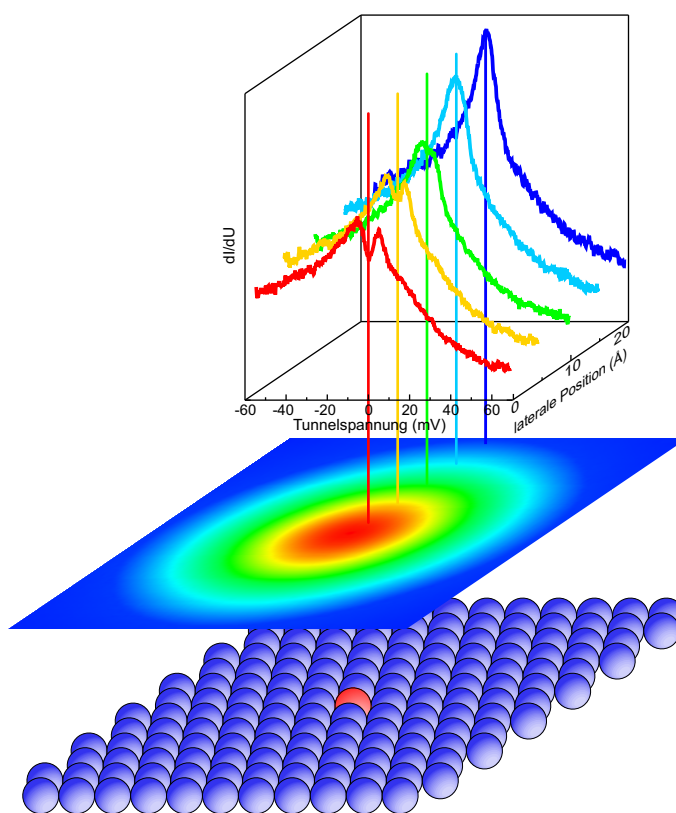


Daniel Wegner

Rastertunnelspektroskopie an Lanthanidmetall-  
oberflächen: korrelierte elektronische Struktur  
und Dynamik angeregter Zustände



am Fachbereich Physik  
der Freien Universität Berlin  
eingereichte Dissertation  
September 2004

Das Titelbild zeigt eine schematische Darstellung des Kondo-Effekts eines in der Lu(0001)-Oberfläche eingebetteten Gd-Defektatoms und die mit unterschiedlichen Abständen aufgenommenen Rastertunnelspektren (s. Kap. 7).

1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. G. Kaindl

2. Gutachter: Prof. Dr. K. H. Rieder

3. Gutachter: Prof. Dr. U. Köhler

Tag der Disputation: 02. November 2004

# Kurzfassung

In dieser Arbeit berichte ich von der Untersuchung von Lanthanidmetalloberflächen mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) und -spektroskopie (STS) bei Temperaturen zwischen 10 und 100 Kelvin. STS vereint die Vorteile, mit hoher Energie- und Ortsauflösung sowohl die besetzte als auch die unbesetzte elektronische Zustandsdichte abtasten zu können.

Dadurch konnte erstmalig die Ausbildung von Quantentopfzuständen (*quantum-well states*) in ultradünnen Yb(111)/W(110)-Filmen gezeigt werden. Die Daten erlauben die Bestimmung der Dispersion des Volumenbandes in der  $\Gamma$ - $L$ -Richtung und die Auswertung der Elektronendynamik in diesem Band.

An den dreiwertigen Lanthanidmetallen wurde die Austauschspaltung der (0001)-Oberflächenzustände in Abhängigkeit des  $4f$ -Spinmoments, der Temperatur und der Schichtdicke untersucht. Zum erstenmal konnte eine leichte Abweichung von der linearen  $4f$ -Spinabhängigkeit nachgewiesen werden, welche mit der Lanthanidenkontraktion erklärt werden kann. Die Temperatur- und Schichtdickenabhängigkeiten zeigen, daß die Oberflächenzustände aufgrund ihrer relativ starken Lokalisierung nicht nur auf die langreichweitige magnetische Ordnung empfindlich sind, sondern stark durch Nahordnungsphänomene beeinflußt werden.

Die Auswertung der Lebensdauer-Verbreiterungen der Oberflächenzustände erlaubt Aussagen über die einzelnen Streumechanismen (Elektron-Elektron-, Elektron-Phonon- und Elektron-Magnon-Streuung), welche die Elektronendynamik beeinflussen. Der Einfluß der Elektron-Magnon-Streuung auf die Lebensdauer der unbesetzten spinpolarisierten Zustände scheint dabei von großer Bedeutung zu sein. Aus temperaturabhängigen Messungen läßt sich die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung bestimmen. Der Einfluß der Defektstreuung wurde an einzelnen Adsorbaten gezielt untersucht. Dabei wurde zusätzlich auf der Dy(0001)-Oberfläche ein adsorbatinduzierter Zustand gefunden, welcher ein „Schalt“-Verhalten zu zeigen scheint.

Die Rastertunnelspektren an den dreiwertigen Lanthanidmetallen zeigen unerwartete Strukturen unmittelbar an der Fermikante. Diese sind vermutlich auf Vielteilcheneffekte an der (0001)-Oberfläche aufgrund der Wechselwirkung des lokalisierten Oberflächenzustands mit den Leitungselektronen zurückzuführen.

An einzelnen, in der Lu(0001)-Oberflächenlage eingebetteten magnetischen Atomen (Gd und Ho) wurde ein neuartiges spektroskopisches Signal gefunden, welches als Kondo-Resonanz interpretiert wird. Der Kondo-Effekt ist in diesen Systemen zunächst unerwartet. Die Resultate deuten darauf hin, daß er nur an der Oberfläche auftritt. Die laterale Ausdehnung der Resonanz läßt sich mit der Größe der Kondo-Abschirmwolke erklären.

## *Kurzfassung*



# Abstract

In this thesis I report on the investigation of lanthanide-metal surfaces by scanning tunneling microscopy (STM) and spectroscopy (STS) at temperatures between 10 and 100 Kelvin. STS combines the advantages to probe the occupied as well as the unoccupied electronic density of states with high energy and lateral resolution.

For the first time, we found quantum-well states in ultrathin films of Yb(111)/W(110). We determined the bulk-band dispersion in  $\Gamma$ - $L$  direction and analyzed the electron dynamics within this band.

For the trivalent lanthanide metals, we investigated the exchange splitting of the (0001) surface states as a function of  $4f$ -spin moment, temperature, and film thickness. The observed small deviation from the previously reported linear  $4f$ -spin dependence is explained by the lanthanide contraction. The temperature and thickness dependencies show that the surface states – due to their relatively high degree of localization – are not solely sensitive to long-range magnetic order, but are also strongly influenced by the short-range magnetic order.

Thorough analysis of the lifetime broadening of the surface states provides information about different scattering mechanisms that determine the electron dynamics: electron-electron, electron-phonon, and electron-magnon scattering. The relatively short lifetimes for the spin-polarized unoccupied surface states is most likely due to strong electron-magnon scattering. The electron-phonon coupling can be derived from temperature-dependent measurements. The influence of defect scattering was studied specifically at single adsorbates. Thereby, an adsorbate-induced state was found at the surface of Dy(0001) which seems to exhibit some kind of „switching” behavior.

Scanning tunneling spectra from the trivalent lanthanide metals exhibit unexpected features directly at the Fermi energy. These features are presumably caused by many-body effects due to the interaction of the localized surface states with conduction electrons.

In the vicinity of single magnetic defect atoms (Ho and Gd) that are embedded within the surface layer of Lu(0001), we found a novel spectroscopic signal. We interpret this feature as the signature of a Kondo resonance. The Kondo effect is unexpected in these systems. The results indicate that it only appears at the surface. The lateral extent of the resonance can be explained by the size of the Kondo screening cloud.

*Abstract*

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>Abkürzungen</b>	<b>ix</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Elektronische Struktur der Lanthanidmetalle . . . . .	5
2.2 Lebensdauer angeregter Zustände . . . . .	10
2.2.1 Elektron-Elektron-Streuung . . . . .	11
2.2.2 Elektron-Phonon-Streuung . . . . .	12
2.2.3 Andere Beiträge zur Lebensdauer . . . . .	15
2.2.4 Methoden zur Messung von Lebensdauern . . . . .	16
2.3 Quantentopf-Zustände in ultradünnen Metallfilmen . . . . .	18
2.4 Rastertunnelspektroskopie von Oberflächenzuständen . . . . .	22
2.4.1 STS an lokalisierten Zuständen: einfaches Modell . . . . .	24
2.4.2 Berücksichtigung der Dispersion . . . . .	25
2.4.3 Modell für Lutetium . . . . .	27
2.4.4 Einfluß der STM-Spitze: Stark-Effekt . . . . .	28
2.5 Der Kondo-Effekt . . . . .	29
<b>3 Experimentelle Methoden</b>	<b>33</b>
3.1 Aufbau . . . . .	33
3.2 Probenpräparation . . . . .	35
3.2.1 Wolfram-Substrat . . . . .	35
3.2.2 Präparation dünner Lanthanidmetallfilme . . . . .	37
3.3 Rastertunnelspektroskopie . . . . .	39
<b>4 Quantentopf-Zustände in dünnen Yb(111)-Filmen</b>	<b>43</b>
4.1 Morphologie dünner Yb(111)-Filme . . . . .	43
4.2 STS-Ergebnisse . . . . .	45
4.3 Auswertung und Diskussion . . . . .	48
4.4 Einfluß der Topographie auf die Tunnelspektren . . . . .	51
4.5 Fazit . . . . .	53

<b>5</b>	<b>Austauschspaltungen der (0001)-Oberflächenzustände</b>	<b>55</b>
5.1	Abhängigkeit von der $4f$ -Besetzung . . . . .	55
5.2	Temperatur-Abhängigkeit . . . . .	58
5.2.1	$T_m$ . . . . .	59
5.2.2	$N_d$ . . . . .	61
5.2.3	Diskussion . . . . .	63
5.3	<i>finite-size</i> -Effekt . . . . .	65
5.4	Fazit . . . . .	69
<b>6</b>	<b>Lebensdauern der Oberflächenzustände</b>	<b>71</b>
6.1	Linienbreiten bei tiefer Temperatur: $e-e$ - und $e-m$ -Streuung . . . . .	71
6.1.1	Analyse der Linienform . . . . .	71
6.1.2	Diskussion . . . . .	76
6.1.3	Bandstruktur-Details bei Lu(0001) . . . . .	80
6.2	Defektstreuung an Adsorbaten . . . . .	83
6.3	Temperaturabhängigkeit bei Gd: $e-ph$ -Streuung . . . . .	88
6.4	Fazit . . . . .	92
<b>7</b>	<b>Vielteilcheneffekte an der Fermikante</b>	<b>95</b>
7.1	Der Kondo-Effekt auf der Lu(0001)-Oberfläche . . . . .	95
7.1.1	Präparation . . . . .	96
7.1.2	STS: Indizien für den Kondo-Effekt . . . . .	97
7.1.3	Die Kondo-Abschirmwolke . . . . .	101
7.2	Vielteilchen-Zustand auf den Lanthanidmetall-Oberflächen? . . . . .	103
7.3	Fazit . . . . .	105
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>107</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>111</b>
	<b>Publikationen</b>	<b>125</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>127</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>129</b>

# Abkürzungen

2PPES	Zwei-Photon-Photoemissionsspektroskopie
ARPES	angle-resolved photoemission spectroscopy
bcc	base-centered cubic
(d)hcp	(double) hexagonally closed packed
DSP	Digitaler Signal-Prozessor
<i>e-e-...</i>	Elektron-Elektron-...
<i>e-m-...</i>	Elektron-Magnon-...
<i>e-ph-...</i>	Elektron-Phonon-...
fcc	face-centered cubic
FWHM	full width at half maximum
HWHM	half width at half maximum
IPES	inverse Photoemissionsspektroskopie
LEED	low-energy electron diffraction
LHe	liquid Helium
LT-STM	low-temperature scanning tunneling microscope
ML	Monolagen
PES	Photoemissionsspektroskopie
QW	quantum well
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
STM	scanning tunneling microscopy/microscope
STS	scanning tunneling spectroscopy
UHV	Ultrahochvakuum
VT-STM	variable-temperature scanning tunneling microscope

## *Abkürzungen*

# 1 Einleitung

Die Lanthanid- bzw. Seltenerd-Metalle zeichnen sich durch eine große Vielfalt von magnetischen, elektrischen und optischen Eigenschaften aus, welche bis heute großes Interesse sowohl in der Grundlagenforschung als auch für technologische Anwendungen erwecken [Whi85, Sas03, Gsc03]. Verantwortlich für diese interessanten Eigenschaften ist die stark lokalisierte, nicht abgeschlossene  $4f$ -Schale. Sie behält auch im Festkörper einen fast atomaren Charakter bei, so daß sich ein System mit großen lokalen magnetischen Momenten bildet. Die Austauschwechselwirkung der lokalen Momente wird indirekt über die Valenzelektronen vermittelt (sog. RKKY-Wechselwirkung), weshalb das Valenzband eine wichtige Rolle für die magnetischen Eigenschaften der Lanthanidmetalle spielt.

Die Auswirkungen der magnetischen Ordnung auf die elektronische Struktur sind allerdings trotz zahlreicher theoretischer und experimenteller Arbeiten nach wie vor nicht vollständig geklärt. So kommen Messungen der Austauschaufspaltung an verschiedenen Valenzbändern zu unterschiedlichen Ergebnissen bezüglich der Temperatur- und Schichtdickenabhängigkeit, was Fragen nach der Rolle von kurz- und langreichweitiger magnetischer Ordnung in Verbindung mit den unterschiedlichen Lokalisationsgraden der Bänder aufwirft.

Insbesondere widersprüchliche Ergebnisse bezüglich des Oberflächenmagnetismus sind noch immer Gegenstand aktueller Diskussionen, z.B. die Frage nach einer gegenüber dem Volumen erhöhten magnetischen Ordnungstemperatur oder der Kopplung der Oberfläche mit dem Volumen. Die (0001)-Oberflächen der dreiwertigen Lanthanidmetalle zeigen einen  $d_{z^2}$ -artigen, austauschaufgespaltenen Oberflächenzustand sehr nahe an der Fermi-Energie, welcher in den o.g. Diskussionen eine zentrale Rolle einnimmt. Viele elektronenspektroskopische Studien versuchten, die magnetischen Oberflächeneigenschaften anhand dieses Zustands aufzuklären. Eine besondere Schwierigkeit liegt aber in der Tatsache begründet, daß der Oberflächenzustand in ein besetztes Majoritätsband unterhalb der Fermikante und ein unbesetztes Minoritätsband oberhalb der Fermi-Energie aufspaltet. Etablierte Methoden wie Photoemissions- (PES) oder inverse Photoemissionsspektroskopie (IPES) können also nur jeweils ein Teilband untersuchen, was die Bestimmung der Austauschaufspaltung problematisch macht. Erschwerend kommt hinzu, daß die Signale durch die Nähe zur Fermikante wegen der Fermi-Dirac-Verteilung besetzter Zustände „abgeschnitten“ sind.

Die Rastertunnelspektroskopie (STS) hat den Vorteil, daß die elektronische Zustandsdichte sowohl im besetzten als auch im unbesetzten Bereich der Bandstruktur mit hoher Energieauflösung abgetastet werden kann. Erste Ergebnisse auf einigen Lanthanidmetall-Oberflächen zeigten, daß STS eine besonders geeignete Methode zur Untersuchung der Oberflächenzustände ist [Bod98, Bod99, Müh00]. Die fehlende Systematik über die Lanthanidenreihe warf aber auch neue Fragen auf. So konnte keine aufgrund des *finite-size*-Effekts erwartete Reduktion der Austauschaufspaltung an ultradünnen Schichten

## 1 Einleitung

nachgewiesen werden, und die Temperaturabhängigkeit oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur zeigte kein einheitliches Bild. Außerdem fanden sich Hinweise, daß der Oberflächenzustand aufgrund seines hohen Lokalisationsgrades auf magnetische Nahordnung empfindlich ist. Ziel dieser Arbeit war die Ausdehnung der Untersuchung von Austauschspaltungen mittels STS auf die ganze Lanthanidenreihe, um ein einheitliches Bild des Wechselspiels zwischen kurz- und langreichweitiger magnetischer Ordnung und der Austauschspaltung des Oberflächenzustands zu finden. Dazu wurde, auch für die temperaturabhängigen Messungen, ein Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (LT-STM) verwendet, welches gegenüber herkömmlichen Apparaturen für variable Temperaturen (VT-STM) eine höhere Energieauflösung und Stabilität bietet.

Wegen der hohen Energieauflösung von STS (ca. 3 meV bei 10 K) können nicht nur die Bindungsenergien der Oberflächenzustände präzise bestimmt werden, sondern auch deren Linienbreiten, die sich aus der endlichen Lebensdauer ergeben. Die Lebensdauern von Oberflächenzuständen sind verstärkt in das Interesse aktueller Forschung gerückt, weil sie von großer Relevanz für das Verständnis von Oberflächenprozessen wie z.B. chemischen Reaktionen, Desorption oder Dissoziation sind. Aber auch fundamentale Eigenschaften des Festkörpers sind mit der Lebensdauer angeregter Zustände verknüpft (z.B. die elektrische und thermische Leitfähigkeit). Die meisten Untersuchungen zur Oberflächendynamik wurden an den delokalisierten Oberflächenzuständen der Edelmetalle durchgeführt. Entscheidende Fortschritte konnten dabei mittels STS erzielt werden: Die Möglichkeit des Rastertunnelmikroskops, vor einer Messung die Qualität der Probenoberfläche zu kontrollieren, kann den störenden Einfluß von Defekten ausschließen, welche die Lebensdauer stark beeinflussen. In Verbindung mit Fortschritten bei der theoretischen Beschreibung der Streuprozesse führten die STM/STS-Resultate zu einem quantitativen Verständnis der Dynamik der Edelmetall-Oberflächenzustände [Kli00, Vit03].

Im Falle der Übergangsmetalle sind dagegen noch viele Fragen offen, weil sich bisher nur wenige Arbeiten mit der Elektronendynamik in diesen Systemen beschäftigt haben [Ech04]. Insbesondere bei den magnetischen Materialien ergeben sich durch die spinabhängige Bandstruktur neue Zerfallsprozesse, deren Rolle weitgehend ungeklärt ist. Aus technologischer Sicht ist die Kenntnis von Lebensdauern magnetischer Systeme von hoher Relevanz, weil sie Einfluß auf spinabhängige Transportphänomene und ultraschnelle Magnetisierungsdynamik haben. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist daher die Untersuchung der Dynamik an den Lanthanidmetall-Oberflächenzuständen. Die Ergebnisse erlauben es, Aussagen über alle beitragenden Streumechanismen zu treffen.

Während alle dreiwertigen Lanthanidmetalle einen Oberflächenzustand aufweisen, ist die Existenz beim zweiwertigen Yb(111) nicht nachgewiesen. Stattdessen wurde im Rahmen dieser Arbeit in Yb/W(110)-Filmen von nur wenigen Atomlagen Dicke die Ausbildung von Quantentopf- bzw. *quantum-well*-Zuständen gezeigt, d.h. die Volumenbandstruktur wird in quasi zweidimensionale Zustände quantisiert. Die Spektroskopie dieser Quantenresonanzen erlaubt eine Bestimmung der Dispersion des zugrundeliegenden senkrechten Volumenbandes. Darüber hinaus ist bei hoher Energieauflösung auch hier eine Linienbreiten-Analyse möglich, aus der die Dynamik des Volumenbandes über einen größeren Energiebereich gewonnen werden kann. Während dies in der Photoemission bereits eindrucksvoll demonstriert wurde [Pag99, Chi00], ist die Qualität von STS-Messungen an *quantum-well*-Zuständen bislang nicht ausreichend für die Bestim-



mung von Linienbreiten gewesen. An den hier vorgestellten Rastertunnelspektren der *quantum-well*-Zustände von Yb/W(110) ist erstmalig die Auswertung der Lebensdauer-Verbreiterung möglich. Bedingt durch die Morphologie kann dieses System vermutlich nur mittels STS untersucht werden, welche in einmaliger Weise eine hohe Ortsauflösung mit hoher Energieauflösung vereint.

Die hohe laterale Auflösung eines LT-STM bietet die faszinierende Möglichkeit der ortsaufgelösten Spektroskopie bis in den atomaren Bereich. Eindrucksvolle Beispiele sind STS an Nanostrukturen [Nil02], Schwingungsspektroskopie an einzelnen Molekülen [Sti98] und die Messung des Kondo-Effekts an einzelnen magnetischen Adsorbata-tomen [Mad98, Li98a, Man00]. Insbesondere der Kondo-Effekt ist im Zusammenhang mit den Lanthanidmetallen interessant, weil hier das lokale magnetische Moment des Adatoms mit den Valenzelektronen des Substrats wechselwirkt. Die Untersuchung verschiedener magnetischer Atome auf diversen Edelmetall-Oberflächen warf die Frage auf, wie die beobachteten unterschiedlichen Kondo-Resonanzen und die daraus folgenden Kondo-Temperaturen quantitativ zu verstehen sind. Auch der Beitrag der Oberflächen-zustände zum Kondo-Effekt ist Gegenstand intensiver Diskussionen. Völlig ungeklärt ist die Existenz der Kondo-Abschirmwolke. Motiviert durch die ungewöhnlichen Ei-genschaften des Lutetium-Oberflächenzustands wurde im Rahmen dieser Arbeit dessen Beeinflussung durch einzelne magnetische Atome untersucht. Dabei konnte eine Reihe von Indizien für die Existenz des Kondo-Effekts in diesem System beobachtet werden. Die Resultate liefern einen Beitrag zur Rolle des Oberflächenzustands und ermöglichen Aussagen über die Ausdehnung der Kondo-Abschirmwolke.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Nach einer kurzen Einführung in die später benötigten Grundlagen (Kap. 2) werden die Präparations- und Meßapparatu-ren, die Präparation der Lanthanidmetallfilme und praktische Aspekte der STS vor-gestellt (Kap. 3). Kap. 4 widmet sich den STM- und STS-Ergebnissen des *quantum-well*-Systems Yb(111)/W(110). Die Analyse der Lanthanidmetall-Oberflächenzustände konzentriert sich in Kap. 5 zunächst auf die Austauschaufspaltung. Anschließend befaßt sich Kap. 6 ausführlich mit der Lebensdauer-Verbreiterung der Oberflächenzustände. Kap. 7 stellt die Untersuchung von einzelnen magnetischen Lanthanidatomen auf der Lu(0001)-Oberfläche vor, welche im Rahmen des Kondo-Effekts diskutiert werden, und schließt mit der Präsentation unerwarteter Detailstrukturen in den Rastertunnelspek-tren der Lanthanidmetalle, welche vermutlich einem Vielteilcheneffekt zugeschrieben werden können.

## 1 Einleitung

# 2 Grundlagen

## 2.1 Elektronische Struktur der Lanthanidmetalle

Die Lanthanidmetalle zeichnen sich durch das sukzessive Auffüllen der  $4f$ -Schale aus [Bea78, Jen91]. So besitzt Lanthan am Anfang der Reihe kein  $4f$ -Elektron, bei Gadolinium ist die Schale mit sieben Elektronen halb gefüllt, und Lutetium am Ende der Lanthanidreihe hat eine komplett gefüllte  $4f$ -Schale. Auf der  $W(110)$ -Oberfläche wachsen die schweren Lanthanide (d.h. ab Gd) in der hcp-Struktur mit der (0001)-Oberfläche auf. Eine Ausnahme bildet Yb, dessen Kristallstruktur fcc mit einer (111)-Oberfläche ist. Bei den leichten Lanthaniden überwiegt das sog. dhcp-Wachstum (ebenfalls (0001)-Oberfläche).

Die  $4f$ -Orbitale sind stark lokalisiert, daher tragen sie nicht zur chemischen Bindung bei. Entsprechend sind (mit Ausnahme von Yb, s.u.) alle in dieser Arbeit untersuchten Lanthanidmetalle dreiwertig mit der Konfiguration  $[Xe]4f^n(5d6s)^3$ . Das Valenzband wird durch die  $5d$ - und  $6s$ -Zustände gebildet. Die Bandstrukturen der dreiwertigen Lanthanidmetalle sehen qualitativ sehr ähnlich aus [Liu78, Bly91, Bod94, Wes00, Kur02, Sch03]. Insbesondere zeigt sich in der Bandlücke im Zentrum der projizierten Oberflächen-Brillouinzone nahe der Fermi-Energie  $E_F$  ein Tamm-artiger Oberflächenzustand mit  $d_{z^2}$ -Symmetrie, der sich aus Volumen- $d$ -Bändern entwickelt [Wu91, Li91, Kai95, Wes00, Müh00]. Dieser Oberflächenzustand ist sehr stark lokalisiert in der Oberflächenlage (verschwindende Dispersion senkrecht zur Oberfläche). Aber auch die laterale Lokalisierung ist nicht unerheblich, da die  $d_{z^2}$ -Orbitale benachbarter Oberflächenatome relativ wenig Überlapp zeigen. In der Bandstruktur wird dies durch eine sehr flache Dispersion in paralleler Richtung anschaulich, welche gleichbedeutend ist mit einer hohen effektiven Masse der Elektronen des Oberflächenbandes. In Abb. 2.1 sind berechnete Oberflächen-Bandstrukturen von La(0001) und Lu(0001) und Gd(0001) abgebildet [Bih04, Chu04, Kur02]. Man erkennt deutlich die große Bandlücke bei  $\bar{\Gamma}$ , in welcher der Oberflächenzustand erscheint. Auffällig ist die Tendenz über die Lanthanidenreihe von einer abwärts gerichteten Dispersion des Oberflächenzustands (bei La (a)) hin zu einer aufwärts zeigenden Dispersion (Lu (b)). Das Gd-Oberflächenband (c,d) zeigt eine Dispersion genau zwischen diesen beiden Extremfällen mit noch monoton abwärts zeigender Richtung, allerdings ist sie um  $\bar{\Gamma}$  bereits extrem flach verlaufend [Kur02]. Rechnungen der Oberflächen-Bandstruktur von Ce und Tm bestätigen den Trend [Sch03, Bod94]. Anschaulich kann man sich vorstellen, daß wegen des durch die Lanthanidenkontraktion zunehmenden Phasenraum-Volumens das Oberflächenband mehr Platz hat, um eine Dispersion auszubilden, welche von der Richtung abweicht, die durch die Hybridisierung mit den  $d$ -artigen Volumenbändern am Brillouinzonrand vorgegeben ist.

Die Gd-Rechnung zeigt des weiteren, daß aufgrund des magnetischen  $4f$ -Moments die Bandstruktur unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur (Curie-Temperatur)

## 2 Grundlagen

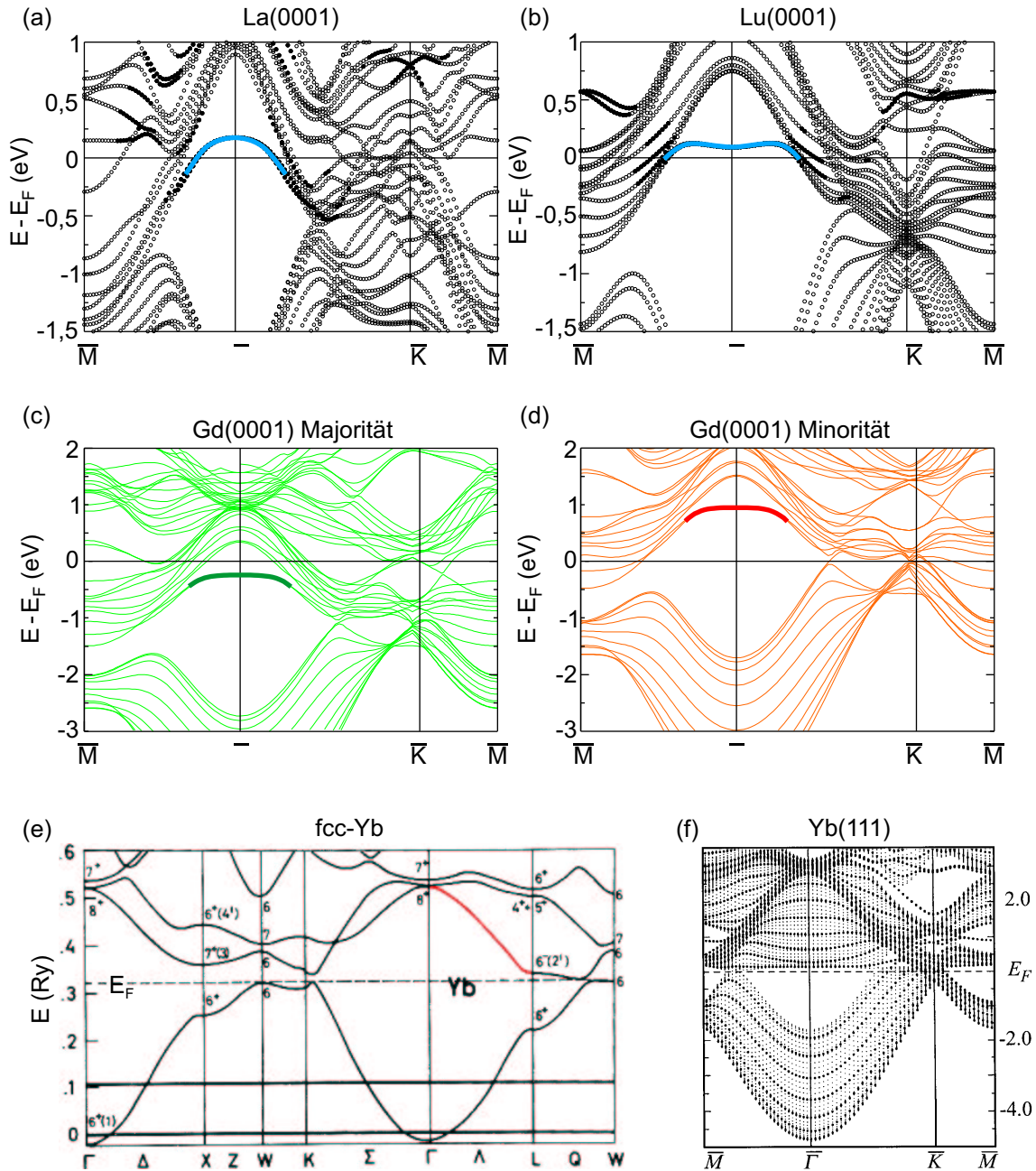


Abbildung 2.1: (a) LDA+U-Rechnung der Oberflächen-Bandstruktur von La(0001). (b) GGA-Rechnung von Lu(0001) [Bih04, Chu04]. (c,d) Spinabhängige Oberflächen-Bandstruktur von Gd(0001) im ferromagnetischen Grundzustand (aus [Kur02]). Die Oberflächenbänder um  $\bar{\Gamma}$  sind fett hervorgehoben. (e) Volumenbandstruktur von fcc-Yb (aus [Joh70]). (f) Oberflächen-Bandstruktur von Yb(111) (aus [Bod94]).

aufspaltet in Majoritäts- und Minoritätsbänder. Die Austauschspaltung des Oberflächenzustands im Grundzustand ist in der Rechnung mit ca. 1,1 eV etwas größer als der experimentelle Wert von ca. 0,7 eV [Bod95, Müh00].

Wieder bildet Yb eine Ausnahme: Die komplette Auffüllung der 4f-Schale ist energetisch besonders günstig, so daß das Valenzband nur mit zwei Elektronen besetzt ist. Die Oberflächen-Bandstruktur (Abb. 2.1(e)) zeigt eine deutlich kleinere Bandlücke um

## 2.1 Elektronische Struktur der Lanthanidmetalle

4 <i>f</i> -Metall	Struktur	elektron. Konfig.	4 <i>f</i> -Spin <i>S</i>	<i>T<sub>C</sub></i> [K]	<i>T<sub>N</sub></i> [K]
La (Lanthan)	dhcp	$4f^0(5d6s)^3$	0	–	–
Nd (Neodym)	dhcp	$4f^3(5d6s)^3$	1,5	–	19,9
Gd (Gadolinium)	hcp	$4f^7(5d6s)^3$	3,5	293	–
Tb (Terbium)	hcp	$4f^8(5d6s)^3$	3	220	230
Dy (Dysprosium)	hcp	$4f^9(5d6s)^3$	2,5	89	179
Ho (Holmium)	hcp	$4f^{10}(5d6s)^3$	2	20	132
Er (Erbium)	hcp	$4f^{11}(5d6s)^3$	1,5	20	85
Tm (Thulium)	hcp	$4f^{12}(5d6s)^3$	1	32	58
Yb (Ytterbium)	fcc	$4f^{14}(5d6s)^2$	0	–	–
Lu (Lutetium)	hcp	$4f^{14}(5d6s)^3$	0	–	–

Tabelle 2.1: Kristallstrukturen, elektronische Konfigurationen, und magnetische Ordnungstemperaturen der in dieser Arbeit untersuchten Lanthanidmetalle.

$\bar{\Gamma}$ . Wo bei den dreiwertigen Lanthanidmetallen das Oberflächenband verläuft, befindet sich bei Yb ein vom  $\Gamma$ - zum  $L$ -Punkt abwärts dispergierendes Volumenband (rot markiert), welches in der  $k_{\parallel}$ -Ebene ähnlich flach dispergiert, wie die Oberflächenbänder der dreiwertigen Lanthanide (s. Abb. 2.1(f)). Möglicherweise zeigt Yb aber eine Oberflächenresonanz am Bandminimum [Bod94]. Auffällig ist, daß es auch hier eine leichte Diskrepanz zwischen Rechnungen und Experimenten gibt: Das Bandminimum am  $L$ -Punkt liegt ca. 0,1 eV oberhalb von  $E_F$ , während ARPES es bei ca.  $-80$  meV mißt.

Wegen des atomaren Charakters der 4*f*-Schale geschieht deren Besetzung nach den Hundschen Regeln. Die teilweise Besetzung führt also zu einem Spinnmoment proportional zur Anzahl ungepaarter Elektronen, welches bei Gd maximal ist ( $S = 7/2$ ). In der Folge bilden sich magnetisch geordnete Phasen in den Lanthanidmetallen, wobei die indirekte RKKY-Austauschwechselwirkung für die Kopplung der lokalen Momente über die Polarisation des Leitungsbandes verantwortlich ist [Rud54, Kas56, Yos57]. Wegen ihrer (oszillierenden) Abstandsabhängigkeit und großer Anisotropien der Lanthanidmetalle zeigen diese eine Vielzahl unterschiedlicher magnetischer Strukturen [Ell72, Sin78].

Tabelle 2.1 listet die Übergangstemperaturen aller in dieser Arbeit untersuchten Lanthanidmetalle zusammen mit einigen anderen Materialeigenschaften auf. Abb. 2.2 zeigt die bei den schweren Lanthanidmetallen beobachteten magnetischen Strukturen. Während La, Yb und Lu nichtmagnetisch sind, zeigt Gd nur eine ferromagnetische Phase mit einer Curie-Temperatur  $T_C = 293$  K (Phase (f) in Abb. 2.2). Tb, Dy und Ho zeigen unterhalb ihrer jeweiligen Néel-Temperatur  $T_N$  zunächst eine helikale antiferromagnetische Phase, wobei die hexagonalen  $ab$ -Ebenen ferromagnetisch geordnet bleiben (e). Tb und Dy werden unterhalb  $T_C$  ferromagnetisch (f), während sich in Ho eine ferrimagnetische *cone*-Phase ausbildet (d). Er und Tm weisen in der Hochtemperatur-Phase eine sinusförmig  $c$ -Achsen-modulierte Magnetisierung auf (sog. CAM-Struktur) auf (b). Bei Er folgt eine kompliziertere Zwischenphase (c), bevor sich unterhalb  $T_C$ , wie bei Ho, eine ferrimagnetische *cone*-Phase (d) bildet. Tm zeigt unterhalb  $T_C$  eine sog. Antiphasen-

## 2 Grundlagen

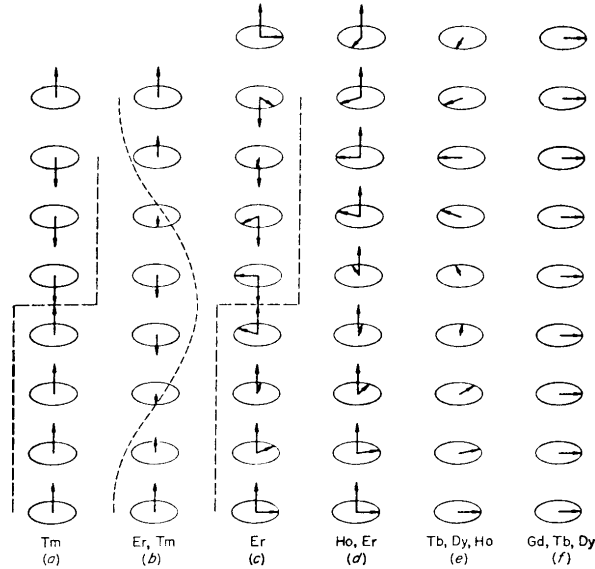


Abbildung 2.2: Magnetische Strukturen der schweren Lanthanidmetalle (aus [Sin78]).

Domänenstruktur, bei der vier benachbarte Lagen ferromagnetisch entlang der  $c$ -Achse koppeln gefolgt von drei ferromagnetischen Lagen mit entgegengesetzter Magnetisierung usw. (a). Die Periodizität und Amplitude dieser Phase kann man also mit einer rechteckigen Welle beschreiben. Auch Tm zeigt eine Zwischenphase, in welcher ein kontinuierlicher Übergang von der Sinus- zur Rechteckform der Welle stattfindet durch zunehmendes Auftreten höherer Harmonischer mit sinkender Temperatur.

Nd als Vertreter der leichten Lanthanidmetalle mit dhcp-Kristallstruktur (d.h. hexagonal dichtgepackte Ebenen mit der Stapelfolge ABAC...) zeigt eine komplizierte magnetische Struktur. Unterhalb  $T_N$  besitzen zunächst nur die sog. hexagonalen Gitterplätze (Ebenen B und C) ein magnetisches Moment, deren Richtung parallel zur  $a$ -Achse der hexagonalen Ebene ist mit einer sinusförmig modulierten Amplitude. Die B- und C-Ebene koppeln antiferromagnetisch. Die sog. kubischen Plätze (A-Ebenen) haben kein Moment. Knapp unterhalb von  $T_N$  folgt eine weitere Modulation der Amplitude in der hexagonalen Ebene, und es bildet sich eine komplexe Struktur ähnlich der in Abb. 2.3 aus, welche als *double-q*-Phase bezeichnet wird. Weitere Reduktion der Temperatur führt zu noch komplexeren Strukturen, die aber im Rahmen dieser Arbeit nicht relevant sind.

Während der Einfluß der Bandstruktur auf den Magnetismus gut verstanden ist [Jen91], wird umgekehrt die Modifikation der Bandstruktur durch den Magnetismus nach wie vor kontrovers diskutiert. So zeigen mehrere Arbeiten an Volumen- und Oberflächenzuständen der Lanthanide, daß die Austauschspaltung  $\Delta_{ex}(T=0)$  linear mit dem Netto- $4f$ -Moment skaliert [Sch99a, Sch00c, Müh00, Wes01, Sch02b]. Dies kann im Heisenberg-Modell durch ein konstantes effektives Austauschintegral erklärt werden, was allerdings überraschend ist, da aufgrund der Lanthanidenkontraktion zu erwarten ist, daß sich der  $4f$ - $5d$ -Überlapp ändert [Ahu94]. Kap. 5.1 widmet sich daher erneut der Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Austauschspaltung und dem  $4f$ -Spinmoment unter Ausnutzung der hohen Energieauflösung in der STS.

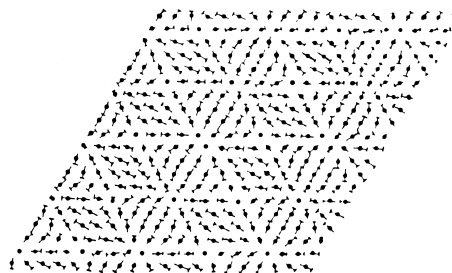


Abbildung 2.3: Verteilung der magnetischen Momente in der hexagonalen Ebene bei der inkommensurablen sog. *double-q*-Phase (aus [For92]).

Besonders viele Arbeiten beschäftigen sich mit der Temperaturabhängigkeit der Austauschaufspaltung verschiedener Bänder. Vielteilchen-Rechnungen ergeben, daß eher delokalisierte *sp*-artige Bänder eine „Stoner-artige“ temperaturabhängige Aufspaltung proportional zur Magnetisierung zeigen, während stark lokalisierte, flache Bänder mit *d*-Charakter eine konstante, von der Temperatur unabhängige Aufspaltung zeigen, welche auch noch in der paramagnetischen Phase bestehen bleibt. Letzteres Verhalten wird als *spin-mixing* bezeichnet, weil sich mit dem Netto-4*f*-Moment die Spinpolarisation ändert [Nol93, Nol94].

Eine Reihe von Experimenten an den Oberflächenzuständen der Lanthanide wurden mit dem Ziel durchgeführt, die theoretischen Vorhersagen zu testen. Während eine kombinierte PES/IPES-Studie an Gd(0001) zunächst auf ein Stoner-Verhalten von  $\Delta_{ex}(T)$  schließen ließ [Wes96], konnte mittels STS gezeigt werden, daß sich die Aufspaltung zusammensetzt aus einem temperaturabhängigen, Stoner-artigen Anteil proportional zum Netto-4*f*-Moment  $\langle S_{4f} \rangle$ , der für  $T > T_C$  verschwindet, und einer *T*-unabhängigen, konstanten Aufspaltung proportional zum lokalen 4*f*-Spin  $S_{4f}$ , die auch oberhalb  $T_C$  bestehen bleibt [Bod98, Get98]. Dies führt zu der Interpretation, daß der Oberflächenzustand relativ stark lokalisiert ist, aber immer noch einen schwachen Überlapp zu den nächsten Nachbaratomen aufweist. Die *T*-Abhängigkeit kann also weder durch reines Stoner- noch durch reines *spin-mixing*-Verhalten beschrieben werden, vielmehr ist sie eine Kombination beider:

$$\Delta_{ex} \propto J_1^{\text{eff}} \langle S_{4f} \rangle + J_2^{\text{eff}} S_{4f}. \quad (2.1)$$

Dieses Ergebnis wurde mittels ARPES an den Sauerstoff-induzierten Oberflächenzuständen reproduziert [Sch99a, Sch99b, Sch02b], die sich bei den mit einer Monolage Sauerstoff bedeckten Lanthanidmetalloberflächen bilden und sehr ähnliche Eigenschaften haben wie die reinen Oberflächenzustände [Mei98, Mei99].

Eine weitere STS-Studie an Tb(0001) zeigte allerdings, daß sich in einem kleinen Bereich auch oberhalb der Néel-Temperatur  $T_N$  die Austauschaufspaltung mit wachsender Temperatur reduziert, bevor sich eine konstante Restaufspaltung bei deutlich größeren Temperaturen einstellt [Bod99]. Dies wurde durch kurzreichweitige magnetische Ordnung erklärt, welche auch noch bei  $T > T_N$  existieren kann, wenn die langreichweitige magnetische Ordnung bereits zusammengebrochen ist.

Ähnlich kontrovers zeigen sich die Ergebnisse am  $\Delta_2$ -Valenzband (einem Volumenband). ARPES-Messungen an Gd, Tb, Dy und Ho zeigen eine Stoner-artige temperaturabhängige Aufspaltung, welche oberhalb der höchsten magnetischen Ordnungstemperatur verschwindet [Sch99a, Sch00c, Wes01]. Dies läßt darauf schließen, daß es

## 2 Grundlagen

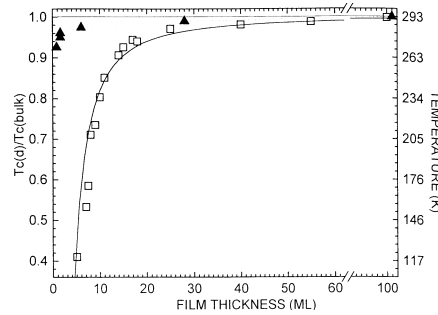


Abbildung 2.4: Curie-Temperatur von Gd als Funktion der Schichtdicke (aus [Far93]).

sich beim  $\Delta_2$ -Band um ein delokalisiertes Band handelt. Eine spinpolarisierte ARPES-Studie am  $\Delta_2$ -Band von Gd kommt dagegen zu dem Schluß, daß oberhalb der Curie-Temperatur eine konstante Rest-Aufspaltung bestehen bleibt, ähnlich der Beobachtung für den Oberflächenzustand [Mai02].

Die Frage nach den magnetischen Eigenschaften der Gd(0001)-Oberfläche ist ebenfalls noch nicht vollständig geklärt. So wurde in einigen Experimenten immer wieder eine gegenüber dem Volumenwert erhöhte Curie-Temperatur an der Oberfläche gemessen, während andere Gruppen keinen Unterschied zwischen Volumen- und Oberflächen- $T_C$  feststellen konnten [Dow97]. Neuere Arbeiten zeigen allerdings überzeugend, daß keine erhöhte Oberflächen-Curie-Temperatur existiert [Arn00, Mai02]. Zudem haben einige Gruppen ihre Arbeiten zum erhöhten Oberflächen- $T_C$  von Gd mittlerweile widerrufen [Sch04]. STS-Daten von Tb(0001) dagegen lassen die Möglichkeit zu, daß die Oberfläche ein erhöhtes  $T_N$  aufweist, die Daten wurden allerdings anders interpretiert (s.o.) [Bod99].

Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde das Temperaturverhalten einiger Lanthanidmetall-Oberflächen untersucht (s. Kap. 5.2). Dazu wurden bewußt Elemente mit niedrigen Übergangstemperaturen gewählt, so daß im gesamten betrachteten Bereich die temperaturabhängige STS-Energieauflösung möglichst hoch bleibt (vgl. Kap. 2.4).

Die Untersuchung dünner, glatter Gd-Filme zeigte eine Abnahme von  $T_C$  mit reduzierter Schichtdicke  $d$  (s. Abb. 2.4), was mit dem *finite-size*-Gesetz erklärt werden kann [Far93]. In Ho-Filmen konnte ebenfalls ein *finite-size*-Effekt für die Schichtdickenabhängigkeit von  $T_N$  gemessen werden [Ott04, Wes04]. STS-Messungen konnten bislang aber keinen eindeutigen Effekt in der Aufspaltung des Oberflächenzustands aufgrund der reduzierten Ordnungstemperatur nachweisen [Bod98, Müh00]. Diese Studien weisen allerdings einige Schwächen auf. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb erneut überprüft, ob die Austauschaufspaltung des Gd(0001)-Oberflächenzustands durch den *finite-size*-Effekt beeinflusst wird. Die Ergebnisse werden in Kap. 5.3 vorgestellt.

## 2.2 Lebensdauer angeregter Zustände

Die Dynamik angeregter Zustände spielt eine wichtige Rolle in der Festkörperphysik. Bereits im Drude-Modell findet die Lebensdauer Einzug in fundamentale Gleichungen [Ash76]. Sie bestimmt maßgeblich elementare Eigenschaften wie z.B. die elektrische und die thermische Leitfähigkeit oder den Magnetowiderstand. An Oberflächen ist sie ein wichtiger Parameter für die Dynamik von Desorptions- und Dissoziationsprozessen sowie chemischen Reaktionen [Plu97]. Da Oberflächenzustände einen maßgeblichen Anteil



an der elektronischen Struktur der Oberfläche haben, ist das Verständnis ihrer Dynamik besonders wichtig.

Wenn ein Metall aus dem Grundzustand angeregt wird, z.B. durch einen Photoemissions-Prozeß, bei dem ein Loch als angeregter Zustand zurückbleibt, oder durch den Tunnelprozeß, mit dem sowohl angeregte Elektronen als auch Löcher erzeugt werden können, dann relaxiert das System durch verschiedene Streuprozesse wieder in den Grundzustand. Die elementaren Streuprozesse im Metall sind Elektron-Elektron-Streuung ( $e-e$ ), Elektron-Phonon-Streuung ( $e-ph$ ) und Streuung an Defekten und Verunreinigungen ( $def$ ). In magnetischen Metallen kann es darüber hinaus zu Elektron-Magnon-Streuung ( $e-m$ ) kommen. Die Streuraten der einzelnen Beiträge, welche invers proportional zur Lebensdauer bzw. Relaxationszeit  $\tau$  sind, sind meistens in guter Näherung unabhängig und können summiert werden [Kit96]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{e-ph}} + \frac{1}{\tau_{def}} + \frac{1}{\tau_{e-m}}. \quad (2.2)$$

Je mehr Streukanäle einem angeregten Zustand also zur Verfügung stehen, desto kleiner ist die Lebensdauer. Über die Unschärferelation ist die Lebensdauer mit einer spektralen Verbreiterung  $\Gamma$  des Zustands verknüpft:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}. \quad (2.3)$$

Wegen der verschiedenen Wechselwirkungen des Elektrons mit seiner Umgebung liegt ein Vielteilchen-System vor. Durch die Einführung eines Quasiteilchens kann das System wieder durch ein effektives Einteilchen-Problem dargestellt werden, bei dem die Energie des Quasiteilchenzustands gegenüber dem Einteilchen-Zustand renormiert wird. Diese Selbstenergie  $\Sigma$  ist komplex. Ihr Realteil  $\text{Re}\Sigma$  beschreibt die Abschirmung, welche zu einer Energieverschiebung führt. Der Imaginärteil  $\text{Im}\Sigma$  beschreibt die Streuprozesse und führt zu einer Spektralverteilung des Quasiteilchenzustands mit der Form einer Lorentzfunktion der vollen Halbwertsbreite (FWHM)  $\Gamma = 2|\text{Im}\Sigma|$  [Mat98]:

$$A(E) \propto \frac{1}{\pi} \frac{|\text{Im}\Sigma|}{(E - E_0 - |\text{Re}\Sigma|)^2 + |\text{Im}\Sigma|^2} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{(E - E_0 - |\text{Re}\Sigma|)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2}. \quad (2.4)$$

In den folgenden Kapiteln werden die möglichen Streuprozesse im einzelnen erläutert.

### 2.2.1 Elektron-Elektron-Streuung

Im Falle der  $e-e$ -Streuung spricht man von einem Quasi-Elektron, und anstatt eines nicht wechselwirkenden Fermi-Gases liegt eine sog. Fermi-Flüssigkeit vor. Die  $e-e$ -Streuung ist in der Theorie der Fermi-Flüssigkeiten quadratisch abhängig von der Energie des angeregten Zustands relativ zur Fermi-Energie [Qui62, Noz99]:

$$\Gamma_{e-e}(E, T) = 2\beta [(\pi k_B T)^2 + (E - E_F)^2], \quad (2.5)$$

wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ist. Der Faktor  $\beta$  ist durch die Stärke der  $e-e$ -Wechselwirkung gegeben, also die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung, und hat eine

## 2 Grundlagen

typische Größenordnung von  $\sim 10^{-3} \dots 1 \text{ eV}^{-1}$ . Diese Abhängigkeit ist zu erwarten, weil ein angeregtes Elektron mit der Energie  $E$  nur in niedrigere unbesetzte Zustände zwischen  $E - E_F$  und  $E_F$  streuen kann. Dies geschieht durch einen Auger-Zerfallsprozeß, bei dem nur ein Elektron angeregt werden kann, dessen Energie zwischen  $E_F - E$  und  $E_F$  liegt, da der Endzustand unbesetzt sein muß (Pauli-Prinzip). Somit ist die Streurrate das Produkt der beiden Anteile, also  $\propto (E - E_F)^2$  [Kit96].

Das Phasenraum-Argument legt die Vermutung nahe, daß mit höherer Elektronendichte und folglich größerem Phasenraumvolumen die Streurrate ansteigt. Allerdings verringert sich auch die Coulomb-Wechselwirkung, weil die Abschirmlänge kleiner wird. Die beiden Beiträge konkurrieren miteinander. Für ein homogenes isotropes Elektronengas im Limit hoher Elektronendichte ( $r_s \rightarrow 0$ ) haben Quinn und Ferrell die resultierende Lebensdauer (in fs, wenn die Energie in eV angegeben wird) berechnet [Qui58]:

$$\tau = 263 r_s^{-5/2} (E - E_F)^{-2} \text{ fs eV}^2. \quad (2.6)$$

Dabei ist der Elektronendichte-Parameter  $r_s$  über die mittlere Elektronendichte  $n_0$  definiert durch  $\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{n_0}$ . Die Näherungen sind im allgemeinen zu grob, z.B. ist die Bedingung hoher Elektronendichte nicht immer gegeben. Auch die starke Anisotropie der Abschirmung von  $d$ -Elektronen wird nicht berücksichtigt, so daß nicht ohne weiteres vorhergesagt werden kann, wie sich ein System mit anderer Elektronendichte verhält [Ech00].

Die o.g. Beziehungen beschreiben Systeme mit einfacher Bandstruktur recht gut. Allerdings beruhen sie auf der Annahme eines dreidimensionalen, isotropen wechselwirkenden Elektronengases. Für ein zweidimensionales Elektronengas muß ein weiterer Faktor  $\ln |E - E_F|$  multipliziert werden [Giu82]. In der Literatur wird dies meistens jedoch nicht berücksichtigt, denn die Betrachtung nur eines isolierten Bandes (d.h. reine Intraband-Streuung) ist eine zu starke Vereinfachung. So können die Oberflächenanregungen auch an Volumenzuständen streuen (Interband-Streuung), wobei das Verhältnis von Intraband- zu Interband-Streuung sich energie- und impulsabhängig ändert [Vit03]. Die Bandstrukturen der meisten realen Systeme zeigen zu große Abweichungen vom einfachen Elektronengas, so daß kompliziertere Abhängigkeiten der  $e$ - $e$ -Streuung beobachtet werden, die mit der Zustandsdichte, Anisotropien und anderen Details der Bandstruktur zusammenhängen.

Die Temperatur-Abhängigkeit in Gl. 2.5 kann in der Regel vernachlässigt werden, da sie bei tiefer Temperatur sehr klein ist und weil bei hohen Temperaturen die  $e$ - $e$ -Wechselwirkung im Vergleich zur  $e$ - $ph$ -Wechselwirkung nur eine geringe Rolle spielt.

### 2.2.2 Elektron-Phonon-Streuung

Der zweite wichtige Beitrag zur endlichen Lebensdauer ist die  $e$ - $ph$ -Streuung, bei welcher der angeregte Zustand am Gitter streut und dabei Phononen anregt. Die  $e$ - $ph$ -Linienbreite ergibt sich aus

$$\Gamma_{e-ph}(E, T) = \int_0^{\hbar\omega_{\max}} \alpha^2 F(\varepsilon) [1 - f(E - \varepsilon, T) + 2n(\varepsilon, T) + f(E + \varepsilon, T)] d\varepsilon, \quad (2.7)$$

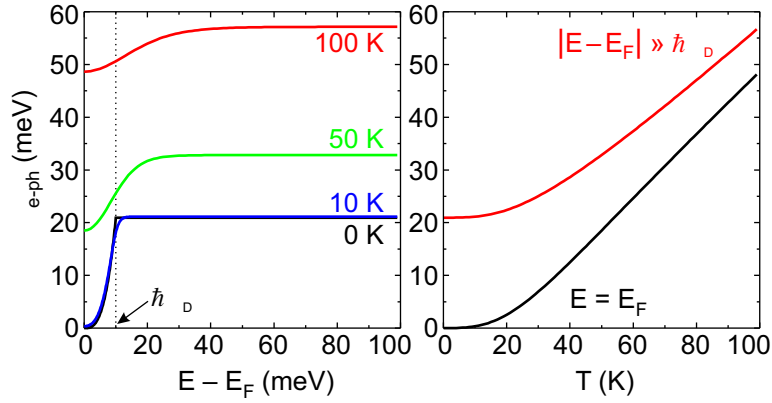


Abbildung 2.5: Energie- und Temperatur-Abhängigkeit der  $e$ - $ph$ -Verbreiterung im Debye-Modell. Die Kurven sind exemplarisch für den Fall  $\hbar\omega_D = 10$  meV und  $\lambda = 1$  gerechnet.

wobei  $f$  die Fermi-Dirac- und  $n$  die Bose-Einstein-Verteilung ist, und  $\alpha^2 F(\varepsilon)$  ist die Eliashberg-Spektralfunktion, welche die  $e$ - $ph$ -Kopplung beschreibt [Gri81]. Im Debye-Modell läßt sie sich stark vereinfachen: Für Energien unterhalb der Debye-Energie  $|E| < \hbar\omega_D$  gilt:

$$\alpha^2 F(E) = \lambda \left( \frac{E}{\hbar\omega_D} \right)^2, \quad (2.8)$$

bei Energien  $|E| \geq \hbar\omega_D$  ist  $\alpha^2 F(E) = 0$ . Als wesentlicher Parameter bleibt der Elektron-Phonon-Massenerhöhungsparameter  $\lambda$  übrig. Damit ist die inverse Lebensdauer gegeben als:

$$\Gamma_{e-ph}(E, T) = \frac{2\pi\lambda}{(\hbar\omega_D)^2} \int_0^{\hbar\omega_D} \varepsilon^2 [1 - f(E - \varepsilon) + 2n(\varepsilon) + f(E + \varepsilon)] d\varepsilon. \quad (2.9)$$

Im allgemeinen ist das Integral nicht analytisch lösbar, für den Spezialfall  $T = 0$  ist dies aber möglich:

$$\Gamma_{e-ph}(E, T = 0) = \begin{cases} \frac{2\pi}{3} \lambda \frac{|E - E_F|^3}{(\hbar\omega_D)^2} & |E - E_F| < \hbar\omega_D \\ \frac{2\pi}{3} \lambda \hbar\omega_D & |E - E_F| \geq \hbar\omega_D \end{cases}. \quad (2.10)$$

Für den Fall hoher Temperaturen  $k_B T \gg \hbar\omega_D$  und Energien  $|E - E_F| \gg \hbar\omega_D$  läßt sich ebenfalls eine einfache analytische Lösung angeben:

$$\Gamma_{e-ph} = 2\pi\lambda k_B T. \quad (2.11)$$

Oberhalb der Debye-Energie ist die  $e$ - $ph$ -Streuung also nicht mehr energieabhängig, und aus der Steigung  $d\Gamma/dT$  kann  $\lambda$  unmittelbar ermittelt werden (s. Abb. 2.5).

Der Name von  $\lambda$  beschreibt die Folge der  $e$ - $ph$ -Wechselwirkung auf die Bandstruktur: Beim Durchkreuzen der Fermi-Energie wird die Banddispersion aufgrund der  $e$ - $ph$ -Kopplung verzerrt, was zu einer erhöhten effektiven Masse der Elektronen  $m^* = m(1 + \lambda)$  führt, wobei  $m$  die effektive Elektronenmasse des nicht wechselwirkenden Bandes ist [Ash76].  $\lambda$  bestimmt Festkörper-Eigenschaften wie die spezifische Wärme

## 2 Grundlagen

4f-Metall	$\lambda$	$\hbar\omega_D$ (meV)	$\Gamma_{e-ph}^{\max}(T=0)$ (meV)
La	0,90	12,9	24,3
Nd	0,86	14,1	25,3
Gd	0,40	14,0	11,7
Tb	0,34	15,2	10,8
Dy	0,32	15,8	10,6
Ho	0,30	16,4	10,3
Er	0,33	16,2	11,2
Tm	0,36	17,2	12,9
Lu	0,59	15,8	19,5

Tabelle 2.2: Relevante Parameter für die  $e$ - $ph$ -Streuung für Lanthanidmetalle [Skr90].

oder den elektrischen Widerstand. Starke  $e$ - $ph$ -Kopplungen können zur Supraleitung führen [Mil68].

Tab. 2.2 zeigt gerechnete Werte von  $\lambda$  [Skr90] und experimentell bestimmte  $\hbar\omega_D$  (s. Referenzen in [Skr90]) und die sich daraus ergebende inverse Lebensdauer  $\Gamma_{e-ph}(|E| > \hbar\omega_D, T=0)$  für die in dieser Arbeit untersuchten dreiwertigen Lanthanidmetalle. Zu beachten ist jedoch, daß die theoretischen  $\lambda$ -Werte teilweise sehr stark von experimentell bestimmten Werten abweichen. Da aber verschiedene Experimente auch zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen kommen, werden in Kap. 6 zunächst einheitlich die in der Tabelle angegebenen Werte verwendet. Die in Kap. 6.3 vorgestellten Ergebnisse werden diesbezüglich eine Bewertung ermöglichen.

In der obigen Diskussion wird  $\lambda$  als Konstante betrachtet, was im Debye-Modell auch korrekt ist. Aktuelle Ergebnisse zeigen aber, daß  $\lambda$  eine unerwartet hohe Energieabhängigkeit zeigen kann [Luh02, Gay03]. Ursächlich dafür sind z.B. starke Änderungen der Zustandsdichte, welche die Zahl der möglichen Streukanäle und damit die Lebensdauer modifizieren. Letztlich ist die Lebensdauer also – genau wie bei der  $e$ - $e$ -Streuung – in komplizierter Weise von den Details der Bandstruktur abhängig, welche in der einfachen Debye-Theorie aber keine Beachtung finden. Die wichtigste Konsequenz ist, daß  $\lambda$ -Werte, die bei anderen Energien als  $E_F$  gemessen werden, nicht dem „klassischen“  $\lambda$  entsprechen, welches Einzug in die Transport-Gleichungen z.B. für den elektrischen und thermischen Widerstand oder die Supraleitung findet. Sie müßten also unter Berücksichtigung der Bandstruktur auf den Wert bei  $E_F$  umgerechnet werden.

Wie bereits für die  $e$ - $e$ -Streuung in Kap. 2.2.1 sind die obigen Gleichungen im dreidimensionalen Modell gerechnet. Das Debye-Modell in zwei Dimensionen würde zu einer anderen Näherung der Eliashberg-Spektralfunktion im Bereich  $|E| < \hbar\omega_D$  führen:  $\alpha^2F(E) = \lambda E/(2\hbar\omega_D)$  [Hel02]. Aber auch hier gilt, daß eine strikte Trennung der Dimensionalität in der Realität nicht gegeben ist, weil das Oberflächenband an Volumenbänder koppelt und damit Interband-Übergänge möglich sind. Für eine exakte Berechnung der  $e$ - $ph$ -Streuung ist zudem die Kenntnis der Phononen-Bandstruktur notwendig.

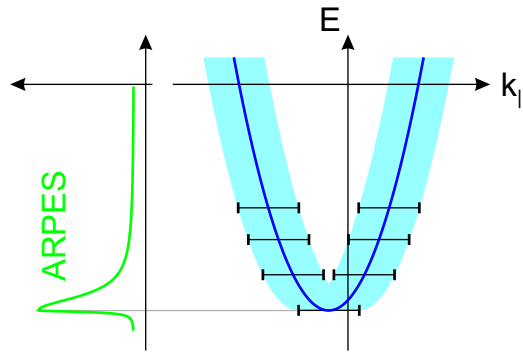


Abbildung 2.6: Auswirkungen von Defektstreuung auf die Spektroskopie: Schwache Defektstreuung führt zu einer „Ausschmierung“ ( $\Delta k_{||}$ ) der Dispersionsrelation, woraus eine asymmetrische Verbreiterung am Bandminimum folgt.

### 2.2.3 Andere Beiträge zur Lebensdauer

Ein Beitrag, der in der Vergangenheit oft diskutiert wurde, ist die Defektstreuung, welche die intrinsische Lebensdauer eines Systems massiv reduzieren kann. Die Defektstreurate wird allgemein als temperaturunabhängig angesehen und ist proportional zur Defektkonzentration.

Die Streuung an Defekten ist zwar überwiegend elastisch, weil in der Regel nicht genug Energie für einen direkten Übergang im Defektatom vorhanden ist, allerdings wird der Impuls (genauer: seine Richtung) geändert. Dies führt zu einer Verbreiterung  $\Delta k_{||}$  im Impulsraum (s. Abb. 2.6). Die Banddispersion ist dann nicht mehr wohldefiniert, sie wird in  $k_{||}$ -Richtung „ausgeschmiert“. Ein Energiescan durch das Band bei festem  $k_{||}$  (d.h. eine ARPES-Messung) erscheint in der Folge verbreitert [Mat98, The99]. Die spektrale Form am Bandminimum ( $k_{||} = 0$  in Abb. 2.6) unterscheidet sich dabei abhängig von der Stärke der Impulsverbreiterung. Für kleine  $\Delta k_{||}$  ist die Verbreiterung des Spektrums asymmetrisch, weil zum dominierenden Signal am Bandminimum  $E_0$  auch schwach Beiträge von  $k_{||} \neq 0$  bei  $E > E_0$  einstreuen [Kev86]. Eine stärkere Streuung führt zu einer sehr starken „Ausschmierung“ der Dispersion. Das Band ist nicht mehr klar definiert, was zu einer zunehmend symmetrischen Verbreiterung führt [The99].

Weil sie in der Regel elastisch ist, führt die Defektstreuung nicht direkt zu einer Relaxation des angeregten Zustandes. Indirekt kann sie aber dennoch die Lebensdauer beeinflussen, indem sie die Streuraten der anderen Beiträge verändert. Beispielsweise kann eine Relaxation mit großer  $k$ -Änderung im  $e$ - $e$ -Streukanal, welche gewöhnlich einen geringen Streuquerschnitt hat, durch Impulsübertrag am Defekt vermittelt werden. Streng genommen bedeutet dies, daß die Streubeiträge in diesem Fall nicht mehr unabhängig sind und Gl. 2.2 ungültig wird.

Während man in der Vergangenheit mit mäßigem Erfolg versuchte, durch systematische Änderungen der Defektkonzentration die intrinsische Lebensdauer des perfekten Kristalls zu extrapolieren [The97, The99], sind die Verbesserungen der Probenpräparation und experimentellen Methoden so weit fortgeschritten, daß auch direkt perfekte Oberflächen gemessen werden können [Bür99, Nic00, Kli00].

In magnetischen Systemen kann die Lebensdauer spinabhängig sein. Dies kann zum einen durch eine spinabhängige Zustandsdichte erklärt werden [Aes97]. Darüber hinaus kann die Elektron-Magnon-Wechselwirkung ( $e$ - $m$ ) zu einem weiteren Streubeitrag

## 2 Grundlagen

führen. Fedorov *et al.* konnten für den  $< 100\%$  spinpolarisierten besetzten Oberflächenzustand von Gd(0001) einen Unterschied in der Lebensdauer-Verbreiterung zwischen Majoritäts- und Minoritätslöchern messen [Fed02]. Eine Rechnung im *sf*-Modell, welches die Wechselwirkung eines delokalisierten Leitungsbands mit lokalisierten Spinmomenten  $S$  über ein Austauschintegral  $J$  beschreibt, führt zu der *e-m*-Streurrate [All01]:

$$\Gamma_{e-m}^{\downarrow} = \frac{\pi p(\uparrow)}{2S} (2JS)^2 \mathcal{D}. \quad (2.12)$$

$p(\uparrow) = 1 - p(\downarrow)$  ist der relative Majoritätsanteil des betrachteten Zustands.  $\mathcal{D}$  bezeichnet die Dichte der möglichen Zerfallskanäle, bei denen eine Spinwelle bzw. ein Magnon emittiert oder absorbiert wird. Sie kann für das Oberflächenband mit der negativen effektiven Masse  $m^*$  bei  $T = 0$  K genähert werden:

$$\mathcal{D} = \frac{\sqrt{3} |m^*| a^2}{2\pi \hbar^2}. \quad (2.13)$$

$a$  ist die Gitterkonstante. Die Näherung gilt nur für genügend weit vom Bandmaximum entfernte Energien (im Fall von Gd: 25 meV, der höchsten Spinwellenenergie), ansonsten reduziert sich  $\mathcal{D}$  und verschwindet am Bandmaximum. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich einerseits die *e-m*-Streuung durch thermische Spinwellenanregung, andererseits wird sie durch die sich verringernde Spinpolarisation kleiner.

### 2.2.4 Methoden zur Messung von Lebensdauern

Mit zunehmendem Fortschritt der experimentellen Techniken hat sich eine Reihe von sehr unterschiedlichen Ansätzen entwickelt, um die Lebensdauer eines angeregten Zustands zu messen. Diese Methoden sollen im folgenden kurz vorgestellt werden.

Der naheliegendste Weg zur Bestimmung der Lebensdauer ist die direkte Messung in der Zeitdomäne. Dies ist erst durch die rasante Entwicklung der gepulsten Laser mit ultrakurzen Pulsbreiten von wenigen Femtosekunden möglich geworden. Bei der Pump-Probe-Spektroskopie oder Zwei-Photonen-Photoemissions-Spektroskopie (2PPES) wird zuerst mit einem Pump-Puls ein zuvor unbesetzter Zustand bevölkert. Ein Probe-Puls hebt die nach der Zeit  $\Delta t$  im angeregten Zustand verbliebenen Elektronen über das Vakuumniveau, so daß sie in einem Spektrometer nachgewiesen werden können. Durch Variation der Verzögerung  $\Delta t$  zwischen Pump- und Probe-Puls kann so die exponentiell zerfallende Population ( $\propto \exp[-t/\tau]$ ) des angeregten Zustands beobachtet werden [Pet98]. Nachteil dieser Methode ist, daß die Messung über eine relativ große Fläche der Probe mittelt und somit auch Effekte von Oberflächendefekten (z.B. Restgas-Adsorbate oder Stufenkanten) beinhaltet, welche die Lebensdauer reduzieren. Zusätzlich müssen bei den Messungen Sekundärelektronen- und Transport-Effekte berücksichtigt werden, welche die Messung verfälschen können [Kno98]. Die 2PPES wird hauptsächlich zur Messung „heißer“ Elektronen genutzt, also unbesetzter Zustände. Sie ist wegen der im Vergleich zur inversen Photoemission (IPES) deutlich besseren Energieauflösung als geeignete Ergänzung zur Photoemissionsspektroskopie (PES) anzusehen. Im begrenzten Rahmen können auch Zustände unterhalb der Fermikante ausgemessen werden, wobei die maximal erreichbaren besetzten Zustände durch die Differenz zwischen dem Vakuumniveau und der Probe-Pulsenergie gegeben sind [Moo02].

Die am meisten etablierte Methode ist die winkelaufgelöste PES (ARPES). Hier wird die Lebensdauer indirekt über den Imaginärteil der Selbstenergie gemessen, welche zu einer Spektralverteilung des Quasiteilchens in der Zustandsdichte gemäß Gl. 2.4 führt. Aus der Breite  $\Gamma$  dieser Lorentzkurve ergibt sich die Lebensdauer unmittelbar nach Gl. 2.3. Vorteil von ARPES ist die gleichzeitige hohe Energie- und  $k$ -Auflösung. Wie bei der 2PPES ist die Messung über eine große Fläche der Probe (typisch  $\gtrsim 1 \text{ mm}^2$ ) nachteilig. Gemessene Linienbreiten sollten daher als Obergrenze der intrinsischen Breite betrachtet werden. Dies wird besonders anschaulich bei der oft wiederholten Messung des Ag(111)-Oberflächenzustands, dessen Linienbreite sich mit dem apparativen Fortschritt als immer schmaler herausstellte [Rei01]. Bei den neuesten Messungen an Edelmetalloberflächen zeigt sich aber, daß die mit verschiedenen Methoden bestimmten Lebensdauern mittlerweile übereinstimmen [Nic00, Kli00]. Man kann also annehmen, daß in diesem Fall tatsächlich die intrinsische Linienbreite gemessen wurde.

Die zweite Methode, welche die Lebensdauer über eine spektrale Verbreiterung bestimmt, ist die Rastertunnelspektroskopie (STS). Im Prinzip unterscheidet sich die Methode nicht von der PES. Allerdings zeigt STS keine gute Winkelauflösung, so daß die Linienformen etwas komplizierter auszuwerten sind (s. Kap. 2.4). Nachteilig ist die Einschränkung, daß nur Zustände im Zentrum der Oberflächen-Brillouinzone  $\bar{\Gamma}$  spektroskopiert werden können. Dagegen gibt es eine Reihe von Vorteilen: Die Energie-Auflösung von STS liegt bei tiefen Temperaturen (5...15 K) im Bereich von  $\sim 1 \text{ meV}$ . Anders als ARPES können nicht nur besetzte, sondern auch unbesetzte Zustände gemessen werden. Dadurch wird diese Methode zum bindenden Glied zwischen PES und IPES (bzw. 2PPES). Insbesondere unmittelbar an der Fermikante ist keine andere Methode so exakt wie STS. In der Regel ist man allerdings auf einen Bereich von etwa  $\pm 1 \text{ eV}$  um  $E_F$  begrenzt. Der wohl größte Vorteil von STS ist die Möglichkeit, vor der Messung mittels STM die Probenqualität zu überprüfen und somit garantieren zu können, daß die Oberfläche über einen großen Bereich defektfrei ist. So war STS die erste Methode, welche die intrinsischen Linienbreiten der Edelmetall-Oberflächen messen konnte [Li98c, Kli00]. Durch die hohe Ortsauflösung und die Möglichkeit der atomaren Manipulation [Eig90] konnte zudem gezielt der Einfluß von Defekten auf die Linienbreite oder die Dynamik eines lateral eingesperrten Elektronengases untersucht werden [Ber99, Li99, Kli01]. Des weiteren sind an einigen Lanthanidmetallen Linienbreiten per STS gemessen worden, die ebenfalls deutlich unterhalb der mit PES bzw. IPES gemessenen Breiten liegen [Müh00] (vgl. Kap. 6.3).

Die Rastertunnelmikroskopie ermöglicht eine weitere Methode zur Bestimmung der Lebensdauer über die Messung der mittleren freien Weglänge bzw. der Phasenkohärenzlänge  $L$ . Für ein Elektron (oder Loch) mit der Gruppengeschwindigkeit  $v = \hbar k/m^*$  ist  $L = v\tau$ . Ein Beispiel für die Messung von  $L$  ist die Ballistische Elektronen-Emissionsmikroskopie (BEEM), bei der ein Transmissionsstrom  $I_C$  durch einen dünnen Metallfilm als Funktion der Schichtdicke  $d$  gemessen werden kann, wobei  $I_C \propto \exp(-d/L)$ . Eine sehr erfolgreiche Methode zur Bestimmung der Lebensdauer von Oberflächenzuständen durch STM wurde in der Gruppe von K. Kern realisiert [Bür99, Jea99, Vit03]. Dabei wird das Interferenzmuster von stehenden Oberflächen-Elektronenwellen (Friedel-Oszillationen) an Stufenkanten mittels  $dI/dU$ -Karten abgebildet. Aus der lateral exponentiell abklingenden Einhüllenden kann die Phasenkohärenzlänge bestimmt werden. Ein großer Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit, durch die Wahl der Tunnelspan-

nung, bei der das  $dI/dU$ -Bild aufgenommen wird,  $L$  für beliebige Energien zu messen. Durch die hohe Energieauflösung und in Verbindung mit der Banddispersion ergibt sich eine quasi  $k$ -aufgelöste Messung. Mit dieser Methode ist es ebenfalls gelungen, die Lebensdauer eines lateral eingesperrten Elektronengases zu untersuchen [Bra02]. Nachteil dieses Verfahrens ist die Beschränkung auf Systeme, welche einen lateral weit ausgedehnten Oberflächenzustand besitzen, damit die Friedel-Oszillationen sichtbar werden. Im Fall der Lanthanide mit lateral sehr lokalisierten Oberflächenzuständen konnten keine Friedel-Oszillationen beobachtet werden, was die Messung von Phasenkohärenzlängen unmöglich macht. Außerdem versagt diese Methode bei Energien nahe  $E_F$ , weil dann die Dämpfung der Interferenz nicht mehr durch die Lebensdauer, sondern durch die lokale elastische mittlere freie Weglänge begrenzt wird.

Ein kritischer Vergleich der verschiedenen Meßmethoden zeigt, daß Unklarheiten bezüglich der Definition des Begriffs „Lebensdauer“ zu Mißverständnissen führen können. So wird mit der 2PPES explizit eine Energierelaxation gemessen, während diese Methode auf quasielastische Phasenrelaxationen unempfindlich ist. Letztere können in der Linienbreiten-Analyse der PES nicht von den inelastischen Prozessen getrennt werden [Bog02, Moo02]. Andererseits ist ein Vergleich der 2PPES zu anderen Methoden schwierig, weil hier nicht nur ein angeregter Zustand erzeugt wird, sondern über einen großen Energiebereich viele Niveaus besetzt werden. Sekundärelektronen von Zerfallsprozessen aus höheren Energien können so den betrachteten Zustand „nachbesetzen“, was in der Messung eine scheinbar längere Lebensdauer bewirkt [Kno00]. Zudem zeigen 2PPES-Messungen verschiedener Gruppen an demselben System sehr unterschiedliche Ergebnisse für  $\tau$ , deren Ursache bislang nicht geklärt werden konnte [Bür99].

Ein weiteres Mißverständnis zeigt sich im Vergleich der STS zur direkten STM-Phasenkohärenzlängen-Messung: Während letztere die Interferenz durch Streuung an einer perfekten, glatten Stufenkante ausnutzt [Bür99], wurde aus der Verbreiterung der Tunnelspektren an Kanten geschlossen, daß die Lebensdauer sich genau dort stark ändert [Li99]. Dies scheint auf den ersten Blick plausibel zu sein, weil durch die Interferenzeffekte die Oberflächen-Zustandsdichte lokal stark geändert wird. Bei sehr starken lateralen Einschränkungen wie einer kleinen Insel ist dies besonders deutlich (vgl. Kap. 2.3). Die Streuung an einer (rauen) Stufenkante ist allerdings ein elastischer Prozeß, bei dem, wie für die Defektstreuung beschrieben, die Richtung des Gitterimpulses  $k$  geändert wird, die in der Spektroskopie eine Verbreiterung bewirkt, ohne daß dabei die Lebensdauer reduziert sein muß (s. Kap. 2.2.3). Die Phasenkohärenzlängen-Messung ist auf diesen Effekt unempfindlich, wenn eine möglichst lange glatte Stufenkante verwendet wird, weil dann nur Reflexion senkrecht zur Kante möglich ist.

Kap. 6 widmet sich den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten STS-Messungen zur Dynamik der Lanthanidmetall-Oberflächenzustände. Die umfangreichen Ergebnisse erlauben, Aussagen über alle relevanten Streubeiträge ( $e-e$ ,  $e-ph$ ,  $e-m$  und  $def$ ) zu treffen. Kap. 4 wird zeigen, daß unter Ausnutzung von Quantentopf-Zuständen auch Lebensdauern von Volumenbändern mittels STS ermittelt werden können.

### 2.3 Quantentopf-Zustände in ultradünnen Metallfilmen

Ein Standardproblem der Quantenmechanik ist die Beschreibung eines in einem Potentialtopf eingesperrten Elektrons [Coh97]. Dabei kann das Elektron nur noch diskrete



## 2.3 Quantentopf-Zustände in ultradünnen Metallfilmen

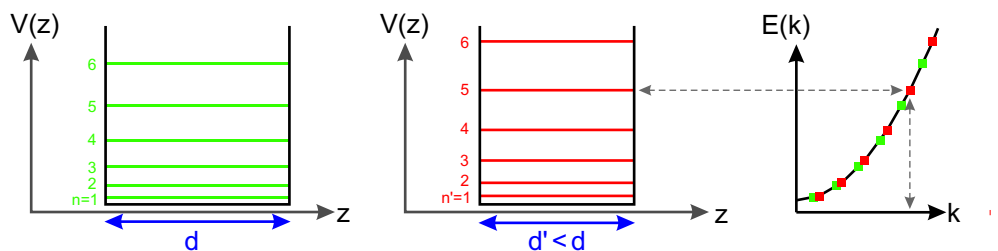


Abbildung 2.7: Energieniveaus des quantenmechanischen Potentialtopfes bei verschiedenen Ausdehnungen  $d$  und  $d'$  und Auswirkung auf die Quantisierung der Banddispersion.

kinetische Energien  $E_n$  annehmen, denen ein entsprechender Eigenzustand mit Wellenvektor  $k_n$  zugeordnet ist. Im einfachsten Fall des eindimensionalen, rechteckigen und unendlich tiefen Potentialtopfes ist der Impuls des  $n$ -ten Eigenzustands  $k_n = \pi n/d$ , wobei  $d$  den Abstand zwischen den Potentialwänden beschreibt, also die Breite des Topfes. Die Lösung der Schrödingergleichung führt zu stehenden Elektronenwellen mit Energien  $E_n \propto n^2/d^2$ . Ein zunehmend schmaler werdender Potentialtopf ( $d \rightarrow 0$ ) führt also zu einer immer deutlicheren Quantisierung mit steigendem Abstand der Energieniveaus (s. Abb. 2.7).

Im Festkörper wird die Bewegung eines Elektrons (als Lösung der Schrödingergleichung) im periodischen Potential des Kristallgitters über die Bandstruktur dargestellt. Dabei ordnet die Dispersionsrelation  $E(k)$  eines Bandes dem Impuls  $k$  eine feste Energie  $E$  zu. Bei endlicher Ausdehnung des Kristalls ist der Phasenraum quantisiert (s. Abb. 2.7 rechts). Im makroskopischen Maßstab sind die diskreten Niveaus zwar so dicht, daß man von einem (quasi-) kontinuierlichen Band spricht. Wenn aber die Ausdehnung in mindestens einer Raumrichtung atomare Dimensionen annimmt, dann werden die diskreten Niveaus in der elektronischen Struktur sichtbar und die Quantisierung des dieser Richtung zugeordneten Bandes hat einen deutlichen Einfluß auf die Eigenschaften des Kristalls [Sch76, Ote00, Luh01]. Eine einfache Realisierung ist ein ultradünner Metallfilm mit Schichtdicke  $d$ , bei dem die Elektronen zwischen den beiden Oberflächen gefangen sind, während sie sich parallel zur Oberfläche quasifrei bewegen können. Die Potentialwände werden durch das Bildladungspotential an den Oberflächen gebildet. Die diskreten Energieniveaus werden als Quantentopf-Zustände bezeichnet, bekannter unter der englischen Bezeichnung *quantum-well* (QW)-Zustände [Mue89].

Im Experiment ist es allerdings nicht möglich, einen freistehenden Metallfilm zu untersuchen. Vielmehr wird der Film auf einem Substrat aufgewachsen. Die Potentialwand wird dann an der Grenzfläche zwischen dem dünnen Film und dem Substrat im besten Fall durch eine Bandlücke in der elektronischen Struktur des Substrats im Bereich der QW-Energien gebildet. Meistens reicht aber schon eine Symmetrielücke, die eine Hybridisierung von Substrat- mit den QW-Zuständen verhindert oder stark abschwächt.

Die Energieniveaus eines QW-Systems mit der Quantenzahl  $n$  und der Schichtdicke  $d$  sind allgemein durch die Bohr-Sommerfeld-Quantisierungsregel gegeben [Mue89]:

$$2k_{\perp}(E)d + \delta(E) = 2\pi n. \quad (2.14)$$

Dabei ist  $k_{\perp}(E)$  die Dispersion des senkrecht zur Oberfläche verlaufenden Volumenbandes,  $\delta$  berücksichtigt die bei der Reflexion an der Ober- und der Grenzfläche auf-

## 2 Grundlagen

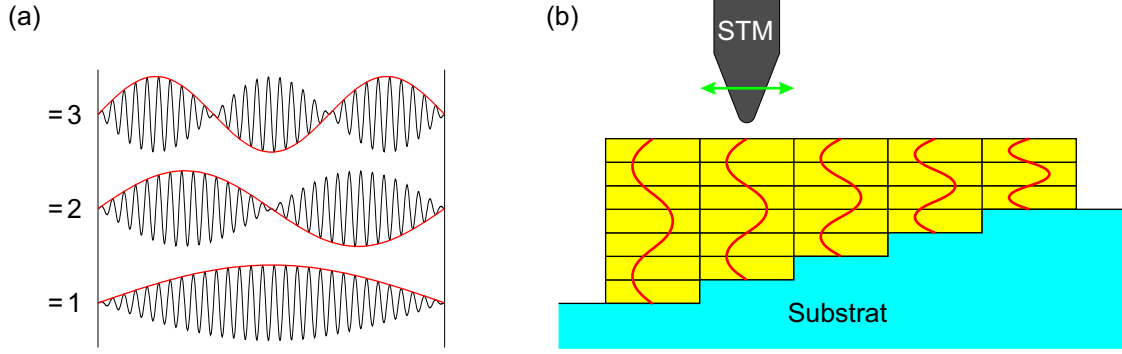


Abbildung 2.8: (a) Schema der QW-Wellenfunktionen für verschiedene Eigenzustände  $\nu$  als Superposition einer kurzwelligen Blochwelle, die mit einer langwelligen Einhüllenden moduliert wird. (b) Illustration der Messung verschiedener QW-Systeme eines lateral in der Schichtdicke variierenden dünnen Metallfilms mittels STM.

tretenden Phasenverschiebungen. Eine Messung der QW-Energien bei verschiedenen, bekannten Schichtdicken ermöglicht also die Berechnung der Dispersion des Volumenbandes. Dies wird besonders einfach, wenn die Energie eines Zustands  $n$  der Dicke  $d$  gleich der Energie eines zweiten Zustands  $n'$  der Dicke  $d'$  ist [Mue90]. Dann folgt aus Gl. 2.14

$$k_{\perp} = \pi \frac{n - n'}{d - d'}. \quad (2.15)$$

Da nur die Differenzen der Quantenzahl und der Schichtdicke auftauchen, ist die Kenntnis der Absolutwerte nicht notwendig, solange die Änderung von  $n$  und  $d$  zwischen zwei Messungen bekannt ist.

Aus Gl. 2.14 erkennt man, daß bei festem  $n$  mit zunehmender Schichtdicke  $k_{\perp}$  kleiner wird. In vielen Systemen wurde aber ein genau umgekehrtes Verhalten beobachtet. Diese scheinbare Diskrepanz kann damit erklärt werden, daß sich der Wellenvektor in solch einem Fall sehr nah am Brillouinzone-Rand befindet, d.h.  $k_{\perp} \approx k_{\text{BZ}}$ . In einem QW-System wird diese Blochwelle mit kurzer Wellenlänge durch eine periodische Einhüllende mit langer Wellenlänge moduliert, deren Wellenvektor  $k_{\text{BZ}} - k_{\perp}$  beträgt (s. Abb. 2.8(a)) [Ort92]. Durch Einführung einer neuen Quantenzahl  $\nu = m - n$ , wobei  $m$  die Anzahl der atomaren Lagen ist, kann Gl. 2.14 also umgeschrieben werden [Kaw98]:

$$2(k_{\text{BZ}} - k_{\perp}(E))d - \delta(E) = 2\pi\nu. \quad (2.16)$$

Entsprechend ändert sich Gl. 2.15 zu:

$$k_{\perp} = k_{\text{BZ}} - \pi \frac{\nu - \nu'}{d - d'}. \quad (2.17)$$

Bei einer Messung mit hoher Energieauflösung erhält man neben der QW-Energieposition zusätzlich die Linienbreite dieses Zustands [Pag98, Pag99], die im wesentlichen der inversen Lebensdauer entspricht, wie bereits in Kap. 2.2 beschrieben. Eine möglicherweise existierende schwache Hybridisierung der QW-Zustände mit dem Substrat kann zu einer geringen Transmission von Elektronen in das Substrat führen, die einen zusätzlichen Beitrag zur Linienbreite liefert [Pag98].

## 2.3 Quantentopf-Zustände in ultradünnen Metallfilmen

Eine elegante Beschreibung von QW-Zuständen haben Paggel *et al.* vorgeschlagen und mit ARPES an Ag/Fe(100) demonstriert [Pag99]. Dabei werden die im dünnen Film zwischen Grenz- und Oberfläche reflektierten Elektronenwellen analog zu elektromagnetischen Wellen zwischen zwei optischen Spiegeln eines Fabry-Pérot-Interferometers behandelt, das mit einem absorbierendem Medium gefüllt ist. Neben der Lage der QW-Zustände erhält man aus der Theorie zusätzlich eine Beziehung für deren Linienbreite:

$$\Delta E = \Gamma \frac{\lambda}{d} \frac{1 - R \exp(-d/\lambda)}{\sqrt{R} \exp(-d/2\lambda)}. \quad (2.18)$$

$R$  ist das Produkt der Reflektivitäten an der Oberfläche und der Grenzfläche,  $\lambda$  beschreibt die mittlere freie Weglänge, die proportional zur inversen Lebensdauer ist. Die Linienbreite ist also im allgemeinen abhängig von der Schichtdicke  $d$ . Sie ist nur dann identisch zur inversen Lebensdauer  $\Gamma$ , wenn  $R = 1$  und  $\lambda > d$ . Tritt eine Hybridisierung an der Grenzfläche auf, dann ist die Reflektivität  $R < 1$ , was zu dem oben bereits erwähnten zusätzlichen Beitrag zur Linienbreite führt.

Die erste Beobachtung von QW-Zuständen gelang Jaklevic *et al.* an planaren Tunnelkontakten [Jak71, Jak75]. Weitere Arbeiten mit PES zeigten, daß unter Ausnutzung der QW-Zustände neben der Volumenbandstruktur auch die Grenzflächen-Eigenschaften zwischen der dünnen Schicht und dem Substrat untersucht werden können, obwohl der Photoemissionsprozeß im wesentlichen oberflächenempfindlich ist (s. [Chi00, Mil02] und darin enthaltene Referenzen, sowie [Shi00, Luh01, Shi02]).

Ein Nachteil der PES ist die Eigenschaft, das Signal über einen größeren Bereich der Oberfläche zu integrieren. Daher können mit dieser Methode nur dünne Filme untersucht werden, die ein sehr gutes Lage-für-Lage-Wachstum (Frank – van der Merwe) zeigen. Diese Beschränkung gilt für die Rastertunnelmikroskopie wegen seiner hohen Ortsauflösung nicht. Sie bietet die Möglichkeit, auf rauhen Oberflächen mit variierender Schichtdicke die Spitze über eine Terrasse zu positionieren und lokal Informationen über die elektronische Struktur zu gewinnen (s. Abb. 2.8(b)). An dünnen Metallschichten auf Halbleitersubstraten wurden so verborgene Stufenkanten der Grenzschicht abgebildet [Kub92], was durch die Existenz von QW-Resonanzen erklärt wurde [Hör93]. Mittels  $I$ - $U$ -Spektroskopie und STS konnte die elektronische Struktur von QW-Systemen direkt spektroskopiert werden [Alt97, Che00, Ote00, Jia01, Su01, Alt02, Yu02]. Während die Berechnung der Dispersion des beteiligten Bandes [Alt97, Ote00, Jia01] aus den STS-Daten ähnlich erfolgreich wie in der PES gelang, konnten darüber hinaus laterale Informationen ermittelt werden. So zeigte D. Chen, daß sich an einer Stufenkante zwei angrenzende QW-Systeme unterschiedlicher Schichtdicke überlagern, ohne sich zu beeinflussen [Che00]. Altfeder *et al.* konnten durch einen 100 Å dicken Metallfilm die (7×7)-Rekonstruktion des Si(111)-Substrats auflösen, weil sich die Phase bei der Reflexion an der Grenzfläche abhängig von den verschiedenen Positionen der Substrat-Superzelle verschiebt [Alt98, Alt02]. Schmid *et al.* entdeckten, daß durch die Ausbildung von QW-Zuständen tief im Metall verborgene Nano-Gasblasen an der Oberfläche sichtbar werden [Sch96].

Bislang hat sich noch keine STS-Studie mit der Analyse der Linienbreiten der QW-Spektren befaßt, welche Aufschluß über die Dynamik des Bandes und die Transmission ins Substrat geben. Dies ist mit dem Umstand zu begründen, daß nur wenige der o.g. Arbeiten bei sehr tiefen Temperaturen durchgeführt wurden (d.h. die Energieauflösung

reichte meist nicht aus) und daß in den bislang untersuchten Systemen über ein akzeptables Energieintervall nur wenige QW-Zustände meßbar sind (d.h. es wäre schwierig, Aussagen über die Änderung der Linienbreite als Funktion der Energie zu treffen). In Kap. 4 wird mit Yb(111)/W(110) ein neues System vorgestellt, welches in ultradünnen Schichten relativ viele QW-Zustände in einem vergleichsweise kleinen Energiebereich ausbildet. Die hohe STS-Energieauflösung bei tiefer Temperatur ermöglicht erstmalig die Auswertung der intrinsischen Linienbreiten.

Abschließend sei an dieser Stelle nochmals betont, daß bei den o.g. STM-Arbeiten zu QW-Zuständen stehende Wellen *im* Metall *senkrecht* zur Oberfläche untersucht wurden. Sie sollten nicht mit den bekannteren Studien zu lateralen stehenden Wellen an Metalloberflächen verwechselt werden, die aufgrund von Streuung an Defekten, Stufenkanten oder Nanostrukturen entstehen (s. z.B. [Cro93, Has93, Li98a, Kli01, Bra02, Nil02]).

## 2.4 Rastertunnelspektroskopie von Oberflächenzuständen

Die Rastertunnelmikroskopie beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Demnach überlappen bei genügend kleinem Abstand die exponentiell ins Vakuum abklingenden Wellenfunktionen von Spitze und Probe, so daß ein Tunnelstrom fließen kann, welcher vom Spitze-Probe-Abstand exponentiell abhängt. Mit dem STM wird nun die Probenoberfläche abgerastert, wobei in der Regel der Tunnelstrom konstant gehalten wird (Konstantstrom-Modus), indem die vertikale Spitzenposition nachgefahren wird [Che93, Gün94, Bes96]. Bereits in frühen Arbeiten zeigte sich, daß STM-Bilder nicht einfach eine Abbildung der Topographie sind, sondern einen von der Tunnelspannung abhängigen Kontrast zeigen [Bin83], weil die Spitze Konturen konstanter lokaler Zustandsdichte abfährt. Schon bald darauf wurde erkannt<sup>1</sup>, daß das spannungsabhängige Tunneln in verschiedene elektronische Zustände ausgenutzt werden kann, um die lokale Zustandsdichte auszumessen. Die ersten Untersuchungen mit Rastertunnelspektroskopie wurden zunächst vor allem an Halbleitern und – nach Entwicklung des ersten Tieftemperatur-STM [Elr84] – an Supraleitern durchgeführt, welche ausgeprägte Resonanzen im Tunnelspektrum zeigen [Gün94]. Erst die Etablierung des Tieftemperatur-STM ermöglichte (wegen der damit verbundenen deutlichen Verbesserung der spektroskopischen Auflösung) einen Durchbruch bei der Untersuchung von Metalloberflächen mit STS (s. [Sch00b, Cro00] und darin enthaltene Referenzen).

Ein großer Vorteil der STS ist die Möglichkeit, sowohl besetzte als auch unbesetzte Zustände zu messen, während den etablierten Spektroskopiemethoden wie z.B. PES, 2PPES oder IPES im wesentlichen entweder nur besetzte oder nur unbesetzte Zustände zugänglich sind. Dies hat sich bei den ersten Untersuchungen der Lanthanidmetalloberflächenzustände als großer Vorteil erwiesen, weil sich durch die Austauschspaltung die Majoritäts-Komponente gerade knapp unterhalb der Fermikante befindet, während die Minoritäts-Komponente oberhalb  $E_F$  liegt (s. Kap. 2.1) [Bod98, Get98, Bod99, Müh00].

---

<sup>1</sup>Genau genommen war die ursprüngliche Motivation von Binnig und Rohrer, die zur Erfindung des STM geführt hat, lokal Tunnelspektren messen zu können [Bin87].

## 2.4 Rastertunnelspektroskopie von Oberflächenzuständen

Bei der Interpretation von Tunnelspektren, insbesondere beim Vergleich mit PES, IPES oder Bandstrukturrechnungen, muß berücksichtigt werden, daß nur Wellenfunktionen an der Oberfläche zum Tunnelstrom beitragen können. Diese fallen exponentiell mit zunehmendem Abstand  $z$  ins Vakuum ab:

$$\Psi(z) \propto \exp(-\kappa z) . \quad (2.19)$$

$\kappa$  ist die inverse Abklinglänge des quasifreien Elektronengases mit der effektiven Masse  $m^*$  und der Austrittsarbeit  $\Phi$ :

$$\kappa = \sqrt{k_{\parallel}^2 + 2m^*\Phi/\hbar^2} . \quad (2.20)$$

Insbesondere bei Existenz von Oberflächenzuständen, deren Wellenfunktionen weit ins Vakuum hinausreichen, wird das Tunnelspektrum von diesen dominiert. Oft findet dann sogar überhaupt kein Tunneln in Volumenzustände statt. Daher sind bei STS nicht immer alle bei einer Energie vorhandenen Zustände gleichermaßen zugänglich.

Eine weitere Besonderheit bei STS ist die Winkelabhängigkeit: Während direktes Tunneln senkrecht zur Oberfläche ( $k_{\parallel} = 0$ ) dominiert (also in Zustände im Zentrum  $\bar{\Gamma}$  der projizierten Oberflächen-Brillouinzone), können Elektronen auch in andere Raumwinkel tunneln. Wie die Winkelverteilung der Tunnelwahrscheinlichkeit ist, hängt stark von der Form und elektronischen Struktur der STM-Spitze ab, aber auch von den Details in der Bandstruktur der Probe. Insbesondere die räumliche und elektronische Struktur der Spitze ist in der Regel nicht bekannt. Da aber der Tunnelstrom exponentiell abstandsabhängig ist und sich mit zunehmendem Winkel der effektive Tunnelweg verlängert, kann i.a. angenommen werden, daß der Anteil zum Tunnelstrom entsprechend abnimmt. Zudem verringert sich mit zunehmendem  $k_{\parallel}$  der Überlapp zu den abklingenden Wellenfunktionen der Oberfläche, wie aus Gl. 2.20 ersichtlich wird.

Die Dispersion eines Oberflächenzustands parallel zur Oberfläche ist im Modell des quasifreien Elektronengases gegeben durch

$$E(k_{\parallel}) = E_0 + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*} . \quad (2.21)$$

Bei einem stark dispergierenden Band, z.B. bei den Shockley-Zuständen der Edelmetalle, zeigt sich die schlechte Winkelauflösung der STS besonders deutlich (s. Abb. 2.9(a)). Während der Zustand mit ARPES bei senkrechter Inzidenz als Lorentzlinie bei  $E_0$  erscheint [Nic00, Rei01], gleicht das Tunnelspektrum einer winkelintegrierten PES-Messung, also einer Stufenfunktion (entsprechend der totalen Zustandsdichte des zweidimensionalen Elektronengases) [Dav91, Li98c, Kli00]. Die Tamm-artigen Oberflächenzustände der Lanthanidmetalle zeigen demgegenüber eine flache Dispersion mit einer sehr hohen effektiven Masse [Sch03]. Die Tunnelspektren lassen sich dann (fast) wieder gut durch eine Lorentzlinie beschreiben, weil die Winkelabhängigkeit irrelevant wird (s. Abb. 2.9(b)). Im folgenden wird für diesen Fall eines stark lokalisierten Zustands mit verschwindender Dispersion ein einfaches Modell präsentiert, das die Auswertung der Tunnelspektren ermöglicht.

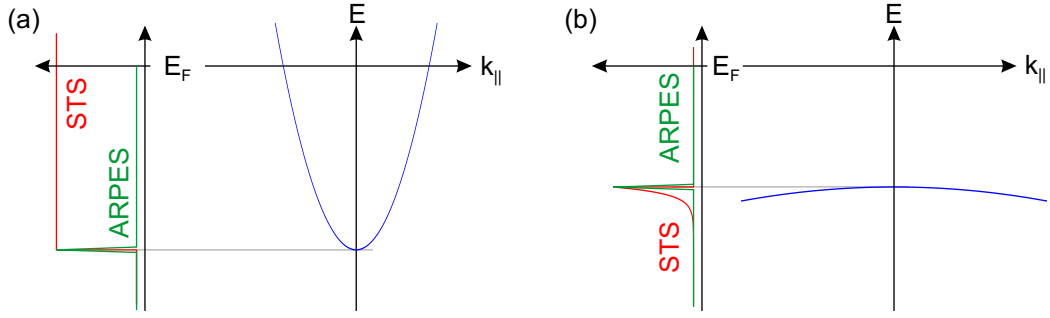


Abbildung 2.9: Schematischer Vergleich der zu erwartenden Form eines ARPES-Spektrums (grün) gegenüber einem STS-Spektrum (rot) für ein stark dispergierendes Band (a), z.B. dem Ag(111)-Oberflächenzustand, und für ein schwach dispergierendes Band (b), wie im Falle der Lanthanidmetall-Oberflächenzustände. Lebensdauer-Verbreiterungen sind hier noch nicht berücksichtigt (d.h. die ARPES-Form ist ein  $\delta$ -Peak).

### 2.4.1 STS an lokalisierten Zuständen: einfaches Modell

Im einfachen Modell zweier planarer Tunnelkontakte ist der Tunnelstrom in der halb-klassischen WKB-Näherung gegeben als [Wol85, Ukr96, Li98c]:

$$I(U, T) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} n_s(E - eU) n_p(E) T(E, U) [f(E - eU, T) - f(E, T)] dE. \quad (2.22)$$

$n_s$  ist die Zustandsdichte der Spitze,  $n_p$  die der Probe,  $T$  bezeichnet den vom Abstand  $z$ , der Energie  $E$  und der Tunnelspannung  $U$  abhängigen Tunnel-Transmissionskoeffizienten, und  $f$  ist die temperaturabhängige Fermi-Dirac-Verteilung. Um Verwechslungen des Transmissionskoeffizienten  $T$  mit dem Temperatur-Parameter von  $f$  zu vermeiden, wird letzterer im folgenden weggelassen.

Allgemein wird davon ausgegangen, daß die Zustandsdichte der Spitze im betrachteten Energiebereich konstant ist (was im Experiment aber nicht immer stimmt, vgl. Diskussion in Kap. 3.3). Unter der Annahme, daß die Spannungsabhängigkeit von  $T(E, U)$  für kleine  $U$  vernachlässigbar ist, ergibt sich für die differentielle Leitfähigkeit:

$$\frac{dI}{dU}(U, T) = p_0 \int (n_p T)(E) f'(E - eU) dE, \quad (2.23)$$

wobei  $f'$  die Ableitung von  $f$  nach  $U$  ist,  $p_0$  ist ein (konstanter) Proportionalitätsfaktor. Die differentielle Leitfähigkeit ist also gegeben als eine Faltung des Produkts aus Proben-Zustandsdichte und Transmissionskoeffizient mit der abgeleiteten Fermifunktion  $(n_p T) * f'$ . Bei der Temperatur  $T = 0$  K bliebe nur das Produkt übrig, die Faltung berücksichtigt also die thermische Verbreiterung des Signals.  $f'$  ist eine Peak-Funktion ähnlich einer Gauß- oder Lorentzkurve mit einer Breite (FWHM) von ca.  $3,5 \cdot k_B T$ . Die Energieauflösung von STS ist also im wesentlichen durch die Wahl der Temperatur gegeben und – neben der hohen Stabilität – der Hauptgrund für die Verwendung eines Tieftemperatur-STM. Die Zustandsdichte eines Oberflächenzustands mit negativer

effektiver Masse  $m^* < 0$  ist eine Stufenfunktion:

$$n_p = n_0 \cdot \Theta(E_0 - E). \quad (2.24)$$

Dabei bezeichnet  $E_0$  das Bandmaximum bei  $\bar{\Gamma}$ . Der Transmissionskoeffizient ist

$$T(E) = \exp\left(-2z\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\phi_{\text{eff}} - E_{\perp})}\right), \quad (2.25)$$

wobei  $\phi_{\text{eff}}$  die effektive Barrierenhöhe ist und  $E_{\perp} = E - E_{\parallel}$  die senkrechte Energiekomponente. Im Fall verschwindender Dispersion, d.h.  $|m^*| \rightarrow \infty$ , klingt der Transmissionskoeffizient so schnell ab, daß er durch eine  $\delta$ -Funktion  $\delta(E - E_0)$  genähert werden kann. Es findet dann also nur noch direktes, senkrechtes Tunneln nach  $\bar{\Gamma}$  statt, und auch  $n_p \cdot T$  ist dann eine  $\delta$ -Funktion bei  $E_0$ .

In der bisherigen Betrachtung wurden Lebensdauer-Effekte noch nicht berücksichtigt. Die Unschärferelation  $\tau = \hbar/\Gamma$  verknüpft die endliche Lebensdauer  $\tau$  des Oberflächenzustands mit der Verbreiterung der Energie  $\Gamma$  (s. Kap. 2.2). Die  $\delta$ -Funktion wird durch eine Lorentzkurve ersetzt. Somit ergibt die differentielle Leitfähigkeit:

$$\frac{dI}{dU} = p_0 \int \frac{\Gamma}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} f'(E - eU) dE. \quad (2.26)$$

Das Rastertunnelspektrum ist in diesem Fall also als Faltung einer Lorentzkurve mit  $f'$  gegeben. Die Energieposition entspricht dem Bandmaximum  $E_0$ , die Breite ist durch die Temperatur-Verbreiterung und durch  $\Gamma$  gegeben. Dementsprechend beinhaltet die zur STS-Analyse verwendete Fitroutine lediglich drei freie Parameter:  $E_0$ ,  $\Gamma$  und  $p_0$ . Zusätzlich wird bei den Spektren ein linearer oder quadratischer Untergrund abgezogen, der geringfügigen Beiträgen von Volumenzuständen zum Tunnelspektrum zugeordnet werden kann.

## 2.4.2 Berücksichtigung der Dispersion

In den meisten Fällen ist trotz der hohen effektiven Masse der Lanthanidmetall-Oberflächenbänder ( $m^* \sim 10m$ , vgl. [Sch03]) die Dispersion nicht vernachlässigbar. Andererseits ist sie immer noch so stark, daß eine Beschreibung der Tunnelspektren als verbreiterte Stufe gemäß dem Modell von Li *et al.* nicht zulässig wäre [Li98c]. Wie in Kapitel 6 gezeigt wird, sind die Tunnelspektren der Lanthanide am besten als Peaks zu beschreiben, deren Form asymmetrisch von einer Lorentzlinie abweicht. Im folgenden wird daher das oben vorgestellte Modell erweitert, um die durch die schwache Dispersion hervorgerufene Asymmetrie zu berücksichtigen.

Ausgehend von Gl. 2.25 kann für den Fall  $|m^*| \gg m$  folgende Näherung gemacht werden:

$$E_{\perp} = E - E_{\parallel} = \frac{m^*}{m} E_0 + \left(1 - \frac{m^*}{m}\right) E \approx \frac{m^*}{m} (E_0 - E). \quad (2.27)$$

Der Transmissionskoeffizient kann dann für  $E_{\perp} < \phi_{\text{eff}}$  vereinfacht werden zu

$$T(E) \propto \exp[-p_1 (E_0 - E)], \quad (2.28)$$

## 2 Grundlagen

wobei der Vorfaktor  $p_1$  mit  $m^* < 0$  gegeben ist durch

$$p_1 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2 \phi_{\text{eff}}}} \frac{(-m^*)}{m} z. \quad (2.29)$$

Damit ist der entscheidende Term in Gl. 2.23

$$(n_p \cdot T)(E) \propto \Theta(E_0 - E) \exp[-p_1(E_0 - E)] \quad (2.30)$$

abweichend zum Ergebnis in Kap. 2.4.1 nicht mehr einfach durch eine  $\delta$ -Funktion ersetzbar, vielmehr handelt es sich (für  $m^* < 0$ ) um ein zu kleineren Energien exponentiell abfallendes Signal, welches am Bandmaximum  $E_0$  abgeschnitten ist (s. Abb. 2.9(b)).

Wie in Kap. 2.4.1 ist an dieser Stelle die Lebensdauer-Verbreiterung noch nicht berücksichtigt. Dies geschieht wieder durch Lorentzfunktionen. Da nun aber ein Intervall von Energien des Oberflächenzustandes zum Spektrum beiträgt, muß die Energieabhängigkeit der Lebensdauer (s. Kap. 2.2) einbezogen werden. Dazu wird  $n_p \cdot T$  als Integral über Lorentzfunktionen geschrieben, die mit  $T(E)$  gewichtet sind:

$$(n_p \cdot T)(E) \propto \int \frac{\Gamma(\varepsilon)}{(E - \varepsilon)^2 + \left(\frac{\Gamma(\varepsilon)}{2}\right)^2} \Theta(E_0 - \varepsilon) \exp[-p_1(E_0 - \varepsilon)] d\varepsilon. \quad (2.31)$$

Eine Faltung dieser Funktion mit  $f'$  gemäß Gl. 2.23 dient als Fitmodell für die Auswertung der Tunnelspektren, welches gegenüber dem Modell aus Kap. 2.4.1 über einen weiteren freien Parameter für die Beschreibung der quadratischen Energieabhängigkeit von  $\Gamma$  verfügt.

Zwar sind die Näherungen, welche zu Gl. 2.27 und 2.28 führen, für ein stark dispergierendes Band nicht gültig, qualitativ kann dieses Modell aber in das von Li *et al.* überführt werden [Müh00]. Während ein relativ großer  $p_1$ -Faktor für das Auftreten einer scharfen Resonanz verantwortlich ist, führt die kleinere effektive Masse bei den *sp*-artigen Oberflächenzuständen der Edelmetalle zu einem sehr kleinen  $p_1$ -Faktor, so daß der exponentielle Abfall vernachlässigbar wird und nur noch die durch Lorentzlinien verbreiterte Stufenfunktion<sup>2</sup> übrig bleibt, identisch zur angegebenen Formulierung in [Li98c]. Tatsächlich kann man auch bei den Tunnelspektren der Edelmetalle eine Abweichung von der Stufenfunktion in Form eines schwachen Abfalls von  $dI/dU$  zu größeren Energien erkennen, wenn man das Spektrum über ein größeres Energieintervall betrachtet (vgl. [Li99, Lim03a]).

Abb. 2.9 faßt die für verschieden starke Dispersionen zu erwartenden STS-Linienformen nochmals zusammen. Während also bei ARPES aufgrund der hohen Winkelauflösung stets eine  $\delta$ -Funktion gemessen wird, welche durch die endliche Lebensdauer zu einer Lorentzlinie verbreitert, ist die Linienform bei STS von der Dispersion des Oberflächenbandes abhängig.

---

<sup>2</sup>Die Form der verbreiterten Stufe entspricht einer arctan-Funktion.



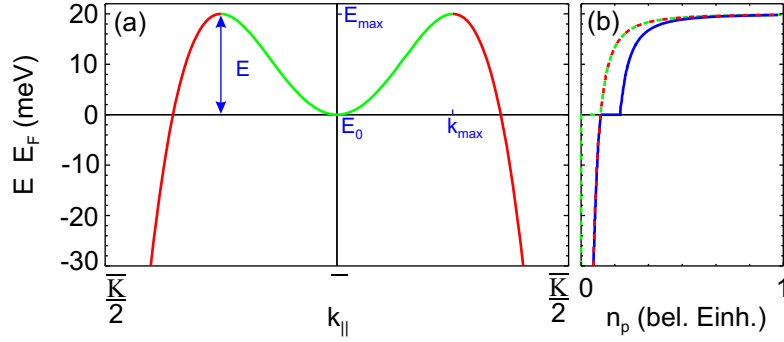


Abbildung 2.10: Beispiel für die Dispersion (a) und die zugehörige Zustandsdichte  $n_p$  (b) des Lu-Oberflächenbandes im vorgestellten Modell mit  $E_0 = 0$ ,  $\Delta E = 20$  meV und  $k_{\max} = \bar{K}/4$ . In blau ist die totale Zustandsdichte gezeigt, welche bei  $E_{\max}$  divergiert. Die dem grünen Zweig der Dispersion zugeordnete Zustandsdichte hat nur Beiträge zwischen  $E_0$  und  $E_{\max}$ .

### 2.4.3 Modell für Lutetium

Das im vorigen Kapitel vorgestellte Modell für die Linienform der Lanthanid-Oberflächenzustände in der STS beschreibt die meisten der in Kap. 6 vorgestellten Spektren sehr gut. Wie sich allerdings zeigen wird, führt es im Falle des Oberflächenzustands von Lu(0001) nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Mögliche Ursachen hierfür werden im Detail in Kap. 6.1.3 diskutiert. Allerdings zeigt schon ein Vergleich des Modells mit den Lanthanid-Bandstrukturen aus Kap. 2.1 ein mögliches Problem. Das Modell 2.4.2 nimmt ein monoton dispergierendes Band gemäß dem Modell quasifreier Elektronen an. Ein genauer Blick auf die Dispersion des Oberflächenzustands von Lu(0001) zeigt jedoch ein deutlich von den anderen Elementen abweichendes Verhalten: Während in Bandstruktur-Rechnungen das Oberflächenband von La, Ce und Gd vom Brillouin-zonenzentrum  $\bar{\Gamma}$  ausgehend zu kleineren Energien *abwärts* dispergiert, zeigt Lu(0001) zunächst eine *aufwärts* weisende, extrem flache Dispersion, fällt dann aber auf halbem Weg zum Brillouin-zonenrand wieder ab, bevor es am Rand mit den Volumen-*d*-Bändern hybridisiert (s. Abb. 2.1). Das resultierende lokale Maximum bei  $k_{\parallel} \neq 0$  führt zu einer Singularität in der Zustandsdichte, die berücksichtigt werden muß. Dazu soll im folgenden ein erweitertes Modell für die Linienform des Tunnelspektrums vorgestellt werden, welches die Details der Dispersion im Lu(0001)-Oberflächenband einbezieht und in Kap. 6.1.3 Anwendung findet.

Die einfachste Erweiterung ist, die Annahme einer parabolischen Dispersion vierter Ordnung des Oberflächenbandes:

$$E(k_{\parallel}) = E_0 + ak_{\parallel}^2 + bk_{\parallel}^4 \quad (2.32)$$

mit  $a > 0$  und  $b < 0$ . Damit entspricht  $E(k_{\parallel} = 0) = E_0$  dem lokalen Minimum der Energie am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Am Punkt  $k_{\max} := \sqrt{-a/2b}$  befindet sich das Maximum des Bandes mit der Energie  $E_{\max} = -a^2/4b + E_0 =: \Delta E + E_0$ . Somit können die Parameter  $a$  und  $b$  durch die anschaulicheren Parameter  $k_{\max}$  und  $\Delta E$  ersetzt werden:

$$E(k_{\parallel}) = E_0 + 2\Delta E \left( \frac{k_{\parallel}}{k_{\max}} \right)^2 - \Delta E \left( \frac{k_{\parallel}}{k_{\max}} \right)^4. \quad (2.33)$$

## 2 Grundlagen

Daraus folgt für  $k_{\parallel} \geq k_{\max}$ :

$$k_{\parallel}(E) = \sqrt{k_{\max}^2 \left( 1 \pm \sqrt{1 + \frac{E_0 - E}{\Delta E}} \right)}, \quad (2.34)$$

und die Zustandsdichte des Oberflächenbandes kann berechnet werden:

$$n_p \propto k_{\parallel} \left| \frac{dk_{\parallel}}{dE} \right| = \left| \frac{k_{\max}^2}{\Delta E \sqrt{1 + \frac{E_0 - E}{\Delta E}}} \right|. \quad (2.35)$$

Da in diesem Modell keine einfache quadratische Dispersion vorliegt, ist die Näherung für den Transmissionskoeffizienten nach Gl. 2.28 nicht mehr gültig.  $T(E)$  muß also aus Gl. 2.25 berechnet werden:

$$T(E) = \exp \left( -2z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\phi_{\text{eff}} - E_{\perp})} \right) = \exp \left( -2z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\phi_{\text{eff}} - E) + k_{\parallel}^2} \right), \quad (2.36)$$

wobei im Bereich  $E_0 < E < E_{\max}$  darauf zu achten ist, daß zwei Lösungen existieren, d.h. für dieselbe Energie gibt es dann zwei mögliche Beiträge zum Tunnelstrom mit jeweils anderem Impuls  $k_{\parallel}^{(a)} < k_{\max}$  bzw.  $k_{\parallel}^{(b)} > k_{\max}$ . Dies wird durch Addition zweier Transmissionskoeffizienten  $T_a + T_b$  berücksichtigt. Für  $E < E_0$  wird  $T_a := 0$  gesetzt.

Als letzter Schritt wird wieder die Lebensdauer-Verbreiterung durch Integration über Lorentzfunktionen hinzugefügt:

$$\frac{dI}{dU} = p_0 \int \int \frac{\Gamma(\varepsilon)}{(E - \varepsilon)^2 + \left(\frac{\Gamma(\varepsilon)}{2}\right)^2} n_p(E) (T_a(E) + T_b(E)) f'(E - eU, T) d\varepsilon dE. \quad (2.37)$$

Die Fitroutine in diesem Modell besitzt also sieben freie Parameter:  $p_0$ ,  $E_0$ ,  $\Delta E$ ,  $k_{\max}$ ,  $\Gamma$ ,  $\phi_{\text{eff}}$  und  $z$ , wobei dank der Bandstruktur-Rechnung von Lu(0001)  $\Delta E$  und  $k_{\max}$  auf einen zu den theoretischen Ergebnissen kompatiblen Bereich eingeschränkt werden können. Auch die Werte der letzten beiden Parameter können eingeschränkt werden, weil die Barrierenhöhe sich nicht wesentlich von der Austrittsarbeit von Lutetium ( $\sim 3,3$  eV) unterscheiden wird und der typische Abstand der Spitze  $\sim 5 \dots 15 \text{ \AA}$  beträgt.

Abschließend sollte darauf hingewiesen werden, daß die Lebensdauer lediglich energieabhängig betrachtet wird, während keine Abhängigkeit von  $k_{\parallel}$  in diesem Modell berücksichtigt wird. Dies könnte jedoch durchaus der Fall sein, da z.B. Interband-Streuung mit Volumenbändern für einen angeregten Zustand weit weg von  $\bar{\Gamma}$  sehr viel wahrscheinlicher ist als im Zentrum der Brillouinzone (s. Kap. 2.2). Die physikalischen Zusammenhänge sind leider so kompliziert, daß sie nicht in ein einfaches Modell integriert werden können. Genauere Rechnungen sind hier erforderlich [Vit03].

### 2.4.4 Einfluß der STM-Spitze: Stark-Effekt

Der Einfluß der STM-Spitze auf eine Messung ist seit Entwicklung der Methode immer wieder diskutiert worden. Abgesehen von Artefakten in der Tunnelspektroskopie, die

von der Zustandsdichte der Spitze verursacht werden (s. Kap. 3.3), hat das durch die angelegte Tunnelspannung entstehende elektrische Feld zwischen Spitze und Probenoberfläche den wohl größten Einfluß auf die Probe. Sie führt z.B. an Halbleiteroberflächen zu einer lokalen Bandverbiegung und kann einen Quantenpunkt induzieren [Dom99]. An Metalloberflächen wird durch die Spitze bei relativ großen Spannungen ein Oberflächenplasmon erzeugt, welches beim Zerfall zu Photonenemission führt [Ber98]. Bisher ging man aber davon aus, daß in Metallen bei kleinen Tunnelspannungen das elektrische Feld der Spitze einen vernachlässigbaren Effekt hat, weil es sehr effektiv abgeschirmt werden kann.

Neuere Messungen zeigen nun, daß auch bei kleinen Tunnelspannungen die elektronische Struktur von Metallen signifikant beeinflusst werden kann [Lim03a, Krö04]. Während die Messung der inversen Lebensdauer mittels STS identisch mit dem Ergebnis aus jüngsten ARPES-Messungen ist, unterscheidet sich die Bindungsenergie am Bandminimum bei den beiden Methoden um einige meV [Rei01]. Den Unterschied durch eine verunreinigte Oberfläche bei der PES zu erklären, wie in der Vergangenheit oft üblich, ist also nicht möglich: Zwar ändert sich mit dem Realteil der Selbstenergie die Bindungsenergie, dann aber würde auch der Imaginärteil, also die inverse Lebensdauer, größer sein müssen (s. Kap. 2.2). Limot *et al.* konnten zeigen, daß dieser Unterschied vielmehr durch den Einfluß der STM-Spitze entsteht und mit abnehmendem Spitze-Probe-Abstand zunimmt [Lim03a, Krö04]. Die Beobachtung kann als Stark-Effekt interpretiert werden. Bei für STS-Messungen üblichen relativ großen Spitze-Probe-Abständen führt das elektrische Feld zu einer Verschiebung der Bindungsenergie des Oberflächenzustands. Bei sehr kleinen Abständen wird der Stark-Effekt durch die Absenkung des Bildladungspotentials dominiert. Das als dritte mögliche Ursache diskutierte Kontaktpotential zwischen der Wolfram-Spitze und der Ag(111)-Oberfläche konnte mittels Modellrechnungen ausgeschlossen werden.

Das wohl wichtigste Ergebnis von Limot *et al.* – weil es die Rastertunnelspektroskopie im allgemeinen betrifft – ist die Feststellung, daß selbst noch bei den größtmöglichen technisch realisierbaren Spitze-Probe-Abständen<sup>3</sup> der Stark-Effekt nicht verschwunden ist. Dies muß bei der Untersuchung von Oberflächen mittels STS im Vergleich zu anderen Methoden mit hoher Energieauflösung berücksichtigt werden. Da der Stark-Effekt aufgrund der verschiedenen möglichen Beiträge kaum abgeschätzt werden kann, ist eine Quantifizierung nur mit Hilfe von Modellrechnungen möglich.

Eine Relevanz im Falle der hier untersuchten Lanthanidmetall-Oberflächen ist allerdings noch nicht gegeben, weil selbst die besten ARPES-Messungen noch deutlich höhere Linienbreiten messen als STS (s. Kap. 6). Unterschiede in der Bindungsenergie können also durch die Selbstenergie erklärt werden. Erst wenn es der PES gelingt, gleiche Linienbreiten zu messen wie die STS, wird ein Vergleich der Bindungsenergien unter Berücksichtigung des Stark-Effekts möglich sein.

## 2.5 Der Kondo-Effekt

Der Kondo-Effekt ist einer der bekanntesten Vielteilcheneffekte in der Festkörperphysik. Er tritt auf, wenn ein magnetisches Defektatom in ein (nichtmagnetisches) Metall

<sup>3</sup>Der maximale Abstand ist durch die minimal noch meßbaren Tunnelströme (einige pA) begrenzt.

## 2 Grundlagen

eingebraucht wird. Dies kann zu Anomalien im elektrischen Widerstand, der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität führen [Hew93]. Die bekannteste Anomalie ist ein Widerstandsminimum bei einer charakteristischen Temperatur  $T_K$ , der sog. Kondo-Temperatur. Ursache ist die Spin-Flip-Streuung der delokalisierten Elektronen des Leitungsbands mit den ungepaarten Elektronen des magnetischen Defektatoms. Unterhalb der Kondo-Temperatur bilden die Leitungselektronen eine antiferromagnetische Ladungswolke um das magnetische Atom, um dessen Spin abzuschirmen. In der elektronischen Struktur bildet sich ein neuer Vielteilchen-Singulett-Zustand, der in der Spektroskopie als scharfer Peak hoher Zustandsdichte direkt bei der Fermi-Energie erscheint und als Kondo-Resonanz bezeichnet wird.

In der Vergangenheit wurde der Kondo-Effekt hauptsächlich mit makroskopischen Meßmethoden studiert, obwohl es sich um einen stark lokalen Effekt auf atomarer Skala handelt. In jüngster Zeit gelang es mehreren Gruppen, die hohe Orts- und Energieauflösung von STS bei tiefen Temperaturen auszunutzen, um den Kondo-Effekt von einzelnen magnetischen Atomen zu studieren, welche auf Edelmetall-Oberflächen adsorbiert wurden [Li98a, Mad98, Man00, Jam00, Nag02, Kno02, Sch02a, Lim03b, Wah04a]. Einige Arbeiten beschäftigen sich mit der Änderung bis hin zur Zerstörung der Kondo-Resonanz für Di- und Trimere [Che99, Jam01, Mad02]. An auf Kohlenstoff-Nanoröhren deponierten magnetischen Clustern wurde ebenfalls der Kondo-Effekt nachgewiesen [Odo00]. Die Erfolge auf experimenteller Seite wurden von einigen Theorie-Arbeiten begleitet, welche versuchen, die Details der STS-Messungen zu verstehen [Usj00, Sch00a, Kas00, Pli01, Mad01, Lin03, Mer04].

Aufgrund von Hybridisierung des lokalen Zustands am Defektatom mit dem Leitungsband des Substrats erscheint die Kondo-Resonanz in der STS als Fano-Profil [Fan61]

$$\frac{dI}{dU} \propto \frac{(\epsilon + q)^2}{\epsilon^2 + 1} \quad (2.38)$$

mit

$$\epsilon = \frac{eU + \epsilon_0}{k_B T_K}. \quad (2.39)$$

$\epsilon_0$  gibt die Position der Resonanz (relativ zu  $E_F$ ) an, und  $q$  bestimmt die Linienform der Resonanz. Für  $q \rightarrow \infty$  ist das Fano-Profil identisch mit einer Lorentzfunktion der Breite<sup>4</sup> (FWHM)

$$\Gamma = 2k_B T_K. \quad (2.40)$$

Im Falle  $q = 0$  ergibt sich eine Antiresonanz bzw. ein Dip, also eine Lorentzlinie mit negativer Amplitude. Für  $q \approx 1$  ist die Linienform asymmetrisch. Alle bis dato mit STS studierten Kondo-Systeme zeigen Werte  $q \sim 0 \dots 1$ . Meist wird der  $q$ -Wert dadurch erklärt, daß für den Tunnelprozeß zwei interferierende Kanäle zur Verfügung stehen [Pli01]: Zum einen kann ein Elektron direkt in die Kondo-Resonanz tunneln (dies entspricht dem Spin-Flip-Prozeß, der in Abb. 2.11 als Weg 1 bezeichnet ist), zum anderen kann ein Elektron in das Leitungsband des Substrats tunneln (Weg 2).  $q = 0$  entspricht dem Fall, daß der Tunnelprozeß nur über das Leitungsband stattfindet, während  $q \rightarrow \infty$

<sup>4</sup>Streng betrachtet ist diese Beziehung nur gültig, wenn  $T \ll T_K$ .

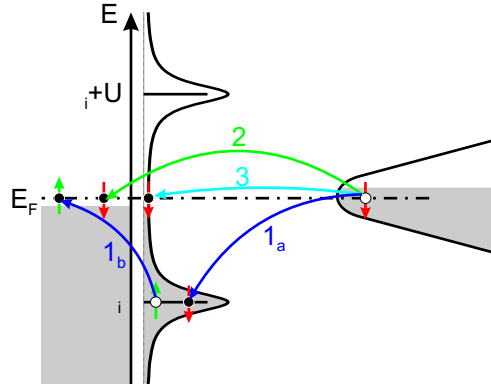


Abbildung 2.11: Mögliche Tunnelkanäle in einem Kondo-System: Spin-Flip-Streuung als virtueller Übergang über die Resonanz  $\epsilon_i$  des Kondo-Atoms (Weg 1) und direktes Tunneln in das Leitungsband des Substrats (Weg 2). Wenn  $\epsilon_i$  sehr nah an der Fermi-Kante ist, geht das Kondo-System in ein gemischt-valentes über, bei dem neben Spin- auch Ladungsfluktuation auftritt (Weg 3). (Nach [Pli01].)

nur direktes Tunneln in die Kondo-Resonanz bedeutet. Neuere Arbeiten schlagen aber die Möglichkeit vor, daß  $q$  eher durch die elektronische Struktur des Metallsubstrats bestimmt wird [Lin03, Mer04].

Die jüngsten Arbeiten konzentrieren sich auf die Fragestellung, wie die an der Oberfläche gemessenen Kondo-Temperaturen quantitativ zu verstehen sind. Sie unterscheiden sich deutlich von  $T_K$ -Werten aus Volumenmessungen, aber auch die Verwendung verschiedener Oberflächen desselben Elements führt zu anderen  $T_K$ . So zeigen einzelne Kobalt-Atome auf den (100)- und (111)-Oberflächen von Kupfer und Silber und auf Au(111) sehr unterschiedliche Kondo-Temperaturen zwischen 50 und 100 K [Kno02, Wah04a].

Ein Blick auf die Theorie des Kondo-Effekts zeigt, daß die Hybridisierung des lokalen Zustands mit dem Leitungsband des Metallsubstrats einen großen Einfluß auf die Kondo-Temperatur hat, welche in einem einfachen Modell durch [Hew93]

$$k_B T_K \sim D |2J\rho_0|^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2J\rho_0}\right) \quad (2.41)$$

gegeben ist.  $D$  ist die Bandbreite des Leitungsbandes und  $\rho_0$  die Zustandsdichte bei  $E_F$ .  $J$  beschreibt die antiferromagnetische Kopplung der Leitungselektronen mit dem lokalen magnetischen Moment und kann mit der Schrieffer-Wolff-Transformation als Funktion der Hybridisierung  $V$  und der intraatomaren Coulomb-Abstoßung  $U$  ausgedrückt werden:

$$J = \frac{|V|^2 U}{|\epsilon_i| |\epsilon_i + U|}, \quad (2.42)$$

wobei  $\epsilon_i < 0$  die Energie des lokalisierten Zustands ist. Eine Darstellung unter Verwendung der halben Breite des hybridisierten Zustands

$$\Delta = \pi |V|^2 \rho_0 \quad (2.43)$$

## 2 Grundlagen

führt auf folgende Beziehung für die Kondo-Temperatur:

$$k_B T_K \sim D \sqrt{\frac{\Delta U}{|\epsilon_i| |\epsilon_i + U|}} \exp\left(-\pi \frac{|\epsilon_i| |\epsilon_i + U|}{2\Delta U}\right). \quad (2.44)$$

Im symmetrischen Anderson-Modell ist  $|\epsilon_i| = |\epsilon_i + U| = U/2$ , somit nimmt die Schrieffer-Wolff-Transformation eine einfache Form an:

$$J = \frac{4|V|^2}{U} = \frac{4\Delta}{\pi\rho_0 U}. \quad (2.45)$$

Für den Wert der Kondo-Temperatur ist vor allem der Exponent in Gl. 2.41 entscheidend. Mit einem anderen Substrat kann sich sowohl die Zahl der nächsten Nachbarn gegenüber dem Adatom ändern als auch die Hybridisierung zu den einzelnen Nachbaratomen selbst [Kno02, Wah04a]. Aber auch  $\rho_0$  unterscheidet sich bei den Substraten, insbesondere durch die Existenz eines Oberflächenzustands bei den (111)-Oberflächen der Edelmetalle [Kli00]. Dessen Beitrag ist allerdings nicht vollends verstanden. Während eine Reihe von Arbeiten keinen Einfluß des Oberflächenzustands auf  $T_K$  findet [Kno02, Lim03b, Wah04a], zeigen die Messungen der sog. *quantum mirages* durch Manoharan *et al.* sowie jüngste Rechnungen, daß der Oberflächenzustand zum Kondo-Effekt beiträgt [Man00, Lin03, Mer04]. Insbesondere die laterale Abnahme der Kondo-Resonanz, welche ebenfalls noch nicht verstanden ist, deutet die Möglichkeit an, daß der Oberflächenzustand den Kondo-Effekt auch dominieren kann [Mer04].

Es fällt auf, daß alle STS-Studien zum Kondo-Effekt einzelner Atome ausschließlich auf Edelmetall-Substraten durchgeführt wurden. Zudem sind (mit einer Ausnahme [Li98a]<sup>5</sup>) nur 3d-Übergangsmetalle als Kondo-Atome verwendet worden. In Kap. 7.1 wird versucht, mit den Seltenen Erden einen neuen Weg einzuschlagen. Insbesondere in Bezug auf die Diskussion um den Einfluß der Oberfläche ist Lutetium als Substrat interessant, weil es bisher keinen Kondo-Effekt im Volumen gezeigt hat<sup>6</sup>.

Ein weiterer großer Unterschied aller bisherigen Studien im Vergleich zu den hier vorgestellten Ergebnissen ist die Lage des Kondo-Atoms. Während die Kondo-Atome in allen o.g. Arbeiten als *Adatome* untersucht wurden, welche *auf* der Oberfläche des Substrats liegen, ist es bei den in Kap. 7.1 vorgestellten Experimenten erstmalig gelungen, Kondo-Atome *in* die Oberflächenlage einzubetten<sup>7</sup>. Dies hat einen entscheidenden Einfluß auf die Hybridisierung.

<sup>5</sup>Jüngste Untersuchungen lassen vermuten, daß in der Ce/Ag(111)-Studie von Li *et al.* nicht einzelne Adatome, sondern Dimere beobachtet wurden – eine weitere Ausnahme dieses Systems, welche den direkten Vergleich mit den anderen Studien erschwert [Sil04].

<sup>6</sup>Eine Arbeit interpretiert Volumenmessungen an schwach mit Gd legiertem Lu mit dem sog. ferromagnetischen Kondo-Effekt [Coc78]. Dieser hat jedoch eine Kondo-Temperatur von 0 Kelvin, eine Kondo-Resonanz ist also nicht zu erwarten [Hew93].

<sup>7</sup>Auch die Gruppe um M. A. Schneider hat ein solches Experiment durchgeführt, die Ergebnisse sind aber noch nicht veröffentlicht [Wah04b].

# 3 Experimentelle Methoden

## 3.1 Aufbau

Sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Systeme werden in einem Ultrahochvakuum (UHV)-Kammersystem präpariert und untersucht, das aus zwei unabhängigen, miteinander verbundenen UHV-Kammern besteht, welche über ein Plattenventil voneinander getrennt werden können. Der Basisdruck in beiden Kammern liegt unter  $5 \cdot 10^{-11}$  mbar. Die Herstellung der Proben findet in der Präparationskammer statt, welche von S. Haki im Rahmen seiner Diplomarbeit aufgebaut wurde [Hak99]. Wesentliche Komponenten sind eine Elektronenstoßheizung zur Reinigung des Wolfram-Substratkristalls und zum Tempern der Metallfilme, eine größere Anzahl von Elektronenstrahl-Verdampfern, LEED zur Kontrolle der Kristallqualität, ein Quadrupol-Massenspektrometer für die Restgasanalyse sowie eine Reihe von Manipulatoren zum Transfer der Probe an die verschiedenen Positionen und in die STM-Kammer. An einem Omniax-(x,y,z, $\theta$ )-Manipulator sind ein Proben-Karussell und ein Schichtdickenmesser (Schwingquarz) montiert. Dies ermöglicht zum einen eine möglichst gute Positionierung der Probe vor die Verdampfer, zum anderen kann die Dampfrate an exakt derselben Position gemessen werden, an der sich die Probe befindet. Dies senkt die Ungenauigkeit der Ratenmessung deutlich unter 10%.

Im Verlauf dieser Arbeit sind verschiedene selbstgebaute Elektronenstrahl-Verdampfer zum Einsatz gekommen. Überwiegend wurden Tantal-Tiegel benutzt, zum Teil aber auch solche aus Wolfram. Der Tiegel wird mittels Elektronenstoß aus einem umgebenden Ta-Filament geheizt. Tiegel und Filament sind von einer Ta-Abschirmung umgeben, die ebenfalls mittels Elektronenstoß ausgeheizt werden kann.

Die STM-Kammer ist im Rahmen der Promotion von A. Mühlig aufgebaut worden und in seiner Dissertation ausführlich beschrieben [Müh00]. Herzstück ist ein kommerzieller Tieftemperatur-STM-Kopf der Firma Omicron (s. Abb. 3.1(a)), dessen Spitzenhalter-Mechanismus modifiziert wurde: Die Spitzenhalter bestehen aus Eisen und werden magnetisch am Rasterpiezo gehalten [Müh00]. Die STM-Spitzen werden aus Wolframdraht (Durchmesser 0,25 mm) mittels elektrochemischen Ätzens in Natronlauge hergestellt.

Das STM sitzt während der Messung in einem über Faltenbälge mit dem Helium-Badkryostaten (LHe) verbundenen Kupferkäfig (s. Abb. 3.2(a)). Die Faltenbälge bewirken zum einen die Schwingungsentkopplung (analog zu einer Feder), außerdem übernehmen sie die thermische Ankopplung an den LHe-Kryostaten: Das Innenvolumen der Faltenbälge ist sowohl vom UHV als auch vom Außenraum getrennt und kann mit Helium-Austauschgas ( $\sim 10$  mbar) gefüllt werden. Diese sehr effektive thermische Kopplung kühlt den Kupferkäfig innerhalb einer Stunde auf ca. 5 K. Der Käfig ist von einem Kupferschild umgeben, der direkt mit dem LHe-Kryostat verbunden ist. Den LHe-Kryostat wiederum umgibt ein Stickstoff-Kryostat (LN<sub>2</sub>), an dem ebenfalls ein Kupferschild befe-

### 3 Experimentelle Methoden

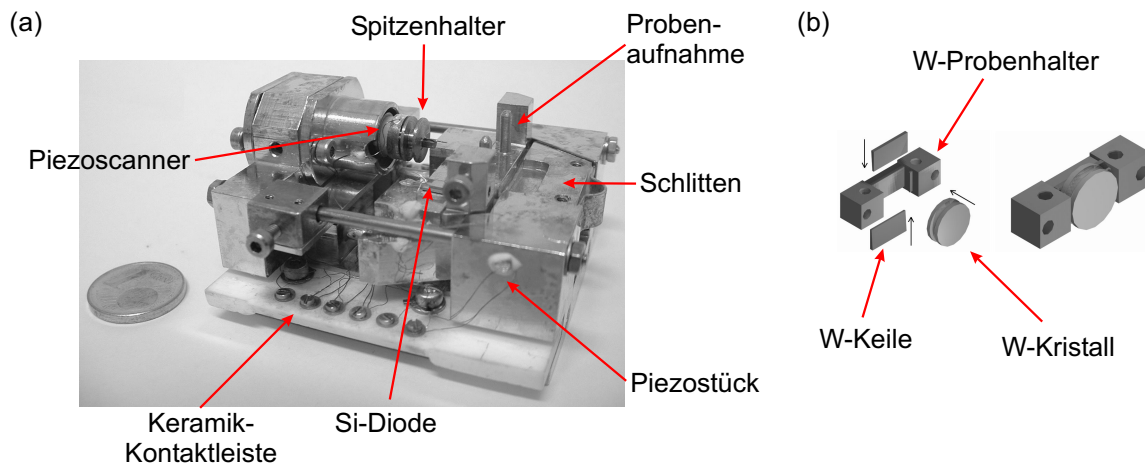


Abbildung 3.1: (a) S/W-Foto des STM-Kopfs (Basisfläche:  $4\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ ). (b) Aufbau des Wolfram-Probenhalters.

stigt ist. Für den Transfer und optischen Zugang befinden sich jeweils drei Öffnungen in den beiden Schilden, die im Originaldesign alle mit Kupferblech-Toren bedeckt waren und über eine Lineardurchführung angehoben werden konnten [Müh00]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Konstruktion verbessert: Die Tore an den hinteren Öffnungen wurden durch Duran-Glasscheiben ersetzt, die mit den Schilden fest verbunden sind (s. Abb. 3.2(b)). Dadurch hat man einen optischen Zugang zum STM, ohne ein Tor öffnen zu müssen, und das kryogene Vakuum im Inneren des LHe-Kryostaten bleibt unberührt. Zudem wurde die Führung des vorderen Haupttores verbessert, um das Öffnen und Schließen langsam und kontrolliert durchführen zu können. Schließlich wurde bei den Modifikationen darauf geachtet, die Schilde noch besser zu versiegeln, indem alle kleinen Öffnungen (z.B. ungenutzte Gewindebohrungen) abgedeckt oder verschlossen wurden. Dadurch konnte die Standzeit des LHe-Kryostaten von ursprünglich 14 Stunden auf knapp 19 Stunden verbessert werden.

Das STM muß zum Proben- und Spitzenwechsel durch die Hauptöffnung aus dem Käfig genommen werden. Dies hat zwei Nachteile: Erstens findet die thermische Ankopplung des STM zum Käfig allein über dessen Eigengewicht statt. Dadurch beträgt die tiefste Temperatur an der Probe ca. 10 K, und der Abkühlprozeß dauert mindestens acht Stunden. Zweitens wird die elektrische Kontaktierung mittels Federblechen innerhalb einer Keramikfassung hergestellt. Das STM hat innerhalb dieser Fassung aber soviel Spiel, daß der Tunnelstromkreis nicht immer kontaktiert ist. Um dies kontrollieren zu können, wurde im Verlauf dieser Arbeit ein kleines Piezostück (Kapazität ca. 300 pF) an das STM montiert, das parallel zum Tunnelstromkreis kontaktiert ist (s. Abb. 3.1(a)). So kann beim Einsetzen des STM der korrekte Sitz durch Messung der Kapazität zwischen Spitzen- und Probenkontakt kontrolliert werden.

Die meisten in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden bei der tiefstmöglichen Temperatur (also 10 K) durchgeführt. Die Temperaturmessung findet mit einer Siliziumdiode statt (Lake Shore, Meßgenauigkeit  $\pm 0,5\text{ K}$  im Temperaturbereich bis 100 K), die in unmittelbarer Nähe der Probe auf dem „Schlitten“ des STM montiert ist. In begrenztem Rahmen sind auch Messungen bei höheren Temperaturen möglich. Dazu kann der Abkühlprozeß unterbrochen werden, indem das He-Austauschgas aus den Faltenbälgen



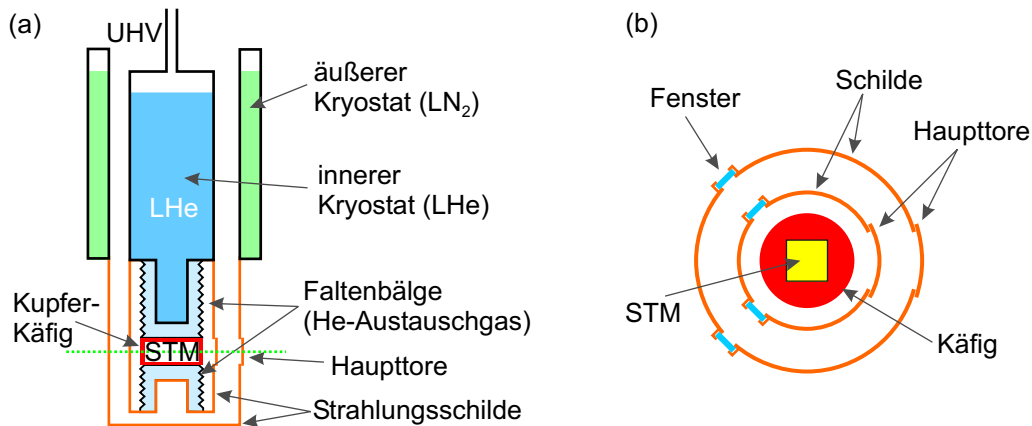


Abbildung 3.2: (a) Schema des Kryostat-Aufbaus der STM-Kammer. Die grüne Linie markiert den in (b) dargestellten schematischen Querschnitt mit den beiden optischen Zugängen und den Schildtoren, die zum Transfer des STM zwecks Spitzen- oder Probenwechsel geöffnet werden.

gepumpt wird. Die Temperatur verringert sich dann aber immer noch mit 0,1...0,5 K/h, weil der sehr kleine thermische Kontakt über die dünnen Faltenbälge selbst nicht zu verhindern ist. In der Praxis zeigte sich, daß man so bis maximal 100 K stabil Messungen durchführen kann. Alternativ kann man den inneren Kryostaten mit LN<sub>2</sub> füllen. Dabei muß aber auf die Vorteile des kryogenen Vakuums verzichtet werden: Auf der Probe setzen sich deutlich schneller (innerhalb von Stunden) Restgas-Adsorbate ab. Dagegen ist das durch LHe-Kühlung erzeugte kryogene Vakuum extrem gut, weil selbst Wasserstoff an den ultrakalten Schilden adsorbiert. Trotz der bekannten hohen Reaktivität von Lanthanidmetallfilmen können Untersuchungen über mehrere Tage ohne sichtbare Kontamination der Oberfläche durchgeführt werden. Die Gruppe um J. C. Davis zeigte eindrucksvoll, daß eine Probe im Tieftemperatur-STM sogar über viele Wochen ohne Oberflächenkontaminationen untersucht werden kann<sup>1</sup> [Hof02].

## 3.2 Probenpräparation

### 3.2.1 Wolfram-Substrat

Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Lanthanidmetallfilme sind auf einem W(110)-Substratkristall gewachsen. Wolfram hat sich als ideales Substrat erwiesen, weil es sehr leicht zu reinigen ist und die Lanthanide sehr gut darauf wachsen können. Die kompakte (110)-Oberfläche des kubisch raumzentrierten (bcc) Kristalls ist nur schwach reaktiv, und die hier untersuchten Metalle zeigen keinerlei Diffusion ins Substrat. Die relativ hohe Oberflächenenergie der W(110)-Oberfläche begünstigt außerdem ein Lage-für-Lage-Wachstum.

Die Reinigung der Wolframoberfläche beruht auf der Tatsache, daß dieses Element die höchste Schmelztemperatur besitzt. Durch kurzes Heizen (einige Sekunden) des Kristalls

<sup>1</sup>In der angegebenen Referenz ist dieser Zeitraum zwar nicht explizit genannt, da aber die Messung eines Tunnelspektrums ca. 10 Sekunden dauert [Dav03], benötigt die Aufnahme eines 512×512 Punkte großen Bildes mit jeweils einem Spektrum an jedem Punkt etwa einen Monat.

### 3 Experimentelle Methoden

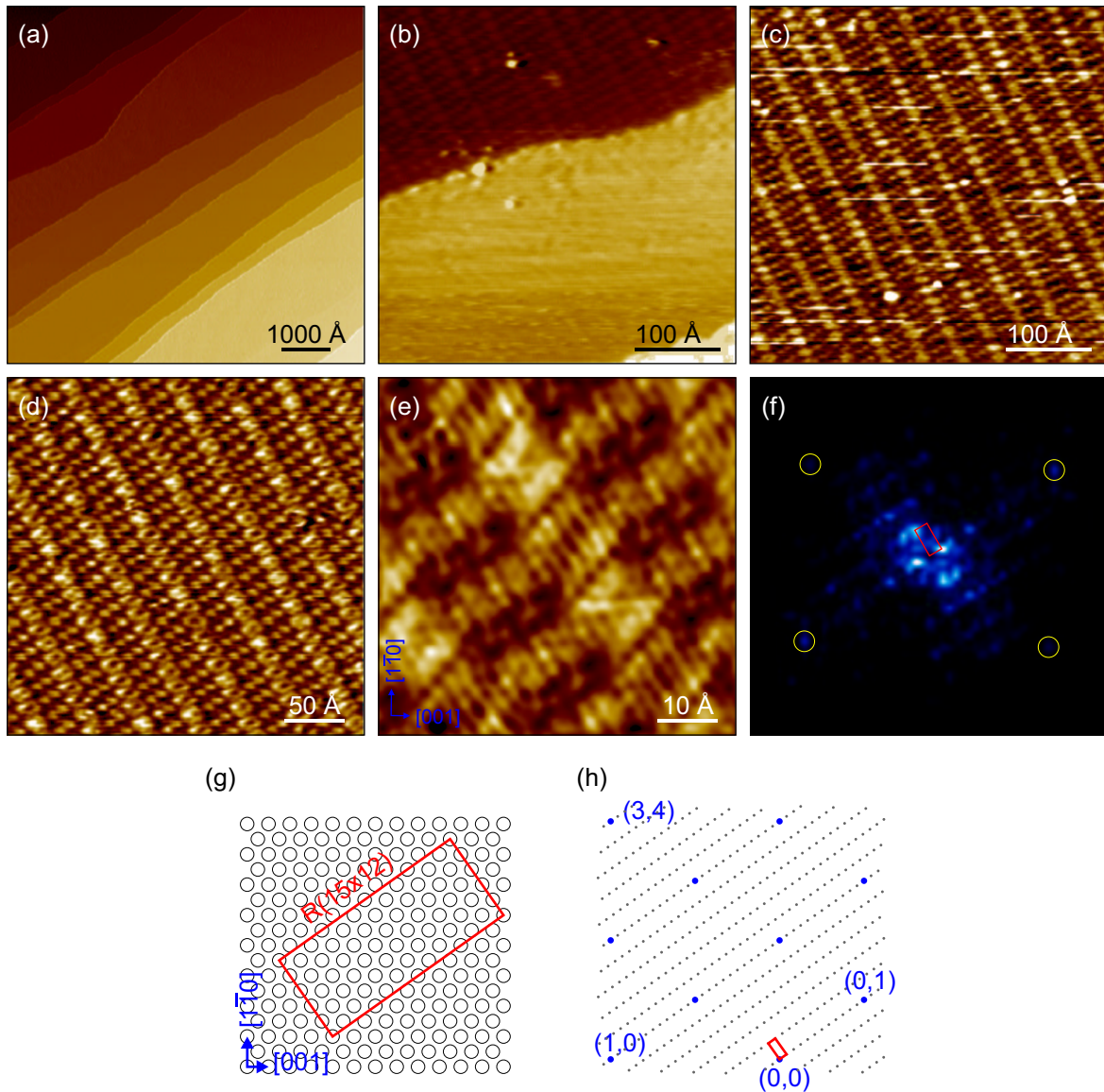


Abbildung 3.3: Typische Abbildungen der W(110)-Oberfläche: Die reine W(110)-Oberfläche zeigt Terrassen von mehreren 100 Å Breite, die von monoatomaren Stufen von je 2,23 Å Höhe getrennt sind (a). Die Carbidisierung der Oberfläche beginnt zunächst mit der Rekonstruktion von einzelnen Terrassen, während benachbarte Terrassen noch weitgehend frei von Kohlenstoff sind (b), was auf eine hohe Mobilität und eine vorzugsweise Konzentrierung der C-Atome hinweist. Bei starker Carbidisierung zeigt sich die bekannte R(15×12)-Rekonstruktion (c,d), die in einigen Gebieten lokal gestört sein kann mit aneinander grenzenden R(15×9)- und R(15×15)-Periodizitäten (c). Eine Aufnahme mit atomarer Auflösung (e) zeigt die große Einheitszelle von  $13,7 \times 39,6 \text{ \AA}^2$  ( $U = 10 \text{ mV}$ ,  $I = 2 \text{ nA}$ ). In der Fouriertransformation (f) sind die Spots des W(110)-Gitters (gelb umkreist) und die reziproke Einheitszelle der R(15×12) (rotes Rechteck) deutlich zu erkennen. In der schematischen Darstellung der Einheitszelle auf der W(110)-Oberfläche (g) erkennt man, daß sie 60 W-Atome beinhaltet. Die Nomenklatur ergibt sich aus der 12-fachen Periodizität zum (0,1)-Spot und der 15-fachen Periodizität zum (3,4) Spot (von (0,0) betrachtet) im Reziproken Raum (h).

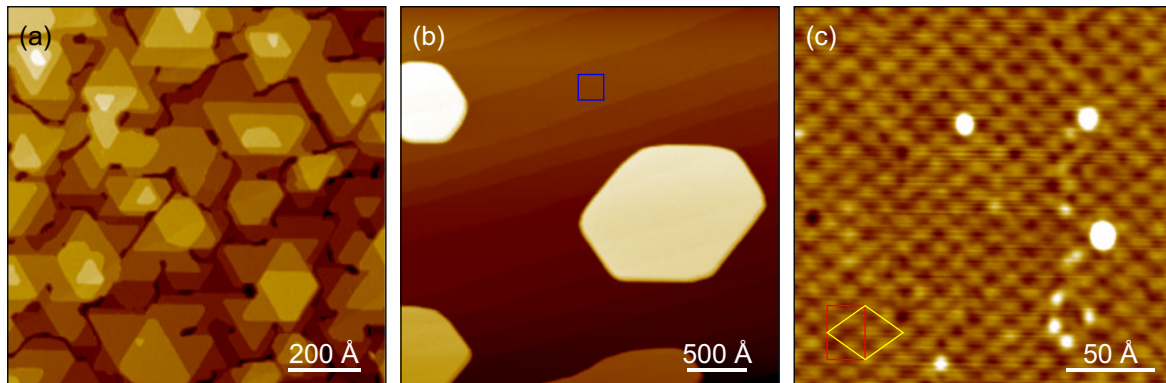


Abbildung 3.4: Typische Morphologie der Lanthanidmetallfilme am Beispiel von 5 ML Gd/W(110): (a) Tempern bei ca. 600 K führt zu einem relativ geschlossenen Film mit kleinen dreieckigen Inseln. (b) Der bei ca. 900 K getemperte Gd-Film zeigt große Inseln von 15...20 ML Höhe, die sich über mehrere Wolframterrassen ausdehnen. (c) Eine vergrößerte Ansicht der zwischen den Inseln sichtbaren ersten Gd-Lage (blaues Kästchen in (b)) zeigt die bekannte Überstruktur. In rot ist die von Tober *et al.* vorgeschlagene ( $7 \times 14$ )- und in gelb die von Nepijko *et al.* favorisierte rhombische Einheitszelle eingezeichnet [Tob96, Nep00].

mittels Elektronenstoß auf über 2300 K desorbieren sämtliche Oberflächenkontaminationen. So erhält man in kurzer Zeit eine sehr saubere und glatte W(110)-Oberfläche wie in Abb. 3.3(a) dargestellt. Als einzige mögliche Kontamination bleibt Kohlenstoff übrig, der beim Heizen aus dem Volumen an die Oberfläche segregiert und zu der sog. W/C-R( $15 \times 3$ ) bzw. W/C-R( $15 \times 12$ )-Rekonstruktion führt (im Rahmen dieser Arbeit wurde nur letztere beobachtet, s. Abb. 3.3(b-h)) [Ste64, Bau68, Bod95]. Diese Wolframcarbide sind sehr stabil. Um die Oberfläche auch davon zu befreien, muß der Kristall in regelmäßigen Abständen eine Stunde lang bei ca. 1500 K in einer Sauerstoff-Atmosphäre ( $p_{O_2} \approx 10^{-7}$  mbar) geglüht werden. Dabei reagiert der Kohlenstoff an der Oberfläche mit dem Sauerstoff zu CO und desorbiert. Übrig bleiben Wolframoxide, die beim anschließenden Heizen oberhalb von 2000 K desorbieren.

Um den Kristall auf derart hohe Temperaturen heizen zu können, bestehen alle Komponenten des Probenhalters ebenfalls nur aus Wolfram (s. Abb. 3.1(b)). Dabei wird der mit einer Nut versehene Kristall mit Hilfe von zwei keilförmigen Plättchen fest mit dem Probenhalter verklemmt. Die Elektronenstoßheizung besteht ebenfalls nur aus Wolframkomponenten, so daß eine Verunreinigung während des Heizens durch das Ausgasen von Teilen mit kleinerer Schmelztemperatur ausgeschlossen werden kann.

### 3.2.2 Präparation dünner Lanthanidmetallfilme

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Lanthanidmetallfilme werden in der Präparationskammer mit Elektronenstrahl-Verdampfern auf die W(110)-Oberfläche aufgedampft. Um einen sauberen Film aufdampfen zu können, müssen Tiegel und Abschirmung des Verdampfers vor dem Befüllen gut ausgeheizt sein. Als Dampfgut dient 99,99% reines Metall, welches – wenn möglich – sofort nach Befüllen im Tiegel aufgeschmolzen wird. Vor der Präparation der ersten Probe muß der Verdampfer solange ausgegast werden, bis der Druck nicht mehr stark ansteigt.

### 3 Experimentelle Methoden

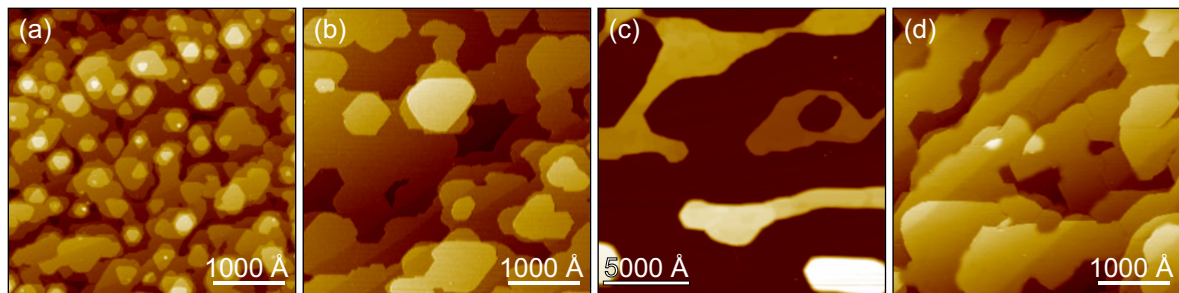


Abbildung 3.5: Morphologie von 10 ML Lu/W(110) bei verschiedenen Temper-Bedingungen: (a) 850 K reichen noch nicht aus, um den Film großflächig zu glätten. Es zeigen sich viele kleine dreieckige und hexagonale Inseln (vgl. Abb. 3.4). (b) Bei ca. 900 K glättet der Film, es bilden sich große Terrassen. (c) Bei 960 K reißt der Film auf und bildet eine netzwerkartige Struktur. (d) Zum Vergleich: Ein Lu-Film mit 20 ML Schichtdicke zeigt nach Tempern bei 960 K ein glattes Filmwachstum, ähnlich dem 10 ML-Film bei 900 K. Das Wachstum verhält sich zu dem von Gd qualitativ identisch verhält.

Während der Präparation der Filme bleibt der Druck in der Präparationskammer bei allen untersuchten Proben unter  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar. Typische Dampfdraten liegen im Bereich  $1 \dots 10$  Å/Minute. Die Dampfdrate wird vor und nach der Präparation kontrolliert. Anschließend werden die Filme einige Minuten lang moderat getempert, um eine großräumige kristalline Anordnung zu erreichen. Die Temperatur hängt dabei stark vom aufgedampften Material, der Schichtdicke und der gewünschten Filmmorphologie ab. Bei eher niedrigen Temperaturen erhält man einen geschlossenen Film mit homogener Schichtdicke (s. Abb. 3.4(a)). Mit zunehmender Erhöhung der Temperatur reißt der Film immer stärker auf und führt zum thermodynamisch günstigsten Stranski-Krastanov-Wachstum der Lanthanidmetalle auf W(110), bei dem die erste Lage geschlossen auf dem Wolframsubstrat aufwächst, während alle weiteren Lagen als Inseln aufwachsen (s. Abb. 3.4(b)). Die Übergangstemperatur zwischen den beiden Wachstumsmodi hängt von der Schichtdicke ab [Asp94], ist wegen der unterschiedlichen Kohäsionsenergien aber auch elementspezifisch [Müh00]. So muß Lutetium bei deutlich höheren Temperaturen getempert werden, um einen glatten Film zu erzielen (s. Abb. 3.5), während bei einem Ho-Film gleicher Schichtdicke weniger als 500 K ausreichen [Sch99a, Pia00, Müh00, Wes00]. Eine Ausnahme bildet Yb, welches schon bei Zimmertemperatur ein gutes Lagenwachstum zeigt, so daß auf das Tempern ganz verzichtet werden kann (s. Kap. 4). Davon abgesehen zeigen aber alle untersuchten Lanthanidmetallfilme qualitativ dasselbe Wachstumsverhalten.

Alle hier untersuchten Filme weisen eine hexagonal dichte Packung an der Oberfläche auf, bei den hcp-Kristallen handelt es sich um die (0001)-Oberfläche, im Falle von fcc-Stapelung um die (111)-Oberfläche [Wes00]. Wegen der Gitterfehlpassung zu W(110) wachsen die ersten Lagen noch stark verspannt auf und führen zu einer Rekonstruktion (s. Abb. 3.4(c)). Im Fall von Gd(0001), dem am intensivsten untersuchten Lanthanidsystem, wurde diese als  $(7 \times 14)$ -Überstruktur identifiziert [Tob96]. Eine neuere STM-Studie mit atomarer Auflösung bewies jedoch, daß die Einheitszelle deutlich komplizierter ist [Nep00]. Außerdem wurde gezeigt, daß der Film bereits ab der dritten Lage relaxiert ist und mit den Volumen-Gitterkonstanten weiterwächst. Photoemissionspektroskopie konnte zeigen, daß auch die Volumenbandstruktur schon nach wenigen



Lagen (5...10) voll ausgebildet ist [Sch99a]. Der Oberflächenzustand kann sogar schon ab der 2. Monolage (ML) beobachtet werden [Bod95, Müh00].

Nach dem Tempern kann die Filmqualität nochmals mit LEED kontrolliert werden. Meistens wurde darauf aber verzichtet, weil die direkte STM-Abbildung sich als ausreichende Kontrolle erwiesen hat. Vor dem Transfer in das STM wird die Probe in einem Kühlfinger auf ca. 80 K vorgekühlt. Nach Einsetzen des STM in den Kupferkäfig und Schließen der Schildtore beträgt die Proben­temperatur 50...100 K (abhängig von der Zeit, die das STM sich außerhalb des Kryostaten befindet, und von der Temperatur des STM vor dem Transfer).

### 3.3 Rastertunnelspektroskopie

Die STM-Steuerung ist komplett digital realisiert worden [Müh00]. Der Regelkreis zur Kontrolle des Spitze-Probe-Abstands wird von einer digitalen Signal-Prozessor-Karte (DSP) in einem Personalcomputer übernommen, die mit Hilfe eines in der Programmiersprache Delphi geschriebenen Programms gesteuert wird. Auch sämtliche Ein- (Tunnelstrom,  $dI/dU$ , Temperatur) und Ausgangssignale (Tunnelspannung, Piezo-Spannungen) laufen bei der DSP-Karte zusammen. Die Piezo-Spannungen werden in einem Hochspannungsverstärker auf die notwendigen bis zu 200 V verstärkt. Der Tunnelstrom wird *ex situ* mit einem Vorverstärker, der direkt an der elektrischen Durchführung der UHV-Kammer montiert ist, verstärkt, bevor das Signal zur DSP-Karte weitergeleitet wird. Alle in dieser Arbeit gezeigten STM-Bilder sind im Konstant-Strom-Modus aufgenommen.

Die wichtigste in dieser Arbeit verwendete Meßmethode ist die Rastertunnelspektroskopie, bei der die differentielle Leitfähigkeit  $dI/dU$ , welche in guter Näherung der lokalen Zustandsdichte der Probe entspricht (s. Kap. 2.4), bei festem Spitze-Probe-Abstand als Funktion der Spannung aufgenommen wird. Dazu wird die Tunnel(gleich)spannung zusätzlich mit einer Wechselspannung (Frequenz  $\nu \approx 360$  Hz) moduliert und  $dI/dU$  direkt mit einem Lock-in-Verstärker gemessen. Die Energieauflösung der STS ist bei dieser Modulationstechnik nicht nur durch die Temperatur gegeben (s. Kap. 2.4), sondern auch abhängig von der Amplitude der Wechselspannung [Han82, Li98c]. Daher wird in allen Messungen eine Amplitude  $< 1$  mV (rms)<sup>2</sup> benutzt, so daß die zusätzliche Verbreiterung vernachlässigbar ist. Bei einer Temperatur von 10 K ergibt sich somit eine Energieauflösung  $\Delta E \approx 3,5 k_B T \approx 3$  meV. Wenn solch eine hochauflösende Messung zeigt, daß die intrinsische Breite des Tunnelspektrums deutlich darüber liegt, kann die Amplitude zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erhöht werden, wobei stets zu verifizieren ist, daß die Spektrenform unverändert bleibt (s. Abb. 3.7(a)). Die genannte Energieauflösung gilt natürlich nur im Idealfall, daß zusätzliche Rauschquellen vernachlässigbar sind. Es ist jedoch möglich, daß die wahre Auflösung etwas schlechter ist, insbesondere Hochfrequenzrauschen auf der Proben­spannung kann zu einer Erhöhung von  $\Delta E$  um einige meV führen<sup>3</sup>.

<sup>2</sup>root mean square

<sup>3</sup>Die schärfsten im Rahmen dieser Arbeit beobachteten spektralen Strukturen weisen bei 10 K eine Breite von 6 meV (FWHM) auf, dies kann als obere Schranke der wahren Energieauflösung angesehen werden.

### 3 Experimentelle Methoden

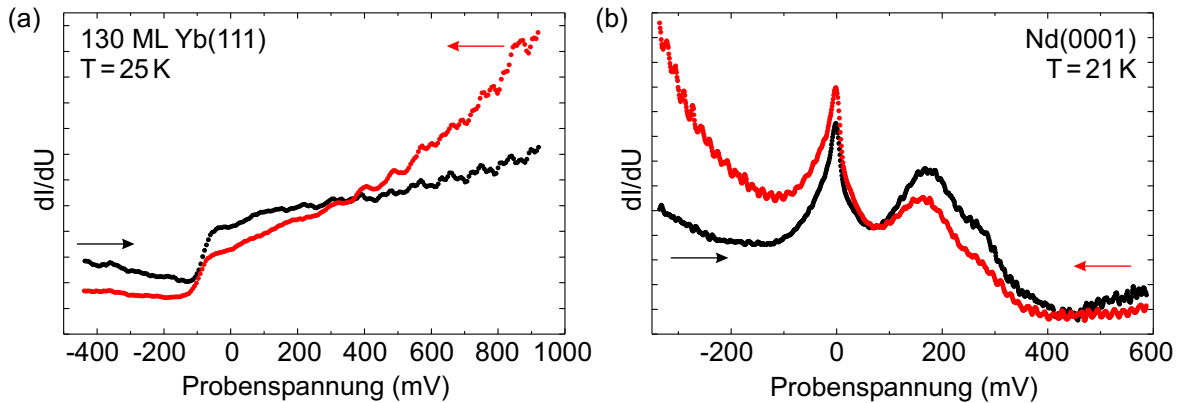


Abbildung 3.6: Einfluß von Drift auf das Tunnelspektrum: (a) Eine Vergrößerung des Spitze-Probe-Abstands während der STS-Aufnahme führt zu einer zeitlichen Dämpfung des Signals. Die Pfeile zeigen die Richtungen, in welcher die Spannungsrampe durchgeführt wird (d.h.  $-400 \rightarrow 1000$  mV beim schwarzen,  $1000 \rightarrow -400$  mV beim roten Spektrum). Bei umgekehrten Spannungsrampen kann so die Drift leicht identifiziert werden. (b) Bei einer Annäherung zwischen Spitze und Probe während der Messung wird das Signal zeitlich zunehmend verstärkt, die Anhebung des Untergrunds ist also im Vergleich zu (a) genau umgekehrt. Liegt keinerlei Drift vor, so sind die Spektren identisch, unabhängig von der Richtung der Spannungsrampe.

Damit während der Aufnahme des Tunnelspektrums der Abstand zwischen Spitze und Probe bei sich verändernder Spannung konstant bleibt, muß in dieser Zeit der Regelkreis unterbrochen werden. Es muß also gewährleistet sein, daß innerhalb dieser Zeit keinerlei Drift den Spitze-Probe-Abstand ändert. Im Rahmen dieser Arbeit beträgt die typische Dauer für die Aufnahme eines Tunnelspektrums hoher Auflösung 1...4 Minuten bei Zeitkonstanten des Lock-in-Verstärkers von 10...300 ms. Es sind aber auch Spektren bis zu sieben Minuten Dauer ohne jeglichen Drifteinfluß gelungen, was die hohe Stabilität des STM bei tiefen Temperaturen verdeutlicht. Während die meisten in dieser Arbeit gezeigten Spektren keinerlei Drifteinfluß aufweisen, sind einige der temperaturabhängigen Meßreihen (Tm und Nd, s. Kap. 5.2.1 und 5.2.2) während des Abkühlens der Probe durchgeführt worden und entsprechend stärker durch Drift beeinflusst. Dies wird in den jeweiligen Kapiteln diskutiert.

Der Einfluß von Drift kann sehr leicht vom intrinsischen Tunnelspektrum unterschieden werden, indem man zwei Tunnelspektren aufnimmt, bei denen die Spannungsrampe umgekehrt wird (z.B. zuerst ein „Hin“-Spektrum von  $0 \rightarrow 1$  V, danach ein weiteres „Rück“-Spektrum von  $1 \rightarrow 0$  V). Da Drift meistens thermischen Ursprungs ist oder aufgrund von „Piezo-Kriechen“ (*piezo creep*) entsteht, ist die zeitliche Änderung des Spitze-Probe-Abstands und damit auch die Änderung des  $dI/dU$ -Signals monoton. Dies führt bei den beiden mit unterschiedlicher Spannungsrampe aufgenommenen Tunnelspektren zu einem Unterschied im Untergrundsignal (s. Abb. 3.6).

Eine zweite mögliche Änderung des Tunnelspektrums durch den Meßprozeß ist durch die Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers gegeben. Eine zu große Zeitkonstante führt zu einer zeitlichen Verzögerung von Änderungen des  $dI/dU$ -Signals, woraus eine Verschiebung des Spektrums folgt. Auch dieser Einfluß kann mittels der Aufnahme zweier Spektren mit umgekehrter Spannungsrampe kontrolliert werden (s. Abb. 3.7(b)). Die Parallelverschiebung zwischen Hin- und Rück-Spektrum entspricht der doppelten Ver-

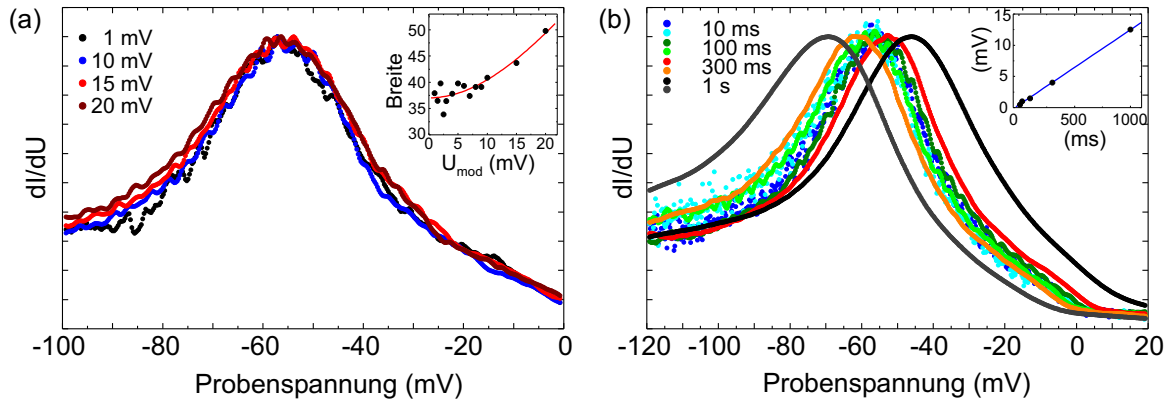


Abbildung 3.7: Einfluß der Parameter bei Lock-in-Detektion von  $dI/dU$  am Beispiel des Erbium-Majoritätszustands bei  $T = 10$  K. (a) Verschiedene Modulationsamplituden: Unterhalb  $U_{\text{mod}} \approx 10$  mV bleibt die Breite unverändert, steigt aber bei höheren Amplituden an. Alle Spektren wurden mit  $\tau = 100$  ms und einer Spannungsrampe von 6 mV/s aufgenommen. (b) Durch die Zeitkonstante  $\tau$  des Lock-in-Verstärkers wird das Tunnelspektrum um den Betrag  $\Delta$  verschoben. Durch Umkehr der Spannungsrampe (Richtung durch Pfeil angezeigt) bzw. Vergleich verschiedener  $\tau$  kann die Verschiebung quantifiziert werden ( $\Delta \propto \tau$ ). Das Maximum liegt nach Korrektur bei  $-58$  meV. Erst bei  $\tau = 1$  s verbreitert sich das Spektrum zusätzlich. Alle Spektren wurden mit  $U_{\text{mod}} = 5$  mV mit derselben Geschwindigkeit wie in (a) aufgenommen.

schiebung aufgrund der Zeitkonstante. Der Effekt kann durch Verwendung einer kleineren Zeitkonstante oder einer längeren Aufnahmezeit des Spektrums reduziert werden. Im folgenden sind die Verschiebungen bei allen gezeigten Spektren korrigiert. Bei den hochaufgelösten Spektren, insbesondere bei allen Messungen auf der Lutetium-Oberfläche, wurde zusätzlich darauf geachtet, daß die Verschiebung deutlich unter 1 mV liegt.

Da STS das Produkt der Zustandsdichten von Spitze und Probe wiedergibt, ist die Kenntnis bzw. Kontrolle der Spitzen-Zustandsdichte von entscheidender Bedeutung. Im allgemeinen kennt man sie allerdings nicht. Um Änderungen im Spektrum der Proben-Zustandsdichte zuordnen zu können, reicht aber schon die Bedingung aus, daß die Spitzen-Zustandsdichte im Meßbereich keine starken Resonanzen zeigt, sondern sich nur schwach ändert oder konstant bleibt. Diese Bedingung scheint mit „stumpfen“ STM-Spitzen leichter erfüllt zu sein, von denen man annimmt, daß die am Tunnelprozeß beteiligten Wellenfunktionen stärkeren s-artigen Charakter aufweisen [Che93, Vaz98]. Nachteil ist allerdings meist der Verlust der lateralen atomaren Auflösung. Zudem erhöht sich die Energieauflösung bei stumpfen Spitzen [Bes96], aber auch mit zunehmendem Spitze-Probe-Abstand [Avo91], so daß sich hier eine weitere Bedingung für hochaufgelöste STS ergibt.

Die Spitzenpräparation erfolgt *in situ* mittels Feldemission bei Spannungen zwischen 100 und 300 V und Feldemissionsströmen von 10...30  $\mu\text{A}$  [Fee87]. Falls notwendig, kann eine weitere Spitzenmodifikation durch kontrollierten Kontakt (sog. *crash*) mit der Probenoberfläche geschehen. Der Erfolg kann durch STS kontrolliert werden. Dies ist besonders leicht, wenn das Tunnelspektrum bereits bekannt ist, da jede zusätzliche Struktur als spitzeninduziert identifiziert werden kann. Um bei unbekanntem Systemen spitzeninduzierte Artefakte vom eigentlichen Tunnelspektrum unterscheiden zu können, muß

### 3 Experimentelle Methoden

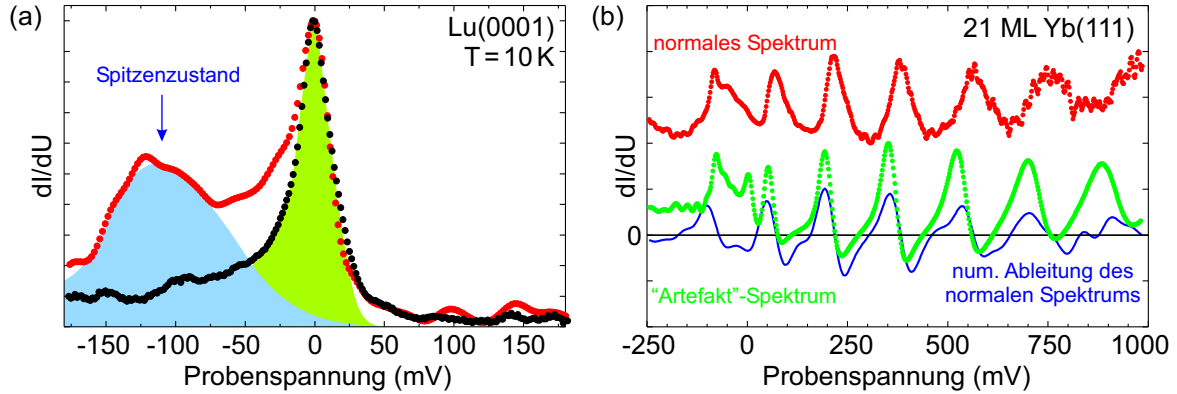


Abbildung 3.8: Beispiele für Spitzenartefakte im Tunnelspektrum: (a) Ein starker Zustand (blau) in der unbesetzten Zustandsdichte der Spitze dominiert das Lu-Tunnelspektrum (rotes Spektrum) bei negativer Probenspannung. Nach Änderung der Spitze durch Feldemission ist der Peak verschwunden (schwarz). Übrig bleibt der Lu-Oberflächenzustand (grün). (b) Ein Tunnelspektrum (rot) kann durch das Auftreten eines scharfen Zustands in der besetzten Zustandsdichte der Spitze wie seine Ableitung erscheinen.

die Messung unter Verwendung mehrerer Spitzen<sup>4</sup> reproduziert werden. Spitzenartefakte treten vor allem bei negativen Probenspannungen auf (s. Abb. 3.8(a)), weil dann unbesetzte Spitzenzustände den Tunnelstrom dominieren<sup>5</sup> [Gri90, Ukr96].

Aber auch bei positiven Probenspannungen können spitzeninduzierte Modifikationen auftreten. Ein scharfer Spitzenzustand in der besetzten Spitzen-Zustandsdichte kann das Tunnelspektrum bei positiven Probenspannungen wie seine Ableitung aussehen lassen (grünes Spektrum in Abb. 3.8(b)). Dies wird deutlich in der Extremal betrachtung einer  $\delta$ -förmigen Spitzen-Zustandsdichte in der Nähe von  $E_F$ :

$$I(eU) \propto \int n_s(E - eU) n_p(E) dE = \int \delta(E - eU) n_p(E) dE = n_p(eU). \quad (3.1)$$

In diesem Fall ist also bereits der Tunnelstrom selbst proportional zur Zustandsdichte der Probe und somit ergibt  $dI/dU$  die Ableitung der Zustandsdichte. Meistens sieht man eine Linearkombination des „normalen“ Tunnelspektrums (rot) mit seiner Ableitung (blau), wobei das Verhältnis der beiden Beiträge unterschiedlich sein kann. In Extremfällen sind negative differentielle Leitfähigkeiten meßbar (vgl.  $dI/dU$ -Nulldurchgang des grünen Spektrums in Abb. 3.8(b)). In dieser Arbeit wurden solche Effekte nur an zwei Systemen beobachtet, La(0001) und Yb(111). Weitaus häufiger treten dagegen Spitzenzustände bei negativen Probenspannungen wie in Abb. 3.8(a) auf, die praktisch bei allen in dieser Arbeit untersuchten Systemen beobachtet werden konnten.

<sup>4</sup>Dazu muß nicht die ganze Spitze ausgetauscht werden. Vielmehr wird durch jede Feldemissions-Behandlung und mit jedem Crash der Spitze ihre elektronische Struktur verändert, so daß man von einer anderen Spitze sprechen kann.

<sup>5</sup>Beim Tunnelprozeß ist die effektive Barrierenhöhe für Zustände nahe der Fermi-Energie der negativ geladenen Elektrode kleiner, so daß diese den größten Beitrag zum Tunnelstrom liefern [Ham93].



# 4 Quantentopf-Zustände in dünnen Yb(111)-Filmen

Die in Kap. 5 und 6 untersuchten dreiwertigen Lanthanidmetall-Oberflächen weisen im Zentrum der Brillouinzone in der Nähe der Fermi-Energie eine breite Bandlücke auf, in welcher sich der Oberflächenzustand befindet. Weil dieser eine verschwindende Dispersion entlang der Oberflächen-Normalen besitzt, können die Elektronen sich nur parallel zur Oberfläche bewegen, nicht aber senkrecht dazu. Die daraus folgende geringe Wechselwirkung mit dem darunter liegenden Volumen führt dazu, daß der Oberflächenzustand bereits bei extrem dünnen Schichten voll ausgeprägt ist und keinerlei Unterschiede zum Oberflächenzustand eines unendlich dicken Films zeigt.

Anders wird dieses Szenario an der Oberfläche von Yb(111), wo um die Fermi-Energie ein Volumenband mit relativ starker Dispersion senkrecht zur Oberfläche existiert (vgl. Kap. 2.1). Elektronen in diesen Bändern können sich somit von der Oberfläche in das Volumen und zurück bewegen, und unter der Oberfläche verborgene Störungen des Yb-Kristalls beeinflussen ihre Bewegungen. Wie sich im folgenden zeigen wird, werden die Elektronen in ultradünnen Filmen an der Grenzfläche zum Wolframsubstrat und an der Oberfläche reflektiert und bilden stehende Wellen aus, welche in der Tunnelspektroskopie durch Quantenresonanzen identifiziert werden können (s. Kap. 2.3). Aus den Daten lassen sich Informationen über das beteiligte senkrechte Volumenband und die Grenzfläche gewinnen. Zunächst wird aber die Morphologie der ultradünnen Yb(111)/W(110)-Filme diskutiert, welche einige Besonderheiten gegenüber jener der dreiwertigen Lanthanidmetalle zeigt.

## 4.1 Morphologie dünner Yb(111)-Filme

Die Präparation der dünnen Ytterbium-Filme auf W(110) findet gemäß der Beschreibung in Kap. 3.2.2 statt, d.h. die Filme werden bei Zimmertemperatur aufgedampft und nicht getempert. Dies führt zu einem fcc-Wachstum mit einer (111)-Oberfläche [Bod94]. Abb. 4.1 zeigt die STM-Topographie von drei Yb-Filmen mit jeweils unterschiedlicher nomineller Schichtdicke (12, 20 und 130 ML). In den Übersichtsbildern (a-c) kann man die Zunahme der Rauigkeit erkennen. Während der 12-ML-Film sieben verschiedene lokale Schichtdicken zeigt, können beim 20-ML-Film zehn unterschiedliche lokale Filmdicken identifiziert werden. Der 130-ML-Film zeigt mehr als 30 verschiedene Lagen. An den großen, flachen Terrassen mit monoatomarer Stufung ist erkennbar, daß der Yb-Film geordnet wächst.

Eine Nahaufnahme (d-f) zeigt zwei verschiedene, deutliche Stufenkanten zwischen benachbarten Terrassen, welche eine exakte Bestimmung der Schichtdickenänderung relativ zu einer Bezugsterrasse ermöglichen. Zum einen findet man Stufenkanten von

#### 4 Quantentopf-Zustände in dünnen Yb(111)-Filmen

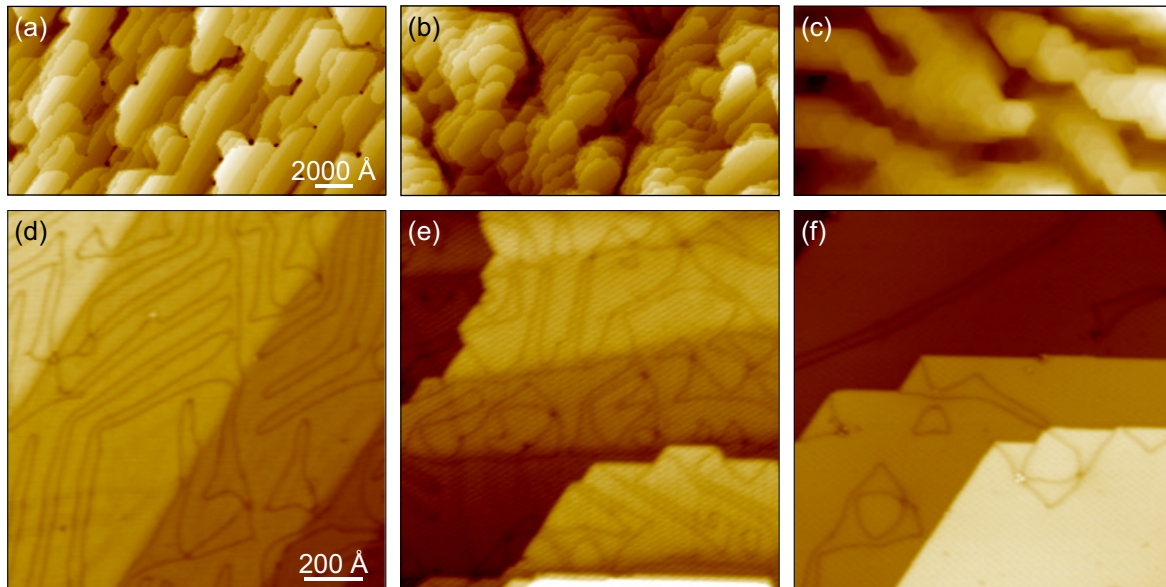


Abbildung 4.1: Topographie eines ungetemperten Yb(111)/W(110)-Films bei unterschiedlichen nominellen Schichtdicken von 12 (a,d), 20 (b,e) und 130 ML (c,f). Lokale Änderungen der Schichtdicke einzelner Terrassen sind zu erkennen. Die Grabenstrukturen sind vermutlich Dislokationen, die durch das verspannte Filmwachstum verursacht werden. ( $T = 11$  K; oben:  $2 \times 1 \mu\text{m}^2$ , 1 V, 1 nA; unten:  $130 \times 130 \text{ nm}^2$ ,  $-1$  V, 1 nA).

ca.  $3,2 \text{ \AA}$  Höhe (e,f), welche der Änderung der lokalen Schichtdicke um eine Monolage entsprechen. Zum anderen findet man Terrassen mit einem Höhenunterschied von ca.  $0,9 \text{ \AA}$ , welche durch die Stufung des Wolframsubstrats verursacht wird (vgl. Stufen in (d)): Während die Höhe einer W-Stufe  $d_w = 2,23 \text{ \AA}$  beträgt, ist die Lagenhöhe von Yb  $d_{\text{yb}} = 3,17 \text{ \AA}$ . Die lokale Yb-Schichtdicke bleibt über die abfallenden W-Stufen nicht konstant (ansonsten wären Stufenkanten von  $2,23 \text{ \AA}$  Höhe beobachtbar), sondern erhöht sich um je eine Lage, was an der Oberfläche zu einer Stufenkante von  $d_{\text{yb}} - d_w = 0,94 \text{ \AA}$  führt. Abb. 4.1(d) zeigt also Terrassen, deren Schichtdicke sich von links oben nach rechts unten um je eine Lage ändert. Auf der Oberfläche des 130 ML dicken Films sind diese kleinen Stufen nicht beobachtbar. Mit zunehmender Schichtdicke wird also diese Störung der Kristallordnung zunehmend abgebaut.

Neben dem Stufenkontrast sind in den STM-Bildern deutlich langgezogene Grabenstrukturen zu erkennen, die bei keiner anderen untersuchten Lanthanidmetalloberfläche beobachtet werden können (s. Kap. 3.2.2). Die Tiefe der Gräben variiert spannungsabhängig zwischen  $0,1$  und  $0,6 \text{ \AA}$  (s. Abb. 4.2) bei einer Breite von  $(20 \pm 3) \text{ \AA}$  (FWHM). Die Dichte dieser Strukturen nimmt mit zunehmender Schichtdicke deutlich ab. Ferner kann man eine bevorzugte Paarbildung von immer zwei Gräben mit einem Abstand von  $(39 \pm 4) \text{ \AA}$  erkennen. Bei hoher Dichte bildet sich ein periodisches Muster von parallel verlaufenden Doppellinien mit einer Periodenlänge von  $(100 \pm 10) \text{ \AA}$  (d). Bei diesen Strukturen handelt es sich sehr wahrscheinlich um Verspannungsdomänen, welche durch die Gitterfehlانpassung zwischen der W(110)-Grenzfläche und dem Yb-Film entstehen. Verspannungsdomänen mit sehr ähnlichen Rekonstruktionen sind z.B. an Oberflächen von Au(111) [Bar90, Nar92] und dünnen Cu-Filmen auf Ru(0001) beobachtet worden [Pöt91, Gün95]. An der Oberfläche wird die Verspannung durch den Einbau von Disloka-

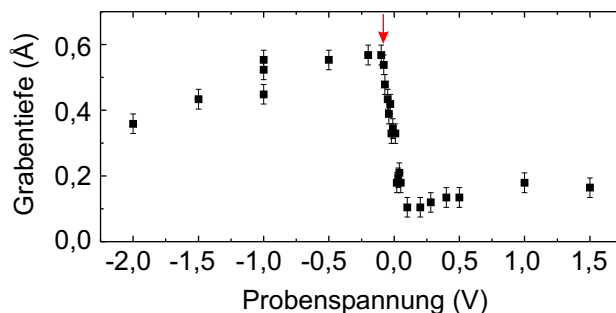


Abbildung 4.2: Tiefe der Grabenstrukturen als Funktion der Tunnelspannung. Der rote Pfeil markiert das Bandminimum des  $\Gamma$ - $L$ -Bandes am  $L$ -Punkt.

tionslinien kompensiert, innerhalb derer ein Übergang von der fcc-Stapel­folge der einen Domäne zur hcp-Stapelung der nebenliegenden Domäne stattfindet. Auf diese Weise kann die mittlere Dichte der Oberflächenatome geändert und somit die Verspannung zum Substrat reduziert werden. Dies ist bei Yb denkbar, weil sich die beiden Stapel­folgen energetisch nur wenig unterscheiden [Kay71, Bon78]. Das Flächenverhältnis der beiden Domänen ist nicht ausgeglichen, was die Bevorzugung der fcc- gegenüber der hcp-Stapelung widerspiegelt. Die klare Bevorzugung zweier Richtungen weist auf eine uniaxiale Verspannung hin. Mit zunehmender Schichtdicke findet die Relaxation der Verspannung immer isotroper statt (e). Schließlich kann die Gitterverzerrung im Falle des dicken Films durch das zunehmend inselartige Wachstum fast komplett kompensiert werden, so daß nur wenige Dislokationslinien übrig bleiben. Ob die Dislokationslinien nur an der Oberfläche erscheinen oder auch noch darunter liegende Lagen rekonstruieren, kann mittels STM nicht geklärt werden. Im Prinzip ist beides möglich [Gün95]. Erstaunlich ist die Tatsache, daß die Verspannung über einen relativ großen Schicht­dickenbereich abgebaut wird und selbst noch nach 130 ML ( $\approx 412 \text{ \AA}$ ) Dislokationen zu erkennen sind. Im o.g. Beispiel Cu/Ru(0001) ist die Verspannung nach nur wenigen Lagen bereits vollständig abgebaut.

## 4.2 STS-Ergebnisse

Für die Aufnahme von Tunnelspektren werden zunächst nur Bereiche der Terrassen ausgewählt, welche möglichst weit entfernt von den Dislokationslinien ( $> 100 \text{ \AA}$ ) liegen, um deren Einfluß auf die elektronische Struktur ausschließen zu können (vgl. Kap. 4.4). Gleichzeitig garantiert die Wahl einer möglichst großen Domäne, daß nur STS an fcc-gestapelten Oberflächen durchgeführt wird. Abb. 4.3 zeigt exemplarisch zwei Tunnelspektren und zum Vergleich ein Photoemissions-Spektrum<sup>1</sup>. Alle Spektren zeigen übereinstimmend ein verschwindendes Signal bei negativen Energien, wo in der elektronischen Struktur eine Bandlücke bei  $\bar{\Gamma}$  identifiziert werden kann (vgl. Abb. 2.1(e,f)). Ab ca.  $-80 \text{ meV}$  steigt das Signal an, was als das Bandminimum des  $\Gamma$ - $L$ -Volumenbandes zu interpretieren ist. Während also sowohl PES als auch STS das Bandminimum *unterhalb*  $E_F$  messen, liegt es in den Bandstruktur-Rechnungen ca.  $0,1 \text{ eV}$  *oberhalb*  $E_F$ . Das PES-Signal wird an der Fermi-Kante abgeschnitten, das Tunnelspektrum des dicken

<sup>1</sup>Die ARPES-Daten wurden freundlicherweise von O. Malyska zur Verfügung gestellt und reproduzieren die Ergebnisse aus [Bod94, Wes00].

#### 4 Quantentopf-Zustände in dünnen Yb(111)-Filmen

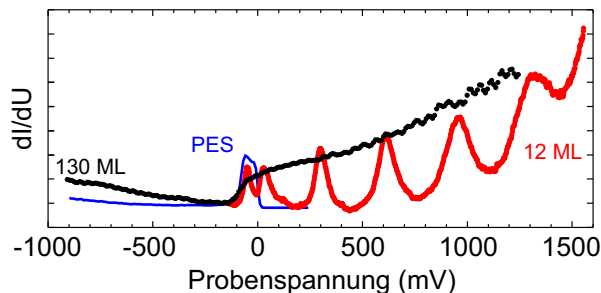


Abbildung 4.3: STS an einem dicken Yb(111)-Film (schwarz) zeigt die zu erwartende kontinuierliche Zustandsdichte des  $\Gamma$ -L-Bandes ab dem Bandminimum ( $\sim -80$  meV) in guter Übereinstimmung mit Resultaten aus der Photoemission (blau). Bei sehr dünnen Filmen (rot) zeigen sich scharfe Resonanzen, die QW-Zustände.

Yb-Films zeigt aber, daß die Zustandsdichte erwartungsgemäß kontinuierlich bestehen bleibt.

Ein deutlich anderes Bild zeigt sich für das auf einem 12 ML dünnen Film aufgenommene Tunnelspektrum: Statt des kontinuierlichen Verlaufs erkennt man scharfe Resonanzen, zwischen denen die differentielle Leitfähigkeit – und damit auch die Zustandsdichte – praktisch auf Null abfällt. Der Vergleich mit dem 130-ML-Spektrum legt die Annahme nahe, daß sich zwischen der Yb-Oberfläche und der Yb-W-Grenzfläche stehende Elektronenwellen ausbilden, also *quantum-well*-Zustände, wie bereits in Kap. 2.3 beschrieben. Dies kann leicht durch systematische STS-Messungen für unterschiedliche Schichtdicken bestätigt werden. Abb. 4.4 faßt die Ergebnisse für alle untersuchten lokalen Schichtdicken zusammen. Die unteren sieben Spektren sind auf dem nominell 12 ML dicken Film aufgenommen worden, die oberen acht auf dem 20-ML-Film. Die Angabe der Schichtdicke neben den Spektren (in ML) weist einen systematischen Fehler von  $\pm 1$  ML auf, weil sie auf der Annahme beruht, daß die mittlere Höhe der STM-Bilder des rauhen Films der nominellen Schichtdicke entspricht. Zudem besteht die Möglichkeit, daß die ersten Yb-Lagen wegen der Gitterfehlpassung zum Wolframsubstrat rekonstruieren und eine vom Volumenwert abweichende Schichtdicke aufweisen (die ist z.B. für die ersten zwei Lagen Gd(0001)/W(110) bekannt [Nep00]). Die relative Änderung von jeweils 1 ML von Spektrum zu Spektrum ist dagegen ohne Fehler, weil die Stufen durch Vergleich der STM-Bilder abgezählt und ausgemessen werden können (s.o.).

Die deutlich sichtbare systematische Änderung der Spektren mit der Schichtdicke beweist die Existenz von QW-Zuständen: Mit zunehmender Schichtdicke schieben die Eigenenergien immer enger zusammen. Im betrachteten Energiebereich besitzt W(110) keine Bandlücke. Die Ausbildung der QW-Zustände ist also nur durch die Existenz einer Symmetrielücke zu erklären, d.h. an der Yb-W-Grenzfläche findet keine oder eine nur sehr schwache Hybridisierung des beteiligten Yb-Bands mit den Wolframbändern statt.

Die QW-Zustände sind bis zu einer Energie von 1,6 eV gut zu erkennen. Darüber steigt das Untergrund-Signal (vermutlich wegen der Spannungsabhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit  $T$ ) so stark an, daß eine Identifizierung weiterer QW-Zustände schwierig ist.

An dieser Stelle sei besonders darauf hingewiesen, daß die hier gezeigten Ergebnisse mit oberflächenintegrierenden Methoden wie PES, IPES oder 2PPES nicht meßbar wä-

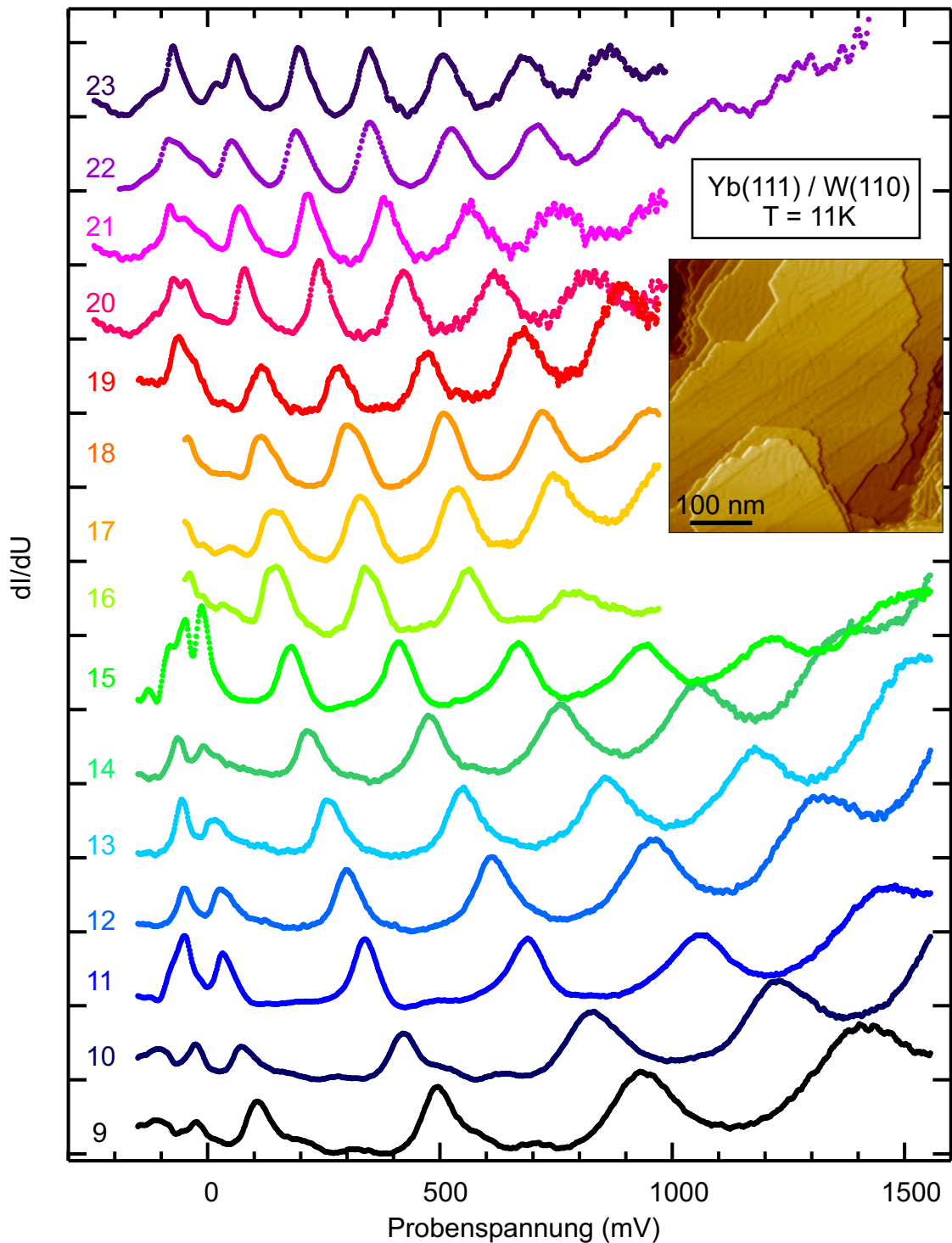


Abbildung 4.4: Übersicht von Rastertunnelspektren auf unterschiedlich dicken Yb-Terrassen bei 11 Kelvin. Links ist die jeweilige lokale Schichtdicke in Monolagen angegeben, die aus der Topographie der STM-Bilder (z.B. Bild oben rechts) ermittelt wurde.

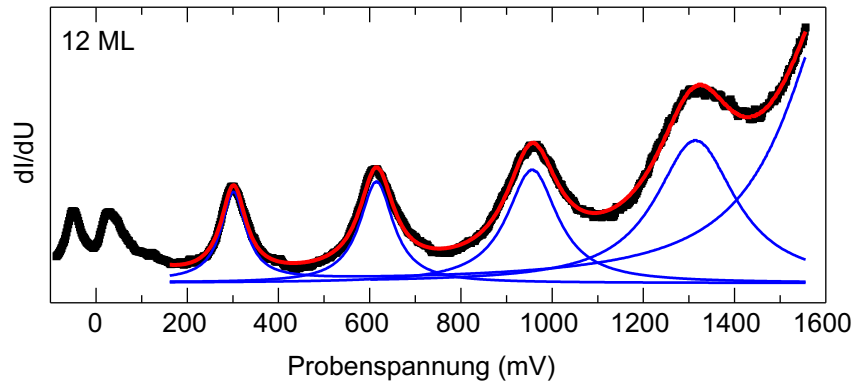


Abbildung 4.5: Fitanalyse der Yb-Spektren am Beispiel von 12 ML: Die Datenpunkte (schwarz) werden durch die Fitkurve (rot) gut beschrieben, welche sich aus mehreren Lorentzkurven (blau) zusammensetzt.

ren, denn durch die Mittelung des Signals über alle auftretenden lokalen Schichtdicken des rauhen Yb-Films würden keine einzelnen QW-Zustände mehr identifiziert werden können. Wegen ihrer hohen Ortsauflösung und der guten spektroskopischen Eigenschaften ist die Rastertunnelspektroskopie die ideale und vermutlich einzige Meßmethode, um die quantisierte Natur dünner Yb-Schichten aufdecken zu können.

### 4.3 Auswertung und Diskussion

Um die Schichtdickenabhängigkeit der QW-Zustände quantitativ analysieren zu können, wurden alle Spektren gemäß dem Modell von Kap. 2.4.1 mit Hilfe von Lorentzlinien gefittet. Dies ist gerechtfertigt, weil man aus der Oberflächen-Bandstruktur in Abb. 2.1(f) erkennen kann, daß die Dispersion parallel zur Oberfläche extrem flach verläuft. Im Bereich 50...1600 meV führt die Fitanalyse zu guten Ergebnissen, darunter kann man aber schon in den Spektren selbst kompliziertere Formen erkennen, deren Ursache unklar ist. Vermutlich zeigen sich in der asymmetrischen Form Details der Dispersion (vgl. Kap. 6), deren genauer Verlauf aber unbekannt ist. Daher werden in der folgenden Analyse nur QW-Zustände ab 50 meV berücksichtigt, deren Linienbreiten deutlich größer sind, so daß sie eine annähernd symmetrische Form aufweisen.

Abb. 4.5 zeigt exemplarisch den Fit eines 12-ML-Spektrums, welcher die Messung gut wiedergibt. Die aus den Fits gewonnenen Positionen der QW-Zustände sind als Funktion der Schichtdicke in Abb. 4.6(a) aufgetragen. Die Zuordnung zu jeweils derselben Quantenzahl  $\nu$  zeigt die farbige Untermauerung. Mit abnehmender Schichtdicke erhöht sich demnach die Energie, wie es für Zustände in der Nähe des Brillouinonenrands zu erwarten ist (s. Kap. 2.3) [Ort92, Kaw99].

Die Dispersion des beteiligten  $\Gamma$ -L-Volumenbandes kann gemäß Gl. 2.17 durch Vergleich der Schichtdickendifferenz für zwei QW-Zustände unterschiedlicher Quantenzahl  $\nu$  und  $\nu'$  bei fester Energie berechnet werden. Zwar sind die den QW-Zuständen zuzuordnenden Quantenzahlen noch nicht bekannt, für die Lösung von Gl. 2.17 ist aber lediglich deren Differenz notwendig. Um  $d$  als kontinuierliche Variable behandeln zu können, werden die Datenpunkte jeweils einer Quantenzahl unter Berücksichtigung der Streuung interpoliert (farbige Kurven in Abb. 4.6(a)) [Mue89]. Die Auswertung nach



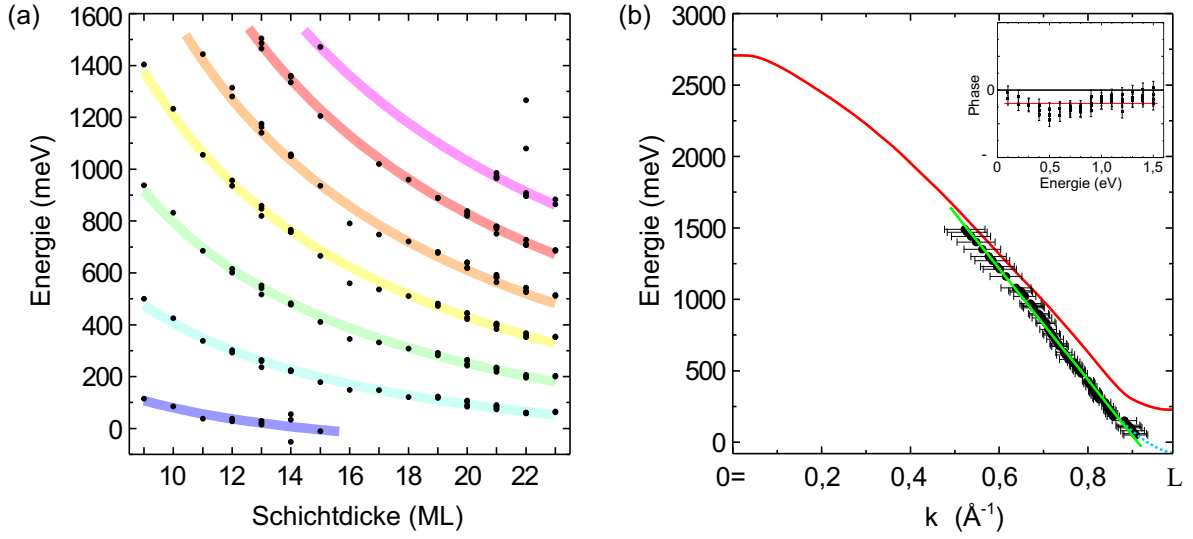


Abbildung 4.6: (a) Energiepositionen der QW-Zustände als Funktion der Schichtdicke; die Zuordnung zu jeweils derselben Quantenzahl  $\nu = 1 \dots 7$  (von unten nach oben) ist farbig hervorgehoben. (b) Berechnung der Banddispersion aus den in (a) gezeigten Daten (schwarze Punkte) im Vergleich zur theoretisch berechneten Dispersion aus [Joh70] (rot). Im untersuchten Bereich kann die Dispersion linear approximiert werden (grün), am  $L$ -Punkt ist ein Abflachen (ähnlich der blauen Punktlinie) zu erwarten. Inset: Die Reflexionsphase  $\delta$  als Funktion der Energie kann im betrachteten Bereich als nahezu konstant angenommen werden. Die rote Linie markiert den Mittelwert  $\delta = -0,6 \pm 0,4$ .

Gl. 2.17 führt zu der in Abb. 4.6(b) gezeigten Dispersion (schwarz), welche im gemessenen Bereich linear genähert werden kann (grüne Linie). Die Steigung beträgt  $dE/dk = (3,89 \pm 0,04) \text{ eV}\text{\AA}$ , was einer Gruppengeschwindigkeit von  $v_g = (5,91 \pm 0,06) \cdot 10^5 \text{ m/s}$  entspricht. Im Vergleich zur theoretischen Bandstruktur-Rechnung (rot, aus [Joh70], vgl. Abb. 2.1(e)) zeigt sich eine in Richtung des  $L$ -Punktes zunehmende Abweichung der experimentell bestimmten Dispersion. Diese ist allein schon deshalb zu erwarten, weil im Experiment das Bandminimum am  $L$ -Punkt mit  $-80 \text{ meV}$  deutlich niedriger bestimmt wurde. Die Dispersion sollte aber zum  $L$ -Punkt hin abflachen, wo die Bragg-Bedingung erfüllt ist und sich stehende Wellen bilden (d.h.  $dE/dk \rightarrow 0$ ). Dieser zu erwartende Verlauf ist schematisch durch die blaue Punktlinie in Abb. 4.6(b) angedeutet. Abgesehen von den PES-Messungen, welche das Bandminimum bestätigen, existieren keine experimentellen Studien über die unbesetzte Bandstruktur von fcc-Yb. Die hier vorliegenden ersten experimentellen Daten zur Dispersion des  $\Gamma$ - $L$ -Bandes zeigen Abweichungen gegenüber berechneten Bandstrukturen. Neuere Methoden der LDA könnten aber zu einer besseren Übereinstimmung führen.

Mit Hilfe der nun bekannten Dispersion kann anhand des Vergleichs der Bandstruktur mit den QW-Zuständen auch die Quantenzahl  $\nu$  identifiziert werden. Nach Gl. 2.16 wird der reziproke Raum von  $\Gamma$  nach  $L$  in  $m + 1$  äquidistante Schritte ( $m$  ist die Anzahl der Yb-Lagen) von  $\nu = 0$  am  $L$ -Punkt bis  $\nu = m$  am  $\Gamma$ -Punkt quantisiert. Im Fall des QW-Systems mit  $m = 10$  Lagen beträgt der Abstand also  $\overline{\Gamma L}/10 \approx 0,099 \text{ \AA}^{-1}$ . Der ( $\nu = 1$ )-Zustand sollte also bei  $k_{\perp} = \frac{9}{10} \overline{\Gamma L} \approx 0,892 \text{ \AA}^{-1}$  liegen. Aus der experimentell bestimmten Dispersion kann man unter Berücksichtigung der Fehlerintervalle ablesen,

#### 4 Quantentopf-Zustände in dünnen Yb(111)-Filmen

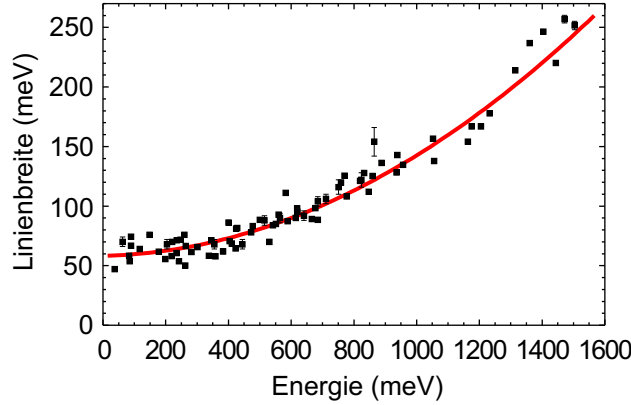


Abbildung 4.7: Linienbreite der QW-Zustände als Funktion der Energie. Der parabolische Fit 2. Ordnung (rot) hat einen vernachlässigbaren linearen Term.

daß der QW-Zustand eine Energie zwischen 50 und 200 meV haben muß. Ein Vergleich mit Abb. 4.6(a) zeigt, daß dies bei 10 ML nur für den in dunkelblau markierten QW-Zustand gilt. Somit ist dieser als ( $\nu = 1$ )-Zustand identifiziert. Genauso kann gezeigt werden, daß für eine Schichtdicke von 10 ML der Zustand  $\nu = 2$  bei 400...500 meV liegen muß, was dem hellblauen Verlauf entspricht usw. Abb. 4.6(a) zeigt also von unten nach oben die QW-Zustände mit  $\nu = 1...7$ .

Die letzte Unbekannte in Gl. 2.16, die Reflexionsphase  $\delta$ , kann nun durch Einsetzen aller zuvor bestimmten Werte leicht ausgerechnet werden. Der Inset in Abb. 4.6(b) zeigt, daß sie sich für verschiedene Energien kaum ändert und in guter Näherung konstant ist:  $\delta = -0,6 \pm 0,4$  (jedoch ist zu betonen, daß der Wert nur unter der Annahme gilt, daß die angegebene Schichtdicke korrekt ist, vgl. Diskussion des systematischen Fehlers in Kap. 4.2). Daraus läßt sich folgern, daß sich die Symmetrielücke des W-Substrats und damit auch die Hybridisierung zwischen Yb- und W-Orbitalen an der Grenzfläche im betrachteten Energie-Intervall kaum ändert.

Die Auswertung der Tunnelspektren mit Lorentzkurven liefert neben der Energieposition der QW-Zustände auch die Linienbreite (bzw. inverse Lebensdauer) als Funktion der Energie. Abb. 4.7 zeigt das Ergebnis für alle Spektren. Trotz einer verhältnismäßig großen Streuung von  $\pm 10$  meV erkennt man deutlich einen Trend der Energieabhängigkeit. Ein parabolischer Fit 2. Ordnung (rote Kurve) ergibt einen Offset von  $(58 \pm 3)$  meV bei  $E_F$ . Der lineare Beitrag ist mit  $(0,006 \pm 0,011)$  vernachlässigbar, so daß der Hauptanteil der Energieabhängigkeit quadratischer Natur ist:

$$\Delta E(E) = (58 \pm 3) \text{ meV} + (0,079 \pm 0,008) \text{ eV}^{-1} \cdot (E - E_F)^2 . \quad (4.1)$$

Drei verschiedene Beiträge können zur Linienbreite beitragen:  $e-e$ -Streuung, welche eine quadratische Energieabhängigkeit zeigt (s. Kap. 2.2.1),  $e-ph$ -Streuung, die im betrachteten Energiebereich einen konstanten Beitrag liefert (s. Kap. 2.2.2), und Transmission von Elektronen ins Wolframsubstrat (s. Kap. 2.3). Zusätzlich kann die Banddispersion parallel zur Oberfläche die spektrale Form ähnlich dem in Kap. 2.4.2 vorgestellten Modell asymmetrisch verbreitern. Da aber die  $k_{\parallel}$ -Dispersion des  $\Gamma - L$ -Bandes von Yb sehr flach ist (s. Abb. 2.1(f)) und die gezeigten Tunnelspektren praktisch symmetrische Peaks zeigen, kann dieser Effekt hier vernachlässigt werden.



Die rein quadratische Zunahme der Linienbreite mit der Energie läßt vermuten, daß sich hier die  $e$ - $e$ -Streuung zeigt. Bei einer endlichen Transmission (bzw. Reflektivität  $R < 1$ ) an der Yb-W-Grenzfläche wäre nach Gl. 2.18 eine Zunahme der Linienbreite proportional zur inversen Schichtdicke zu erwarten. Daß eine Schichtdickenabhängigkeit im betrachteten Bereich 9...23 ML im Rahmen der Streuung nicht zu erkennen ist, kann mit einer sehr kleinen Transmission erklärt werden. Nimmt man  $R = 1$  an, so wäre die gemessene Linienbreite identisch mit der Lebensdauer-Verbreiterung:  $\Delta E = \Gamma$  [Pag99]. Der relativ große Offset von 58 meV in Gl. 4.1 kann allerdings kaum der  $e$ - $ph$ -Streuung allein zugeordnet werden. Bei einer Debye-Temperatur von ca. 120 K und unter der Annahme einer maximal ähnlich großen effektiven Massenerhöhung  $\lambda \sim 1,3$  wie im Fall von Gd(0001) (s. Kap. 6.3) wäre nach Gl. 2.5 eine Linienbreite  $\Gamma_{e-ph} \leq 30$  meV zu erwarten. Somit liegt die Vermutung nahe, daß die Transmission doch zu einem geringen Anteil zur gemessenen Linienbreite beiträgt. Durch die relativ große Streuung von  $\pm 10$  meV besteht die Möglichkeit, daß eine schwache Schichtdicken-Abhängigkeit der Linienbreite zwar nicht nachweisbar, aber dennoch vorhanden ist. Eine Abschätzung läßt im Extremfall eine Reflektivität  $R = 0,8$  zu. Dies würde nach Gl. 2.18 zu  $\Delta E \approx 1,66 \cdot \Gamma$  führen. Der  $2\beta$ -Faktor in Gl. 2.5 verringert sich gegenüber dem quadratischen Vorfaktor in Gl. 4.1 entsprechend. Nach Gl. 2.6 folgt daraus ein Wert für den Elektronendichte-Parameter von  $r_s = 3,2 \pm 1,4$  in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert  $r_s = 3,21$  [Qui58, Ech00]. Der Offset der Lebensdauer-Verbreiterung beträgt dann  $(35 \pm 2)$  meV.

Diese Resultate deuten also darauf hin, daß die Energieabhängigkeit der Linienbreite im wesentlichen durch die  $e$ - $e$ -Streuung erklärt werden kann, wobei an der Grenzfläche eine schwache Hybridisierung des Yb-Bandes mit den Bändern des W-Substrats auftritt und zu einer Transmission von maximal 20% führt. Die Übereinstimmung des experimentellen mit dem theoretischen Elektronendichte-Parameter läßt den Schluß zu, daß die Elektronenbewegung im betrachteten Yb-Band als isotrop und quasifrei angesehen werden kann, denn dies sind Bedingungen für die Gültigkeit der Theorie von Quinn und Ferrell [Qui58].

## 4.4 Einfluß der Topographie auf die Tunnelspektren

Bei einer gestuften Kristalloberfläche mit nebeneinander liegenden Terrassen von unterschiedlicher Schichtdicke stellt sich die Frage, wie sich der Übergang von einem QW-System zum anderen vollzieht. Abb. 4.8(a) zeigt ein STM-Bild, in welchem eine Stufenkante quer von links unten nach rechts oben durch das Bild läuft (markiert mit blauer Punktlinie). Der Höhenunterschied zwischen den beiden Terrassen beträgt ca. 1 Å, die Ursache für die Kante ist also eine Stufe im Wolframsubstrat (s. Kap. 4.1).

Weit entfernt von der Kante erscheinen die ungestörten Tunnelspektren der beiden Terrassen, deren lokale Schichtdicken durch Vergleich mit Abb. 4.4 identifiziert werden können zu 20 ML (grün in Abb. 4.8(b)) und 21 ML (rot). Eine Messung genau auf der Kante (blau) führt zu einem Spektrum, dessen QW-Zustände genau zwischen denen des 20-ML- und des 21-ML-Spektrums liegen. Die schwarze Kurve entspricht dem Mittelwert des 20-ML- und 21-ML-Spektrums. Sie kommt dem gemessenen Spektrum auf der Kante sehr nah. Dies würde dem Fall entsprechen, daß an der Kante beide QW-Systeme unabhängig existieren und sich nicht beeinflussen. Denkbar ist aber auch

#### 4 Quantentopf-Zustände in dünnen Yb(111)-Filmen

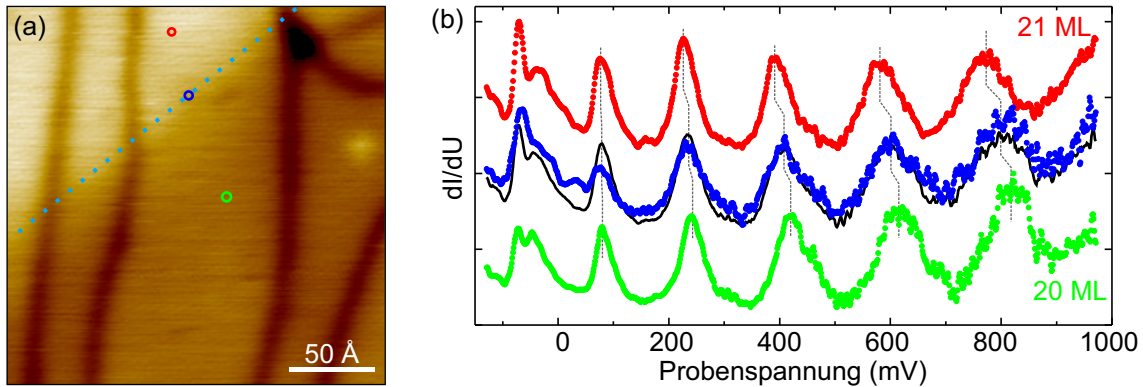


Abbildung 4.8: (a) STM-Aufnahme von Yb(111) mit einer quer durch das Bild verlaufenden Stufenkante ( $-1$  V,  $1$  nA), welche eine  $21$  ML dicke Terrasse (links oben) von einer  $20$  ML dicken Schicht (rechts unten) trennt. Die dunklen Gräben sind Dislokationslinien. Die farbigen Kreise markieren die Stellen, an denen die in (b) gezeigten Tunnelspektren aufgenommen wurden: auf der  $21$ -ML-Terrasse (rot), der  $20$ -ML-Terrasse und im Zentrum der Stufenkante (blau). Zum Vergleich ist der Mittelwert aus den  $20$ -ML- und  $21$ -ML-Spektren gezeigt (schwarz).

die Möglichkeit, daß die Stufenkante keine scharfe Kante ist, sondern ein Übergang mit einer größeren lateralen Ausdehnung. Dann würde sich auch die lokale Schichtdicke fließend ändern und zu einer kontinuierlichen Verschiebung der QW-Zustände führen. Da der Unterschied der QW-Zustände relativ klein ist, kann aus den Ergebnissen nicht geschlossen werden, welcher Prozeß hier auftritt. Die erstgenannte Möglichkeit wurde an Pb-Quantenkeilen auf einem Siliziumsubstrat gezeigt [Che00]. Ein Linienscan senkrecht zur Stufenkante (Abb. 4.9 oben) zeigt dagegen, daß hier die zweite Variante denkbar ist. Der topographische Übergang zwischen den beiden Terrassen findet auf einer relativ großen Länge von ca.  $60$  Å statt. Im Vergleich dazu ist die Änderung der QW-Zustände entlang dieses Übergangs ebenfalls kontinuierlich und auf derselben Längenskala. Abb. 4.9 zeigt unten stellvertretend für das gesamte Spektrum die Veränderung der Energie des QW-Zustandes mit der Quantenzahl  $\nu = 6$  als Funktion des Abstandes von der Mitte der Stufenkante

Die ungewöhnliche Ausdehnung der Stufenkante über einen so großen Bereich kann dadurch erklärt werden, daß der Unterschied von  $1$  Å deutlich kleiner ist als eine Monolage und daher eher als Stufenversetzung angesehen werden muß. Mit zunehmender Schichtdicke des wachsenden Kristalls wird diese Versetzung immer besser kompensiert, so daß der Übergang ausgeschmiert erscheint [Kit96]. Bei dem  $130$  ML dicken Yb-Film lassen sich deshalb auch keine Stufenkanten dieser Art messen.

Auch die Dislokationslinien sowie die schmalen hcp-Domänen verändern die Lage der QW-Zustände. Abb. 4.10(c) zeigt an den in (a) markierten verschiedenen Positionen aufgenommene Tunnelspektren einer  $21$  ML hohen Terrasse. Während auf den im Linienscan hochgelegenen fcc-Domänen das bereits bekannte Spektrum gemessen wird (rot), zeigen Spektren auf den niedrigeren hcp-Bereichen eine Verschiebung der QW-Zustände um  $(9 \pm 3)$  meV zu höheren Energien (grün). Auf den Dislokationslinien ist die Verschiebung mit  $(21 \pm 5)$  meV sogar noch größer (blau). Qualitativ kann diese Verschiebung durch die Änderung der effektiven Schichtdicke entsprechend dem abge-

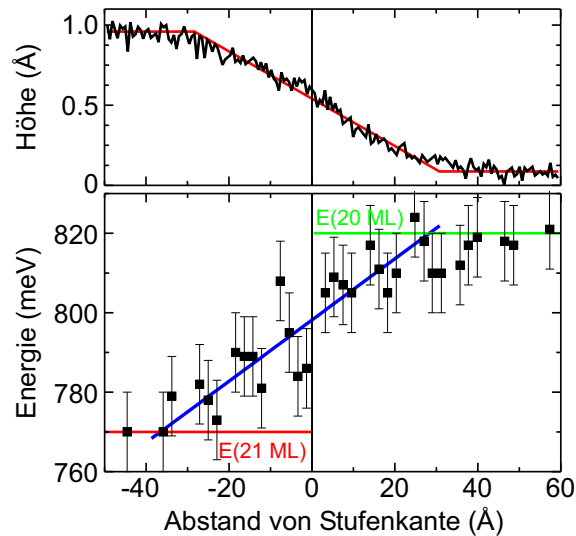


Abbildung 4.9: Vergleich des Höhenprofils der (21→20 ML)-Stufenkante ( $-1$  V,  $1$  nA) mit der Energie des ( $\nu = 6$ )-QW-Zustandes als Funktion des lateralen Abstands von der Stufenkante.

bildeten Höhenprofil verstanden werden. So ist nach Abb. 4.6(a) bei einer um  $0,25$  Å geringeren Schichtdicke eine um ca.  $5$  meV höhere QW-Energie zu erwarten. Die um  $0,6$  Å tiefer liegenden Dislokationen würden eine Verschiebung um ca.  $11$  meV erklären können. Diese Erwartungen sind mit den gemessenen Änderungen verträglich. Während diese einfache Betrachtung eine plausible Erklärung für die beobachtete Verschiebung der QW-Zustände ist, sind auch andere Ursachen möglich. So ist z.B. denkbar, daß die Rekonstruktion an der Oberfläche die Potentialbarriere und damit die Reflexionsphase  $\delta$  modifiziert.

Ähnlich wie der Übergang zwischen zwei Terrassen unterschiedlicher Schichtdicke erscheint die laterale Änderung vom spektroskopischen Signal der Dislokationen zu dem der fcc-Domänen als kontinuierliche Verschiebung, welche mit dem topographischen Höhenprofil einhergeht. Abb. 4.10(b) zeigt, daß die Ausdehnung ( $14 \pm 1$ ) Å beträgt. Die QW-Zustände scheinen also lateral stark lokalisiert zu sein, was angesichts der flachen Dispersion parallel zur Oberfläche (s. Abb. 2.1(f)) nicht verwunderlich ist (vgl. auch Kap. 6.2).

## 4.5 Fazit

Die Rastertunnelspektroskopie auf unterschiedlich dicken Schichten von Yb/W(110) zeigt, daß sich in diesem System *quantum-well*-Zustände ausbilden. Da die Filme nicht perfekt flach wachsen, können allein auf einem Film mehrere QW-Systeme unterschiedlicher Schichtdicke beobachtet werden. Dies hat auch zur Folge, daß ihre Messung eine Meßmethode mit hoher lateraler Auflösung voraussetzt, was vermutlich nur für STS der Fall ist.

Die Analyse der QW-Zustände ermöglicht die Berechnung der Dispersion des beteiligten Yb-Volumenbandes. Durch die hohe Energieauflösung (bei  $T = 11$  K) kann zudem die Linienbreite ausgewertet werden. Bei einer Transmission ins W-Substrat zwischen

#### 4 Quantentopf-Zustände in dünnen Yb(111)-Filmen

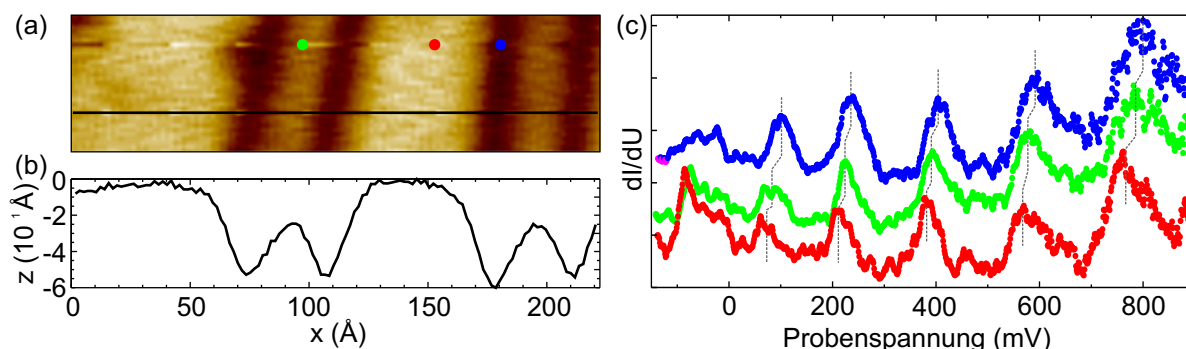


Abbildung 4.10: (a) Topographie einer 21 ML hohen Terrasse mit wechselnder fcc- (helle Bereiche) und hcp-Stapelung (mittlerer Kontrast), die durch Dislokationslinien (dunkel) getrennt sind ( $-1 \text{ V}$ ,  $1 \text{ nA}$ ). Das Höhenprofil entlang der schwarzen Linie ist in (b) dargestellt. Die hcp-Bereiche liegen ca.  $0,25 \text{ Å}$  niedriger als die fcc-Domänen, die Dislokationen zeigen eine Tiefe von ca.  $0,6 \text{ Å}$ . (c) Rastertunnelspektren an den in (a) markierten Orten: auf einer fcc-Domäne (rot), einer hcp-Domäne (grün) und einer Dislokation (blau).

0 und 20% kann die Energieabhängigkeit der Lebensdauer-Verbreiterung durch  $e$ - $e$ -Streuung erklärt werden.

Der laterale Übergang zwischen zwei benachbarten QW-Systemen scheint kontinuierlich stattzufinden und korreliert mit topographischen Änderungen der Oberfläche. Dies weist darauf hin, daß die QW-Zustände entlang der Oberfläche stark lokalisiert sind.

Ausblickend sollte in nachfolgenden Experimenten die Untersuchung auf Schichtdicken von 1...8 ML ausgedehnt werden. Dadurch kann die Angabe der Schichtdicke verifiziert werden. Außerdem würde gerade bei dünnen Filmen eine endliche Transmission in das W-Substrat zu signifikanten Schichtdickenabhängigkeiten der Linienbreite führen, die Transmission kann dann also quantifiziert werden. Schließlich ist die weitere Entwicklung der Domänenstruktur in der Topographie mit abnehmender Schichtdicke interessant, weil die Verspannung zunimmt.

Als weiteres Experiment sei eine temperaturabhängige Messung der Linienbreiten vorgeschlagen, welche eine quantitative Angabe des Beitrags der  $e$ - $ph$ -Streuung zur inversen Lebensdauer ermöglicht. Zusammen mit den bereits vorhandenen Daten bei tiefer Temperatur kann somit die Dynamik des senkrechten Yb-Volumenbandes vollständig beschrieben werden. Die QW-Zustände ermöglichen darüber hinaus die Untersuchung der Energieabhängigkeit der  $e$ - $ph$ -Streuung. Während diese in der Vergangenheit oberhalb der Debye-Energie eigentlich als energieunabhängig angenommen wurde, zeigen aktuelle Ergebnisse das Gegenteil ([Gay03], s. Kap. 6.3). Entscheidende Streumechanismen sind im Detail offensichtlich noch nicht ausreichend verstanden. Mit Yb/W(110) liegt ein System vor, an dem sehr genau die Dynamik eines Bandes über einen weiten Bereich energie- und temperaturabhängig mittels STS gemessen werden kann.

# 5 Austauschaufspaltungen der (0001)-Oberflächenzustände

Wie in Kap. 2.1 bereits diskutiert, wird bei den Lanthanidmetallen der Zusammenhang zwischen der Austauschaufspaltung verschiedener Bänder und der magnetischen Ordnung nach wie vor kontrovers diskutiert. Für die sehr nah an der Fermikante gelegenen (0001)-Oberflächenzustände ist die Rastertunnelspektroskopie die am besten geeignete Methode, um die Austauschaufspaltung  $\Delta_{ex}$  mit hoher Präzision zu messen. Die folgenden Ergebnisse sollen helfen, das allgemeine Verständnis für  $\Delta_{ex}$  zu erweitern. In Kap. 5.1 wird zunächst gezeigt, wie sich die Grundzustands-Aufspaltung ( $T = 0$ ) über die Lanthanidenreihe ändert. Kap. 5.2 zeigt die Temperaturabhängigkeit  $\Delta_{ex}(T)$  für verschiedene Lanthanide, welche mit der Magnetisierung verglichen wird. In Kap. 5.3 wird für die Gd(0001)-Oberfläche der Zusammenhang zwischen Magnetisierung und Austauschaufspaltung vertieft, indem untersucht wird, ob sich der *finite-size*-Effekt dünner Gd-Schichten auch in  $\Delta_{ex}$  wiederfindet.

## 5.1 Abhängigkeit von der 4f-Besetzung

An den (0001)-Oberflächen der dreiwertigen Lanthanide La, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm und Lu wurden Tunnelspektren bei  $T = 10$  K aufgenommen (s. Abb. 5.1). Das STM ermöglicht eine vorherige Kontrolle des zu untersuchenden Probenbereichs. Dies und die hohe Reproduzierbarkeit der Spektren an verschiedenen Stellen einer Probe sowie für verschiedene Proben garantiert, daß der Einfluß von Defekten, Verunreinigungen oder Adsorbaten ausgeschlossen werden kann.

Das nichtmagnetische Metall La (kein 4f-Elektron, d.h. Gesamt-Spin  $S = 0$ ) ist nicht austauschtaufgespalten. Der (0001)-Oberflächenzustand zeigt daher nur ein Maximum im STS-Signal. Die Asymmetrie der Linienform aufgrund der abwärts gerichteten Banddispersion ist deutlich zu erkennen. Eine detaillierte Diskussion der Linienform, insbesondere der Linienbreite, folgt in Kap. 6. Zunächst soll nur die Lage der Peaks analysiert werden (vgl. Tab. 6.1). Ein Fit mit Modell 2.4.2 ergibt  $E_0 = (130 \pm 5)$  meV, d.h. das Band ist um  $\bar{\Gamma}$  herum unbesetzt, wie schon die gerechnete Bandstruktur (Abb. 2.1(a)) erwarten ließ [Bih04, Chu04]. Das Bandmaximum liegt im Experiment allerdings 45 meV unter dem gerechneten Wert von 175 meV.

Das ebenfalls nichtmagnetische Lu (voll besetzte 4f-Schale,  $S = 0$ ) zeigt analog nur ein ausgeprägtes, scharfes Maximum direkt an der Fermikante. Mit dem Modell 2.4.2 liegt das Bandmaximum um  $\bar{\Gamma}$  bei  $E_0 = (2 \pm 1)$  meV, der Fit führt aber nicht zu einer befriedigenden Übereinstimmung zwischen den Daten und dem Modell (s. ausführliche Diskussion der detaillierten Form des Spektrums in Kap. 6.1.3). Ein Fit mit Modell 2.4.3, bei dem um  $\bar{\Gamma}$  ein lokales Minimum angenommen wird, führt zu deutlich besserer Übereinstimmung, wobei  $E_0 = (-17 \pm 1)$  meV und  $E_{\max} = (3 \pm 1)$  meV bei

## 5 Austauschspaltungen der (0001)-Oberflächenzustände

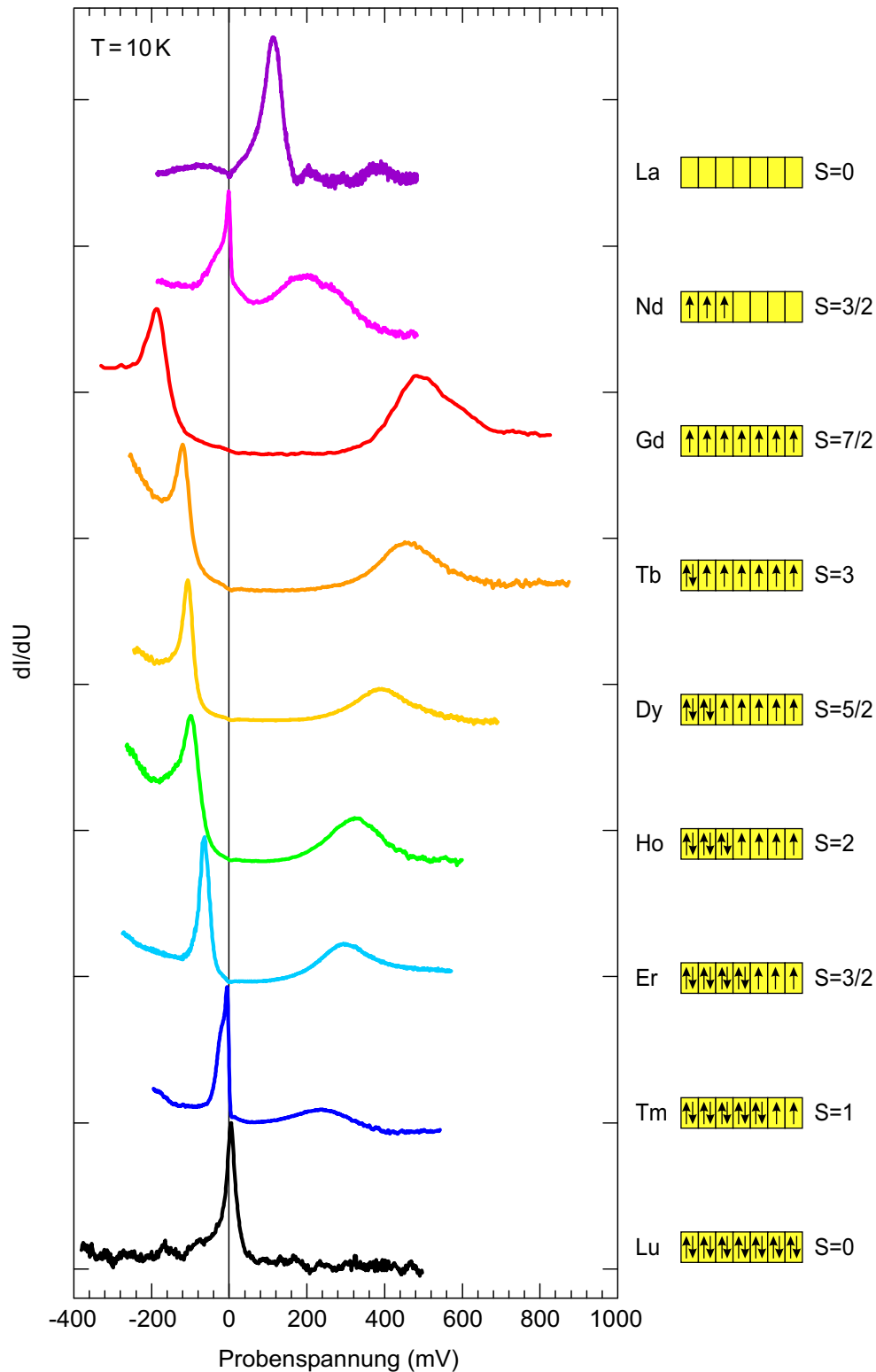


Abbildung 5.1: Rastertunnelspektren der (0001)-Oberflächenzustände für verschiedene dreiwertige Lanthanidmetalle bei  $T = 10\text{ K}$ . Rechts sind die jeweilige Besetzung der 4f-Schale nach den Hundschen Regeln und der resultierende Gesamtspin gezeigt. Alle Spektren sind normiert auf den jeweiligen Maximalwert.

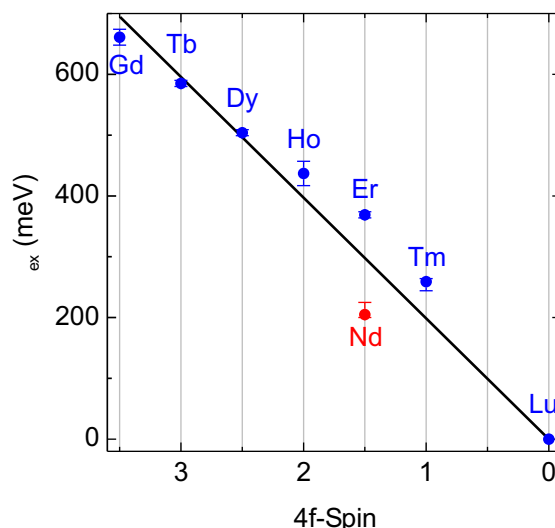


Abbildung 5.2: Spinabhängigkeit der Austauschspaltung bei  $T = 10$  K (vgl. Tab. 6.1). Die schwarze Linie entspricht einem Linearfit und zeigt eine signifikante Abweichung zu tendenziell höheren Aufspaltungen, während das leichte Nd deutlich nach unten abweicht.

$k_{\max} = (0,65 \pm 0,01) \text{ \AA}^{-1}$  (vgl. Abb. 2.10). In beiden Fällen ist das Band also zum Teil unbesetzt, der weit größere Bereich liegt aber unterhalb  $E_F$ . Gegenüber der Rechnung (s. Abb. 2.1(b)) zeigt sich auch hier eine Abweichung hin zu niedrigerer Energie, die mit ca. 100 meV allerdings deutlich größer ausfällt.

Bei den magnetischen Lanthanidmetallen ( $S > 0$ ) spaltet der (0001)-Oberflächenzustand aufgrund der Austauschwechselwirkung auf in eine Majoritätskomponente unterhalb  $E_F$  und einen unbesetzten Minoritätszustand. Da die Messungen bei  $T = 10$  K und somit deutlich unterhalb der höchsten magnetischen Ordnungstemperatur (d.h. der Curie-Temperatur im Fall von Gd, der Néel-Temperatur bei den übrigen; vgl. Tab. 2.1) durchgeführt wurden und die Atome der Oberflächenebene ferromagnetisch ordnen, sind die Aufspaltungen in guter Näherung als identisch zur Grundzustands-Aufspaltung ( $T = 0$ ) anzusehen (Ausnahme: Nd, vgl. Kap. 5.2.2). Man kann bereits in den Rohdaten eine Beziehung zwischen der Aufspaltung und dem Gesamt-Spin erkennen. Abb. 5.2 zeigt die Systematik bei Auftragung von  $\Delta_{ex}$  als Funktion von  $S$ . Auf den ersten Blick ist  $\Delta_{ex} \propto S$ , was bereits an verschiedenen Bändern in den Lanthanidmetallen gezeigt wurde [Sch99a, Müh00, Sch00c, Sch02b]. Aus dem Linearfit ergibt sich die effektive Austauschkopplung als Konstante  $J_{\text{eff}} = (199 \pm 1) \text{ meV}$ . Bei genauerer Betrachtung ist allerdings zu erkennen, daß die Meßwerte signifikant von der Ausgleichsgeraden abweichen. Betrachtet man zunächst nur den Verlauf für die schweren Lanthanide (ab Gd, blaue Punkte), so weicht  $\Delta_{ex}$  gegenüber einem linearen Verhalten mit zunehmender 4f-Besetzung systematisch immer stärker nach oben ab. Demgegenüber zeigt Nd als Repräsentant eines leichten Lanthanids (rot) eine deutliche Abweichung zu einer kleineren Aufspaltung.

Das nichtlineare Verhalten von  $\Delta_{ex}$  als Funktion des 4f-Spins konnte in PES-Studien bislang nicht gezeigt werden, weil die Fehlertoleranz zu groß für diesen kleinen Effekt war. Auch die ersten STS-Ergebnisse waren noch nicht ausreichend, um eine signifikante Abweichung nachweisen zu können [Müh00]. Eine nichtlineare Abhängigkeit, d.h. eine sich ändernde Austauschkopplung, ist aber nicht überraschend, sondern im Gegenteil

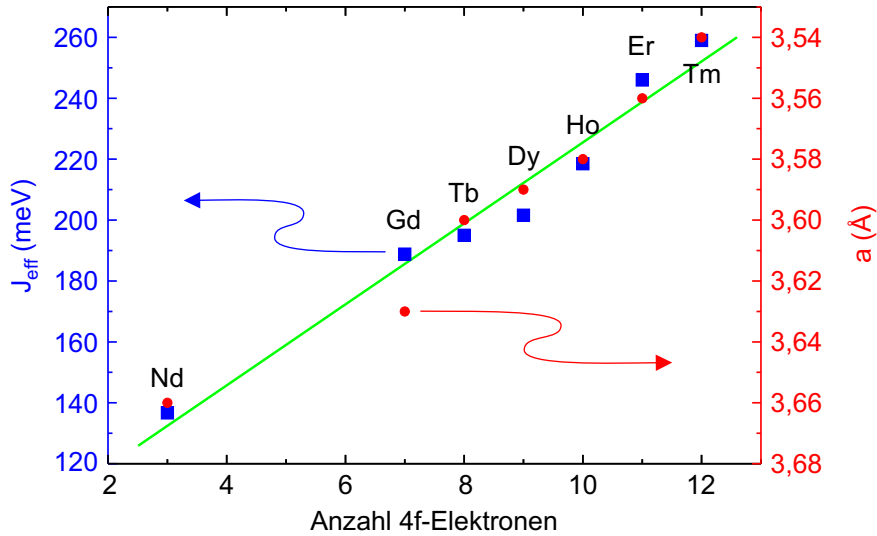


Abbildung 5.3: Vergleich der effektiven Austauschkopplungen  $J_{\text{eff}}$  des Oberflächenbandes (blau) mit den Gitterkonstanten  $a$  (rot) der untersuchten Lanthanidmetalle. Die Lanthanidenkontraktion kann die beobachteten Austauschaufspaltungen qualitativ gut erklären, wobei  $\Delta J_{\text{eff}} \propto -\Delta a$ .

zu erwarten. Wegen der Lanthanidenkontraktion ändert sich nämlich der intraatomare  $4f$ - $5d$ -Überlapp und damit auch das für die Aufspaltung relevante Austauschintegral monoton über die Lanthanidenreihe. Anschaulich wird dies in Abb. 5.3, wo für jedes Element einzeln  $J_{\text{eff}} = \Delta_{\text{ex}}/S$  bestimmt wurde und über die Anzahl der  $4f$ -Elektronen aufgetragen ist (blau). Zum Vergleich ist die Gitterkonstante  $a$  als Maß für die Lanthanidenkontraktion gezeigt (rot). Mit abnehmender Gitterkonstante nimmt die Kopplung zu, wobei die Kontraktion die Änderung von  $J_{\text{eff}}$  qualitativ gut wiedergibt. Ein Linearfit ergibt  $\Delta J_{\text{eff}} = -\Delta a \cdot (1,0 \pm 0,1) \text{ eV}/\text{Å}$ . Man kann also annehmen, daß die  $5d$ -Orbitale über die Reihe näher an den Kern rücken, während die  $4f$ -Orbitale sich kaum ändern. Damit vergrößert sich deren Überlapp und erhöht  $J_{\text{eff}}$  und entsprechend auch  $\Delta_{\text{ex}}$ .

## 5.2 Temperatur-Abhängigkeit

Wie bereits in Kap. 2.1 erwähnt, ist der Einfluß des Magnetismus auf die elektronische Struktur der Seltenen Erden nach wie vor ein offenes Problem. Kontroversen zeigen sich vor allem in der Temperaturabhängigkeit der Austauschaufspaltung verschiedener Bänder. Während man im Fall des (0001)-Oberflächenzustands zuerst annahm, daß  $\Delta_{\text{ex}}$  in der paramagnetischen Phase verschwindet [Wes96], konnte mit STS gezeigt werden, daß eine Restaufspaltung bestehen bleibt [Bod98, Bod99]. Die Auswertung der Tunnel-spektren bei hohen Temperaturen kann aber problematisch sein, weil sich durch das thermische Ausschmieren der Fermikanten von Spitze und Probe die Energieauflösung deutlich verschlechtert. Die mittels STS untersuchten Metalle von Gd ( $T_C = 293 \text{ K}$ ) und Tb ( $T_N = 230 \text{ K}$ ) zeigen die höchsten Ordnungstemperaturen. Um das Verhalten von  $\Delta_{\text{ex}}$  oberhalb von  $T_C$  bzw.  $T_N$  genauer studieren zu können, ist die Wahl eines Lanthanidmetalls mit kleiner Ordnungstemperatur sinnvoll, so daß im relevanten Temperaturbereich eine hohe STS-Auflösung garantiert ist. Die in den folgenden Kapiteln



untersuchten Metalle Tm und Nd mit Néel-Temperaturen deutlich unter 100 K sind in diesem Zusammenhang ideale Kandidaten.

In Kap. 5.3 wird eine andere Idee verfolgt: Durch Verwendung ultradünner Gd-Schichten reduziert sich wegen des *finite-size*-Effekts  $T_C$  und rückt so ebenfalls in einen Bereich, der mit einem Tieftemperatur-STM zugänglich ist. In den vorgestellten Messungen soll geklärt werden, ob eine Korrelation zwischen der reduzierten Curie-Temperatur und der Austauschaufspaltung des Oberflächenzustands existiert.

### 5.2.1 Tm

Abb. 5.4 zeigt Rastertunnelspektren mehrerer Tm(0001)/W(110)-Filme mit einer nominellen Schichtdicke von 30 ML. Die Filme wurden bis ca. 700 K getempert und zeigen bereits ein deutliches Stranski-Krastanov-Wachstum ähnlich Abb. 3.4(b). Die Messung der Spektren erfolgte (mit Ausnahme des bei 10 K aufgenommenen) während des Abkühlens von STM und Probe, sie sind daher teilweise durch Drift beeinflusst. Durch den Vergleich von Spektren mit unterschiedlicher Richtung der Spannungsrampe ist jedoch gewährleistet, daß die Drift lediglich den Untergrund des Spektrums verändert, während die relevanten Formen sich nicht ändern (vgl. Abb. 3.6).

Auf den ersten Blick ist bereits in den Spektren eine Tendenz erkennbar. Bei tiefen Temperaturen ( $T < 50$  K) sind die Majoritätskomponente knapp unterhalb und die Minoritätskomponente deutlich oberhalb  $E_F$  des aufgespaltenen Oberflächenzustands identifizierbar. Um  $T_N = 58$  K rücken die beiden Maxima zusammen, wobei die Majoritätskomponente über die Fermikante schiebt. Für  $T \gg T_N$  ist nur noch ein breites, asymmetrisches Maximum knapp oberhalb  $E_F$  erkennbar.

Um  $\Delta_{ex}$  quantitativ ermitteln zu können, wurden die Spektren mit Lorentzkurven (entsprechend Modell 2.4.1) gefittet, was wegen der zum Teil starken asymmetrischen Formen der Peaks nicht immer zu befriedigenden Ergebnissen führt. Eine Analyse unter Berücksichtigung der Dispersion (Modell 2.4.2) ist hier aber nicht zuverlässig, weil die Asymmetrie auch durch die o.g. Drift entstanden sein könnte. Für die Ermittlung des Peakmaximums ist die Analysemethode für die Spektren unterhalb 60 K ausreichend.

Wie in Abb. 5.5 zu erkennen ist, verringert sich  $\Delta_{ex}$  anfangs wenig von  $(259^{+5}_{-15})$  meV bei 10 K auf  $(200 \pm 10)$  meV bei 50 K. Ungewöhnlich ist dabei, daß der Majoritätszustand bei 10 K zunächst näher an  $E_F$  zu liegen scheint und dann (bei  $T \gtrsim 20$  K) einen Sprung zu niedrigerer Energie macht, bevor er monoton mit größer werdender Temperatur zu höheren Energien verschiebt. Dabei ist allerdings zu beachten, daß der scheinbare Majoritätszustand bei 10 K bei genauer Betrachtung offensichtlich aus zwei Komponenten besteht: einem Peak mit Lorentzprofil bei ca.  $-20$  meV und einem zweiten, sehr schmalen Peak, dessen Form eher durch ein Fano-Profil beschrieben werden kann (vgl. lokales Minimum knapp über  $E_F$ ). Vermutlich entspricht die erste Komponente dem Majoritätszustand, der von einem zusätzlichen Effekt an der Fermi-Kante überlagert wird. Letzterer verschwindet bei höheren Temperaturen. Die Ursache ist unbekannt, Möglichkeiten werden aber in Kap. 7.2 diskutiert.

Während die Form der Tunnelspektren bis ca. 50 K kaum Unterschiede zeigt, reduziert sich die Aufspaltung in einem engen Temperaturintervall um  $T_N$  sehr stark. Ab ca. 70 K ist die spektrale Form wieder sehr ähnlich, und es zeigt sich ein breiter, asymmetrischer Peak. Es kann nicht eindeutig festgestellt werden, ob sich dieser Peak aus zwei Maxima

## 5 Austauschaufspaltungen der (0001)-Oberflächenzustände

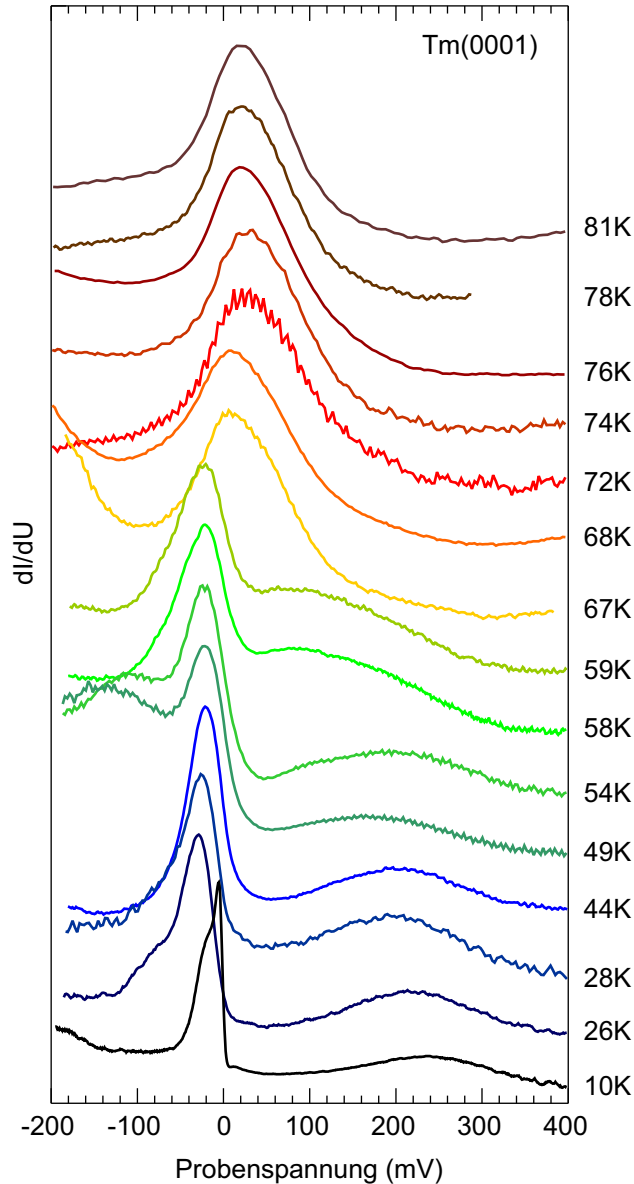


Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeit des Tm(0001)-Rastertunnelspektrums. Die jeweilige Probentemperatur ist rechts neben den Spektren angegeben. Die Austauschaufspaltung ist hier nicht immer eindeutig identifizierbar aufgrund von Artefakten in einigen Spektren.

oder nur einem zusammensetzt. Das bei 68 K aufgenommene Spektrum zeigt allerdings deutlich eine Schulter an der rechten Flanke, so daß man davon ausgehen kann, daß hier immer noch eine endliche Austauschaufspaltung von  $(60 \pm 30)$  meV vorhanden ist. Das Maximum des Majoritätszustands liegt nun oberhalb  $E_F$ , er ist also teilweise unbesetzt. Die Spektren höherer Temperatur zeigen die gleiche Form wie das bei 67 K, allerdings ist die Schulter nicht mehr klar erkennbar. Wegen der Asymmetrie kann angenommen werden, daß nach wie vor  $\Delta_{ex} > 0$  ist. Ein Fit mit zwei Lorentzkurven führt zu  $(50 \pm 30)$  meV. Da aber andere Ursachen für die asymmetrische Form nicht ausgeschlossen werden können, ist auch eine verschwindende Austauschaufspaltung möglich (was durch das Herunterziehen der Fehlerbalken bis auf  $\Delta_{ex} = 0$  in Abb. 5.5 angedeutet ist).

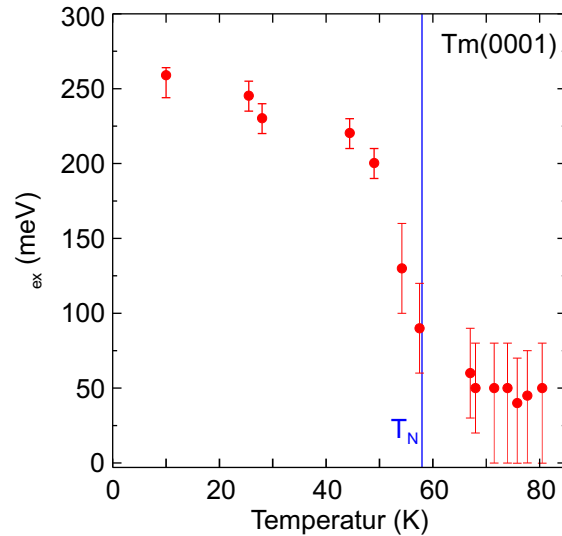


Abbildung 5.5: Temperaturabhängigkeit der Austauschspaltung des Tm(0001)-Oberflächenzustands. Die blaue Linie markiert die Néel-Temperatur.

Es kann also geschlossen werden, daß sich die Temperaturabhängigkeit der Austauschspaltung qualitativ wie die des von Bode *et al.* untersuchten Tb(0001)-Oberflächenzustands verhält [Bod99]: Bis kurz unter  $T_N$  ändert sich  $\Delta_{ex}$  nur wenig. Beginnend ab ca. 50 K wird die Aufspaltung schnell kleiner. Erst bei ca. 70 K, deutlich über  $T_N$ , scheint sich eine konstante Restaufspaltung von ca. 50 meV einzustellen. Wie auch bei Tb kreuzt das Maximum des Majoritätspeaks etwa bei  $T_N$  die Fermikante. Außerdem zeigt sich auch der Tm(0001)-Oberflächenzustand unbeeindruckt von der Änderung der magnetischen Struktur bei der Curie-Temperatur  $T_C = 32$  K, was allerdings nicht überraschend ist. Denn beide Metalle bleiben innerhalb der Oberflächenlage ferromagnetisch geordnet, und die Lokalisierung des Oberflächenzustands senkrecht zur Oberfläche ist so stark, daß praktisch kein Überlapp mit der Suboberflächenlage vorhanden ist, deren Magnetisierungsvektor oberhalb  $T_C$  gegenüber dem der Oberfläche gekippt ist.

### 5.2.2 Nd

Nd(0001) stellt im Vergleich zu den anderen hier untersuchten magnetischen Lanthanidmetallen eine Ausnahme dar, weil es als einziges eine antiferromagnetische Ordnung der 4f-Spins *innerhalb* der Oberflächenlage zeigt. Dieser Unterschied muß in der folgenden Diskussion berücksichtigt werden. Wegen seiner extrem kleinen Néel-Temperatur von 20 K ist es aber noch besser geeignet als Tm, um die Frage zu klären, ob oberhalb  $T_N$  noch eine Änderung der Austauschspaltung des Oberflächenzustands auftritt.

Abb. 5.6 faßt die Ergebnisse der Untersuchung mehrerer 30 ML dicker Nd(0001)-Filme zusammen. Die Filme wurden während der Präparation bis auf ca. 800 K getempert, was zu geschlossenen Filmen führt, auf denen sich allerdings erste Inselnetzwerke (ähnlich Abb. 3.5(c)) bilden. Die Spektren wurden, wie im Falle von Tm, während des Abkühlens aufgenommen und zeigen teilweise einen durch Drift beeinflussten Untergrund. Auch hier kann man sofort erkennen, daß die Austauschspaltung des Oberflächenzustands kontinuierlich bis ca. 80 K abnimmt, was deutlich über  $T_N$  liegt.

## 5 Austauschspaltungen der (0001)-Oberflächenzustände

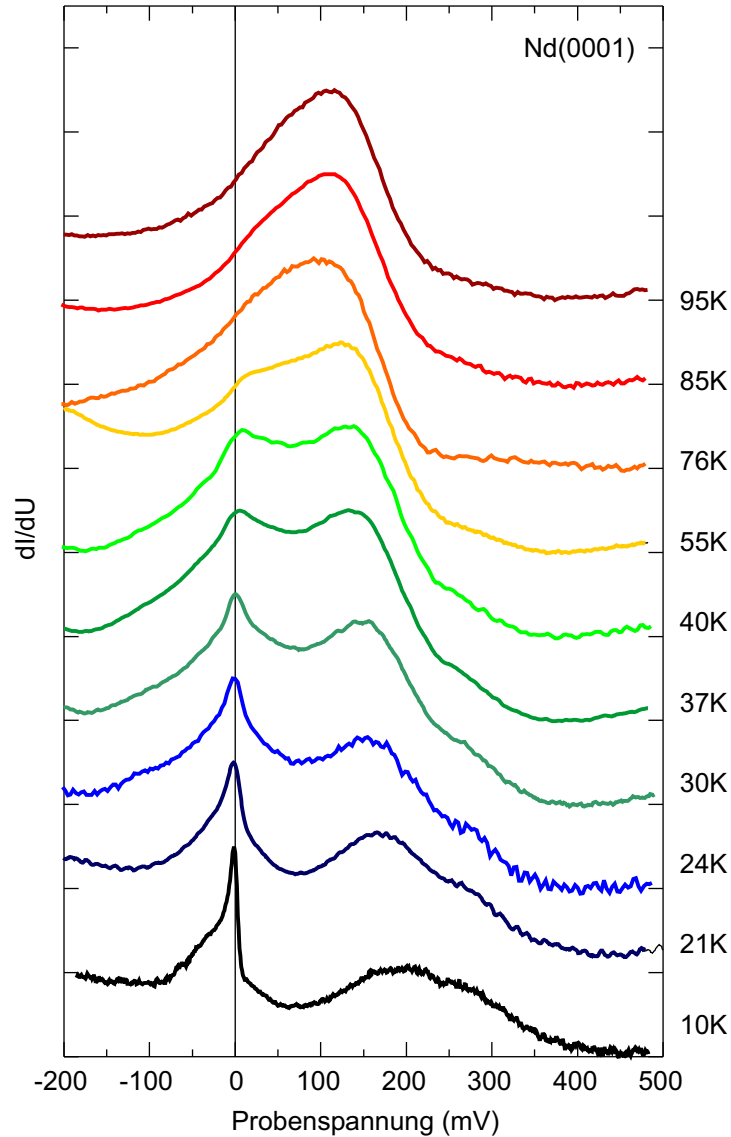


Abbildung 5.6: Temperaturabhängigkeit des Nd(0001)-Rastertunnelspektrums. Die jeweilige Proben­temperatur ist rechts neben den Spektren angegeben.

Für die quantitative Analyse wird wieder das einfache Modell 2.4.1 genutzt. Dabei zeigen sich zwei Besonderheiten, welche im Fit berücksichtigt wurden. Erstens zeigen die Spektren bis 55 K rechts vom Minoritätszustand eine Schulter bei  $(270 \pm 5)$  meV, die bei 10 K noch eine relativ hohe Intensität besitzt, mit zunehmender Temperatur aber an Gewicht verliert. Dabei bleibt die Bindungsenergie konstant. Die Ursache für dieses zusätzliche Signal ist unbekannt. Die Temperatur-Unabhängigkeit deutet aber darauf hin, daß der Peak keinen direkten Zusammenhang mit dem Oberflächenzustand hat.

Eine weitere Besonderheit ist im Spektrum bei 10 K zu erkennen: Ähnlich wie bei Tm zeigt sich direkt an der Fermikante eine scharfe Resonanz. Wegen seiner besonderen Form (Fano-Profil) und des Verschwindens bei höherer Temperatur ist dieser Peak vermutlich nicht Teil des Oberflächenzustands, sondern auf einen anderen Effekt zurückzuführen (s. Diskussion in Kap. 7.2). Als Majoritätszustand ist daher der etwas breitere Peak bei ca.  $-15$  meV zu identifizieren.

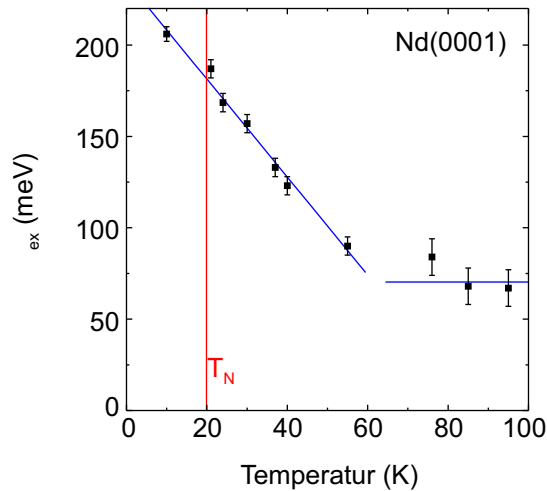


Abbildung 5.7: Temperaturabhängigkeit der Austauschspaltung des Nd(0001)-Oberflächenzustands. Die blauen Linien dienen zur Orientierung. Die Néel-Temperatur  $T_N = 19,9$  K ist rot markiert.

Die aus der Fitanalyse ermittelte temperaturabhängige Austauschspaltung zeigt Abb. 5.7. Demnach nimmt  $\Delta_{ex}$  linear mit steigender Temperatur ab von  $(206 \pm 4)$  meV bei 10 K bis auf  $(90 \pm 5)$  meV bei 55 K, weit oberhalb  $T_N$ . Darüber stellt sich eine konstante Restaufspaltung von  $(70 \pm 10)$  meV ein. Somit verhält sich Nd qualitativ genauso wie die ebenfalls antiferromagnetischen Tb [Bod99] und Tm (Kap. 5.2.1). Die Aufspaltung des Oberflächenzustands ändert sich auch oberhalb der Néel-Temperatur, wo langreichweitige magnetische Ordnung nicht mehr existiert. Der Majoritätszustand, der für  $T < T_N$  unterhalb  $E_F$  und damit besetzt ist, schiebt beim Übergang in die paramagnetische Phase über die Fermikante und wird damit teilweise unbesetzt. Ebenfalls gemeinsam mit Tb und Tm und auch mit dem ferromagnetischen Gd ist die Eigenschaft, daß im Hochtemperaturbereich eine konstante Restaufspaltung bestehen bleibt.

Anders als bei den übrigen in dieser Arbeit untersuchten Lanthanidmetallen kann man bei dem kleinen  $T_N$  von Nd nicht davon ausgehen, daß die Messung bei 10 K dem Grundzustandsspektrum (d.h.  $T = 0$ ) entspricht, dies um so mehr, als Nd auch noch bei sehr tiefen Temperaturen in der Oberflächenlage antiferromagnetisch geordnet bleibt. Die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta_{ex}$  ermöglicht hier eine Abschätzung: Nimmt man an, daß zu tieferen Temperaturen hin die Aufspaltung im Extremfall weiterhin linear zunimmt, so würde die Extrapolation auf  $T = 0$  zu der oberen Schranke  $\Delta_{ex}(T = 0) < 225$  meV führen. Diese mögliche Nullpunktaufspaltung wurde im übrigen bereits in Abb. 5.2 durch ein nach oben größeres Fehlerintervall berücksichtigt, ändert aber nichts an der Feststellung einer signifikant kleineren Austauschspaltung als bei dem das gleiche Spinnmoment besitzenden Er(0001) (s. Kap. 5.1).

### 5.2.3 Diskussion

Die vorgestellten Ergebnisse für Tm und Nd zusammen mit den Daten von Tb zeigen einige Gemeinsamkeiten, welche im folgenden zusammengefaßt und diskutiert werden. Zunächst ist die Austauschspaltung, wie auch beim ferromagnetischen Gd, weit oberhalb der höchsten magnetischen Ordnungstemperatur  $T^*$  (d.h.  $T^* = T_C$  bei Gd,

## 5 Austauschaufspaltungen der (0001)-Oberflächenzustände

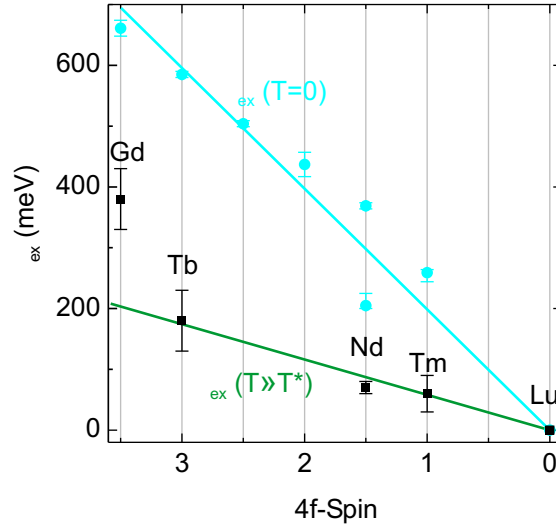


Abbildung 5.8: Restaufspaltung des (0001)-Oberflächenzustands einiger Lanthanidmetalle weit oberhalb der höchsten magnetischen Ordnungstemperatur  $T^*$  als Funktion des  $4f$ -Spins (schwarze Punkte; Werte für Gd und Tb aus [Bod99]) und Linearfit (grün). Zum Vergleich ist die Nullpunktaufspaltung (s. Kap. 5.1) ebenfalls dargestellt (hellblau).

$T^* = T_N$  bei den anderen) konstant, was durch die intraatomare Wechselwirkung des  $4f$ -Spins mit den relativ stark lokalisierten  $5d$ -Elektronen hervorgerufen wird (s. Gl. 2.1). Am sauerstoffinduzierten Oberflächenzustand der Lanthanidmetalle konnte gezeigt werden, daß die Restaufspaltung in der paramagnetischen Phase (wie die Nullpunktaufspaltung) annähernd linear mit dem  $4f$ -Spinnmoment skaliert [Sch02b]. Es ist demnach sinnvoll anzunehmen, daß dies ebenfalls für die Restaufspaltung der reinen Lanthanidmetall-Oberflächenzustände gilt. Dies kann in Abb. 5.8 bestätigt werden. Hier ist  $\Delta_{ex}(T \gg T^*)$  als Funktion des  $4f$ -Spins aufgetragen (schwarze Punkte), wobei für Gd und Tb die Werte von Bode *et al.* benutzt wurden [Bod99]. Abgesehen vom deutlich abweichenden Gd kann man eine lineare Beziehung annehmen, wobei aus der Steigung die effektive lokale Austauschkopplung  $J_2^{\text{eff}} = (60 \pm 20)$  meV ermittelt werden kann. Mit Gl. 2.1 und dem Ergebnis für die Kopplung im Grundzustand  $J_{\text{eff}} = (199 \pm 1)$  meV (s. Kap. 5.1) kann der temperaturabhängige interatomare Anteil der Austauschkopplung bestimmt werden zu  $J_1^{\text{eff}} = (140 \pm 20)$  meV.

Die starke Abweichung des Gd-Wertes könnte ein Hinweis darauf sein, daß die Restaufspaltung kleiner ist als von Bode *et al.* ermittelt [Bod98]. Dies ist durchaus möglich, weil nach kritischer Betrachtung der bei 300 K bereits stark verbreiterten Rastertunnelspektren mit schwach ausgeprägten Oberflächenzustands-Peaks weitaus größere Fehler ( $> 100$  meV) in der Bestimmung der Aufspaltung anzunehmen sind als angegeben.

Die zweite Gemeinsamkeit aller untersuchten antiferromagnetischen Lanthanidmetalle ist die Temperaturabhängigkeit der Austauschaufspaltung oberhalb der Néel-Temperatur. Dies ist zunächst nicht verständlich, weil keine langreichweitige magnetische Ordnung mehr existiert und man nur noch die konstante Restaufspaltung durch die intraatomare Wechselwirkung erwarten sollte. Da der Oberflächenzustand aber lateral eine endliche Ausdehnung hat, sollten sich kurzreichweitige Ordnungsphänomene in  $\Delta_{ex}$  zeigen. In einem Ferromagneten existieren auch oberhalb von  $T^*$  noch magnetisch geordnete Bereiche, nur sind diese zeitlich und räumlich nicht stabil. Die Größe dieser

Bereiche ist durch die Spin-Korrelationslänge  $\xi$  gegeben, welche bei  $T^*$  divergiert und oberhalb von  $T^*$  proportional zu  $(T/T^* - 1)^{-\nu}$  abnimmt (mit dem kritischen Exponenten  $\nu$ ) [Sta71]. Während kurzreichweitige Ordnung in der einfachen Molekularfeldtheorie des Ferromagnetismus nicht berücksichtigt wird, versucht die sog. Oguchi-Methode, die Austauschwechselwirkung eines Spinpaares  $\vec{S}_i$  und  $\vec{S}_j$  (statt nur eines einzigen Spins) im effektiven Feld der sie umgebenden Spins zu behandeln [Sta71]. Der sich daraus ergebende kurzreichweitige Ordnungsparameter  $\tau = 4 \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$  (im Fall  $S = \frac{1}{2}$ ) verhält sich zunächst für  $0 < T < T^*$  qualitativ ähnlich wie in der Weiss-Molekularfeldtheorie, besitzt aber bei  $T^*$  noch einen endlichen Wert und fällt danach mit  $T^{-1}$  ab. Die sich auch noch oberhalb  $T^*$  ändernde Austauschaufspaltung kann also durch kurzreichweitige Ordnung verursacht werden. Dies bestätigt noch einmal, daß der Oberflächenzustand tatsächlich auch lateral relativ stark lokalisiert sein muß. Suszeptibilitätsmessungen an Terbium wurden ebenfalls dahingehend interpretiert, daß lokalisierte antiferromagnetische Ordnung bis ca. 50 K oberhalb von  $T_N$  besteht [Gre82]. Am ferromagnetischen Gd wurden mittels Neutronenstreuung [Chi78] und Photoelektronenbeugung [Tob98] ebenfalls Hinweise auf kurzreichweitige Ordnung gefunden. Dies läßt darauf schließen, daß auch der Gd(0001)-Oberflächenzustand oberhalb von  $T_C$  noch eine kleiner werdende Aufspaltung zeigt, was die Abweichung in Abb. 5.8 weiter reduzieren würde. Von Bode *et al.* wurde dies zwar nicht beobachtet [Bod98], möglicherweise können solch kleine Änderungen in den STS-Messungen oberhalb 300 K allerdings nicht mehr aufgelöst werden.

Die Empfindlichkeit auf Nahordnung könnte auch die alte Kontroverse um die Frage nach einer erhöhten Oberflächen-Curie-Temperatur von Gd(0001) erklären (s. Kap. 2.1) [Dow97]. Während aus Experimenten, welche die Frage durch Messungen am Oberflächenzustand zu klären versuchten, auf ein scheinbar erhöhtes  $T_C$  an der Oberfläche geschlossen wurde, zeigen Experimente, welche empfindlicher auf die langreichweitige Ordnung sind, daß dies zweifellos nicht der Fall ist [Arn00, Mai02].

Als weitere gemeinsame Eigenschaft der untersuchten antiferromagnetischen Lanthanide zeigt sich, daß der Majoritätszustand stets um  $T^*$  die Fermikante kreuzt. Während er also bei tiefen Temperaturen vollständig besetzt ist, wird das Band in der paramagnetischen Phase zunehmend entvölkert. Was zunächst wie ein Zufall aussieht, hat vermutlich einen direkten Zusammenhang zum Magnetismus. Denn der bei  $T = 0$  besetzte und zu 100% spinpolarisierte Majoritätszustand kann nicht mehr zur magnetischen Kopplung beitragen, wenn er unbesetzt wird. Das Ergebnis ist somit ein weiterer Hinweis darauf, daß die Lanthanidmetalle keine erhöhte Ordnungstemperatur an der Oberfläche besitzen.

## 5.3 finite-size-Effekt

Ein dicker Gd-Film besitzt die Volumen-Curie-Temperatur  $T_C = 293$  K. Für dünne Filme (wenige Atomlagen) werden aufgrund des *finite-size*-Effekts reduzierte Übergangstemperaturen gemessen (s. Abb. 2.4) [Far93]. Es stellt sich die Frage, wie sich diese auf die Temperaturabhängigkeit der Austauschaufspaltung auswirkt. Bode *et al.* zeigten mittels STS, daß die Austauschaufspaltung des Oberflächenzustands bis  $T_C$  temperaturabhängig ist, darüber bleibt eine konstante Restaufspaltung bestehen [Bod98]. Wenn

## 5 Austauschaufspaltungen der (0001)-Oberflächenzustände

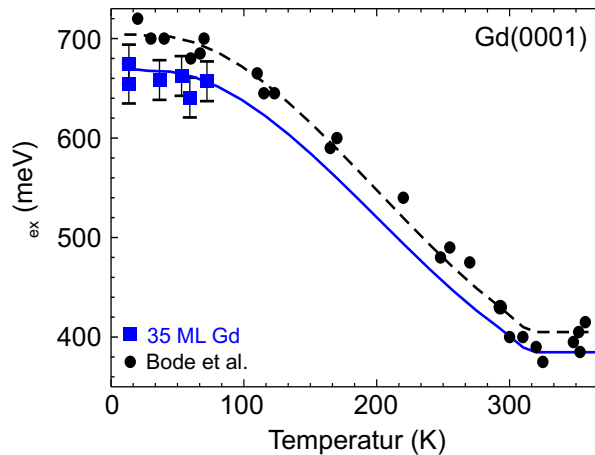


Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit der Austauschaufspaltung des Gd(0001)-Oberflächenzustands: Mit dem Tieftemperatur-STM sind zuverlässige Messungen nur bis ca. 100 K möglich (blaue Punkte). In diesem Bereich bleibt die Austauschaufspaltung weitgehend konstant, identisch mit dem Ergebnis von Bode *et al.* (schwarze Punkte) [Bod98]. Die Linien dienen als Orientierung.

$\Delta_{ex}$  also mit  $T_C$  skaliert, d.h.  $\Delta_{ex}(T) = \Delta_{ex}(T/T_C)$ , so kann man erwarten, daß die Aufspaltung eines dünnen Films mit der reduzierten Übergangstemperatur  $T_C = T_C(d)$  skaliert, wobei  $d$  die Schichtdicke ist.

Bislang konnte der *finite-size*-Effekt in der Austauschaufspaltung nicht gezeigt werden. Dies ist allerdings zum einen durch inhomogene Schichtdicken erklärbar [Bod98, Get98], zum anderen durch Messungen bei zu kleinen Temperaturen [Müh00]. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit Gd-Filme von unterschiedlicher, lokal homogener Schichtdicke im Temperaturbereich 10...100 K untersucht, um die Frage zu klären, ob sich der *finite-size*-Effekt auf die Austauschaufspaltung des Oberflächenzustands auswirkt.

Abb. 5.9 zeigt zunächst die auf einem geschlossenen, 35 ML dicken Gd-Film bestimmte Austauschaufspaltung als Funktion der Temperatur (blaue Punkte). Die zugrundeliegenden Meßdaten werden in Kap. 6.3 ausführlicher vorgestellt. Im Vergleich mit den Daten von Bode *et al.* sind die Werte systematisch etwas kleiner [Bod98]. Dies ist zum einen durch die unterschiedliche Analyse zu erklären ist (statt nur die Maxima des Majoritäts- und Minoritätszustands – ohne Berücksichtigung des Untergrunds – zu bestimmen, wurden hier die Modelle 2.4.1 und 2.4.2 verwendet). Zudem ist die Energieauflösung hier deutlich besser, weil auch die STM-Spitze gekühlt wird. Davon abgesehen sind die Ergebnisse übereinstimmend: Bis 100 K ändert sich die Aufspaltung kaum.

Als Orientierungshilfe sind die Daten aus [Bod98] bis 300 K mit einem Polynom gefittet (schwarze Strichlinie). Abgesehen von den kleineren Werten durch die in dieser Arbeit verwendete Analyse ist davon auszugehen, daß die Temperaturabhängigkeit identisch ist. Eine um 5% reduzierte Kurve (blaue Linie in Abb. 5.9) beschreibt diesen Sachverhalt angemessen. Im folgenden dient sie als Referenz für  $\Delta_{ex}(T, d = \infty)$  eines unendlich dicken Gd-Films.

Für die Messung von dünnen Gd-Schichten wurden nominell 2...3 ML Gd aufgedampft und bis maximal 900 K getempert. Dies führt zu Stranski-Krastanov-Wachstum mit



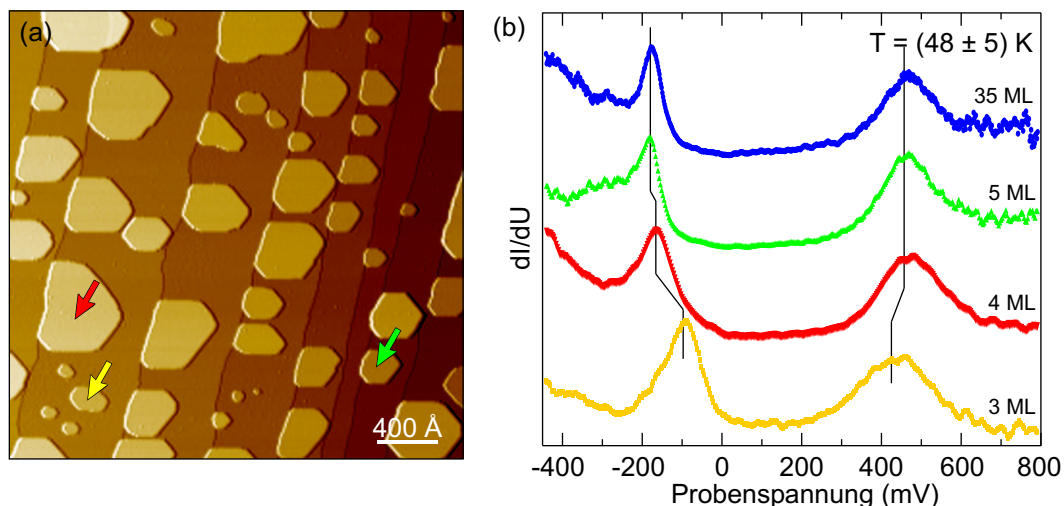


Abbildung 5.10: (a) Topographie eines 2,2 ML dicken Gd-Films nach Tempern bis auf 900 K. Die Pfeile markieren Inseln mit lokaler Schichtdicke von 3 (gelb), 4 (rot) und 5 ML (grün) (1 V, 1 nA). (b) Schichtdickenabhängigkeit des Tunnelspektrums von Gd(0001) bei ca. 50 K.

Inseln von 200...400 Å Durchmesser und Höhen von 3...5 ML (Abb. 5.10(a)). Den auf den dünnen Inseln bei ca. 50 K aufgenommenen Rastertunnelspektren (Abb. 5.10(b)) ist zum Vergleich das Spektrum eines dicken Films nebengestellt (blau). Während das 5-ML-Spektrum sich kaum von dem des dicken Films unterscheidet, verringert sich die Austauschspaltung für 4 ML leicht und für 3 ML deutlich. Die Ergebnisse für  $\Delta_{ex}(T, d)$  zwischen 10 und 100 K sind in Abb. 5.11 zusammengefaßt. Bei den 5 ML hohen Inseln (grüne Punkte) erkennt man keine signifikante Abweichung vom Verhalten des 35 ML dicken Films. Nach Abb. 2.4 beträgt  $T_C(d = 5 \text{ ML}) \approx 120 \text{ K}$  [Far93]. Nimmt man an, daß die Austauschspaltung entsprechend dem *finite-size*-Gesetz mit der reduzierten Curie-Temperatur des dünnen Films skaliert, d.h.

$$\Delta_{ex}(T, d) = \Delta_{ex}\left(T \cdot \frac{T_C(\infty)}{T_C(d)}, \infty\right), \quad (5.1)$$

so würde man für 5 ML einen Verlauf gemäß der grünen Kurve in Abb. 5.11 erwarten, welche der mit dem Faktor  $T_C(\infty)/T_C(d)$  in der Temperatur skalierten blauen Referenzkurve entspricht. Während die Daten bis 60 K im Rahmen des Fehlers ( $\pm 20 \text{ meV}$ ) mit diesem Verlauf vereinbar sind, zeigt sich bei 80 K ein signifikanter Unterschied.

Deutlicher werden die Abweichungen bei den Daten für 4 ML hohe Inseln (rote Punkte). Hier ist  $T_C(4 \text{ ML}) \approx 66 \text{ K}$  (Extrapolation aus [Far93]) zu erwarten, was zu der roten Kurve führen sollte. Die gemessenen Aufspaltungen sind einerseits signifikant kleiner als im dicken Film, andererseits viel größer als man nach Gl. 5.1 erwarten würde. Auffällig ist darüber hinaus, daß die gemessenen Aufspaltungen starken Streuungen unterliegen, welche deutlich größer sind als die Fehlertoleranz. Solch große Streuungen wurden am 35-ML-Film nicht beobachtet. Eine klare Temperaturabhängigkeit kann den Daten nicht entnommen werden.

Am deutlichsten ist der beobachtete Trend bei den Daten von 3 ML hohen Inseln zu sehen: Während die Aufspaltung bei tiefer Temperatur bei allen Schichtdicken gleich ist, d.h.  $\Delta_{ex}(T = 10 \text{ K}, d) = (670 \pm 20) \text{ meV}$ , werden zwischen 30 und 60 K viel kleinere

## 5 Austauschaufspaltungen der (0001)-Oberflächenzustände

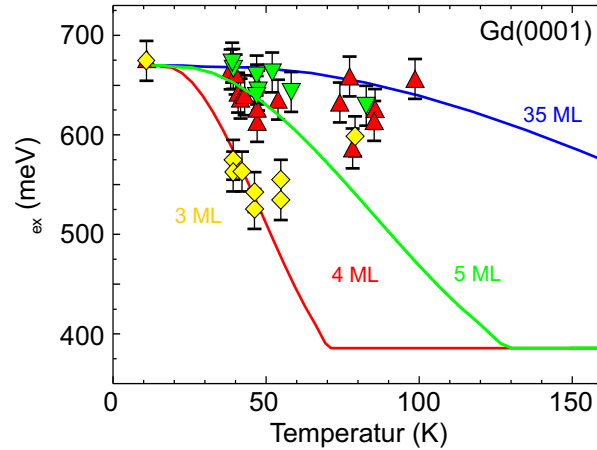


Abbildung 5.11: Temperaturabhängigkeit der Austauschaufspaltung des Gd(0001)-Oberflächenzustands für 3 ML (gelbe Punkte), 4 ML (rot) und 5 ML (grün) im Vergleich zu einem dicken Film (blaue Linie, vgl. Abb. 5.9).

Werte gemessen. Aber auch hier ist die Streuung wieder sehr groß. Besonders stark weicht der Wert bei 80 K ab: Er paßt weder zum Verhalten eines dicken Films noch zu dem des dünnen. Die Curie-Temperatur eines 3-ML-Films ist nicht bekannt. Falls eine Extrapolation des *finite-size*-Gesetzes nach Farle *et al.* zulässig ist, dann würde die Curie-Temperatur verschwinden, d.h. der Film würde keinen Phasenübergang vom Para- zum Ferromagneten zeigen. Andererseits zeigt die volle Aufspaltung bei 10 K, daß der Dreilagfilm bei dieser Temperatur ferromagnetisch geordnet sein muß.

Messungen an 2 ML hohen Inseln konnten nicht durchgeführt werden, weil trotz vieler Filmpräparationen mit unterschiedlichen nominellen Schichtdicken und Temperaturniemals Inseln mit dieser Schichtdicke gefunden werden konnten. Vermutlich ist diese Lagenhöhe thermodynamisch ungünstiger als eine und drei Monolagen. Bode *et al.* ist es in zwei Schritten gelungen, Gd-Inseln mit 2 ML Dicke herzustellen, indem auf einer zuvor präparierten, getemperten Gd-Monolage bei Zimmertemperatur zusätzlich 0,5 ML Gd ohne anschließendes Tempern aufgedampft wurden [Bod98]. Es gibt allerdings Hinweise, daß auf diese Art gewachsene Inseln eine andere Stapelung aufweisen als getemperte Schichten [Get98], was auch die völlig andere Temperaturabhängigkeit von  $\Delta_{ex}$  als bei den hier gezeigten 3...5 ML erklären könnte.

Um die vorgestellten Ergebnisse verstehen zu können, muß man berücksichtigen, daß der Oberflächenzustand nicht nur auf lang- sondern vielmehr auf kurzreichweitige Ordnung empfindlich ist. Die reduzierte Curie-Temperatur des dünnen Films ist ein Phänomen langreichweitiger magnetischer Wechselwirkung und kann z.B. durch volumenintegrierende Messungen der Magnetisierung ermittelt werden. Der nur auf eine sehr kleine Umgebung empfindliche Oberflächenzustand ist dagegen empfindlich auf Nahordnungsphänomene. Wie Kap. 5.2 zeigte, führt kurzreichweitige Ordnung bereits bei dicken Filmen auch noch oberhalb der höchsten Ordnungstemperatur (wenn die magnetische Fernordnung bereits zusammengebrochen ist) zu einer Temperaturabhängigkeit der Austauschaufspaltung des Oberflächenzustands.

Abb. 5.11 zeigt zwar einen Einfluß des *finite-size*-Effekts auf die Austauschaufspaltung, diese verhält sich aber nicht wie nach Gl. 5.1 zu erwarten war. Offensichtlich sorgen Nahordnungsphänomene für ein weitaus komplizierteres Verhalten als im Fall

eines dicken Films. Wie sich kurzreichweitige Ordnung in einem dimensionsreduzierten System verhält, wurde bis dato noch nicht untersucht. Daher muß an dieser Stelle offen gelassen werden, wie sich der *finite-size*-Effekt auf die Nahordnung auswirkt.

Eine alternative Erklärung für die Meßergebnisse, insbesondere auch für die starke Streuung der Datenpunkte in Abb. 5.11, ergibt sich aus der Betrachtung der Morphologie des Gd-Films (Abb. 5.10(a)). Die Inseln sind mit Durchmessern  $> 400 \text{ \AA}$  zwar lateral viel ausgedehnter als vertikal, dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, daß die elektronische Struktur bei diesen begrenzten Strukturen gegenüber einem makroskopisch ausgedehnten, dünnen Film modifiziert ist. Allerdings zeigen bereits Messungen auf ein und derselben Insel unterschiedliche Austauschspaltungen. Ein lokaler Einfluß auf den Magnetismus einer Insel könnte auch von den nur wenige  $100 \text{ \AA}$  entfernten Nachbarinseln unterschiedlicher Schichtdicke stammen. Zudem ist die Rolle der ersten Gd-Monolage unklar, über die alle Inseln miteinander verbunden sind<sup>1</sup>. Ein möglicher Effekt der Morphologie kann nur ausgeschlossen werden, wenn die Messungen an einem geschlossenen dünnen Film mit homogener Schichtdicke wiederholt werden. An solch einem Film könnte man dann auch die derzeit noch unbekannte Curie-Temperatur für Schichtdicken unterhalb von 5 ML mittels *ac*-Suszeptibilitätsmessungen bestimmen [Far93]. Die direkte Kontrolle der Schichtdicke mit dem STM wäre aber leider nicht mehr möglich, so daß man bei der Filmpräparation auf eine gute Kalibrierung der Dampfstratenmessung angewiesen wäre.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die durch den *finite-size*-Effekt reduzierte Curie-Temperatur einen Einfluß auf die Austauschspaltung des Gd(0001)-Oberflächenzustands hat. Wegen seiner starken Lokalisierung ist dieser Zustand aber auch auf kurzreichweitige Ordnung so empfindlich, daß umgekehrt eine quantitative Untersuchung des *finite-size*-Effekts (z.B. die Bestimmung der reduzierten Curie-Temperatur) vermutlich nicht möglich ist. Die Ergebnisse bieten aber einen interessanten Ausgangspunkt für zukünftige Untersuchungen von Nahordnungsphänomenen.

## 5.4 Fazit

Die Untersuchung des (0001)-Oberflächenzustands bei 10 K, d.h. nahe des Grundzustands, bestätigt theoretische Vorhersagen [Ahu94], nach der sich die Lanthanidenkontraktion in der Austauschspaltung als Abweichung von einer linearen  $4f$ -Spinabhängigkeit zeigt. Daß in allen bisherigen Messungen nur eine lineare Beziehung  $\Delta_{ex} \propto S_{4f}$  gemessen werden konnte, liegt daran, daß der Effekt der Lanthanidenkontraktion sehr klein ist. An diesem Experiment zeigt sich eindrucksvoll die Überlegenheit der Rastertunnelspektroskopie, bei tiefen Temperaturen mit hoher Energieauflösung auf nachgewiesenermaßen defektfreien Oberflächen den ausgeprägten Oberflächenzustand messen zu können.

Die temperaturabhängigen Messungen bestätigen, daß die Austauschspaltung sowohl ein Stoner-artiges Verhalten (unterhalb der höchsten magnetischen Ordnungstemperatur  $T < T^*$ ) als auch *spin-mixing*-Verhalten ( $T \gg T^*$ ) zeigt, was dahingehend interpretiert werden kann, daß der Oberflächenzustand zwar relativ stark lokalisiert ist,

---

<sup>1</sup>Messungen an 1 ML Gd/W(110) lassen aber darauf schließen, daß diese Lage nichtmagnetisch ist [Sta02].

## 5 Austauschaufspaltungen der (0001)-Oberflächenzustände

aber lateral dennoch eine genügend schwache Ausdehnung zeigt, um empfindlich auf die langreichweitige magnetische Ordnung zu sein.

Die Messungen zeigen jedoch auch, daß die Aufspaltung in einem begrenzten Bereich oberhalb  $T^*$  temperaturabhängig ist. Dies kann durch den Einfluß kurzreichweitiger magnetischer Ordnungsphänomene verstanden werden und betont den lokalen Charakter des Oberflächenzustands, d.h. den schwachen Überlapp der zugehörigen  $d_{z^2}$ -Orbitale benachbarter Oberflächenatome.

Die Ergebnisse an ultradünnen Gd(0001)-Schichten bestätigen die komplizierte Empfindlichkeit des Oberflächenzustands sowohl auf kurzreichweitige als auch auf langreichweitige Ordnung. Hier ist zwar der Einfluß der durch den *finite-size*-Effekt reduzierten Curie-Temperatur erkennbar, für ein tieferes Verständnis der Beobachtungen sind aber weiterführende Experimente notwendig, welche die Rolle der Nahordnungsphänomene zu klären haben.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der (0001)-Oberflächenzustand der Lanthanidmetalle bei tiefen Temperaturen  $T \ll T^*$  sehr gut geeignet ist, um deren Magnetismus zu studieren. Hier sind die Spins „eingefroren“, und die langreichweitige magnetische Ordnung bestimmt die Austauschaufspaltung. Bei höheren Temperaturen dominiert dagegen kurzreichweitige Ordnung die Eigenschaften des Oberflächenzustands in komplizierter Weise. Zwar befinden sich die Experimente noch in einem frühen Stadium, sie zeigen aber bereits, daß die hohe Ortsauflösung der Rastertunnelspektroskopie im Prinzip eine direkte Untersuchung dieser Nahordnungsphänomene ermöglicht.

# 6 Lebensdauern der Oberflächenzustände

Während die Dynamik angeregter Zustände an Edelmetalloberflächen intensiv untersucht wurde und weitgehend als verstanden angesehen werden kann, sind bisher nur wenige Arbeiten zur Dynamik an Übergangsmetallen veröffentlicht [Ech04]. Gerade letztere sind aber hinsichtlich technologischer Entwicklungen relevant. Insbesondere die Dynamik in magnetischen Materialien ist wichtig für das Verständnis von spinabhängigen Transportphänomenen, z.B. dem Giant- (GMR) und dem Tunnelmagnetowiderstandseffekt (TMR) [Bar03], oder von ultraschneller Magnetisierungsdynamik [Hoh97].

Die Rolle der  $e$ - $m$ -Streuung ist bislang experimentell kaum untersucht worden. Die im folgenden vorgestellten Ergebnisse zur Dynamik der Lanthanidmetall-(0001)-Oberflächenzustände können diesbezüglich neue Erkenntnisse liefern, weil sie bei tiefen Temperaturen durch die Austauschwechselwirkung mit den  $4f$ -Zuständen aufgespalten und spinpolarisiert sind. Somit lassen sich energie- und spinabhängige Vergleiche anstellen. In Kap. 6.1 werden die Ergebnisse und deren Auswertung zunächst ausführlich vorgestellt und anschließend die möglichen Beiträge zur inversen Lebensdauer diskutiert.

Kap. 6.2 stellt Messungen an Adsorbaten auf der Dy(0001)-Oberfläche vor, wo ein lateraler Vergleich der inversen Lebensdauer den Einfluß von Defektstreuung auf die Dynamik des Oberflächenzustands zeigt. Zusätzlich bildet sich ein adsorbatinduzierter Zustand, dessen Eigenschaften während der Messung offenbar beeinflusst werden.

Schließlich widmet sich Kap. 6.3 der  $e$ - $ph$ -Streuung am Beispiel von Gd(0001), welche mit temperaturabhängigen Messungen der inversen Lebensdauer bestimmt werden kann. Die Frage nach der Allgemeingültigkeit der ermittelten  $e$ - $ph$ -Kopplungsparameter wird im Zusammenhang mit jüngsten Ergebnissen diskutiert.

## 6.1 Linienbreiten bei tiefer Temperatur: $e$ - $e$ - und $e$ - $m$ -Streuung

In den bereits in Kap. 5.1 vorgestellten bei  $T = 10$  K gemessenen Tunnelspektren zeigen die Oberflächenzustände zum Teil sehr unterschiedliche Linienbreiten. Für eine Klärung der Ursache muß die spektrale Form zunächst genauer analysiert werden, um die inverse Lebensdauer  $\Gamma$  quantitativ bestimmen zu können.

### 6.1.1 Analyse der Linienform

Man kann in den Tunnelspektren (Übersicht s. Abb. 5.1 auf S. 56) eine asymmetrische Form der Oberflächenzustands-Peaks erkennen: Die linke Flanke ist deutlich breiter. Ursache ist die Dispersion des Oberflächenbandes in Verbindung mit der schlech-

6 Lebensdauern der Oberflächenzustände

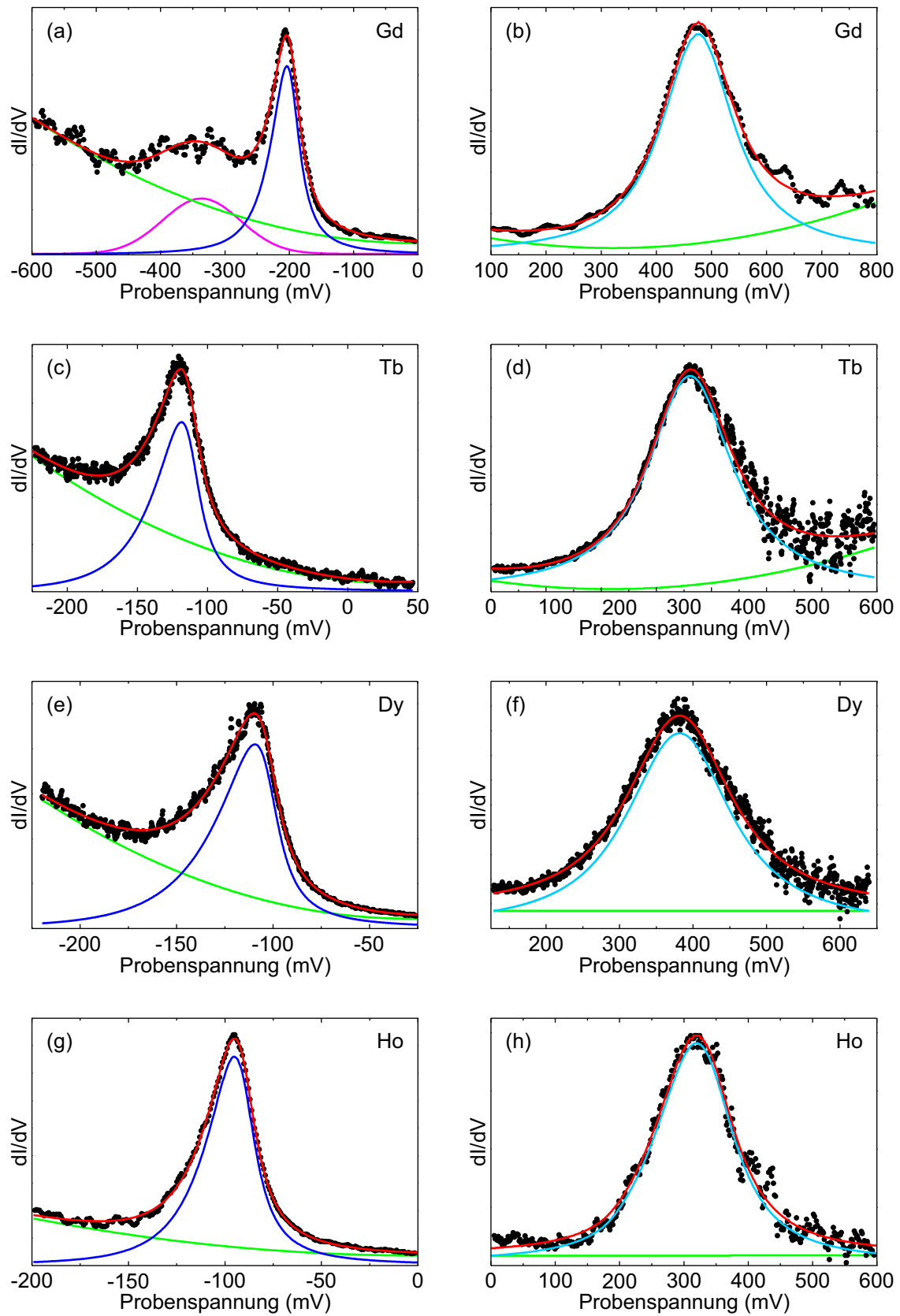


Abbildung 6.1: Fitanalyse (1. Übersicht) der Lanthanid-Tunnelspektren bei  $T = 10$  K.

6.1 Linienbreiten bei tiefer Temperatur: e-e- und e-m-Streuung

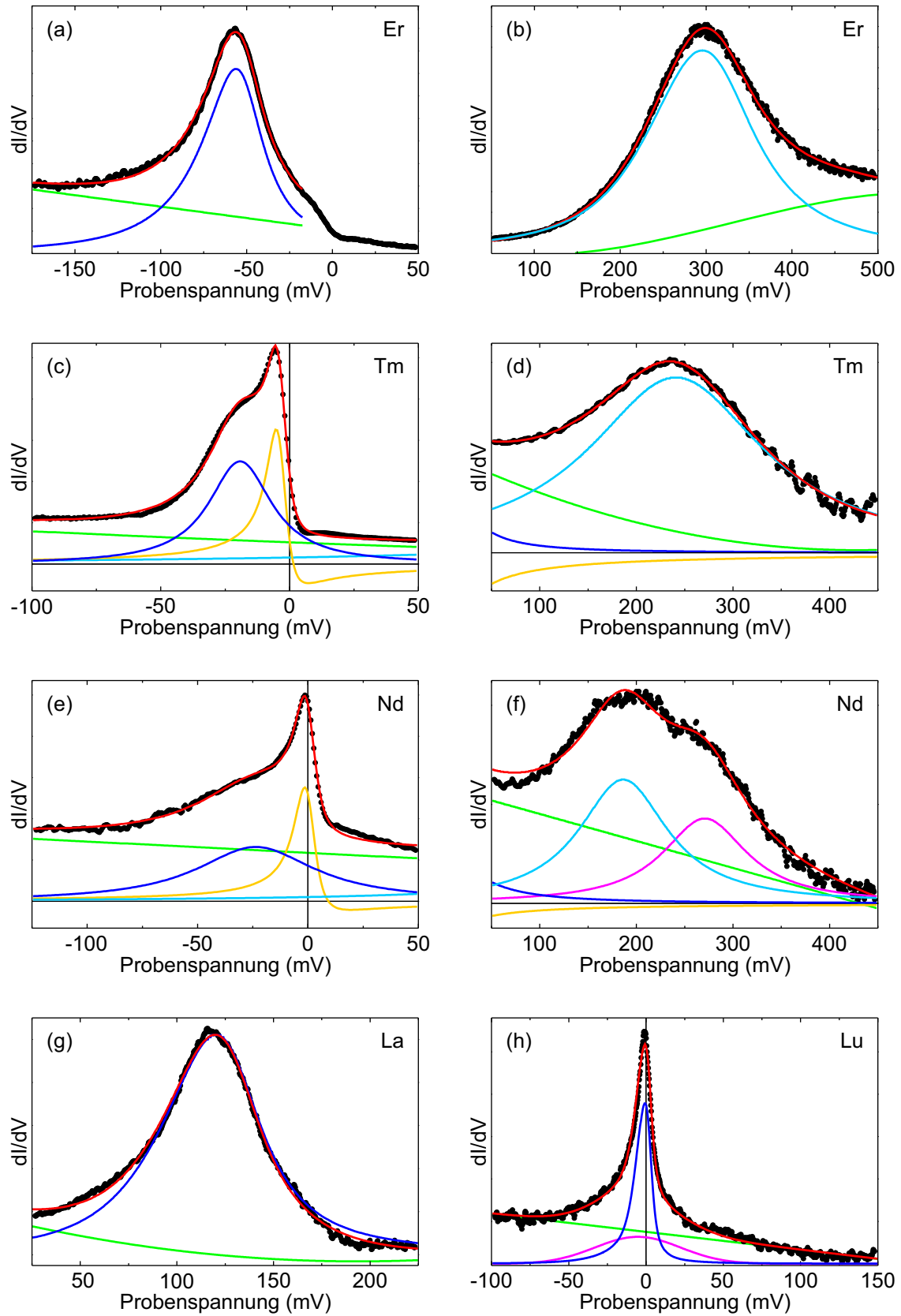


Abbildung 6.2: Fitanalyse (2. Übersicht) der Lanthanid-Tunnelspektren bei  $T = 10$  K.

ten Winkelauflösung von STS. Eine Analyse der Linienform mit einfachen Lorentzlinien (Modell 2.4.1) würde also nicht zu befriedigenden Ergebnissen führen. Um den Effekt der Banddispersion einzubeziehen, wird das Modell 2.4.2 benutzt, welches außerdem berücksichtigt, daß die Lebensdauer eines angeregten Zustands nicht überall im Oberflächenband gleich ist, sondern eine Energieabhängigkeit aufweist. Dabei wird  $\Gamma(E) = \Gamma_{e-e}(E) + \Gamma_{e-ph}(E)$  (s. Gl. 2.5 und 2.9) für  $T = 0$  angesetzt, da die einzelnen Beiträge sich kaum gegenüber den Werten bei 10 K unterscheiden. Zusätzlich kann an dieser Stelle vorweggenommen werden, daß mit Ausnahme von Lu die Bindungsenergien aller Oberflächenzustände im Betrag größer als die Debye-Energie sind,  $|E_0| > \hbar\omega_D$ , so daß der  $e-ph$ -Beitrag zur Linienbreite konstant ist. Für Gl. 2.10 werden die in Tab. 2.2 angegebenen gerechneten Werte von  $\lambda$  und experimentell bestimmten Debye-Energien benutzt [Skr90]. Der  $\beta$ -Faktor in Gl. 2.5 ist unbekannt und somit der einzige freie Fitparameter für die Bestimmung der Linienbreite.

Die Ergebnisse der Fitanalyse zeigen Abb. 6.1 und Abb. 6.2 im Überblick anhand ausgewählter, repräsentativer Spektren. Die Spektren der magnetischen Lanthanidmetalle wurden jeweils getrennt in Majoritäts- (mit „ $\uparrow$ “ gekennzeichnet) und Minoritätszustand („ $\downarrow$ “), um die Details deutlicher erkennen zu können. Die roten Linien setzen sich aus dem Majoritäts- (dunkelblau) und dem Minoritätspeak (hellblau) des Oberflächenzustands und einem parabolischen Untergrund 2. Ordnung zusammen, welcher Tunnelprozesse in Volumenzustände berücksichtigt. Eine Zusammenfassung der aus der Fitanalyse gewonnenen Parameter zeigt Tab. 6.1. Einige Spektren zeigen zusätzliche Strukturen (rosa, gelb), deren Ursache im folgenden diskutiert wird.

Für die Elemente Gd bis Ho (Abb. 6.1) und La (Abb. 6.2(g)) kann das Fitmodell die Spektren sehr gut beschreiben. Die einzige Besonderheit ist ein zusätzliches Signal unterhalb des Majoritätszustandes von Gd(0001), welches durch ein Gaußprofil mit 100...200 meV Breite und einer Bindungsenergie von -350...-250 meV, je nach Spektrum stark variierend, beschrieben werden kann (rosa Linie in Abb. 6.1(a)). Auch die Intensität dieser zusätzlichen Struktur schwankt sehr stark, in einigen Tunnelspektren verschwindet sie fast vollständig. Da dieses Signal, anders als der Oberflächenzustand, nicht reproduzierbar ist, handelt es sich hierbei vermutlich um Spitzenzustände (vgl. Abb. 3.8).

Im Er-Spektrum (Abb. 6.2(a)) zeigt sich ein plötzlicher Einbruch der differentiellen Leitfähigkeit an der Fermikante. Ähnliche, unterschiedlich stark ausgeprägte „Dips“ bei  $E_F$  können auch in den Spektren von La, Gd, Tb, Dy und Ho reproduzierbar gemessen werden (hier nicht gezeigt). Dieser Effekt könnte im Zusammenhang mit den zusätzlichen Strukturen von Tm und Nd stehen und wird in Kap. 7.2 diskutiert, an dieser Stelle aber zunächst ignoriert. Abweichend von den anderen Tunnelspektren zeigt Er darüber hinaus einen deutlicheren Anstieg des  $dI/dU$ -Untergrunds oberhalb des Minoritätszustandes (Abb. 6.2(b)), der deswegen mit einem Polynom 3. Ordnung angepaßt wurde.

Die Spektren von Tm (Abb. 6.2(c,d)) und Nd (e,f) zeigen Abweichungen, die im Modell 2.4.2 nicht zu verstehen sind: Direkt an der Fermikante zeigt sich ein sehr scharfes Signal mit hoher Intensität, welches sich mit einem Fano-Profil gut beschreiben läßt (gelbe Linie). Die Herkunft dieses Signals ist unbekannt, wird aber ausführlich in Kap. 7.2 diskutiert. Weil durch die starke Überlagerung dieses Peaks mit dem Majoritätszustand die zu erwartende Asymmetrie von letzterem nicht ermittelt werden kann, sind diese



### 6.1 Linienbreiten bei tiefer Temperatur: e-e- und e-m-Streuung

4f-Metall	$E_0$ (meV)	$\Delta_{ex}$ (meV)	$\beta$ (eV <sup>-1</sup> )	$\Gamma(E_0)$ (meV)	$\tau(E_0)$ (meV)
La	130 ± 5	0	0,69 ± 0,05	49 ± 10	13 ± 3
Nd <sub>↑</sub>	-18 ± 5	205 ± 11	–	70 ± 10	9 ± 2
Nd <sub>↓</sub>	187 ± 10		–	120 ± 10	5,5 ± 0,5
Gd <sub>↑</sub>	-191 ± 9	661 ± 14	0,30 ± 0,05	33 ± 5	20 ± 3
Gd <sub>↓</sub>	470 ± 10		0,28 ± 0,03	134 ± 10	4,9 ± 0,4
Tb <sub>↑</sub>	-111 ± 5	585 ± 7	0,45 ± 0,05	22 ± 5	30 ± 7
Tb <sub>↓</sub>	474 ± 5		0,39 ± 0,03	184 ± 10	3,6 ± 0,2
Dy <sub>↑</sub>	-102 ± 5	504 ± 7	0,42 ± 0,06	19 ± 5	35 ± 9
Dy <sub>↓</sub>	402 ± 5		0,50 ± 0,02	170 ± 10	3,9 ± 0,3
Ho <sub>↑</sub>	-90 ± 10	437 ± 14	0,52 ± 0,05	19 ± 9	35 ± 16
Ho <sub>↓</sub>	347 ± 10		0,48 ± 0,05	125 ± 10	5,3 ± 0,5
Er <sub>↑</sub>	-51 ± 10	369 ± 7	3,6 ± 0,2	30 ± 10	22 ± 8
Er <sub>↓</sub>	318 ± 5		0,67 ± 0,04	146 ± 10	4,5 ± 0,3
Tm <sub>↑</sub>	-19 ± 5	259 ± 11	–	29 ± 5	23 ± 4
Tm <sub>↓</sub>	240 ± 10		–	190 ± 30	3,5 ± 0,6
Lu	2,0 ± 0,5	0	–	5,0 ± 0,8	130 ± 20

Tabelle 6.1: Mittelwerte für die aus der Fitanalyse ermittelten Parameter  $E_0$ ,  $\Delta_{ex}$ ,  $\beta$ ,  $\Gamma$  und  $\tau$ . Für einige Zustände konnte kein  $\beta$  ermittelt werden.

Tunnelspektren mit dem einfacheren Modell 2.4.1 analysiert worden. Es ist zu erwarten, daß dies zu etwas größeren Linienbreiten führt, weil die untere, breitere Flanke des Majoritätspeaks einziger Anhaltspunkt für die Bestimmung der Linienbreite ist. Durch Vergleich der Asymmetrien der anderen Majoritätszustände läßt sich abschätzen, daß die Linienbreite im Modell 2.4.1 ca. 5...10 meV größer ist als mit Modell 2.4.2. Eine sinnvolle Ermittlung des  $\beta$ -Wertes ist nicht möglich, weil im einfachen Modell nur eine Lorentzkurve den Oberflächenzustand beschreibt und somit eine Energieabhängigkeit der Linienbreite nicht berücksichtigt wird.

Zusätzlich zeigt Nd(0001) rechts vom Minoritätszustand ( $(270 \pm 5)$  meV) eine breite Schulter (rosa Linie), deren Ursache ebenfalls nicht geklärt werden kann. Wie in Kap. 5.2.2 erläutert, weist das Temperaturverhalten des Nd-Spektrums darauf hin, daß dieses Signal unabhängig vom Oberflächenzustand existiert.

Das Tunnelspektrum von Lu(0001) läßt sich nur unbefriedigend mit Modell 2.4.2 beschreiben. Eine zusätzliche Gaußkurve (rosa Linie) ist für eine akzeptable Anpassung notwendig, deren Erklärung ist aber nicht ohne weiteres möglich. Eine Diskussion dieses Spektrums folgt gesondert in Kap. 6.1.3 zusammen mit dem Vorschlag für eine verbesserte Analyse.

Vor einer Diskussion der Linienbreiten sollten an dieser Stelle die Bindungsenergien kommentiert werden. Die Lage der Oberflächenzustände weicht im Experiment in den meisten Fällen gegenüber den Ergebnissen aus Bandstrukturrechnungen zu kleineren Energien ab. Besonders deutlich ist dies bei Lu(0001), wo sich das Bandmaximum nur

knapp oberhalb der Fermikante befindet. Wegen der Abwärtsdispersion ist das Band also nur teilweise unbesetzt. Demgegenüber zeigt die Rechnung in Abb. 2.1(b) das Maximum bei ca. 100 meV oberhalb  $E_F$ , somit wäre das Oberflächenband vollständig unbesetzt [Bih04, Chu04]. Bei La(0001) befindet sich das Band nach der Rechnung bei 175 meV, also 45 meV über dem hier experimentell bestimmten Wert (s. Abb. 2.1(a)). Ähnliche Abweichungen zwischen Theorie und Experiment sind für den Oberflächenzustand von Ce(0001) [Sch03] und Tm(0001) [Bod94] sowie für den Minoritätszustand von Gd(0001) bekannt [Kur02]. Letztgenannte Studie befaßte sich ausführlich mit diesem Problem, ohne jedoch eine Erklärung finden zu können. Allgemein offenbart sich hier aber, daß die Beschreibung der  $4f$ -Metalle selbst mit neuesten Methoden der Dichtefunktionaltheorie noch nicht so gut gelingt, wie man es von einfacheren Systemen her gewohnt ist. Alternative Ansätze zur Beschreibung der Bandstruktur könnten helfen, die experimentellen Ergebnisse exakter zu beschreiben [San04].

Neben den in Tab. 6.1 aufgeführten Resultaten erhält man aus der Fitroutine den Parameter  $p_1$ , welcher proportional zur effektiven Masse  $m^*$  ist (s. Gl. 2.29). Dieser nimmt Werte in der Größenordnung  $\sim 30\dots 100 \text{ eV}^{-1}$  an. Die effektive Austrittsarbeit  $\phi_{\text{eff}}$  und der Spitze-Probe-Abstand  $z$  sind zwar nicht bekannt, mit der realistischen Annahme  $\phi_{\text{eff}} > 2 \text{ eV}$  und  $z < 15 \text{ \AA}$  läßt sich aber die effektive Masse abschätzen zu  $m^*/m < -5$ , was kompatibel zu dem am Ce(0001)-Oberflächenzustand gemessenen Wert von  $m^*/m = -8 \pm 2$  ist [Sch03]. Dies unterstreicht den hohen lateralen Lokalisationsgrad der Lanthanidmetall-Oberflächenzustände.  $p_1$  weist große Schwankungen auf (bis zu 40%), was natürlich nicht durch variierende Dispersionen verursacht wird. Vielmehr ist anzunehmen, daß eine sich verändernde Winkelverteilung des Tunnelprozesses große Auswirkungen auf den Parameter im Rahmen des Modells hat, die durch verschiedene Geometrien der Tunnelspitze oder Oberflächeninhomogenitäten verursacht werden kann.

### 6.1.2 Diskussion

Da die elektronische Struktur der dreiwertigen Lanthanidmetalle sehr ähnlich ist, stellt sich die Frage, ob sich aus der inversen Lebensdauer der Oberflächenzustände eine Systematik ableiten läßt, ähnlich wie es erfolgreich in Kap. 5.1 mit der Austauschaufspaltung gezeigt werden konnte. Abb. 6.3(a) zeigt die Linienbreite  $\Gamma$  aus Tab. 6.1 für alle gemessenen Oberflächenzustände als Funktion der Bindungsenergie. Es ist keine quadratische Energieabhängigkeit gemäß Gl. 2.5 erkennbar, was an den aus der Analyse gewonnenen sehr unterschiedlichen  $\beta$ -Werten zwischen 0,3 und 0,7  $\text{eV}^{-1}$  (bei Er sogar bis 3,6  $\text{eV}^{-1}$ ) erkennbar ist. Allerdings zeigt sich bei einigen Elementen schon ein deutlicher Unterschied im  $\beta$ -Wert des Majoritäts- gegenüber dem des Minoritätszustands. Dies legt den Verdacht nahe, daß spinabhängige Streumechanismen wie  $e$ - $m$ -Streuung einen direkten Vergleich der beiden spinpolarisierten Zustände nicht zulassen. Die  $e$ - $ph$ -Streuung kann nicht für die großen Unterschiede verantwortlich gemacht werden, weil sie sich innerhalb der Lanthanidreihe nicht besonders unterscheidet (vgl. Tab. 2.2).

Die Auftragung über der Energie zeigt allerdings einen klaren Unterschied zwischen den inversen Lebensdauern der Majoritätszustände einerseits und jenen der Minoritätszustände andererseits: Während erstere relativ klein bleiben ( $\Gamma < 40 \text{ meV}$ ), zeigen die unbesetzten Zustände – mit Ausnahme von La – recht große Linienbreiten

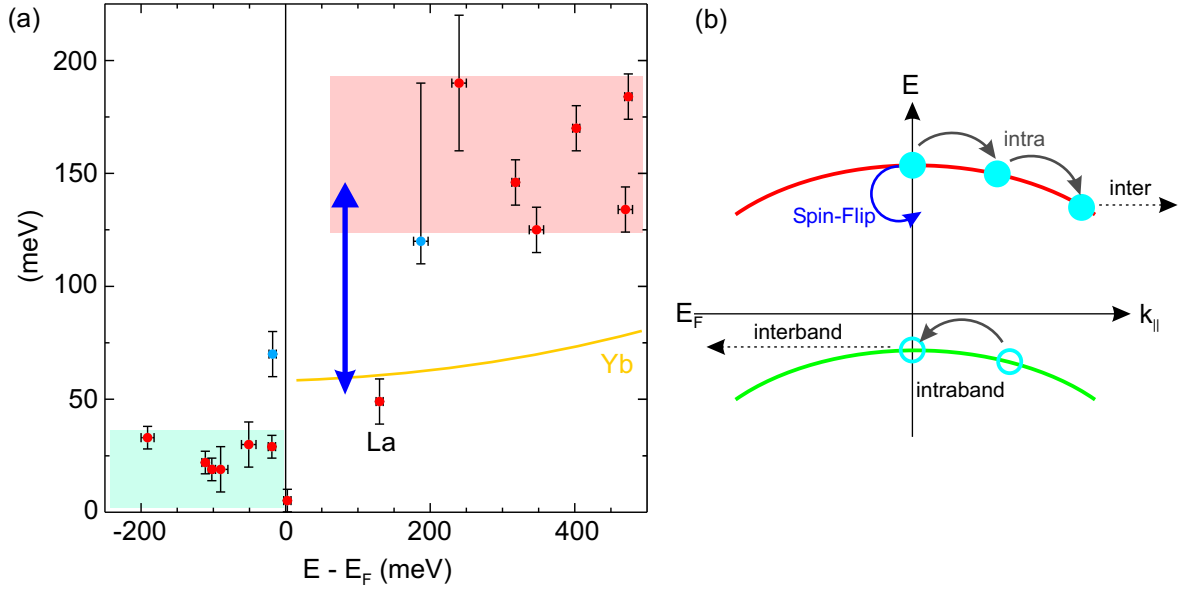


Abbildung 6.3: (a) Übersicht der Linienbreiten aller Lanthanidmetall-Oberflächenzustände bei  $T = 10$  K als Funktion der Bindungsenergie. Die Majoritätszustände unterhalb  $E_F$  zeigen viel kleinere Breiten als die Minoritätszustände oberhalb. Der ebenfalls unbesetzte La-Oberflächenzustand hat eine deutlich kleinere Linienbreite als die unbesetzten Zustände der magnetischen Lanthanide. Die Linienbreiten von Nd (mit einer anderen magnetischen Struktur als die schweren Lanthanide) ist hellblau markiert. Zum Vergleich ist die Linienbreite des in Kap. 4.2 untersuchten Yb-Volumenbandes eingezeichnet (gelb). (b) Die schematische Darstellung der möglichen Streukanäle für das Majoritäts- (grün) und das Minoritätsband (rot) kann die unterschiedlichen Lebensdauern qualitativ erklären.

( $\Gamma > 120$  meV). Um diese systematische Differenz hervorzuheben, sind die beiden „Gruppen“ in Abb. 6.3(a) farbig unterlegt.

Das unterschiedliche Verhalten der Dynamik kann qualitativ verstanden werden, wenn man die möglichen Streukanäle miteinander vergleicht, welche in Abb. 6.3(b) illustriert sind. Die Majoritätsbänder sind vollständig besetzt. Wenn also nach Anregung des Systems ein Loch im Oberflächenband zurückbleibt, so kann es durch  $e$ - $e$ -Streuung innerhalb des Bandes (d.h. Intrabandstreuung) relaxieren. Da die effektive Masse negativ ist, wandert dabei das Loch energetisch aufwärts bis zum Bandmaximum im Zentrum der Oberflächen-Brillouinzone  $\bar{\Gamma}$ . Dort aber ist eine weitere Relaxation über Intrabandstreuung nicht möglich, es bleibt nur die Möglichkeit, an Volumenzuständen zu streuen (Interbandstreuung). An dieser Stelle ist dies aber mit einem relativ großen Impulsübertrag verbunden, was die Wahrscheinlichkeit bzw. die Streurrate für den Interbandübergang stark reduziert [Ech04]. Deshalb ist zu erwarten, daß die Lebensdauer am Bandmaximum des besetzten (d.h. des Majoritäts-) Bandes vergleichsweise groß und somit die Linienbreite klein ist.

Die Situation ändert sich für die Minoritätsbänder, welche weitgehend unbesetzt sind. Eine Anregung des Systems führt hier also zur Besetzung des ebenfalls abwärts dispergierenden Oberflächenbandes mit einem Elektron. Dieses relaxiert mittels Intrabandübergängen energetisch abwärts und gleichzeitig in Richtung des Brillouinzonrandes, wo das Oberflächenband mit Volumenzuständen überlappt und die Interbandstreuung

## 6 Lebensdauern der Oberflächenzustände

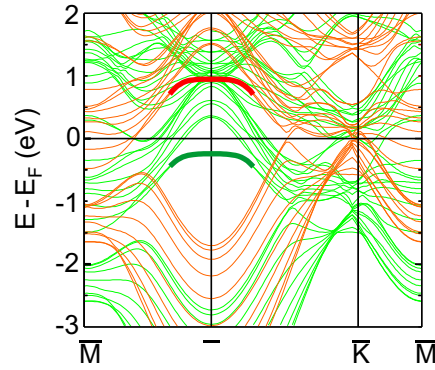


Abbildung 6.4: Überlagerung der Majoritäts- (grün) mit der Minoritäts-Oberflächenbandstruktur (rot) von Gd(0001) im Grundzustand (vgl. Abb. 2.1(c,d)). Die beiden Komponenten des Oberflächenzustands um  $\bar{\Gamma}$  sind mit breiten Linien hervorgehoben.

als zusätzlicher Streukanal sehr wahrscheinlich wird. Es ist also zu erwarten, daß ein angeregter Zustand im Minoritätsband des Oberflächenzustands kürzer lebt als im Majoritätsband, und allein das Wechselspiel von Intraband- und Interbandstreuung und die Details der Bandstruktur können dies erklären.

Eine weitere Erklärung für die unterschiedlichen Linienbreiten ergibt sich aus der Tatsache, daß die beiden Bänder im Grundzustand stark spinpolarisiert sind. So beträgt die Spinpolarisation des Gd(0001)-Majoritätsbandes fast 100% [Fed01]. Vergleicht man die Minoritäts-Linienbreiten der magnetischen Lanthanidmetalle mit der Linienbreite des ebenfalls unbesetzten, aber nichtmagnetischen La(0001)-Oberflächenzustands, so erkennt man eine relativ große Differenz von ca. 100 meV, während  $\Gamma(\text{La})$  gegenüber den Majoritäts-Linienbreiten nur wenig größer ist. Der große Unterschied zwischen Majoritäts- und Minoritäts-Lebensdauern der magnetischen Lanthanide scheint also nur zum Teil durch die unterschiedlichen Beiträge von Intraband- und Interbandstreuung zustande zu kommen (sonst hätte die La-Lebensdauer deutlich kleiner sein müssen), vielmehr liegt die Ursache in der Spinabhängigkeit der Bandstruktur begründet. Bislang wurde die  $e$ - $m$ - oder Spin-Flip-Streuung als weiterer Streukanal nicht berücksichtigt. Die Vernachlässigung ist für die Majoritätskomponenten auch zulässig, weil bei der hohen Spinpolarisation ein Spin-Flip innerhalb des Oberflächenbandes sehr unwahrscheinlich ist (vgl. auch Diskussion in Kap. 6.3) und weil Spin-Flip-Streuung in Volumenbänder mit kleinem Impulsübertrag nicht möglich ist, wie aus Abb. 6.4 am Beispiel der Gd(0001)-Bandstruktur zu entnehmen ist. Der Oberflächen-Majoritätszustand (hervorgehoben mit fetter grüner Kurve) befindet sich um  $\bar{\Gamma}$  in einer Bandlücke sowohl der Majoritäts- (grün) als auch der Minoritäts-Bandstruktur (rot). Dagegen kann die  $e$ - $m$ -Streuung beim Minoritätsband (rote fettgedruckte Kurve) dominieren, weil dieses stark mit unbesetzten Volumenzuständen des Majoritätsbandes überlappt. Ein Minoritäts-Elektron kann mittels eines Spin-Flips in eines der Majoritäts-Volumenbänder übergehen, wobei der Spin durch Magnonenanregung oder Spin-Flip-Anregung eines weiteren Elektrons erhalten bleibt.

Die Dominanz der  $e$ - $m$ -Streuung wird durch den blauen Pfeil in Abb. 6.3(a) angedeutet. Sie erklärt den wesentlichen Unterschied zwischen der inversen Lebensdauer der spinpolarisierten Minoritätszustände (starke  $e$ - $m$ -Streuung) auf der einen Seite und jener der Majoritätszustände (vernachlässigbare  $e$ - $m$ -Streuung) sowie des unmagneti-

## 6.1 Linienbreiten bei tiefer Temperatur: e-e- und e-m-Streuung

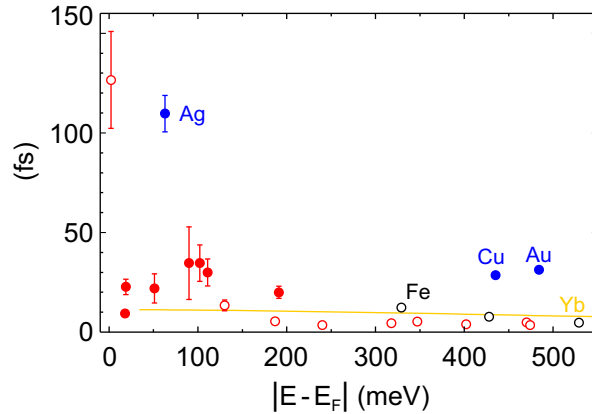


Abbildung 6.5: Vergleich der ermittelten Lebensdauern der Lanthanid-(0001)-Oberflächenzustände (rot) mit Lebensdauern von Edelmetall-Oberflächenzuständen (blau, [Kli00]), von Fe-Volumenzuständen (schwarz, [Kno00]) und von Yb-Volumenzuständen (gelb, s. Kap. 4.2). Besetzte Zustände sind durch gefüllte, unbesetzte durch offene Kreise gekennzeichnet.

schen La (keine Spinpolarisation, also keine  $e-m$ -Streuung) auf der anderen Seite. Auch die in Kap. 4.2 gemessenen Linienbreiten der Volumenzustände im nichtmagnetischen Yb (gelbe Linie in Abb. 6.3(a)) sind im hier betrachteten Energiebereich vergleichbar mit der La-Linienbreite und heben den großen Unterschied zu den magnetischen Minoritätszuständen hervor (vgl. Abb. 4.7).

In diesem Bild können schließlich auch die Lebensdauer-Verbreiterungen für Nd(0001) verstanden werden, welche in Abb. 6.3(a) hellblau gekennzeichnet sind. Der Majoritätszustand zeigt eine viel größere Linienbreite als alle anderen Majoritätsbänder, was auf den ersten Blick nicht mit dem o.g. qualitativen Bild zusammenpaßt. Allerdings zeigt Nd(0001) bei 10 K als einziges der hier untersuchten magnetischen Lanthanidmetalle eine antiferromagnetische Ordnung innerhalb der Oberflächenebene, während die anderen eine ferromagnetische Kopplung aufweisen. Bei dieser niedrigen Temperatur ist nur Nd(0001) relativ schwach spinpolarisiert. Somit sind Spin-Flip-Streuprozesse der Majoritätslöcher in Minoritätszustände desselben Bandes möglich, und der zusätzliche Zerfallskanal erhöht die inverse Lebensdauer.

Das Fazit dieser Diskussion zeigt, daß die in Tab. 6.1 angegebenen  $\beta$ -Werte durch ein zu einfaches Modell ermittelt wurden, welches die in Wahrheit komplizierte Impuls- und Energieabhängigkeit von Intraband- und Interbandstreuung unzureichend und die  $e-m$ -Streuung gar nicht berücksichtigt. Ein quantitatives Verständnis setzt aber Rechnungen auf der Grundlage von spinabhängigen Bandstrukturen sowohl des Volumens als auch der Oberfläche für alle Lanthanidmetalle voraus, die bislang nicht existieren. Bei den meisten Lanthaniden fehlt es bereits an der Voraussetzung für solche Rechnungen, nämlich der Kenntnis der Bandstrukturen.

Abb. 6.5 zeigt, daß die Lebensdauern der Lanthanidmetall-Oberflächenzustände grob vergleichbar mit denen der Yb-Volumenzustände aus Kap. 4.2 sowie mit Volumenzustands-Lebensdauern in Fe sind [Kno00]. Andererseits sind sie deutlich kleiner als bei den stark delokalisierten (111)-Oberflächenzuständen der Edelmetalle [Kli00]. Der Unterschied kann qualitativ durch die um eine Größenordnung höhere Zustandsdichte an der Fermikante der  $3d$ - und  $4f$ -Übergangsmetalle im Vergleich zu jener der Edelmetalle

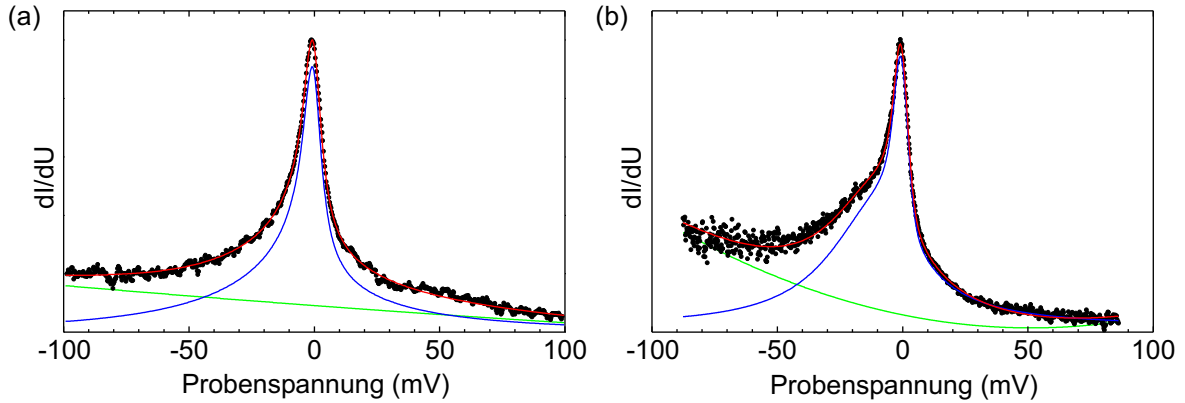


Abbildung 6.6: Fitanalyse des Lu(0001)-Oberflächenzustands mit Modell 2.4.3: Trotz der sich deutlich unterscheidenden niederenergetischen Flanken (vermutlich verursacht durch zwei Spitzen mit jeweils anderer Winkelverteilung des Tunnelstroms) lassen sich beide Tunnelspektren mit ähnlichen Fitparametern anpassen.

verstanden werden. Der größere Phasenraum führt zu einer höheren Anzahl an Auger-Zerfallskanälen für angeregte Zustände (vgl. Kap. 2.2.1). Daß die Lebensdauern der in allen drei Dimensionen stark lokalisierten Oberflächenzustände andererseits vergleichbar mit denen von Yb- und Fe-Volumenzuständen sind, scheint zunächst ungewöhnlich: Durch die Lokalisierung eines Zustands würde man allgemein eine größere Lebensdauer erwarten. Allerdings ist die räumliche Ausdehnung des Oberflächenzustands immer noch in der Größenordnung des Atomdurchmessers, was gemäß theoretischer Berechnungen die Lebensdauern – verglichen mit denen eines delokalisierten, dreidimensionalen Zustands – nicht signifikant erhöhen sollte [Zar00].

### 6.1.3 Bandstruktur-Details bei Lu(0001)

Der Fit des Tunnelspektrums von Lu(0001) zeigt besonders große Abweichungen zur Messung (s. Abb. 6.2(h)). So zeigt sich eine sehr scharfe Spitze direkt bei  $E_F$ , was zunächst nicht überrascht, weil sowohl die  $e-e$ - als auch die  $e-ph$ -Streuung bei  $T = 0$  an der Fermikante verschwindet (d.h. die Lebensdauer divergiert). Allerdings ist für  $\Gamma \rightarrow 0$  zu erwarten, daß die spektrale Breite praktisch nur durch die thermische Verbreiterung  $3,5 k_B T \approx 3 \text{ meV}$  im Experiment gegeben ist. Die Fitanalyse ergibt aber *nach* Abzug dieser thermischen Verbreiterung am Bandmaximum  $E_0(\text{Lu}) = (1,3 \pm 0,8) \text{ meV}$  eine Linienbreite von  $\Gamma(E_0(\text{Lu})) = (5,0 \pm 0,5) \text{ meV}$ . Diese im Verhältnis zur Bindungsenergie relativ große Linienbreite kann nicht durch  $e-e$ - und  $e-ph$ -Streuung erklärt werden. Wahrscheinlicher ist, daß sich hier der Einfluß von Defektstreuung zeigt. Möglich ist aber auch, daß die experimentelle Auflösung nicht allein durch die thermische Verbreiterung gegeben ist (vgl. Kap. 3.3). Während dieser zusätzliche Beitrag wegen des kleinen Wertes in der Analyse der anderen Spektren vernachlässigt werden kann, muß für den Fit von Lu-Spektren ein energieunabhängiger Parameter hinzugefügt werden.

Andererseits zeigt das Tunnelspektrum von Lu(0001) einen relativ breiten Sockel unter der scharfen Spitze. Beide lassen sich nicht gleichzeitig im Modell 2.4.2 beschreiben. Ein akzeptables Ergebnis erhält man nur, wenn der breite Sockel durch eine zusätzliche Gaußkurve (rosa) beschrieben wird, deren physikalische Interpretation allerdings

## 6.1 Linienbreiten bei tiefer Temperatur: e-e- und e-m-Streuung

$E_0$ (meV)	$\Delta E$ (meV)	$k_{\max}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\phi_{\text{eff}}$ (eV)	$z$ ( $\text{\AA}$ )	$\Gamma(E_{\max})$ (meV)
$-17 \pm 2$	$20,3 \pm 0,3$	$0,64 \pm 0,09$	$2,11 \pm 0,05$	$10,9 \pm 0,5$	$8 \pm 2$

Tabelle 6.2: Fitparameter aus der Analyse des Lu-Tunnelspektrums nach Modell 2.4.3.

schwierig ist. Die  $e$ - $e$ - und  $e$ - $ph$ -Kopplungen bewirken zwar eine zunehmende inverse Lebensdauer mit wachsendem Abstand von  $E_F$ , in dem betrachteten Energieintervall sind bei physikalisch sinnvollen Parametern für  $\beta$  und  $\lambda$  allerdings nur geringe Änderungen zu erwarten, welche die Breite des Sockels nicht wiedergeben können.

Die Ergebnisse zeigen, daß das bislang verwendete Modell 2.4.2 zu einfach für eine gute Beschreibung des Rastertunnelspektrums von Lu(0001) ist. Insbesondere die Annahme einer einfachen quadratischen Banddispersion stellt sich im Vergleich zu der gerechneten Dispersion (Abb. 2.1(b)) als falsch heraus, wie bereits in Kap. 2.4.3 diskutiert wurde. Demnach wird die Dispersion des Oberflächenbandes besser durch ein Polynom 4. Ordnung beschrieben mit einem lokalen Minimum am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt und einem Maximum etwa auf einem Viertel des Wegs zum Brillouinzone-Rand. Dies hat u.a. große Auswirkungen auf die Zustandsdichte des Oberflächenbandes (s. Abb. 2.10). Im folgenden werden die Lu(0001)-Rastertunnelspektren mit diesem Modell 2.4.3 analysiert und anschließend diskutiert.

Abb. 6.6 zeigt neben dem bereits in Abb. 6.2(h) vorgestellten ein zweites Rastertunnelspektrum an Lu(0001) bei  $T = 10$  K. Während im relevanten, das Spektrum dominierenden Bereich ( $-10 \dots 10$  mV) kein Unterschied besteht, zeigt (b) links eine breitere Flanke als (a). Dies ist sehr wahrscheinlich auf den Einfluß der Tunnelspitze zurückzuführen. Für verschiedene Spitzen kann eine veränderte Winkelverteilung des Tunnelstroms erwartet werden, d.h. die Spitzen sind in unterschiedlicher Weise auf die Details der Bandstruktur im Bereich  $k_{\parallel} \neq 0$  empfindlich. Die variierenden Formen stellen einen guten Test des Modells 2.4.3 dar: Wenn es zuverlässig ist, dann sollte sich der Spitzeneinfluß nur durch Änderungen in den Parametern  $\phi_{\text{eff}}$  und  $z$  äußern, während die relevanten Parameter zur Beschreibung der Banddispersion ( $E_0$ ,  $\Delta E$ ,  $k_{\max}$ ) für alle Spektren gleich bleiben müßten.

Die Fitanalyse ist ebenfalls in Abb. 6.6 gezeigt (rot), wobei zu dem Fit des Oberflächenzustands (blau) wieder ein quadratischer Untergrund (grün) addiert wird. Wie man erkennen kann, werden die Daten hervorragend wiedergegeben. Die Mittelwerte sowie Streuung der Fitparameter für alle ausgewerteten Spektren sind in Tab. 6.2 zusammengefaßt. Läßt man zunächst die Linienbreite außer acht, so variieren die Parameter tatsächlich nur wenig. Die Dispersion des Oberflächenbands läßt sich somit zuverlässig angeben (s. Abb. 6.7(a)). Der Vergleich mit der gerechneten Bandstruktur (Abb. 2.1(b)) ergibt eine gute Übereinstimmung in  $\Delta E$ , zeigt aber neben der bereits erwähnten Differenz in den Bindungsenergien auch einen deutlichen Unterschied in  $k_{\max}$ . Die Rechnung findet das Bandmaximum bei etwa einem Viertel des Wegs von  $\bar{\Gamma}$  nach  $\bar{K}$ , die Fitanalyse dagegen bei knapp  $2/3$ , wo die Bandstruktur bereits von Volumenbändern dominiert wird. Vermutlich wird also die aus der Analyse gewonnene Dispersion den wirklichen Verlauf des Oberflächenbandes nicht korrekt wiedergeben. Das verwendete Modell beruht auf der planaren Tunneltheorie, weshalb eine inkorrekte Wiedergabe der  $k_{\parallel}$ -Abhängigkeit nicht verwundert. Das Ergebnis zeigt aber, daß Zustände fernab vom

## 6 Lebensdauern der Oberflächenzustände

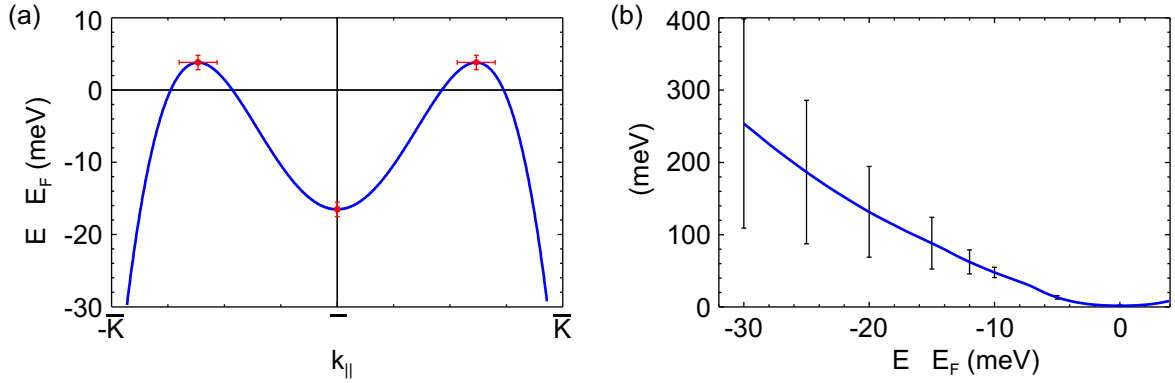


Abbildung 6.7: (a) Aus der Fitanalyse gewonnene Dispersion des Lu-Oberflächenbandes mit  $E_0 = (-17 \pm 2)$  meV,  $\Delta E = (20,3 \pm 0,3)$  meV und  $k_{\max} = (0,64 \pm 0,09)$  Å<sup>-1</sup>. (b) Während die Energieabhängigkeit der inversen Lebensdauer im relevanten Bereich des Tunnelspektrums (-10...10 mV) bei der Analyse verschiedener Spektren reproduzierbar ist, schwankt das Ergebnis bei größeren Bindungsenergien erheblich (vgl. Fehlerbalken).

Brillouinzonenzentrum durch die Singularität in der Zustandsdichte (vgl. Abb. 2.10(b)) ein dominantes Gewicht auf die Form des Tunnelspektrums haben. Dies wird bestätigt durch Berechnungen der totalen Zustandsdichte einige Å vor der Lu(0001)-Oberfläche [Bih04].

Auch die Parameter  $\phi_{\text{eff}}$  und  $z$  variieren kaum. Der Spitze-Probe-Abstand von 11 Å ist realistisch. Die effektive Austrittsarbeit ist vermutlich etwas zu klein, liegt aber noch im vernünftigen Bereich. Zunächst sind die geringen Unterschiede für verschiedene Spektren wie in Abb. 6.6(a) und (b) überraschend, allerdings stehen diese Parameter im Exponenten von Gl. 2.36, so daß schon kleine Änderungen einen Effekt zeigen.

Für die Bestimmung der Energieabhängigkeit der Linienbreite wurden  $\beta$ ,  $\lambda$  und  $\hbar\omega_D$  als freie Parameter behandelt. Darüber hinaus muß ein energieunabhängiger Offset  $\Gamma(E_F) = (2 \pm 1)$  meV hinzugefügt werden. Der Grund für diese zusätzliche Verbreiterung ist unbekannt. Hier könnte sich wieder ein geringer Beitrag von Defektstreuung oder die wahre experimentelle Energieauflösung zeigen (s.o.).

Für die Parameter der  $e$ - $ph$ -Streuung ergeben sich akzeptable Werte: Die  $e$ - $ph$ -Masseerhöhung  $\lambda = 1,4 \pm 0,9$  liegt zwar deutlich über dem von Skriver *et al.* gerechneten Parameter, verschiedene Experimente finden aber tatsächlich Werte bis zu 2,1 (s. Referenzen in [Skr90]). Die Debye-Energie liegt bei  $\hbar\omega_D = (12 \pm 4)$  meV. Dies ist zwar unter dem Volumenwert von 15,8 meV, allerdings im Rahmen des Fehlerintervalls damit noch übereinstimmend. Davon abgesehen ist bekannt, daß die Lu(0001)-Oberfläche eine gegenüber dem Volumen reduzierte Oberflächen-Debye-Energie von 10,4 meV aufweist (vgl. auch Kap. 6.3) [Wes95].

Die Bestimmung der  $e$ - $e$ -Streuung ist dagegen sehr ungenau. Der  $\beta$ -Wert variiert je nach analysiertem Tunnelspektrum zwischen 0 und 200 eV<sup>-1</sup>. Um dies besser bewerten zu können, ist der Mittelwert der Linienbreite als Funktion der Energie in Abb. 6.7(b) aufgetragen. Anhand der eingezeichneten Fehlerintervalle ist zu erkennen, daß im Bereich  $\pm 10$  meV um  $E_F$  die Linienbreite im wesentlichen von der  $e$ - $ph$ -Streuung verursacht wird. Dies ist gleichzeitig das Intervall, in dem das Tunnelspektrum klar vom Oberflächenzustand dominiert wird. Bei niedrigeren Energien nimmt die Intensität des



Oberflächenzustands im Tunnelspektrum rasch ab, was die Ermittlung der Linienbreite zunehmend unzuverlässiger macht. Entsprechend wird das Fehlerintervall immer größer. Im spektroskopisch entscheidenden Bereich liegt der Fehler deutlich unter 10 meV.

Die Schwierigkeit, mittels der Fitanalyse eine einfache energieabhängige Linienbreite nach Gl. 2.5 und 2.9 zu ermitteln, bestätigt die in Kap. 2.4.3 erwähnte Annahme, daß die Linienbreite nicht nur energie- sondern auch  $k$ -abhängig ist. Beispielsweise wird die  $e$ - $e$ -Streuung für ein Elektron am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt, mitten in der Bandlücke, im wesentlichen durch Intra-bandübergänge dominiert, während für ein Elektron mit der gleichen Energie  $E_0$  am abfallenden Ast des Oberflächenbandes zusätzlich Interbandübergänge in nahe liegende Volumenbänder möglich sind. Das Wechselspiel von Intra- und Interband-Streuung ist selbst in verhältnismäßig einfachen Systemen wie den Edelmetallen kompliziert [Vit03]. Für den weitaus komplexeren Oberflächenzustand von Lu(0001) werden ebenfalls nur aufwendige Rechnungen ein quantitatives Verständnis ermöglichen können. Angesichts dieser Umstände ist das erweiterte Modell zur Beschreibung des Lu-Rastertunnelspektrums als brauchbare Verbesserung zu bewerten.

Rückblickend können mit diesem Fazit auch die Linienbreiten der Majoritätszustände von Er und Tm besser interpretiert werden, welche relativ hoch sind, obwohl diese Zustände sehr nahe an der Fermikante liegen. Dies führt bei Er zu dem ungewöhnlich hohen  $\beta$ -Wert. Demgegenüber kann man die Majoritäts-Linienbreiten von Gd bis Ho praktisch mit einem einheitlichen  $\beta \approx 0,4 \text{ eV}^{-1}$  beschreiben. Eine mögliche Erklärung für die Unterschiede ist, daß das Oberflächenband bis einschließlich Ho noch eine reine Abwärtsdispersion zeigt und daß sich ab Er ein lokales Minimum bei  $\bar{\Gamma}$  bildet. Die zunächst aufwärts gerichtete Dispersion des vollständig besetzten Bandes ermöglicht demnach deutlich schnellere Relaxationen der angeregten Löcher, also größere inverse Lebensdauern. Eine Bandstrukturrechnung von paramagnetischem Tm(0001) zeigt bei genauer Betrachtung tatsächlich solch eine Dispersion [Bod94].

## 6.2 Defektstreuung an Adsorbaten

Der Einfluß von Defekten oder Verunreinigungen wurde bislang völlig außer acht gelassen. Dennoch zeigen sich auch auf den hier untersuchten Lanthanidoberflächen immer wieder Adsorbate, welche das Rastertunnelspektrum beeinflussen können. Es ist zu erwarten, daß die Möglichkeit für ein angeregtes Elektron oder Loch, an einem solchen Adsorbat zu streuen, zu einer zusätzlichen Verbreiterung  $\Gamma_{\text{def}}$  des Oberflächenzustands führt (s. Kap. 2.2.3). Am Beispiel der Dy(0001)-Oberfläche wird im folgenden geprüft, wie sich die Tunnelspektren bei Annäherung an ein Adsorbat verändern. Hierbei kann nicht nur gemessen werden, wie groß die zusätzliche Verbreiterung aufgrund der Defektstreuung ist, sondern es kann auch die laterale Ausdehnung des Adsorbateinflusses quantifiziert werden.

Abb. 6.8(a) zeigt das typische Bild einer mit Adsorbaten bedeckten Dy(0001)-Oberfläche bei einer Probertemperatur von 12 K (alle im folgenden gezeigten Daten sind bei dieser Temperatur gemessen worden). Die nominelle Bedeckung beträgt ca. 1/100 ML. Die Adsorbate zeigen ein spannungsabhängiges Höhenprofil: Unterhalb von  $-100 \text{ mV}$  erscheinen sie als Löcher im Dy-Film (b), darüber als Erhebungen (c). Die genaue Abhängigkeit ist in (d) dargestellt. Der Kontrast verschwindet exakt bei  $-100 \text{ mV}$ , was dem Maximum  $E_0$  des besetzten Dy-Oberflächenbandes entspricht. Es kann also nicht

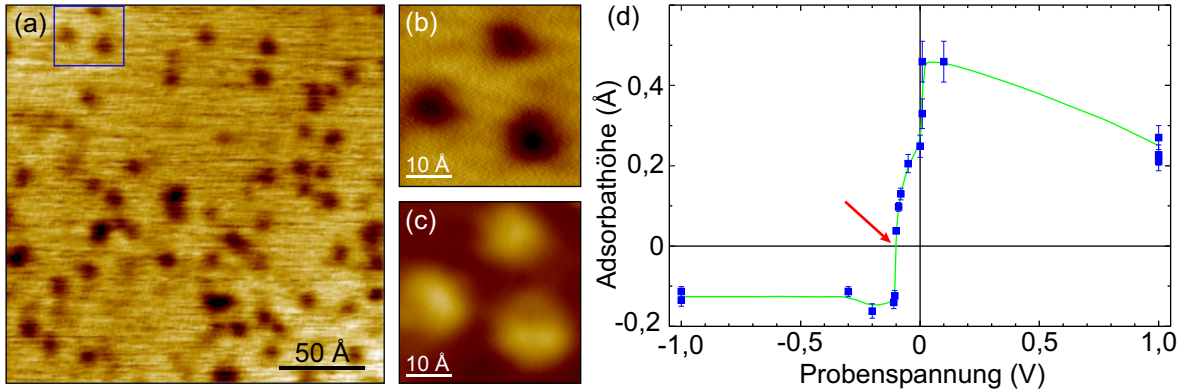


Abbildung 6.8: (a) Topographie einer adsorbatbedeckten Dy(0001)-Oberfläche ( $T = 12$  K), vermutlich handelt es sich um Wasserstoff ( $-0,2$  V,  $0,5$  nA). Die mit dem Kasten markierten Adsorbate sind in (b) und (c) mit unterschiedlicher Tunnelspannung ( $-0,2$  V bzw.  $+0,1$  V) näher aufgelöst. (d) Die Adsorbathöhe ist spannungsabhängig: Eine Kontrastumkehr findet genau bei  $-100$  meV statt (Pfeil), dem Bandmaximum des Majoritäts-Oberflächenzustands. Die grüne Linie dient zur Orientierung.

festgestellt werden, ob die Adsorbate tatsächlich auf der Dy-Oberfläche liegen oder ob sie in der Oberflächenlage eingebettet sind. Lateral lassen sich die Löcher im Querschnitt gut durch eine Gaußkurve der Breite (FWHM)  $(9 \pm 1)$  Å beschreiben (s. Linienscan in Abb. 6.10 oben), bei den Erhöhungen nimmt der Durchmesser etwas zu (max.  $12$  Å), wobei der Querschnitt mit steileren Flanken und einem breiteren Plateau von der Gaußform abweicht.

Die spannungsabhängige Höhe der Adsorbate läßt sich beim Vergleich eines Rastertunnelspektrums über einem Adsorbat mit dem der ungestörten Dy-Oberfläche verstehen (Abb. 6.9). Die Zustandsdichte des besetzten (Majoritäts-) Oberflächenzustands halbiert sich über dem Adsorbat. Da der Tunnelstrom dem Integral über die Zustandsdichte zwischen  $E_F$  und der eingestellten Tunnelspannung  $U$  entspricht, muß bei  $eU < -100$  meV während der Aufnahme eines STM-Bildes die Spitze über dem Adsorbat näher an die Probe gebracht werden, um einen konstanten Tunnelstrom halten zu können.

Die positive Adsorbathöhe bei höheren Spannungen wird durch einen zusätzlichen Peak verursacht, welcher nur in der Nähe des Adsorbats erscheint, von diesem also offenbar induziert wird. Dieser adsorbatinduzierte Zustand erscheint bei einer Energie von  $E_{\text{ads}} = (97 \pm 8)$  meV, ist also unbesetzt. Die Linienform läßt sich sehr gut mit einer (thermisch verbreiterten) Lorentzkurve der Breite  $\Gamma_{\text{ads}} = (100 \pm 20)$  meV beschreiben. Beide Werte ändern sich nicht mit lateralem Abstand, lediglich die Intensität nimmt mit zunehmendem Abstand ab. Der adsorbatinduzierte Zustand erhöht also im Bereich  $-100 \dots 300$  meV die Zustandsdichte gegenüber der ungestörten Oberfläche, so daß die STM-Spitze im Konstantstrom-Betrieb über dem Adsorbat entsprechend zurückgezogen wird. Bei großen Tunnelspannungen ( $eU > 400$  meV) reduziert sich die Höhe wieder, weil der Tunnelstrom durch die große Zustandsdichte des Minoritätszustandes (und später auch von Volumenzuständen) dominiert wird, welcher nicht signifikant vom Adsorbat beeinflusst wird. Vermutlich ist die intrinsische Streurrate des Minoritätszustands bereits so groß, daß die zusätzlichen Streukanäle am Adsorbat keine Rolle spielen. Das

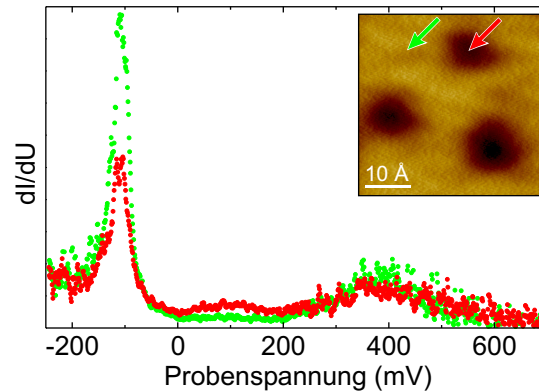


Abbildung 6.9: Rastertunnelspektren auf der sauberen Dy(0001)-Oberfläche (grün, s. Markierung im STM-Bild) und auf dem Adsorbat (rot), wo sich die Intensität des Majoritätszustands bei gleichzeitig größer werdender Linienbreite verringert. Außerdem zeigt sich ein zusätzlicher, breiter Peak bei 100 meV. Der Minoritätszustand bleibt weitgehend unverändert.

Rauschniveau der STS-Messungen ist allerdings beim Minoritätszustand deutlich größer, so daß eine signifikante Änderung schwieriger nachzuweisen wäre.

Leider kann nicht zweifelsfrei gesagt werden, worum es sich bei dem beobachteten Adsorbat handelt. Am wahrscheinlichsten ist aber Wasserstoff, denn in hochreinen Lanthanidmetallen verbleibt dieser als Hauptverunreinigung. Außerdem wird der während der Filmpräparation steigende Druck fast ausschließlich durch den ansteigenden Wasserstoff-Partialdruck verursacht. Eine spannungsabhängige Kontrastumkehr wurde bereits bei Wasserstoff-Domänen auf Gd(0001) beobachtet [Get99]. Es ist jedoch unklar, ob die Adsorbate während oder erst nach der Präparation auf die Oberfläche gelangen. Für die letzte Annahme spricht, daß die Adsorbate offenbar als Monomere statistisch auf der Oberfläche verteilt sind. Wären sie bereits beim Aufdampfen vorhanden, so ist wahrscheinlicher, daß durch das anschließende Tempern auf ca. 800 K eine geordnete Phase entstehen kann [Get99].

Um den Einfluß der Adsorbate auf die Tunnelspektren quantifizieren zu können, wurden Spektren mit jeweils unterschiedlichem lateralen Abstand zu einem Adsorbat analysiert (Anisotropien wurden nicht festgestellt). Dazu wurden die beiden Oberflächenzustands-Peaks mit dem die Dispersion berücksichtigenden Modell 2.4.2 gefittet, während der adsorbatinduzierte Zustand mit einer Lorentzkurve beschrieben wurde. Wie bereits oben erläutert, zeigt der Minoritätszustand keine systematischen Änderungen in der Nähe des Adsorbats. Auch der Adsorbatzustand ändert lediglich seine Intensität, nicht aber seine Breite und Position. Der laterale Anstieg der Intensität (grüne Werte in Abb. 6.10, die um den Faktor 10 gegenüber der Intensität des Majoritätszustands vergrößert sind) wird mit einer Gaußkurve der Breite  $(8,3 \pm 0,5) \text{ \AA}$  (FWHM) gut wiedergegeben. Dies ist im Rahmen des Fehlers identisch mit der Ausdehnung des Adsorbats in der Topographie. Die maximale Intensität liegt genau im Zentrum des Adsorbats und beträgt ca. 10% der Intensität des Majoritätszustands an dieser Position.

Der besetzte Zustand verliert über dem Adsorbat 60% gegenüber der weit entfernt gemessenen Intensität (s. blaue Punkte). Der laterale Einfluß scheint dabei mit einer Breite (FWHM) von  $(17 \pm 1) \text{ \AA}$  deutlich größer zu sein. Allerdings streut die Majoritätsintensität auch relativ stark, so daß man annehmen kann, daß sie auch durch andere

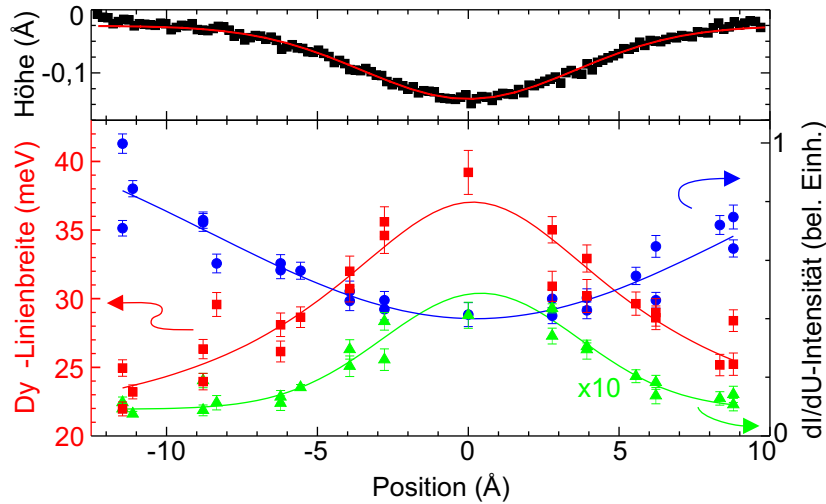


Abbildung 6.10: Oben: Topographie-Querschnitt durch ein Adsorbat ( $U = -0,3\text{ V}$ ). Unten: laterale Entwicklung der Linienbreite des Dy-Majoritäts-Oberflächenzustands (rot) und seiner Intensität (blau) im Vergleich zur Intensität des adsorbatinduzierten Zustands (grün). Alle gezeigten Verläufe lassen sich mit Gaußkurven (Linien) anpassen.

Einflüsse verändert wird. Die Änderung der Linienbreite des Majoritätspeaks zeigt wieder eine kleinere laterale Ausdehnung (rot): Weit entfernt (d.h.  $> 25\text{ Å}$ ) findet man die in Tab. 6.1 angegebene intrinsische Linienbreite  $\Gamma_i = (19 \pm 5)\text{ meV}$ . Über dem Adsorbat verdoppelt sich die Linienbreite auf  $\Gamma = (39 \pm 2)\text{ meV}$ . Die laterale Entwicklung kann wieder mit einer Gaußkurve nachvollzogen werden, deren Breite mit  $(12 \pm 2)\text{ Å}$  in etwa wieder der topographischen Ausdehnung des Adsorbats entspricht.

Die durch das Adsorbat hervorgerufene Defektstreurate addiert sich zur intrinsischen Streurate des Oberflächenzustands (s. Gl. 2.2). Der Defektbeitrag an der Linienverbreiterung kann also einfach berechnet werden:  $\Gamma_{\text{def}} = \Gamma - \Gamma_i = (20 \pm 6)\text{ meV}$ . Die Defektstreuung erhöht die inverse Lebensdauer des Majoritätszustandes also massiv. Das Ergebnis kann erklären, warum PES-Untersuchungen meist größere Linienbreiten messen als STS (s. Kap. 6.3). Bei der ortsintegrierenden Methode setzt sich das beobachtete Spektrum aus Signalen von sauberen und verunreinigten Bereichen der Probe zusammen. Tatsächlich konnten auf den Edelmetalloberflächen mit verhältnismäßig großem Aufwand nur deswegen dieselben inversen Lebensdauern gemessen werden wie mit STS [Kli00], weil die Messungen unverzüglich nach Reinigung der Probe und in kurzer Zeit durchgeführt wurden [Nic00, Rei01]. Es ist davon auszugehen, daß der notwendige Aufwand weitaus größer wäre, wenn man mit derselben Strategie die inversen Lebensdauern der Oberflächenzustände auf den viel reaktiveren Lanthanidmetallen per PES messen wollte.

Die große Linienbreite des adsorbatinduzierten Zustands weist auf eine starke Hybridisierung mit dem Oberflächenzustand hin. Die lateralen Ausdehnungen sowohl der Intensität des Adsorbatzustands als auch der veränderten Linienbreite des Oberflächenzustands decken sich mit der topographischen Ausdehnung der Adsorbate. Nimmt man an, daß das Adsorbat einen kleinen Durchmesser hat (Wasserstoff-Durchmesser  $\sim 1\text{ Å}$ ), dann gibt der laterale Einfluß von  $(10 \pm 2)\text{ Å}$  (FWHM) Auskunft über die Ausdehnung des Oberflächenzustands. Demnach wäre der Überlapp zu den nächsten Nachbarn (Ab-

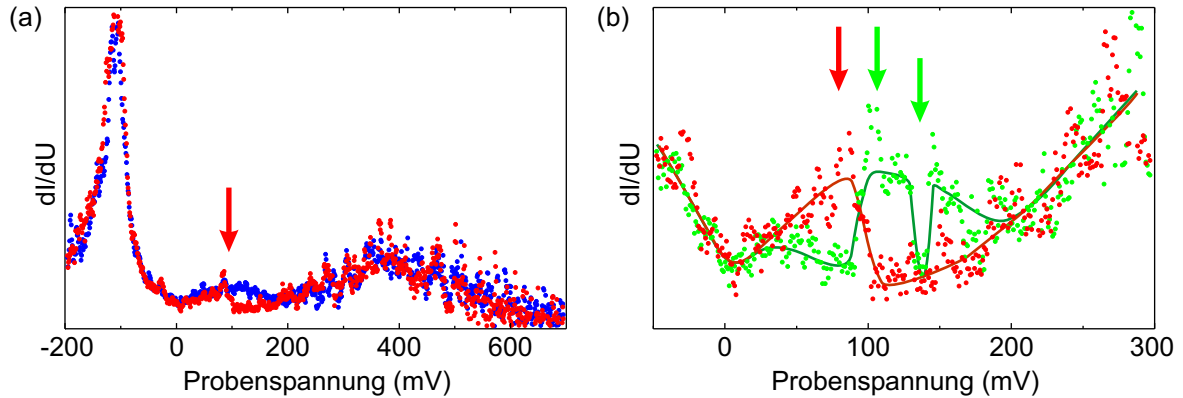


Abbildung 6.11: (a) Das STS-Signal von Dy(0001) zeigt in vielen Spektren Sprünge beim adsorbatinduzierten Zustand (roter Pfeil), die meistens in der Nähe des Maximums ( $\sim 100$  meV) erscheinen, so als wäre der Zustand plötzlich verschwunden. (b) Es können auch Aufwärtssprünge (grün) beobachtet werden, als würde der Adsorbatzustand plötzlich auftauchen. Auch mehrere Auf- und Abwärtssprünge erscheinen häufig. Die Linien dienen der Orientierung.

stand  $a = 3,59 \text{ \AA}$ ) noch relativ groß (75% Intensität des Maximums der Gaußkurve). Bereits bei einem Abstand von  $2a$  ist die Intensität auf knapp  $1/4$  gesunken und bei Abständen  $> 3a$  vernachlässigbar.

Ein interessantes Detail in den Rastertunnelspektren findet man bei genauer Betrachtung des adsorbatinduzierten Zustands: Bei sehr vielen Spektren springt das  $dI/dU$ -Signal plötzlich auf Null, so als ob der adsorbatinduzierte Zustand plötzlich verschwinden würde (s. Abb. 6.11). Dies geschieht bevorzugt in der Nähe des Maximums des Adsorbatzustands, also um  $100$  meV. Umgekehrt sind auch Sprünge von Null aufwärts beobachtbar, als wäre der Zustand zuerst nicht vorhanden und würde dann plötzlich auftauchen. In der Topographie lassen sich keine dazu korrelierten Änderungen feststellen. Die Sprünge treten unabhängig von der Richtung der Spannungsrampe während der STS-Messung auf, d.h. sowohl bei Hin- als auch bei Rückscans (vgl. Kap. 3.3). Während ein einzelner Sprung eher eine Ausnahme ist, zeigen die meisten Spektren kurze Ab- und wieder Aufwärtssprünge, wie im grünen Spektrum in Abb. 6.11(b) gezeigt.

Die Ursache für diesen Effekt ist unbekannt. Allerdings liegt die Vermutung nahe, daß der Tunnelstrom den adsorbatinduzierten Zustand beeinflusst, z.B. durch Anregung oder Aufladung des Adsorbats. In der Folge können keine Elektronen mehr in diesen Zustand tunneln. Die Zustandsdichte des Adsorbats verschwindet also im Tunnelspektrum. Da die Sprünge vermehrt um  $100$  meV stattfinden, kann angenommen werden, daß ein Tunnelelektron eine minimale Energie mitbringen muß, um das Adsorbat in den angeregten Zustand zu „schalten“. Die Tatsache, daß auf die meisten Abwärtssprünge ein Aufwärtssprung zum ursprünglichen  $dI/dU$ -Signal folgt, läßt darauf schließen, daß die Anregung des Adsorbats metastabil ist. Dies kann auch erklären, warum in der Topographie keine korrelierten Änderungen zu erkennen sind: Während der Messungen wurden relativ kleine  $RC$ -Werte für die Rückkopplungsschleife des STM verwendet, so daß die Regelung auf kurze zeitliche Änderungen des Tunnelstroms nicht reagiert. Auffällig ist dennoch, daß bei einer Probenspannung von  $100$  mV aufgenommene STM-Bilder ein dreifach stärkeres Rauschen senkrecht zur schnellen Scanrichtung (d.h. bei einem Linienscan in  $y$ -Richtung) gegenüber STM-Bildern zeigen, welche mit Spannun-

gen unterhalb von 10 mV oder auch bei 1 V aufgenommen wurden. Die vorhandenen Daten lassen leider keine weiteren Schlüsse zu. Eine eingehende Untersuchung dieses interessanten Phänomens unter Berücksichtigung von Zeitabhängigkeiten könnte aber helfen, die zugrundeliegenden Prozesse für die hier beobachteten „Schaltvorgänge“ herauszufinden.

Abschließend sollte darauf hingewiesen werden, daß auf den meisten hier untersuchten Lanthanidmetalloberflächen Adsorbate mit ähnlichen Auswirkungen auf den Majoritätszustand gefunden wurden. So finden sich auch auf Gd(0001)-, Tb(0001)- und Er(0001)-Oberflächen Adsorbate, welche bei negativen Spannungen als Löcher und bei positiven Spannungen als Erhebungen erscheinen. Die Kontrastumkehr findet bei ca.  $-0,2$  V (Gd),  $-0,1$  V (Tb) und  $-0,05$  V (Er) statt, was in allen Fällen (wie für Dy) durch eine Reduktion der Zustandsdichte des Majoritätspeaks bei gleichzeitiger Verbreiterung (die Linienbreite des Er-Majoritätspeaks ist über dem Adsorbat mit  $(70 \pm 10)$  meV mehr als verdoppelt) erklärt werden kann. Einen ausgeprägten adsorbatinduzierten Zustand kann man bei Gd, Tb und Er nicht sehen. Allerdings ist der Majoritätszustand nahe  $E_F$  besonders stark verbreitert, so daß im Prinzip die Möglichkeit eines Adsorbatzustands direkt an der Fermikante besteht. Lu(0001) zeigt ebenfalls Löcher, die zu einer Intensitätsverringerung und einer Verbreiterung führen. Hier wurde aber keine Kontrastumkehr beobachtet (vermutlich, weil der Oberflächenzustand fast gleichverteilt um  $E_F$  ist). Die laterale Ausdehnung der Adsorbate ist in allen Fällen vergleichbar und im Bereich von 9...12 Å.

### 6.3 Temperaturabhängigkeit bei Gd: e-ph-Streuung

In der Analyse der Lu-Tunnelspektren (Kap. 6.1.3) zeigte sich bereits der Hinweis, daß die *e-ph*-Kopplung im Experiment von den theoretischen Ergebnissen von Skriver *et al.* (s. Tab. 2.2) deutlich abweicht. Unterschiede sind somit auch für die anderen Lanthanide zu erwarten. Um dies zu überprüfen, wurden temperaturabhängige STS-Messungen der Linienbreite am Gd(0001)-Oberflächenzustand im Bereich 10...100 K durchgeführt. Gd eignet sich besonders gut für diese Untersuchung, weil sich beide Komponenten des Oberflächenzustands in diesem Temperaturbereich praktisch nicht verschieben (s. Kap. 5.3). Somit kann die *e-ph*-Streuung unmittelbar aus der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite bestimmt werden.

Abb. 6.12 zeigt repräsentative Rastertunnelspektren des Majoritäts- (links) und des Minoritätspeaks (rechts) des Gd(0001)-Oberflächenzustands bei zwei unterschiedlichen Temperaturen. Qualitativ ist zu erkennen, daß die Linienbreite der Zustände mit zunehmender Temperatur größer wird. Die Experimente wurden auf mehreren Gd-Filmen mit Schichtdicken zwischen 4 und 35 ML durchgeführt. Dabei erwies sich die Verbreiterung unabhängig von der Schichtdicke.

Die Spektren wurden zunächst mit Modell 2.4.2 analysiert. Es zeigte sich, daß die Asymmetrie aufgrund der Banddispersion im Fall von Gd verhältnismäßig schwach ausfällt. Aus der Asymmetrie läßt sich abschätzen, daß nur Zustände aus einem Energiebereich bis maximal 15 meV unterhalb des Bandmaximums signifikant zum STS-Peak beitragen. Um die Auswertung zu vereinfachen, wird deshalb im folgenden Modell 2.4.1 verwendet, d.h. der Oberflächenzustand wird durch eine Lorentzkurve beschrieben, welche mit der Ableitung der Fermi-Dirac-Funktion gefaltet ist, um die thermische Ver-



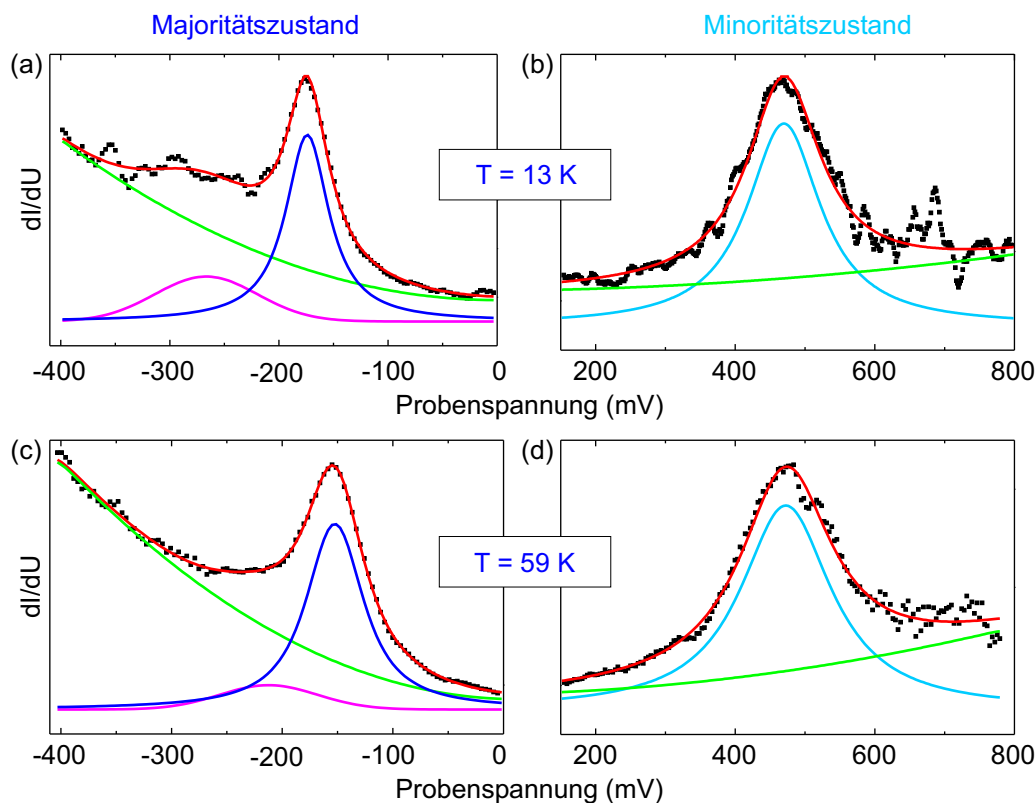


Abbildung 6.12: Repräsentative Tunnelspektren des Gd(0001)-Oberflächenzustands für zwei verschiedene Temperaturen. Die rote Linie zeigt das Ergebnis der Fitanalyse, welche sich zusammensetzt aus einer thermisch verbreiterten Lorentzlinie (blau/hellblau), einem quadratischen Untergrund (grün) und einer Gaußkurve (rosa), welche Spitzenzuständen zugeordnet werden kann (s. Kap. 6.1).

breiterung des STS-Signals (ca.  $3,5 k_B T$ ) zu berücksichtigen. Die Vernachlässigung der Asymmetrie führt zu systematisch etwas größeren Werten bei der Bestimmung der Linienbreite, der Fehler ist mit  $< 10$  meV aber akzeptabel.

Bereits die Beispielspektren zeigen, daß die Linienbreite mit steigender Temperatur größer wird. In Abb. 6.13 ist  $\Gamma$  als Funktion der Temperatur für den Majoritäts- (a) und den Minoritätszustand (b) aufgetragen. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Streuung der Linienbreite nach Auswertung einer Vielzahl von Spektren.

Wie bereits erwähnt, ändert sich für  $T < 100$  K die Position der Peaks nur wenig<sup>1</sup>,  $\Delta E_0 < 20$  meV. Die daraus resultierende Änderung der stark energieabhängigen  $e-e$ -Streuung (d.h. eine implizite Temperaturabhängigkeit) beträgt  $\Delta\Gamma_{e-e} < 4$  meV für den Majoritätszustand (Bindungsenergie  $E_0 = (-191 \pm 9)$  meV) und  $\Delta\Gamma_{e-e} < 8$  meV für den Minoritätszustand ( $E_0 = (470 \pm 10)$  meV). Diese Änderungen sind im Rahmen des Fehlerintervalls und können vernachlässigt werden. Die explizite Temperaturabhängigkeit der  $e-e$ -Streuung bleibt für  $T < 100$  K unter 1 meV. Somit liefert die  $e-e$ -Streuung praktisch einen konstanten, temperaturunabhängigen Beitrag. Auch die  $e-m$ -Streuung sollte sich nur wenig ändern, weil sich die Spinpolarisation des Oberflächenzustands bis

<sup>1</sup>Einige der auf 4 ML Schichtdicke aufgenommenen Spektren zeigen größere Bindungsenergieverschiebungen (vgl. Kap. 5.3) und wurden hier nicht berücksichtigt.

## 6 Lebensdauern der Oberflächenzustände

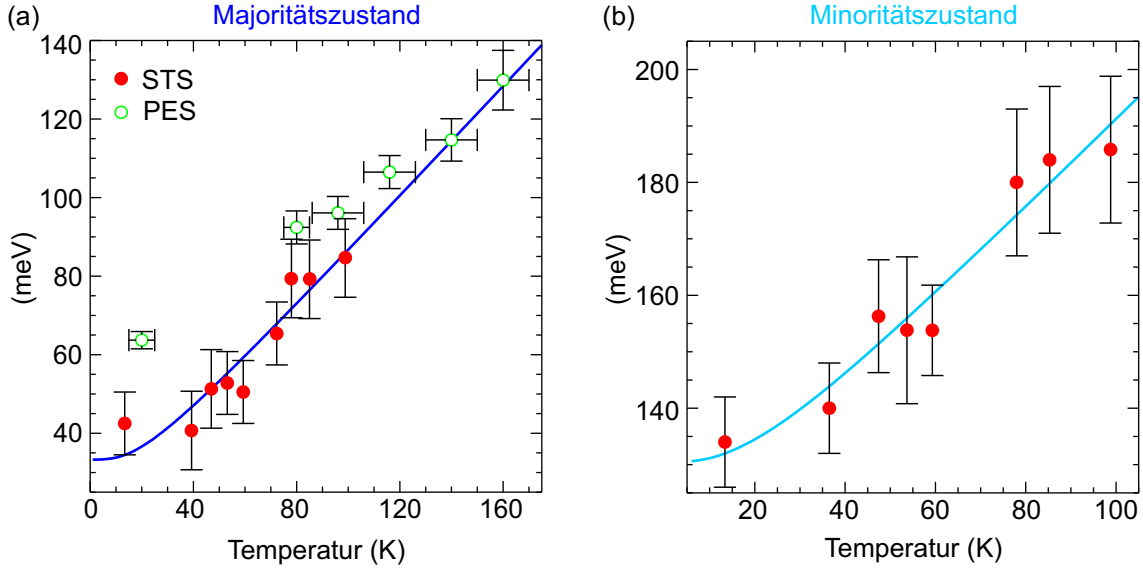


Abbildung 6.13: Linienbreite des besetzten (a) und des unbesetzten (b) Gd(0001)-Oberflächenzustands als Funktion der Temperatur. Zum Vergleich sind PES-Ergebnisse von Fedorov *et al.* hinzugefügt [Fed02]. Die Linien wurden mittels Gl. 2.9 mit  $\hbar\omega_D = 8$  meV und  $\lambda = 1,3$  (a) bzw.  $\lambda = 1,5$  (b) berechnet.

100 K nur wenig auf knapp 90% verringert [Fed01]. Temperaturabhängige Änderungen der inversen Lebensdauer werden also allein durch die  $e$ - $ph$ -Streuung (s. Gl. 2.9) verursacht:

$$\Gamma(E, T) = \Gamma_{e-ph}(E, T) + \Gamma_{e-e}(E) + \Gamma_{e-m}(E). \quad (6.1)$$

Bei hohen Temperaturen zeigt  $\Gamma_{e-ph}$  eine lineare Temperaturabhängigkeit (s. Gl. 2.11). Aktuelle PES-Messungen bis 160 K [Fed02] und bis 400 K [Sch04] am (besetzten) Majoritäts-Oberflächenzustand von Gd(0001) bestätigen dies. Aus der Steigung läßt sich ein  $e$ - $ph$ -Massenerhöhungsparameter  $\lambda = 1,0 \pm 0,2$  ableiten, was in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Messungen der spezifischen Wärme ist [Hil87], aber deutlich vom berechneten Wert 0,4 abweicht [Skr90]. Im hier betrachteten Temperaturbereich weicht  $\Gamma_{e-ph}$  noch zu stark vom linearen Grenzverhalten ab, so daß eine direkte Bestimmung von  $\lambda$  nicht möglich ist.

Für die quantitative Beschreibung von  $\Gamma(T)$  ist die Kenntnis von drei Parametern nötig:  $\lambda$ ,  $\omega_D$  und der konstante Offset  $\Gamma_{\text{offset}} = \Gamma_{e-e} + \Gamma_{e-m}$  (die beiden Beiträge können zunächst nicht voneinander getrennt werden). Die Anzahl der Datenpunkte und die relativ großen Fehlerbalken lassen keine eindeutige Bestimmung aller drei Parameter mittels einer Fitanalyse zu. Deshalb wird  $\omega_D$  auf einen physikalisch sinnvollen Wert gesetzt und anschließend ein Fit zur Ermittlung von  $\lambda$  und  $\Gamma_{\text{offset}}$  durchgeführt. Alternativ hätte auch  $\lambda$  auf den o.g. experimentell bestimmten Wert gesetzt und  $\omega_D$  als Fitparameter genommen werden können. Da aber der von der Theorie gefundene  $\lambda$ -Wert deutlich kleiner ist, wird hier die erste Möglichkeit gewählt, um zu prüfen, welches der Resultate in den STS-Messungen bestätigt werden kann. Die Volumen-Debye-Energie von Gd ist  $\hbar\omega_D^{\text{bulk}} = 14$  meV. An der Oberfläche reduziert sich die Debye-Frequenz wegen der fehlenden nächsten Nachbarn allerdings häufig bis auf den halben Volumenwert [Jac74]. An den Lanthanidmetallen Tb(0001), Yb(111) und Lu(0001) wurden Oberflächen-Debye-



Frequenzen von  $\omega_D^{\text{surf}} = (0,6 \pm 0,1)\omega_D^{\text{bulk}}$  bestimmt [Wes96]. Wegen der sehr ähnlichen chemischen und elektronischen Eigenschaften der Lanthanidmetalle wird angenommen, daß auch die Debye-Frequenz der Gd(0001)-Oberfläche auf 60% des Volumenwertes reduziert ist.

Ein Fit der Linienbreite des Gd-Majoritätszustands mit  $\hbar\omega_D^{\text{surf}} = 8 \text{ meV}$  ergibt  $\lambda = 1,3 \pm 0,3$  und  $\Gamma_{\text{offset}} = (13 \pm 10) \text{ meV}$  (s. blaue Kurve in Abb. 6.13(a)). Für den Minoritätszustand ergibt sich  $\lambda = 1,5 \pm 0,3$  und  $\Gamma_{\text{offset}} = (106 \pm 10) \text{ meV}$  (s. hellblaue Kurve in (b)). Damit stimmen die  $\lambda$ -Werte im Rahmen der Fehlerintervalle mit den per PES ermittelten Werten überein [Fed02, Sch04]. Das Ergebnis scheint klar zu zeigen, daß die Stärke der *e-ph*-Kopplung in den Rechnungen unterbewertet wurde [Skr90]. Ergänzend sollte darauf hingewiesen werden, daß Fitanalysen der STS-Daten mit größeren Debye-Frequenzen zu größeren  $\lambda$  führen würden und umgekehrt. Wenn z.B. die Reduktion der Debye-Frequenz an der Oberfläche ignoriert würde, würde dies zu einem ca. 30% größeren  $\lambda$  führen, was nicht mehr kompatibel mit den PES-Ergebnissen wäre.

Der große Unterschied in der Bestimmung der *e-ph*-Kopplung zwischen Theorie und Experiment kann auch eine andere Ursache haben. So wurde mittlerweile an mehreren Systemen eine starke Energieabhängigkeit von  $\lambda$  festgestellt [Gay03, Luh02]. Dies kann bei genauer Betrachtung der Eliashberg-Spektralfunktion  $\alpha^2F(\omega)$  verstanden werden, welche in der Debye-Näherung sehr stark vereinfacht wird (s. Gl. 2.8). Im Prinzip summiert sie alle verschiedenen Möglichkeiten auf, einen Lochzustand unterhalb  $E_F$  (oder ein Elektron oberhalb  $E_F$ ) mit einem Elektron (Loch) aufzufüllen, wobei durch Phononemission oder -absorption Energie und Impuls erhalten bleiben.  $\alpha^2F(\omega)$  hängt also nicht allein von der Phononenzustandsdichte ab, sondern auch von der elektronischen Bandstruktur. Aufgrund der sich daraus ergebenden Energieabhängigkeit von  $\lambda$  muß man bei einem Vergleich der in der Literatur angegebenen  $\lambda$ -Werte stets darauf achten, bei welcher Energie die Werte bestimmt wurden.

Die ursprüngliche Interpretation von  $\lambda$  als *e-ph*-Massenerhöhungparameter, welcher eine Änderung der effektiven Masse eines Elektrons in der Nähe von  $E_F$  aufgrund von *e-ph*-Wechselwirkung beschreibt [Ash76], setzt also per definitionem voraus, daß der Parameter an der Fermikante gemessen wird. Ein bei einer anderen Energie bestimmter  $\lambda$ -Wert ist zwar nicht inkorrekt, denn er gibt die *e-ph*-Kopplung bei dieser Energie an, allgemein unterscheidet er sich aber von  $\lambda(E_F)$ . Wenn von  $\lambda$  im Zusammenhang mit der *e-ph*-Wechselwirkung gesprochen wird, so ist meistens der Wert bei  $E_F$  gemeint (z.B. bei Supraleitung oder der spezifischen Wärme).

Zum Vergleich der hier vorgestellten Daten mit den Ergebnissen der spinaufgelösten ARPES-Messung von Fedorov *et al.* sind deren Daten ebenfalls in Abb. 6.13(a) abgebildet: Die grünen Kreise entsprechen den Lorentz-Linienbreiten der Majoritäts-Spinkomponente des besetzten Oberflächenzustands in den Photoemissionsspektren (es existiert auch eine sehr schwache Minoritäts-Spinkomponente im besetzten, also dem Majoritäts-Oberflächenzustand, d.h. die Spinpolarisation ist  $< 100\%$ ). Bei tiefen Temperaturen sind die ARPES-Linienbreiten um ca. 20 meV größer als die mit STS bestimmten Breiten. Wenn man davon ausgeht, daß in beiden Messungen die experimentelle Auflösung und mögliche Artefakte korrekt berücksichtigt wurden, dann ist eine plausible Erklärung für diese Diskrepanz zwischen STS und PES, daß letztere das über ein relativ großes Gebiet der Probenoberfläche gemittelte Signal mißt. So würden laterale Inhomogenitäten in der Bindungsenergie des Oberflächenzustands zu einer Ver-

breiterung des PES-Peaks führen. Tatsächlich zeigen sich in der STS positionsabhängige Variationen der Bindungsenergie von mehr als  $\pm 10$  meV. Darüber hinaus ist eine zusätzliche Verbreiterung durch Defektstreuung in der PES-Messung möglich (vgl. Kap. 6.2).

Abschließend sind die Anteile von  $e$ - $e$ - und  $e$ - $m$ -Streuung an dem Offset der inversen Lebensdauer  $\Gamma_{\text{offset}}$  zu diskutieren. Fedorov *et al.* schließen aus den spinaufgelösten PES-Messungen, daß die  $e$ - $m$ -Streuung bei  $T = 20$  K mit  $\Gamma_{e-m} \approx 14$  meV zur gesamten Linienbreite beiträgt [Fed02]. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die  $e$ - $m$ -Streuung eine Energieabhängigkeit relativ zum Maximum  $E_0$  des Oberflächenbandes zeigt. Eine inverse Lebensdauer von 14 meV ist nur für Energien  $|E - E_0| > 25$  meV zu erwarten [All01]. Für kleinere Abstände vom Bandmaximum wird die Streurrate kleiner und verschwindet schließlich bei  $E_0$ . Wie anfangs erläutert, tragen nur Zustände bis 15 meV unterhalb  $E_0$  zum STS-Signal bei, weshalb ein stark reduzierter Beitrag der  $e$ - $m$ -Streuung zur Lebensdauer des Majoritäts-Oberflächenzustands zu erwarten ist. Der Grund für diesen schmalen Energiebereich ist eine sehr große effektive Masse, d.h. ein starker Lokalisationsgrad des Oberflächenzustands (vgl. Kap. 6.1): Der scharfe Peak mit einer schwachen Asymmetrie in den STS-Messungen des Gd(0001)-Oberflächenzustands weist auf eine viel größere effektive Masse  $|m^*/m| > 5$  hin als der von Fedorov *et al.* angegebene Wert von 1,21 [Fed02]. Eine kleine effektive Masse würde bei STS zu einer fast stufenartigen Funktion führen, wie es bei den (111)-Oberflächenzuständen der Edelmetalle Cu, Ag ( $m^*/m \approx 0,4$ ) und Au ( $m^*/m \approx 0,3$ ) beobachtet wurde (vgl. Kap. 2.4).

Die  $e$ - $m$ -Streuung trägt zur Linienbreite des besetzten Majoritätspeaks also nur geringfügig bei, so daß der Offset der Linienbreite der  $e$ - $e$ -Streuung zugeschrieben werden kann. Der daraus resultierende  $\beta$ -Faktor beträgt  $\beta = (0,20 \pm 0,15) \text{ eV}^{-1}$ . Würde man auch für den unbesetzten Minoritätszustand einen verschwindenden Beitrag der  $e$ - $m$ -Streuung annehmen, so ergäbe sich dort  $\beta = (0,24 \pm 0,03) \text{ eV}^{-1}$ . Diese Werte sind etwas kleiner als die in Tab. 6.1 angegebenen, weil in der ersten Analyse der theoretische Wert für  $\lambda$  und die Volumen-Debye-Energie benutzt wurden. Wie die Diskussion in Kap. 6.1 allerdings schon gezeigt hat, wird die  $e$ - $m$ -Streuung für den Minoritätszustand nicht vernachlässigbar sein, weil dort eine große Majoritäts-Zustandsdichte von Volumenzuständen Spin-Flip-Prozesse sehr wahrscheinlich macht.

## 6.4 Fazit

Dieses Kapitel hat gezeigt, daß durch systematische Untersuchung der Lanthanidmetalle im Prinzip alle die Lebensdauer reduzierenden Beiträge untersucht werden können. Aus dem Vergleich der Elemente bei konstanter Temperatur kann die Größenordnung der Energieabhängigkeit abgeschätzt werden, welche von der  $e$ - $e$ -Streuung dominiert wird. So zeigen sich deutlich kleinere Lebensdauern als bei den Edelmetall-Oberflächen, vergleichbar mit denen von Volumenzuständen der  $3d$ -Übergangsmetalle. Eine klare systematische Energieabhängigkeit ist über die Lanthanidreihe allerdings nicht erkennbar. Hierfür sind vermutlich kleine, aber wichtige Unterschiede in den Bandstrukturen verantwortlich.

Andererseits zeigt sich auch der Einfluß der  $e$ - $m$ -Streuung, welche im Experiment nicht von der  $e$ - $e$ -Streuung getrennt werden kann und die besonders stark die Dynamik der Minoritäts-Oberflächenzustände bestimmt. Über die Spinabhängigkeit der Lebens-

dauer ist jedoch kaum etwas bekannt, so daß mit dem aktuellen Wissen die Aufteilung der gemessenen Linienbreiten in  $e-e$ - und  $e-m$ -Anteil nur grob abgeschätzt werden kann.

Der gezeigte Einfluß von Oberflächendefekten auf die Lebensdauer der Lanthanidmetall-Oberflächenzustände ist immens. Dies kann die deutlichen Unterschiede gemessener Linienbreiten zwischen PES und STS erklären und hebt gleichzeitig die Vorteile der ortsaufgelösten Messung hervor. Die laterale Entwicklung zeigt aber auch (direkt) den hohen Lokalisationsgrad des Oberflächenzustands, welcher in Kap. 5 im Mittelpunkt der Diskussion stand. Ein adsorbatinduzierter Zustand wurde auf der Dy-Oberfläche gefunden, welcher ein interessantes „Schalt“-Verhalten zeigt. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um dies erklären zu können.

Schließlich wurde gezeigt, daß die  $e-ph$ -Streuung die Temperaturabhängigkeit der inversen Lebensdauer des Gd-Oberflächenzustands wiedergibt. Die Analyse ermöglicht eine quantitative Angabe und somit eine Separierbarkeit des  $e-ph$ -Anteils gegenüber den anderen beiden Beiträgen ( $e-e + e-m$ ) an der Linienbreite. Damit wäre eine Wiederholung des Experiments mit anderen Lanthanidmetallen sinnvoll, allerdings sind temperaturabhängige Messungen mit dem Tieftemperatur-STM sehr aufwendig. Ob die  $e-ph$ -Kopplung tatsächlich viel stärker ist als theoretisch vorhergesagt, oder ob dies ein Effekt der energieabhängigen Zustandsdichte ist, könnte an zwei geeigneteren Systemen aufgeklärt werden: Der Lu(0001)-Oberflächenzustand liegt unmittelbar an der Fermikante. Hier sollte also eine  $e-ph$ -Kopplung gemessen werden, welche identisch mit  $\lambda$  in der ursprünglichen Definition ist. Des weiteren eignen sich die *quantum-well*-Zustände von Yb(111) für eine temperaturabhängige Untersuchung, weil hier gleichzeitig die Energieabhängigkeit in einem weiten Bereich geprüft werden kann (vgl. Kap. 4).

Die teilweise sehr detaillierten Diskussionen zeigen, daß die Dynamik der Lanthanidmetalle mit einfachen isotropen Theorien unmöglich zu verstehen ist. Vielmehr sind Modellrechnungen notwendig, welche z.B. die stark anisotrope Abschirmung von  $d$ -Elektronen und die Spinabhängigkeit der Bandstruktur berücksichtigen. Voraussetzung für solche Rechnungen ist aber zuerst die Kenntnis der Bandstrukturen, welche leider selbst bei aktuellen Rechnungen immer noch Abweichungen zu experimentellen Ergebnissen zeigen. Einige Gruppen arbeiten zur Zeit intensiv an diesem Problem [Bih04, Chu04, San04]. Somit ist zu hoffen, daß schon bald Dynamik-Rechnungen für den Vergleich mit den hier vorgestellten Ergebnissen zur Verfügung stehen werden.

## 6 Lebensdauern der Oberflächenzustände

# 7 Vielteilcheneffekte an der Fermikante

Starke Wechselwirkungen der Valenzelektronen mit magnetischen Momenten oder dem Gitter oder der Elektronen untereinander können zu Vielteilcheneffekten führen, die eine Änderung der Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Energie zur Folge haben. Bekannte Beispiele sind die Supraleitung oder die Bildung von Ladungsdichtewellen, wo sich aufgrund starker  $e-ph$ -Wechselwirkung eine Energielücke um  $E_F$  öffnet, oder der Kondo-Effekt.

Im Falle des Kondo-Effekts bildet sich ein Vielteilchenzustand, welcher wegen der relativ kleinen beteiligten Bindungsenergien die Zustandsdichte an der Fermikante modifiziert (s. Kap. 2.5). Daher ist dieser Effekt nur bei genügend tiefen Temperaturen beobachtbar, wenn die thermische Energie kleiner als die Bindungsenergien des Vielteilchenzustands ist. Der Kondo-Effekt ist ein prominentes Beispiel für einen Vielteilcheneffekt und wird derzeit intensiv mittels STS untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Kondo-Effekt erstmalig in mit magnetischen Fremdatomen legiertem Lu-Metall beobachtet. Die Ergebnisse werden in Kap. 7.1 vorgestellt. Kap. 7.2 widmet sich einigen Beobachtungen in den Rastertunnelspektren der reinen Lanthanidmetalle, welche in den vorigen Kapiteln zunächst nicht diskutiert wurden. Diese spektroskopischen Details sind zwar noch unverstanden, ihre Eigenschaften deuten aber auf einen Vielteilcheneffekt als Ursache hin.

## 7.1 Der Kondo-Effekt auf der Lu(0001)-Oberfläche

Wegen seiner relativ starken Lokalisierung sowohl in vertikaler als auch lateraler Richtung und des damit verbundenen scharfen Peaks in der Zustandsdichte direkt an der Fermikante bietet sich der Lu(0001)-Oberflächenzustand als empfindlicher lokaler Sensor für Veränderungen in der elektronischen Struktur um  $E_F$  an. Um dieses Konzept zu prüfen, wurden Ho- und Gd-Atome als einzelne magnetische Defekte auf das nichtmagnetische Lu deponiert, von denen offensichtlich ein großer Teil in die Oberflächenlage eingebettet wird. Die Lage der eingebetteten Atome ist nicht in den STM-Bildern, sondern nur indirekt über STS identifizierbar. Die Schwierigkeit besteht also darin, zuerst das Ausmaß an Diffusion zu bestimmen (Kap. 7.1.1) und anschließend zu beweisen, daß die neuen STS-Signale tatsächlich von den magnetischen Atomen verursacht werden (Kap. 7.1.2).

Die Ergebnisse werden als Kondo-Effekt interpretiert. Dies kann im Rahmen dieser Arbeit zwar nicht zweifelsfrei bewiesen werden, die vorgestellten Indizien berechtigen aber zu der Vermutung, daß es sich beim hier beobachteten Effekt tatsächlich um den Kondo-Effekt handelt. In den Systemen Gd/Lu und Ho/Lu ist der Kondo-Effekt unerwartet. Die Diskussion wird zeigen, daß der Lu-Oberflächenzustand hier nicht nur als

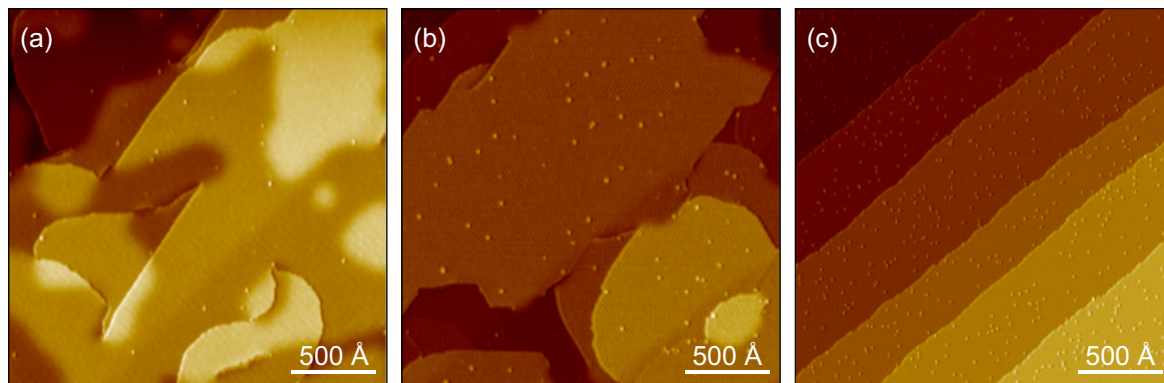


Abbildung 7.1: (a,b) Topographie eines 20 ML dicken Lu(0001)-Films, auf dem bei einer Proben­temperatur von 80 K ca. 0,0004 ML (a) bzw. 0,0012 ML (b) Gd aufgedampft wurde (1 V, 1 nA). (c) Zum Vergleich ist eine W(110)-Oberfläche gezeigt, auf der die gleiche Bedeckung von Gd-Atomen aufgedampft wurde wie in (b).

Sensor des Kondo-Effekts dient. Vielmehr ermöglicht er erst seine Ausbildung, d.h. es liegt ein reiner Oberflächeneffekt vor, der im Volumen nicht auftritt. Dies kann erklären, warum in diesen Systemen bislang keine Kondo-Resonanz beobachtet wurde. Die Einbettung der Defektatome in die Lu-Oberflächenlage scheint erstmals die direkte Vermessung der Kondo-Abschirmwolke zu erlauben (Kap. 7.1.3).

### 7.1.1 Präparation

Für die Präparation von einzelnen Atomen auf der Lu(0001)-Oberfläche wird zuerst ein 20... 30 ML dicker Lu(0001)/W(110)-Film präpariert, so daß sich ein geschlossener Film mit glatter Oberfläche bildet. Anschließend wird der Lu-Film in einem Kühlfinger auf ca. 80 K gekühlt. Schließlich wird ca. 1/1000 ML des Adsorbatmetalls auf die kalte Oberfläche gedampft. Der Film wird danach unverzüglich in das kalte STM transferiert, was zu einer weiteren sofortigen Abkühlung auf ca. 50 K führt. Das Abkühlen vor dem Aufdampfen der Adatome ist notwendig, um deren Diffusion zu verringern. Aufdampfen bei Zimmertemperatur führt zu Oberflächen, welche keine Adatome zeigen, d.h. die im zweiten Schritt zusätzlich aufgedampften Atome diffundieren in den Lu-Film. Auf den kalten Filmen können dagegen einzelne Atome stabilisiert werden, wie Abb. 7.1 am Beispiel von Gd-Atomen auf der Lu(0001)-Oberfläche zeigt. Beide Adatome (Ho und Gd) erscheinen in der Topographie als Erhöhungen mit einem Durchmesser (FWHM) von  $(9 \pm 1)$  Å. Die Höhe ist spannungsabhängig, nahe  $U = 0$  V beträgt sie ca. 0,1 Å und steigt für größere Beträge der Tunnelspannung schnell bis auf ca. 3 Å an. Dies kann als ein Effekt des Substrats verstanden werden: Die Zustandsdichte wird durch den Lu-Oberflächenzustand stark erhöht, so daß die STM-Spitze bei Spannungen, bei denen Tunneln in das Oberflächenband dominiert, zurückgezogen wird, um den Tunnelstrom konstant zu halten. Gleichzeitig ändert sich der Spitze-Probe-Abstand über dem Adatom nicht, weil dort offenbar keine Resonanzen in der elektronischen Struktur vorhanden sind.

Die Interdiffusion ist allerdings nicht vollständig unterdrückt, wie der Vergleich der Anzahl von Gd-Adatomen in Abb. 7.1(b) und (c) zeigt. Beide Filme haben die gleiche Bedeckung, in (c) wurden die Atome aber direkt auf den W(110)-Substratkristall

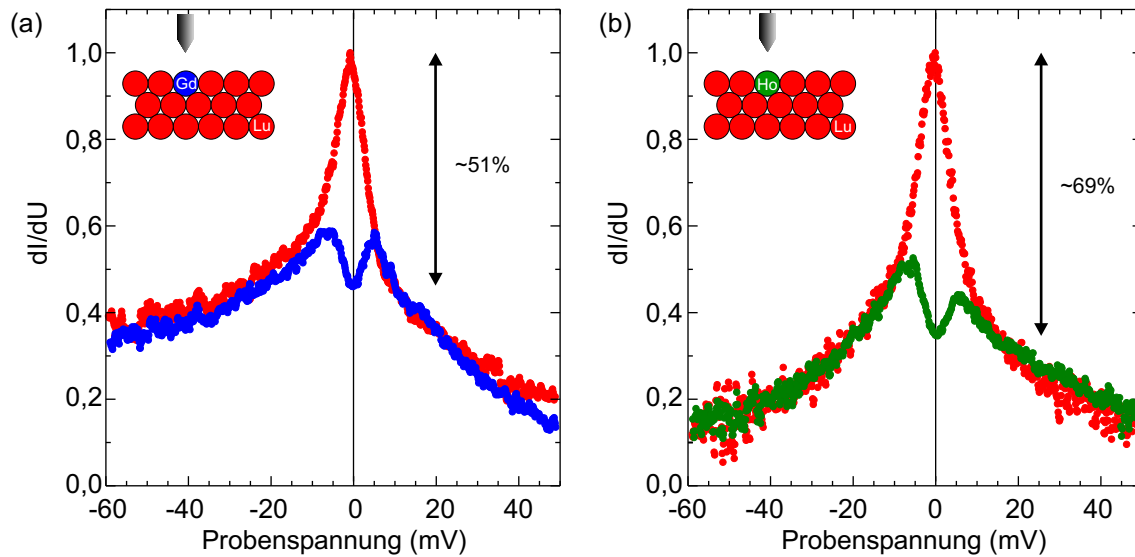


Abbildung 7.2: Entfernt von magnetischen Adsorbaten (d.h.  $> 20 \text{ \AA}$ ) zeigt sich der ungestörte Oberflächenzustand der reinen Lu(0001)-Oberfläche als schmale Spitze nahe der Fermikante (rot). Direkt über einem eingebetteten (oder vergrabenen) Gd- (a) oder Ho-Atom (b) wird das Tunnelspektrum stark verändert: Es zeigt sich ein Dip direkt bei  $E_F$ , dessen Breite und Intensität sich für die beiden magnetischen Elemente unterscheidet. Zum besseren direkten Vergleich sind alle Spektren auf das Maximum des Oberflächenzustands normiert.

aufgedampft, welcher keine Interdiffusion zulässt. Hier kann somit die Bedeckung durch Abzählen direkt ermittelt werden zu  $0,0012 \text{ ML}$ . Auf der Lu(0001)-Oberfläche (b) sind dagegen nur  $(18 \pm 2)\%$  Gd-Adatome gegenüber (c) zu sehen. Die restlichen Gd-Atome diffundieren also in die erste oder tiefere Lagen des Lu-Filmes. Im Falle von Ho-Atomen liegt der Anteil der Adatome bei  $(6 \pm 1)\%$ . Es wurden überwiegend Proben mit einer geringeren Atombedeckung von ca.  $0,0005 \text{ ML}$  (a) untersucht.

### 7.1.2 STS: Indizien für den Kondo-Effekt

Rastertunnelspektren auf den Adatomen zeigen keinerlei Resonanzen, die differentielle Leitfähigkeit ist konstant und von geringer Intensität. Auf den flachen Lu-Terrassen finden sich aber neben dem bekannten Spektrum des Oberflächenzustands (s. Kap. 6.1.3) auch kleine Oberflächenareale, auf denen ein stark verändertes Spektrum gemessen wird (s. Abb. 7.2): Hier zeigt der Oberflächenzustands-Peak einen schmalen Dip, welcher die differentielle Leitfähigkeit an der Fermi-Energie um mehr als die Hälfte reduziert. Die Breite und Stärke dieses Dips ist auf den mit Gd-Atomen bedeckten Filmen etwas kleiner als auf den Ho-bedeckten Filmen. Lateral nimmt die Intensität des Dips, von einem Zentrum (Position  $r := 0$ ) ausgehend, radial gleichmäßig ab und ist bei Abständen  $> 20 \text{ \AA}$  vollständig verschwunden (s. Kap. 7.1.3). Die gezeigten Tunnelspektren repräsentieren das „Zentrum“, in dem der Dip am stärksten erscheint, im folgenden werden sie daher als Zentralspektren bezeichnet.

Um zu überprüfen, ob dieses neue STS-Signal tatsächlich im Zusammenhang mit den zusätzlich aufgedampften Atomen steht, wurde ein reiner Lu(0001)-Film (d.h. ohne Adsorbate) über eine große Fläche (ca.  $500 \dots 1000 \text{ nm}^2$ ) untersucht. Hier zeigte sich das

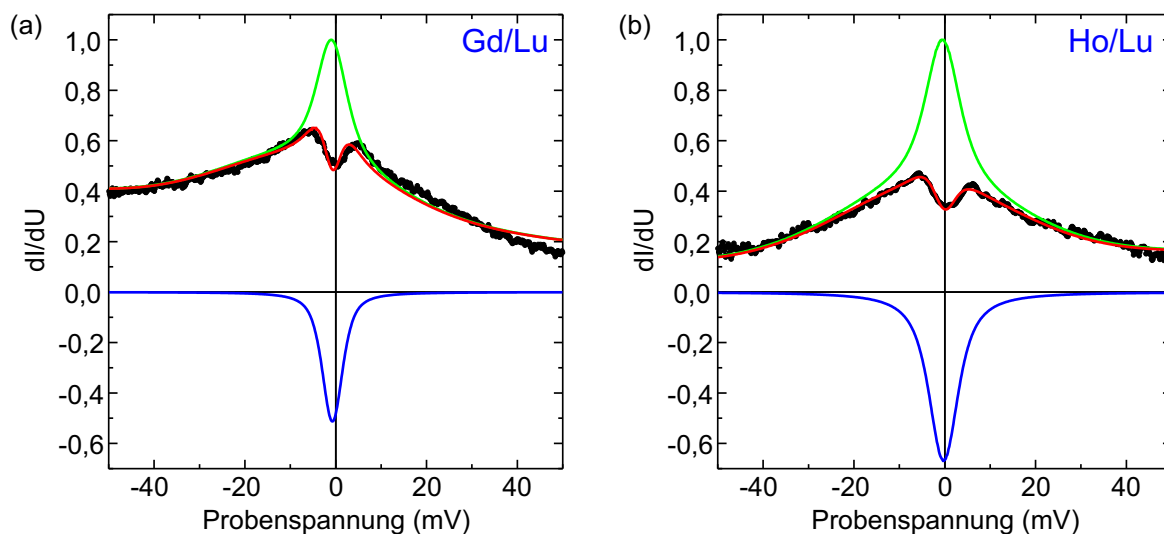


Abbildung 7.3: Fitanalyse der Tunnelspektren von Gd/Lu (a) und Ho/Lu (b). In dem Modell wird von dem zuvor gefitteten ungestörten Lu-Oberflächenzustand (rot) eine Lorentzkurve abgezogen (blau), was zu dem roten Modellspektrum führt. Die resultierenden Fitparameter sind in Tab. 7.1 aufgeführt.

neue STS-Signal aber nirgends. Auf mit weniger Gd-Atomen bedeckten Lu-Filmen (a) finden sich deutlich seltener Tunnelspektren mit einem Dip als bei einer dreifach höheren Bedeckung (b). Somit besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem Aufdampfen der zusätzlichen Atome und dem Auftauchen der Dip-Spektren auf dem Lu-Film.

Statt der Gd- bzw. Ho-Atome selbst könnten auch Verunreinigungen aus dem Verdampfer für den beobachteten Effekt verantwortlich sein. Als einzige in allen Lanthanidmetall-Verdampfern verstärkt auftretende Verunreinigung ist Wasserstoff möglich. Zur Überprüfung wurde erstens ein Lu-Film untersucht, auf dem zusätzlich Lu-Atome (statt Gd oder Ho) aufgedampft wurden. Zweitens wurde ein reiner Lu-Film nach Abkühlen ca.  $0,02$  Langmuir Wasserstoff ( $H_2$ ) ausgesetzt. In beiden Fällen konnten anschließend keine Dip-Spektren auf der Lu-Oberfläche gemessen werden. Somit kann Wasserstoff als Ursache ausgeschlossen werden. Der Partialdruck von anderen möglichen Verunreinigungen aus dem Restgas (z.B. Sauerstoff, Kohlenstoff, CO) ist so gering, daß sie kaum für den gemessenen Effekt verantwortlich sein können. Außerdem zeigen solche Adsorbate deutliche Korugationen in STM-Bildern (vgl. z.B. [Get99]).

Es kann daher angenommen werden, daß das neue STS-Signal unmittelbar von den Gd- und Ho-Atomen verursacht wird. Da die *auf* der Lu(0001)-Oberfläche aufliegenden *Ad*atome dieses Signal nicht zeigen, scheint die Einbettung der Atome *in* die Lu-Oberflächenlage (oder in tiefere Lagen) wichtig für den Effekt zu sein. Die spätere Diskussion wird den Schluß zulassen, daß nur die in der Oberflächenlage eingebetteten Atome verantwortlich sind (vgl. Schemata in Abb. 7.2), zunächst kann dies aber nicht geklärt werden.

Die Erklärung für den Dip an der Fermi-Energie ist vermutlich der Kondo-Effekt. Zur Verifikation werden die Spektren im folgenden diesbezüglich ausgewertet und die Ergebnisse mit theoretischen Erwartungen des Kondo-Effekts verglichen. In diesem Experiment werden einzelne Atome mit magnetischem Moment (Gd bzw. Ho) in das nichtmagnetische Lu eingebettet. Bei antiferromagnetischer Kopplung der Leitungselektronen



## 7.1 Der Kondo-Effekt auf der Lu(0001)-Oberfläche

	$\Gamma_K$ (meV)	$T_K$ (K)	$A(r = 0)$	$q$	$\epsilon_0$ (meV)
Gd/Lu	$3,2 \pm 0,2$	$19 \pm 2$	$(51 \pm 7)\%$	0...0,13	0
Ho/Lu	$6,1 \pm 0,3$	$35 \pm 2$	$(69 \pm 6)\%$	0	0

Tabelle 7.1: Ergebnis der Fitparameter der Gd/Lu- und Ho/Lu-Zentralspektren (d.h.  $r = 0$ ).

mit dem lokalen Spin des Fremdatoms und bei genügend niedriger Temperatur wird sich eine Kondo-Resonanz ausbilden, d.h. es bildet sich eine antiferromagnetische Abschirmwolke um das Fremdatom, um dessen lokales Moment von der Umgebung abzuschirmen. Wie in Kap. 2.5 erläutert, erscheint in der elektronischen Struktur die Kondo-Resonanz als stark erhöhte Zustandsdichte an der Fermikante. Diese zeigt sich in der STS allerdings nicht unbedingt als Peak, sondern im allgemeinen als Fano-Profil (s. Gl. 2.38). Die Zentralspektren von Gd/Lu und Ho/Lu zeigen einen (fast) symmetrischen Dip, also eine Antiresonanz, welche mit dem  $q$ -Parameter  $q = 0$  beschrieben werden kann. Dies entspricht einer Lorentzkurve mit negativer Amplitude. Der Tunnelprozeß findet also nicht direkt über die Kondo-Resonanz, sondern nur über das Leitungsband des Lu(0001)-Oberflächenzustands statt [Pli01]. Dies ist denkbar, wenn z.B. der Spin der stark am Atomkern lokalisierten  $4f$ -Zustände von Gd bzw. Ho den Kondo-Effekt verursacht, denn die Kondo-Resonanz würde dann ebenfalls einen  $4f$ -Charakter besitzen [Hew93]. Somit wäre der orbitale Überlapp zwischen der Kondo-Resonanz und der STM-Spitze verschwindend klein. Der Dip erscheint exakt an der Fermikante, so daß auch  $\epsilon_0 = 0$  gesetzt werden kann (s. Gl. 2.39).

Für die Analyse wird zuerst anhand eines weiter entfernt aufgenommenen Spektrums ohne Dip der Oberflächenzustand von Lu(0001) angepaßt. Dieser Verlauf wird im folgenden als  $\rho_{Lu}$  bezeichnet. Von diesem Spektrum wird für den Fit des Dip-Spektrums eine Lorentzkurve abgezogen. Für  $q = \epsilon_0 = 0$  ergibt sich:

$$\frac{dI}{dU} \propto \rho_{Lu} + A(r) \left( \frac{(\epsilon + q)^2}{\epsilon^2 + 1} - 1 \right) = \rho_{Lu} + A(r) \left[ \left( \frac{eU}{k_B T_K} \right)^2 + 1 \right]^{-1}. \quad (7.1)$$

Die Linienbreite der Lorentzkurve ist also  $\Gamma_K = 2k_B T_K$ . Alle den Oberflächenzustand betreffenden Parameter werden während des Fits festgehalten, lediglich ein Normierungsfaktor zur Anpassung der leicht variierenden Gesamtintensität zwischen verschiedenen Spektren wird zugelassen. Somit besitzt die Fitroutine nur drei freie Parameter:  $A$ ,  $\Gamma_K$  und den Normierungsfaktor.

Abb. 7.3 zeigt das Ergebnis der Fitanalyse jeweils eines Zentralspektrums von Gd/Lu und Ho/Lu. Der Abzug der Lorentzlinie (blaue Kurve) vom Lu(0001)-Oberflächenzustand (grün) ergibt die rote Linie, welche in beiden Fällen mit den STS-Messungen (schwarz) gut übereinstimmt. Für einen direkten Vergleich wurden die Amplituden so normiert, daß der Oberflächenzustand am Maximum 1 beträgt. Die Fitparameter können Tab. 7.1 entnommen werden. Um zu testen, ob die Annahmen  $q = 0$  und  $\epsilon_0 = 0$  gerechtfertigt sind, wurden auch Fits mit dem Fano-Profil durchgeführt, bei denen diese Parameter ebenfalls frei gelassen wurden. Für Gd/Lu-Spektren ergibt sich eine leichte Variation des  $q$ -Parameters zwischen 0 und 0,13, was aber einen geringfügigen

Unterschied auf die Form des Fano-Profiles macht. Bei Ho/Lu bestätigt sich die Annahme  $q = 0$ . Die Verschiebung der Lorentzlinie um  $\epsilon_0$  von der Fermikante ist dagegen in beiden Fällen im Rahmen des Fehlers vernachlässigbar. Das Ergebnis zeigt, daß die Dips in den Tunnelspektren mit der Existenz einer Kondo-Resonanz beschrieben werden können. Die Linienbreite der Kondo-Resonanz (und damit auch die Kondo-Temperatur) ist bei Gd/Lu etwas kleiner als bei Ho/Lu. Beide liegen deutlich oberhalb der Meßtemperatur von  $T = 10$  K. Auch die Intensität des Dips ist im ersten Fall etwas geringer, was wegen der kleineren Kondo-Temperatur auch zu erwarten ist [Log02].

Weitere Indizien für die Richtigkeit der Annahme, daß der beobachtete Dip als Kondo-Resonanz interpretiert werden kann, zeigen sich beim Vergleich der beiden Elemente Gd und Ho. Theoretisch erwartet man eine Kondo-Temperatur von  $T_K \propto \exp[(-2J\rho_0)^{-1}]$  (s. Gl. 2.41). Hierbei ist  $\rho_0 = \rho_{\text{Lu}}(E_F)$  und  $J$  ist vereinfacht durch Gl. 2.45 gegeben. Nimmt man an, daß sich die Hybridisierung des lokalen Zustands am Fremdatom mit dem Lu-Leitungsband für Gd- und Ho-Atome nicht unterscheidet (d.h.  $V$  ist identisch), so kann man aus dem Verhältnis der Coulomb-Korrelationsenergien  $U_{\text{Ho}}/U_{\text{Gd}} \approx 0,6$  [Lan81] das Verhältnis der Kondo-Temperaturen dieser beiden Atome in Lu abschätzen:  $T_K^{\text{Ho}} \approx 1,8 \cdot T_K^{\text{Gd}}$ . Das experimentell ermittelte Verhältnis  $T_K^{\text{Ho}} \approx (1,8 \pm 0,3) \cdot T_K^{\text{Gd}}$  stimmt hiermit überein.

Aus der universellen Temperaturabhängigkeit der Intensität der Kondo-Resonanz kann man für die experimentell bestimmten Kondo-Temperaturen 19 K (Gd) und 35 K (Ho) ein Verhältnis der Dip-Intensitäten  $A_{\text{Gd}}/A_{\text{Ho}} \approx 0,84 \pm 0,03$  erwarten [Log02]. Das Experiment ergibt  $A_{\text{Gd}}/A_{\text{Ho}} \approx 0,74 \pm 0,12$ . Somit zeigt sich hier ein weiteres Indiz, daß der beobachtete Dip in den STS-Daten durch den Kondo-Effekt erklärt werden kann.

Unklar bleibt dagegen die exakte Quelle des Effekts, also an welchem Zustand die Spin-Flip-Streuung tatsächlich stattfindet. Sicher ist nur, daß er für den Tunnelprozeß nicht zugänglich, gegenüber dem Oberflächenzustand also stärker lokalisiert ist. Die zunächst angenommenen  $4f$ -Zustände scheinen aber zweifelhaft, weil sie hohe Coulombenergien aufweisen ( $U \approx 5 \dots 10$  eV) und der Überlapp mit dem Leitungsband sehr gering sein sollte. Somit ist nach Gl. 2.45 eine kleine Kopplung  $J$  zu erwarten, welche zu einer sehr kleinen, dem Experiment nicht mehr zugänglichen Kondo-Temperatur und folglich zu einer verschwindenden Intensität der Kondo-Resonanz führen würde. Tatsächlich sind keine Kondo-Resonanzen in Legierungen mit Gd ( $U = 11,48$  eV [Lan81]) oder Ho ( $U = 6,82$  eV) als magnetische Verunreinigung bekannt. Dagegen ist der Kondo-Effekt in Legierungen mit Lanthaniden, welche kleinere Coulombenergien aufweisen (z.B. Ce ( $U = 3,74$  eV)), beobachtet worden [Li98a].

Ein zweiter Blick auf Gl. 2.41 zeigt allerdings, daß die Kondo-Temperatur nicht nur durch  $J$ , sondern auch durch die Zustandsdichte des Leitungsbands bei  $E_F$  bestimmt wird. Eine große Zustandsdichte  $\rho_0$  kann also den Effekt eines kleinen  $V$  bzw. großen  $U$  kompensieren, so daß doch größere Kondo-Temperaturen unter Beteiligung der  $4f$ -Zustände möglich sind. An dieser Stelle spielt der Oberflächenzustand von Lu(0001) eine wichtige Rolle, denn seine Zustandsdichte besitzt gerade bei  $E_F$  ein ausgeprägtes Maximum. Wegen der starken Lokalisierung des Oberflächenzustands in der Oberflächenlage [Kur02, Bih04] ist die Zustandsdichte bei  $E_F$  im Volumen deutlich kleiner. Der Oberflächenzustand kann also erklären, warum im Volumen von schwach legierten GdLu- oder HoLu-Systemen kein Kondo-Effekt beobachtet werden kann, an der Oberfläche aber dennoch eine Kondo-Resonanz auftritt. Dies bedeutet gleichzeitig, daß es

sich bei dem hier beobachteten Kondo-Effekt um einen reinen Oberflächeneffekt handelt. Von den ins Lu diffundierenden magnetischen Atomen sollten somit nur diejenigen eine Kondo-Resonanz im Rastertunnelspektrum zeigen, welche nur innerhalb der Oberflächenlage eingebettet sind. In tiefere Lagen diffundierte Atome werden dagegen wegen der kleineren Volumenzustandsdichte eine gegenüber der Oberfläche deutlich kleinere Kondo-Temperatur zeigen.

### 7.1.3 Die Kondo-Abschirmwolke

Die laterale Entwicklung der Kondo-Resonanz kann mittels STS besonders gut gemessen werden. Abb. 7.4 zeigt Tunnelspektren entlang einer Linie mit unterschiedlichen Abständen zum Zentralspektrum für Gd/Lu (a) bzw. Ho/Lu (b). Wie erwartet, nimmt der Dip mit zunehmendem Abstand ab und verschwindet schließlich in großer Entfernung für  $r > 20 \text{ \AA}$ , so daß nur der bekannte Lu(0001)-Oberflächenzustand übrig bleibt. Dies geschieht im Rahmen der Streuung isotrop. Für eine quantitative Analyse der Abnahme der Kondo-Resonanz wurden jeweils über hundert Tunnelspektren mit unterschiedlichen radialen Abständen  $r$  zum Zentrum ( $r = 0$ ) mit dem in Kap. 7.1.2 beschriebenen Modell gefittet (Gl. 7.1). Die so ermittelte Intensität des Kondo-Dips  $A(r)$  ist in Abb. 7.5(a) (für Gd/Lu) bzw. (c) (für Ho/Lu) als Funktion des Abstands  $r$  aufgetragen. Der Verlauf kann sehr gut mit Gaußkurven beschrieben werden. Die halbe Breite (HWHM) beträgt  $\Delta r_{\text{Gd}} = (14,3 \pm 1,4) \text{ \AA}$  für Gd/Lu und  $\Delta r_{\text{Ho}} = (8,9 \pm 0,5) \text{ \AA}$  für Ho/Lu. Die Kurven zeigen einen kleinen Offset von  $0,16 \pm 0,03$ . Dies ist dadurch zu erklären, daß bei dieser geringen Intensität kein Dip mehr in den Spektren zu erkennen ist, sondern lediglich das Maximum des Lu-Oberflächenzustands reduziert wird. Schwache Variationen der Intensität treten aber auch auf dem reinen Lu-Film selbst auf, was vermutlich dem Einfluß von Defektstreuung zuzuschreiben ist (vgl. Kap. 6.2). Die Fitroutine kann zwischen diesen Fällen nicht unterscheiden. Der Offset ist also ein Artefakt der Analyse. Im Rahmen des Fehlers ist davon auszugehen, daß hier bereits die Kondo-Resonanz verschwunden ist.

Die laterale Ausdehnung der Kondo-Resonanz unterscheidet sich also deutlich zwischen Gd- und Ho-Atomen, wie in der schematischen Darstellung in Abb. 7.5(b,d) gut zu erkennen ist. Das Verhältnis der Radien beträgt  $1,6 \pm 0,2$ . Es kann ausgeschlossen werden, daß dies auf ein begrenztes Auflösungsvermögen der STM-Spitze zurückzuführen ist, wie man es bei einer sehr flachen Spitze erwarten würde. Denn in allen Topographie-Messungen beträgt der Radius sowohl der Gd- als auch der Ho-Adatome auf der Oberfläche  $(4,5 \pm 0,5) \text{ \AA}$  (HWHM). Die Messungen in Kap. 6.2 haben gezeigt, daß die laterale STS-Auflösung identisch mit der topographischen Ausdehnung der dort untersuchten Adsorbate (Radius  $\sim 4,5 \text{ \AA}$ ) ist. Die Ausdehnungen der Kondo-Resonanzen für Gd und Ho sind größer und deshalb als echt anzunehmen.

Die räumliche Ausdehnung der Kondo-Resonanz wird als Kondo-Abschirmwolke bezeichnet und durch die charakteristische Länge

$$\xi_K = \frac{\hbar v_F}{k_B T_K} \quad (7.2)$$

beschrieben, wobei  $v_F$  die Fermi-Geschwindigkeit ist [Aff01]. Typische Werte für  $v_F$  liegen im Bereich  $\sim 10^6 \text{ m/s}$ , was bei den o.g. Kondo-Temperaturen zu sehr großen  $\xi_K \sim$

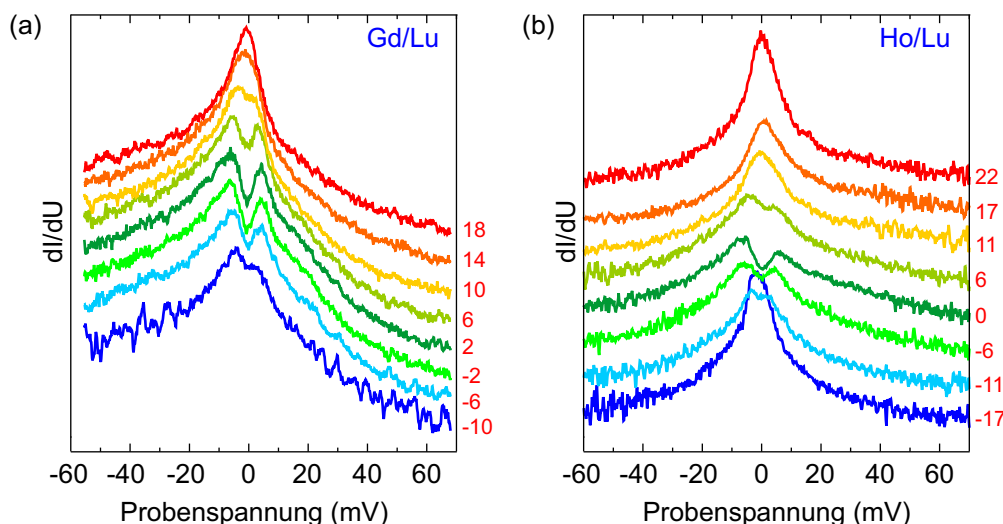


Abbildung 7.4: Laterale Entwicklung der Kondo-Resonanz von Gd/Lu (a) und Ho/Lu (b). Der laterale Abstand zum Zentralspektrum ist jeweils rechts neben den Spektren angegeben.

1000 Å führen würde. Wenn aber – wie oben dargelegt – der Lu-Oberflächenzustand wesentlich am Kondo-Effekt beteiligt ist (d.h. der lokale Spin wird nur durch die Elektronen des Oberflächenzustands abgeschirmt), dann ist für  $\xi_K$  die Fermi-Geschwindigkeit des Oberflächenbandes entscheidend. Die Dispersion ist in Kap. 6.1.3 bestimmt worden (s. Abb. 6.7(a)). Das Oberflächenband schneidet zweimal die Fermi-Energie ( $k_{F,1} \approx 0,481 \text{ \AA}^{-1}$  und  $k_{F,2} \approx 0,766 \text{ \AA}^{-1}$ ). Wegen des sehr flachen Verlaufs des Oberflächenbandes ist die Fermi-Geschwindigkeit  $v_F = \frac{1}{\hbar} \left. \frac{dE}{dk} \right|_{k_F}$  relativ klein ( $v_{F,1} \approx 6 \cdot 10^3 \text{ m/s}$  und  $v_{F,2} \approx 1 \cdot 10^4 \text{ m/s}$ ). Die zu erwartende Ausdehnung der Kondo-Abschirmwolke reduziert sich damit ebenfalls: Für Gd/Lu ist  $\xi_{K,1} \approx 13 \text{ \AA}$  und  $\xi_{K,2} \approx 21 \text{ \AA}$ , im Fall Ho/Lu ergibt sich  $\xi_{K,1} \approx 7 \text{ \AA}$  und  $\xi_{K,2} \approx 11 \text{ \AA}$ . Sowohl die Absolutwerte als auch das Verhältnis von 1,8...1,9 zwischen den Ho- und Gd-Werten sind in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Ausdehnungen der Kondo-Resonanz.

Die Frage nach der Existenz und Ausdehnung der Kondo-Abschirmwolke wird derzeit kontrovers diskutiert, weil es bislang noch nicht gelungen ist, sie direkt oder indirekt zu messen [Gan94, Aff01, Col02, Pai03]. Zwar haben einige STS-Studien bereits die laterale Abnahme der Kondo-Resonanz gemessen, dies ist aber an Adatomen geschehen, welche als Erhöhung von ca. 1 Å mit einem Radius (HWHM) von  $\sim 5 \text{ \AA}$  in den STM-Bildern erscheinen [Li98a, Mad98, Man00, Kno02]. Obwohl diverse magnetische Adatome auf verschiedenen Substraten gemessen wurden, was zu sehr unterschiedlichen Kondo-Temperaturen zwischen 50 und 100 K führt, kommen alle diese Arbeiten zu dem Ergebnis, daß die Kondo-Resonanz bei einem Abstand von ca. 10 Å vom Adatomzentrum verschwunden ist. Man kann also annehmen, daß die Abstandsabhängigkeit der gemessenen Intensität durch die Topographie beeinflusst wird, d.h. eventuell ist sie ein Artefakt der sich ändernden Abstände der Spitze zum Adatom einerseits und zum Substrat andererseits.

Durch die Einbettung der magnetischen Atome in die Oberflächenlage bleibt der Abstand der STM-Spitze zum Substrat stets gleich, was Topographie-Artefakte ausschließt. Somit könnten die hier gezeigten Ergebnisse die erste direkte Messung der

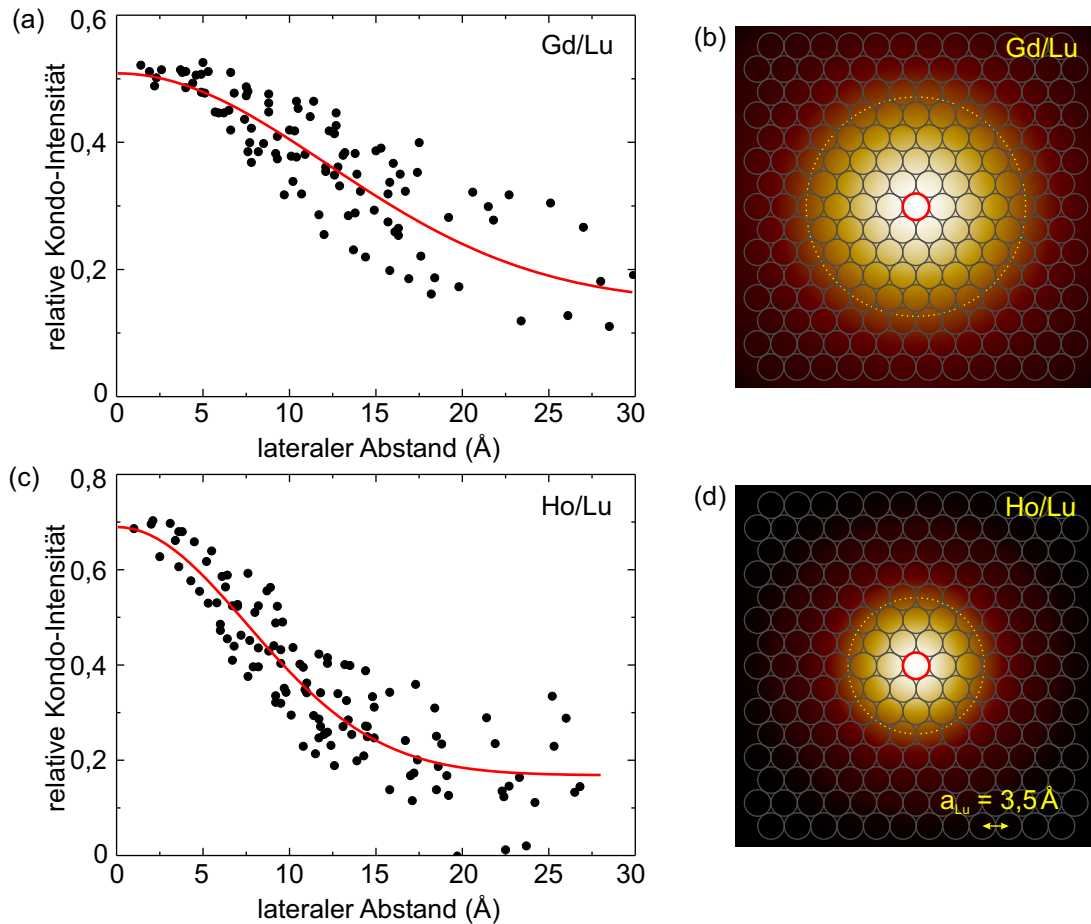


Abbildung 7.5: (a,c) Intensität des Kondo-Dips als Funktion des radialen Abstands vom Zentrum für Gd/Lu und Ho/Lu. Die Verläufe können mit Gaußkurven beschrieben werden (rote Linien). (b,d) Schematische Illustrationen der lateralen Ausdehnung der Kondo-Resonanz: Die Gaußverteilung der Kondo-Dip-Intensität um das Zentrum (rot) ist als Falschfarbenbild gezeigt, der gelbe Kreis markiert die Radien (HWHM) von 14,3 (b) und 8,9 Å (d), das hexagonale Gitter der Lu(0001)-Oberfläche ist in grau gezeigt.

Kondo-Abschirmwolke darstellen. Während die Ausdehnungen mit Gl. 7.2 erklärt werden können (d.h.  $\xi_K \propto v_F/T_K$ ), vertragen sich die Resultate nicht mit der von Gan *et al.* vorgestellten Rechnung, wonach  $\xi_K \propto k_F^{-1}$  unabhängig von  $T_K$  wäre [Gan94], denn dann hätte dieselbe Ausdehnung für Gd/Lu wie für Ho/Lu gemessen werden müssen. Eine systematische Untersuchung der Ausdehnung der Kondo-Resonanz unter Verwendung weiterer 4*f*-Atome sollte Aufschluß bringen, ob hier tatsächlich die Dimension der Kondo-Abschirmwolke gemessen wird.

## 7.2 Vielteilchen-Zustand auf den Lanthanidmetall-Oberflächen?

In Kap. 5 und 6 wurden die Oberflächenzustands-Peaks in den Rastertunnelspektren der Lanthanidmetalloberflächen diskutiert. Ein genauer Blick auf die bei 10 K gemess-

senen Spektren in Abb. 5.1 zeigt aber, daß zusätzliche Effekte zu beobachten sind: Bei La, Gd, Tb, Dy, Ho und Er kann man kleine Dips direkt an der Fermikante erkennen. Um diese kleinen Strukturen deutlicher hervorzuheben, sind Ausschnitte dieser Spektren in Abb. 7.6(a) gezeigt. Der signifikante Einbruch der differentiellen Leitfähigkeit ist überraschend, weil die Bandstrukturechnungen dieser Metalle keinerlei Hinweise dafür geben. Im Gegenteil, an der Fermikante existiert um  $\bar{\Gamma}$  eine Bandlücke, in der sich die Oberflächenzustände – etwas abseits von  $E_F$  – befinden. Abgesehen von einem Restsignal aufgrund der Lebensdauer-Verbreiterung der Oberflächenzustände ist daher bei  $E_F$  kein Signal zu erwarten. Ein Artefakt der Meßapparatur (z.B. defekter  $I$ - $U$ -Konverter) kann ausgeschlossen werden, denn bei höheren Temperaturen ist kein Dip mehr in den Tunnelspektren sichtbar, z.B. für La und Er bei 50 K, Dy zeigt bei dieser Temperatur einen schwächeren Dip, der plötzlich abfallende Stumpf bei Gd ist dagegen noch bei 60 K beobachtbar (systematische temperaturabhängige Messungen wurden nicht durchgeführt).

Noch undurchsichtiger zeigt sich die Situation beim Vergleich mit den Spektren von Nd, Tm und Lu, wo keinerlei Einbruch der differentiellen Leitfähigkeit an der Fermikante meßbar ist. Hier zeigt sich vielmehr ein starker Peak, der bei Tm bereits oberhalb von 20 K und bei Nd zwischen 20 und 30 K verschwindet (s. Kap. 5.2.1 und 5.2.2), während der Lu-Peak auch noch bei hohen Temperaturen sichtbar bleibt. Letzterer kann als Oberflächenzustand identifiziert werden (s. Kap. 6.1.3). Die Strukturen an der Fermikante von Nd und Tm heben sich dagegen klar vom Majoritätspeak des Oberflächenzustands ab. Dies wurde bereits in Kap. 6.1 bei der Analyse berücksichtigt. Die Fits zeigten, daß die scharfen Strukturen mit einem asymmetrischen Fano-Profil beschrieben werden können (s. gelbe Kurven in Abb. 6.2(c,e)). Die Asymmetrieparameter betragen  $q_{\text{Nd}} = -3,3 \pm 0,1$  und  $q_{\text{Tm}} = -2,7 \pm 0,1$ . Beide Peaks zeigen eine Linienbreite von  $\Gamma = (8 \pm 1)$  meV bei der Bindungsenergie  $E_{\text{Nd}} = (0,4 \pm 0,1)$  meV bzw.  $E_{\text{Tm}} = (-3,4 \pm 0,1)$  meV.

Die Verwendung eines Fano-Profiles kann die zuvor unklare Situation aufklären, daß sowohl Peaks als auch Dips gemessen werden: Die Dips sind ebenfalls mit Fano-Profilen beschreibbar, wobei  $q \approx 0$  ist. Im Prinzip sollten auch abweichende  $q$ -Werte möglich sein, allerdings ist in den Spektren das Signal des Oberflächenzustands nur ungenau vom Fano-Profil zu unterscheiden. Folglich kann  $q$  nicht gut bestimmt werden. Die Tunnelspektren in Abb. 7.6(a) wurden daher mit  $q = 0$  gefittet.

Zwar lassen sich die Dips mit dem Fano-Profil gut anpassen, das Ergebnis zeigt aber keinerlei Systematik, die Hinweise auf eine Ursache geben könnte. Die Linienbreiten variieren zwischen  $(11 \pm 1)$  meV (Tb, Dy) und  $(30 \pm 10)$  meV (La, Gd, Ho, Er), die Bindungsenergien liegen bei  $-5 \dots 10$  meV.

Die Tatsache, daß die Dips und Peaks in allen Tunnelspektren, also an verschiedenen Probenpositionen sichtbar sind, schließt lokale Defekte (wie z.B. beim Kondo-Effekt) als Ursache aus. An Adsorbaten verschwindet das Signal sogar (vgl. Kap. 6.2). Der Vielteilchen-Effekt scheint also eine Eigenschaft der reinen Lanthanidmetalloberfläche selbst zu sein. Möglich wäre eine Wechselwirkung des lokalisierten Oberflächenzustands mit dem Valenzband. Ob es sich dabei um Spin- oder Ladungsfluktuationen [Pli01] oder aber den orbitalen Kondo-Effekt [Kol02] handeln könnte, ist unklar. Weniger wahrscheinlich ist, daß der Effekt auch im Volumen existiert, denn ansonsten wäre er z.B. mit Widerstands- oder Wärmekapazitäts-Messungen sicherlich beobachtet worden.

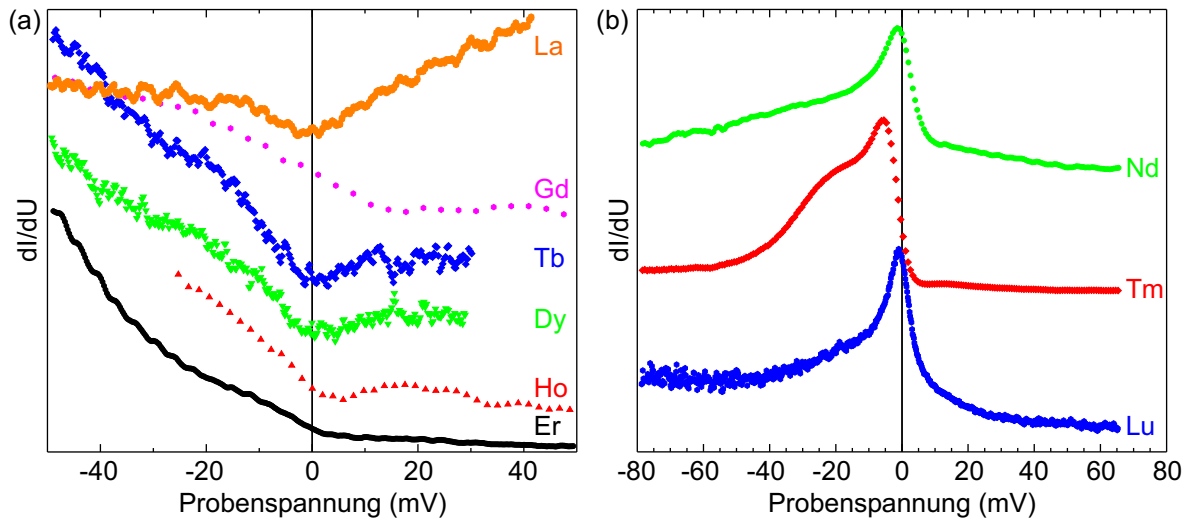


Abbildung 7.6: (a) Die meisten Lanthanidmetalle zeigen mehr oder weniger ausgeprägte Dips bei  $E_F$  in den Tunnelspektren. (b) Bei Nd, Tm und Lu erscheinen dagegen Peaks. Das Tm-Spektrum weist klar auf ein Fano-Profil hin (Maximum gefolgt von einem schwachen lokalen Minimum).

Um der Ursache für die gezeigten Fermikanten-Strukturen in den Tunnelspektren nachzugehen, werden weiterführende Experimente notwendig sein. So könnte eine genauere Messung der Temperaturabhängigkeit für die verschiedenen Elemente helfen, eine Systematik zu finden. Darüber hinaus sind Messungen bei noch tieferen Temperaturen sinnvoll, um zu überprüfen, ob die Dips eine Feinstruktur zeigen, welche durch die thermische Verbreiterung bei 10 K vielleicht nicht sichtbar ist. Mit der aktuellen Datenlage kann lediglich auf die Existenz dieser ungewöhnlichen Struktur in den Rastertunnelspektren hingewiesen werden.

## 7.3 Fazit

Kap. 7.1 zeigte, daß Lu(0001)-Oberflächen, auf denen einzelne magnetische Lanthanidatome aufgedampft wurden, ein modifiziertes STS-Signal aufweisen. Dieses kann als Kondo-Resonanz interpretiert werden, welche von den in der Oberflächenlage eingebetteten magnetischen Atomen verursacht wird. Die Breiten und Intensitäten der Kondo-Resonanz von Gd- und Ho-Atomen sind mit der Theorie des Kondo-Effekts erklärbar. Erst die Existenz des Lu(0001)-Oberflächenzustands kann das Auftreten der Kondo-Resonanz erklären. Somit kann sie nur an der Oberfläche existieren. Daß bisher keine Kondo-Resonanz in diesen Systemen beobachtet werden konnte, ist nicht überraschend, weil sie nur mit Volumenmessungen untersucht wurden.

Die laterale Ausdehnung der Resonanz ist in Übereinstimmung mit der zu erwartenden Größe der antiferromagnetischen Kondo-Abschirmwolke, welche damit erstmalig direkt gemessen wurde. Gleichzeitig wird die Vermutung gestützt, daß in diesen Systemen ein reiner Oberflächen-Kondo-Effekt auftritt.

## 7 Vielteilcheneffekte an der Fermikante

Die Ergebnisse ermöglichen zwar nach wie vor keinen klaren Beweis für die Existenz des Kondo-Effekts. Wegen der vielen Indizien und der Tatsache, daß die Resultate und Argumente in sich schlüssig sind, gibt es aber kaum einen Grund, daran zu zweifeln.

Um zu überprüfen, ob die  $4f$ -Zustände das verantwortliche lokale magnetische Moment bilden, wird ein Experiment mit La-Atomen auf Lu(0001) vorgeschlagen, da die La- $4f$ -Schale unbesetzt ist. Sollte hier keine Kondo-Resonanz in der STS beobachtbar sein, dann wären die  $4f$ -Elektronen als Ursache bewiesen. Des Weiteren bietet sich eine systematische Studie über die Lanthanidenreihe an, bei der Unterschiede in der Kondo-Temperatur und damit auch in der lateralen Ausdehnung der Abschirmwolke zu erwarten sind.

Die in Kap. 7.2 vorgestellten Ergebnisse sind vermutlich auf einen Vielteilcheneffekt zurückzuführen, welcher an der Oberfläche der Lanthanidmetalle auftritt. Eine Wechselwirkung des lokalisierten Oberflächenzustands mit dem Valenzband ist als Ursache denkbar, wobei eine Klärung des Phänomens durch weiterführende Untersuchungen möglich sein sollte.



## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand die Untersuchung der elektronischen Struktur von Lanthanidmetalloberflächen mittels Rastertunnelspektroskopie bei tiefen Temperaturen. Die schwach dispergierenden Oberflächenzustände der dreiwertigen Lanthanidmetalle zeigen ausgeprägte Maxima in der Zustandsdichte, so daß sie mit dieser Methode sehr gut zu messen sind. Die Rastertunnelspektroskopie hat einige Vorteile gegenüber anderen Methoden, welche die hier vorgestellten Ergebnisse erst möglich machen. Im einzelnen sind diese Vorteile: die gleichzeitige Messung der besetzten und der unbesetzten Zustandsdichte, eine hohe Energieauflösung und eine hohe Ortsauflösung. Außerdem gestattet das kryogene Ultrahochvakuum des Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops, auch länger andauernde, systematische Untersuchungen an den hoch reaktiven Lanthanidmetalloberflächen vorzunehmen.

An der Oberfläche von ultradünnen Yb(111)/W(110)-Filmen konnte erstmals die Ausbildung von Quantentopfständen (*quantum-well states*) gezeigt werden. Wegen der unvermeidbaren Rauigkeit der Filme ist dies nur mit einer Methode möglich, welche eine hohe laterale Auflösung mit hoher Energieauflösung verbindet (vor allem oberhalb der Fermi-Energie), wobei wohl nur die Rastertunnelspektroskopie diese Anforderungen erfüllt. Die sich rasch ändernden Positionen der Quantentopf-Zustände wurden zwischen 9 und 23 ML gemessen. Aus den Daten wurden die Dispersion des zugrundeliegenden Volumenbandes und alle notwendigen Parameter zur exakten Beschreibung des *quantum-well*-Systems ermittelt. Die durch die hohe Energieauflösung mögliche Analyse der Linienbreiten zeigt, daß die Energieabhängigkeit der Lebensdauer im Volumenband durch Elektron-Elektron-Streuung erklärt werden kann. Dies ist somit die erste Rastertunnelspektroskopie-Studie zur Dynamik eines *quantum-well*-Systems. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten bietet die Aussicht, die Dynamik des Volumenbandes vollständig beschreiben zu können.

Rastertunnelspektren der (0001)-Oberflächenzustände auf den dreiwertigen Lanthanidmetallen erlaubten die Bestimmung der Austauschspaltung im Grundzustand mit bislang unerreichter Präzision. Dies ist dem Umstand zu verdanken, daß innerhalb eines Experiments sowohl der besetzte Majoritäts- als auch der unbesetzte Minoritätszustand mit hoher Energieauflösung ausgemessen werden können. So wurde erstmalig experimentell gezeigt, daß eine systematische Abweichung von der bislang angenommenen linearen  $4f$ -Spinabhängigkeit existiert, welche als Effekt der Lanthanidenkontraktion identifiziert werden konnte. Temperaturabhängige Messungen bestätigen das *Stoner*-artige Verhalten der Austauschspaltung unterhalb der höchsten magnetischen Ordnungstemperatur und den *spin-mixing*-Charakter weit oberhalb, welcher eine konstante Restaufspaltung bewirkt. Die schwache laterale Ausdehnung des Oberflächenzustands scheint dabei nicht nur auf die langreichweitige magnetische Ordnung empfindlich zu sein, sondern auch auf lokale Ordnungsphänomene, wie die Temperaturabhängigkeit in einem begrenzten Bereich oberhalb der höchsten Ordnungstemperatur zeigt. Noch

stärker wirkt sich diese Nahordnung vermutlich bei ultradünnen Gd(0001)-Filmen aus, deren Ordnungstemperatur durch den *finite-size*-Effekt stark reduziert ist. Hier bietet sich die Chance, in Zukunft die Ursachen der kurzreichweitigen Ordnung ausführlicher zu untersuchen.

Wegen der hohen Energieauflösung in der Rastertunnelspektroskopie bei tiefen Temperaturen sind die gemessenen spektralen Formen der Oberflächenzustände von intrinsischer Natur. Mit Hilfe einiger im Rahmen dieser Arbeit entwickelter Modelle zur Linienformanalyse konnte die inverse Lebensdauer der Oberflächenzustände bestimmt werden. Die Ergebnisse demonstrieren, daß die Rastertunnelspektroskopie im Prinzip die quantitative Untersuchung aller Streubeiträge gestattet.

So konnte gezeigt werden, daß die Lebensdauer des besetzten Majoritätszustands bei tiefen Temperaturen durch Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Streuung bestimmt wird. Die Lebensdauer des unbesetzten Minoritätszustands wird vermutlich zusätzlich stark durch Elektron-Magnon-Streuung reduziert. Im Vergleich zu den (111)-Oberflächenzuständen der Edelmetalle sind die Lebensdauern der (0001)-Oberflächenzustände auf den Lanthanidmetallen deutlich kleiner, was durch eine höhere Zustandsdichte und der damit verbundenen größeren Zahl von Streukanälen verstanden werden kann. Die fehlende Systematik der Energieabhängigkeit über die Lanthanidenreihe weist darauf hin, daß die nur geringen Unterschiede in den Bandstrukturen einen bedeutenden Einfluß auf die Lebensdauer haben.

Am Beispiel von Gd(0001) wurde die Temperaturabhängigkeit der inversen Lebensdauer untersucht, welche durch die Elektron-Phonon-Streuung bestimmt wird und mit dem Debye-Modell quantitativ analysiert werden konnte. Die Elektron-Phonon-Kopplung ist deutlich größer als theoretisch angenommen. Ihre Energieabhängigkeit, welche bei einer sich stark ändernden Zustandsdichte erwartet werden kann, ist allerdings nicht bekannt. Die Messung der Temperaturabhängigkeit anderer Lanthanidmetalle, insbesondere von Lu(0001) und Yb(111), könnte den Zusammenhang zwischen der Elektron-Phonon-Kopplung und der Bandstruktur aufklären.

Die hohe Ortsauflösung des Rastertunnelmikroskops hat den Vorteil, vor einer Messung des Tunnelspektrums die umgebende Probenoberfläche zu kontrollieren, um Defektstreuung ausschließen zu können. Deren Einfluß konnte gezielt an einzelnen Adsorbaten auf der Dy(0001)-Oberfläche untersucht werden. Während der Minoritätszustand nicht beeinflußt wird, hat der Majoritätszustand gegenüber der reinen Oberfläche eine doppelt so große inverse Lebensdauer am Adsorbat. Zusätzlich erscheint ein adsorbat-induzierter Zustand oberhalb der Fermi-Energie, welcher ein interessantes, aber noch nicht aufgeklärtes „Schalt“-Verhalten zeigt. Eine nähere Untersuchung dieses Adsorbatzustands wird Gegenstand zukünftiger Experimente sein.

Die ungewöhnlichen Eigenschaften der Lu(0001)-Oberfläche wurden gezielt ausgenutzt, um den Einfluß von zusätzlich aufgedampften einzelnen magnetischen Atomen zu studieren. Während auf der Oberfläche adsorbierte Gd- und Ho-Atome keinen besonderen Effekt bewirken, zeigen in der Oberflächenlage eingebettete Atome ein spektroskopisches Signal, welches als Kondo-Resonanz interpretiert werden kann. Während der Kondo-Effekt für Ce- und Yb-Verbindungen bekannt ist, wurde er für Gd- und Ho-Atome, welche eine stabile  $4f$ -Konfiguration und große Coulomb-Korrelationsenergien besitzen, noch nie beobachtet. Daher ist Zurückhaltung in der Beurteilung angebracht, ob hier tatsächlich der Kondo-Effekt beobachtet wurde. Viele Indizien sprechen aber

dafür. So ist der Unterschied zwischen Gd- und Ho-Atomen in Übereinstimmung mit theoretischen Erwartungen. Die laterale Ausdehnung der Resonanz unterscheidet sich deutlich zwischen Gd/Lu und Ho/Lu und stimmt mit der zu erwartenden Größe der Kondo-Abschirmwolke überein. Somit wurde vermutlich erstmals die Ausdehnung der Kondo-Abschirmwolke gemessen. Die Ergebnisse lassen außerdem den Schluß zu, daß der Kondo-Effekt nur an der Lu(0001)-Oberfläche auftritt und daß der Oberflächenzustand eine zentrale Rolle spielt. Mit Volumenmessungen (z.B. des elektrischen Widerstands, der spezifischen Wärme oder der magnetischen Suszeptibilität) wäre dieser Oberflächeneffekt also nicht nachweisbar. Weitere Messungen sind notwendig, um die Existenz des Kondo-Effekts zu beweisen. Ein Kontrollexperiment mit nichtmagnetischen Lanthan-Atomen auf der Lu-Oberfläche kann prüfen, ob der Effekt bei Gd und Ho tatsächlich im Zusammenhang mit dem lokalen magnetischen Moment der  $4f$ -Schale steht. Eine systematische Studie aller Lanthanidatome auf der Lu(0001)-Oberfläche sollte klären, ob sich in der lateralen Ausdehnung tatsächlich die Kondo-Abschirmwolke zeigt.

Dank der hohen Energieauflösung bei 10 K konnten an den Lanthanidmetalloberflächen unerwartete Veränderungen der Rastertunnelspektren in einem engen Bereich (wenige meV) um die Fermi-Energie entdeckt werden, welche vermutlich die Folge eines Vielteilcheneffekts an der (0001)-Oberfläche sind. Die Zusammenhänge sind noch völlig ungeklärt, so daß zum aktuellen Stand der Forschung nur Spekulationen möglich wären. Somit bieten die gezeigten ersten Ergebnisse einen spannenden Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen.

Das Rastertunnelmikroskop bietet die außergewöhnliche Möglichkeit, einzelne Adsorbate zu manipulieren. Damit lassen sich beispielsweise Adsorbat-Wechselwirkungen untersuchen oder die elektronische Struktur von Oberflächen gezielt modifizieren. Das Potential solcher Experimente im „Nanolabor“ ist immens, wie viele Beispiele auf den Edelmetalloberflächen zeigen, und es gilt, diese Möglichkeiten in Zukunft auch für die  $3d$ - und  $4f$ -Übergangsmetalle zu nutzen.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

# Literaturverzeichnis

- [Aes97] M. Aeschlimann, M. Bauer, S. Pawlik, W. Weber, R. Burgermeister, D. Oberli, and H. C. Siegmann, *Ultrafast Spin-Dependent Electron Dynamics in fcc Co*, Phys. Rev. Lett. **79**, 5158 (1997).
- [Aff01] I. Affleck and P. Simon, *Detecting the Kondo Screening Cloud Around a Quantum Dot*, Phys. Rev. Lett. **86**, 2854 (2001).
- [Ahu94] R. Ahuja, S. Auluck, B. Johansson, M. S. S. Brooks, *Electronic structure, magnetism, and Fermi surfaces of Gd and Tb*, Phys. Rev. B **50**, 5147 (1994).
- [All01] P. B. Allen, *Electron spin-flip relaxation by one magnon processes: Application to the gadolinium surface band*, Phys. Rev. B **63**, 214410 (2001).
- [Alt97] I. B. Altfeder, K. A. Matveev, and D. M. Chen, *Electron Fringes on a Quantum Wedge*, Phys. Rev. Lett. **78**, 2815 (1997).
- [Alt98] I. B. Altfeder, D. M. Chen, K. A. Mateev, *Imaging Buried Interfacial Lattices with Quantized Electrons*, Phys. Rev. Lett. **80**, 4895 (1998).
- [Alt02] I. B. Altfeder, V. Narayanamurti, and D. M. Chen, *Imaging Subsurface Reflection Phase with Quantized Electrons*, Phys. Rev. Lett. **88**, 206801 (2002).
- [Arn00] C. S. Arnold and D. P. Pappas, *Gd(0001): A Semi-Infinite Three-Dimensional Heisenberg Ferromagnet with Ordinary Surface Transition*, Phys. Rev. Lett. **85**, 5202 (2000).
- [Ash76] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders, Fort Worth (1976).
- [Asp94] A. Aspelmeier, F. Gerhardter, and K. Baberschke, *Magnetism and structure of ultrathin Gd films*, J. Magn. Magn. Mat. **132**, 22 (1994).
- [Avo91] Ph. Avouris and I. W. Lyo, *Probing and inducing surface chemistry with the STM: the reactions of Si(111)- $7\times 7$  with H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>*, Surf. Sci. **242**, 1 (1991).
- [Bar90] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. J. Behm, *Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects*, Phys. Rev. B **42**, 9307 (1990).

- [Bar03] J. Barnas, V. Dugaev, S. Krompiewski, J. Martinek, W. Rudzinski, R. Swirkowicz, I. Weymann, and M. Wilczynski, *Spin related effects in magnetic mesoscopic systems*, Phys. Stat. Sol. B **236**, 246 (2003).
- [Bau68] R. Baudoing and R. M. Stern, *Metastable surface structure of the W(110) face*, Surf. Sci. **10**, 392 (1968).
- [Bea78] B. J. Beaudry and K. A. Gschneidner, Jr., *Preparation and basic properties of the rare earth metals*, in: [Gsc78], 173 (1978).
- [Ber98] R. Berndt, *STM-induced photon emission*, in: R. Wiesendanger (Hrsg.), *Scanning Probe Microscopy: Analytical Methods*, Springer Series in Nano Science and Technology, Springer, Berlin (1998).
- [Ber99] R. Berndt, J. Li, W.-D. Schneider, S. Crampin, *Surface-state linewidth from scanning tunnelling spectroscopy*, Appl. Phys. A **69**, 503 (1999).
- [Bes96] F. Besenbacher, *Scanning tunnelling microscopy studies of metal surfaces*, Rep. Prog. Phys. **59**, 1737 (1996).
- [Bih04] G. Bihlmayer, private Mitteilung (2004).
- [Bin83] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*, Phys. Rev. Lett **50**, 120 (1983).
- [Bin87] G. Binnig and H. Rohrer, *Scanning tunneling microscopy – from birth to adolescence*, Rev. Mod. Phys. **56**, 615 (1987).
- [Bly91] R. I. R. Blyth, S. D. Barrett, S. S. Dhesi, R. Cosso, N. Heritage, A. M. Begley, R. G. Jordan, *Electronic structure of holmium*, Phys. Rev. B **44**, 5423 (1991).
- [Bod94] M. Bodenbach, A. Höhr, C. Laubschat, G. Kaindl, M. Methfessel, *Surface electronic structure of Tm(0001) and Yb(111)*, Phys. Rev. B **50**, 14446 (1994).
- [Bod95] M. Bode, R. Pascal and R. Wiesendanger, *STM-study of carbon-induced reconstructions on W(110): strong evidence for a surface lattice deformation*, Surf. Sci. **307-309**, 912 (1995).
- [Bod98] M. Bode, M. Getzlaff, S. Heinze, R. Pascal, R. Wiesendanger, *Magnetic exchange splitting of the Gd(0001) surface state studied by variable-temperature scanning tunneling spectroscopy*, Appl. Phys. A **66**, S121 (1998).
- [Bod99] M. Bode, M. Getzlaff, A. Kubetzka, R. Pascal, O. Pietzsch, and R. Wiesendanger, *Temperature-Dependent Exchange Splitting of a Surface State on a Local-Moment Magnet: Tb(0001)*, Phys. Rev. Lett. **83**, 3017 (1999).
- [Bog02] K. Boger, M. Roth, M. Weinelt, T. Fauster, P.-G. Reinhard, *Linewidths in energy-resolved two-photon photoemission spectroscopy*, Phys. Rev. B **65**, 075104 (2002).

- [Bon78] P. Bonville, P. Imbert, G. Jehanno and F. Gonzalez-Jiminez, *Mössbauer study of  $^{170}\text{Yb}$  in some metals and metal-like compounds. Isomer shift and intermediate valence states of Ytterbium*, J. Phys. Chem. Solids **39**, 1273 (1978).
- [Bra02] K.-F. Braun and K.-H. Rieder, *Engineering Electronic Lifetimes in Artificial Atomic Structures*, Phys. Rev. Lett. **88**, 096801 (2002).
- [Bür99] L. Bürgi, O. Jeandupeux, H. Brune, and K. Kern, *Probing Hot-Electron Dynamics at Surfaces with a Cold Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Lett. **82**, 4516 (1999).
- [Che93] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, New York (1993).
- [Che99] W. Chen, T. Jamneala, V. Madhavan, and M. F. Crommie, *Disappearance of the Kondo resonance for atomically fabricated cobalt dimers*, Phys. Rev. B **60**, R8529 (1999).
- [Che00] D. Chen, *Electron fringes and standing wave states in a quantum wedge*, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. **109**, 85 (2000).
- [Chi78] H. R. Child, *Magnetic short-range order in Gd*, Phys. Rev. B **18**, 1247 (1978).
- [Chi00] T.-C. Chiang, *Photoemission studies of quantum well states in thin films*, Surf. Sci. Rep. **39**, 181 (2000).
- [Chu04] E. V. Chulkov, private Mitteilung (2004).
- [Coc78] R. W. Cochrane, J. O. Ström-Olsen, Gwyn Williams, S. C. Ho, *LuGd: A positive exchange-constant Kondo system*, Phys. Rev. B **17**, 254 (1978).
- [Coh97] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantenmechanik*, Walter de Gruyter, Berlin (1997).
- [Col02] P. Coleman, *Local moment physics in heavy electron systems*, cond-mat/0206003 (2002).
- [Cro93] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas*, Nature **363**, 524 (1993); *Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface*, Science **262**, 218 (1993).
- [Cro00] M. F. Crommie, *Observing electronic scattering in atomic-scale structures on metals*, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. **109**, 1 (2000).
- [Dav91] L. C. Davis, M. P. Everson, R. C. Jaklevic, W. Shen, *Theory of the local density of surface states on a metal: Comparison with scanning tunneling spectroscopy of a Au(111) surface*, Phys. Rev. B **43**, 3821 (1991).
- [Dav03] J. C. Davis, *Fourier-transform STS: A new window on the electronic structure of highly correlated materials*, Vortrag, 3<sup>rd</sup> International Symposium on Scanning Probe Spectroscopy and Related Methods, Poznan/Polen (2003).

- [Dom99] R. Dombrowski, Chr. Steinebach, Chr. Wittneven, M. Morgenstern, and R. Wiesendanger, *Tip-induced band bending by scanning tunneling spectroscopy of the states of the tip-induced quantum dot on InAs(110)*, Phys. Rev. B **59**, 8043 (1999).
- [Dou95] B. A. McDougall, T. Balasubramanian, and E. Jensen, *Phonon contribution to quasiparticle lifetimes in Cu measured by angle-resolved photoemission*, Phys. Rev. B **51**, 13891 (1995).
- [Dow97] P. A. Dowben, D. N. McIlroy and Dongqi Li, *Surface magnetism of the lanthanides*, in: [Gsc03] Vol. 24, North-Holland, Amsterdam (1997).
- [Ech00] P. M. Echenique, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov, A. Rubio, *Theory of inelastic lifetimes of low-energy electrons in metals*, Chem. Phys. **251**, 1 (2000).
- [Ech04] P. M. Echenique, R. Berndt, E. V. Chulkov, Th. Fauster, A. Goldmann, U. Höfer, *Decay of electronic excitations at metal surfaces*, Surf. Sci. Rep. **52**, 219 (2004).
- [Eig90] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope*, Nature **344**, 524 (1990).
- [Ell72] R. J. Elliot (Hrsg.), *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*, Plenum Press, London (1972).
- [Elr84] S. A. Elrod, A. L. de Lozanne, C. F. Quate, *Low-temperature vacuum tunneling microscopy*, Appl. Phys. Lett. **45**, 1240 (1984).
- [Fan61] U. Fano, *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).
- [Far93] M. Farle, K. Baberschke, U. Stetter, A. Aspelmeier, F. Gerhardter, *Thickness-dependent Curie temperature of Gd(0001)/W(110) and its dependence on the growth conditions*, Phys. Rev. B **47**, 11571 (1993).
- [Fed01] A. V. Fedorov, T. Valla, F. Liu, P. D. Johnson, M. Weinert, P. B. Allen, *A Spin-Resolved Photoemission Study of Photohole Lifetimes in Ferromagnetic Gadolinium*, cond-mat/0106453 (2001).
- [Fed02] A. V. Fedorov, T. Valla, F. Liu, P. D. Johnson, M. Weinert, P. B. Allen, *Spin-resolved photoemission study of photohole lifetimes in ferromagnetic gadolinium*, Phys. Rev. B **65**, 212409 (2002).
- [Fee87] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, and A. P. Fein, *Tunneling spectroscopy of the Si(111)2×1 surface*, Surf. Sci. **181**, 295 (1987).
- [For92] E. M. Forgan, *Complex structures and simple ideas in modulated antiferromagnets*, J. Magn. Magn. Mater. **104-107**, 1485 (1992).
- [Gan94] J. Gan, *On the multichannel Kondo model*, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 4547 (1994).



- [Gay03] J. E. Gayone, S. V. Hoffmann, Z. Li, and Ph. Hofmann, *Strong Energy Dependence of the Electron-Phonon Coupling Strength on Bi(100)*, Phys. Rev. Lett. **91**, 127601 (2003).
- [Get98] M. Getzlaff, M. Bode, S. Heinze, R. Pascal, R. Wiesendanger, *Temperature-dependent exchange splitting of the magnetic Gd(0001) surface state*, J. Magn. Magn. Mater. **184**, 155 (1998).
- [Get99] M. Getzlaff, M. Bode, R. Pascal, and R. Wiesendanger, *Adsorbates on Gd(0001): A combined scanning tunneling microscopy and photoemission study*, Phys. Rev. B **59**, 8195 (1999).
- [Giu82] G. F. Giuliani and J. J. Quinn, *Lifetime of a two-dimensional electron gas*, Phys. Rev. B **26**, 4421 (1982).
- [Gre82] R. D. Greenough, N. F. Hettiarachchi, D. W. Jones and J. K. Hulbert, *Anomalous temperature dependence of the paramagnetic susceptibility in single crystal terbium*, J. Magn. Magn. Mater. **29**, 67 (1982).
- [Gri90] J. E. Griffith and G. P. Konchanski, *Scanning Tunneling Microscopy*, Annu. Rev. Mater. Sci. **20**, 219 (1990).
- [Gri81] G. Grimvall, *The Electron-Phonon Interaction in Metals*, North-Holland, New York (1981).
- [Gsc78] K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (Hrsg.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 1, North-Holland, Amsterdam (1978).
- [Gsc03] K. A. Gschneidner, Jr. et al. (Hrsg.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 1-33, North-Holland, Amsterdam (1978-2003).
- [Gün94] H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger (Hrsg.), *Scanning Tunneling Microscopy I-III*, Springer, Heidelberg (1994-1996).
- [Gün95] C. Günther, J. Vrijmoeth, R. Q. Hwang, and R. J. Behm, *Strain Relaxation in Hexagonally Close-Packed Metal-Metal Interfaces*, Phys. Rev. Lett. **74**, 754 (1995).
- [Hak99] S. Hakki, *Aufbau einer UHV-Anlage zur Rastertunnelmikroskopie bei tiefen Temperaturen*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1999).
- [Ham93] R. J. Hamers, *Methods of Tunneling Spectroscopy with the STM*, in: D. A. Bonnell (Hrsg.), *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy*, VCH, Weinheim (1993).
- [Han82] P. K. Hansma (Hrsg.), *Tunneling Spectroscopy*, Plenum, New York (1982).
- [Has93] Y. Hasegawa and P. Avouris, *Direct observation of standing wave formation at surface steps using scanning tunneling spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **71**, 1071 (1993).

## Literaturverzeichnis

- [Hel02] B. Hellsing, A. Eiguren and E. V. Chulkov, *Electron-phonon coupling at metal surfaces*, J. Phys.: Cond. Matter **14**, 5959 (2002).
- [Hew93] A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions*, Cambridge University Press, Cambridge (1993).
- [Hil87] R. W. Hill, S. J. Collocott, K. A. Gschneidner, Jr., F. A. Schmidt, *The heat capacity of high-purity gadolinium from 0.5 to 4 K and the effects of interstitial impurities*, J. Phys. F **17**, 1867 (1987).
- [Hör93] G. Hörmandinger and J. B. Pendry, *Quantum well resonances in scanning tunneling microscopy*, Surf. Sci. **295**, 34 (1993).
- [Hof02] J. E. Hoffman, K. McElroy, D.-H. Lee, K. M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida, J. C. Davis, *Imaging Quasiparticle Interference in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$* , Science **297**, 1148 (2002).
- [Hoh97] J. Hohlfeld, E. Matthias, R. Knorren, and K. H. Bennemann, *Nonequilibrium Magnetization Dynamics of Nickel*, Phys. Rev. Lett. **78**, 4861 (1997).
- [Jac74] D. P. Jackson, *Approximate calculation of surface Debye temperatures*, Surf. Sci. **43**, 431 (1974).
- [Jak71] R. C. Jaklevic, J. Lambe, M. Mikkor, and W. C. Vassell, *Observation of Electron Standing Waves in a Crystalline Box*, Phys. Rev. Lett. **26**, 88 (1971).
- [Jak75] R. C. Jaklevic and J. Lambe, *Experimental study of quantum size effects in thin metal films by electron tunneling*, Phys. Rev. B **12**, 4146 (1975).
- [Jam00] T. Jamneala, V. Madhavan, W. Chen, and M. F. Crommie, *Scanning tunneling spectroscopy of transition-metal impurities at the surface of gold*, Phys. Rev. B **61**, 9990 (2000).
- [Jam01] T. Jamneala, V. Madhavan, and M. F. Crommie, *Kondo Response of a Single Antiferromagnetic Chromium Trimer*, Phys. Rev. Lett. **87**, 256804 (2001).
- [Jea99] O. Jeandupeux, L. Bürgi, A. Hirstein, H. Brune, K. Kern, *Thermal damping of quantum interference patterns of surface-state electrons*, Phys. Rev. B **59**, 15926 (1999).
- [Jen91] J. Jensen, A. R. Mackintosh, *Rare Earth Magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1991).
- [Jia01] C.-S. Jiang, H.-B. Yu, X.-D. Wang, C.-K. Shih, and Ph. Ebert, *Scanning tunneling spectroscopy of quantum well and surface states of thin Ag films grown on GaAs(110)*, Phys. Rev B **64**, 235410 (2001).
- [Joh70] G. Johansen and A. R. Mackintosh, *Electronic structure and phase transitions in ytterbium*, Solid State Commun. **8**, 121 (1970).

- [Kai95] G. Kaindl, A. Höhr, E. Weschke, S. Vandr e, C. Sch ubler-Langeheine, and C. Laubschat, *Surface core-level shift and surface states for heavy lanthanide metals*, Phys. Rev. B **51**, 7920 (1995).
- [Kas56] T. Kasuya, *A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model*, Prog. Theoret. Phys. (Japan) **16**, 45 (1956).
- [Kas00] H. Kasai, W. A. Di no, A. Okiji, *Behaviour of a magnetic atom on a metal surface – Real space image of the Kondo effect*, J. Electr. Spektr. Rel. Phenom. **109**, 63 (2000).
- [Kaw98] R. K. Kawakami, E. Rotenberg, E. J. Escorcia-Aparicio, H. J. Choi, T. R. Cummins, J. G. Tobin, N. V. Smith and Z. Q. Qiu, *Observation of the Quantum Well Interference in Magnetic Nanostructures by Photoemission*, Phys. Rev. Lett. **80**, 1754 (1998).
- [Kaw99] R. K. Kawakami, E. Rotenberg, H. J. Choi, E. J. Escorcia-Aparicio, M. O. Bowen, J. H. Wolfe, E. Arenholz, Z. D. Zhang, N. V. Smith and Z. Q. Qiu, *Quantum-well states in copper thin films*, Nature **398**, 132 (1999).
- [Kay71] F. X. Kayser, *Diffraction evidence for the existence of an f.c.c. to or from h.c.p. transformation in Yb*, Physica Status Solidi A **8**, 233 (1971).
- [Kev86] S. D. Kevan, *Direct measure of surface impurity scattering by angle-resolved photoemission*, Phys. Rev. B **33**, 4364 (1986).
- [Kit96] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7<sup>th</sup> ed., Wiley, New York (1996).
- [Kli00] J. Kliewer, R. Berndt, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, P. M. Echenique, S. Crampin, *Dimensionality Effects in the Lifetime of Surface States*, Science **288**, 1399 (2000).
- [Kli01] J. Kliewer, R. Berndt and S. Crampin, *Scanning tunnelling spectroscopy of electron resonators*, New J. Phys. **3**, 22 (2001).
- [Kno93] H. Knoppe and E. Bauer, *Ultrathin Au films on W(110): Epitaxial growth and electronic structure*, Phys. Rev. B **48**, 5621 (1993).
- [Kno98] E. Knoesel, A. Hotzel, and M. Wolf, *Ultrafast dynamics of hot electrons and holes in copper: Excitation, energy relaxation, and transport effects*, Phys. Rev. B **57**, 12812 (1998).
- [Kno00] R. Knorren, K. H. Bennemann, R. Burgermeister, M. Aeschlimann, *Dynamics of excited electrons in copper and ferromagnetic transition metals: Theory and experiment*, Phys. Rev. B **61**, 9427 (2000).
- [Kno02] N. Knorr, M. A. Schneider, L. Diekh oner, P. Wahl, and K. Kern, *Kondo Effect of Single Co Adatoms on Cu Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **88**, 096804 (2002).

- [Kol02] O. Yu. Kolesnychenko, R. de Kort, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein and H. van Kempen, *Real-space imaging of an orbital Kondo resonance on the Cr(001) surface*, Nature **415**, 507 (2002).
- [Krö04] J. Kröger, L. Limot, H. Jensen, R. Berndt, P. Johansson, *Stark effect in Au(111) and Cu(111) surface states*, Phys. Rev. B **70**, 033401 (2004).
- [Kub92] J. A. Kubby and W. J. Greene, *Electron Interferometry at a Metal-Semiconductor Interface*, Phys. Rev. Lett. **68**, 329 (1992).
- [Kur02] Ph. Kurz, G. Bihlmayer, S. Blügel, *Magnetism and electronic structure of hcp Gd and the Gd(0001) surface*, J. Phys. Condens. Matter **14**, 6353 (2002).
- [Lan81] J. K. Lang, Y. Baer, P. A. Cox, *Study of the 4f and valence band density of states in rare-earth metals. II. Experiment and results*, J. Phys. F **11**, 121 (1981).
- [Li91] D. Li, C. W. Hutchings, P. A. Dowben, C. Hwang, R.-T. Wu, M. Onellion, A. B. Andrews, and J. L. Erskine, *Angle-resolved photoemission evidence for a Gd(0001) surface state*, J. Magn. Mater. **99**, 85 (1991).
- [Li98a] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, B. Delley, *Kondo Scattering Observed at a Single Magnetic Impurity*, Phys. Rev. Lett. **80**, 2893 (1998).
- [Li98b] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, S. Crampin, *Electron Confinement to Nanoscale Ag Islands on Ag(111): A Quantitative Study*, Phys. Rev. Lett. **80**, 3332 (1998).
- [Li98c] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, O. R. Bryant, S. Crampin, *Surface-State Lifetime Measured by Scanning Tunneling Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **81**, 4464 (1998).
- [Li99] J. Li, W.-D. Schneider, S. Crampin, R. Berndt, *Tunneling spectroscopy of surface state scattering and confinement*, Surf. Sci. **422**, 95 (1999).
- [Lim03a] L. Limot, T. Maroutian, P. Johansson, and R. Berndt, *Surface-State Stark Shift in a Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Lett. **91**, 196801 (2003).
- [Lim03b] L. Limot and R. Berndt, *Kondo Effect and Surface-State Electrons*, cond-mat/0312434 (2003).
- [Lin03] C.-Y. Lin, A. H. Castro Neto, and B. A. Jones, *Microscopic Theory of the Single Impurity Surface Kondo Resonance*, cond-mat/0307185 (2003).
- [Liu78] S. H. Liu, *Electronic structure of rare earth metals*, in: [Gsc78], 233 (1978).
- [Log02] D. E. Logan and N. L. Dickens, *Finite-temperature dynamics of the Anderson model*, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 3605 (2002).
- [Luh01] D.-A. Luh, T. Miller, J. J. Paggel, M. Y. Chou, T.-C. Chiang, *Quantum Electronic Stability of Atomically Uniform Films*, Science **292**, 1131 (2001).

- [Luh02] D.-A. Luh, T. Miller, J. J. Paggel, and T.-C. Chiang, *Large Electron-Phonon Coupling at an Interface*, Phys. Rev. Lett. **88**, 256802 (2002).
- [Mad98] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. F. Crommie, N. S. Wingreen, *Tunneling into a Single Magnetic Atom: Spectroscopic Evidence of the Kondo Resonance*, Science **280**, 567 (1998).
- [Mad01] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, and M. F. Crommie, *Local spectroscopy of a Kondo impurity: Co on Au(111)*, Phys. Rev. B **64**, 165412 (2001).
- [Mad02] V. Madhavan, T. Jamneala, K. Nagaoka, W. Chen, J.-L. Li, S. G. Louie, and M. F. Crommie, *Observation of spectral evolution during the formation of a Ni<sub>2</sub> Kondo molecule*, Phys. Rev. B **66**, 212411 (2002).
- [Mah93] W. E. McMahon, T. Miller, and T.-C. Chiang, *Avoided Crossings of Au(111)/Ag/Au/Ag Double-Quantum-Well States*, Phys. Rev Lett. **71**, 907 (1993).
- [Mai02] K. Maiti, M. C. Malagoli, A. Dallmeyer, and C. Carbone, *Finite Temperature Magnetism in Gd: Evidence against a Stoner Behaviour*, Phys. Rev. Lett. **88**, 167205 (2002).
- [Man00] H. C. Manoharan, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure*, Nature **403**, 512 (2000).
- [Mat98] R. Matzdorf, *Investigation of line shapes and line intensities by high-resolution UV-photoemission spectroscopy – Some case studies on noble-metal surfaces*, Surf. Sci. Rep. **30**, 153 (1998).
- [Mei98] R. Meier, E. Weschke, A. Bievetski, C. Schüßler-Langeheine, Z. Hu, G. Kaindl, *On the existence of monoxides on closed-packed surfaces of lanthanide metals*, Chem. Phys. Lett. **292**, 507 (1998).
- [Mei99] R. Meier, *Adsorption von Sauerstoff auf Lanthanidmetallen*, Dissertation, Freie Universität Berlin (1999).
- [Mer04] J. Merino, O. Gunnarsson, *Role of Surface States in STM Spectroscopy of (111) Metal Surfaces with Kondo Adsorbates*, Phys. Rev. Lett. **93**, 156601 (2004).
- [Mil68] W. L. McMillan, *Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors*, Phys. Rev. **167**, 331 (1968).
- [Mil02] M. Milun, P. Pervan, and D. P. Woodruff, *Quantum well structures in thin metal films: simple model physics in reality?*, Rep. Prog. Phys. **65**, 99 (2002).
- [Moo02] G. Moos, *Zur Dynamik niederenergetischer Elektronen in metallischen Festkörpern*, Dissertation, Freie Universität Berlin (2002).
- [Müh00] A. Mühlig, *Entwicklung und Aufbau eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops: Anwendungen zur Mikroskopie und Spektroskopie an Lanthanidmetallen*, Dissertation, Freie Universität Berlin (2000).

- [Mue89] M. A. Mueller, A. Samsavar, T. Miller, and T.-C. Chiang, *Probing interfacial properties with Bloch electrons: Ag on Cu(111)*, Phys. Rev. B **40**, 5845 (1989).
- [Mue90] M. A. Mueller, T. Miller, and T.-C. Chiang, *Determination of the bulk band structure of Ag in Ag/Cu(111) quantum-well systems*, Phys. Rev. B **41**, 5214 (1990).
- [Nag02] K. Nagaoka, T. Jamneala, M. Grobis, and M. F. Crommie, *Temperature Dependence of a Single Kondo Impurity*, Phys. Rev. Lett. **88**, 077205 (2002).
- [Nar92] S. Narasimhan, D. Vanderbilt, *Elastic Stress Domains and the Herringbone Reconstruction on Au(111)*, Phys. Rev. Lett. **69**, 1564 (1992).
- [Nep00] S. A. Nepijko, M. Getzlaff, R. Pascal, Ch. Zarnitz, M. Bode, and R. Wiesendanger, *Lattice relaxation of Gd on W(110)*, Surf. Sci. **466**, 89 (2000).
- [Nic00] G. Nicolay, F. Reinert, S. Schmidt, D. Ehm, P. Steiner, and S. Hüfner, *Natural linewidth of the Ag(111) L-gap surface state as determined by photoemission spectroscopy*, Phys. Rev. B **62**, 1631 (2000).
- [Nil02] N. Nilius, T. M. Wallis, W. Ho, *Development of One-Dimensional Band Structure in Artificial Gold Chains*, Science **297**, 1853 (2002); *Localized Molecular Constraint on Electron Delocalization in a Metallic Chain*, Phys. Rev. Lett. **90**, 186102 (2003).
- [Nol93] W. Nolting, T. Dambeck, and G. Borstel, *Temperature-dependent bandstructure of ferromagnetic metals with localized moments*, Z. Phys. B. **90**, 413 (1993).
- [Nol94] W. Nolting, T. Dambeck, and G. Borstel, *Temperature-dependent electronic structure of Gadolinium*, Z. Phys. B **94**, 409 (1994).
- [Noz99] P. Nozières, D. Pines, *The Theory of Quantum Liquids*, Perseus Books, Cambridge (Massachusetts) (1999).
- [Odo00] T. W. Odom, J.-L. Huang, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Magnetic Clusters on Single-Walled Carbon Nanotubes: The Kondo Effect in a One-Dimensional Host*, Science **290**, 1549 (2000).
- [Ort92] J. E. Ortega and F. J. Himpsel, *Quantum Well States as Mediators of Magnetic Coupling in Superlattices*, Phys. Rev. Lett. **69**, 844 (1992).
- [Ote00] R. Otero, A. L. Vázquez de Parga, R. Miranda, *Can electron confinement barriers be determined by STM?*, Surf. Sci. **447**, 143 (2000).
- [Ott04] H. Ott, *Magnetic Structures and Phase Transitions in Thin and Ultrathin Films of Heavy Lanthanide Metals Investigated by Resonant Magnetic X-Ray Scattering*, Dissertation, Freie Universität Berlin (2004).
- [Pag98] J. J. Paggel, T. Miller, T.-C. Chiang, *Quasiparticle Lifetime in Macroscopically Uniform Ag/Fe(100) Quantum Wells*, Phys. Rev. Lett. **81**, 5632 (1998).

- [Pag99] J. J. Paggel, T. Miller, T.-C. Chiang, *Quantum-Well States as Fabry-Pérot Modes in a Thin-Film Electron Interferometer*, *Science* **283**, 1709 (1999); *Temperature Dependent Complex Band Structure and Electron-Phonon Coupling in Ag*, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1415 (1999).
- [Pai03] T. Paiva, G. Esirgen, R. T. Scalettar, C. Huscroft, A. K. McMahan, *Doping-dependent study of the periodic Anderson model in three dimensions*, *Phys. Rev. B* **68**, 195111 (2003).
- [Pet98] H. Petek and S. Ogawa, *Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics in metals*, *Prog. Surf. Sci.* **56**, 239 (1998).
- [Pöt91] G. O. Pötschke and R. J. Behm, *Interface structure and misfit dislocations in thin Cu films on Ru(0001)*, *Phys. Rev. B* **44**, 1442 (1991).
- [Pia00] G. Piaszenski, R. Göbel, C. Jensen, U. Köhler, *Structure and growth of holmium on W(110)*, *Surf. Sci.* **454-456**, 712 (2000).
- [Pli01] M. Plihal and J. W. Gadzuk, *Nonequilibrium theory of scanning tunneling spectroscopy via adsorbate resonances: Nonmagnetic and Kondo impurities*, *Phys. Rev. B* **63**, 085404 (2001).
- [Plu97] W. Plummer, *More than skin deep*, *Science* **277**, 1447 (1997).
- [Qui58] J. J. Quinn, R. A. Ferrell, *Electron Self-Energy Approach to Correlation in a Degenerate Electron Gas*, *Phys. Rev.* **112**, 812 (1958).
- [Qui62] J. J. Quinn, *Range of Excited Electrons in Metals*, *Phys. Rev.* **126**, 1453 (1962).
- [Rei01] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hüfner, *Direct measurement of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoemission spectroscopy*, *Phys. Rev. B* **63**, 115415 (2001).
- [Rud54] M. A. Ruderman, C. Kittel, *Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons*, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
- [San04] C. Santos, W. Nolting, V. Eyert, *Ferromagnetism and temperature-dependent electronic structure of hcp gadolinium*, *Phys. Rev. B* **69**, 214412 (2004).
- [Sas03] V. S. Sastri, J.-C. Bunzli, J. R. Perumareddi, V. Ramachandra Rao, G. V. S. Rayudu, *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*, Elsevier, Amsterdam (2003).
- [Sch76] F. K. Schulte, *A theory of thin metal films: electron density, potentials and work function*, *Surf. Sci.* **55**, 427 (1976).
- [Sch96] M. Schmid, W. Hebenstreit, P. Varga, S. Crampin, *Quantum Wells and Electron Interference Phenomena in Al due to Subsurface Noble Gas Bubbles*, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2298 (1996).

- [Sch99a] C. Schüßler-Langeheine, *Magnetic Properties of Thin Films of Heavy Lanthanide-Metals Studied by Magnetic X-Ray Diffraction and High-Resolution Photoemission*, Dissertation, Freie Universität Berlin (1999).
- [Sch99b] C. Schüßler-Langeheine, R. Meier, H. Ott, Z. Hu, Chandan Mazumdar, A. Yu. Grigoriev, G. Kaindl, and E. Weschke, *Magnetically Ordered Surface Oxide on Gd(0001)*, Phys. Rev. B **60**, 3449 (1999).
- [Sch00a] A. Schiller, S. Hershfield, *Theory of scanning tunneling spectroscopy of a magnetic adatom on a metallic surface*, Phys. Rev. B **61**, 9036 (2000).
- [Sch00b] W.-D. Schneider and R. Berndt, *Low-temperature scanning tunneling spectroscopy: Kondo effect and surface state lifetimes*, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. **109**, 19 (2000).
- [Sch00c] C. Schüßler-Langeheine, E. Weschke, Chandan Mazumdar, R. Meier, A. Yu. Grigoriev, G. Kaindl, C. Sutter, D. Abernathy, G. Grübel, and M. Richter, *Magnetic Splitting of Valence States in Ferromagnetic and Antiferromagnetic Lanthanide Metals*, Phys. Rev. Lett. **84**, 5624 (2000).
- [Sch02a] M. A. Schneider, I. Vitali, N. Knorr, and K. Kern, *Observing the scattering phase shift of isolated Kondo impurities at surfaces*, Phys. Rev. B **65**, 121406(R) (2002).
- [Sch02b] C. Schüßler-Langeheine, H. Ott, A. Yu. Grigoriev, A. Möller, R. Meier, Z. Hu, Chandan Mazumdar, G. Kaindl, and E. Weschke, *Oxygen-induced magnetic surface states on the (0001) surfaces of heavy lanthanide metals*, Phys. Rev. B **65**, 214410 (2002).
- [Sch03] F. Schiller, M. Heber, V. D. P. Servedio, and C. Laubschat, *Surface states and Fermi surface of ordered  $\gamma$ -like Ce films on W(110)*, Phys. Rev. B **68**, 233103 (2003).
- [Sch04] C. Schüßler-Langeheine, private Mitteilung (2004).
- [Shi00] A. M. Shikin, D. V. Vyalikh, Yu. S. Dedkov, G. V. Prudnikova, V. K. Adamchuk, E. Weschke and G. Kaindl, *Extended energy range of Ag quantum-well states in Ag(111)/Au(111)/W(110)*, Phys. Rev. B **62**, R2303 (2000).
- [Shi02] A. M. Shikin, O. Rader, G. V. Prudnikova, V. K. Adamchuk, and W. Gudat, *Quantum well states of sp- and d-character in thin Au overlayers on W(110)*, Phys. Rev. B **65**, 075403 (2002).
- [Sin78] S. K. Sinha, *Magnetic structures and inelastic neutron scattering: metals alloys and compounds*, in: [Gsc78], 489 (1978).
- [Sil04] F. Silly, M. Pivetta, M. Ternes, F. Patthey, J. P. Pelz, and W.-D. Schneider, *Creation of an Atomic Superlattice by Immersing Metallic Adatoms in a Two-Dimensional Electron Sea*, Phys. Rev. Lett. **92**, 016101 (2004).



- [Skr90] H. L. Skriver and I. Mertig, *Electron-phonon coupling in the rare-earth metals*, Phys. Rev. B **41**, 6553 (1990).
- [Sma66] J. S. Smart, *Effective Field Theories of Magnetism*, W. B. Saunders, Philadelphia (1966).
- [Sta71] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, New York (1971).
- [Sta02] K. Starke, private Mitteilung (2002).
- [Ste64] R. M. Stern, *Tungsten (110) surface characteristics in low-energy electron diffraction*, Appl. Phys. Lett. **5**, 218 (1964).
- [Sti98] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, *Single-Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy*, Science **280**, 1732 (1998).
- [Su01] W. B. Su, S. H. Chang, W. B. Jian, C. S. Chang, L. H. Chen, and T. T. Tsong, *Correlation between Quantized Electronic States and Oscillatory Thickness Relaxations of 2D Pb Islands on Si(111)-(7×7) Surfaces*, Phys. Rev Lett. **86**, 5116 (2001).
- [The97] F. Theilmann, R. Matzdorf, G. Meister, and A. Goldmann, *Influence of surface structural disorder on linewidths in angle-resolved photoemission spectra*, Phys. Rev. B **56**, 3632 (1997).
- [The99] F. Theilmann, R. Matzdorf, A. Goldmann, *High-resolution photoemission studies at rough Cu(111) surfaces: The influence of defect scattering and disorder-dependent dephasing processes*, Surf. Sci. **420**, 33 (1999).
- [Tob96] E. D. Tober, R. X. Ynzunza, C. Westphal, and S. Fadley, *Relationship between morphology and magnetic behaviour for Gd thin films on W(110)*, Phys. Rev. B **53**, 5444 (1996).
- [Tob98] E. D. Tober, F. J. Palomares, R. X. Ynzunza, R. Denecke, J. Morais, Z. Wang, G. Bino, J. Liesegang, Z. Hussain, and C. S. Fadley, *Observation of a Ferromagnetic-to-Paramagnetic Phase Transition on a Ferromagnetic Surface Using Spin-Polarized Photoelectron Diffraction: Gd(0001)*, Phys. Rev. Lett. **81**, 2360 (1998).
- [Ukr96] V. A. Ukraintsev, *Data evaluation technique for electron-tunneling spectroscopy*, Phys. Rev. B **53**, 11176 (1996).
- [Usj00] O. Úsjághy, J. Kroha, L. Szunyogh, and A. Zawadowski, *Theory of the Fano Resonance in the STM Tunneling Density of States due to a Single Kondo Impurity*, Phys. Rev. Lett. **85**, 2557 (2000).
- [Vaz98] A. L. Vázquez de Parga, O. S. Hernán, R. Miranda, A. Levy Yeyati, N. Mingo, A. Martín-Rodero, and F. Flores, *Electron Resonances in Sharp Tips and Their Role in Tunneling Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **80**, 357 (1998).

## Literaturverzeichnis

- [Vit03] L. Vitali, P. Wahl, M. A. Schneider, K. Kern, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, P. M. Echenique, *Inter- and intraband inelastic scattering of hot surface state electrons at the Ag(111) surface*, Surf. Sci. **523**, L47 (2003).
- [Wah04a] P. Wahl, L. Diekhöner, M. A. Schneider, L. Vitali, G. Wittich, and K. Kern, *Kondo Temperature of Magnetic Impurities at Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **93**, 176603 (2004).
- [Wah04b] P. Wahl, private Mitteilung (2004).
- [Wes95] E. Weschke, A. Höhr, S. Vandr e, C. Sch ubler-Langeheine, F. B odker and G. Kaindl, *Thermal effects on photoemission spectra of lanthanide metals*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **76**, 571 (1995).
- [Wes96] E. Weschke, C. Sch ubler-Langeheine, R. Meier, A. V. Fedorov, K. Starke, F. H ubinger, and G. Kaindl, *Temperature Dependence of the Exchange Splitting of the Surface State on Gd(0001): Evidence against Spin-Mixing Behavior*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3415 (1996).
- [Wes00] E. Weschke, *Structural, Electronic and Magnetic Properties of Monocrystalline Lanthanide-Metal Films*, Habilitationsschrift, Freie Universit at Berlin (2000).
- [Wes01] E. Weschke and G. Kaindl, *Magnetic exchange splitting in lanthanide metals*, J. Phys. Cond. Matter **13**, 11133 (2001).
- [Wes04] E. Weschke, H. Ott, E. Schierle, C. Sch ubler-Langeheine, D. V. Vyalikh, G. Kaindl, V. Leiner, M. Ay, T. Schmitte, H. Zabel, and P. J. Jensen, *Finite-size effect on magnetic ordering temperatures in long-period antiferromagnets: Holmium thin films*, Phys. Rev. Lett., im Druck (2004).
- [Whi85] R. M. White, *Opportunities in magnetic materials*, Science **229**, 11 (1985).
- [Wol85] E. L. Wolf, *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy*, Oxford University Press, New York (1985).
- [Wu91] R. Wu, C. Li, A. J. Freeman, and C. L. Fu, *Structural, electronic, and magnetic properties of rare-earth metal surfaces: hcp Gd(0001)*, Phys. Rev. B **44**, 9400 (1991).
- [Yos57] K. Yosida, *Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys*, Phys. Rev. **106**, 893 (1957).
- [Yu02] H. Yu, C.-S. Jiang, Ph. Ebert, C.-K. Shih, *Probing the step structure of buried metal/semiconductor interfaces using quantized electron states: The case of Pb on Si(111) 6×6-Au*, Appl. Phys. Lett. **81**, 2005 (2002).
- [Zar00] E. Zarate, P. Apell and P. M. Echenique, *Long lived electronic states*, Solid State Commun. **113**, 465 (2000).

# Publikationen

- A. Bauer, B. L. Petersen, T. Crecelius, G. Meyer, D. Wegner, and G. Kaindl, *Magnetic domain imaging with a scanning near-field optical microscope using a modified Sagnac interferometer*, J. Microscopy **194**, 507 (1999).
- D. Wegner, U. Conrad, J. Gdde, G. Meyer, T. Crecelius, and A. Bauer, *In-plane magnetization of garnet films imaged by proximal probe nonlinear magneto-optical microscopy*, J. Appl. Phys. **88**, 2166 (2000).
- A. Bauer, A. Mühlig, D. Wegner, and G. Kaindl, *Lifetime of Surface States on (0001)-Surfaces of Lanthanide Metals*, Phys. Rev. B **65**, 075421 (2002).
- G. Meyer, T. Crecelius, A. Bauer, D. Wegner, I. Mauch, and G. Kaindl, *Magneto-optical near-field microscopy of ultrathin films in ultrahigh vacuum*, J. Microscopy **210**, 209 (2003).
- A. Rehbein, D. Wegner, G. Kaindl, and A. Bauer, *Temperature dependence of lifetimes of Gd(0001) surface states*, Phys. Rev. B **67**, 033403 (2003).

## *Publikationen*

# Danksagung

Mit dieser Dissertation endet eine Phase, in der viele Höhen und Tiefen aufeinander folgten. Daß letztlich ein Happy-End daraus wurde, dafür bin ich vielen Menschen dankbar, die mir auf sehr unterschiedliche Weisen geholfen haben.

An erster Stelle möchte ich Prof. Dr. Günter Kaindl dafür danken, daß ich die Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen konnte. Er hat das Projekt stets mit Interesse begleitet und an wichtigen Stellen entscheidende Impulse gesetzt. Auch Dr. Andreas Bauer danke ich für die hervorragende Betreuung und vor allem für seinen schier unerschütterlichen Optimismus, wenn mal wieder alle Bemühungen umsonst zu sein schienen. Seine Ideen und viele Diskussionen (und vor allem seine Gabe, selbst komplizierteste Zusammenhänge in einfache Bilder zu übertragen) haben mich immer wieder motiviert, besser zu werden. Für das Vertrauen, mir große Freiheiten bei der Arbeit einzuräumen, aber doch präsent zu sein, wenn ich wirklich Hilfe brauchte, möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Die Anfänge meiner Promotion waren eine hektische und aufregende Zeit. Dr. Alexander Mühlig gilt mein Dank für den (leider viel zu kurzen) dreimonatigen Crashkurs zur Bedienung seiner „Ergebnismaschine“ und sein Interesse für meine Arbeit bis heute. Bei Alexander Rehbein konnte ich mich erstmals selbst als Betreuer üben. Wenn es auch nicht immer leicht war, so endete seine Diplomandenzeit, während derer die zeitaufwendigen temperaturabhängigen Messungen am Gadolinium durchgeführt wurden, mit großem Erfolg.

Für unzählige Diskussionen über die vielseitige Welt der Lanthanide bin ich den Experten in unserer Arbeitsgruppe, Dr. Christian Schüßler-Langeheine (jetzt Uni Köln), Dr. Eugen Weschke und Dr. Kai Starke, dankbar. Viele Tips, die zur Verbesserung des kryogenen Aufbaus geführt haben, erhielt ich von den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rieder, dem ich auch für die Übernahme des Zweitgutachtens danken möchte. Für regen Austausch und aufschlußreiche Diskussionen über elektronische Strukturen und Lebensdauern gilt mein Dank Prof. Dr. Eugene Chulkov (San Sebastian) und Dr. Gustav Bihlmayer (Forschungszentrum Jülich). Den Mitarbeitern des Tieftemperaturlabors danke ich für die flexible Bereitstellung des Heliums, insbesondere den Herren Streuber und Christiansen für die engagierte Hilfe bei der Lecksuche im Kryostaten (die wohl nicht unkonventioneller hätte sein können).

Während meine Diplomarbeit das Ergebnis echter Teamarbeit war, mußte ich die Laborarbeit den größten Teil meiner Promotionszeit über allein organisieren. Um so wichtiger war mir die große Kollegialität im „Keller“ und der mit den Jahren zunehmende gute Kontakt zu denen „oben“, wofür ich Tristan Crecelius, Irene Mauch und Gereon Meyer sowie Kristian Döbrich, Holger Ott, Ralph Püttner, Enrico Schierle und allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe herzlich danken möchte.

## *Danksagung*

Meinen Freundinnen und Freunden fernab meiner Physikwelt möchte ich für ihre Toleranz gegenüber den manchmal etwas extremen Arbeitszeiten danken; und dafür, daß sie mir stets helfen, den Nanokosmos gelegentlich mit größerem Abstand zu betrachten und sich der lebenden Materie zuzuwenden.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern für ihr Vertrauen und ihre Unterstützung in vielerlei Hinsicht danken, welche es mir erst ermöglichte, mich sorgenfrei auf die Arbeit zu konzentrieren.

# Lebenslauf

## Daniel Wegner

- |             |   |
|-------------|---|
| 22.05.1975  | Geburt in Oldenburg (Oldbg.)  |
| 1981 – 1985 | Grundschule Hahn-Lehmden  |
| 1985 – 1987 | Orientierungsstufe der Kooperativen Gesamtschule Rastede  |
| 1987 – 1994 | Gymnasialzweig der Kooperativen Gesamtschule Rastede  |
| 1994 – 1996 | Physik-Grundstudium an der<br>Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg  |
| 1996 – 2000 | Physik-Hauptstudium an der Freien Universität Berlin  |
| Juli 1997   | Industriepraktikum bei BWM – Rolls Royce, Abteilung für<br>spezielle Meßtechnik   |
| Sept. 1997  | Praktikum „Vakuumphysik“ an der Technischen Universität<br>Dresden  |
| 1998 – 1999 | Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von<br>Prof. Dr. Dr. h.c. G. Kaindl, Thema: „Lineare und<br>nichtlineare optische Nahfeldmikroskopie an magnetischen<br>Filmen“ |
| 2000 – 2004 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter mit dem Ziel der Promotion<br>in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dr. h.c. G. Kaindl  |