

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 orts aufgelösten 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