

INHALTSVERZEICHNIS

Abbildungsverzeichnis	4
Tabellenverzeichnis	7
Liste häufig verwendeter Akronyme und Variablen	8
1 Einleitung	11
2 Theoretische Grundlagen	13
2.1 Photoemission und inverse Photoemission	13
2.2 Röntgenemissionsspektroskopie	17
2.2.1 Locherzeugung durch Elektronenstoß	19
2.2.2 Spektroskopische Trennung von Oberflächen- und Volumenemission	21
2.2.3 Nebeneffekte bei Röntgenemissionsspektroskopie	23
2.3 Endzustandsregel und Vergleich experimenteller Methoden	25
2.3.1 Endzustandsregel	25
2.3.2 Vergleich der Methoden	26
3 Experimentelle Grundlagen	29
3.1 IPE-Spektrometer	29
3.1.1 Probenhalter	30
3.1.2 Elektronenkanone	31
3.1.3 Gitterspektrometer	33
3.1.3.1 Energieeichung des Gitterspektrometers	34
3.1.3.2 Spektrometer-Auflösung	35
3.1.3.3 Normierung auf Detektorempfindlichkeit	37
3.2 Photoemissionsmessungen	41
3.3 Bestimmung der Austrittsarbeiten	41
3.4 Probenpräparation	43

4. Valenzbandzustandsdichte im Volumen und an der Oberfläche von Lanthan, Lutetium und Samarium	45
4.1 Valenzbandzustandsdichte von Lanthanmetall	45
4.1.1 Analyse der Lanthan O ₃ -XE-Spektren	46
4.1.2 Bestimmung der partiellen Zustandsdichten in Lanthanmetall an der Oberfläche und im Volumen	49
4.1.3 Abwesenheit des Oberflächenzustands in den O ₃ -Röntgenemissionsspektren von Lanthanmetall	51
4.1.4 Vergleich mit theoretischer (partieller) Zustandsdichte	52
4.2 Valenzbandzustandsdichte von Lutetiummetall	54
4.3 Valenzbandzustandsdichte von Samariummetall	58
4.3.1 Photoemission an den 5p-Niveaus von Samariummetall	59
4.3.2 Probleme bei der Normierung der O ₃ -XE-Spektren von Samariummetall ..	61
4.3.3 Satellitenstrukturen in O ₃ -XE	62
4.3.4 Strukturierter Untergrund in O ₃ -XE in Samariummetall	64
4.3.4.1 Einfluß von Auger-Prozessen auf Röntgenemissionsspektren	64
4.3.4.2 Auger-IPE in Lanthan, Lutetium und Samarium	65
4.3.4.3 Spezieller Untergrund in der O ₃ -XE an Samariummetall	67
4.3.5 Analyse der O ₃ -Röntgenemission in Samariummetall	69
4.4 Überblick über Valenzbandzustandsdichten an Lanthanidmetallen	72
4.4.1 Überblick über Valenzbandzustandsdichten an Lanthanidmetallen	72
4.4.2 Verschwinden der O ₂ -Röntgenemission	74
5 Elektronische Struktur der Lanthan-Chalkogenide LaS, LaSe und LaTe	77
5.1 Eigenschaften und Bandstruktur von LaS, LaSe und LaTe	78
5.2 Probenpräparation bei LaS, LaSe und LaTe	80
5.3 Valenzband- und Rumpfniveaustände in LaS, LaSe und LaTe	83
5.3.1 Direkte und inverse Photoemission an Valenzzuständen	83
5.3.2 Der 4f ¹ -Zustand in LaS, LaSe und LaTe	88
5.3.3 Modell der Rumpfniveau-Bindungsenergien in LaX-Verbindungen	99

5.4	Vergleich von MOKE- und IPE-Messungen am $4f^1$ -Zustand	103
5.5	Valenzbandzustandsdichte am Lanthanatom in LaS, LaSe und LaTe	106
5.5.1	Photoemission am $5p^1$ -Zustand in LaS und LaSe	106
5.5.2	Partielle Valenzbandzustandsdichte am Lanthanatom in LaS, LaSe und LaTe	107
6	Zusammenfassung und Ausblick	111
	Anhang	114
A	Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung und Oberflächenzustände	114
B	Formeln zum Detektorsystem	115
C	Normierung von XE-Spektren für verschiedene Primärelektronenenergien	116
D	O_3 -XE-Übergangswahrscheinlichkeit am Beispiel von Lanthan	118
E	Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit für den Oberflächenzustand in La	120
F	Modell der Streuung von Valenzelektronen an Rumpfniveaulöchern in Metallen	121
G	Faltung der theoretischen Zustandsdichte am Beispiel von Lanthanmetall	122
H	Satellitenemission in O_3 -XE an Oberflächenatomen in Samariummetall	123
J	Kurze Beschreibung des Auger-Prozesses	124
K	Qualitative Bestimmung der Auger-IPE-Intensität in La, Lu und Sm	125
L	Berechnung der Fehler des Wellenvektors in winkelaufgelöster Photoemission	126
M	Gewichtetes Mittel eines $4f^1$ -Spin-Bahn-Dublettes	131
N	Thermochemisches Modell von <i>Johansson et al.</i> zur Berechnung von $4f$ - Bindungsenergien in Lanthanidmetallen und ihren metallischen Verbindungen	132
O	Madelungkonstante für spezielle Atome in der LaX-Struktur	135
P	Absorptionsenergien in MOKE	136
Q	Bremsstrahlungsisochromatspektroskopie am $4f^1$ -Zustand in Lanthanmetall durch Ulmer	137
	Literaturverzeichnis	139
	Danksagungen	143
	Lebenslauf	145

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung von PE und IPE	14
2.2	XE-Prozeß und XE-Spektrum	18
2.3	Ionisierungswahrscheinlichkeit durch Elektronenstoß	19
2.4	Veranschaulichung der Trennung von Oberflächen - und Volumenemissionen	22
2.5	Vergleich von PE, IPE, XE und XA	26
3.1	Schematische Darstellung des IPE-Spektrometers	29
3.2	Probenhalter für XE- und IPE-Messungen an Lanthanidmetallfilmen	30
3.3	Probenhalter für die Messungen an den Lanthan-Chalkogeniden	31
3.4	Typisches Strahlprofil der Elektronenkanone	32
3.5	Breite des Elektronenstrahls für verschiedene Elektronenenergien	32
3.6	Elektronenstrahlprofil in Meßposition bei 17 eV	32
3.7	Elektronenstrom mit wachsender Elektronenenergie	33
3.8	Strahlengang im Detektorsystem	34
3.9	Energieeichung des IPE-Spektrometers mit He(1α)-Linie	35
3.10	Aufweitung der Elektronenlawinen zwischen den MCP im Detektorsystem	36
3.11	Experimentelle Auflösung des IPE-Spektrometers	37
3.12	Schematische Darstellung eines Toroidgitters	38
3.13	Theoretische Spektrometerfunktion und Vergleich mit gemessener Normfunktion	39
3.14	PE- und IPE-Messungen der Fermikante	42
4.1	$5p^{-1}$ -Zustand in Lanthanmetall	45
4.2	O_3 -XE-Spektren von Lanthanmetall	47
4.3	Entwicklung der Oberflächenintensität bei O_3 -XE in Lanthanmetall in Abhängigkeit von der Primärelektronenenergie	48
4.4	Experimentelle s-d-artige Zustandsdichte von Lanthanmetall an Volumen- und Oberflächenatomen	49
4.5	Besetzte und unbesetzte Valenzbandzustände in Lanthanmetall	50
4.6	Winkelaufgelöste PE-Spektren von Lanthanmetall im Bereich des Valenzbands	50
4.7	Kombinierte IPE-XE-Messung an Lanthanmetall	51
4.8	Relative O_3 -Übergangswahrscheinlichkeiten	52
4.9	Partielle theoretische Zustandsdichten für Lanthanmetall	53

4.10	Vergleich von experimenteller und theoretischer s-d-artiger Zustandsdichte für Volumenatome in Lanthanmetall	54
4.11	PE-Übersichtsspektrum von Lutetiummetall	54
4.12	O ₃ -XE-Spektren von Lutetiummetall	55
4.13	Experimentelle s-d-artige Zustandsdichte von Lutetiummetall an Volumen- und Oberflächenatomen	56
4.14	Partielle theoretische Zustandsdichten für Lutetiummetall	57
4.15	Vergleich von experimenteller und theoretischer s-d-artiger Zustandsdichte für Volumenatome in Lutetiummetall	57
4.16	4f-Zustände in der PE an Samariummetall	59
4.17	PE-Spektrum im Bereich der 5p ⁻¹ -Zustände von Samariummetall	60
4.18	Satellitenemission in den O ₃ -XE-Spektren von Samariummetall	61
4.19	Normierte XE-Spektren von Samariummetall	62
4.20	Auger-IPE-Intensitäten in Samarium, Lanthan und Lutetium	67
4.21	O ₃ -XE-Spektrum von Samariummetall vor und nach Abzug des strukturierten Untergrunds für die Primärelektronenenergie 202 eV	68
4.22	Normierte O ₃ -XE-Spektren von Samariummetall nach Eliminierung des Untergrunds	69
4.23	Experimentelle s-d-artige Zustandsdichte von Samariummetall an Volumen- und Oberflächenatomen	70
4.24	Partielle theoretische Zustandsdichten für Samariummetall	71
4.25	Vergleich von experimenteller und theoretischer s-d-artiger Zustandsdichte für Volumenatome in Samariummetall	71
4.26	Experimentelle s-d-artige Zustandsdichten von Lanthan, Samarium und Lutetium, getrennt für Volumen- und Oberflächenatome	73
4.27	Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis bei O ₃ -XE in Abhängigkeit von der reduzierten Energie	74
5.1	Komplexe Nebendiagonalelemente des optischen Leitfähigkeitstensors σ in LaSe	77
5.2	LaX-Gitterstruktur	78
5.3	Theoretische Bandstruktur von LaS, LaSe und LaTe	78
5.4	Lokale und partielle theoretische Zustandsdichte von LaS, LaSe und LaTe	79
5.5	IPE-Spektrum einer unbehandelten LaS-Oberfläche	80
5.6	IPE-Spektrum von 'gut' und 'schlecht' gefeilten LaS-Proben	81
5.7	IPE-Spektren von LaSe mit gespaltener und mit 'gut' gefeilter Oberfläche	82
5.8	PE-Spektren von gefeiltem LaS und LaSe	84
5.9	Energiepositionen der PE- und IPE-Peaks der Valenzzustände in der theoretischen Bandstruktur von LaS, LaSe und LaTe	85
5.10	PE-Spektrum für zwei verschiedene Elektronen-Emissionswinkel von LaS	85

5.11	IPE-Übersichtsspektren an LaS, LaSe und LaTe	86
5.12	IPE-Spektrum des $4f^1$ -Zustands von einkristallinem Lanthanmetallfilm	88
5.13	$4f^1$ -Zustand von gespaltenem LaSe (a) sowie mit gefeilter Oberfläche und nach Adsorption von verschiedenen Mengen Sauerstoff	90
5.14	Möglichkeiten der Oberflächenstruktur in den LaX	93
5.15	Oberflächen-Topographie der LaX-Proben nach dem Feilen bzw. Spalten	94
5.16	$4f^1$ -Zustand von LaS, gefeilt und mit verschiedenen Sauerstoffadsorptionen	96
5.17	Übersicht über die $4f^1$ -Zustände in La, LaS, LaSe und LaTe	98
5.18	Theoretische radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit für 4f-Elektronen	99
5.19	Modell zur Erklärung der Bindungsenergie-Verschiebung in den LnX	101
5.20	Vergleich von MOKE und IPE	104
5.21	Vergleich von MOKE- und IPE-Daten zur Bestimmung des $4f^1$ -Zustands in LaX	105
5.22	$5p^1$ -Zustände in La, LaS und LaSe	106
5.23	O_3 -Röntgenemissionsspektren für La, LaS, LaSe und LaTe	107
5.24	Vergleich der s-d-artigen (experimentellen) Zustandsdichten von Lanthanmetall mit der d-artigen Zustandsdichte am Lanthanatom in LaS und LaSe	108
A.1	Modell der Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung	114
B.1	Experimentelle Auflösung des Detektorsystems	116
C.1	Normierung zweier XE-Spektren auf gleiche Volumenintensität	117
C.2	XE-Spektren (unnormiert) mit Untergrund	118
G.1	Veranschaulichung der Faltung der theoretischen Zustandsdichte mit der experimentellen Auflösung	122
K.1	Schematische Darstellung von Zuständen, Zustandsdichten und Auger- sowie IPE-Intensitäten in Lanthanmetall	125
K.2	Schematische Darstellung von Zuständen, Zustandsdichten und Auger- sowie IPE-Intensitäten in Lutetiummetall	126
K.3	Schematische Darstellung von Zuständen, Zustandsdichten und Auger-Intensitäten an Volumenatomen in Samariummetall	128
K.4	Schematische Darstellung von Zuständen, Zustandsdichten und Auger-Intensitäten an Oberflächenatomen in Samariummetall	129
K.5	IPE-Intensitäten durch Auger-Elektronen in Samariummetall	130
L.1	Wellenvektor-Komponenten bei verschiedenen Emissionswinkeln	131
N.1	$4f$ -Bindungsenergie-Modell für reines Lanthanmetall	132
N.2	$4f$ -Bindungsenergie-Modell für metallische Lanthan-Verbindungen	133
O.1	Berechnung der Madelungkonstante für ein Atom an einer (10)-Stufe	136
Q.1	BIS-Prozeß nach Ulmer [Ulm81]	137

Tabellenverzeichnis

3.1	Parameter zur Erzeugung einkristalliner Lanthanidmetall-Filme	43
4.1	Theoretische und experimentelle Bindungsenergie und Spin-Bahn-Aufspaltung, sowie experimentelle Linienbreite des $5p^{-1}$ -Zustands in Samariummetall	59
4.2	Energie-Positionen der experimentellen partiellen Zustandsdichte von La, Sm und Lu getrennt für Volumen und Oberfläche	72
5.1	Theoretische d-artige Zustandsdichte an E_F von LaS, LaSe und LaTe	80
5.2	Madelungkonstanten für Volumen-, Terrassen- und Kantenatome in der LaX- Struktur (NaCl-Struktur)	93
5.3	Theoretische und experimentelle Bindungsenergie und Oberflächen-Rumpfniveau- Verschiebung des $4f^1$ -Zustands von La, LaS, LaSe und LaTe	99
5.4	PE-Bindungsenergien des $4f^{11}$ -Zustands in Tm, TmS, TmSe und TmTe	100
5.5	PE-Bindungsenergien und Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung des $5p^{-1}$ -Zustands in La, LaS und LaSe	107
5.6	Experimentelle Breite der O_3 -XE in La, LaS, LaSe und LaTe	108
N.1	Bildungsenthalpien und theoretische $4f^1$ -Bindungsenergie in LaS, LaSe und LaTe . .	134

Liste häufig verwendeter Akronyme und Variablen

Akronyme

dhcp	doppelt hexagonal dichtgepackt (double hexagonal closed packed)
fcc	kubisch flächenzentriert (face centered cubic)
hcp	hexagonal dichtgepackt (hexagonal closed packed)
IPE	inverse Photoemission
La	Lanthan
LaX	Lanthan-Chalkogen-Verbindungen (LaS, LaSe, LaTe)
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen (low energy electron diffraction)
LnX	Lanthanid-Chalkogenverbindungen (Lanthanide: chem. Elemente La .. Yb)
Lu	Lutetium
MCP	Platte mit vielen kleinen Sekundärelektronenvervielfachern (multi channel plate)
MOKE	Magneto-optischer Kerr Effekt
OFZ	Oberflächenzustand
PE	Photoemission
RIXS	Resonante XE (resonant inelastic x-ray scattering)
S	Schwefel
SCS	Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung
Se	Selen
Sm	Samarium
STM	Raster-Tunnel-Mikroskopie (scanning tunneling microscopy)
Te	Tellur
VB	Valenzband
X	Chalkogenatom mit X = S, Se, Te
XA	Röntgenabsorption (x-ray absorption)
XE	Röntgenemission (x-ray emission)
XES	Röntgenemissionsspektroskopie (x-ray emission spectroscopy)

Variablen

λ_e	Mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper
λ_{Ph}	Mittlere freie Weglänge von Photonen im Festkörper
χ^2	Summe der Fehlerquadrate bei der Fitanalyse
E_0	Primärelektronenenergie in IPE und XE
E_B	Bindungsenergie (positiv, relativ zu E_F)
E_F	Fermienergie
E_{Kin}	Kinetische Energie von Elektronen
E_V	Vakuumenergie (positiv, oberhalb von E_F)
Φ_A	Austrittsarbeit der Elektronenanalysators (PE)
Φ_K	Austrittsarbeit der Elektronenkanone (IPE)
\bar{k}	Wellenvektor eines Elektrons im Festkörper
ℓ	Drehimpulscharakter bzw. Drehimpulsquantenzahl
$h\nu$	Photonenenergie
$\hbar\omega$	Photon oder Photonenenergie
T	Temperatur
U_{acc}	Beschleunigungsspannung
U_{ret}	Bremsspannung
W	Breite eines Bandes im Festkörpers
Z	Koordinationszahl