

# 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

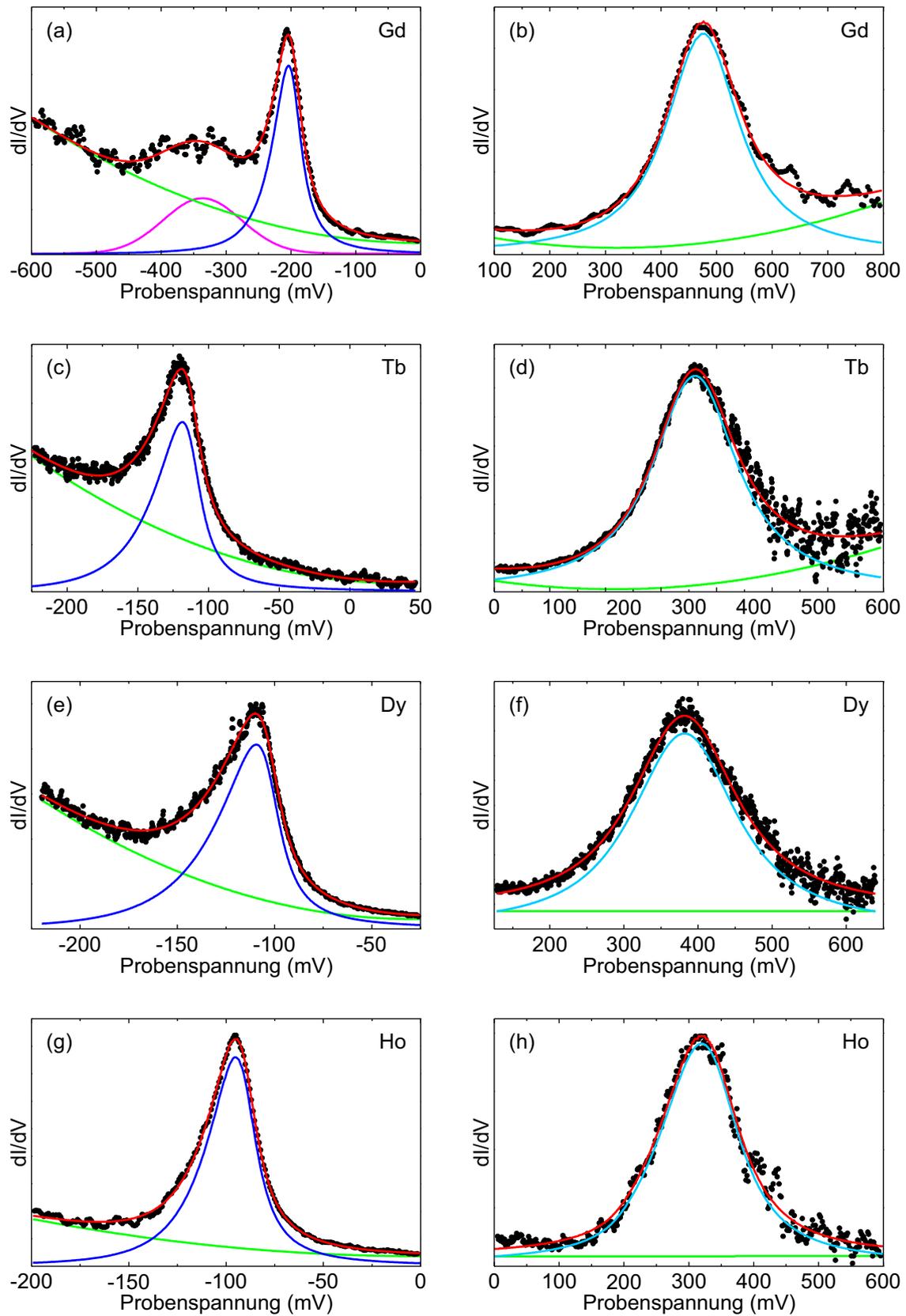


Abbildung 6.1: Fitanalyse (1. Übersicht) der Lanthanid-Tunnelspektren bei  $T = 10$  K.

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

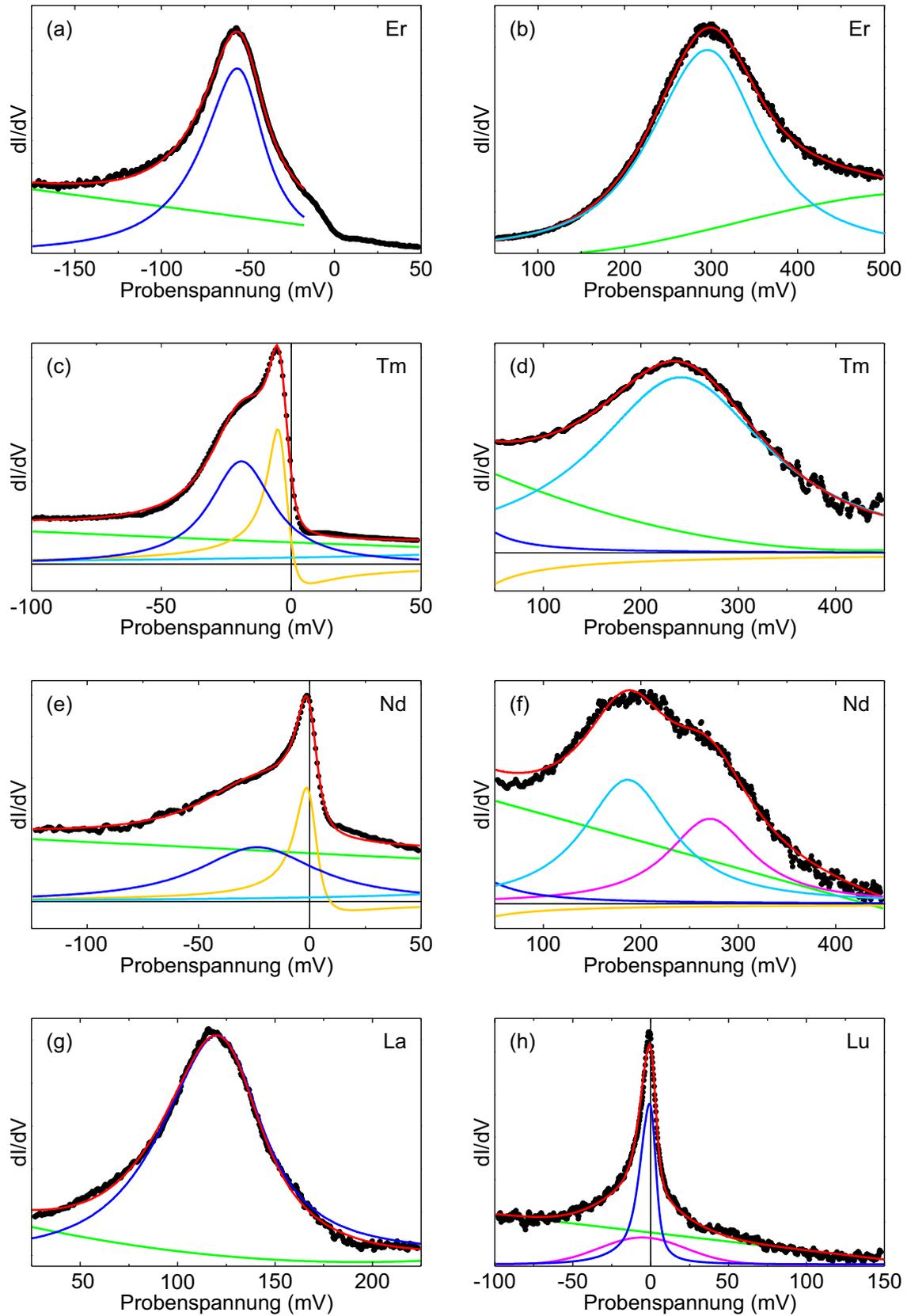


Abbildung 6.2: Fitanalyse (2. Übersicht) der Lanthanid-Tunnelspektren bei  $T = 10$  K.

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

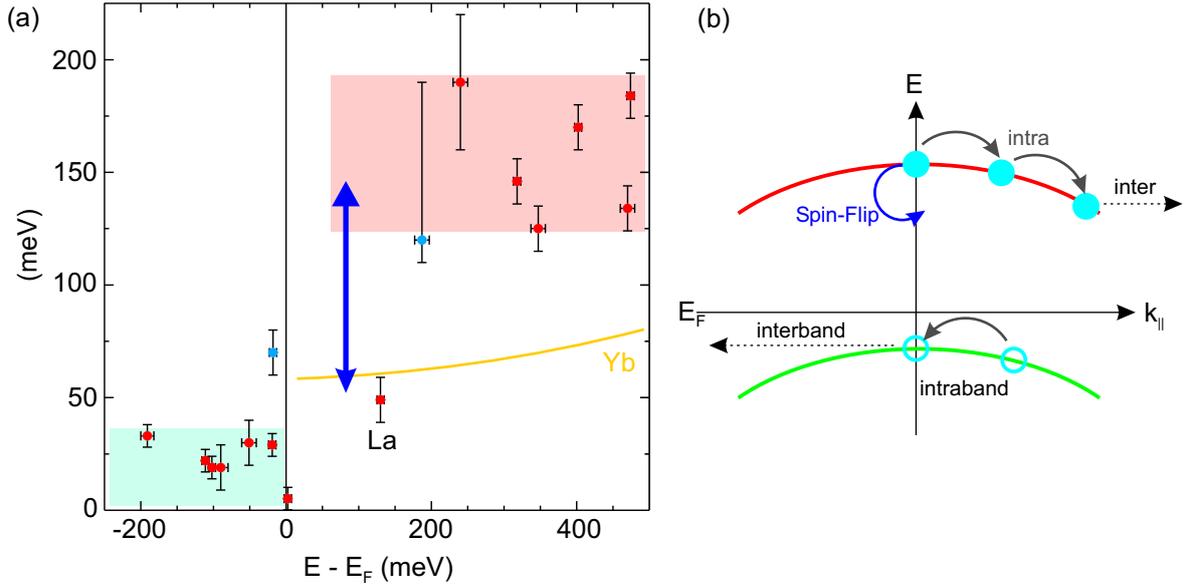


Abbildung 6.3: (a) Übersicht der Linienbreiten aller Lanthanidmetall-Oberflächenzustände bei  $T = 10$  K als Funktion der Bindungsenergie. Die Majoritätszustände unterhalb  $E_F$  zeigen viel kleinere Breiten als die Minoritätszustände oberhalb. Der ebenfalls unbesetzte La-Oberflächenzustand hat eine 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

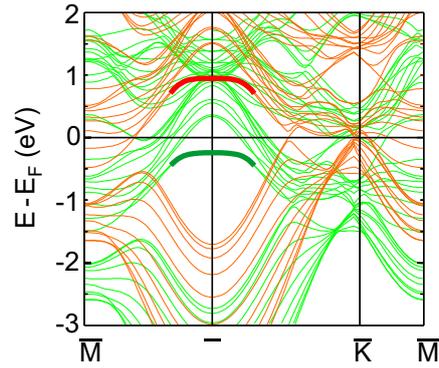


Abbildung 6.4: Überlagerung der Majoritäts- (grün) mit der Minoritäts-Oberflächenbandstruktur (rot) von Gd(0001) im Grundzustand (vgl. Abb. 2.1(c,d)). Die beiden Komponenten des Oberflächenzustands um  $\bar{\Gamma}$  sind mit breiten Linien hervorgehoben.

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

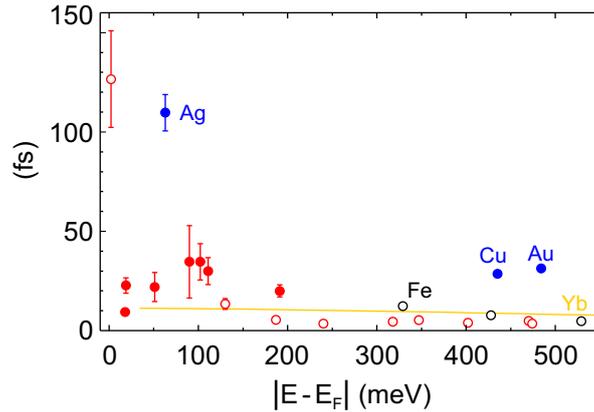


Abbildung 6.5: Vergleich der ermittelten Lebensdauern der Lanthanid-(0001)-Oberflächenzustände (rot) mit Lebensdauern von Edelmetall-Oberflächenzuständen (blau, [Kli00]), von Fe-Volumenzuständen (schwarz, [Kno00]) und von Yb-Volumenzuständen (gelb, s. Kap. 4.2). Besetzte Zustände sind durch gefüllte,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

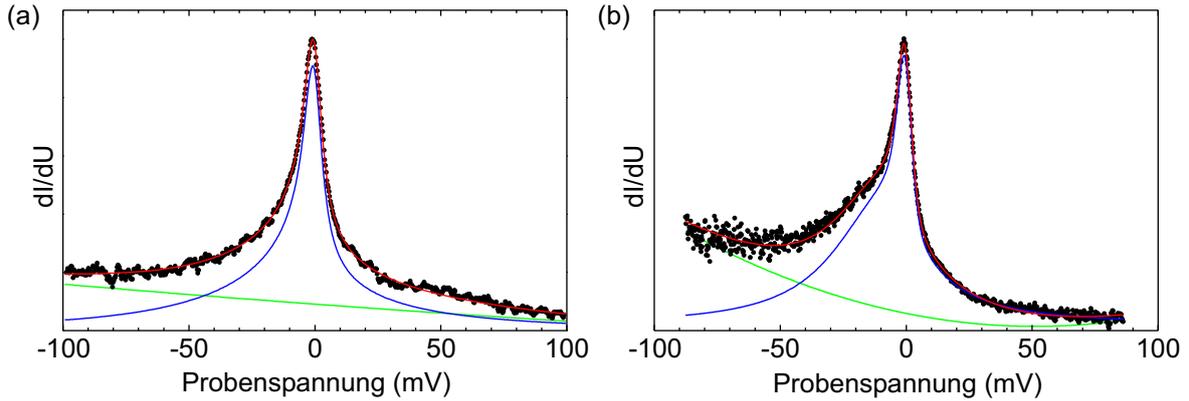


Abbildung 6.6: Fitanalyse des Lu(0001)-Oberflächenzustands mit Modell 2.4.3: Trotz der sich deutlich unterscheidenden niederenergetischen Flanken (vermutlich verursacht durch zwei Spitzen mit jeweils anderer Winkelverteilung des Tunnelstroms) lassen sich beide Tunnelspektren mit ähnlichen Fitparametern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

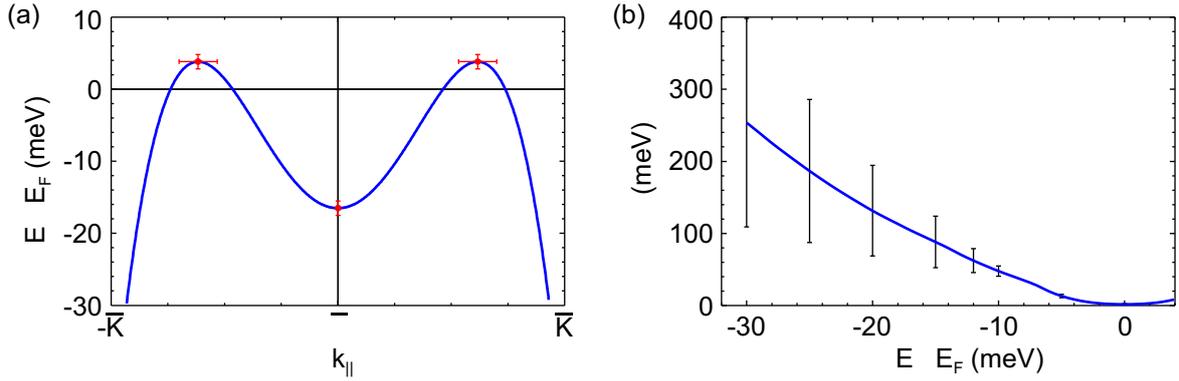


Abbildung 6.7: (a) Aus der Fitanalyse gewonnene Dispersion des Lu-Oberflächenbandes mit  $E_0 = (-17 \pm 2) \text{ meV}$ ,  $\Delta E = (20,3 \pm 0,3) \text{ meV}$  und  $k_{\text{max}} = (0,64 \pm 0,09) \text{ \AA}^{-1}$ . (b) Während die Energieabhängigkeit der inversen Lebensdauer im relevanten Bereich des Tunnelspektrums ( $-10 \dots 10 \text{ meV}$ ) 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  $\text{\AA}$  vor der Lu(0001)-Oberfläche [Bih04].

Auch die Parameter  $\phi_{\text{eff}}$  und  $z$  variieren kaum. Der Spitze-Probe-Abstand von  $11 \text{ \AA}$  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  $\Gamma(E_F) = (2 \pm 1) \text{ meV}$  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  $\hbar\omega_D = (12 \pm 4) \text{ meV}$ . Dies ist zwar unter dem Volumenwert von  $15,8 \text{ meV}$ , 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  $10,4 \text{ meV}$  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  $200 \text{ eV}^{-1}$ . 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  $\pm 10 \text{ meV}$  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

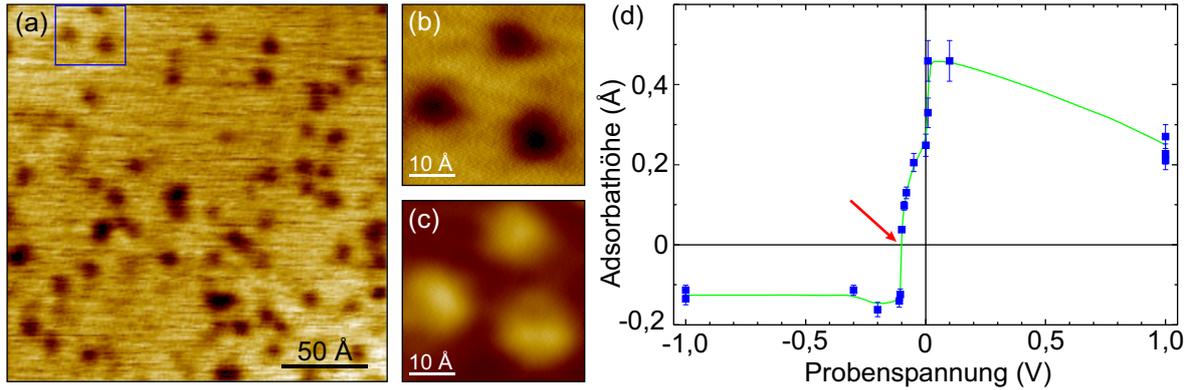


Abbildung 6.8: (a) Topographie einer adsorbatbedeckten Dy(0001)-Oberfläche ( $T = 12$  K), vermutlich handelt es sich um Wasserstoff ( $-0,2$  V,  $0,5$  nA). Die mit dem Kasten markierten Adsorbate sind in (b) und (c) mit unterschiedlicher Tunnelspannung ( $-0,2$  V bzw.  $+0,1$  V) näher aufgelöst. (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 Streurate des Minoritätszustands bereits so groß, daß die zusätzlichen Streukanäle am Adsorbat keine Rolle spielen. Das

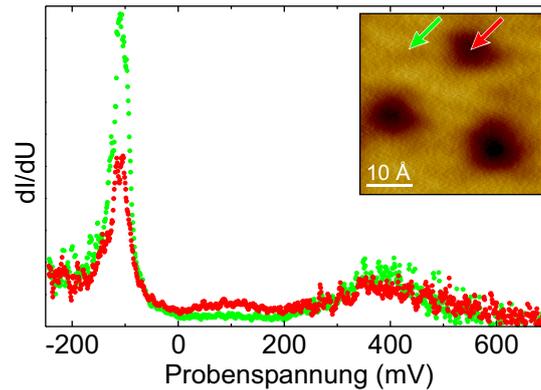


Abbildung 6.9: Rastertunnelspektren auf der sauberen Dy(0001)-Oberfläche (grün, s. Markierung im STM-Bild) und auf dem Adsorbat (rot), wo sich die Intensität des Majoritätszustands bei gleichzeitig größer werdender Linienbreite verringert. Außerdem zeigt sich ein zusätzlicher, breiter Peak bei 100 meV.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

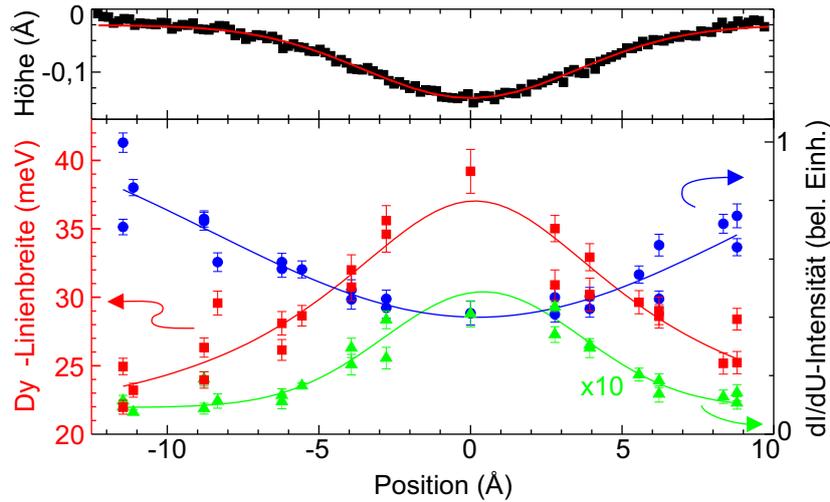


Abbildung 6.10: Oben: Topographie-Querschnitt durch ein Adsorbat ( $U = -0,3\text{ V}$ ). Unten: laterale Entwicklung der Linienbreite des Dy-Majoritäts-Oberflächenzustands (rot) und seiner Intensität (blau) im Vergleich zur Intensität des adsorbatinduzierten Zustands (grün). Alle gezeigten Verläufe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

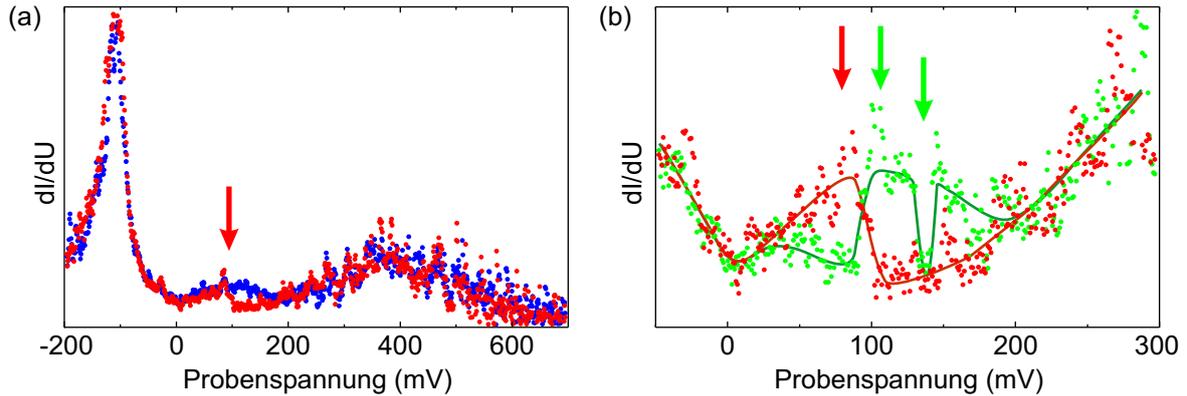


Abbildung 6.11: (a) Das STS-Signal von Dy(0001) zeigt in vielen Spektren Sprünge beim adsorbatinduzierten Zustand (roter Pfeil), die meistens in der Nähe des Maximums ( $\sim 100$  meV) erscheinen, so als wäre der Zustand plötzlich verschwunden. (b) Es können auch Aufwärtssprünge (grün) beobachtet werden, 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 Adsorbatszustands, 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 Spann-

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 Intensitätsverringering 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-

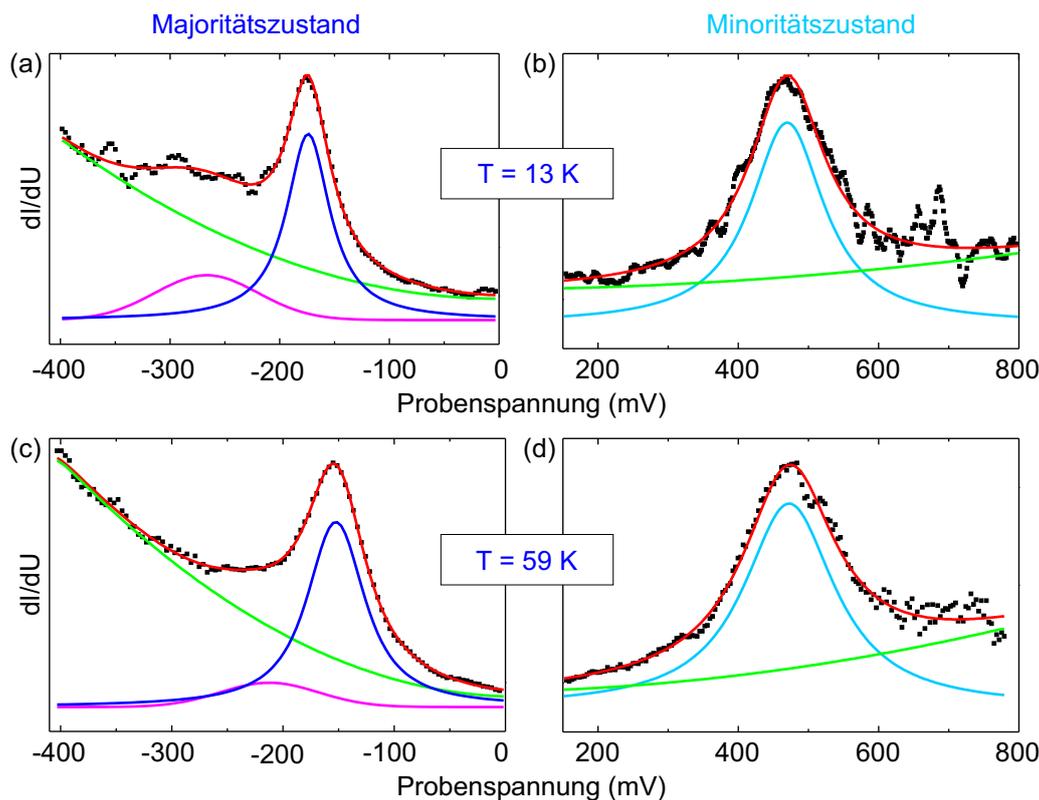


Abbildung 6.12: Repräsentative Tunnelspektren des Gd(0001)-Oberflächenzustands für zwei verschiedene Temperaturen. Die rote Linie zeigt das Ergebnis der Fitanalyse, welche sich zusammensetzt aus einer thermisch verbreiterten Lorentzlinie (blau/hellblau), einem quadratischen Untergrund (grün) und einer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

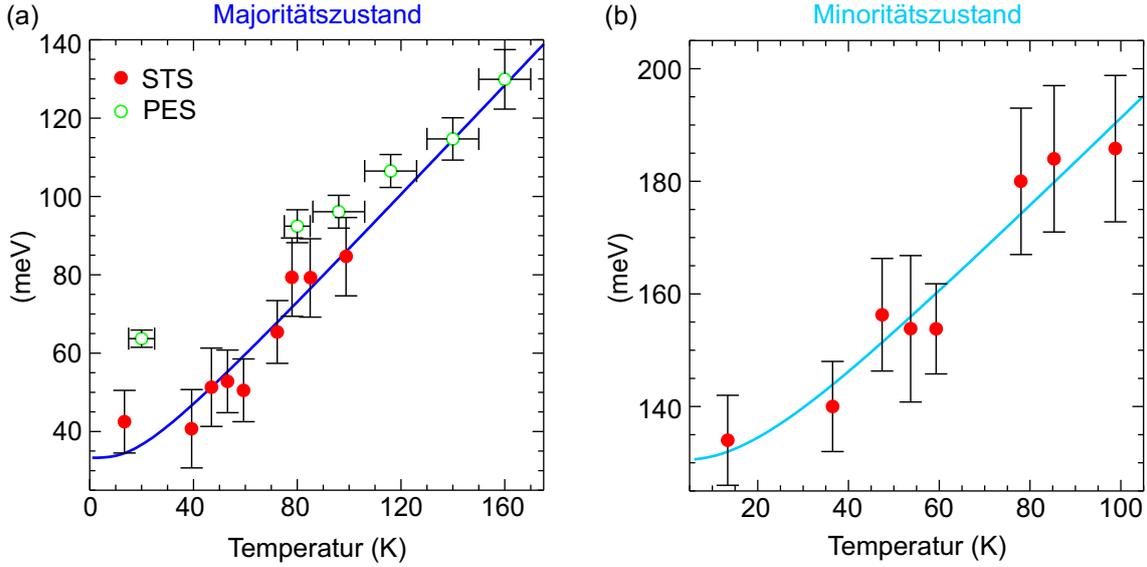


Abbildung 6.13: Linienbreite des besetzten (a) und des unbesetzten (b) Gd(0001)-Oberflächenzustands als Funktion der Temperatur. Zum Vergleich sind PES-Ergebnisse von Fedorov *et al.* hinzugefügt [Fed02]. Die Linien wurden mittels Gl. 2.9 mit  $\hbar\omega_D = 8$  meV und  $\lambda = 1,3$  (a) bzw. 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