

## Anhang

### A Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung und Oberflächenzustände

Der Symmetriebruch an der Oberfläche eines Festkörpers stellt eine Störung des periodischen Gitters in z-Richtung dar, und die Elektronen erfahren eine Änderung des Potentials. Durch eine geringere Anzahl nächster Nachbarn (Koordinationszahl  $Z$ ) können sowohl Oberflächenzustände (OFZ) als auch die Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung (SCS) entstehen.

#### Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung

In Abbildung A.1 sind Rumpfniveau und Valenzband (VB) an Volumen und Oberfläche schematisch dargestellt. Die Bandbreite  $W$  des Valenzbandes nimmt durch die reduzierte Koordinationszahl nach einem tight-binding-Modell proportional zu  $\sqrt{Z}$  ab [IbL81]. Bei gleicher Zahl an Elektronen in Volumen- und Oberflächenatomen ergäbe sich eine hypothetische Verschiebung der Fermienergie (siehe Abb. A.1a) und es würden Elektronen ins Volumen abfließen. Eine damit verbundene positive Aufladung der Oberfläche ist energetisch aber extrem ungünstig. Stattdessen verschiebt das Oberflächenvalenzband (Abb. A.1b) bis die Fermienergie (und damit die Ladungszahl) wieder ausgeglichen sind; mit dem Fermienergie verschieben auch die Rumpfniveaus der Oberfläche um  $\delta_s$ . In weniger als halbgefüllten Valenzbändern verschiebt die Bindungsenergie an der Oberfläche zu größeren Werten, bei mehr halbgefüllten zu kleineren Bindungsenergien. Diese anschauliche qualitative Betrachtung geht auf *Citrin* und *Wertheim* [CiW83] zurück.

In einem halbempirischen, thermodynamischen Modell von *Johansson et al.* [Joh80] kann die Bindungsenergie der Rumpfniveaus in Lanthanidmetallen näherungsweise berechnet

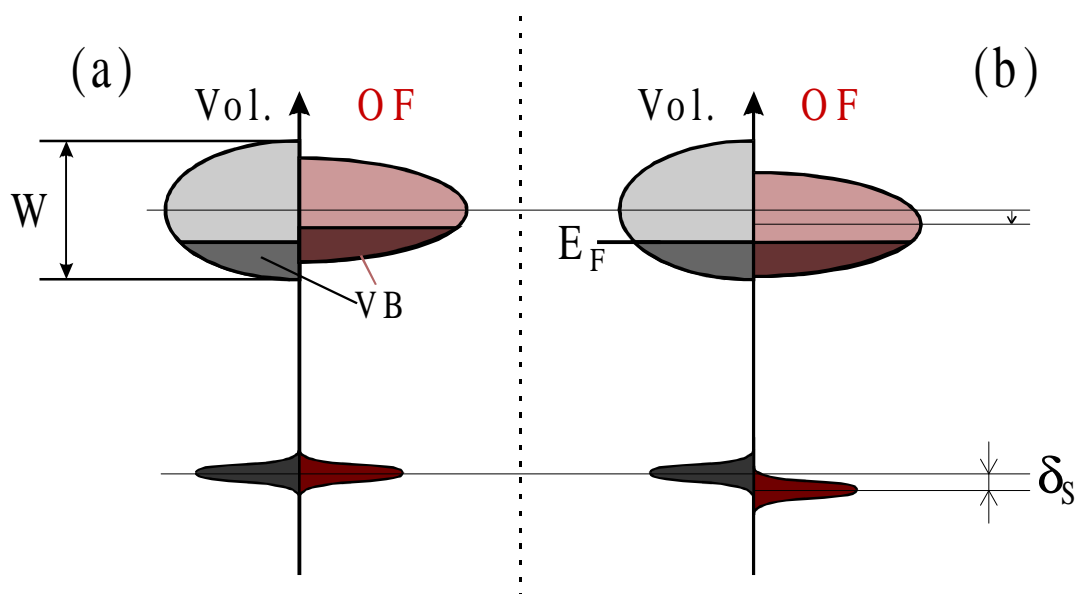


Abb. A.1: Modell der Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung nach *Citrin* und *Wertheim* [CiW83].

werden. Dabei werden physikalische Größen wie Kohäsionsenergie und Lösungswärme benutzt, die proportional zur Bandbreite  $W$  und damit zu  $\sqrt{Z}$  sind; alle anderen Terme sind für Oberfläche und Volumen gleich groß. Man kann dann die Bindungsenergie  $E_B$  in zu  $\sqrt{Z}$  proportionale und konstante Anteile trennen,

$$E_B = E_{\sqrt{Z}} + E_c \quad (\text{A.1})$$

und erhält unter Verwendung von  $E_{\sqrt{Z},\text{OF}}:E_{\sqrt{Z},\text{Vol}} = \sqrt{Z_{\text{OF}}}: \sqrt{Z_{\text{Vol}}}$

eine Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung von

$$\delta_S = E_{B,\text{OF}} - E_{B,\text{Vol}} = \left( \sqrt{\frac{Z_{\text{OF}}}{Z_{\text{Vol}}}} - 1 \right) \cdot E_{\sqrt{Z},\text{Vol}} \quad (\text{A.2})$$

Für raue Oberflächen mit mehreren Oberflächen-Koordinationszahlen  $Z_{\text{OF},i} / Z_{\text{OF},j}$  gilt nach (A.1) und (A.2) :

$$\delta_{s,i}:\delta_{s,j} = \left( \sqrt{\frac{Z_{\text{OF},i}}{Z_{\text{Vol}}}} - 1 \right) : \left( \sqrt{\frac{Z_{\text{OF},j}}{Z_{\text{Vol}}}} - 1 \right) \quad (\text{A.3}).$$

Mit diesen Modell-Annahmen konnte z.B. die Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung der 4f-PE-Linien von Terbium-Filmen beschrieben werden [NSL93].

### Oberflächenzustände

An der Oberfläche ergeben sich zusätzliche Lösungen der Schrödinger-Gleichung, deren Amplituden dem Betrage nach im Oberflächenbereich maximal sind; Oberflächenzustände sind also stark in der obersten Atomlage lokalisiert [For70]. Man unterteilt sie pragmatisch in Oberflächenresonanzen und Oberflächenzustände: Oberflächenresonanzen koppeln an Volumenzustände im Festkörper an und sind energetisch mit Volumenbändern entartet [TBD85]; Oberflächenzustände liegen dagegen in partiellen Bandlücken.

Als experimentelle Kriterien für die Existenz von Oberflächenzuständen auf Metalloberflächen gelten drei Eigenschaften: (i) energetische Lage in einer partiellen Lücke der Volumenbandstruktur, (ii) keine Dispersion mit der Wellenvektor-Komponente senkrecht zur Oberfläche ( $k_s$ ) und (iii) starke Intensitätsverluste und / oder Bindungsenergie-Verschiebungen durch Adsorbate. Diese Kriterien werden in Kapitel 5.3 verwendet.

Eine detaillierte Beschreibung von Oberflächenzuständen findet man in [EcP78, Bod95].

## B Formeln zum Detektorsystem

Bei der Beschreibung des Detektorsystems in Kapitel 3.1 werden analytische Formeln für die Drehung des Gitters um den Winkel  $\delta$  angegeben. Hier werden zwei zur Gleichung 3.3 äquivalente Formeln aufgeführt, die die entsprechenden Gitterparameter an der IPES schon berücksichtigen und späteren Nutzern den Gebrauch erleichtern sollen:

$$\delta[\circ] = \arcsin(6.896 \cdot \lambda_M[\text{\AA}]) \quad \text{und} \quad \delta[\circ] = \arcsin\left(\frac{855.00755 \cdot 10^{-3}}{h\nu_M[\text{eV}]}\right). \quad (\text{B.1})$$

Die Berechnung der experimentellen Auflösung des IPE-Spektrometers nach Gleichung 3.4 (unter Verwendung von  $\Delta x = 0.95 \text{ mm}$ ) ist recht mühsam (vgl. Kap. 3.1.3.2). Daher wurde die Funktion der experimentellen Auflösung aus Abbildung 3.9 in der Abbildung B.1 noch einmal dargestellt und mit einer einfachen analytischen Funktion gefittet:

$$\Delta E[\text{eV}] = -0.139 + 0.20 \cdot \exp\left(\frac{h\nu[\text{eV}] - 6.40}{11.88}\right) - 0.04 \cdot \exp\left(\frac{h\nu[\text{eV}] - 6.40}{8.30}\right)$$

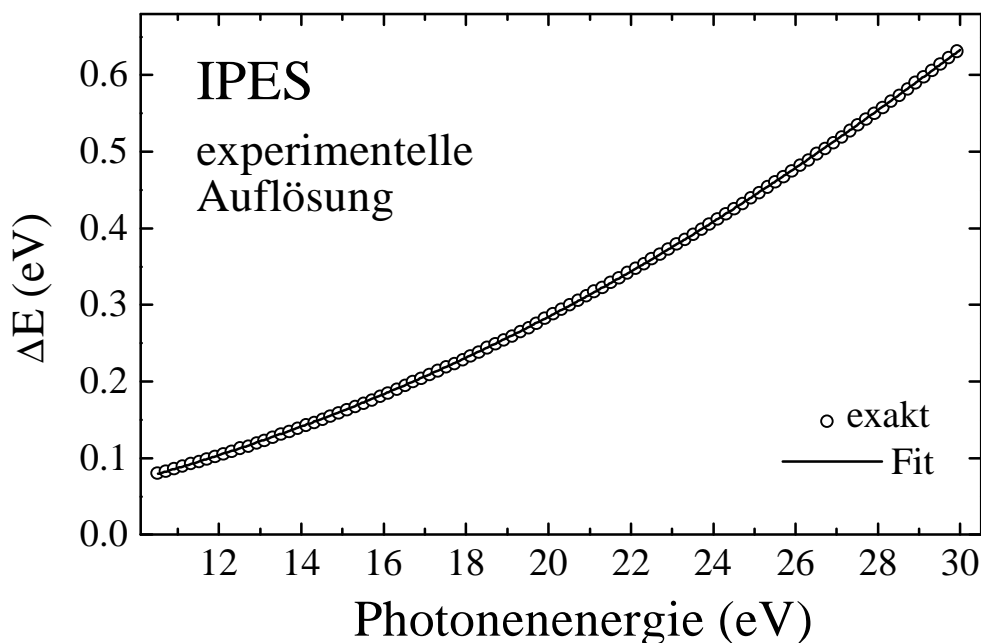


Abb. B.1: Experimentelle Auflösung des Detektorsystems gefittet mit Exponentialfunktion.

## C Normierung von Röntgenemissionsspektren für verschiedene Primärelektronenenergien

Hier wird am Beispiel von Lanthan erläutert, wie Röntgenemissions-Rohdaten für verschiedene Primärelektronenenergien so zueinander normiert werden, daß sie die gleiche Volumenintensität haben. Außerdem soll der Untergrund abgezogen werden.

In Abbildung C.1a sind auf gleiche Detektorsensitivität\* normierte O<sub>3</sub>-XE-Spektren von Lanthanmetall für Primärelektronenenergien  $E_0 = 102$  und  $42 \text{ eV}$  dargestellt. Zuerst wird der

\* Da die Nachweisempfindlichkeit des verwendeten Spektrometers von der Photonenergie und dem eingestellten Meßbereich ('Energiefenster') abhängig ist, muß jedes Spektrum vor der Auswertung auf gleiche Empfindlichkeit normiert werden (vgl. Kap. 3.1.3.3).

Bremsstrahlungsuntergrund subtrahiert, der bei der Streuung der Primärelektronen im Festkörper entsteht (vgl. Gl. 3.7, Kap. 3.1.3.3). Dadurch, daß wir den genauen Anteil und seine Form nicht kennen, machen wir die Annahme eines linearen Untergrunds; Das ist nach Kapitel 2.2 und [KLS96] auch zu erwarten. Wir suchen in den  $O_3$ -Spektren lineare Bereiche ohne Röntgenemissionsstrahlung. Dies ist im Fall von Lanthan sehr einfach: die Spektren zeigen am oberen Ende ( $h\nu > 18$  eV) einen linearen Anstieg. Gleichzeitig ist die höchste Photonenenergie, die im XE-Prozeß auftreten kann, gleich der Bindungsenergie des Rumpfniveaus (Abb. 2.2 Kap. 2.2); sie liegt in La für den  $5p_{3/2}^{-1}$ -Zustand bei  $\sim 16.5$  eV. Deshalb muß Licht, das bei höherer Photonenenergie emittiert wird, zum Untergrund gehören. Ferner

nehmen wir an, daß der Untergrund im gesamten Spektralbereich linear ist, wie in Abbildung C.1a mit gestrichelten Linien eingezeichnet ist. Der unterschiedliche Anteil an Bremsstrahlung wird nun subtrahiert; das Ergebnis in Abbildung C.1b zu sehen.

Den Gedanken von Kapitel 2.2 folgend, müssen wir nun Energiebereiche bestimmen, in denen nur Volumenemission auftritt. Wir wissen, daß in Lanthanmetall die Bindungsenergie des  $5p_{3/2}^{-1}$ -Zustands an der Oberfläche (16.8 eV) größer als im Volumen (16.3 eV) ist. Da außerdem die Breite des Valenzbandes an der Oberfläche kleiner als im Volumen sein sollte, können wir davon ausgehen, daß im unteren Photonenenergiebereich ( $\sim 12.3 \dots 14$  eV) nur Emission von Volumenatomen zu finden ist (vgl. Abb. 2.4). Wir multiplizieren nun das 42 eV-Spektrum mit einem energieunabhängigen Faktor, so daß die beiden Spektren im gewünschten Photonenenergiebereich die gleiche Intensität haben; wie man Abbildung C.1c entnimmt, stimmen die Spektren von  $h\nu = 12.3$  eV bis  $h\nu \approx 14.5$  eV überein und beide Spektren besitzen die gleiche Volumenintensität.

Die beiden Spektren in Abbildung C.1c unterscheiden sich nur im Bereich der maximalen Intensität (14.5 .. 16.7 eV). Die Differenz zwischen XE-Spektren mit gleicher Volumenintensität kann nach Gleichung 2.13 (Kap. 2.2.2) der  $O_3$ -Emission von Oberflächenatomen zugeordnet werden.

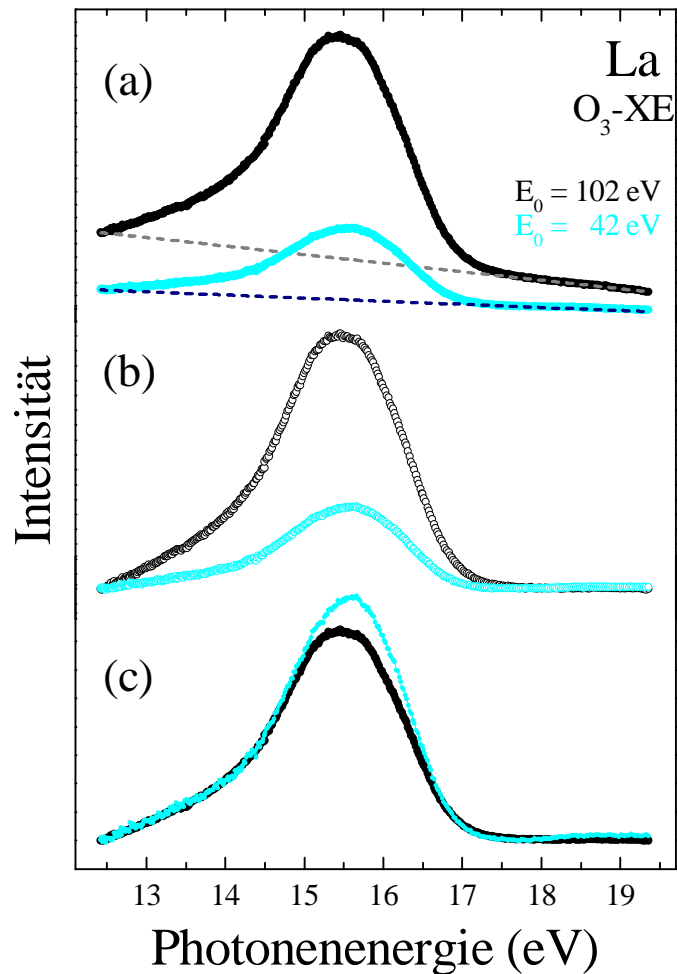


Abb. C.1: Normierung zweier XE-Spektren auf gleiche Volumenintensität.

Für Lutetiummetall ist die Bestimmung des Untergrundes - unter der Annahme, daß er linear ist - ebenfalls sehr einfach. Abbildung C.2 zeigt Lu-O<sub>3</sub>-XE-Spektren bei verschiedenen Primärelektronenenergien. Im Gegensatz zu Lanthanmetall nähern sich die XE-Spektren an beiden (energetischen) Enden langsam an den Untergrund an.

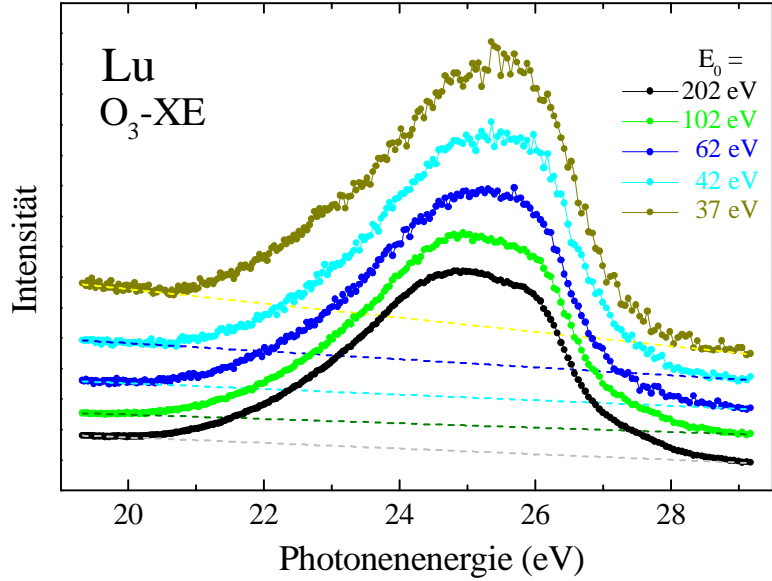


Abb. C.2: Lu -XE-Spektren (unnormiert) mit Untergrund.

Die Bestimmung des Untergrunds in den XE-Spektren von Samariummetall ließ sich nur teilweise analog zu Lanthan und Lutetium durchführen. Die Normierung ist in den Kapiteln 4.3.2 bis 4.3.4 ausführlich beschrieben.

## D O<sub>3</sub>-XE-Übergangswahrscheinlichkeit am Beispiel von Lanthan

In der Röntgenemissionsspektroskopie detektiert man Relaxationsstrahlung, d.h. vor allem elektronische Dipolübergänge eines Valenzelektrons in ein tiefer liegendes Rumpfniveauloch. Im folgenden skizzieren wir die analytische Berechnung relativer Übergangswahrscheinlichkeiten nach Cowan [Cowan81] in atomarer Approximation, am Beispiel von Lanthan. Für uns ist von besonderem Interesse, ob die Wahrscheinlichkeit das 5p<sub>3/2</sub>-Loch zu füllen, für die d-artigen oder die s-artigen Anteile des Valenzbandes größer ist.

Wir betrachten elektronische Dipolübergänge (E1) der Form:  $\ell^{(m-1)}\ell'^n \rightarrow \ell^m\ell'^{(n-1)}$ , wobei ein Elektron von einer Schale mit n Elektronen und dem Drehimpuls  $\ell'$  unter Emission eines Photons  $\hbar\omega$  in eine andere Schale mit dem Drehimpuls  $\ell$  und (m-1) Elektronen übergeht. Bei der O<sub>3</sub>-Röntgenemission im Lanthanatom haben wir folgenden Anfangszustand:

$$|i\rangle = |[Xe]5p^5 6s^2 5d^1\rangle$$

und erreichen in der Dipolapproximation die beiden Endzustände:

$$|f\rangle^s = |[Xe]5p^6 6s^1 5d^1\rangle \quad \text{und} \quad |f\rangle^d = |[Xe]5p^6 6s^2 5d^0\rangle,$$

wobei im ersten Fall ein s-Elektron, im zweiten das d-Elektron das 5p-Loch füllt. Nach Fermi's Goldener Regel berechnet sich die Übergangswahrscheinlichkeit:

$$\sigma_{if}^\ell \propto \left| \langle f | P_q^1 | i \rangle \right|^2, \quad (D.1)$$

wobei  $P_q^1$  der Dipoloperator ist;  $q = 0, \pm 1$  beschreibt die Polarisation des emittierten Photons.

Schreiben wir den Anfangszustand und den Endzustand mit den jeweiligen Drehimpulsquantenzahlen  $J, M_J$  bzw.  $J', M'_J$  sowie  $\alpha$  bzw.  $\alpha'$  für alle anderen Quantenzahlen, so können wir - unter Verwendung des *Wigner-Eckart-Theorems* [WiE30] - die Übergangswahrscheinlichkeit in einen Radial- und einen winkelabhängigen Term separieren:

$$\sigma_{\text{if}} = \sum_{M_J M'_J} \left| \langle \alpha' J' M'_J | P_q^1 | \alpha J M_J \rangle \right|^2 = \underbrace{\left| \langle \alpha' J' || P^1 || \alpha J \rangle \right|^2}_{S_{JJ'}} \times \underbrace{\sum_{M_J M'_J} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ M'_J & q & M_J \end{pmatrix}^2}_{\gamma}, \quad (\text{D.2})$$

mit dem Radialteil  $S_{JJ'}$  und dem Winkelteil  $\gamma$ . Die Summe innerhalb des winkelabhängigen Teils bedeutet, daß wir über Dipolübergänge aller möglichen Photonpolarisationen  $q$  ( $q = M_J - M'_J = 0, \pm 1$ ) summieren. Die Auswahlregeln für  $J$  sind  $\Delta J = 0, \pm 1$ , wobei der Übergang von  $J = 0$  nach  $J' = 0$  verboten ist. Mit  $S_{JJ'}$  wird die Linienstärke bezeichnet; sie ist nicht mehr abhängig von  $M_J$  und  $M'_J$  und proportional zum Quadrat des Coulomb-Integrals (des radialen Matrixelements):

$$C_{n'\ell'n\ell} = D^2 \cdot \left| \int dr r R_{n\ell}^*(r) R_{n'\ell'}(r) \right|^2. \quad (\text{D.3})$$

Im Faktor  $D$  sind Koordinaten-Permutationen, Spin- und Drehimpulskopplung und Entkopplung der Elektronen und Löcher der beteiligten Schalen sowie der nicht beteiligten offenen Schalen des Atoms zusammengefaßt [Cow81].

Als konkretes Beispiel nehmen wir den Übergang eines *5d-Elektrons* in das *5p-Loch*: den Anfangszustand, mit dem Loch in der *5p-Schale*, beschreibt man am besten in der *j-K-Kopplung*, da die Spin-Bahn-Kopplung innerhalb der *5p-Schale* stärker ist, als die  $\ell$ - $\ell$  bzw. *s-s* Kopplung zwischen den einzelnen Schalen:

$$|i\rangle_{jK}^{j=\frac{3}{2}} = \left| \left\{ \left[ \left( \ell_1 = 1; s_1 = \frac{1}{2} \right) j = \frac{3}{2}; \ell_2 = 2 \right] K = \frac{1}{2}, \dots, \frac{7}{2}; s_2 = \frac{1}{2} \right\} J = 0, \dots, 4 M_J = -J, \dots, +J \right\rangle_{jK},$$

mit  $\ell_1 = \ell(5p) = 1$  und  $\ell_2 = \ell(5d) = 2$  als Drehimpulsquantenzahlen für die Elektronen der offenen Schalen. Die Notation folgt dem Prinzip: ausgehend von der innersten bis zur äußeren Klammer ist die Reihenfolge der Kopplung - erst Spin-Bahn-Kopplung in der *5p-Schale* ( $j = \frac{3}{2}$  bedeutet, daß das Loch im Spin-Bahn-aufgespaltenen  $5p_{3/2}$ -Niveau der *5p-Schale* ist), und so weiter bis zum Gesamtdrehimpuls  $J$ . Da die Gleichungen in [Cow81] alle in *LS-Kopplung* beschrieben sind, mußten wir den *j-K-Anfangszustand* noch in *LS-Zustände* entwickeln:

$$|i\rangle_{jK} = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{L=J-S}^{J+S} \sum_{S=0}^1 \alpha_{JLS} \cdot |(L;S)J, M_J\rangle_{LS}, \quad (\text{D.4})$$

wobei die unteren Indizes (der 'Kets') angeben, in welcher Basis der Drehimpulskopplung der Zustand geschrieben wurde.

Bei der Beschreibung des Endzustands können wir in diesem Beispiel gleich die LS-Kopplung verwenden, da er nur abgeschlossene Elektronenschalen enthält:

$$|f\rangle_{LS}^d = |5p^6 6s^2\rangle = |(L'=0; S'=0)J'=0, M'_J=0\rangle_{LS}.$$

Nach der  $\Delta J$ -Auswahlregel sind nur Übergänge mit  $J=1 \rightarrow J'=0$  dipol-erlaubt, die Entwicklung (D.4) vereinfacht sich zu:

$$|i\rangle_{LS}^{j=\frac{3}{2}} = \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot |(2;1)1, M_J\rangle_{LS} + \sqrt{\frac{5}{6}} \cdot |(1;1)1, M_J\rangle_{LS} + \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot |(1;0)1, M_J\rangle_{LS}, \quad (D.5)$$

da nur Terme bzgl.  $J=1$  bei der Berechnung des Matrixelementes berücksichtigt werden müssen.

Der winkelabhängige Teil ( $\gamma$  in Gl. D.2) beschreibt die durch das emittierte Photon verursachte Änderung des Drehimpulses (vom Anfangszustand zum Endzustand) mit der sogenannten *Dreiecksregel* [Cow81]. Dieser Teil der Übergangswahrscheinlichkeit gibt bei einem Übergang von  $J \rightarrow J'$  die Verteilung der Gesamtintensität auf alle erlaubten Übergänge  $M \rightarrow M'$  an. Uns interessiert jedoch nicht, mit welcher Polarisation die Photonen beim XE-Prozeß emittiert werden, da wir die Polarisation des emittierten Lichts nicht nachweisen. Da für jeden erlaubten Übergang  $J \rightarrow J'$  die Summe über alle möglichen  $M \rightarrow M'$  gleich eins ist [Cow81], brauchen wir die 3j-Symbole nicht zu berechnen und wenden uns nun den Linienstärken  $S_{JJ'}$  (Radialteil) zu.

Mit obigen Anfangs- und Endzuständen berechnen wir die Linienstärken für die Übergänge eines d- bzw eines s-Elektrons in ein Loch des  $5p_{3/2}$ -Zustandes. Die dazu notwendigen Coulomb-Integrale berechnete V. Yarzhevski [Yar98] in Hartree-Fock-Näherung. Als Ergebnis erhalten wir das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten, daß ein 6s-Elektron oder das 5d-Elektron das 5p-Loch füllt von:

$$\sigma_{if}^s : \sigma_{if}^d = 3 : 1. \quad (D.6)$$

Dies steht im Einklang mit Berechnungen für einfache Metalle, die ergaben, daß in  $L_{2,3}$ -XES immer der 's-Kanal' überwiegt, was bei Alkalimetallen auch experimentell nachgewiesen worden ist [Lon73]. Unsere Berechnungen sind nur für *atomares* Lanthan ausgeführt worden, zeigen jedoch den selben Trend! Man mißt also in der  $O_3$ -Röntgenemission die s-artige Zustandsdichte dreimal so intensiv wie die d-artige Zustandsdichte.

## E Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit für den Oberflächenzustand in Lanthan

In Anhang D wurde das Verhältnis von s- zu d-artiger Übergangswahrscheinlichkeit in  $O_3$ -XE aus Lanthan berechnet. Die bekannte  $d_{z^2}$ -artige Symmetrie des Lanthanidmetall-Oberflächenzustands erlaubt eine noch weitergehende Abschätzung.

Aus Bandstrukturrechnungen [WFL91] ist bekannt, daß der Oberflächenzustand der Gadolinium (0001)-Oberfläche  $d_{z^2}$ -Symmetrie besitzt. Wegen der großen Ähnlichkeit der

Bandstrukturen von Gd und La nimmt man an, daß der Oberflächenzustand in Lanthan die gleiche Symmetrie besitzt [FHW94]. Wir berechnen also analog zu Anhang D die Übergangswahrscheinlichkeit eines  $5d_{z^2}$ -Elektrons in ein  $5p_{3/2}$ -Loch. Dabei verwenden wir, daß sich der Winkelanteil der Wellenfunktion mit  $d_{z^2}$ -Symmetrie allein durch die Kugelflächenfunktion  $Y_{\ell=2}^{m=0}$  darstellen läßt. Als Ergebnis erhalten wir, daß die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem  $5d_{z^2}$ -Zustand nur  $\frac{1}{5}$  der Übergangswahrscheinlichkeit für Emissionen aus der gesamten  $5d$ -Schale beträgt. Das bedeutet: das Verhältnis von s-artiger Emission zu d-artiger Emission aus dem Oberflächenzustand an der Lanthan(0001)-Oberfläche beträgt  $15 : 1$ . Die Röntgenemission aus dem Oberflächenzustand ist demnach um mehr als eine Größenordnung unterdrückt.

## F Modell zur Streuung von Valenzelektronen an Rumpfniveaulöchern in Metallen

Valenzelektronen sind im Festkörper frei beweglich, können aber am Coulomb-Potential eines Rumpfniveauloches gestreut werden. Die Auswirkungen dieses Streuprozesses sind abhängig vom Drehimpulscharakter der Valenzbandelektronen. *Noziere, Mahan* und *de Dominicis* [MND69] entwickelten ein Vielteilchen-Modell für diese Streuung. Es sagt für die Röntgenemissionsspektroskopie eine Singularität der Emissionsintensität nahe der Fermikante voraus, die sich mit einem Potenzterm beschreiben läßt:

$$I_{\ell}(\nu) = I_{\ell}^0(\nu) \cdot \left( \frac{\xi_0}{|\nu - \nu_F|} \right)^{\alpha_{\ell}} \quad (\text{F.1})$$

mit  $I_{\ell}^0$  als Ein-Elektronen-Übergangsintensität für Röntgenemission aus dem  $\ell$ -artigen Valenzband,  $\nu$  der Frequenz des emittierten Photons und  $\nu_F$  der Grenzfrequenz an der Fermienergie. Der Exponent  $\alpha_{\ell}$  ist direkt abhängig von der Phasenverschiebung  $\delta_{\ell}$  eines Elektrons an der Fermikante im Streuprozess [Lon73, MND69]:

$$\alpha_{\ell} = \frac{2\delta_{\ell}}{\pi} - 2 \sum_{\ell'=0}^{\infty} (2\ell'+1) \cdot \left( \frac{\delta_{\ell'}}{\pi} \right)^2 . \quad (\text{F.2})$$

$\xi_0$  steht in einem komplizierten Bezug zum Potential des Rumpfniveauloches [Lon73]. Für Lanthanmetall ergibt sich  $\alpha_0 = 0.4$  für den 's-Kanal' und  $\alpha_2 = -0.18$  für den 'd-Kanal' [Lon73]. Danach sind Emissionen aus dem s-artigen Valenzband an der Fermikante verstärkt und Emissionen aus dem d-artigen Valenzband stark unterdrückt. Dadurch, daß der Oberflächenzustand d-artig ist und direkt an der Fermienergie liegt, sollte Röntgenemission aus ihm stark unterdrückt sein.



## G Faltung der theoretischen Zustandsdichte am Beispiel von Lanthanmetall

Eine berechnete Zustandsdichte kann nicht direkt mit experimentellen  $O_3$ -XE-Spektren verglichen werden. Beim Vergleich sind drei experimentelle Einflüsse zu berücksichtigen: **(I)** die Lebensdauerbreite des  $5p$ -Lochs, **(II)** die Lebensdauer des zurückbleibenden Loches im Valenzband und **(III)** die experimentelle Auflösung.

**(I)** Das Loch im  $5p$ -Niveau hat eine natürliche Lebensdauerbreite. Sie wird durch Faltung der theoretischen Zustandsdichte mit einer Lorentzlinie berücksichtigt. Die erforderliche Linienbreite ( $\sim 0.4$  eV) wird Photoemissionsmessungen entnommen (Abb. 4.1, für La).

**(II)** Der Endzustand der  $O_3$ -Röntgenemission enthält ein Loch im Valenzband mit einer endlichen Lebensdauer. Da jeder Übergang, der zur experimentellen Zustandsdichte beiträgt, diese Verbreiterung erzeugt, muß die theoretische Zustandsdichte mit der entsprechenden Linienbreite des zurückbleibenden Loches gefaltet werden. Die benötigte Linienbreite kann Photoemissionsmessungen entnommen werden (vgl. bei Lanthan VB in Abb. 4.5). Die am  $\Gamma$ -Punkt (Zentrum der Brillouinzone, senkrechte Emission) gemessene Linienbreite (Abb. 4.5) kann nur zur Faltung bei dieser Bindungsenergie genutzt werden, da das Valenzband in anderen Bereichen der Brillouinzone durch die Dispersion dichter an der Fermikante ( $E_F$ ) liegt (siehe für La Abb. 4.6). Da die Lebensdauer eines Loches nahe  $E_F$  größer ist (und damit die Linienbreite kleiner), muß dies bei der Faltung berücksichtigt werden. Bei der Faltung benutzen wir als Näherung (für Lanthanmetall) eine Lorentz-Linie mit einer Linienbreite von 0.4 eV bei einer Bindungsenergie von 1.5 eV, am Fermineiveau aber eine Breite von nur 0.2 eV; dazwischen wurde linear interpoliert.

**(III)** Die experimentelle Auflösung des IPE-Spektrometers hängt von der Photonenenergie ab. Da die Bindungsenergie des  $5p_{3/2}$ -Zustands mit dem 'Fermineiveau' der  $O_3$ -Röntgenemission übereinstimmt (Abb. G.1), können wir die experimentelle Auflösung für die Photonenenergie bei  $h\nu = E_B$  ( $5p_{3/2}$ ) für das Fermineiveau der theoretischen Zustandsdichte verwenden. Unter- bzw. oberhalb von  $E_F$  benutzen wir für die Faltung der theoretischen

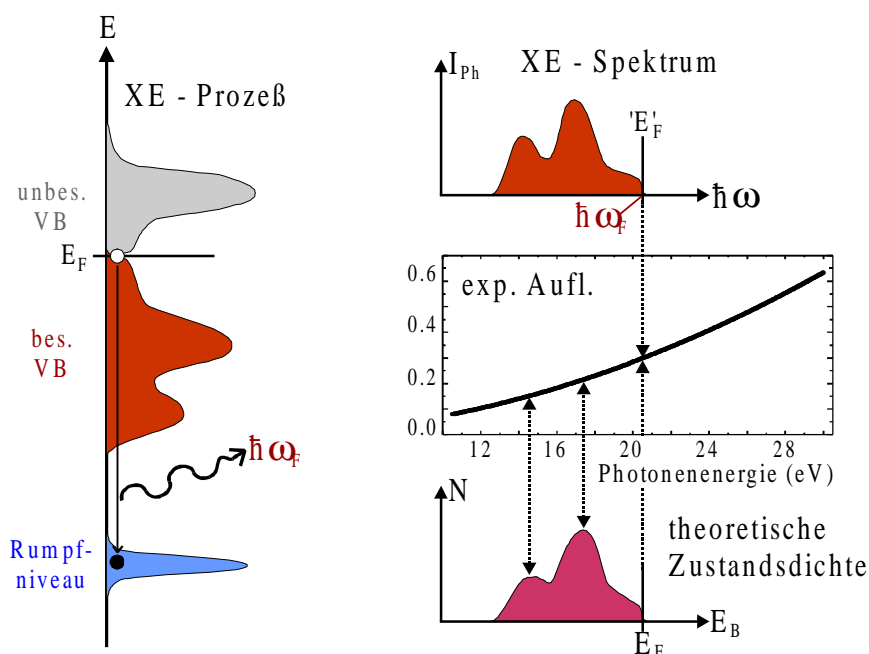


Abb. G.1: Veranschaulichung der Faltung der theoretischen Zustandsdichte mit der experimentellen Auflösung.

Zustandsdichte die entsprechende experimentelle Auflösung, wie in Abbildung G.1 veranschaulicht ist. Es wird also zum Abschluß eine Faltung mit einer Gauß-Funktion durchgeführt, deren Linienbreite der experimentellen Auflösung entspricht.

## H Satellitenemission in O<sub>3</sub>-XE an Oberflächenatomen in Samariummetall

Nachdem in Kapitel 4.3.3 die Intensität oberhalb des 'Volumen-Ferminiveaus' als Satellitenemission identifiziert wurde, stellte sich die Frage, ob man nicht auch Satellitenemission von Oberflächenatomen erwarten sollte, die oberhalb des 'Oberflächen-Ferminiveaus' Beiträge zum Spektrum liefert. Für die Intensität dieser Oberflächen-Satellitenemissionen stehen zwei Prozesse in Konkurrenz: eine kleinere Primärelektronenenergie führt *einerseits* zu höherer Oberflächenempfindlichkeit jedoch *andererseits* auch zu einer geringeren Wahrscheinlichkeit, einen mehrfach ionisierten Anfangszustand (notwendig für Satellitenemission) zu erzeugen.

Wir sind vorerst noch nicht in der Lage quantitative Aussagen über die konkurrierenden Prozesse zu machen. Deswegen unternahmen wir mehrere Versuche, zusätzliche Emissionen von Oberflächen-Satelliten im Normierungsprozeß zu berücksichtigen (Die Normierung erfolgte analog zu Anhang C mit der Annahme, daß die XE-Spektren auch Oberflächen-Satellitenemission enthalten). Dabei ergibt sich folgendes Problem: Wenn die Spektren im Normierungsprozeß so multipliziert werden, daß sie deutlich Satellitenemission von Oberflächenatomen zeigen (d.h. genügend Veränderung für unterschiedliche Primärelektronenenergien in der Intensität der Emissionen oberhalb des 'Oberflächen-Ferminiveaus'), so reduzieren sich damit auch die Differenzen zwischen den Spektren im Bereich der Volumen-Satellitenemission. Dies führt zu dem Ergebnis, daß intensive Volumen-Satellitenemissionen (oberhalb des 'Volumen-Ferminiveaus') auch bei den kleinsten Primärelektronenenergien bestehen blieben und keine klare Intensitätsabhängigkeit der Volumen-Satellitenemission von der Primärelektronenenergie zu erkennen ist. Dieses Resultat ist physikalisch nicht sinnvoll, da bei der Reduzierung der Primärelektronenenergie die Wahrscheinlichkeit zur Mehrfach-Ionisierung abnehmen muß.

Es bleibt jedoch die Frage, warum wir Satellitenemission im Volumenspektrum messen und keine im Oberflächenspektrum. Die einzig mögliche Erklärung ist, daß sich die beiden konkurrierenden Effekte gegenseitig aufheben: wenn die Oberflächenempfindlichkeit groß genug ist, um Oberflächen-Satelliten zu detektieren, dann ist die Primärelektronenenergie zu klein, um ausreichend viele mehrfach ionisierte Anfangszustände zu erzeugen. Unter dieser plausiblen Annahme können wir eine Satellitenemission von Oberflächenatomen bei der Auswertung der XE-Spektren in Samarium vernachlässigen.

## J Kurze Beschreibung des Auger-Prozesses

Wir können den Auger-Prozeß als einen strahlungslosen elektronischen Übergang beschreiben, in dem ein Atom mit einem energetisch tief liegenden Loch (a) (mit Anfangszustand  $|i(a)\rangle$ ) unter Emission eines Auger-Elektrons in einen Zustand mit zwei energetisch weniger tief liegenden Löchern (b, c) in den Endzustand  $|f(b,c)\rangle$  übergeht. Bildlich gesprochen wird dabei das Loch (a) durch ein Elektron (b) gefüllt und die dabei frei werdende Energie an ein weiteres Elektron (c) übertragen, das im allgemeinen das Atom verlassen kann. Die Energie des emittierten Elektrons ( $E_{\text{Auger}}$ ) kann durch die Bindungsenergien ( $E_B$ ) der individuellen Endzustandslöcher beschrieben werden [WCM89,RPM88]:

$$E_{\text{Auger}} = E_B(a) - E_B(b) - E_B(c) - U(b,c) - R, \quad (\text{J.1})$$

wobei  $U$  die Wechselwirkung zwischen den zwei Löchern im Endzustand beschreibt und  $R$  eine zusätzliche Relaxationsenergie ist, die bei der Entstehung des zweiten Loches in Anwesenheit des ersten Loches frei wird [RPM88]. Die Bindungsenergien können durch Photoemission bestimmt werden. Die Übergangsrate ist in nicht-relativistischer Näherung durch

$$A_{a \rightarrow b,c} \propto \left| \langle f(b,c,e^-) | \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} | i(a) \rangle \right|^2 \quad (\text{J.2})$$

gegeben, und damit proportional zum Coulomb-Integral, da die treibende Kraft der Auger-Übergänge die Coulomb-Wechselwirkung ist.

Beim Auger-Übergang bleiben Gesamtdrehimpuls und Parität erhalten. Da durch die Kopplung der Drehimpulse von meist mehreren offenen Elektronenschalen die Erhaltung des Drehimpulses fast immer möglich ist, beschränkt im wesentlichen die Paritätserhaltung die Auswahl der möglichen Endzustände des Auger-Prozesses. Dies bedeutet, daß man über die Parität den Drehimpulscharakter des emittierten Auger-Elektrons nur beschränken kann; er ist entweder s-, d-, .. artig oder p-, f-, .. artig.

Weiterhin wollen wir noch erwähnen, daß Coster-Kronig- und Super-Coster-Kronig-Übergänge besonders wahrscheinlich und damit sehr intensiv sind [McG75]. In Coster-Kronig-Prozessen ist eines der beiden Löcher im Endzustand in der selben Schale (gleiche Hauptquantenzahl  $n$ ) wie das Loch im Anfangszustand (z.B.  $5p5p6s$ ). In Super-Coster-Kronig-Prozessen haben alle die gleiche Hauptquantenzahl (z.B.  $5p5p5d$ ). In den beiden Beispielen wurden die Haupt-Zerfallskanäle für ein  $5p_{1/2}$ -Loch in Samarium angegeben. Diese Prozesse sind deshalb so intensiv, da die beteiligten Elektronenschalen sehr stark überlappen (Gl. J.2).

In Folge der Beteiligung von wenigstens einem Rumpfniveau, ist das Profil der Auger-Emissionen eine Abbildung der lokalen elektronischen Struktur, am Ort des Rumpfniveauloches im Anfangszustand. Daher sind Auger-Spektren von Oberflächen- und Volumenatomen teilweise sehr unterschiedlich, wie man in Anhang K am Beispiel von Samariummetall sehen kann.

## K Qualitative Bestimmung der Auger-IPE-Intensität in La, Lu und Sm

In diesem Kapitel werden die IPE-Intensitäten bestimmt, die durch Auger-Elektronen erzeugt werden, die ihrerseits beim Zerfall des  $5p_{3/2}$ -Lochs in den Festkörper emittiert wurden. Dazu ist eigentlich die exakte Kenntnis der Wellenfunktionen der beteiligten Orbitale sowie ein Programm zur Berechnung der Coulomb-Integrale notwendig. Es gibt leider keine Standardprogramme, die die interessierenden Übergangsraten (analog zu Gl. J.2 aus Anh. J) unter Beteiligung von Valenzelektronen im Festkörper explizit berechnen. Deswegen werden wir in diesem Anhang den Energiebereich der emittierten Auger-Elektronen nach Gleichung J.1 abschätzen und dann den IPE-Übergang unter Verwendung bekannter Bindungsenergien beschreiben.

Betrachten wir ein  $5p_{3/2}$ -Loch in den untersuchten Elementen Lanthan, Lutetium und Samarium. Die energetisch möglichen Auger-Übergänge sind:  $O_3VV$  in Lanthan sowie  $O_3VV$ ,  $O_3N_{6,7}V$  und  $O_3N_{6,7}N_{6,7}$  in Lutetium und Samarium. Hierbei werden Valenzzustände durch V bezeichnet, unabhängig davon, welchen Drehimpuls sie besitzen bzw. welcher Elektronenschale sie zugeordnet sind. Rumpfniveaus sind mit  $H_{(2J+1)}$  mit  $H = K, L, M, N, O, \dots$  für  $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$  ( $n$  Hauptquantenzahl) und dem entsprechenden Gesamtdrehimpuls  $J$  bezeichnet.

### Lanthan

In La haben wir es mit nur einem Auger-Übergang zu tun. Abbildung K.1 zeigt die Zustände (Zustandsdichten) von Lanthan schematisch, sowie bei den Rumpfniveaus die entsprechenden

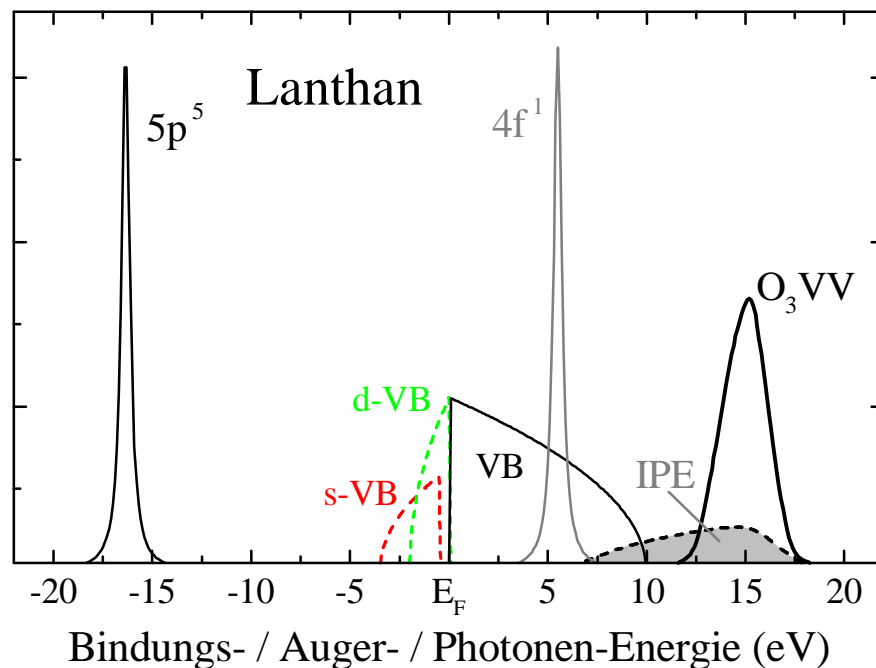


Abb. K.1: Schematische Darstellung von Zuständen (mit Angabe des Endzustands), Zustandsdichten (VB) und Auger- (dicke Linie) sowie IPE-Intensitäten (Fläche) für Lanthanmetall.

Endzustands-Konfigurationen: bei -16 eV den  $5p^{-1}$ -Zustand, den s- bzw. d-artigen Anteil des Valenzbandes, darüber das unbesetzte Valenzband und den  $4f^1$ -Endzustand. Die einzige Möglichkeit, ein  $5p_{3/2}$ -Loch im Anfangszustand durch Auger-Emission zu füllen, ist der  $O_3VV$  Auger-Übergang, wobei es drei Varianten gibt:  $OV_sV_s$ ,  $OV_sV_d$  und  $OV_dV_s$  (die Indizes bezeichnen den Drehimpulscharakter der beteiligten Valenzelektronen). Für den La  $OVV$ -Übergang ergibt sich (durch Paritätserhaltung) für alle drei Varianten, daß das emittierte Auger-Elektron p-, f-, ... Drehimpulscharakter haben wird. Die Energie, die das Auger-Elektron erhält, ist dabei durch Gleichung (J.1) bestimmt. Die Wechselwirkungsenergie  $U(b,c)$  zwischen den beiden Valenzbandlöchern kann nach [Lan89] vernachlässigt werden; Einflüsse von  $U$  sind nur dann zu beachten, wenn  $U \geq W$  der Bandbreite  $W$  ist. Die Auger-Energie ist also näherungsweise gleich der Differenz der Bindungsenergien der drei beteiligten Niveaus ( $R \approx 0$  in Gl. J.1). Um das Profil des Auger-Spektrums zu erhalten, haben wir die drei beteiligten Zustandsdichten miteinander gefaltet; das Ergebnis ist in Abbildung K.1 bei  $\sim 15$  eV ( $O_3VV$ ) zu sehen. Diese emittierten Auger-Elektronen können dann durch den Festkörper 'wandern'; einige werden unter Emission von Bremsstrahlung in unbesetzte Zustände oberhalb von  $E_F$  übergehen (IPE).

Um ein Abbild dieser IPE-Emission zu erhalten, führen wir eine Faltung der Auger-Linie mit dem s-d-artigen Valenzband (VB) durch, das aus (p- bzw. f-)Zuständen durch Dipolübergänge erreicht werden kann. Das Ergebnis ist schematisch als graue Fläche in Abbildung K.1 eingezeichnet.

## Lutetium

In Lutetium sieht das Bild etwas vielfältiger aus, da die 4f-Elektronen hinzukommen. Dadurch sind mehr Auger-Übergänge möglich: zu  $O_3VV$ - kommen noch  $O_3N_{6,7}V$ - und  $O_3N_{6,7}N_{6,7}$ -Kanäle hinzu. Der  $O_3VV$ -Übergang führt zu einer analogen Auger-Linie (' $O_3VV$ ' in Abb. K.2),

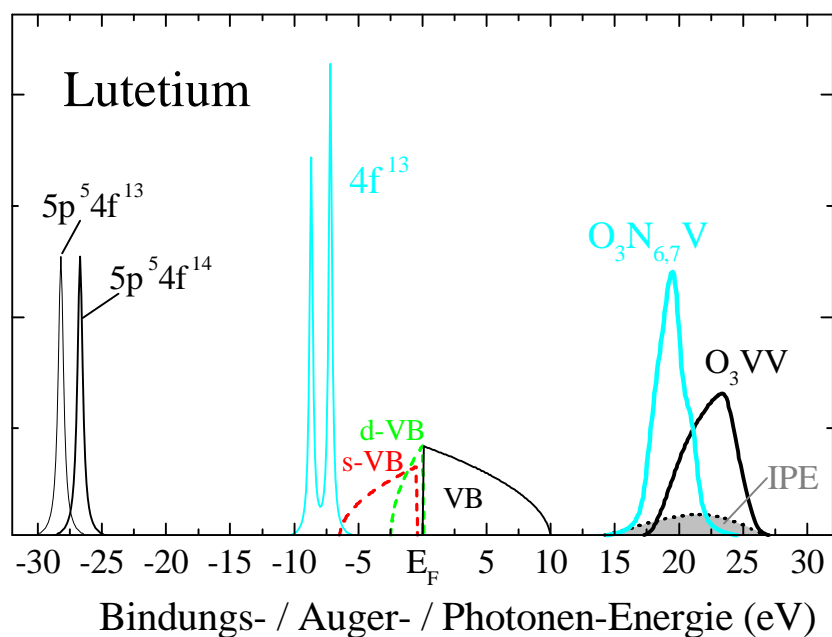


Abb.K.2: Schematische Darstellung von Zuständen (mit Angabe des Endzustands), Zustandsdichten (VB) und Auger- (dicke Linien) sowie IPE-Intensitäten (Fläche) für Lutetiummetall.

wie schon bei Lanthan.  $O_3N_{6,7}V$  beschreibt einen Auger-Übergang, bei dem ein 4f-Elektron in das 5p-Loch übergeht und ein Valenzelektron die frei werdende Energie erhält. Bei diesem Prozeß sind jetzt zwei Rumpfniveaus beteiligt und wir können nicht mehr davon ausgehen, daß in der Energiebilanz (Gl. J.1) nur die Bindungsenergien ausschlaggebend sind. Nach [Lan89] kann zwar die Wechselwirkungsenergie  $U$  zwischen den beiden Löchern im Endzustand vernachlässigt werden, wenn sich eines der Löcher im Valenzband eines Metalls befindet - die Relaxationsenergie  $R$  aber nicht mehr. Dazu stellen wir uns den Auger-Prozeß als 2-Stufen-Prozeß vor: zuerst geht das 4f-Elektron in das 5p-Niveau über und erst danach erhält das Valenzbandelektron die frei werdende Energie. Nach *Richter et al.* [RPM88] bekommt das zu emittierende Elektron die Relaxationsenergie  $R$ , die aufgrund des ersten Loches des Endzustandes frei wird. Wie kann man  $R$  abschätzen? Einen ähnlichen Prozeß haben wir schon bei der Beschreibung der Satellitenemissionen in Samarium kennengelernt: Hat der Anfangszustand (in XE) ein 4f-Elektron weniger, so verschiebt das 5p-Niveau um  $\sim 1.5$  eV zu tieferen Bindungsenergien. Genau dies ist nach dem Übergang des 4f-Elektrons im ersten Schritt des Auger-Übergangs der Fall. D.h. der  $5p^{-1}$ -Zustand verschiebt um  $\sim 1.5$  eV zu tieferer Bindungsenergie, wie in Abbildung K.2 als virtueller  $5p^{-1}4f^{-1}$ -Zustand eingezeichnet ( $5p^54f^{13}$ ). Dadurch vergrößert sich die Energiedifferenz zwischen dem 4f-Niveau und dem 5p-Niveau, und das zu emittierende Auger-Elektron erhält *mehr* kinetische Energie, als die Differenz der Bindungsenergien, diese zusätzliche Energie wird als Relaxationsenergie  $R$  in die Energiebilanz (Gl. J.1) mit einbezogen.

Bei diesen  $O_3N_{6,7}V$ -Auger-Prozessen werden wegen der Paritätserhaltung (s-, d-, ...)-artige Auger-Elektronen emittiert. IPE-Übergänge zu p- oder f-Zuständen sind nicht möglich. Das Valenzband ist (nur) s-d-artig und die 4f-Schale schon vollständig besetzt. (Natürlich kann man sich auch vorstellen, daß an dem Atom, an dem der Auger-Prozeß stattfand und deswegen ein 4f-Niveau unbesetzt ist (im Endzustand des Auger-Prozesses), das emittierte Elektron diesen Zustand unter Emission eines Photons gleich wieder besetzt. Dies wäre eine Art resonanter Auger-IPE-Prozeß, der sicher eine sehr kleine Wahrscheinlichkeit hat - zu klein, um erheblich zu den IPE-Intensitäten beizutragen. Wir haben zwar in Abbildung K.2 das entstehende Auger-Profil ( $O_3N_{6,7}V$ ) eingezeichnet, die 'resonanten' Auger-IPE-Prozesse jedoch nicht berücksichtigt.

Schließlich sind noch  $O_3N_{6,7}N_{6,7}$ -Auger-Prozesse in Lu möglich. Die emittierten Auger-Elektronen haben (p-, f-, ...)-Drehimpulscharakter (Paritätserhaltung) und können daher Dipolübergänge in das s-d-artige Valenzband ausführen. Dabei spielt auch die Wechselwirkungsenergie ( $U = U_{ff} \approx 10$  eV, [Her82]) zwischen den Löchern im Endzustand eine Rolle. Die Auger-Emissionen liegen etwa bei der gleichen Energie wie das  $O_3VV$ -Auger-Spektrum. Da das unbesetzte Valenzband recht breit ist, werden die IPE-Emissionen dieser Auger-Elektronen ( $O_3N_{6,7}N_{6,7}$ ) ein ähnlich 'verschmiertes' IPE-Spektrum (bei etwa der gleichen Photonenenergie) erzeugen, wie der  $O_3VV$ -Kanal.

Es liefert also nur der  $O_3VV$ -Prozeß, der p- bzw. f-artige Auger-Elektronen emittiert, die dann IPE-Übergänge ins Valenzband vollführen können, Beiträge zu einem flachen und unstrukturierten Untergrund in  $O_3$ -XE-Spektren von Lutetiummetall (siehe 'IPE' in Abb. K.2).

## Samarium

In Samariummetall haben wir zwei unterschiedliche Atome zu betrachten, das dreiwertige im Volumen und das zweiwertige an der Oberfläche. Zunächst werden die Volumenatome besprochen.

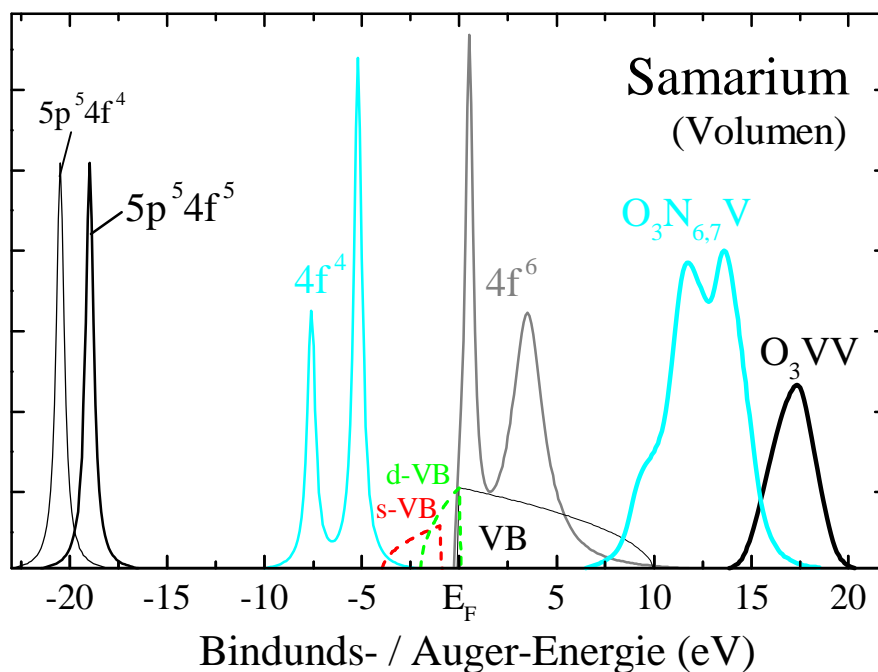


Abb. K.3: Schematische Darstellung von Zuständen (mit Angabe des Endzustands), Zustandsdichten (VB) und Auger- (dicke Linien) für Samariummetall an Volumenatomen.

Die Zustände bzw. Zustandsdichten für dreiwertiges Samarium sind in Abbildung K.3 schematisch dargestellt. Auch hier kommt es wieder zu den drei Auger-Übergängen, die wir schon vom Lutetium kennen:  $O_3VV$ ,  $O_3N_{6,7}V$  und  $O_3N_{6,7}N_{6,7}$ .

Das  $O_3VV$ -Auger-Profil ist wieder als schwarzes Spektrum eingezeichnet. Um das Profil der  $O_3N_{6,7}V$ -Auger-Emissionen zu erhalten, wurde das  $5p$ -Niveau (schwarz, Abb. K.3) mit dem  $4f$ -PE-Endzustandsmultiplett (blau) und der Zustandsdichte des Valenzbandes (rot+grün) gefaltet. Mit den PE-Bindungsenergien und der Relaxationsenergie von  $R = 1.5$  eV konnte nun das Spektrum der  $O_3N_{6,7}V$ -Auger-Emissionen erzeugt und als dicke blaue Linie in Abbildung K.3 eingezeichnet werden. Durch die Paritätserhaltung erhalten wir für den Drehimpulscharakter der emittierten Auger-Elektronen s, d,... Diese Elektronen können IPE-Übergänge in die unbesetzten  $4f$ -Zustände vollführen. Da die  $4f$ -Niveaus bis direkt an die Fermikante heranreichen (Abb. K.3), beginnen die IPE-Emissionen bei der gleichen Energie, wie sie die Auger-Elektronen hatten. Da die  $4f$ -Zustände stark lokalisiert sind, ergeben sie auch intensive schmale Linien in der IPE. Die  $O_3N_{6,7}N_{6,7}$ -Auger-Linie wird wiederum nicht explizit betrachtet, da sich die möglichen IPE-Intensitäten (aus ONN-Auger) vom OVV-Fall kaum unterscheiden.

Bevor wir die IPE-Ergebnisse für dreiwertiges Samarium (Volumenatome) betrachten, wollen wir noch kurz auf zweiwertiges Samarium eingehen. Wie man Abbildung K.4

entnehmen kann, ist die elektronische Struktur der Sm-Oberflächenatome deutlich anders als die der Volumenatome. Die besetzten 4f-Niveaus liegen energetisch dichter an der Fermikante. Die energetische Position des unbesetzten 4f-Niveaus ist leider nicht genau bekannt, sie sollte aber bei ungefähr +7 bis +10 eV liegen. Das besetzte Valenzband ist hauptsächlich s-artig und erheblich schmaler als im Sm-Volumen. Diesmal sind die  $O_3N_{6,7}N_{6,7}$ -Auger-Prozesse energetisch nicht mehr interessant, da die Auger-Elektronen außerhalb des interessierenden Bereichs liegen. Alle anderen Auger-Emissionen sind analog zum dreiwertigen Samarium. Die entsprechenden Linien sind in Abbildung K.4 mit den gleichen Farben wie in Abbildung K.3 eingezeichnet. Mit den Elektronen des  $O_3VV$ -Auger-Übergangs ist wieder ein IPE-Übergang in das Leitungsband möglich. Zu Übergängen in 4f-Zustände können leider keine genauen Aussagen getroffen werden, da deren energetische Position nicht bekannt ist. Sollten die 4f-Niveaus (an der Oberfläche) jedoch bei den oben abgeschätzten 7..10 eV liegen, dann würden die bei Dipolübergängen der  $O_3N_{6,7}V$ -Auger-Elektronen entstehenden IPE-Emissionen bei zu kleinen Energien liegen. Allerdings können Auger-Elektronen, die an Oberflächenatomen erzeugt werden, auch IPE an Volumenatomen durchführen. Diese IPE-Intensitäten werden im folgenden mit einbezogen. Umgekehrt bringt die Betrachtung, daß Elektronen, die im Auger-Prozeß an Volumenatomen erzeugt werden und IPE an Oberflächenatomen durchführen, keine neuen IPE-Intensitäten im interessierenden Photonenenergiebereich.

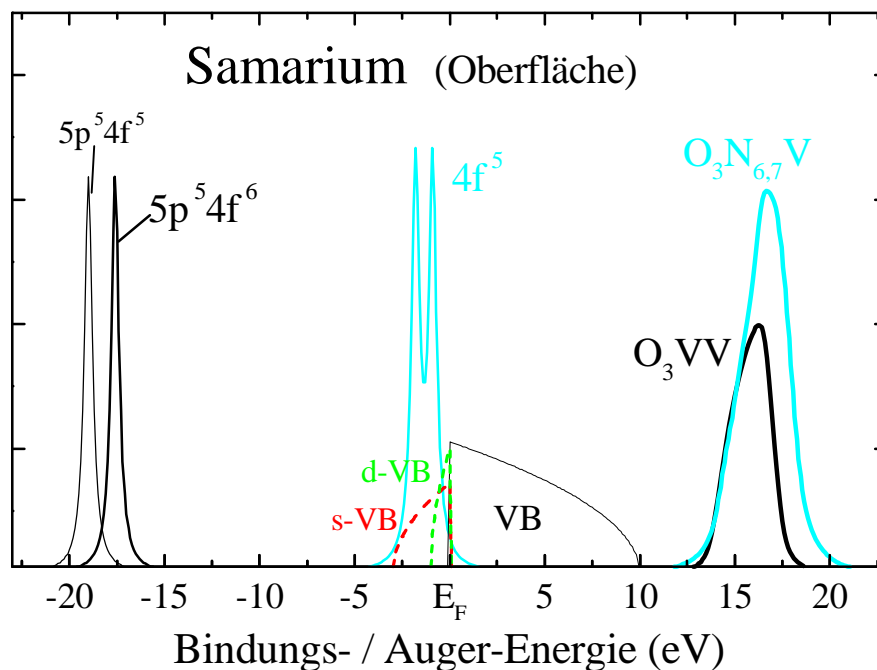


Abb. K.4: Schematische Darstellung von Zuständen (mit Angabe des Endzustands), Zustandsdichten (VB) und Auger- (dicke Linien) für Samariummetall an Oberflächenatomen.

In Abbildung K.5 sind alle in Samarium möglichen Auger-IPE-Intensitäten eingetragen. Man findet die IPE-Übergänge ins Valenzband der Volumenatome (dunkelgraue Fläche) und der Oberflächenatome (hellgraue Fläche). Als dicke grüne bzw. braune Linie sind IPE-Intensitäten durch Auger-Elektronen zusammengefaßt, die an Volumen- bzw. Oberflächenatomen entstehen, wenn 4f-Niveaus am Auger- und IPE-Prozeß beteiligt sind.



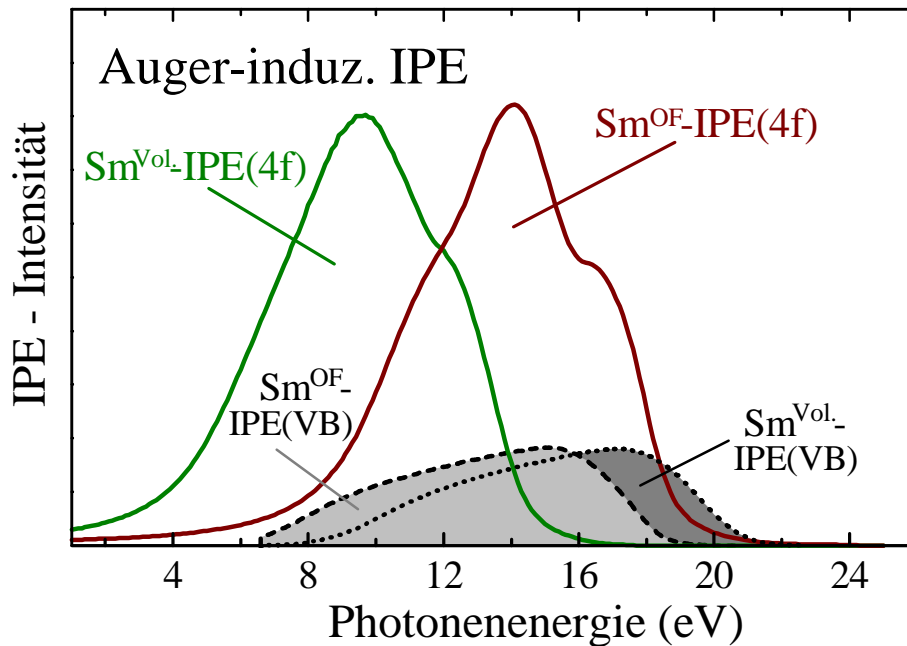


Abb. K.5: IPE-Intensitäten durch Auger-Elektronen in Sm.

Im Vergleich zu Lanthan und Lutetium erhalten wir für Samarium erheblich mehr Auger-IPE-Emissionen. Die energetischen Positionen sind allerdings nur als Abschätzung zu verstehen, da für die Wechselwirkungsenergie  $U$  und die Relaxationsenergie  $R$  nur plausible Werte angenommen wurden. Weiterhin ist über die relativen Intensitäten zwischen den einzelnen Auger-IPE-Emissionen nur bekannt, daß sie wahrscheinlich dann intensiv sind, wenn 4f-Niveaus an beiden Prozessen beteiligt waren. Deshalb können wir davon ausgehen, daß Auger-IPE-Emissionen zu einem strukturierten Untergrund nur in den Samarium  $O_3$ -XE-Spektren beitragen (siehe Kap. 4.3.4.2).

## L Berechnung der Fehler des Wellenvektors in winkelaufgelöster Photoemission

Der Wellenvektor  $\vec{k}$  beschreibt den Impuls der Elektronen im Festkörper. Er kann in seine Anteile parallel ( $k_p$ ) und senkrecht ( $k_s$ ) zur Oberfläche, entsprechend Abbildung L.1, zerlegt werden:

$$k_s = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \cdot \cos(\Theta) \quad k_p = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \cdot \sin(\Theta) \quad (\text{L.1}) .$$

Dabei ist zu beachten, daß nur  $k_p$  beim Durchgang durch die Festkörperoberfläche erhalten bleibt, da  $k_s$  um den Anteil der Austrittsarbeit verändert wird.

Der Fehler in  $\vec{k}$  berechnet sich durch quadratische Summation über die partiellen Fehler:

$$\Delta k_s = \sqrt{\left(\left.\frac{\partial k_s}{\partial E}\right|_{E_0} \cdot \Delta E\right)^2 + \left(\left.\frac{\partial k_s}{\partial \Theta}\right|_{\Theta_0} \cdot \Delta \Theta\right)^2} \quad (\text{L.2})$$

$$\Delta k_p = \sqrt{\left(\left.\frac{\partial k_p}{\partial E}\right|_{E_0} \cdot \Delta E\right)^2 + \left(\left.\frac{\partial k_p}{\partial \Theta}\right|_{\Theta_0} \cdot \Delta \Theta\right)^2}$$

Unter unseren PE-Meßbedingungen an den Lanthan-Chalkogeniden - mit der Photonenenergie  $E_0 = 86 \text{ eV}$  bei einer Auflösung von  $\Delta E = 0.25 \text{ eV}$ , einem Detektionswinkel von  $\Theta = 0^\circ$  bei einer Winkelauflösung von  $\Delta \Theta = \pm 2^\circ$  des Elektronenanalysators - ergeben sich die Fehler zu  $\Delta k_p = \pm 0.17 \text{ \AA}^{-1}$  und  $\Delta k_s = 0.007 \text{ \AA}^{-1}$ .

Die Brillouinzone entlang  $\Gamma \dots X$  ist - mit  $\overline{\Gamma X} = 2\pi/a$  und  $a$  der Gitterkonstante im fcc-Gitter - bei Gitterkonstanten  $a = 5.8 \text{ \AA}$ ,  $6.1 \text{ \AA}$  für LaS und LaSe ungefähr  $k_{BZ} \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$  groß. Damit integriert die PE-Messung durch den Fehler in  $k_p$  über etwa 35 % der Brillouinzone.

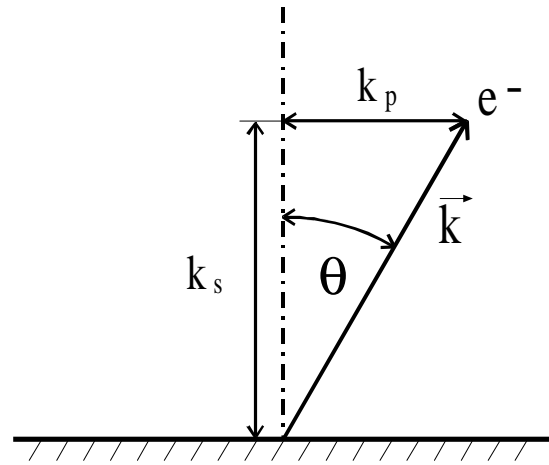


Abb. L.1: Veranschaulichung der Wellenvektorkomponenten  $k_s$  und  $k_p$  in Abh. von  $\Theta$ .

## M Gewichtetes Mittel eines $4f^1$ -Spin-Bahn-Dublettes

Um nicht immer die Bindungsenergien für jede Spin-Bahn-Komponente des  $4f^1$ -Zustands anführen zu müssen, geben wir ein gewichtetes Mittel an. Dabei ist Voraussetzung, daß die Spin-Bahn-Aufspaltung (in La  $\Delta_{SB}(4f^1) = 186 \text{ meV}$ ) und die Gewichtung ( $2j+1 =$  Entartung) der einzelnen Spin-Bahn-Komponenten ( $4f_{5/2,7/2}$ ) bekannt sind. Das gewichtete Mittel berechnet man dann durch:

$$E_B(4f^1) = \frac{6}{14} \cdot E_B\left(4f_{5/2}\right) + \frac{8}{14} \cdot E_B\left(4f_{7/2}\right). \quad (\text{M.1})$$

Aus dem gewichteten Mittel lassen sich mit der Spin-Bahn-Aufspaltung die Bindungsenergien der einzelnen Komponenten leicht berechnen.

## N Thermochemisches Modell von *Johansson et al.* zur Berechnung von 4f-Bindungsenergien in Lanthanidmetallen und ihren metallischen Verbindungen

*Johansson* und *Mårtensson* [JoM87] entwickelten ein thermochemisches Modell zur Berechnung der 4f-Bindungsenergien von Lanthanidmetallen und ihrer Verbindungen.

Dabei wird die Bindungsenergie des  $4f^1$ -Zustands in einem Born-Haber-Zyklus entsprechend Abbildung N.1 ermittelt. Zuerst wird die Loslösung eines Lanthanatoms betrachtet, das im Metall dreiwertig ist. Dazu muß die Kohäsionsenergie  $E_{\text{Koh}}^{\text{La}^{3+}}$  aufgewendet werden. Nun findet der eigentliche IPE-Prozeß am freien Lanthanatom statt, bei dem das Photon emittiert und ein Elektron in das 4f-Niveau gelangt. Im Metall würde dieses zusätzliche 4f-Elektron durch ein abfließendes Valenzelektron abgeschirmt. Dies ist energetisch äquivalent zu einer  $5d \rightarrow 4f$  - Anregung, da im Endzustand ein d-Elektron weniger und ein 4f-Elektron mehr vorhanden sind. Es wird also die (atomare) Anregungsenergie  $U_{\text{df}}$  aufgewendet, und wir haben nach dem zweiten Schritt ein zweiwertiges Lanthanatom. Dieses Atom wird nun wieder im Festkörper kondensiert und man gewinnt die Kohäsionsenergie  $E_{\text{Koh}}^{\text{La}^{2+}}$ . Zum Schluß wird noch Energie zum Lösen ( $\Delta E^{\text{imp}}$ ) des zweiwertigen Atoms im Verbund der dreiwertigen Lanthanatome in Lanthanmetall verbraucht, d.h. das zweiwertige Atom paßt sich energetisch an seine dreiwertige Umgebung an. Die Bindungsenergie berechnet sich dann:

$$E_{\text{B}}^{\text{La}}(4f^1) = E_{\text{Koh}}^{\text{La}^{3+}} + U_{\text{df}} - E_{\text{Koh}}^{\text{La}^{2+}} + \Delta E^{\text{imp}} \quad (\text{N.1}),$$

oder  $E_{\text{B}}^{\text{La}}(4f^1) = \Delta E_{3+,2+}^{\text{La-Metall}} + \Delta E^{\text{imp}}$

wobei  $\Delta E_{3+,2+}^{\text{La-Metall}}$  die Energie pro Atom ist, die für den Übergang eines dreiwertigen Lanthanatoms zum zweiwertigen Atom im Metallverbund benötigt wird.

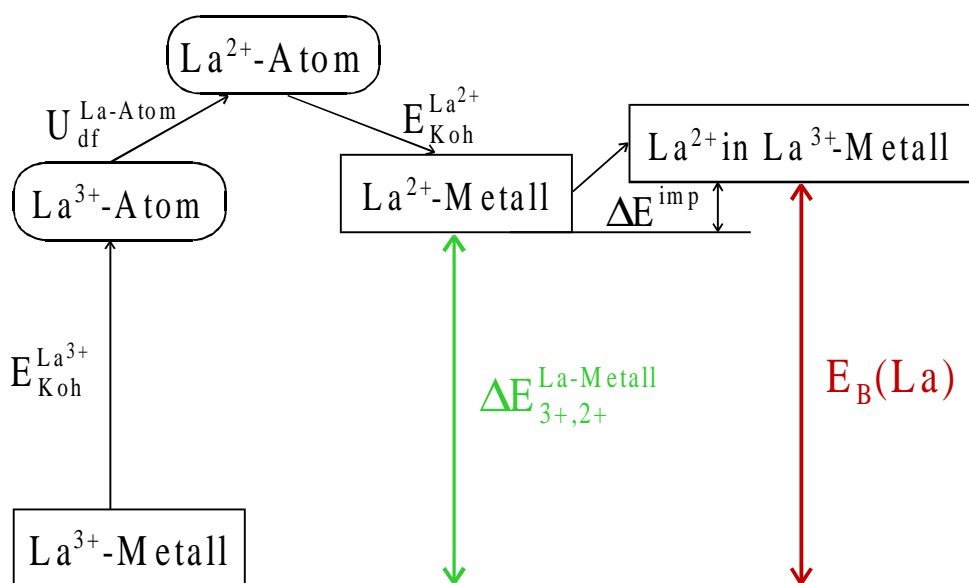


Abb. N.1: 4f-Bindungsenergie-Modell für reines Lanthanmetall.

Für die Berechnung sind nicht alle Werte direkt verfügbar. Bei der 'dreiwertigen' Kohäsionsenergie benutzt man den experimentellen Wert  $E_{\text{Koh}}^{\text{La}^{3+}} = 4.47 \text{ eV}$  [JoM87]. Für die 'zweiwertige' Kohäsionsenergie interpoliert man über die experimentellen Werte für Ba, Eu und Yb, wobei man am besten den Wert für Ba ( $E_{\text{Koh}}^{\text{La}^{2+}} \cong E_{\text{Koh}}^{\text{Ba}^{2+}} = 1.9 \text{ eV}$ ) verwendet. Auch die atomare Anregungsenergie ( $U_{\text{df}} = 1.88 \text{ eV}$ ) ist experimentell zugänglich [JoM87]. Für  $\Delta E^{\text{imp}}$  wird die Lösungswärme von zweiwertigem Ba in dreiwertigem Lanthanmetall benutzt ( $\Delta E^{\text{imp}} = 0.7 \text{ eV}$ ) [FLS93]. Daraus erhält man die Bindungsenergie des 4f<sup>1</sup>-Zustands  $E_{\text{B}}^{\text{th}}(4f^1) = 5.15 \text{ eV}$  im Volumen des Lanthanmetalls.

Woraus erklärt sich der deutliche Unterschied zum experimentellen Wert  $E_{\text{B}}^{\text{exp}}(4f^1) = 5.60 \text{ eV}$  (Abb. 5.12, Kap. 5.3.2)? Man macht bei der Verwendung des atomaren Werts  $U_{\text{df}}$  Fehler: es wird nämlich davon ausgegangen, daß im Metall der Endzustand vollständig abgeschirmt ist. Allerdings sind die d-Elektronen im Festkörper als Teil des Valenzbands delokalisiert und besitzen damit eine andere Aufenthaltswahrscheinlichkeit und eine andere Bindungsenergie als im freien Lanthanatom. Dadurch verändert sich der Wert für die Anregung  $d \rightarrow f$  und natürlich auch das Abschirmverhalten. Denn, ein zusätzliches 4f-Elektron wird im Endzustand nach *Ålden et al.* [ASA94] durch 0.8 d-artige und 0.2 s-artige Elektronen abgeschirmt. Dies ist mit einem atomaren elektronischen Übergang nicht zu beschreiben. Zu dieser Ungenauigkeit in  $U_{\text{df}}$  kommt hinzu, daß wir die experimentell nicht zugänglichen Werte für zweiwertiges Lanthan durch Werte für Ba ersetzt haben.

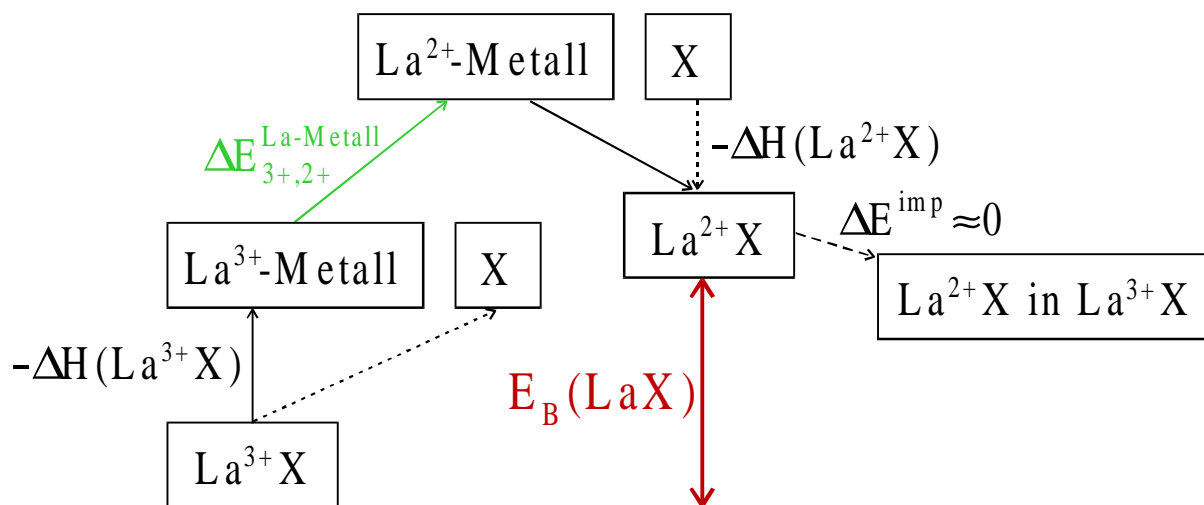


Abb. N.2: 4f-Bindungsenergie-Modell für metallische Lanthan-Verbindungen.

Die Bindungsenergie von 4f-Zuständen in den metallischen Verbindungen  $\text{LaX}$  berechnet man in einem analogen Born-Haber-Zyklus mit zwei zusätzlichen Schritten (Abb. N.2). Dabei wird mit der dreiwertigen  $\text{La}^{3+}\text{-X}$ -Verbindung begonnen. Zunächst wird die Bildungsenthalpie  $\Delta H(\text{La}^{3+}\text{X})$  benötigt, um die Verbindung in seine festen Ausgangsstoffe zu zerlegen; man erhält dann Lanthanmetall und einen festen X-Kristall. Dann findet ein  $d \rightarrow f$ -Übergang vom dreiwertigen zum zweiwertigen Lanthanmetall unter Aufwendung von  $\Delta E_{3+,2+}$  statt. Danach wird bei der Bildung der zweiwertigen Verbindung die entsprechende Bildungsenthalpie gewonnen. Zum Abschluß muß noch das zweiwertige Lanthanatom mit der entsprechenden X-

Umgebung in den dreiwertigen LaX-Kristall eingebaut werden. Die dazu notwendige Energie  $\Delta E^{\text{imp}}$  ist so klein, daß sie vernachlässigt werden kann [JoM87]. Die Bindungsenergie berechnet sich dann aus:

$$E_{\text{B}}^{\text{LaX}}(4f^1) = -\Delta H(\text{La}^{3+}\text{X}) + \Delta E_{3+,2+}^{\text{La-Metall}} + \Delta H(\text{La}^{2+}\text{X}) \quad (\text{N.2}).$$

Für die dreiwertige Bildungsenthalpie kann der experimentelle Wert verwendet werden. Bei der zweiwertigen Bildungsenthalpie setzt man den Wert für EuX ein, da der Wert für BaX recht alt und ungenau ist (von 1934). Um nicht die Fehler von  $\Delta E_{3+,2+}$ , wie bei Lanthanmetall, auch in diese Berechnung einzubeziehen, haben wir dafür die experimentelle  $4f^1$ -Bindungsenergie in Lanthanmetall eingesetzt:

$$\Delta E_{3+,2+}^{\text{La-Metall}} = E_{\text{B,exp}}^{\text{La-Metall}} - \Delta E^{\text{imp}}. \quad (\text{N.3})$$

Die zur Berechnung notwendigen Parameter und die berechneten  $4f^1$ -Bindungsenergien der LaX sind in Tabelle N.1 eingetragen (mit  $\Delta E_{3+,2+}^{\text{La-Metall}} = 4.9 \text{ eV}$ ).

| X  | $-\Delta H(\text{La}^{3+}\text{X})$<br>(eV) | $-\Delta H(\text{Eu}^{2+}\text{X})$<br>(eV) | $E_{\text{B}}(\text{LaX})$<br>(eV) |
|----|---|---|------------------------------------|
| S  | 4.72  | 4.23  | 5.39                               |
| Se | 3.73  | 3.38  | 5.25                               |
| Te | 3.12  | 2.82  | 5.20                               |

Tab. N.1: Bildungsenthalpien [Gme83] und berechnete  $4f^1$ -Bindungsenergien der der LaX.

Bildung der LaX-Verbindung ermittelt. Mit dem Kunstgriff (Gl. N.3) ist es uns gelungen, die prinzipiellen Fehler bei der Verwendung des atomaren Werts von  $U_{\text{df}}$  zu vermeiden.

Die Übereinstimmung der berechneten und der experimentellen Bindungsenergien (vgl. Tab. 5.3 aus Kap. 5.3.2) ist sehr gut ( $< 40 \text{ meV}$ ). Das thermochemische Modell von *Johansson* und *Mårtensson* ist anscheinend gut bei chemischer Verschiebung der Bindungsenergie einzusetzen, da es die Veränderung aus der Gesamtenergiebilanz für die

Um die  $4f$ -Bindungsenergie an der Lanthanmetalloberfläche zu bestimmen, werden die Kohäsionsenergien und die Lösungswärme entsprechend der veränderten Anzahl nächster Nachbarn (Koordinationszahl  $Z$ ) reduziert. Dabei wird die Proportionalität dieser Energien zur Bandbreite ( $W$ ) des Valenzbandes und der in einem einfachen tight-binding Modell bestehenden Relation  $W \propto \sqrt{Z}$  ausgenutzt. Bei früheren Arbeiten unserer Gruppe konnte dies erfolgreich, z.B. bei der Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung des  $4f^7$ -Zustands in der Photoemission von Tb [NSL93], eingesetzt werden. Dort ist allerdings die Verwendung von  $U_{\text{df}}$  nicht so kritisch, da nach *Ålden* [ASA94] die Abschirmung des Loches in der PE nur durch  $d$ -Elektronen erfolgt. Wie ungenau die Bestimmung der Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung des  $4f^1$ -Zustands in Lanthanmetall ist, zeigt sich im Vergleich mit dem experimentellen Wert:  $\delta_{\text{s}}^{\text{th}} = -0.44 \text{ eV}$  und  $\delta_{\text{s}}^{\text{exp}} = -0.69 \text{ eV}$ .

Für die Bindungsenergie an der Oberfläche können Details der Bandstruktur wichtig sein, die im Modell vernachlässigt werden; insbesondere kann ein Oberflächenzustand die Abschirmung an Oberflächenatomen stark beeinflussen. Dies wurde in einer Arbeit unserer Gruppe an Gd [FAS93] beobachtet. In Gd führte die veränderte Abschirmung an der Ober-

fläche zu deutlichen Unterschieden in der Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung ( $\Delta E \approx 0.2$  eV) der 4f-Zustände in der PE und der IPE. Das thermochemische Modell ist daher, unserer Meinung nach, nicht für die genauere Berechnung der Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung geeignet.

## O Madelungkonstante für spezielle Atome in der LaX-Struktur

Die LaX-Verbindungen sind zwar Metalle, jedoch ist der Hauptanteil der chemischen Bindung von ionischem Charakter. Dies liegt an der starken Elektronegativität der Chalkogene, die zum Übergang von etwa zwei Valenzelektronen vom Lanthan- zum Chalkogenatom führt.

Die Bindungsenergie des  $i$ -ten Atoms in der LaX-Verbindung ist, bis auf den kleineren metallischen Anteil, durch die Wechselwirkung mit allen anderen Atomen des Kristalls gegeben, also gleich:

$$\varphi_i = \sum_{j \neq i} \left( \frac{B}{r_{ij}^n} \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right), \quad (\text{O.1})$$

mit dem Born'schen Abstoßungspotential für die Kern-Kern-Wechselwirkung und dem Coulomb-Potential für die ionische Wechselwirkung. Der Abstand zwischen zwei Atomen  $i$  und  $j$  ist mit  $r_{ij}$  bezeichnet. Unter Verwendung des Gleichgewichtsabstands zweier nächster Nachbarn ( $r_0$ ) kann Gleichung (O.1) in die Form:

$$\varphi_i(r) = A_n \frac{B}{r^n} - \alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{O.2})$$

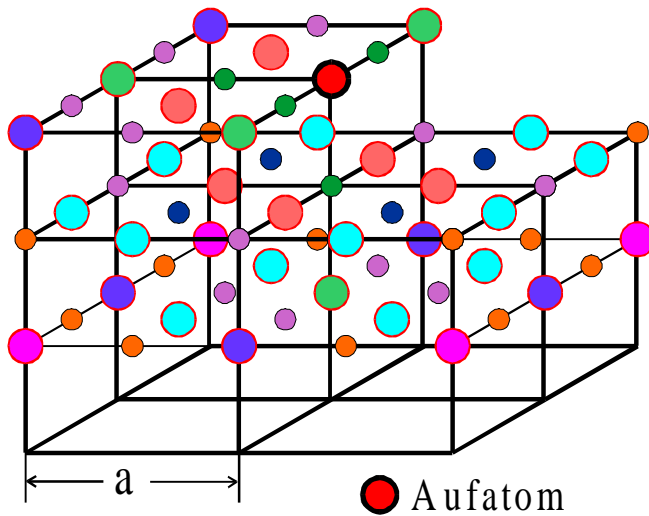
$$\text{mit } A_n = \sum_{j \neq i} \frac{1}{p_{ij}^n} \text{ und der Madelungkonstante } \alpha = \sum_{j \neq i} \mp \frac{1}{p_{ij}}, \quad (\text{O.3})$$

unter Verwendung der dimensionslosen Größe  $p_{ij} = \frac{r_{ij}}{r_0}$  (d.h.  $p_{ij} \geq 1$ ), gebracht werden.

Nach Gleichung (O.2) ist die Bindung stärker, je größer die Madelungkonstante ( $\alpha$ ) ist; sie wird im folgenden für ein Atom in der LaX-Struktur exemplarisch berechnet.

Wir wollen jetzt kurz zeigen, wie die Summe in Gleichung (O.3) sehr schnell für die Gitterstruktur der LaX (NaCl) konvergiert, wenn man geschickt summiert. Nach *Hellwege* [Hel81] genügt es, einen Würfel der Kantenlänge  $2a$  ( $a$  - fcc-Gitterkonstante) aufzusummieren, um den Fehler in  $\alpha$  auf die Größenordnung  $\sim 0.01$  zu reduzieren. Dabei werden die Atome nur mit dem Anteil berücksichtigt, mit dem sie vollständig innerhalb des Würfels sind. Am Beispiel eines Stufenatoms (Abb. O.1) soll dies kurz illustriert werden. Zunächst ist von einem Würfel der Kantenlänge  $2a$  die obere Hälfte entfernt worden, um es zu einem Oberflächenatom zu machen. Dann wurden die entsprechenden Nachbaratome auf der rechten Seite 'ausgeschnitten', um die Kante entstehen zu lassen. Ein Eckatom (groß pink) geht dann z.B. in die Summe mit dem Wert  $-0.125$  ein; negativ, da es gleichnamig zum Aufatom ist und mit

## LaX, neutrale Stufenkante (10)



| Atom | Anzahl | Abstand     | Wert   |
|------|--------|-------------|--------|
| ●    | 4      | 1           | +1     |
| ●    | 6      | $\sqrt{2}$  | -1     |
| ●    | 4      | $\sqrt{3}$  | +1     |
| ●    | 4      | 2           | -0.5   |
| ●    | 12     | $\sqrt{5}$  | +0.5   |
| ●    | 12     | $\sqrt{6}$  | -0.5   |
| ●    | 6      | $\sqrt{8}$  | -0.25  |
| ●    | 12     | 3           | +0.25  |
| ●    | 4      | $\sqrt{12}$ | -0.125 |

Abb. O.1: Berechnung der Madelungkonstante eines Atoms an einer (10)-Stufe (Atome im selben Abstand vom Aufatom haben dieselbe Farbe, a - Gitterkonstante).

0.125, da es nur zu  $\frac{1}{8}$  innerhalb des Würfels liegt. Die Tabelle in der Abbildung enthält alle in der Summe notwendigen Atome, über deren Beiträge summiert wird; die Atome sind mit Anzahl, Abstand (in Einheiten von  $r_0$ ) und dem Wert für die Summation eingetragen. Für ein Kantenatom an der (10)-Stufe ergibt dies eine Madelungkonstante von  $\alpha = 1.626$ ; es ist also ähnlich stark gebunden wie ein Volumenatom ( $\alpha = 1.752$ ). Weitere Madelungkonstanten können Tabelle 5.2 in Kapitel 5.3.2 entnommen werden.

## P Absorptionsenergien in MOKE

Hier soll der kurz der Zusammenhang zwischen den Nebendiagonalelementen des optischen Leitfähigkeitstensors ( $\sigma$ ) und den Absorptionsenergien beschrieben werden. Für rechts (+) bzw. links (-) zirkular polarisiertes Licht ist die im Festkörper absorbierte Leistung nach [Fum99, RSS90]:

$$P_{\pm} \propto (\sigma_{1xx} - \sigma_{2xy}) \quad (\text{P.1})$$

mit  $\sigma_{1xx}$  dem Realteil des Diagonalelements  $\sigma_{xx}$  und  $\sigma_{2xy}$  dem Imaginärteil des Nebendiagonalelements  $\sigma_{xy}$ . Daraus folgt, daß  $\sigma_{2xy}$  direkt proportional zur Differenz der absorbierten Leistung rechts und links zirkular polarisierten Lichts ist

$$\sigma_{2xy} \propto (P_+ - P_-) \quad (\text{P.2})$$

Aus dem Kerr-Winkel  $\Theta_K$  und der Elliptizität  $\epsilon_K$  sowie der komplexen dielektrischen Funktion  $\tilde{\epsilon}$  lassen sich mithilfe der Kramers-Kronig-Beziehung, die komplexen Elemente des

Leitfähigkeits-Tensors in Abhängigkeit von der Photonenenergie berechnen. Wenn die Absorptionen für (+) bzw. (-) für bestimmte Photonenenergien verschieden sind, so ergibt sich ein magneto-optisches Signal, das heißt  $\sigma_{2xy} \neq 0$ . Für unpolarisierte Anfangszustände bleibt die Summe von  $\sigma_{2xy}$  über beide Spinrichtungen ( $\sigma_{2xy\uparrow}$  und  $\sigma_{2xy\downarrow}$ ) im gesamten Absorptionsbereich jedoch gleich Null. Werden die Bänder dann durch Anlegen eines Magnetfeldes Zeeman-aufgespalten, so liegen Nulldurchgänge von  $\sigma_{2xy}$  bei den Absorptionsenergien [Fum99, RSS90]. Dies gilt allerdings nur bei gleich großer Übergangswahrscheinlichkeit für rechts bzw. links zirkular polarisiertes Licht und wenn die Kerr-Signale nicht mit anderen Übergängen überlappen. Analog läßt sich zeigen [Fum99, RSS90], daß der Realteil  $\sigma_{1xy}$  des Nebendiagonalelements  $\sigma_{xy}$ , bei dieser Energie ein Maximum haben sollte. Ein sehr anschauliches experimentelles Beispiel dafür liefern die MOKE-Messungen an dem  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ -Übergang bei einer Photonenenergie von  $h\nu \approx 1.3$  eV an EuO von *Reim et al.* [RSS90].

## Q Bremsstrahlungsisochromatspektroskopie am $4f^1$ -Zustand in Lanthanmetall durch *Ulmer*

*Ulmer* [Ulm81] führte Bremsstrahlungsisochromatspektroskopie (BIS) an *fcc*-Lanthan bei Photonenenergien von  $h\nu = 1245$  eV durch. Dabei wurde die Probe auf 1100 K erhitzt, um Lanthan in die *fcc*-Struktur zu überführen. Bei diesen Messungen lag das Maximum der  $4f^1$ -Emissionen bei  $\sim 5.5$  eV, wie auch unsere IPE-Spektren zeigen. Zur Erklärung wurde jedoch ein *intrinsischer* Shake-up'-Prozeß angenommen. Er ist in Abbildung Q.1 dargestellt. Dazu schreibt *Ulmer* wörtlich: „... Diese Interpretation gilt nur für *fcc*-Lanthan, wobei angenommen wird, daß exakt ein 'Shake-up'-Elektron in jedem IPE-Prozeß angeregt wird. ...“ Das heißt, der  $4f^1$ -Zustand soll bei  $\sim 2.7$  eV über der Fermikante ( $E_F$ ) liegen. Wird jedoch dieser Zustand von einem Elektron im IPE-Prozeß bevölkert, so kommt es gleichzeitig zur Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband auf das selbe Niveau. Der Endzustand ist dann also  $4f^2$ . Die für diesen Anregungsprozeß notwendige Energie ( $\Delta E$ ) geht dem Photon verloren und der Zustand erscheint bei höherer Energie (siehe Abb. Q.1).

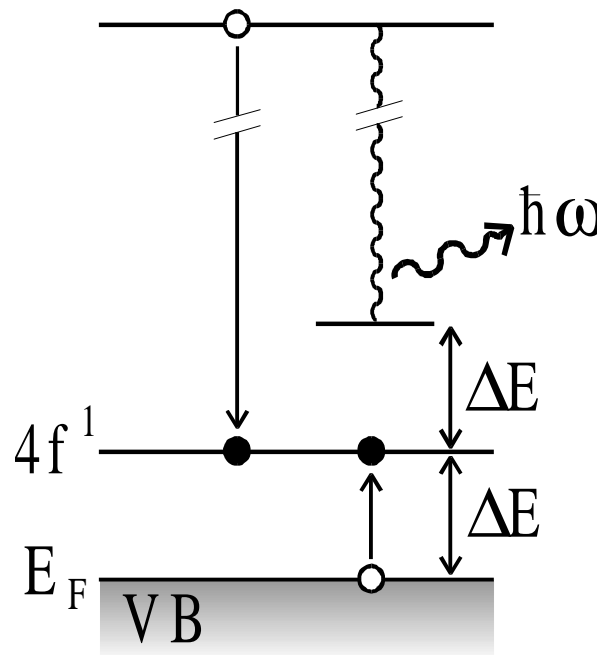


Abb. Q.1: BIS-Prozeß nach *Ulmer* [Ulm81].



Im folgenden sollen Argumente gegen das Ulmer-Model gegeben werden: **(I)** Selbst wenn ein solcher Prozeß bei diesen hohen kinetischen Energien wahrscheinlich wäre, dann niemals zu 100 %. Dann sollte es auch einen BIS-Peak für den direkten Übergang (bei  $E_0 \approx 2.7$  eV), ohne Anregung eines VB-Elektrons geben, welcher in den Daten von *Ulmer* [Ulm81] jedoch nicht zu sehen ist. **(II)** Außerdem kostet die zweifache Besetzung des 4f-Niveaus die f-f-Coulomb-Korrelationsenergie ( $U_{ff}$ ), die ungefähr 10 eV beträgt. Aus diesem Grunde ist der intrinsische Shake-up-Prozeß eigentlich energetisch unmöglich!

Wir gehen deshalb weiterhin davon aus, daß ein Elektron das den  $4f^1$ -Zustand in Lanthan besetzt, durch ein abfließendes Elektron des VB abgeschirmt wird, und dies der Endzustand des IPE-Prozesses ist.

## Literaturverzeichnis

- [ASA94] M. Ålden, I.A. Abrikosov and B. Johansson, *Phys. Rev.* **B50**, 5131 (1994);
- [BaG82] U. von Barth and G. Grossmann, *Solid State Comm.* **32**, 645 (1979),  
U. von Barth and G. Grossmann, *Physica Scripta* **21**, 580 (1980),  
U. von Barth and G. Grossmann, *Phys. Rev.* **B25**, 5150 (1982);
- [Bar93] K.U. Barholz, *Diplomarbeit* FU Berlin, 1993, (unpublished);
- [BAS75] E. Bucher, K. Andres, F.J. di Salvo, J.P. Maita, A.C. Gossard, A.S. Cooper and G.W. Huli jr. , *Phys. Rev.* **B11**, 500(1975);
- [Bec99] U. Becker, Fritz-Haber-Institut Berlin, private Mitteilung: Fluoreszenzausbeute  $< 10^{-4}$  (Es gibt leider weder Messungen noch Berechnungen des FY für die gewünschten Übergänge in den Lanthanidmetallen.), 1999;
- [Bod92] M. Bodenbach, *Dissertation* FU Berlin, 1992;
- [Bod97] S. Bode, *Dissertation* FU Berlin, 1997;
- [CaL78] M. Cardona and L. Ley, Eds., "Photoemission in Solids I: General Principles", Springer Verlag, Berlin, 1978;
- [CiW83] P.H. Citrin and G.K. Wertheim, *Phys. Rev.* **B27**, 3176 (1983);
- [CoH84] R. Courths and S. Hüfner, *Phys. Rep.* **112**, No. 2 (1984), S. 53-171;
- [Cow81] R.D. Cowan, "The Theory of Atomic Structure and Spectra", University of California Press Berkeley and Los Angeles California, insbes. Kap: 4, 5, 9, 11, 14;
- [Dan98] Steffen Danzenbächer, TU-Dresden, private Überlassung der Ergebnisse der Bandstrukturechnungen in La, Lu und Sm, 1998;
- [DaT72] M.I. Darby and K.N.R. Taylor, "Physics of Rare Earth Solids", Chapman and Hall, London, (1972);
- [DoS70] S. Doniach and M. Šunjić, *J. Phys.* **C3**, 285 (1970);
- [Dos83] V. Dose, *Progr. Surf. Sci.* **13**, 225 (1983);
- [EaK71] D.E. Eastman and M. Kuznietz, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 846 (1971);
- [EcP78] P.M. Echenique and J.B. Pendry, *J. Phys.* **C11**, 2065(1978);
- [FAS94] A.V. Fedorov, E. Arenholz, K. Starke, E. Navas, L. Baumgarten, C. Laubschat and G. Kaindl, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 601 (1994);
- [Fed99] A.V. Fedorov, Brookhaven National Laboratories, private Mitteilung 1999
- [FHW94] A.V. Fedorov, A. Höhr, E. Weschke and G. Kaindl, *Phys. Rev.* **B49**, 5117 (1994);
- [FLS93] A.V. Fedorov, C. Laubschat, K. Starke, E. Weschke, K.-U. Barholz and G. Kaindl, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1719(1993);
- [For70] F. Forstmann, *Z. Phys.* **235**, 69 (1970);

- [Fre72] A.J. Freeman, in "Magnetic Properties of Rare Earth Metals" Kap.6, edit. J. Eliot, Plenum London (1972);
- [FSK95] A.V. Fedorov, K.Starke and G.Kaindl, *Phys. Rev.* **B50**, 2739(1994);
- [Fum99] Prof. P. Fumagalli, private Mitteilung und Vorlesungsskript, Mai 1999; siehe auch [RSS90];
- [FZR73] V.A. Fomichev, T.M. Zimkina and A.V. Rudnev, in "Bandstructure Spectroscopy of Metals and Alloys", Ed. D.J. Fabian and L.M. Watson, Academic Press London New York, S. 259 (1973);
- [Gal70] F.S. Galasso, "Structure and Properties of Inorganic Solids", Pergamon Press, New York 1970, S. 65;
- [GBS77] V.I. Grebennikov, Y.A. Babanov and O.B. Sokolov, *Phys. Stat. Sol.* **B79**, 423 (1977); V.I. Grebennikov, Y.A. Babanov and O.B. Sokolov, *Phys. Stat. Sol.* **B80**, 73 (1977);
- [Gea69] C.W. Gear, *Proc. for Skytop on Computersystems in Exper. Nucl. Phys.* (1969), USAEC Con.-670301, p. 552;
- [Gme83] "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry", Springer Verlag Berlin (1983): für LaS **Bd. C7** S. 27, für LaSe **Bd. C9** S. 15 und für LaTe **Bd. C10** S. 13;
- [GrS59] H. Greiner and E. Schäffer, *Optik* **16**, 288(1959);
- [Gry65] M. Gryzinski, *Phys. Rev.* **A138**, 336 (1965);
- [Hel81] K.H. Hellwege, "Einführung in die Festkörperphysik", Kap. 6.2, Springer Verlag Berlin (1981);
- [Her82] J.F. Herbst and J.W. Wilkins, *Phys. Rev.* **B26**, 1689 (1982); und J.F. Herbst, R.E. Watson and J.W. Wilkins, *Phys. Rev.* **B13**, 1439 (1976);
- [Her83] J.F. Herbst, *Phys. Rev.* **B28**, 4204 (1983);
- [Her84] J.F. Herbst, *Phys. Rev.* **B30**, 3020 (1984);
- [HGD93] B.L. Henke, E.M. Gullikson and J.L. Davis, *At. Dat. Nuc. Dat. Tbl.* **54 No.2**, (1993);
- [Höh95] A. Höhr, *Dissertation* FU Berlin, 1995;
- [HRE78] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth Vol. 1*, ed. K.A. Gschneidner and L.R. Eyring, North-Holland Publishing Company, 1978;
- [Hüb95] F. Hübinger, *Diplomarbeit* FU Berlin, 1995 (unpublished);
- [IbL81] H. Ibach und H. Lüth, "Festkörperphysik", Springer Verlag Berlin Heidelberg NewYork, S. 115 (1981);
- [JoM80] B. Johansson, *Phys. Rev.* **B20**, 1315(1979); B. Johansson and N. Mårtensson, *Phys. Rev.* **B21**, 4427(1980);
- [JoM87] B. Johansson and N. Mårtensson, in "Hb. Phys. Chem. Rare Earth" **Vol. 10** Chap. 69, Ed. K.A. Gschneidner, Jr. , L. Eyring and S. Hufner, Elsevier Science Publishers B.V., (1987);

- [KLR82] G. Kaindl, C. Laubschat, B. Reihl, R.A. Pollak, N. Mårtensson, F. Holtzberg and D.E. Eastman, *Phys. Rev.* **B26**, 1713 (1982);
- [KLS96] A.V. Korol, A.G. Lyalin, A.S. Shulakov and A.V. Solovy'ov, *J. Phys.* **B29**, L611 (1996);
- [Koo34] T. Koopmans, *Physica* **1**, 104(1934);
- [Kra79] M.O. Krause, "Atomic Radiative and Radiationless Yields for K and L Shells", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 307 (1979);
- [Lan88] Ch. Lange, *Dissertation* FU Berlin, 1988;
- [Lan89] M. Landolt, in "Auger Spectroscopy and Electronic Structure", Ed. G. Cubiotti, G. Mondio and K. Wandelt, Springer Series in Surf. Sci. **Vol. 18**, Springer Verlag Berlin Heidelberg, S. 97 (1989);
- [Lon73] P. Longe, in "Bandstructure Spectroscopy of Metals and Alloys", Ed. D.J. Fabian and L.M. Watson, Academic Press London New York, S. 341 (1973);
- [LSK89] Z.W. Liu, D.J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev.* **B39**, 4921(1989);
- [McG75] E.J. McGuire, in "Atomic Inner-Shell Processes", Ed. B. Crasemann, Academic Press New York, S. 293 (1975);
- [Mei99] R. Meier, *Dissertation* FU Berlin, 1999;
- [MIH82] T. Miyahara, H. Ishii, T. Hanyu, H. Ohkuma and S. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jap.* **51**, 1834 (1982);
- [MND69] G.D. Mahan, *Phys. Rev.* **163**, 612 (1967); P. Nozieres and C.T. De Dominicis, *Phys. Rev.* **178**, 1097 (1969); und sehr schön beschrieben in [Lon73];
- [MSV84] K. Mattenberger, L. Scherrer and O. Vogt, *J. Crystal Growth* **67**, 467 (1984);
- [MWB98] R. Meier, E. Weschke, A. Bievetski, C. Schüßler-Langeheine, Z. Hu and G. Kaindl, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 507 (1998);
- [MZH78] W.C. Martin, R. Zalubas and L. Hagan, *Atomic Energy Levels - The Rare Earth Elements*, NBS National Standards Reference Data Series - **60**, (U.S. GPD, Washington D.C., 1978);
- [NBW95] A. Nilsson, P. Bennich, T. Wiell, N. Wassdahl, N. Mårtensson and L. Nordgren, *Phys. Rev.* **B51**, 10244 (1995);
- [NiM95] A. Nilsson and N. Mårtensson, *Physica* **B 208/209**, 19 (1995);
- [NSL93] E. Navas, K. Starke, C. Laubschat, E. Weschke and G. Kaindl, *Phys. Rev.* **B48**, 14753 (1993);
- [Pen80] J.B. Pendry, *Phys. Rev. Lett* **45**, 1356 (1980) und Ref. darin;
- [Pie40] J.R. Pierce, *J. Appl. Phys.* **11**, 548(1940);
- [PSH97] R. Pittini, J. Schoenes, F. Hullinger and P. Wachter, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 725 (1997);
- [PSW97] R. Pittini, J. Schoenes and P. Wachter, *Phys. Rev.* **B55**, 7524 (1997);
- [RiE89] M. Richter and H. Eschrig, *Solid State Comm.* **72**, 263 (1989);

- [RLE97] J.-E. Rubensson, J. Lüning, S. Eisebitt and W. Eberhardt, *Appl. Phys.* **A65**, 91 (1997);
- [Row83] H.A. Rowland, *Phil. Mag.* 16, 197 und 210 (1883);
- [RPM88] M. Richter, T. Prescher, M. Meyer, E. v. Raven, B. Sonntag and H. E. Wetzel, *Phys. Rev.* **B38**, 1763 (1988);
- [RSS90] W. Reim, J.Schoenes, in "Ferromagnetic Materials", Eds. K.H.J. Buschow, E.P. Wohlfarth, Elsevier Science Amsterdam, S. 133 (1990), und J. Schoenes, in "Materials Science and Technology" **3A**, Eds. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, VCH Weinheim, S. 147 (1992);
- [SAB89] A. Stenborg, J.N. Andersen, O. Björneholm A. Nilsson and N. Mårtensson, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 187 (1989);
- [Sal99] F. Salghetti-Drioli, ETH Zürich, priv. Mitteilung 1999;
- [SBZ81] A.S.Shulakov, A.P.Brajko and T.M.Zimkina, *Sov.Phys.Solid State* **23**, 1081 (1981) und A.S.Shulakov, A.P.Brajko, T.M.Zimkina, V.A. Fomichev and L.P. Novikova, *Sov. Phys. Solid State* **22**, 258 (1980);
- [Sey52] M. Seya, *J. Phys.* **F2**, 8(1952), M. Seya, *Sci. of Light (Tokio)* **2**, 8(1952);
- [ShB98] A.S. Shulakov and A.P. Brajko, *Fiz. Tverd. Tela* **40**, 1932 (1998);
- [Shu99] A.S. Shulakov, St. Petersburg State University, private Mitteilung 1999, und [KLS96];
- [SMP92] S. Sankaralingam, S. Mahti Jaya, G. Pari and R. Asokamani, *Phys. Stat. Solidi (b)* **174**, 435 (1992);
- [SWH99] F. Salghetti-Drioli, P. Wachter, F. Hullinger, K. Mattenberger and L. Degiorgi, *Solid State Comm.* **109**, 773 (1999);
- [TBD85] G. Thörner, G. Borstel, V. Dose and J. Rogozik, *Surf. Sci.* **157**, L379 (1985);
- [Ulm81] K. Ulmer, *Z. Phys.* **B43**, 95 (1981);
- [WCM89] P. Weightman, in "*Auger Spectroscopy and Electronic Structure*", Ed. G. Cubiotti, G. Mondio and K. Wandelt, Springer Series in Surf. Sci. **Vol. 18**, Springer Verlag Berlin Heidelberg, S. 84 (1989);
- [WeC79] G.K. Wertheim and G. Crecelius, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 813 (1979);
- [WeK95] E. Weschke and G. Kaindl, *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **75**, 233 (1995);
- [WFL91] R. Wu and A.J. Freeman, *J. Mag. Mag. Mat.* **99**, 81 (1991); und R. Wu, C. Li, A.J. Freeman and C.L. Fu, *Phys. Rev.* **B44**, 9400(1991);
- [WiE30] E. Wigner, *Z. Physik* **43**, 624 (1927); C. Eckart, *Rev. Mod. Phys.* **2**, 305 (1930);
- [Wie95] T. Wiell, *Dissertation*, University of Uppsala, Sweden, 1995;
- [ZKL80] V.P. Zhuze, M.G. Karin, D.P. Lukirskii, V.M. Sergeeva and A.I. Shelykh, *Sov. Phys. Solid State* **22**, 1558 (1980);

## Danksagungen

Die vorliegende Doktorarbeit entstand in der Zeit von Oktober 1995 bis Oktober 1999 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. Kaindl am Institut für Experimentalphysik des Fachbereichs Physik der Freien Universität Berlin. An dieser Stelle bedanke ich mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. G. Kaindl für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe promovieren zu können. Ihm verdanke ich die interessante Aufgabenstellung und immer großes Verständnis für die experimentellen Schwierigkeiten im Projekt.

Herrn Dr. habil. K. Starke danke ich für die Betreuung meiner Arbeit und die ständige Bereitschaft mir bei der Lösung physikalischer Probleme zu helfen. Sein Wissensdrang und Enthusiasmus halfen mir „Berge“ zu besteigen, die ich sonst wohl nie erklommen hätte. Nicht zuletzt hat er auch einen großen Anteil daran, die Ergebnisse dieser Arbeit in eine lesbare Form zu bringen.

Herrn Prof. Dr. A.S. Shulakov (St. Petersburg State University) danke ich für die Idee und die wissenschaftliche Begleitung der XE-Messungen. Er ist mir in den drei Meßzeiten ein guter Freund geworden.

Meinem leider nicht mehr „hauptberuflich“ physikalisch tätigen IPE-Kollegen S. Bode danke ich für seine freundschaftliche Unterstützung und seine häufige Verpflegung (Kuchen!!) bei sowohl persönlich als auch physikalisch interessanten nachmittäglichen „Tafelrunden“ im Institut. Gleichzeitig war er mir eine guter Mentor in Computer-Angelegenheiten.

Auch R. Püttner möchte ich herzlich für seine Einsatzbereitschaft beim „Durchdringen“ des ersten Manuskriptes dieser Arbeit, sowie den gewinnbringenden Diskussionen - insbesondere bei den Auger-Effekten - danken.

Herrn St. Danzenbäcker (TU Dresden) danke ich für seine Hilfsbereitschaft und die äußerst schnelle Berechnung der theoretischen Zustandsdichten von La, Lu und Sm.

Bei der PE-Messungen an Samariummetall war A. Grigoriev sehr hilfsbereit, wobei er sich einige Nachtstunden bei BESSY nur für mich „um die Ohren schlagen“ mußte.

Herrn Dr. Z. Hu bin ich dankbar für die Bereitstellung und die außerordentliche Unterstützung während der Meßzeit bei BESSY (PE-Messungen an den LaX).

Meinen Kollegen E. Weschke und R. Meier danke ich für die Überlassung von PE-Daten und die Unterstützung bei der Berechnung der Bindungsenergien in den Lanthan-

Chalkogeniden.

Herrn J. Hartmann danke ich für die umfangreichen Konstruktionshilfen bei der „Spin-Quelle“ und dem vorzüglichen Probenhalter.

Den heutigen und ehemaligen Kollegen der Arbeitsgruppe möchte ich für die gute Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft danken. Dabei sei insbesondere meinen „Zimmergenossen“ T. Crecelius und G. Meyer, unserer „guten Seele“ D. Sobanski und der stets gutgelaunten Frau Dabisch gedankt, mit denen ich einige sehr interessante und hilfreiche Unterhaltungen hatte.

Ganz herzlich möchte ich meiner Familie danken, die insbesondere im letzten halben Jahr alle Probleme des Alltags fast völlig ohne mich bewältigen mußte und mir dadurch den Rücken freihielt.

## Lebenslauf

Name: Frank Hübinger  
 Geburtsdatum: 15. Januar 1967  
 Geburtsort: Berlin (Ost)  
 Eltern: Carola Hübinger, geb. Müller  
 Jürgen Hübinger  
 Familienstand: verheiratet seit 1. Oktober 1990  
 mit Kathrin Hübinger, geb. Bruns,  
 Geburt von Tochter Lisa (15. Mai 1996)

### Schulbildung:

Sept. 1973 - Aug. 1983 Polytechnische Oberschule  
 Sept. 1983 - Aug. 1985 Erweiterte Oberschule  
 4. Juli 1985 Abiturprüfung

### Wehrdienst:

Nov. 1985 - Aug. 1988 Unteroffizier auf Zeit (Voraussetzung zum  
 Studium eigener Wahl)

### Studium:

Sept. 1988 - Aug. 1989 Physikstudium an der Universität Rostock  
 31. Aug. 1989 Flucht über Ungarn in die BR Deutschland  
 Okt. 1989 - Aug. 1990 Physikstudium an der Universität Marburg  
 Okt. 1990 - Juli 1995 Physikstudium an der Freien Universität Berlin  
 24. April 1991 Vordiplom in Physik  
 Nov. 1993 - Apr. 1995 Diplomarbeit bei Prof. Dr. G. Kaindl:  
 „Inverse Photoemissionsspektroskopie an Lanthanidmetallen“  
 25. Juli 1995 Abschluß mit akademischen Grad: „Diplomphysiker“

### Berufliche Tätigkeit:

Aug. 1990 - Aug. 1991 Geschäftsführer zweier Videotheken in Berlin  
 Seit Okt. 1995 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Physik  
 der Freien Universität Berlin in der  
 Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. Kaindl