Physik* **9**, 30 [1961].
- <sup>34</sup> L. H. GERMER u. A. E. MACRAE, *J. Chem. Phys.* **37**, 1382 [1962].
- <sup>35</sup> J. HÖLZL u. B. HEIMANN, *Phys. Stat. Sol.* **24**, 651 [1967].
- <sup>36</sup> J. POWELL, *Austr. J. Phys.* **13**, 145 [1960].
- <sup>37</sup> G. C. SERGEEVA, *Sov. Phys. JETP* **21**, 108 [1965].
- <sup>38</sup> S. F. EDWARDS, *Proc. Roy. Soc. London A* **267**, 518 [1962].
- <sup>39</sup> H. JONES, *Proc. Roy. Soc. London A* **294**, 405 [1966].