

Základy teoretického popisu difrakce pomalých elektronů (LEED)

František Máca

1 Úvod

Získání strukturních dat z naměřených intenzit difraktovaných svazků nízkoenergetických elektronů je nejčastějším užitím techniky difrakce pomalých elektronů (LEED). Současným stavem povrchové strukturní analýzy využívající metody LEED je postup pokusu a omylu. Pro určitý strukturní model povrchového uspořádání je proveden výpočet intenzit elasticky difraktovaných svazků a ty jsou porovnávány s experimentem. Strukturní parametry modelu se mění až do uspokojivého souhlasu teoreticky a experimentálně získaných dat.

Interpretace experimentu naráží na základní problém všech difrakčních metod – neznalost fází difraktovaných vln. Přímé metody, jak je známe z difrakce rentgenového záření, v případě metody LEED nelze použít, neboť interakce elektronů s atomy pevné látky je silná, což si vynucuje zahrnout mnohonásobné rozptylové procesy. Problém je nelineární.

Pomalé elektrony (energií 20 – 500 eV) jsou výrazně citlivé k povrchové geometrické struktuře. Povrchová citlivost je důsledkem silného elastického i neelastického rozptylu nízkoenergetických elektronů na atomech pevné látky. Elastický účinný průřez rozptylu elektronů s energiemi ≈ 100 eV odpovídá geometrickému průřezu atomů. To je situace diametrálně odlišná od případu slabé interakce rentgenového záření, která je dobře popisována již kinematickou teorií (jen jednoduché rozptyly). Elektron, který pronikl do povrchové oblasti, je rozptýlen téměř každým atomem, který se v této oblasti nachází. Takovýto dynamický (vícenásobný) rozptyl je řádně popsán pouze dynamickou teorií a odpovídajícími výpočetními schématy. V současné době existuje řada velmi dobrých monografií popisujících vyčerpávajícím způsobem jednotlivé techniky výpočtu intenzit difraktovaných svazků [1 – 5]. My se proto omezíme pouze na charakteristiku a popis nejužívanější tzv. vrstevné metody KKR (podle původních autorů: Korringa, Kohn a Rostoker) a čtenáři s hlubším zájmem doporučujeme zejména přehledné knihy, které sepsali J.B. Pendry [2] a M.A. Van Hove, W.H. Weinberg spolu s C.-M. Chanem [1].

2 Základní pojmy v popisu difrakce pomalých elektronů

Základní myšlenky známé z rozptylu rentgenového záření vystupují i v popisu rozptylu pomalých elektronů na krystalickém povrchu. Nebudeme se zabývat problémy narušení translační symetrie a uvažujeme povrch s perfektní dvou-
rozměrnou translační symetrií. Primitivní buňka je definována translačními vektory \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 . K ní můžeme sestavit elementární buňku v reciprokém prostoru, která je určena elementárními vektory \mathbf{b}_1 a \mathbf{b}_2 splňujícími relace $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 = 2\pi$, $\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_2 = 2\pi$, $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_2 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_1 = 0$. Vektory \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 definují reciprokou mřížku k dané struktuře a mají v dalším popisu zásadní význam.

Totální jednoelektronová vlnová funkce $\psi(\mathbf{r})$ popisující situaci, kdy monoenergetický svazek elektronů energie E dopadá na povrch, vyhovuje Schrodingerově rovnici (SCHR) s translačně periodickým jednoelektronovým potenciálem

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2), \quad (2.1)$$

kde m_1, m_2 jsou libovolná přirozená čísla. Vlnovou funkci můžeme psát ve tvaru

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_i(\mathbf{r}) + \psi_{cr}(\mathbf{r}) + \psi_s(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

ψ_i , ψ_s popisují dopadající a rozptýlený elektron ve vakuu a ψ_{cr} je vlnová funkce elektronů v krystalu.

Vlnová funkce $\psi_{cr}(\mathbf{r})$ splňuje Blochův teorém, tj. lze ji vyjádřit ve tvaru součiny periodické části a Blochovy funkce $U_{\mathbf{k}_{||}}(\mathbf{r})$

$$\psi_{cr}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_{||} \cdot \mathbf{r}} U_{\mathbf{k}_{||}}(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

kde $\mathbf{k}_{||}$ je průmět vlnového vektoru \mathbf{k}_0 dopadajícího elektronového svazku do roviny povrchu. Blochova funkce je periodická, můžeme ji proto uvažovat ve tvaru Fourierovy řady

$$U_{\mathbf{k}_{||}}(\mathbf{r} + m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2) = U_{\mathbf{k}_{||}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} A_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.4)$$

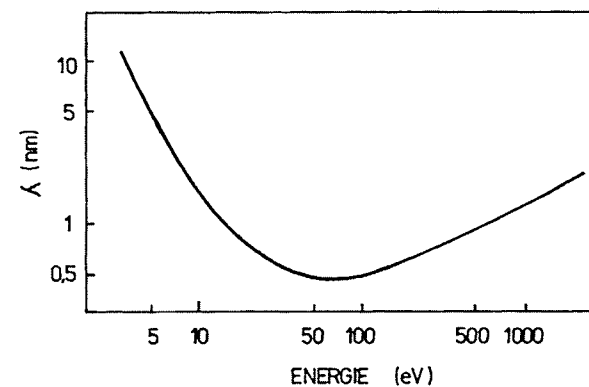
To však platí pouze za předpokladu, že pro libovolné m_1 a m_2 je splněna rovnice

$$(m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{g} = 2\pi n, \quad (2.5)$$

kde n je přirozené číslo, tj. vektory \mathbf{g} jsou vektory dvoudimenzionální reciproké mřížky tvaru

$$\mathbf{g} = h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2, \quad (2.6)$$

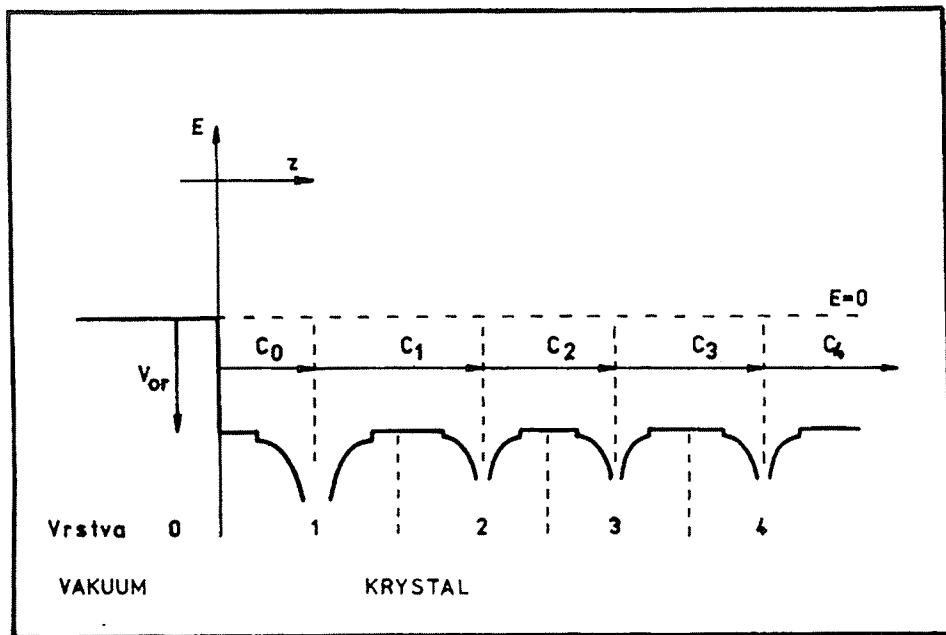
h, k jsou opět přirozená čísla. Blochovu vlnu lze tedy reprezentovat souborem rovinných vln charakterizovaných vektory reciproké mřížky. Elektronů po elastické interakci s dvourozměrnou periodickou strukturou mohou být dobře popsány rovinnými vlnami, jejichž průměty vlnových vektorů do roviny povrchu se liší od průmětu vlnového vektoru dopadajícího svazku elektronů o vektory reciproké dvourozměrné mřížky. Tato vlastnost (dvourozměrná Braggova podmínka) je nezávislá na tom, zda je rozptylový proces jednoduchý či vícenásobný. Podobně jako v případě rentgenové difrakce lze Ewaldovou konstrukci určit pro danou energii dopadajícího svazku a geometrii povrchu možné difrakční směry (viz např. [1]). Vzhledem k slabší difrakční podmínce (normálové komponenty vlnového vektoru se nezachovávají) dochází při zvyšování energie dopadajícího elektronového svazku k nárůstu počtu difrakčních skvrn na stínítku, a ne k jejich vyhasínání.



Obr. 1 Univerzální křivka elektronové střední volné dráhy jako funkce kinetické energie elektronů. Shrnuje experimentální výsledky řady experimentů.

Kromě elastického rozptylu elektronů na atomech dochází v pevné látce i k řadě disipativních procesů (interakce s fonony, plasmony, Augerův jev ...). Představa exponenciálního poklesu intenzity elektronového svazku v závislosti na dráze, kterou elektron v prostředí urazí, vedla k zavedení střední volné dráhy elektronu reprezentující fenomenologicky celou řadu velmi komplikovaných mikroskopických procesů. Střední volná dráha je definována jako vzdálenost, na níž intenzita svazku elektronů dané energie klesne na $1/e$ hodnoty vlivem neelastických procesů. Experimentální výsledky ukazují (viz schematický obr. 1) silnou energetickou závislost četnosti neelastických procesů, ale relativně malou závislost na materiálu. Obr. 1 ukazuje, že elasticky rozptýlené elektrony o energiích 20 – 300 eV nepronikají hlouběji než 2 – 3 nm do povrchové oblasti. Jsou to tedy zejména neelastické procesy, které způsobují vysokou povrchovou citlivost metody LEED.

Pro výpočet intenzit difraktovaných svazků je nejčastěji používán model polokrystalu skládajícího se z jednotlivých atomových vrstev volených rovnoběžně s vyšetřovaným povrchem. Jednotlivé vrstvy jsou tvořeny sféricky symetrickými nepřekrývajícími se potenciály typu *muffin-tin* (viz schematický obr. 2). Hodnota krystalového potenciálu v intersticiálním prostoru je volena konstantní a slouží jako počátek odečítání energií v teoretickém modelu. Průběh potenciálu v oblasti rozhraní vakuum – krystal je simulován obvykle jednoduchou bariérou ve tvaru potenciálového skoku.



Obr. 2 Schematický průběh modelového „muffintinového“ potenciálu ve směru osy z mířící do krystalu. Vyznačena nula kinetické energie elektronů.

Vrstevnou metodu KKR lze přirovnat k postupu přípravy krystalu depozičními technikami: atomy se seskupují do atomových vrstev a ty pak rostou v krystal. Výpočet intenzit LEED začíná určením rozptylových charakteristik (fázových posuvů) pro jednotlivé atomy a pokračuje konstrukcí rozptylových transmisních a reflexních matic pro jednotlivé atomové vrstvy. Takovýto výpočet zahrnuje koherentní sumaci atomových rozptylových amplitud všech atomů vrstvy při zahrnutí všech rozptylových procesů uvnitř vrstvy. Translační symetrie vrstvy určuje dovozené směry difrakce (dány reciprokými vektory \mathbf{g}). Difrakce svazku elektronů je pak reprezentována difrakční maticí, jejíž elementy jsou amplitudy rozptýlené dopadající vlny do těchto vybraných směrů. V konečné fázi výpočtu totální reflexní amplitudy jsou pak koherentně složeny přís-

pěvky různých vrstev a zahrnuty mnohonásobné rozptylové procesy mezi vrstvami. Proberme si nyní podrobněji jednotlivé komponenty zde naznačeného postupu.

2.1 Rozptyl na atomech

V krystalu reprezentovaném souborem krátkodosahových sférických potenciálů je přirozené popisovat elastický rozptyl v bázi rovinných nebo sférických vln. V intersticiálním prostoru (oblast konstantního potenciálu mezi sférami) jsou rovinné vlny řešením SCHR. Tato řešení musí být spojitě navázána (našita) na řešení uvnitř sfér (sférické vlny), kde je potenciál kulově symetrický. Předností reprezentace rovinných vln je, že dopadající svazek elektronů je dobře reprezentován jednou takovou rovinnou vlnou a dvoudimenzionální periodicitu atomových vrstev způsobuje, že dopadající vlna je rozptýlena opět do souboru rovinných vln.

Sférické vlny jsou přirozenou bází pro popis rozptylu na jednotlivých sféricky symetrických atomových centrech. Je proto výhodné rozložit dopadající rovinnou vlnu $\approx e^{ikr}$ na rozbíhavé a sbíhavé sférické vlny a ty pak nechat rozptýlit na sférickém krátkodosahovém potenciálu. \mathbf{k} označuje vlnový vektor, jehož velikost k je svázána s kinetickou energií E dopadajícího elektronu vztahem $\hbar^2 k^2 / 2m = E + V_{0r}$, V_{0r} představuje výšku potenciálové bariéry na povrchu a vztahuje energetickou škálu v krystalu k nule kinetické energie ve vakuu. Kulově symetrická regulární řešení SCHR pro systém volných elektronů (konstantní potenciál) mají tvar Besselových funkcí $j_l(kr)$ [2] násobených sférickými funkcemi $Y_{lm}(\Omega(\mathbf{r}))$ [2]. V uvedených výrazech je polohový vektor \mathbf{r} rozdělen na radiální r a úhlovou část $\Omega(\mathbf{r})$; lm je orbitální a magnetické kvantové číslo příslušné sférické vlny.

Použitím Hankelových funkcí prvního a druhého druhu $h_l^{(1)}, h_l^{(2)}$ [2] lze asymptotiku takového řešení vyjádřit ve tvaru

$$j_l(kr) = \frac{1}{2} (h_l^{(1)}(kr) + h_l^{(2)}(kr))$$

$$\xrightarrow{r \rightarrow \infty} i^{-(l+1)} \frac{\exp(ikr)}{kr} + i^{(l+1)} \frac{\exp(-ikr)}{kr}. \quad (2.7)$$

Vidíme, že řešení se skládá ze sbíhavé a rozbíhavé vlny stejných amplitud (tok je zachován). V případě sféricky symetrického krátkodosahového rozptylového potenciálu je v oblasti mimo jeho dosah jediným rozdílem v tvaru vlnové funkce fázový posuv $\delta_l(E)$ rozbíhavé vlny způsobený rozptylem na atomovém potenciálu. Řešení SCHR zde má tvar

$$\frac{1}{2} (e^{2i\delta_l} h_l^{(1)}(kr) + h_l^{(2)}(kr)).$$

Pro výpočet posuvů δ_l plně určujících rozptylové vlastnosti atomového sféricky symetrického potenciálu dosahu R byla vyvinuta celá řada efektivních matematických postupů pro numerickou integraci radiální SCHR. Kromě standardní Rungeho–Kuttovy metody [2] se zejména v oblasti nízkých energií osvědčila numericky velmi stabilní metoda prediktoru–korektoru [16] ($E < 30$ eV) a pro oblast vyšších energií pak rychlá Numerovova technika [17].

Z podmínky spojitosti logaritmické derivace vlnové funkce na povrchu muffinotinové sféry plyne pro fázové posuvy vztah

$$\exp(2i\delta_l) = \frac{L_l h_l^{(2)}(kR) - h_l^{(2)'}(kR)}{h_l^{(1)'}(kR) - L_l h_l^{(1)}(kR)}, \quad (2.8)$$

kde L_l označuje hodnotu logaritmické derivace regulárního řešení radiální SCHR uvnitř sféry v bodě R a čárky u Hankelových funkcí značí jejich derivace.

Veličiny $\delta_l(E)$ plně charakterizují rozptylový potenciál. Sféricky symetrický potenciál může být ale nedostatečnou aproximací v případě otevřených povrchů či povrchů s adsorbáty. Zavedení nesférických potenciálů [6] značně komplikuje popis, neboť rozptylové atomární matice přestanou být diagonální a dochází k promíchávání vln s různými hodnotami l . Většina stávajících výpočtů LEED byla proto provedena v aproximaci sféricky symetrického potenciálu. Potenciály pro výpočet jsou buď přebírány ze selfkonzistentních objemových výpočtů pásové struktury [7], nebo konstruovány pro novou geometrii z jednoatomových potenciálů Mattheisovou konstrukcí [8] skládající sféricky symetrické potenciály či hustoty náboje od dostatečného počtu sousedních atomů. Tato konstrukce byla úspěšně užita v mnoha aplikacích zejména u kovových materiálů. Atomové potenciály obvykle používané při konstrukci potenciálu typu muffin-tin jsou výsledky výpočtů metodou Hartreeho–Fockova selfkonzistentního pole. Výsledky pro řadu chemických prvků publikovali v základní práci Herman a Skillman [9]. Výpočty využívající řešení relativistické Diracovy rovnice byly provedeny Liebermanem [10].

Problematickou částí konstrukce potenciálu je jeho výměnně-korelační část, která má obecně nelokální charakter a je obvykle zahrnuta v lokální aproximaci potenciálem Slaterova typu [11]

$$V_{ex}(r) = -3\alpha e^2 \left(\frac{3\rho(r)}{8\pi} \right)^{1/3}, \quad (2.9)$$

kde $\rho(r)$ je lokální elektronová hustota a α je konstanta volená mezi $2/3$ a 1 ; e je elementární elektronový náboj. Vzhledem k tomu, že neexistuje žádná metoda poskytující nejlepší hodnotu α , je α jedním z nestrukturních parametrů modelu. V případě těžkých atomů je důležité započítat relativistické efekty, tj. řešit Diracovu rovnici místo Schroedingerovy. Zkušenosti ukazují, že k interpretaci spinově nerozlišených spekter postačuje pro zahrnutí relativistických efektů použití spinově středovaných fázových posuvů [12].

Neelastické procesy mohou být zahrnuty fenomenologicky imaginární částí potenciálu V_{0i} , což způsobí, že i fázové posuvy se stanou komplexními, tj. rozbíhavé vlny budou izotropně tlumeny faktorem $\exp(-2 \operatorname{Im} \delta_l)$. Většina stávajících programů však tento postup neužívá, nýbrž zahrnuje neelastické procesy pouze do propagátorů vln v meziatomárním prostoru (viz 2.3). Technickou výhodou takového postupu je, že V_{0i} neovlivňuje velikost fázových posuvů a při změně tlumení je není třeba přepočítávat.

Transformace rovinné vlny do báze sférických funkcí vede na neomezenou sumu přes l od nuly do nekonečna. Pro nízkoeenergetickou oblast platí empirické pravidlo $l_{\max} = kR$, které pro $E = 150$ eV a $R = 0,1$ nm dává $l_{\max} = 8$. Tuto hodnotu lze pro řadu systémů ještě snížit. Obecně platí, že l_{\max} roste s energií.

2.2 Difrakce na vrstvě atomů

Pojmem atomová vrstva rozumíme uspořádání atomů s translační periodicitou dvourozměrné mřížky. Může se jednat o planární strukturu (všechny atomy leží v jedné geometrické rovině) či neplanární uspořádání, kdy se vrstva skládá z několika planárních podvrstev. Translační symetrie vrstvy určuje jednoznačně směry difraktovaných svazků – ty jsou dány dvojrozměrnými reciprokými mřížkovými vektory \mathbf{g} . Vlnové vektory rovinných vln o energii E splňují vztah

$$\mathbf{K}_{g//}^{\pm} = \mathbf{k}_{0//}^{\pm} + \mathbf{g}, \quad (2.10)$$

kde index $_{//}$ značí projekci vektorů do roviny povrchu, \mathbf{k}_0^+ vlnový vektor dopadající vlny, $+$ a $-$ se vztahují ke směru šíření vlny ($+$ značí do krystalu, $-$ z krystalu do vakua). Zákon zachování energie (rozptyl je elastický) určuje normálovou komponentu K_{gz}^{\pm} (průmět vlnového vektoru do směru normály k povrchu)

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(|\mathbf{k}_{//} + \mathbf{g}|^2 + K_{gz}^{\pm 2} \right) = E + V_{0r} + iV_{0i}, \quad (2.11)$$

kde V_{0r} je již zmíněná „muffinotinová konstanta“ a V_{0i} tzv. optický potenciál simulující neelastické procesy. Pro velké hodnoty $|\mathbf{k}_{0//} + \mathbf{g}|$ je imaginární část $K_{gz}^{\pm 2}$ velká, což se projevuje silným exponenciálním tlumením vln. Naopak pro malé hodnoty $|\mathbf{k}_{0//} + \mathbf{g}|$ obdržíme propagující vlny, které mohou opustit krystal a být detekovány na stínítku. Zákon zachování energie redukuje nekonečný počet reciprokových vektorů \mathbf{g} vystupujících v problému na konečný. Podstatné jsou pouze vlny reprezentující tok elektronů v krystalu. Vlna, která je utlumena na mezivrstevné vzdálenosti nepřispívá k difrakčním procesům a není třeba ji při popisu uvažovat. Kromě dopadající vlny charakterizované vlnovým vektorem \mathbf{k}_0^+ má zvláštní postavení zrcadlově reflektovaný svazek elektronů odpovídající \mathbf{k}_0^- ($\mathbf{g} = \mathbf{0}$). Je to jediný difraktovaný svazek, jehož směr šíření se nemění se

změnou energie dopadající vlny. Odpovídající difrakční skvrna na stínítku je vždy přítomna a nemění svou polohu se změnou energie.

Uvažujme pro jednoduchost planární vrstvu s jedním atomem v elementární cele, \mathbf{R}_j jsou polohové vektory jednotlivých atomů vrstvy. Na vrstvu dopadá soubor rovinných vln charakterizovaný vlnovým polem

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_g U_g^+ \exp(i \mathbf{K}_g^+ \cdot \mathbf{r}) = \sum_{lm} A_{lm}^i j_l(kr) Y_{lm}(\Omega(\mathbf{r})) \quad (2.12)$$

– rovinné vlny jsou vztaženy k počátku souřadné soustavy ve vrstvě, v počátku se nachází i jeden z atomů. Vzhledem k sférické symetrii atomového potenciálu je výhodné přejít k sférickým vlnám. K transformaci využijeme Bauerova vztahu [2]

$$\exp(i \mathbf{K}_g^+ \cdot \mathbf{r}) = 4\pi \sum_{lm} Y_{lm}^*(\Omega(\mathbf{K}_g^+)) i^l j_l(kr) Y_{lm}(\Omega(\mathbf{r})), \quad (2.13)$$

kde $\hbar^2 k^2 / 2m = E + V_{0r} + iV_{0i}$. Z translační symetrie víme, že platí

$$\psi_i(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) = \exp(i \mathbf{k}_{0ll} \cdot \mathbf{R}_j) \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.14)$$

Rozptyl na iontu je popisován fázovým posuvem rozptýlené vlny. Pokud bychom se mohli omezit na jednonásobné rozptyly, pak by rozptýlené vlnové pole bylo popsáno funkcí

$$\begin{aligned} \psi_s(\mathbf{r}) &= \sum_{lm} A_{lm}^i \frac{1}{2} (\exp(2i \delta_l) - 1) h_l^{(1)}(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) \exp(i \mathbf{k}_{0ll} \cdot \mathbf{R}_j), \\ &= \sum_g V_g^+ \exp(i \mathbf{K}_g^+ \cdot \mathbf{r}) \quad \text{pro } z > 0, \\ &= \sum_g V_g^- \exp(i \mathbf{K}_g^- \cdot \mathbf{r}) \quad \text{pro } z < 0. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Pro amplitudy transmitovaných V_g^+ a reflektovaných vln V_g^- dostaneme odlišné výrazy. Koeficienty rozvoje mohou být vztaženy k amplitudám dopadajících rovinných vln pomocí rozptylových matic $M_{g'g}^{\pm}$

$$V_{g'}^{\pm} = \sum_g M_{g'g}^{\pm} U_g^{\pm}. \quad (2.16)$$

Indexy $++$ a $--$ vyznačují směr šíření svazku (transmise či reflexe). Například maticový element $M_{g'g}^{++}$ určuje amplitudu vlny \mathbf{g}' vzniklé reflexí svazku charakterizovaného vlnovým vektorem \mathbf{g} na vrstvě. Uvedené výrazy získané v kinematické aproximaci jsou však obvykle nedostatečné k popisu difrakce nízkoenergetických elektronů, neboť elektrony absolvují vícenásobné rozptylové procesy.

Totální vlnové pole dopadající na atom, např. umístěný v počátku souřadnic ve vrstvě, se skládá z původního dopadajícího pole amplitudy A_{lm}^i a příspěvků rozptýlených na ostatních atomech. Pro amplitudu pak platí

$$A_{lm} = A_{lm}^i + A_{lm}^s. \quad (2.17)$$

Toto pole musí být určeno selfkonzistentně, neboť vlna rozptýlená jedním atomem je pro jiný periodicky posunutý atom vlnou dopadající. Zavedeme-li ve shodě se základními pracemi K. Kambeho [13] a J. B. Pendryho [2] rozptylovou matici $X_{lm,l'm'}$, pak pro amplitudu rozptýlené vlny bude platit vztah (lineární teorie)

$$A_{l'm'}^s = \sum_{lm} A_{lm} X_{lm,l'm'}, \quad (2.18)$$

tj. totální amplitudu A_{lm} můžeme vyjádřit pomocí amplitudy dopadající vlny jako

$$A_{lm} = \sum_{l'm'} A_{l'm'}^i (1 - X)_{l'm',lm}^{-1}, \quad (2.19)$$

a pro transmisní a reflexní matice lze odvodit [2]

$$\begin{aligned} M_{g'g}^{++} &= \frac{8\pi^2 i}{|K_g| |AK_{g'z}|} \sum_{l'm',lm} [i^l (-1)^m Y_{l-m}(\Omega(\mathbf{K}_g^+))] (1 - X)_{lm,l'm'}^{-1} \\ &\quad [i^{-l'} Y_{l'm'}(\Omega(\mathbf{K}_{g'}^+))] \exp(i \delta_{l'}) \sin(\delta_{l'}), \end{aligned} \quad (2.20)$$

A je plocha elementární cely. Matice $M_{g'g}^{++}$ popisuje situaci, kdy vlny o amplitudách U_g^+ dopadají na vrstvu ze strany kladného z . V případě planární vrstvy je celý systém zrcadlově symetrický vzhledem k této rovině, což se projeví tím, že existují jen dvě nezávislé rozptylové matice $M^{+-} = M^{-+}$ a $M^{++} = M^{--}$. U neplanárních vrstev je třeba pracovat se čtyřmi maticemi řádu N , kde N značí počet zvolených rovinných vln v bázi (musí být zahrnuty všechny propagující vlny a přiměřený počet exponenciálně tlumených vln). N je funkcí energie; pro vysoké energie ($E > 500$ eV) je to právě veliká dimenze matic, které ve výpočtu vystupují, jež je limitujícím faktorem výpočtů. V této oblasti jsou ještě mnohonásobné rozptyly podstatné a teprve při energiích převyšujících 1 keV se lze omezit na kinematický popis.

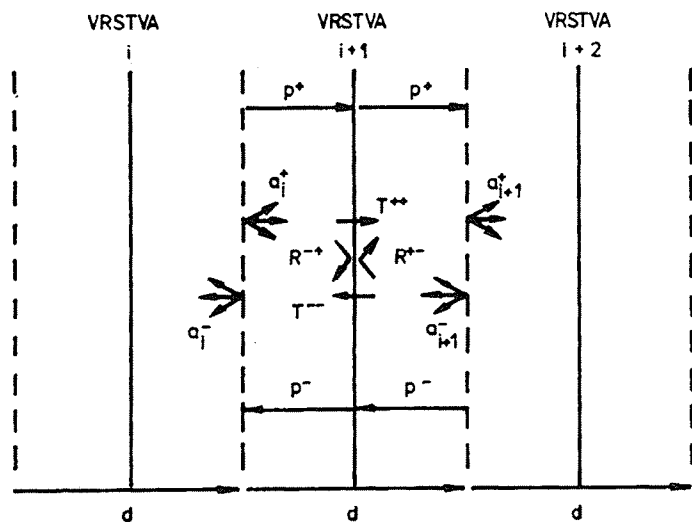
Určení reflexních a transmisních matic je náročná část výpočtu LEED. Mnohonásobné rozptyly na atomech vrstvy vyžadují selfkonzistentní řešení, neboť rozptýlené svazky se stávají dopadajícími svazky pro následné rozptylové procesy. Řešení takového problému ve sférických vlnách vyžaduje inverzi matic řádu nL , kde n je počet atomů v elementární buňce vrstvy a $L = (l_{\max} + 1)^2$ je počet zahrnutých sférických vln.

Jednou z metod spořících výpočetní čas pro vyšší energie a složitější struktury je tzv. řetězková metoda (*chain method*) [18], řešící problém výpočtu reflexních a transmisních matic vrstvy ve dvou krocích. Vrstva je rozdělena na lineární atomové řetězky a jsou určeny rozptylové charakteristiky pro takovéto struktury. V druhém kroku jsou pak započítány mnohonásobné rozptylové procesy mezi řetězky (využita válcová symetrie) a sestaveny požadované matice. Tato metoda byla vyvinuta pro popis difrakce elektronů středních a vyšších energií (500–1000 eV), kdy počet sférických vln potřebných pro popis je již vysoký.

2.3 Rozptyl na souboru atomových vrstev

Abychom určili reflexi a transmissi souboru atomových vrstev, zabývejme se nejprve dvěma vrstvami A a B, pro které známe odpovídající reflexní (R^{+-} , R^{-+}) a transmisní matice (T^{++} , T^{--}) popisující rozptyl rovinných vln. Uvažujme různé vrstvy (vyznačeno indexy A, B). Operátory $P_g^{\pm} = \exp(i\mathbf{K}_g^{\pm} \cdot \mathbf{d})$ představují propagátory rovinných vln mezi atomovými vrstvami A a B. Směr šíření je opět vyznačen znakem + (do krystalu), popř. - (z krystalu). Vektor \mathbf{d} spojuje počátky vztažných soustav v jednotlivých vrstvách. V maticové notaci můžeme pro novou reflexní matici dvojvrstvy AB psát výraz:

$$\begin{aligned} R_{AB}^{+-} &= R_A^{+-} + T_A^{--} P^- R_B^{+-} P^+ T_A^{++} + \dots \\ &= R_A^{+-} + T_A^{--} P^- R_B^{+-} P^+ (1 - R_A^{+-} P^- R_B^{+-} P^+)^{-1} T_A^{++}. \end{aligned} \quad (2.21)$$



Obr. 3 Označení veličin pro selfkonsistentní započtení mnohonásobných rozptylů v krystalu.

Jak ukazuje schematicky obr. 3, představuje uvedená formule zahrnutí všech mezivrstevných rozptylových procesů v systému. Analogicky získáme výrazy pro zbývající matice:

$$\begin{aligned} T_{AB}^{++} &= T_A^{++} P^+ (1 - R_A^{+-} P^- R_B^{+-} P^+)^{-1} T_A^{++}, \\ R_{AB}^{+-} &= R_B^{+-} + T_B^{++} P^+ R_A^{+-} P^- (1 - R_B^{+-} P^+ R_A^{+-} P^-)^{-1} T_B^{--}, \\ T_{AB}^{--} &= T_B^{--} P^- (1 - R_B^{+-} P^+ R_A^{+-} P^-)^{-1} T_B^{--}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Pro více identických vrstev můžeme využít tohoto postupu a skládat 2, 4, 8 a více vrstev vždy tak, že ze dvou filmů o 2^{n-1} atomových vrstvách vytvoříme

film o 2^n vrstvách. Tato rekurentní metoda zdvojování vrstev (*layer-doubling*) byla navržena J.B. Pendrym [2] a je hojně používána zejména v oblasti nízkých energií, kde aproximativní zahrnutí vlivu polonekonečného krystalu, např. metodou RFS (jak uvádíme v dalším výkladu), nedává dobré výsledky. Krátká střední volná dráha pomalých elektronů způsobuje, že film o 8 až 16 vrstvách reprezentuje již uspokojivě vliv objemové oblasti krystalu.

Přesné započtení mnohonásobných mezivrstevných rozptylů je časově velmi náročné. Proto byla vyvinuta různá aproximativní schémata výrazně urychlující výpočet, nicméně zahrnující řádně mnohonásobný rozptyl. Jednou z nejúžívanějších technik je tzv. metoda renormalizovaného rozptylu vpřed (RFS – *renormalised forward scattering*) zavedená Pendrym [2]. Vychází ze skutečnosti, že úhlové rozdělení rozptylu na atomu, zejména pro vyšší energie, vykazuje silnou asymetrii ve prospěch rozptylů pod malými úhly. Počet zpětně rozptýlených elektronů (s úhly rozptylu většími než 90°) s energií výrazně klesá a pro elektrony o energiích ≈ 100 eV je o jeden i více řádů menší než počet elektronů rozptýlených vpřed. Tato tendence je navíc ještě zdůrazněna při nenulové teplotě Debyeovým–Wallerovým faktorem (viz odst. 3.2), jehož vliv rovněž roste s energií. Pouze pro nízké energie (≤ 30 eV) je intenzita rozptylu zpět srovnatelná s intenzitou rozptylu vpřed. Při vyšších kinetických energiích prodělá většina elektronů na atomové vrstvě rozptyl vpřed a pouze malý podíl je reflektován zpět.

Proces reflexe na jedné atomové vrstvě je malým poruchovým parametrem schématu RFS pro výpočet totální reflektivity v souboru atomových vrstev reprezentujícího povrch krystalu. Poruchová řada pro totální amplitudu reflektované vlny je tvořena příspěvky zahrnujícími jednu, tři, pět, ... reflexí na atomových vrstvách (pouze lichý počet reflexí vrací elektronový svazek z krystalu). Označíme-li a_j^+ , a_j^- koeficienty rozvoje vlnového pole $\psi(\mathbf{r})$ v bodech \mathbf{r}_j ($x_j = y_j = 0$, souřadnice z odpovídá poloze uprostřed mezi j -tou a $j+1$ -ní vrstvou) v rovinných vlnách, pak musí platit rovnice vyjadřující selfkonzistenci vlnového pole $\psi(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned} a_{j+1}^+ &= P^+ (1 + M^{++}) P^+ a_j^+ + P^+ M^{+-} P^- a_{j+1}^-, \\ a_j^- &= P^- M^{-+} P^+ a_j^+ + P^- (1 + M^{--}) P^- a_{j+1}^-. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Nevypisujeme explicitně závislosti na vektorech reciproké dvourozměrné mřížky \mathbf{g} , indexy j a $j+1$ vyznačují, že jsou vztaženy hodnoty vlnové funkce $\psi(\mathbf{r}_j)$ a $\psi(\mathbf{r}_{j+1})$. Krystal je uvažován s objemovou periodou jediné vrstvy, a tudíž s jedinou mezirovinnou vzdáleností d ; P^+ , P^- jsou propagátory

$$P_g^{\pm} = \exp\left[\pm i \mathbf{K}_g^{\pm} \cdot \frac{\mathbf{d}}{2}\right]. \quad (2.24)$$

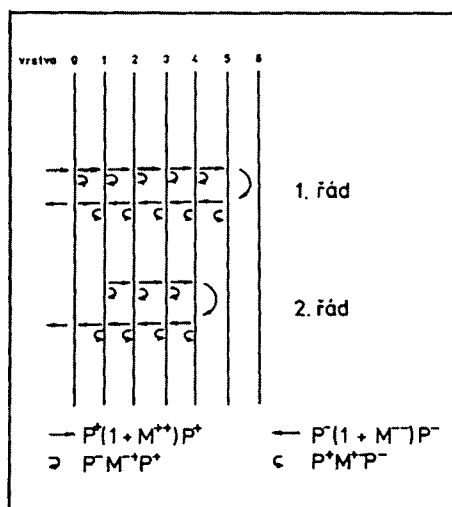
Svrchní vrstvy krystalu mají modifikovanou mezirovinnou vzdálenost, změněnou vrstevnou geometrii, charakter rovnic však zůstává zachován i zde. Povrchová bariéra je chápána jako nultá vrstva. První z uvedené soustavy rovnic lze například názorně interpretovat takto. Vlna směřující do krystalu má upro-

střed mezi j -tou a $(j+1)$ -ní vrstvou ($x = y = 0$) hodnotu, kterou lze určit z hodnot vlnového pole mezi předcházejícími vrstvami, a_j^+ , šířícího se k j -té vrstvě (faktor P^+), procházející jí (faktor $(1 + M^{++})$) a šířícího se do bodu mezi j -tou a $(j+1)$ -ní vrstvou (faktor P^+) a z hodnot zpětně se šířících vln odrážených j -tou atomovou vrstvou (faktor $P^-M^{+-}P^+$).

Koeficienty vlnového pole a_{j+1}^+ , a_j^- hledáme při výpočtu poruchovým schématem jako sumu příspěvků jednotlivých řádů (počet zpětných rozptylů)

$$a_{j+1}^+ = \sum_{n=0} a_{j+1}^{+(n)} ; \quad a_j^- = \sum_{n=0} a_j^{-(-n)}. \quad (2.25)$$

Dle definice platí $a_0^{(0)} = 0$ a $a_0^{+(0)}$ představuje elektronový svazek dopadající na povrchovou bariéru. Tyto rovnice jsou exaktně řešitelné, jestliže pro některý řád již můžeme položit $a_{j+1}^{(n)} = 0$ pro nějakou vrstvu j , kde j klesá monotónně s n . Postup výpočtu názorně ukazuje obr. 4.



Obr. 4 Schéma započítávání jednotlivých řádů poruchového počtu v metodě RFS.

Typicky se používá 3–5-tého řádu poruchového počtu a průniku elektronů do 10–20 vrstev. Ve srovnání s výpočtem reflexních matic polonekonečného krystalu, např. metodou zdvojení, je metoda RFS o několik řádů rychlejší. Poruchová řada však nekonverguje, pokud je mezirovinný rozptyl silný (velmi nízké energie) či mezirovinné vzdálenosti malé ($\approx 0,1$ nm).

2.4 Symetrie

Soubor dopadajících rovinných vln se rozptýlí na periodické atomové vrstvě a výsledné vlnové pole je tvořeno opět konečným souborem vln šířících se v po-

vrchové oblasti. Toto vlnové pole se rozptyluje na dalších vrstvách. Pokud mají všechny vrstvy stejnou translační symetrii, tj. existuje superstrukturní elementární buňka invariantní vůči grupě operací posunutí, je soubor rovinných vln uzavřený. Následující rozptylové procesy nevedou na nové difrakční směry, ale pouze mění amplitudy stávajících vln. Vezmeme-li dostatečně velký soubor rovinných vln charakterizovaný reciprokými vektory \mathbf{g} , pak rozptyl na vrstvě atomů lze popsat pomocí transmisních a reflexních matic $M_{\mathbf{g}}^{\pm}$, jejichž elementy jsou amplitudy difrakčních procesů $\mathbf{K}_{\mathbf{g}}^{\pm} \rightarrow \mathbf{K}_{\mathbf{g}}^{\pm}$.

Vrstvy v objemu mají v námi uvedeném modelu stejnou dvourozměrnou translační symetrii, pouze svrchní povrchové vrstvy se mohou odlišovat velikostí elementární dvourozměrné buňky v případě rekonstrukce povrchu či přítomnosti naadsorbované vrstvy. Laueho difrakční podmínky [14] rozdělí v takovém případě vektory reciproké mřížky do Laueho podmřížek $L(\mathbf{g}_m)$ ($m = 1, 2, \dots, m_L$ a $\mathbf{g}_1 = \mathbf{0}$). Laueho podmřížka $L(\mathbf{0})$ je reciprokou mřížkou k mřížce v přímém prostoru a podmřížky $L(\mathbf{g}_m)$ ($m = 2, \dots, m_L$) obsahují body $\mathbf{g} + \mathbf{g}_m$, kde \mathbf{g} leží v $L(\mathbf{0})$ a \mathbf{g}_m je reciprokým vektorem mřížky nepatřící do $L(\mathbf{0})$. Laueho podmřížka odpovídá souboru svazků, které v rámci rozptylových procesů tvoří uzavřený celek. Nemůže dojít k rozptylu svazku jedné Laueho podmřížky do svazku jiné podmřížky. Podmřížka $L(\mathbf{0})$ odpovídá základní reciproké mřížce vrstvy substrátu. Difrakční skvrny odpovídající reciprokým vektorům ostatních podmřížek reprezentují difrakční procesy, které se objeví, když je přidána vrstva s větší elementární buňkou k souboru objemových vrstev. Uvedená podmínka říká, že v substrátu může být svazek charakterizovaný povrchovým reciprokým vektorem \mathbf{g} rozptýlen pouze do stavů lišících se o substrátové reciproké vektory \mathbf{g}_i . Existence Laueho podmřížek se projeví v případech dvourozměrné nadstruktury blokovou diagonalitou transmisních a reflexních matic u objemových vrstev, což významně urychluje numerické zpracování mezivrstevního rozptylu. Krystalický povrch není charakterizován pouze translační symetrií, důležitou roli hraje i bodová grupa symetrie (daná prvky symetrie, např. zrcadlové roviny, rotační osy aj.). Operace prostorové grupy symetrie omezují možné geometrie povrchu na pět typů dvoudimenzionálních Bravaisových mřížek [15, 36]. Primitivní buňkou je vždy kosodélník o stranách a a b svírajících úhel γ . Rozlišujeme čtvercovou ($a = b$; $\gamma = 90^\circ$), hexagonální ($a = b$; $\gamma = 120^\circ$), prostou a centrovanou pravoúhlou ($a \neq b$; $\gamma = 90^\circ$) a kosouhlou ($a \neq b$; $\gamma \neq 90^\circ$) Bravaisovu mřížku.

V případě speciální volby směru dopadu primárního elektronového svazku (v rovině symetrie krystalu či ve směru normály k povrchu) můžeme navíc využít bodové symetrie úlohy a použitím metod teorie grup sestavit redukovaný soubor symetrizovaných rovinných vln [14]. To umožňuje zejména pro normálový dopad efektivně zahrnout stovky rovinných vln. Těž z experimentálního hlediska nabízí takového geometrické uspořádání vyšší přesnost měření vzhledem k možnosti kontroly vzhledem k existenci ekvivalentních rozptylových

směrů. Strukturní povrchová analýza vycházející z porovnání intenzitních profilů LEED obvykle začíná touto situací.

U systému s více atomy v primitivní buňce je vhodné využít symetrie elementární buňky i v přímém prostoru. To je nezbytné pro komplikovaně rekonstruované povrchy polovodičů i kovů se složitější adsorbční geometrií. Například elementární buňka (7×7) rekonstruovaného povrchu Si(111) obsahuje více než 100 atomů.

3 Vliv nestrukturních parametrů na spektra LEED

Tvary intenzitních křivek LEED jsou dominantně určovány geometrickou strukturou povrchové oblasti. Nestrukturní parametry teoretického modelu však též ovlivňují jejich tvar. Do kategorie nestrukturních parametrů patří zejména tvar použitého rozptylového potenciálu (fázové posuvy δ_l). Průběh potenciálu v intersticiálním prostoru je obvykle aproximován energeticky nezávislou konstantou ($V_{0r} + iV_{0i}$). Obecně je ale tento tzv. vnitřní potenciál energeticky závislý [37]. Vzhledem k obtížím s jeho určením je uspokojivým zlepšením zahrnutí lineárního poklesu V_{0r} s narůstající energií [38, 39]. Též neelastické procesy ($V_{0i} \approx 4\text{--}7\text{ eV}$) jsou energeticky závislé [37]. V nejjednodušším modelu zachycujícím tuto skutečnost roste V_{0i} lineárně s kinetickou energií.

Další nestrukturní komponentou modelu je potenciálová povrchová bariéra vystihující tvar potenciální energie v oblasti bezprostředního rozhraní vakuum – krystal. Zejména v nízkoenergetické oblasti je vliv tvaru potenciálu a vliv energetického spektra na profily LEED dobře patrný.

Intenzita difraktovaných elektronových svazků je redukována i elastickými procesy na strukturních chybách (difúzní rozptyl). Z prací uvažujících pouze bodové defekty [40] plyne, že v případě jejich nízké koncentrace (<10 %) jsou difrakční elektronová spektra modifikována pouze slabě. Závažným problémem je též řádné započtení teplotních kmitů atomů. Pokud převládají mnohonásobné rozptyly, může totiž dojít v některých energetických oblastech k nárůstu intenzit vlivem teploty, což kinematický popis využívající Debyeova–Wallerova faktoru vylučuje. V této kapitole se zmíníme blíže o některých z naznačených problémů.

3.1 Povrchová bariéra a vliv pásové struktury

V každém periodickém prostředí jsou Blochovy vlny vlastními funkcemi SCHR. V případě polonekonečného perfektního krystalu máme paralelně s povrchem dvourozměrnou translační symetrii. Bylo by tedy možné pracovat s Blochovými vlnami charakterizovanými vlnovými vektory, které jsou paralelní s povrchem. Takováto báze není ale vhodná pro popis difrakce pomalých elektronů vzhledem k obtížnému vyjádření okrajové podmínky – navázání na dopadající rovinnou vlnu. Blochovy vlny popisující vlnové funkce ve směru normály k po-

vrchu pařily historicky k nejužívanějším bázím pro popis difrakce pomalých elektronů [1, 2]. V objemu krystalu, kde je uspořádaní atomových rovin přísně periodické, představují tyto krystalové Blochovy funkce řešení SCHR. Tvoří vhodnou bázi pro vyjádření totální vlnové funkce v krystalu. Při konstrukci úplné vlnové funkce se využívá obvykle podmínky její spojitosti a spojitosti její derivace v povrchové oblasti. Navazujeme vlnové pole skládající se z dopadající vlny známé amplitudy a souboru tlumených vln, jejichž amplitudy neznáme, přes povrchovou oblast na vlnové pole reprezentované krystalovými Blochovými funkcemi.

Elektronový svazek dopadající na povrch krystalu může excitovat Blochovy vlny, které vedou proud do krystalu. Důsledkem je nízká reflexe krystalu pro energie, kde je hustota Blochových stavů vysoká. V oblasti zakázaných pásů neexistují stavy vedoucí proud, což se projeví vysokou odrazivostí (Braggovy píky) vznikající v oblastech hlavních zakázaných oblastí (gapů) pásové struktury neobsazených elektronových stavů nad vakuovou nulou. Neizotropní rozptyly [32, 33] a rozptyl na bariéře tento jednoduchý obraz modifikují. Neelastické procesy (zejména plazmové excitace a mezipásové přechody) zeslabují intenzitu Braggových maxim a někdy mohou vést dokonce k jejich eliminaci. Velmi úzké zakázané pásy mohou být pozorovány, pouze když neelastický rozptyl je slabý, tj. při velmi nízkých energiích.

Detailní průběh potenciálu v oblasti povrchu není dostatečně znám. Pro čisté povrchy kovových krystalů byly provedeny teoretické modelové výpočty [26, 27], které ukázaly, že k přechodu z vakuové konstantní hodnoty potenciálu na úroveň danou v našem modelu konstantou v intersticiálním prostoru dochází ve vzdálenosti asi 0,2 nm. Potenciálová bariéra nemá výraznou strukturu ve směrech paralelních s povrchem. Pro elektrony energií $E > 30$ eV (jejichž odpovídající vlnová délka je $\lambda < 0,2$ nm) není detailní tvar potenciálového skoku tak podstatný. Většina modelů používaných ke strukturní analýze počítá s nereflektující bariérou, která je popisována pouze refrakčními koeficienty. Ty jsou získány obvykle z jednorozměrného modelu s pravoúhlým potenciálovým skokem.

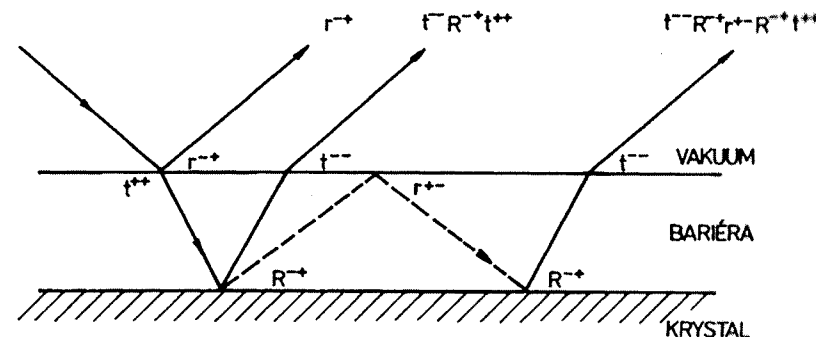
Naopak v oblasti nižších energií tvar potenciálové bariéry silně ovlivňuje intenzitní profily – mění polohu a tvar piků, může vytvořit i novou strukturu. Již první teoretické výpočty intenzit LEED ukázaly, že povrchová bariéra může dát vzniknout tzv. povrchovým jevům pozorovaným při energiích těsně pod objevením se nových difrakčních skvrn na stínítku [20, 21]. Někteří autoři postulovali existenci kvazistacionárních vázaných stavů [21] v potenciálové jámě mezi povrchem krystalu a zrcadlovou bariérou. Nejintenzivněji se tyto efekty projevují v jemné struktuře intenzity zrcadlově odraženého svazku při velmi nízkých energiích (≈ 10 eV).

Dopadající elektronový svazek je difraktován do souboru zpětně rozptýlených svazků. Pokud se některý ze svazků (ne zrcadlová reflexe) může šířit v objemu, ale nemá dostatečnou energii, aby pronikl povrchovou bariérou do va-

kua, pak bude touto jednorozměrnou bariérou úplně odražen zpět do krystalu. Zde může být znovu rozptýlen a přispěje k zrcadlově odraženému svazku, či k jinému svazku, který má dostatečnou energii k opuštění krystalu (obr. 5). Reflexní koeficient R_T pro reflexi na povrchu krystalu můžeme schematicky zapísat ve tvaru

$$R_T = r^+ + t^{--} P^- R^+ P^+ (1 - r^+ P^- R^+ P^+)^{-1} t^{++}, \quad (3.1)$$

kde r^+ , r^- , t^{--} , t^{++} značí reflexní a transmisní matice povrchové bariéry a R^+ je reflexní matice polonekonečného krystalu bez povrchové bariéry. Koeficient r^+ je kromě velmi nízkých energií a velkých úhlů dopadu velmi malý a jemu odpovídající příspěvky mohou být zanedbány. Mnohonásobný rozptyl v oblasti



Obr. 5 Mechanismus vytváření prahových jevů v difrakci pomalých elektronů.

povrchové bariéry může vést ke vzniku povrchových rezonancí a jemné struktury v profilech LEED [28, 29]. Mnohonásobné reflexe na bariéře a nejsvrchnější krystalové vrstvě mohou vést ke vzniku stojaté vlny reprezentující dočasně nebo i úplné zachycení elektronu v oblasti mezi bariérou a svrchní atomovou vrstvou. V případě, že se fáze vlny po dvou následných reflexích mění o přirozený násobek 2π je takováto vlna lokalizována převážně v povrchové oblasti. Pak je podíl elektronů pronikajících do krystalu i ven z něho malý. Takového řešení SCHR nazýváme povrchovou rezonancí – projevuje se zejména v profilu difrakcí velmi nízkenergetických elektronů. Pro každý násobek 2π dostáváme povrchovou rezonanci a dá se ukázat, že tyto rezonance tvoří Rydbergovu energetickou sérii [29] analogicky jako vázané stavy vodíkového atomu. Lze ji pozorovat v experimentu s vysokým rozlišením [30]. Elektron může být zachycen ve stavech ležících pod Fermiho energií zejména, pokud v této energetické oblasti dochází k silné reflexi na substrátu díky tomu, že energie elektronu leží v zakázaném pásu energií. Na rozdíl od rezonance nemůže být povrchový stav detekován v profilu LEED (doba života takového stavu je nekonečná).

Studium prahových jevů v difrakčních spektrech velmi nízkenergetických

elektronů může poskytnout informace o tvaru povrchové bariéry [31, 32]. Pozorované zhušťování a zužování píků v jemné struktuře zrcadlově odraženého svazku na površích W(100) [22, 23] naznačuje povrchovou bariéru coulombického typu. To je v souladu s makroskopickou teorií, z Maxwellových rovnic plyne, že ve větších vzdálenostech od povrchu kovového krystalu je elementární náboj vystaven působení zrcadlového potenciálu [24].

3.2 Vliv teploty

Termální kmity atomů kolem rovnovážných poloh se projevují i ve spektrech LEED. V experimentu pozorujeme rozšíření difrakčních skvrn na stínítku, pokles jejich intenzity a v oblasti mezi difrakčními skvrnami nárůst intenzity pozadí, které se stává pozorovatelným. Kmity narušují translační symetrii, vlivem interakce elektronů s fonony jsou rozptylové procesy přísně vzato neelastické. Vzhledem k malé energii fononů (< 0,1 eV) jsou však i nadále uvažovány jako elastické. Energetické rozlišení experimentu LEED neumožňuje totiž jemnější strukturu měřit.

Vzrůst intenzity pozadí i snížení intenzity původně ostrých difrakčních skvrn při zvýšení teploty je důsledkem termálního difúzního rozptylu. Podíl nekoherentních rozptylových procesů v porovnání s koherentními se zvyšuje. Teoreticky lze vliv teploty zahrnout pomocí tzv. Debyeova–Wallerova faktoru $\exp(-2M)$ stejně jako v teorii difrakce rentgenových svazků [36]. Tímto faktorem je intenzita rozptýleného svazku efektivně zeslabena. Vzhledem k zásadní důležitosti dynamického popisu difrakce pomalých elektronů není ale jednoduché tuto myšlenku důsledně zabudovat do teoretického modelu. Vlnové pole dopadající na každý tepelně kmitající atom je totiž závislé na kmitech ostatních atomů, což je situace odlišná od kinematického přístupu, kde dopadající svazek není krystalem ovlivněn. Konzistentní popis difrakce elektronů při teplotě T vyžaduje po každém rozptylovém procesu na atomárním centru redukovat rozptýlenou intenzitu efektivním Debyeovým–Wallerovým faktorem $\exp(-2M)$; M je úměrné změně momentu \mathbf{s} při rozptylu

$$\exp(-2M) = \exp(-|\mathbf{s}|^2 \langle (\Delta \mathbf{r})^2 \rangle), \quad (3.2)$$

kde $(\Delta \mathbf{r})^2$ značí kvadrát střední kvadratické odchylky polohy atomu z rovnovážné polohy. Ve vysokoteplotní limitě je tato veličina určena efektivní Debyeovou teplotou Θ_D

$$\alpha = \langle (\Delta \mathbf{r})^2 \rangle = \frac{3\hbar^2 T}{m_a k_B \Theta_D^2}, \quad (3.3)$$

k_B je Boltzmanova konstanta a m_a hmotnost povrchového atomu. V tomto přiblížení uvažujeme jednotlivé rozptylové procesy jako zcela nezávislé, což v pří-

padě sousedních atomů jistě neplatí. Vzájemné korelace mezi vibrujícími atomy nejsou pro přílišnou náročnost v běžně užívaných modelech zahrnovány. Obvykle je Debyeův–Wallerův faktor zahrnut do fázových posunů δ_l popisující rozptyl na atomovém centru. Tyto fázové posuvy se stávají teplotně závislými. Popis šíření elektronu (propagátory) mezi jednotlivými atomovými centry zůstává nezměněn. Ze vztahu mezi amplitudou vlny a její intenzitou vyplývá, že atomové rozptylové amplitudy $f(\Theta)$ je třeba v případě vibrací atomu nahradit výrazem $f(\Theta) \exp(-M)$ [34, 35]. Tato podmínka vede pro fázové posuvy na rovnice [2]:

$$\exp(i \delta_l(T)) \sin(\delta_l(T)) = \sum_{l'l''} i^{l''} \exp(-\alpha \kappa^2) j_l(-i \alpha \kappa^2) \cdot \exp(i \delta_{l'}) \sin(\delta_{l'}) \left[\frac{4\pi(2l'+1)(2l''+1)}{(2l+1)} \right]^{1/2} \int Y_{l0}(\Omega) Y_{l'0}(\Omega) Y_{l''0}(\Omega) d\Omega. \quad (3.4)$$

Veličiny $\delta_l(T)$ jsou komplexní, reprezentující zabudování izotropního teplotně závislého tlumení do modelu. Důsledkem je rozšíření a snížení píků v intenzitních profilech, vlivem teploty však nedochází k jejich energetickému posuvu.

4 Aproximace

Použití difrakce pomalých elektronů k strukturní analýze složitých struktur na povrchu je v současné době možné pouze bez provádění plných dynamických výpočtů. Nároky na výpočetní média totiž v případě velkých elementárních buněk obsahujících mnoho atomů přesahují možnosti i nastupující nové generace paralelních superpočítačů. Pro takovéto aplikace je nezbytné omezit mnohonásobné rozptyly či zavést jiné výrazné aproximace. Byla vyvinuta řada přiblížení, my zde naznačíme pouze čtyři nejdůležitější typy aproximativních postupů:

(i) Omezení nebo úplné zanedbání rozptylových procesů v jednotlivých atomových vrstvách.

Tato přiblížení vychází ze zkušenosti, že struktura intenzitních spekter je dominantně určována konstruktivní interferencí mezivrstevných rozptylů, zatímco rozptyly ve vrstvách produkují relativně slabou strukturu. Jejich započtení však spotřebuje většinu výpočetního času. Význačným zástupcem této třídy aproximací je kvazidynamická aproximace (QD LEED) [41].

(ii) Zahrnutí mnohonásobných difrakčních procesů pouze mezi určitými podsoubory difraktujících svazků [42].

Jak bylo naznačeno v odst. 2.4, v případě existence superstruktury může dojít k rozptylu svazku jedné Laueho podmřížky do svazku jiné podmřížky jen přes difrakční proces na rekonstruované povrchové vrstvě. Tyto procesy se zanedbávají.

(iii) Započítání pouze rozptylů uvnitř omezeného klastru [43].

Využívá se faktu, že podstatný je pouze příspěvek mnohonásobných elektronových rozptylů na atomech, jejichž vzájemná vzdálenost je menší než elektronová stínící délka.

(iv) Zcela odlišný typ aproximace, tzv. tenzorový LEED, si probereme podrobněji v odst. 4.1.

4.1 Tenzorový LEED

Zkušenosti z výpočtů intenzit difrakce pomalých elektronů ukazují, že malé změny modelových parametrů vyvolávají malé spojitě změny intenzitních profilů. Je proto možné určit intenzitní křivky pro určitý soubor parametrů z výsledků úplného dynamického výpočtu pro referenční strukturu využitím roz-

voje v prostoru parametrů. Na této myšlence je založena metoda označovaná jako tenzorový LEED [44]. Inspirací byla teorie rentgenové difrakce, kde rozptyl na atomové periodické struktuře $\{\mathbf{R}_j\}$ ze stavu popsaného vlnovým vektorem \mathbf{K} do stavu \mathbf{K}' je popsán totální amplitudou rozptylu $A(\mathbf{K}, \mathbf{K}')$, která je dána v prvním řádu poruchové teorie lineární sumou jednotlivých atomových rozptylových amplitud [36]

$$A(\mathbf{K}, \mathbf{K}') = \sum_j f_j(|\mathbf{K} - \mathbf{K}'|) \exp [i(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \cdot \mathbf{R}_j]. \quad (4.1)$$

Tato linearizace vede k velmi výhodnému rozdělení celého problému na atomové rozptylové faktory f_j a strukturní faktory. Posledně jmenované obsahují veškerou geometrickou informaci v jednoduché formě sumy exponenciál přes krystalovou mřížku.

Dynamická teorie LEED je ale nelineární, neboť zahrnuje složité procesy mnohonásobného rozptylu, a proto zde toto z hlediska teoretického popisu velmi výhodné rozdělení na geometrické a rozptylové charakteristiky nelze v základních rovnicích provést. Myšlenka referenční geometrické struktury, pro kterou je proveden plný dynamický výpočet, však umožňuje formulovat lineární poruchovou teorii pro výpočet „narušených“ systémů. Parametry modelu jsou výchylky atomů z referenčních poloh $\delta \mathbf{R}_j$. V povrchové oblasti uvažujeme změny rozptylového potenciálu j -tého atomu δV_j lineárně úměrné vysunutím $\delta \mathbf{R}_j$ z referenční polohy \mathbf{R}_j

$$\delta V_j \approx \delta \mathbf{R}_j \cdot \text{grad } V_j, \quad (4.2)$$

kde V_j je neporušený atomový potenciál j -tého atomu. Změny amplitud rozptylu vlnového pole mají pak tvar

$$\delta A(\mathbf{K}_s, \mathbf{K}_{s'}) \approx \sum_j \langle \mathbf{K}_{s'} | \delta V_j | \mathbf{K}_s \rangle, \quad (4.3)$$

sčítáme pro všechny atomy systému. Zavedením aproximace

$$\delta A(\mathbf{K}_s, \mathbf{K}_{s'}) \approx \sum_j \sum_{i=1,3} T_{ij} \delta \mathbf{R}_{ij} \quad (4.4)$$

definujeme tenzor $T_{ij} = \langle \mathbf{K}_{s'} | \text{grad } V_j | \mathbf{K}_s \rangle$, který uvažujeme dál nezávislý na vysunutích. Tento tenzor dal metodě jméno.

Vysunutí $\delta \mathbf{R}_j$ hrají v uvedené analogii k výpočtu difrakce rentgenového záření roli strukturních faktorů, zatímco tenzor \mathbf{T} je analogií atomového rozptylového faktoru nezávislého na polohách atomů. V tomto přiblížení mohou být spektra LEED velmi efektivně generována pro řadu blízkých geometrií, pokud jsou jednou známy komponenty tenzoru \mathbf{T} . Uvedené rozvoje platí jen pro malá vysunutí $\delta \mathbf{R}_j$ ($\approx 0,01$ nm). Pokud se $\delta \mathbf{R}_j$ stanou srovnatelné s elektronovou vlnovou délkou, pak přiblížení přestává platit. Velmi malý obor platnosti naznačeného teoretického popisu lze však rozšířit záměnou linearizace atomových

rozptylových t -matic namísto atomového potenciálu [44]. Změna difrakční amplitudy je pak určována relací

$$\begin{aligned}\delta A(\mathbf{K}_s, \mathbf{K}_{s'}) &\approx \sum_j \langle \mathbf{K}_s | \delta t_j | \mathbf{K}_{s'} \rangle = \\ &= \sum_{\substack{jlm \\ j'l'm'}} \langle \mathbf{K}_s | jlm \rangle \langle jlm | \delta t_j | j'l'm' \rangle \langle j'l'm' | \mathbf{K}_{s'} \rangle = \\ &= \sum_{\substack{jlm \\ j'l'm'}} T_{jlmj'l'm'} \delta t_{jlmj'l'm'},\end{aligned}\quad (4.5)$$

kde symbolem $|jlm\rangle$ je značena sférická vlna symetrie lm centrována na j -tém atomu. Opět uvažujeme nezávislost na δt_j . Takovýto popis vyhovuje již do výchylek 0,04 – 0,05 nm [44] a lze jej s úspěchem použít i pro popis rekonstrukce povrchu (referenční struktura je nerekonstruovaná). Hlavní předností uvedeného výpočetního schématu je jeho rychlost; je asi o tři řády rychlejší než řádný plně dynamický výpočet. To umožňuje testovat mnoho strukturních modelů a pro neoptimálnější geometrii pak provést těžkopádnější úplný dynamický výpočet. Uvedený postup je zejména slibný pro analýzy geometrie komplexních rekonstruovaných povrchů systémů s velikou elementární buňkou (např. polovodiče či složité rekonstrukce některých kovů). V kombinaci s vhodnou strategií vyhledávání absolutního minima mnohoparametrické funkce rozdílu výsledků experimentu a teorie (R -faktory) se tento postup stal velice účinným nástrojem povrchové strukturní analýzy.

5 Porovnání teorie a experimentu

Cílem teoretických výpočtů intenzit difraktovaných svazků je nalézt takový geometrický model studovaného povrchového systému, který by nejlépe reprodukoval soubor naměřených experimentálních dat. Pro porovnání experimentálních a teoretických křivek nevystačíme s vizuální kontrolou, nýbrž je třeba používat kvantitativního měřítka dosaženého souhlasu. Objektívni porovnávací kritéria umožňují v práci porovnat velký počet zkušebních struktur a hledat systematicky geometrickou strukturní informaci.

Z rentgenové krystalografie jsou dobře známy R -faktory (*reliability factors*) [45] porovnávající výšky jednotlivých Braggových maxim. Pro srovnání naměřených a vypočtených intenzit LEED byly též prováděny pokusy porovnat hodnoty intenzit pouze ve vybraných energiích (tzv. metoda $I(\mathbf{g})$) [41]). Výsledky byly však málo spolehlivé. Ukázalo se, že je velmi důležité provést srovnání v rozsáhlejší oboru energií (standardně se analyzují energetické intenzitní profily $I(E)$ a nikoliv úhlové závislosti $I(\theta, \varphi)$ měřené pro pevnou energii v rozsáhlé oblasti úhlů dopadu (θ, φ) .

Ideální R -faktor pro strukturní analýzu by měl být citlivý na polohy atomů v povrchové oblasti a necitlivý k nestrukturním parametrům (poruchy, rozptylový potenciál aj.). Bylo navrženo velmi mnoho různých typů R -faktorů. Nejčastěji vyjadřují míru podobnosti souboru křivek pomocí absolutních či kvadratických odchylek. My se zmíníme pouze o dvou nejběžněji používaných R -faktorech. První zavedli Zanazzi a Jona [46] a je definován vzorcem

$$R_{ZJ} = A_{ZJ} \int \frac{|I''_{ex} - cI''_{th}| |I'_{ex} - cI'_{th}|}{(|I'_{ex}| + \max |I'_{ex}|)} dE. \quad (5.1)$$

Normalizační konstanta $A_{ZJ} = 1/(0,027 \int I_{ex} dE)$ je volena tak, aby střední hodnota pro nekorelovaná spektra byla rovna jedné. Uvedený R -faktor využívá prvních (I') i druhých (I'') derivací křivek, což vyžaduje před výpočtem pečlivé odstranění šumu z experimentálních spekter a jejich vyhlazení. Výhodou je potlačení závislosti na nesprávném odečtení experimentálního pozadí. Druhá normalizační konstanta $c = \int I_{ex} dE / \int I_{th} dE$ srovnává experimentální a teoretické křivky na stejnou průměrnou hodnotu. Uvedená konstrukce R -faktoru zabezpečuje jeho citlivost k polohám píků i k jejich relativním výškám. Malé píky přispívají s menší váhou než dominantní maxima. To je hlavní rozdíl vzhledem k druhému nejužívanějšímu R -faktoru, který zavedl Pendry [47]:

$$R_p = \frac{\int (Y_{ex} - Y_{th})^2 dE}{\int (Y_{ex}^2 - Y_{th}^2) dE}, \quad (5.2)$$

kde $Y = L/(1 + V_{0i}^2 L^2)$ a L značí logaritmickou derivaci $L = I'/I$.

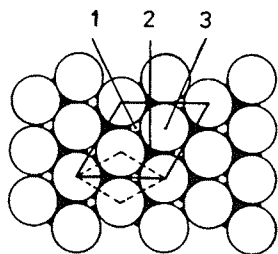
Užití logaritmických derivací normalizuje všechny píky na stejnou výšku, jejich váha je stejná. To odpovídá představě, že každý pík je nositelem strukturní informace díky konstruktivní interferenci. Vždyť například píky v oblasti vyšších energií jsou oproti nízkoenergetickým potlačeny zvýšeným termálním difúzním rozptylem. Použití Pendryho R -faktoru vyžaduje vyšší nároky na kvalitu experimentu, neboť falešné malé píky více narušují výsledek srovnání.

Existuje ještě celá řada jiných R -faktorů [1], někteří autoři při porovnávání středují přes několik různých, což vyžaduje opět jejich normalizaci, aby vystupovaly se zamýšlenou váhou. Běžně jsou R -faktory pro jednotlivé difraktované svazky $R(\mathbf{g})$ normalizovány šířkou energetické oblasti, na níž je dostupný experiment $\Delta E(\mathbf{g})$ a je určován totální R -faktor

$$R_{tot} = \frac{\sum_{\mathbf{g}} R(\mathbf{g}) \Delta E(\mathbf{g})}{\sum_{\mathbf{g}} \Delta E(\mathbf{g})}. \quad (5.3)$$

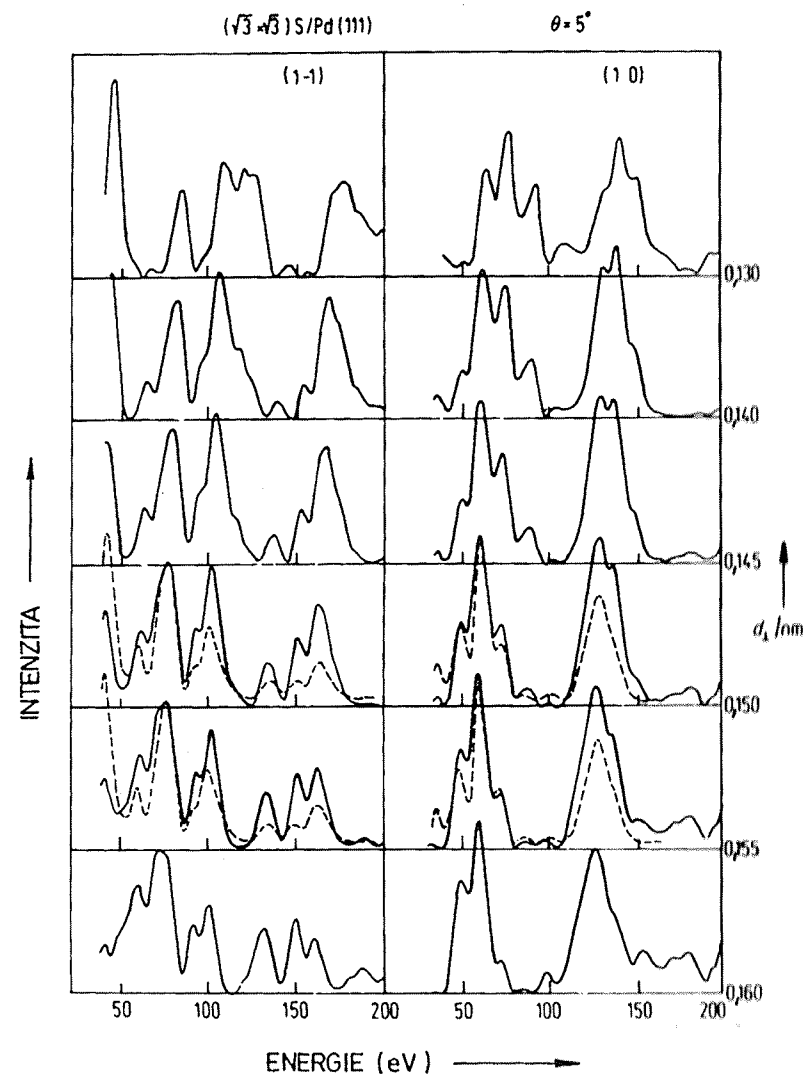
Sumace probíhá přes všechny porovnávané svazky. Nepříznivým důsledkem středování je v případě existence rekonstruovaného povrchu nerespektování skutečnosti, že difraktované svazky superstruktury jsou mnohem citlivější ke geometrii povrchu než svazky, jejichž směry jsou určeny pouze periodicitou substrátu.

Pro dvě identické křivky vždy platí $R_{ZJ} = R_P = 0$, o dobrém souhlasu souboru experimentálních a teoreticky určených křivek hovoříme při hodnotách $R_{ZJ} < 0,2$, o uspokojivém při $R_{ZJ} \approx 0,35$ a při $R_{ZJ} > 0,5$ považujeme shodu za špatnou [1]. Tato tvrzení však nelze pronášet obecně, neboť jsou silně závislá na velikosti energetické oblasti, na níž jsou spektra porovnávána, počtu srovnávaných křivek a složitosti studované geometrické struktury. Hodnoty označované jako velmi dobré pro složitější rekonstruované povrchy jsou naopak referovány jako neuspokojivé pro jednoduché systémy.



Obr. 6 Tři možné polohy atomů síry v systému $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})30^\circ$ S na Pd(111) splňující požadavek tříčetné symetrie.

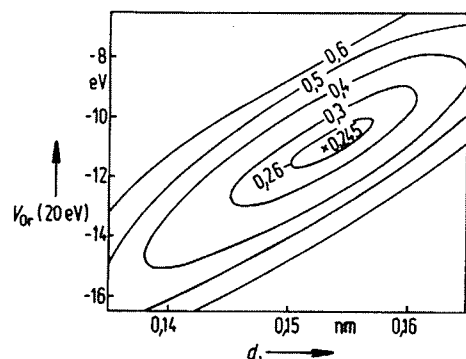
Při strukturní analýze porovnáváme sadu naměřených a teoreticky spočtených intenzitních křivek. Symetrie rozložení difrakčních skvrn na stínítku v experimentu LEED vymezuje třídu možných geometrických modelů systému určuje symetrii dvojrozměrné elementární cely a možné polohy atomů svrchních vrstev vzhledem k uspořádání vrstvy v objemu (rekonstrukce). Neznámé jsou meziovinné vzdálenosti v oblasti povrchu (relaxace). Parametrem hleda-



Obr. 7 Porovnání experimentálních (čárkované křivky) a teoretických (plné) intenzit difraktovaných elektronových svazků (1 -1) a (1 0) pro různé vzdálenosti d_1 mezi naadsorbovanou monovrstvou síry a první vrstvou substrátu. Uvažována adsorpční poloha 1).

ným v rámci porovnávání je i vztažení experimentální a teoretické energetické škály (neznámá výška povrchové bariéry V_{or}).

V nejjednodušším modelu, kde uvažujeme pouze změnu mezirovinné vzdálenosti d_{\perp} mezi první (svrchní) a druhou atomovou planární vrstvou, máme pouze dvouparametrickou úlohu. Hledáme minimum totálního R -faktoru $R_{tot}(V_{or}, d_{\perp})$. Takovýto model může být s úspěchem použit pro analýzu adsorpční polohy chalkogenidů na jednoduchých površích tranzitivních kovů. Například pro systém $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})30^\circ$ S na Pd(111) existují tři myslitelné polohy sírových atomů vzhledem k paladiovému substrátu (viz schematický obr. 6) respektující pozorovanou tříčetnou symetrii difrakčních skvrn: 1) děrová poloha I, pokračovací poloha růstu plošně centrované mřížky, 2) děrová poloha II, atomy se nacházejí nad atomy druhé substrátové vrstvy, 3) poloha nad atomy první substrátové vrstvy. Obr. 7 ukazuje citlivost vybraných teoretických křivek na změny mezirovinné vzdálenosti d_{\perp} [39], obr. 8 pak mapu totálního Pendryho R -faktoru pro 13 neekvivalentních svazků. Minimum bylo nalezeno v poloze 1) pro $d_{\perp} = 0,153 \pm 0,005$ nm.



Obr. 8 Mapa vrstevnic R -faktoru pro polohu 1 systému $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})30^\circ$ S na Pd(111) [39].

Podrobnější analýza uvažující relaxace více vrstev či narušení planární struktury atomových vrstev v oblasti povrchu vyžaduje nalezení minima mnohparametrické funkce R_{tot} , jejíž každá hodnota je výsledkem dynamického výpočtu. Správná strategie hledání, jak bylo naznačeno v kapitole 4, spočívá v výpočtu času je pro každý složitější systém naprostou nezbytností.

6 Závěr

S rozvojem nových technik citlivých k povrchové struktuře, jako je například řádkovací tunelová mikroskopie, se může nezasvěcenému pozorovateli zdát, že LEED ztrácí své výsadní postavení v povrchové krystalografii. Přes řadu velmi impozantních předností však tyto metody postrádají to, co činí difrakci pomalých elektronů jedinečnou – citlivost k poloze pouze atomových „center“ a ne k elektronovému „okolí“. Větší hloubka povrchové oblasti, z níž je získávána informace, umožňuje této technice vyšetřovat strukturu v několika svrchních vrstvách. Nezanedbatelnou předností difrakčního experimentu je jeho poměrná jednoduchost a nízká náročnost na přístrojové vybavení. Nástup této techniky v oblastech jejího netradičního uplatnění (neuspořádané systémy, fázové přechody, poruchy na povrchu aj.) spolu s objevem mikroskopie pomalých elektronů [48] ji zajišťuje i do budoucnosti význačné místo při studiu strukturních vlastností pevných látek.

LITERATURA

- [1] VAN HOVE M.A., WEINBERG W.H., CHAN C.-M.: Low-Energy Electron Diffraction, Springer Ser. Surf. Sci., Vol. 6, Springer, Berlin, Heidelberg 1986.
- [2] PENDRY, J.B.: Low-Energy Electron Diffraction, Academic Press, London 1974.
- [3] HEINZ K.: Prog. Surf. Sci. 27 (1988), 239.
- [4] CLARKE, L.J.: Surface Crystallography – An Introduction to Low Energy Electron Diffraction, Wiley, Chichester 1985.
- [5] ERTL G., KÜPPERS J.: Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Chap. 9, VCH-Verlag, Weinheim 1985.
- [6] NAGANO S., TONG S.Y.: Phys. Rev. B, 32 (1985), 6562.
- [7] MORUZZI V.L., JANAK J.F., WILLIAMS A.R.: Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon, New York 1987.
- [8] MATTHEISS L.F.: Phys. Rev. A 133 (1964), 1399.
- [9] HERMAN F., SKILLMAN S.: Atomic Structure Calculations, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1963.
- [10] LIEBERMAN D., WABER J.T., CROMER D.T.: Phys. Rev. A 137 (1965), 27.
- [11] SLATER J.C.: Insulators, Semiconductors and Metals, McGraw-Hill, New York 1967.
- [12] FEDER R.: In: Determination of Surface Structure by LEED, eds Marcus P.M., Jona F., Plenum, New York 1984.
- [13] KAMBE K.: Z. Naturforschung 22a (1967), 322; 23a (1968), 1280.

- [14] RUNDGREN J., SALWÉN A.: J. Phys. C: Solid State Phys. 7 (1974), 4247; Comp. Phys. Commun. 9 (1975), 312.
- [15] International Tables for X-ray Crystallography, vol. 1, Kynoch Press, Birmingham 1969.
- [16] HAMMING B.W.: Numerical Methods for Scientists and Engineers, McGraw-Hill, New York 1973.
- [17] COOLEY J.W.: Math. of Comp. 15 (1961), 363.
- [18] MASUD N., KINNIBURGH C.G., PENDRY J.B.: J. Phys. C: Solid State Phys. 10 (1977), 1; Masud N. 13 (1980), 6359.
- [19] ROUS P.J., PENDRY J.B., SالدIN D.K., HEINZ K., MÜLLER K., BICKEL H.: Phys. Rev. Lett. 57 (1986), 2951.
- [20] JONES R.O., JENNINGS P.J.: Surf. Sci. Reports 9 (1988), 165.
- [21] McRAE E.G.: Rev. Mod. Phys. 51 (1979), 541.
- [22] JONES R.O., JENNINGS P.J., JEPSEN O.: Phys. Rev. B 29 (1984), 6476.
- [23] BARIBEAU J.M., CARETTE J.-D., JENNINGS P.J., JONES R.O.: Phys. Rev. B 32 (1985), 6131.
- [24] JACKSON J.D.: Classical Electrodynamics, Wiley, New York 1975.
- [25] McRAE E.G.: J. Chem. Phys. 45 (1966), 3258.
- [26] LANG N.D., KOHN W.: Phys. Rev. B 3 (1971), 1215.
- [27] APPELBAUM J.A., HAMANN D.R.: Phys. Rev. B 6 (1972), 1122.
- [28] RUNDGREN J., MALMSTRON G.: J. Phys. C: Solid State Phys. 10 (1977), 4671.
- [29] ECHENIQUE P.M., PENDRY J.B.: J. Phys. C: Solid State Phys. 11 (1978), 2065.
- [30] BARIBEAU J.M., CARETTE J.D.: Phys. Rev. B 23 (1981), 6201.
- [31] JENNINGS P.J., JONES R.O.: Appl. Surf. Sci. 22/23 (1985), 35.
- [32] LINDGREN S.A., WALLDEN L., RUNDGREN J., WESTRIN P.: Phys. Rev. B 29 (1984), 576.
- [33] LE BOSSE J.C., LOPEZ J.: Surf. Sci. 162 (1985), 953.
- [34] HOLLAND B.W.: Surf. Sci. 28 (1971), 258.
- [35] DUKE C.B., LARAMORE G.E.: Phys. Rev. B 2 (1970), 4765, 4783.
- [36] KITTEL CH.: Úvod do fyziky pevných látek, Academia, Praha 1985.
- [37] HEDIN L., LUNQUIST B.I.: J. Phys. C: Solid State Phys. 4 (1971), 2064.
- [38] DEMUTH J.E., MARCUS P.M., JEPSEN D.W.: Phys. Rev. B 11 (1975), 1460.
- [39] MÁCA F., SCHEFFLER M., BERNDT W.: Surf. Sci. 160 (1985), 467.
- [40] MORITZ W.: In: Determination of Surface Structure by LEED, eds P.M. Marcus, F. Jona, Plenum, New York 1984.
- [41] BICKEL N., HEINZ K., LANDSKRON H., ROUS P.J., PENDRY J.B., SالدIN D.K.: In: The Structure of Surfaces II, eds Van der Veen J., Van Hove M.A., Springer Ser. Surf. Sci. 11, Springer, Berlin 1988.
- [42] VAN HOVE M.A., Lin R., Samorjai G.A.: Phys. Rev. Lett. 51 (1983), 778.
- [43] PENDRY J.B.: In: Determination of Surface Structure by LEED, eds Marcus P.M., Jona F., Plenum, New York 1984.
- [44] ROUS R.J., PENDRY J.B., SالدIN O.K., HEINZ K., MÜLLER K., BICKEL N.: Phys. Rev. Lett. 57 (1986), 2951.
- [45] EWALD P.P.: Fifty Years of X-ray Diffraction, Oosthoek, Utrecht 1962.
- [46] ZANAZZI E., JONA F.: Surf. Sci. 62 (1977), 61.
- [47] PENDRY J.B.: J. Phys. C: Solid State Phys. 13 (1980), 937.
- [48] TELIEPS W., BAUER E.: Ultramicroscopy 17 (1985), 57.

Experimentální realizace difrakce pomalých elektronů a interpretace výsledků

Mojmír Lázníčka