

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

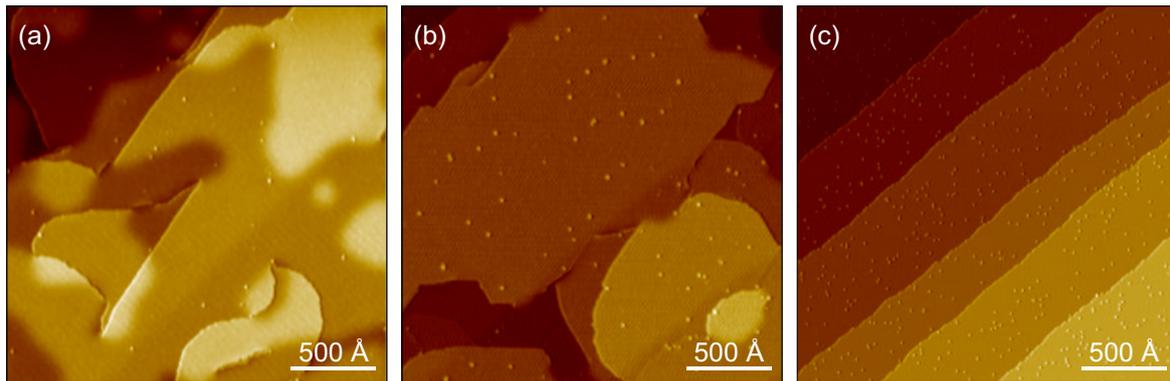


Abbildung 7.1: (a,b) Topographie eines 20 ML dicken Lu(0001)-Films, auf dem bei einer Proben­temperatur von 80 K ca. 0,0004 ML (a) bzw. 0,0012 ML (b) Gd aufgedampft wurde (1 V, 1 nA). (c) Zum Vergleich ist eine W(110)-Oberfläche gezeigt, auf der die gleiche Bedeckung von Gd-Atomen aufgedampft wurde wie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

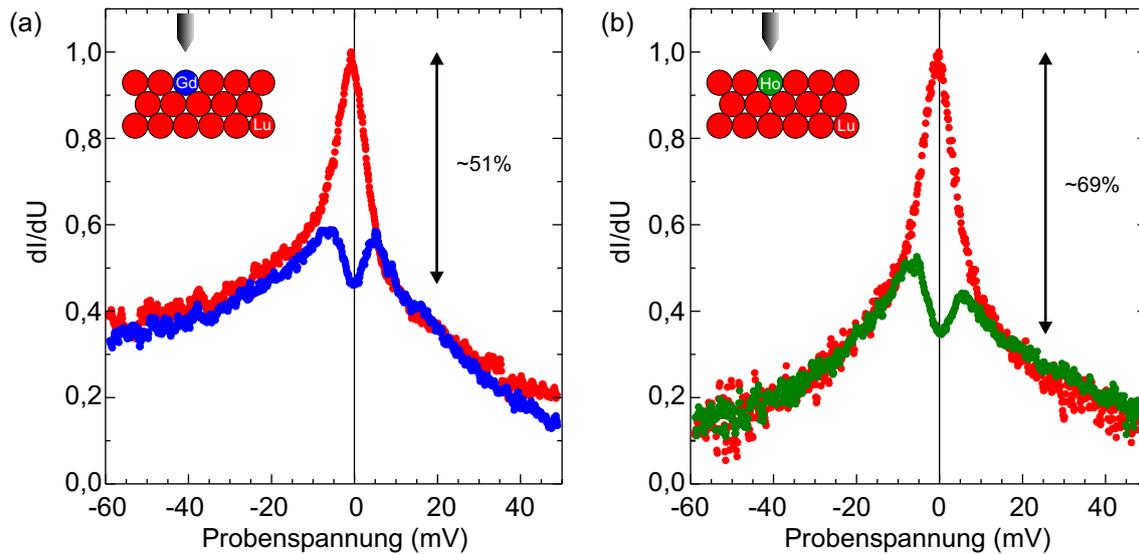


Abbildung 7.2: Entfernt von magnetischen Adsorbaten (d.h. $> 20 \text{ \AA}$) zeigt sich der ungestörte Oberflächenzustand der reinen Lu(0001)-Oberfläche als schmale Spitze nahe der Fermikante (rot). Direkt über einem eingebetteten (oder vergrabenen) Gd- (a) oder Ho-Atom (b) wird das Tunnelspektrum stark 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

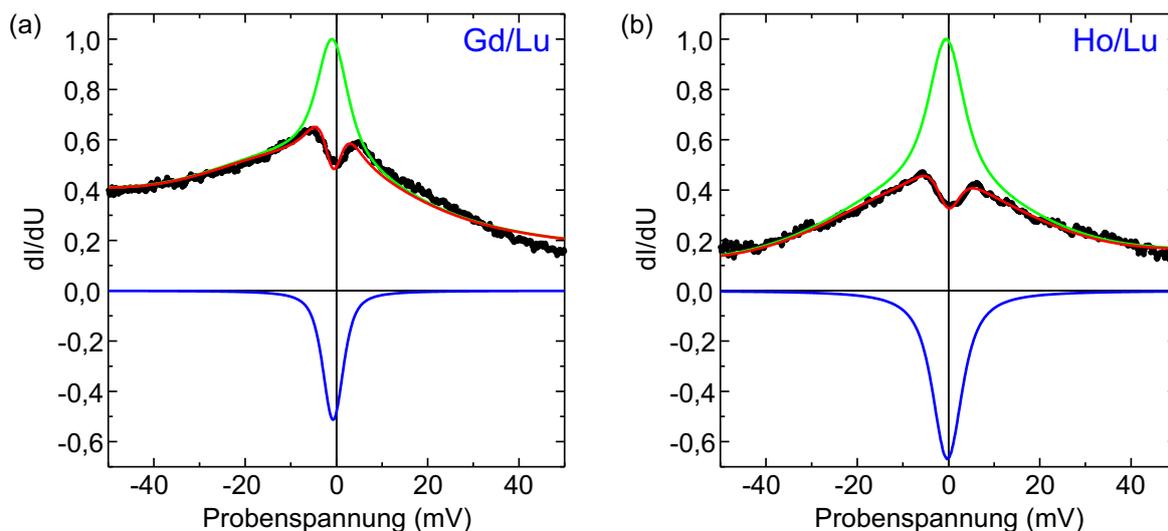


Abbildung 7.3: Fitanalyse der Tunnelspektren von Gd/Lu (a) und Ho/Lu (b). In dem Modell wird von dem zuvor gefitteten ungestörten Lu-Oberflächenzustand (rot) eine Lorentzkurve abgezogen (blau), was zu dem roten Modellspektrum führt. Die resultierenden Fitparameter sind in Tab. 7.1 aufgeführt.

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

	Γ_K (meV)	T_K (K)	$A(r = 0)$	q	ϵ_0 (meV)
Gd/Lu	$3,2 \pm 0,2$	19 ± 2	$(51 \pm 7)\%$	0...0,13	0
Ho/Lu	$6,1 \pm 0,3$	35 ± 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 ρ_{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 , Γ_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 ϵ_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 ρ_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 $\xi_K \sim$

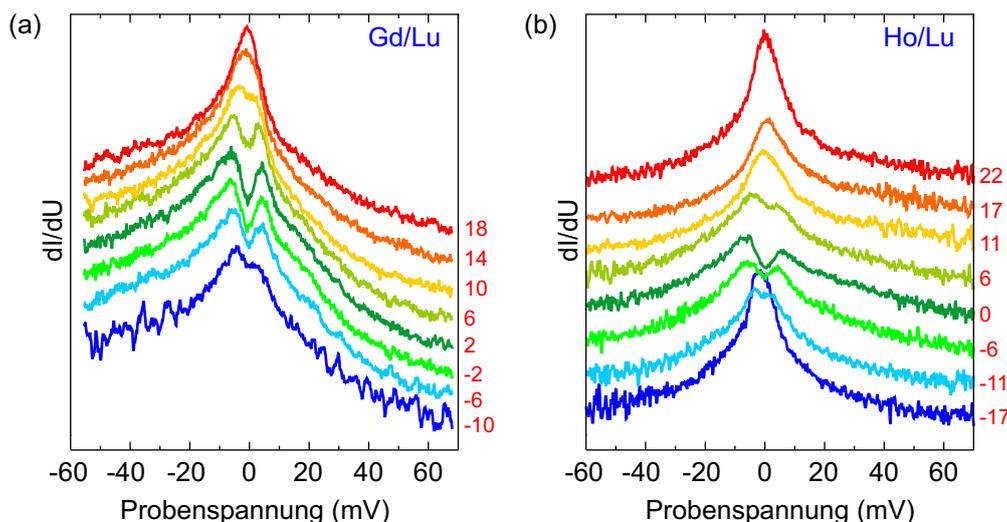


Abbildung 7.4: Laterale Entwicklung der Kondo-Resonanz von Gd/Lu (a) und Ho/Lu (b). Der laterale Abstand zum Zentralspektrum ist jeweils rechts neben den Spektren angegeben.

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 ξ_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 $v_F = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \Big|_{k_F}$ 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

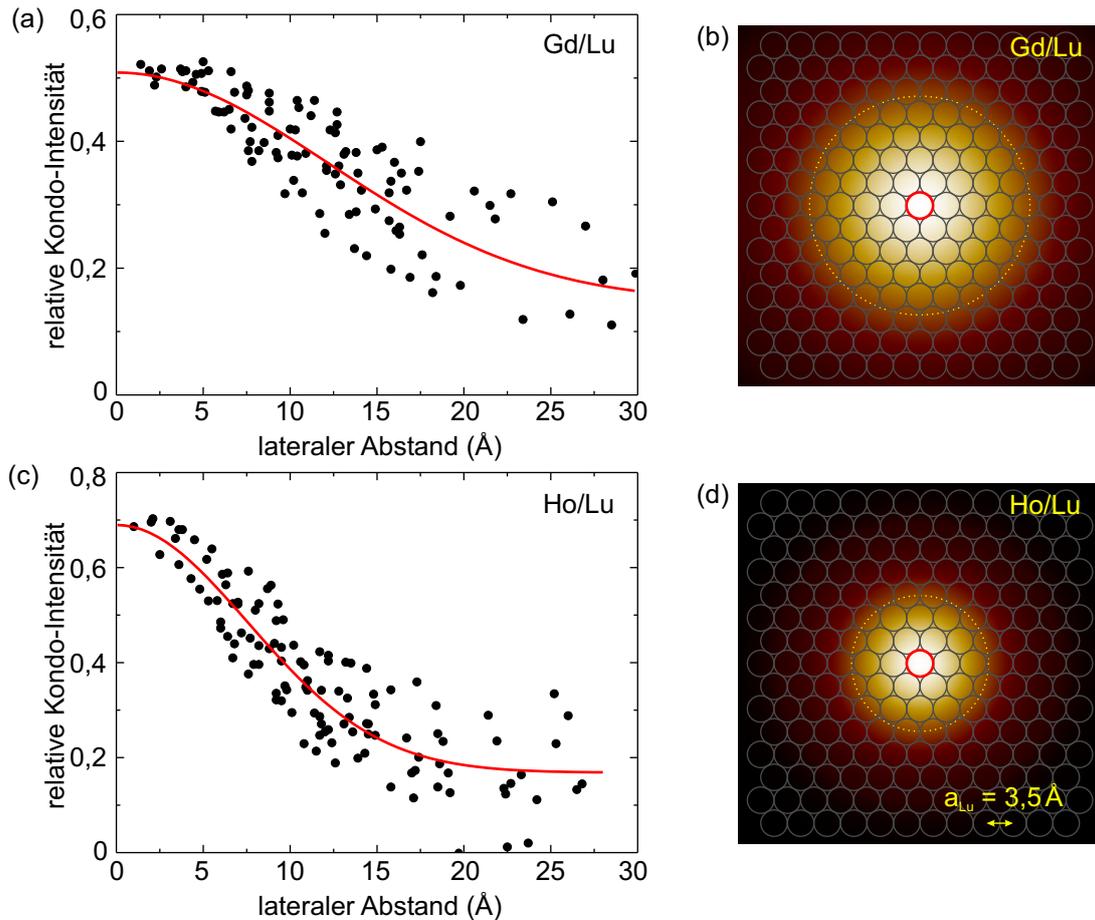


Abbildung 7.5: (a,c) Intensität des Kondo-Dips als Funktion des radialen Abstands vom Zentrum für Gd/Lu und Ho/Lu. Die Verläufe können mit Gaußkurven beschrieben werden (rote Linien). (b,d) Schematische Illustrationen der lateralen Ausdehnung der Kondo-Resonanz: Die Gaußverteilung der Kondo-Dip-Intensität 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 ± 1) meV (Tb, Dy) und (30 ± 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.

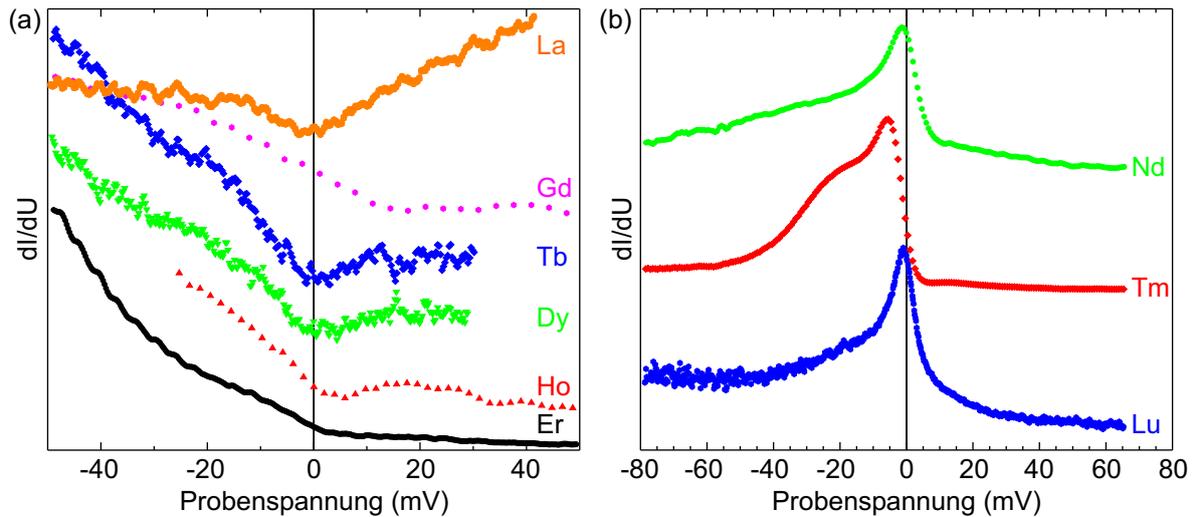


Abbildung 7.6: (a) Die meisten Lanthanidmetalle zeigen mehr oder weniger ausgeprägte Dips bei E_F in den Tunnelspektren. (b) Bei Nd, Tm und Lu erscheinen dagegen Peaks. Das Tm-Spektrum weist klar auf ein Fano-Profil hin (Maximum gefolgt von einem schwachen lokalen Minimum).

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.