

2 Grundlagen

2.1 Elektronische Struktur der Lanthanidmetalle

Die Lanthanidmetalle zeichnen sich durch das sukzessive Auffüllen der $4f$ -Schale aus [Bea78, Jen91]. So besitzt Lanthan am Anfang der Reihe kein $4f$ -Elektron, bei Gadolinium ist die Schale mit sieben Elektronen halb gefüllt, und Lutetium am Ende der Lanthanidreihe hat eine komplett gefüllte $4f$ -Schale. Auf der $W(110)$ -Oberfläche wachsen die schweren Lanthanide (d.h. ab Gd) in der hcp-Struktur mit der (0001) -Oberfläche auf. Eine Ausnahme bildet Yb, dessen Kristallstruktur fcc mit einer (111) -Oberfläche ist. Bei den leichten Lanthaniden überwiegt das sog. dhcp-Wachstum (ebenfalls (0001) -Oberfläche).

Die $4f$ -Orbitale sind stark lokalisiert, daher tragen sie nicht zur chemischen Bindung bei. Entsprechend sind (mit Ausnahme von Yb, s.u.) alle in dieser Arbeit untersuchten Lanthanidmetalle dreiwertig mit der Konfiguration $[Xe]4f^n(5d6s)^3$. Das Valenzband wird durch die $5d$ - und $6s$ -Zustände gebildet. Die Bandstrukturen der dreiwertigen Lanthanidmetalle sehen qualitativ sehr ähnlich aus [Liu78, Bly91, Bod94, Wes00, Kur02, Sch03]. Insbesondere zeigt sich in der Bandlücke im Zentrum der projizierten Oberflächen-Brillouinzone nahe der Fermi-Energie E_F ein Tamm-artiger Oberflächenzustand mit d_{z^2} -Symmetrie, der sich aus Volumen- d -Bändern entwickelt [Wu91, Li91, Kai95, Wes00, Müh00]. Dieser Oberflächenzustand ist sehr stark lokalisiert in der Oberflächenlage (verschwindende Dispersion senkrecht zur Oberfläche). Aber auch die laterale Lokalisierung ist nicht unerheblich, da die d_{z^2} -Orbitale benachbarter Oberflächenatome relativ wenig Überlapp zeigen. In der Bandstruktur wird dies durch eine sehr flache Dispersion in paralleler Richtung anschaulich, welche gleichbedeutend ist mit einer hohen effektiven Masse der Elektronen des Oberflächenbandes. In Abb. 2.1 sind berechnete Oberflächen-Bandstrukturen von La(0001) und Lu(0001) und Gd(0001) abgebildet [Bih04, Chu04, Kur02]. Man erkennt deutlich die große Bandlücke bei $\bar{\Gamma}$, in welcher der Oberflächenzustand erscheint. Auffällig ist die Tendenz über die Lanthanidenreihe von einer abwärts gerichteten Dispersion des Oberflächenzustands (bei La (a)) hin zu einer aufwärts zeigenden Dispersion (Lu (b)). Das Gd-Oberflächenband (c,d) zeigt eine Dispersion genau zwischen diesen beiden Extremfällen mit noch monoton abwärts zeigender Richtung, allerdings ist sie um $\bar{\Gamma}$ bereits extrem flach verlaufend [Kur02]. Rechnungen der Oberflächen-Bandstruktur von Ce und Tm bestätigen den Trend [Sch03, Bod94]. Anschaulich kann man sich vorstellen, daß wegen des durch die Lanthanidenkontraktion zunehmenden Phasenraum-Volumens das Oberflächenband mehr Platz hat, um eine Dispersion auszubilden, welche von der Richtung abweicht, die durch die Hybridisierung mit den d -artigen Volumenbändern am Brillouinzonrand vorgegeben ist.

Die Gd-Rechnung zeigt des weiteren, daß aufgrund des magnetischen $4f$ -Moments die Bandstruktur unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur (Curie-Temperatur)

2 Grundlagen

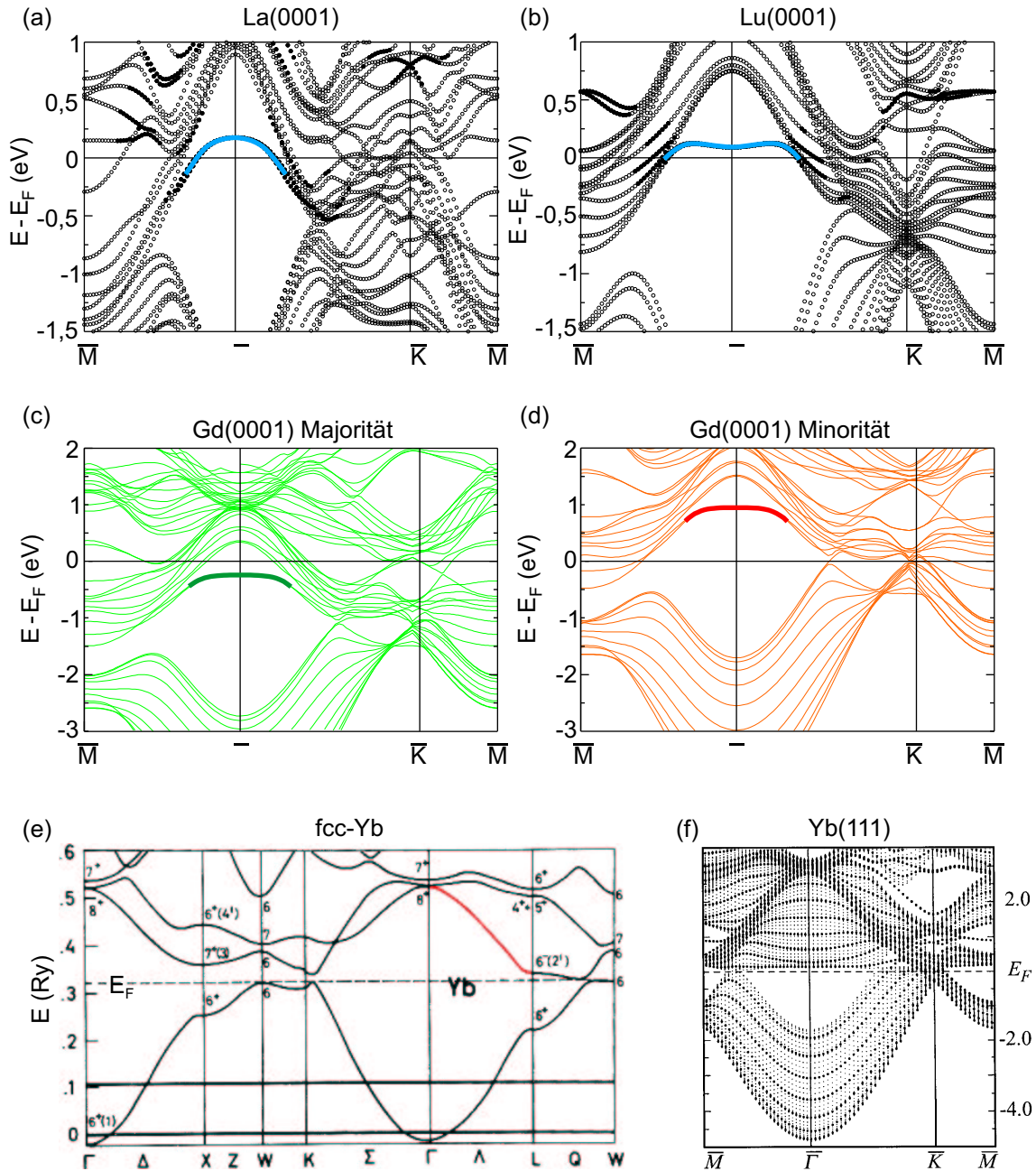


Abbildung 2.1: (a) LDA+U-Rechnung der Oberflächen-Bandstruktur von La(0001). (b) GGA-Rechnung von Lu(0001) [Bih04, Chu04]. (c,d) Spinabhängige Oberflächen-Bandstruktur von Gd(0001) im ferromagnetischen Grundzustand (aus [Kur02]). Die Oberflächenbänder um $\bar{\Gamma}$ sind fett hervorgehoben. (e) Volumenbandstruktur von fcc-Yb (aus [Joh70]). (f) Oberflächen-Bandstruktur von Yb(111) (aus [Bod94]).

aufspaltet in Majoritäts- und Minoritätsbänder. Die Austauschspaltung des Oberflächenzustands im Grundzustand ist in der Rechnung mit ca. 1,1 eV etwas größer als der experimentelle Wert von ca. 0,7 eV [Bod95, Müh00].

Wieder bildet Yb eine Ausnahme: Die komplette Auffüllung der 4f-Schale ist energetisch besonders günstig, so daß das Valenzband nur mit zwei Elektronen besetzt ist. Die Oberflächen-Bandstruktur (Abb. 2.1(e)) zeigt eine deutlich kleinere Bandlücke um

2.1 Elektronische Struktur der Lanthanidmetalle

4 <i>f</i> -Metall	Struktur	elektron. Konfig.	4 <i>f</i> -Spin <i>S</i>	T_C [K]	T_N [K]
La (Lanthan)	dhcp	$4f^0(5d6s)^3$	0	–	–
Nd (Neodym)	dhcp	$4f^3(5d6s)^3$	1,5	–	19,9
Gd (Gadolinium)	hcp	$4f^7(5d6s)^3$	3,5	293	–
Tb (Terbium)	hcp	$4f^8(5d6s)^3$	3	220	230
Dy (Dysprosium)	hcp	$4f^9(5d6s)^3$	2,5	89	179
Ho (Holmium)	hcp	$4f^{10}(5d6s)^3$	2	20	132
Er (Erbium)	hcp	$4f^{11}(5d6s)^3$	1,5	20	85
Tm (Thulium)	hcp	$4f^{12}(5d6s)^3$	1	32	58
Yb (Ytterbium)	fcc	$4f^{14}(5d6s)^2$	0	–	–
Lu (Lutetium)	hcp	$4f^{14}(5d6s)^3$	0	–	–

Tabelle 2.1: Kristallstrukturen, elektronische Konfigurationen, und magnetische Ordnungstemperaturen der in dieser Arbeit untersuchten Lanthanidmetalle.

$\bar{\Gamma}$. Wo bei den dreiwertigen Lanthanidmetallen das Oberflächenband verläuft, befindet sich bei Yb ein vom Γ - zum L -Punkt abwärts dispergierendes Volumenband (rot markiert), welches in der k_{\parallel} -Ebene ähnlich flach dispergiert, wie die Oberflächenbänder der dreiwertigen Lanthanide (s. Abb. 2.1(f)). Möglicherweise zeigt Yb aber eine Oberflächenresonanz am Bandminimum [Bod94]. Auffällig ist, daß es auch hier eine leichte Diskrepanz zwischen Rechnungen und Experimenten gibt: Das Bandminimum am L -Punkt liegt ca. 0,1 eV oberhalb von E_F , während ARPES es bei ca. -80 meV mißt.

Wegen des atomaren Charakters der 4*f*-Schale geschieht deren Besetzung nach den Hundschen Regeln. Die teilweise Besetzung führt also zu einem Spinnmoment proportional zur Anzahl ungepaarter Elektronen, welches bei Gd maximal ist ($S = 7/2$). In der Folge bilden sich magnetisch geordnete Phasen in den Lanthanidmetallen, wobei die indirekte RKKY-Austauschwechselwirkung für die Kopplung der lokalen Momente über die Polarisation des Leitungsbandes verantwortlich ist [Rud54, Kas56, Yos57]. Wegen ihrer (oszillierenden) Abstandsabhängigkeit und großer Anisotropien der Lanthanidmetalle zeigen diese eine Vielzahl unterschiedlicher magnetischer Strukturen [Ell72, Sin78].

Tabelle 2.1 listet die Übergangstemperaturen aller in dieser Arbeit untersuchten Lanthanidmetalle zusammen mit einigen anderen Materialeigenschaften auf. Abb. 2.2 zeigt die bei den schweren Lanthanidmetallen beobachteten magnetischen Strukturen. Während La, Yb und Lu nichtmagnetisch sind, zeigt Gd nur eine ferromagnetische Phase mit einer Curie-Temperatur $T_C = 293$ K (Phase (f) in Abb. 2.2). Tb, Dy und Ho zeigen unterhalb ihrer jeweiligen Néel-Temperatur T_N zunächst eine helikale antiferromagnetische Phase, wobei die hexagonalen ab -Ebenen ferromagnetisch geordnet bleiben (e). Tb und Dy werden unterhalb T_C ferromagnetisch (f), während sich in Ho eine ferrimagnetische *cone*-Phase ausbildet (d). Er und Tm weisen in der Hochtemperatur-Phase eine sinusförmig c -Achsen-modulierte Magnetisierung auf (sog. CAM-Struktur) auf (b). Bei Er folgt eine kompliziertere Zwischenphase (c), bevor sich unterhalb T_C , wie bei Ho, eine ferrimagnetische *cone*-Phase (d) bildet. Tm zeigt unterhalb T_C eine sog. Antiphasen-

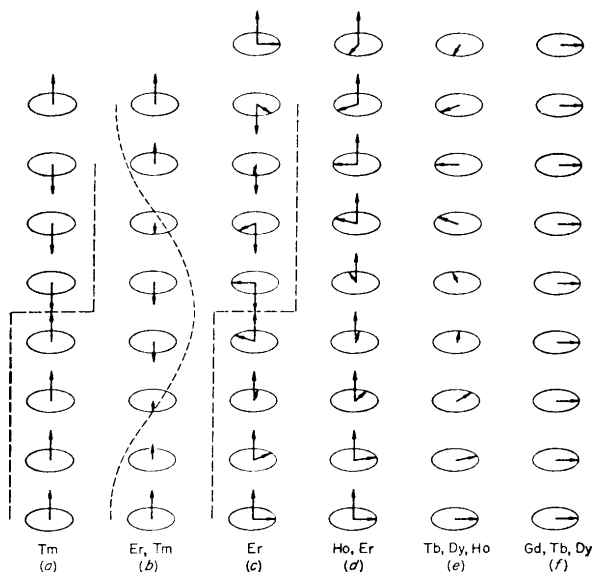


Abbildung 2.2: Magnetische Strukturen der schweren Lanthanidmetalle (aus [Sin78]).

Domänenstruktur, bei der vier benachbarte Lagen ferromagnetisch entlang der c -Achse koppeln gefolgt von drei ferromagnetischen Lagen mit entgegengesetzter Magnetisierung usw. (a). Die Periodizität und Amplitude dieser Phase kann man also mit einer rechteckigen Welle beschreiben. Auch Tm zeigt eine Zwischenphase, in welcher ein kontinuierlicher Übergang von der Sinus- zur Rechteckform der Welle stattfindet durch zunehmendes Auftreten höherer Harmonischer mit sinkender Temperatur.

Nd als Vertreter der leichten Lanthanidmetalle mit dhcp-Kristallstruktur (d.h. hexagonal dichtgepackte Ebenen mit der Stapelfolge ABAC...) zeigt eine komplizierte magnetische Struktur. Unterhalb T_N besitzen zunächst nur die sog. hexagonalen Gitterplätze (Ebenen B und C) ein magnetisches Moment, deren Richtung parallel zur a -Achse der hexagonalen Ebene ist mit einer sinusförmig modulierten Amplitude. Die B- und C-Ebene koppeln antiferromagnetisch. Die sog. kubischen Plätze (A-Ebenen) haben kein Moment. Knapp unterhalb von T_N folgt eine weitere Modulation der Amplitude in der hexagonalen Ebene, und es bildet sich eine komplexe Struktur ähnlich der in Abb. 2.3 aus, welche als *double-q*-Phase bezeichnet wird. Weitere Reduktion der Temperatur führt zu noch komplexeren Strukturen, die aber im Rahmen dieser Arbeit nicht relevant sind.

Während der Einfluß der Bandstruktur auf den Magnetismus gut verstanden ist [Jen91], wird umgekehrt die Modifikation der Bandstruktur durch den Magnetismus nach wie vor kontrovers diskutiert. So zeigen mehrere Arbeiten an Volumen- und Oberflächenzuständen der Lanthanide, daß die Austauschspaltung $\Delta_{ex}(T=0)$ linear mit dem Netto- $4f$ -Moment skaliert [Sch99a, Sch00c, Müh00, Wes01, Sch02b]. Dies kann im Heisenberg-Modell durch ein konstantes effektives Austauschintegral erklärt werden, was allerdings überraschend ist, da aufgrund der Lanthanidenkontraktion zu erwarten ist, daß sich der $4f$ - $5d$ -Überlapp ändert [Ahu94]. Kap. 5.1 widmet sich daher erneut der Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Austauschspaltung und dem $4f$ -Spinmoment unter Ausnutzung der hohen Energieauflösung in der STS.

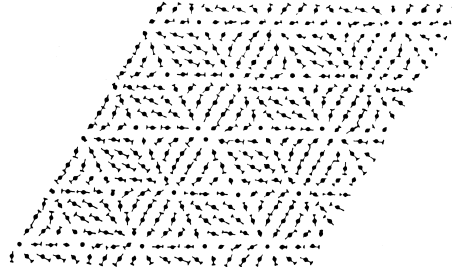


Abbildung 2.3: Verteilung der magnetischen Momente in der hexagonalen Ebene bei der inkommensurablen sog. *double-q*-Phase (aus [For92]).

Besonders viele Arbeiten beschäftigen sich mit der Temperaturabhängigkeit der Austauschaufspaltung verschiedener Bänder. Vielteilchen-Rechnungen ergeben, daß eher delokalisierte *sp*-artige Bänder eine „Stoner-artige“ temperaturabhängige Aufspaltung proportional zur Magnetisierung zeigen, während stark lokalisierte, flache Bänder mit *d*-Charakter eine konstante, von der Temperatur unabhängige Aufspaltung zeigen, welche auch noch in der paramagnetischen Phase bestehen bleibt. Letzteres Verhalten wird als *spin-mixing* bezeichnet, weil sich mit dem Netto-4*f*-Moment die Spinpolarisation ändert [Nol93, Nol94].

Eine Reihe von Experimenten an den Oberflächenzuständen der Lanthanide wurden mit dem Ziel durchgeführt, die theoretischen Vorhersagen zu testen. Während eine kombinierte PES/IPES-Studie an Gd(0001) zunächst auf ein Stoner-Verhalten von $\Delta_{ex}(T)$ schließen ließ [Wes96], konnte mittels STS gezeigt werden, daß sich die Aufspaltung zusammensetzt aus einem temperaturabhängigen, Stoner-artigen Anteil proportional zum Netto-4*f*-Moment $\langle S_{4f} \rangle$, der für $T > T_C$ verschwindet, und einer T -unabhängigen, konstanten Aufspaltung proportional zum lokalen 4*f*-Spin S_{4f} , die auch oberhalb T_C bestehen bleibt [Bod98, Get98]. Dies führt zu der Interpretation, daß der Oberflächenzustand relativ stark lokalisiert ist, aber immer noch einen schwachen Überlapp zu den nächsten Nachbaratomen aufweist. Die T -Abhängigkeit kann also weder durch reines Stoner- noch durch reines *spin-mixing*-Verhalten beschrieben werden, vielmehr ist sie eine Kombination beider:

$$\Delta_{ex} \propto J_1^{\text{eff}} \langle S_{4f} \rangle + J_2^{\text{eff}} S_{4f}. \quad (2.1)$$

Dieses Ergebnis wurde mittels ARPES an den Sauerstoff-induzierten Oberflächenzuständen reproduziert [Sch99a, Sch99b, Sch02b], die sich bei den mit einer Monolage Sauerstoff bedeckten Lanthanidmetalloberflächen bilden und sehr ähnliche Eigenschaften haben wie die reinen Oberflächenzustände [Mei98, Mei99].

Eine weitere STS-Studie an Tb(0001) zeigte allerdings, daß sich in einem kleinen Bereich auch oberhalb der Néel-Temperatur T_N die Austauschaufspaltung mit wachsender Temperatur reduziert, bevor sich eine konstante Restaufspaltung bei deutlich größeren Temperaturen einstellt [Bod99]. Dies wurde durch kurzreichweitige magnetische Ordnung erklärt, welche auch noch bei $T > T_N$ existieren kann, wenn die langreichweitige magnetische Ordnung bereits zusammengebrochen ist.

Ähnlich kontrovers zeigen sich die Ergebnisse am Δ_2 -Valenzband (einem Volumenband). ARPES-Messungen an Gd, Tb, Dy und Ho zeigen eine Stoner-artige temperaturabhängige Aufspaltung, welche oberhalb der höchsten magnetischen Ordnungstemperatur verschwindet [Sch99a, Sch00c, Wes01]. Dies läßt darauf schließen, daß es

2 Grundlagen

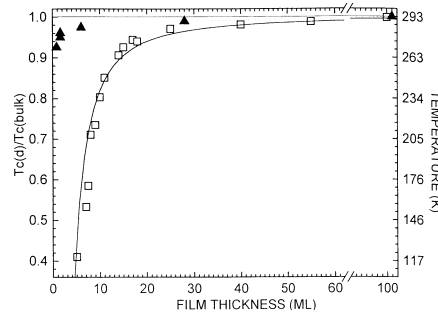


Abbildung 2.4: Curie-Temperatur von Gd als Funktion der Schichtdicke (aus [Far93]).

sich beim Δ_2 -Band um ein delokalisiertes Band handelt. Eine spinpolarisierte ARPES-Studie am Δ_2 -Band von Gd kommt dagegen zu dem Schluß, daß oberhalb der Curie-Temperatur eine konstante Rest-Aufspaltung bestehen bleibt, ähnlich der Beobachtung für den Oberflächenzustand [Mai02].

Die Frage nach den magnetischen Eigenschaften der Gd(0001)-Oberfläche ist ebenfalls noch nicht vollständig geklärt. So wurde in einigen Experimenten immer wieder eine gegenüber dem Volumenwert erhöhte Curie-Temperatur an der Oberfläche gemessen, während andere Gruppen keinen Unterschied zwischen Volumen- und Oberflächen- T_C feststellen konnten [Dow97]. Neuere Arbeiten zeigen allerdings überzeugend, daß keine erhöhte Oberflächen-Curie-Temperatur existiert [Arn00, Mai02]. Zudem haben einige Gruppen ihre Arbeiten zum erhöhten Oberflächen- T_C von Gd mittlerweile widerrufen [Sch04]. STS-Daten von Tb(0001) dagegen lassen die Möglichkeit zu, daß die Oberfläche ein erhöhtes T_N aufweist, die Daten wurden allerdings anders interpretiert (s.o.) [Bod99].

Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde das Temperaturverhalten einiger Lanthanidmetall-Oberflächen untersucht (s. Kap. 5.2). Dazu wurden bewußt Elemente mit niedrigen Übergangstemperaturen gewählt, so daß im gesamten betrachteten Bereich die temperaturabhängige STS-Energieauflösung möglichst hoch bleibt (vgl. Kap. 2.4).

Die Untersuchung dünner, glatter Gd-Filme zeigte eine Abnahme von T_C mit reduzierter Schichtdicke d (s. Abb. 2.4), was mit dem *finite-size*-Gesetz erklärt werden kann [Far93]. In Ho-Filmen konnte ebenfalls ein *finite-size*-Effekt für die Schichtdickenabhängigkeit von T_N gemessen werden [Ott04, Wes04]. STS-Messungen konnten bislang aber keinen eindeutigen Effekt in der Aufspaltung des Oberflächenzustands aufgrund der reduzierten Ordnungstemperatur nachweisen [Bod98, Müh00]. Diese Studien weisen allerdings einige Schwächen auf. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb erneut überprüft, ob die Austauschaufspaltung des Gd(0001)-Oberflächenzustands durch den *finite-size*-Effekt beeinflusst wird. Die Ergebnisse werden in Kap. 5.3 vorgestellt.

2.2 Lebensdauer angeregter Zustände

Die Dynamik angeregter Zustände spielt eine wichtige Rolle in der Festkörperphysik. Bereits im Drude-Modell findet die Lebensdauer Einzug in fundamentale Gleichungen [Ash76]. Sie bestimmt maßgeblich elementare Eigenschaften wie z.B. die elektrische und die thermische Leitfähigkeit oder den Magnetowiderstand. An Oberflächen ist sie ein wichtiger Parameter für die Dynamik von Desorptions- und Dissoziationsprozessen sowie chemischen Reaktionen [Plu97]. Da Oberflächenzustände einen maßgeblichen Anteil

an der elektronischen Struktur der Oberfläche haben, ist das Verständnis ihrer Dynamik besonders wichtig.

Wenn ein Metall aus dem Grundzustand angeregt wird, z.B. durch einen Photoemissions-Prozeß, bei dem ein Loch als angeregter Zustand zurückbleibt, oder durch den Tunnelprozeß, mit dem sowohl angeregte Elektronen als auch Löcher erzeugt werden können, dann relaxiert das System durch verschiedene Streuprozesse wieder in den Grundzustand. Die elementaren Streuprozesse im Metall sind Elektron-Elektron-Streuung ($e-e$), Elektron-Phonon-Streuung ($e-ph$) und Streuung an Defekten und Verunreinigungen (def). In magnetischen Metallen kann es darüber hinaus zu Elektron-Magnon-Streuung ($e-m$) kommen. Die Streuraten der einzelnen Beiträge, welche invers proportional zur Lebensdauer bzw. Relaxationszeit τ sind, sind meistens in guter Näherung unabhängig und können summiert werden [Kit96]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{e-ph}} + \frac{1}{\tau_{def}} + \frac{1}{\tau_{e-m}} . \quad (2.2)$$

Je mehr Streukanäle einem angeregten Zustand also zur Verfügung stehen, desto kleiner ist die Lebensdauer. Über die Unschärferelation ist die Lebensdauer mit einer spektralen Verbreiterung Γ des Zustands verknüpft:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} . \quad (2.3)$$

Wegen der verschiedenen Wechselwirkungen des Elektrons mit seiner Umgebung liegt ein Vielteilchen-System vor. Durch die Einführung eines Quasiteilchens kann das System wieder durch ein effektives Einteilchen-Problem dargestellt werden, bei dem die Energie des Quasiteilchenzustands gegenüber dem Einteilchen-Zustand renormiert wird. Diese Selbstenergie Σ ist komplex. Ihr Realteil $\text{Re}\Sigma$ beschreibt die Abschirmung, welche zu einer Energieverschiebung führt. Der Imaginärteil $\text{Im}\Sigma$ beschreibt die Streuprozesse und führt zu einer Spektralverteilung des Quasiteilchenzustands mit der Form einer Lorentzfunktion der vollen Halbwertsbreite (FWHM) $\Gamma = 2|\text{Im}\Sigma|$ [Mat98]:

$$A(E) \propto \frac{1}{\pi} \frac{|\text{Im}\Sigma|}{(E - E_0 - |\text{Re}\Sigma|)^2 + |\text{Im}\Sigma|^2} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{(E - E_0 - |\text{Re}\Sigma|)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} . \quad (2.4)$$

In den folgenden Kapiteln werden die möglichen Streuprozesse im einzelnen erläutert.

2.2.1 Elektron-Elektron-Streuung

Im Falle der $e-e$ -Streuung spricht man von einem Quasi-Elektron, und anstatt eines nicht wechselwirkenden Fermi-Gases liegt eine sog. Fermi-Flüssigkeit vor. Die $e-e$ -Streuung ist in der Theorie der Fermi-Flüssigkeiten quadratisch abhängig von der Energie des angeregten Zustands relativ zur Fermi-Energie [Qui62, Noz99]:

$$\Gamma_{e-e}(E, T) = 2\beta [(\pi k_B T)^2 + (E - E_F)^2] , \quad (2.5)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist. Der Faktor β ist durch die Stärke der $e-e$ -Wechselwirkung gegeben, also die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung, und hat eine

2 Grundlagen

typische Größenordnung von $\sim 10^{-3} \dots 1 \text{ eV}^{-1}$. Diese Abhängigkeit ist zu erwarten, weil ein angeregtes Elektron mit der Energie E nur in niedrigere unbesetzte Zustände zwischen $E - E_F$ und E_F streuen kann. Dies geschieht durch einen Auger-Zerfallsprozeß, bei dem nur ein Elektron angeregt werden kann, dessen Energie zwischen $E_F - E$ und E_F liegt, da der Endzustand unbesetzt sein muß (Pauli-Prinzip). Somit ist die Streurrate das Produkt der beiden Anteile, also $\propto (E - E_F)^2$ [Kit96].

Das Phasenraum-Argument legt die Vermutung nahe, daß mit höherer Elektronendichte und folglich größerem Phasenraumvolumen die Streurrate ansteigt. Allerdings verringert sich auch die Coulomb-Wechselwirkung, weil die Abschirmlänge kleiner wird. Die beiden Beiträge konkurrieren miteinander. Für ein homogenes isotropes Elektronengas im Limit hoher Elektronendichte ($r_s \rightarrow 0$) haben Quinn und Ferrell die resultierende Lebensdauer (in fs, wenn die Energie in eV angegeben wird) berechnet [Qui58]:

$$\tau = 263 r_s^{-5/2} (E - E_F)^{-2} \text{ fs eV}^2. \quad (2.6)$$

Dabei ist der Elektronendichte-Parameter r_s über die mittlere Elektronendichte n_0 definiert durch $\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{n_0}$. Die Näherungen sind im allgemeinen zu grob, z.B. ist die Bedingung hoher Elektronendichte nicht immer gegeben. Auch die starke Anisotropie der Abschirmung von d -Elektronen wird nicht berücksichtigt, so daß nicht ohne weiteres vorhergesagt werden kann, wie sich ein System mit anderer Elektronendichte verhält [Ech00].

Die o.g. Beziehungen beschreiben Systeme mit einfacher Bandstruktur recht gut. Allerdings beruhen sie auf der Annahme eines dreidimensionalen, isotropen wechselwirkenden Elektronengases. Für ein zweidimensionales Elektronengas muß ein weiterer Faktor $\ln |E - E_F|$ multipliziert werden [Giu82]. In der Literatur wird dies meistens jedoch nicht berücksichtigt, denn die Betrachtung nur eines isolierten Bandes (d.h. reine Intraband-Streuung) ist eine zu starke Vereinfachung. So können die Oberflächenanregungen auch an Volumenzuständen streuen (Interband-Streuung), wobei das Verhältnis von Intraband- zu Interband-Streuung sich energie- und impulsabhängig ändert [Vit03]. Die Bandstrukturen der meisten realen Systeme zeigen zu große Abweichungen vom einfachen Elektronengas, so daß kompliziertere Abhängigkeiten der e - e -Streuung beobachtet werden, die mit der Zustandsdichte, Anisotropien und anderen Details der Bandstruktur zusammenhängen.

Die Temperatur-Abhängigkeit in Gl. 2.5 kann in der Regel vernachlässigt werden, da sie bei tiefer Temperatur sehr klein ist und weil bei hohen Temperaturen die e - e -Wechselwirkung im Vergleich zur e - ph -Wechselwirkung nur eine geringe Rolle spielt.

2.2.2 Elektron-Phonon-Streuung

Der zweite wichtige Beitrag zur endlichen Lebensdauer ist die e - ph -Streuung, bei welcher der angeregte Zustand am Gitter streut und dabei Phononen anregt. Die e - ph -Linienbreite ergibt sich aus

$$\Gamma_{e-ph}(E, T) = \int_0^{\hbar\omega_{\max}} \alpha^2 F(\varepsilon) [1 - f(E - \varepsilon, T) + 2n(\varepsilon, T) + f(E + \varepsilon, T)] d\varepsilon, \quad (2.7)$$

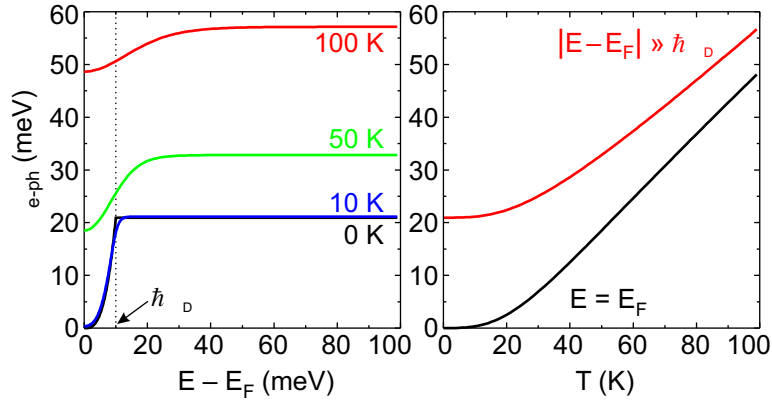


Abbildung 2.5: Energie- und Temperatur-Abhängigkeit der e - ph -Verbreiterung im Debye-Modell. Die Kurven sind exemplarisch für den Fall $\hbar\omega_D = 10$ meV und $\lambda = 1$ gerechnet.

wobei f die Fermi-Dirac- und n die Bose-Einstein-Verteilung ist, und $\alpha^2 F(\varepsilon)$ ist die Eliashberg-Spektralfunktion, welche die e - ph -Kopplung beschreibt [Gri81]. Im Debye-Modell läßt sie sich stark vereinfachen: Für Energien unterhalb der Debye-Energie $|E| < \hbar\omega_D$ gilt:

$$\alpha^2 F(E) = \lambda \left(\frac{E}{\hbar\omega_D} \right)^2, \quad (2.8)$$

bei Energien $|E| \geq \hbar\omega_D$ ist $\alpha^2 F(E) = 0$. Als wesentlicher Parameter bleibt der Elektron-Phonon-Massenerhöhungsparameter λ übrig. Damit ist die inverse Lebensdauer gegeben als:

$$\Gamma_{e-ph}(E, T) = \frac{2\pi\lambda}{(\hbar\omega_D)^2} \int_0^{\hbar\omega_D} \varepsilon^2 [1 - f(E - \varepsilon) + 2n(\varepsilon) + f(E + \varepsilon)] d\varepsilon. \quad (2.9)$$

Im allgemeinen ist das Integral nicht analytisch lösbar, für den Spezialfall $T = 0$ ist dies aber möglich:

$$\Gamma_{e-ph}(E, T = 0) = \begin{cases} \frac{2\pi}{3} \lambda \frac{|E - E_F|^3}{(\hbar\omega_D)^2} & |E - E_F| < \hbar\omega_D \\ \frac{2\pi}{3} \lambda \hbar\omega_D & |E - E_F| \geq \hbar\omega_D \end{cases} \quad (2.10)$$

Für den Fall hoher Temperaturen $k_B T \gg \hbar\omega_D$ und Energien $|E - E_F| \gg \hbar\omega_D$ läßt sich ebenfalls eine einfache analytische Lösung angeben:

$$\Gamma_{e-ph} = 2\pi\lambda k_B T. \quad (2.11)$$

Oberhalb der Debye-Energie ist die e - ph -Streuung also nicht mehr energieabhängig, und aus der Steigung $d\Gamma/dT$ kann λ unmittelbar ermittelt werden (s. Abb. 2.5).

Der Name von λ beschreibt die Folge der e - ph -Wechselwirkung auf die Bandstruktur: Beim Durchkreuzen der Fermi-Energie wird die Banddispersion aufgrund der e - ph -Kopplung verzerrt, was zu einer erhöhten effektiven Masse der Elektronen $m^* = m(1 + \lambda)$ führt, wobei m die effektive Elektronenmasse des nicht wechselwirkenden Bandes ist [Ash76]. λ bestimmt Festkörper-Eigenschaften wie die spezifische Wärme

2 Grundlagen

4f-Metall	λ	$\hbar\omega_D$ (meV)	$\Gamma_{e-ph}^{\max}(T=0)$ (meV)
La	0,90	12,9	24,3
Nd	0,86	14,1	25,3
Gd	0,40	14,0	11,7
Tb	0,34	15,2	10,8
Dy	0,32	15,8	10,6
Ho	0,30	16,4	10,3
Er	0,33	16,2	11,2
Tm	0,36	17,2	12,9
Lu	0,59	15,8	19,5

Tabelle 2.2: Relevante Parameter für die e - ph -Streuung für Lanthanidmetalle [Skr90].

oder den elektrischen Widerstand. Starke e - ph -Kopplungen können zur Supraleitung führen [Mil68].

Tab. 2.2 zeigt gerechnete Werte von λ [Skr90] und experimentell bestimmte $\hbar\omega_D$ (s. Referenzen in [Skr90]) und die sich daraus ergebende inverse Lebensdauer $\Gamma_{e-ph}(|E| > \hbar\omega_D, T=0)$ für die in dieser Arbeit untersuchten dreiwertigen Lanthanidmetalle. Zu beachten ist jedoch, daß die theoretischen λ -Werte teilweise sehr stark von experimentell bestimmten Werten abweichen. Da aber verschiedene Experimente auch zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen kommen, werden in Kap. 6 zunächst einheitlich die in der Tabelle angegebenen Werte verwendet. Die in Kap. 6.3 vorgestellten Ergebnisse werden diesbezüglich eine Bewertung ermöglichen.

In der obigen Diskussion wird λ als Konstante betrachtet, was im Debye-Modell auch korrekt ist. Aktuelle Ergebnisse zeigen aber, daß λ eine unerwartet hohe Energieabhängigkeit zeigen kann [Luh02, Gay03]. Ursächlich dafür sind z.B. starke Änderungen der Zustandsdichte, welche die Zahl der möglichen Streukanäle und damit die Lebensdauer modifizieren. Letztlich ist die Lebensdauer also – genau wie bei der e - e -Streuung – in komplizierter Weise von den Details der Bandstruktur abhängig, welche in der einfachen Debye-Theorie aber keine Beachtung finden. Die wichtigste Konsequenz ist, daß λ -Werte, die bei anderen Energien als E_F gemessen werden, nicht dem „klassischen“ λ entsprechen, welches Einzug in die Transport-Gleichungen z.B. für den elektrischen und thermischen Widerstand oder die Supraleitung findet. Sie müßten also unter Berücksichtigung der Bandstruktur auf den Wert bei E_F umgerechnet werden.

Wie bereits für die e - e -Streuung in Kap. 2.2.1 sind die obigen Gleichungen im dreidimensionalen Modell gerechnet. Das Debye-Modell in zwei Dimensionen würde zu einer anderen Näherung der Eliashberg-Spektralfunktion im Bereich $|E| < \hbar\omega_D$ führen: $\alpha^2F(E) = \lambda E/(2\hbar\omega_D)$ [Hel02]. Aber auch hier gilt, daß eine strikte Trennung der Dimensionalität in der Realität nicht gegeben ist, weil das Oberflächenband an Volumenbänder koppelt und damit Interband-Übergänge möglich sind. Für eine exakte Berechnung der e - ph -Streuung ist zudem die Kenntnis der Phononen-Bandstruktur notwendig.

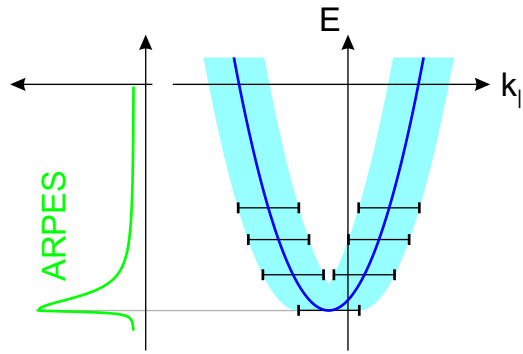


Abbildung 2.6: Auswirkungen von Defektstreuung auf die Spektroskopie: Schwache Defektstreuung führt zu einer „Ausschmierung“ ($\Delta k_{||}$) der Dispersionsrelation, woraus eine asymmetrische Verbreiterung am Bandminimum folgt.

2.2.3 Andere Beiträge zur Lebensdauer

Ein Beitrag, der in der Vergangenheit oft diskutiert wurde, ist die Defektstreuung, welche die intrinsische Lebensdauer eines Systems massiv reduzieren kann. Die Defektstreurate wird allgemein als temperaturunabhängig angesehen und ist proportional zur Defektkonzentration.

Die Streuung an Defekten ist zwar überwiegend elastisch, weil in der Regel nicht genug Energie für einen direkten Übergang im Defektatom vorhanden ist, allerdings wird der Impuls (genauer: seine Richtung) geändert. Dies führt zu einer Verbreiterung $\Delta k_{||}$ im Impulsraum (s. Abb. 2.6). Die Banddispersion ist dann nicht mehr wohldefiniert, sie wird in $k_{||}$ -Richtung „ausgeschmirt“. Ein Energiescan durch das Band bei festem $k_{||}$ (d.h. eine ARPES-Messung) erscheint in der Folge verbreitert [Mat98, The99]. Die spektrale Form am Bandminimum ($k_{||} = 0$ in Abb. 2.6) unterscheidet sich dabei abhängig von der Stärke der Impulsverbreiterung. Für kleine $\Delta k_{||}$ ist die Verbreiterung des Spektrums asymmetrisch, weil zum dominierenden Signal am Bandminimum E_0 auch schwach Beiträge von $k_{||} \neq 0$ bei $E > E_0$ einstreuen [Kev86]. Eine stärkere Streuung führt zu einer sehr starken „Ausschmierung“ der Dispersion. Das Band ist nicht mehr klar definiert, was zu einer zunehmend symmetrischen Verbreiterung führt [The99].

Weil sie in der Regel elastisch ist, führt die Defektstreuung nicht direkt zu einer Relaxation des angeregten Zustandes. Indirekt kann sie aber dennoch die Lebensdauer beeinflussen, indem sie die Streuraten der anderen Beiträge verändert. Beispielsweise kann eine Relaxation mit großer k -Änderung im e - e -Streukanal, welche gewöhnlich einen geringen Streuquerschnitt hat, durch Impulsübertrag am Defekt vermittelt werden. Streng genommen bedeutet dies, daß die Streubeiträge in diesem Fall nicht mehr unabhängig sind und Gl. 2.2 ungültig wird.

Während man in der Vergangenheit mit mäßigem Erfolg versuchte, durch systematische Änderungen der Defektkonzentration die intrinsische Lebensdauer des perfekten Kristalls zu extrapolieren [The97, The99], sind die Verbesserungen der Probenpräparation und experimentellen Methoden so weit fortgeschritten, daß auch direkt perfekte Oberflächen gemessen werden können [Bür99, Nic00, Kli00].

In magnetischen Systemen kann die Lebensdauer spinabhängig sein. Dies kann zum einen durch eine spinabhängige Zustandsdichte erklärt werden [Aes97]. Darüber hinaus kann die Elektron-Magnon-Wechselwirkung (e - m) zu einem weiteren Streubeitrag

2 Grundlagen

führen. Fedorov *et al.* konnten für den $< 100\%$ spinpolarisierten besetzten Oberflächenzustand von Gd(0001) einen Unterschied in der Lebensdauer-Verbreiterung zwischen Majoritäts- und Minoritätslöchern messen [Fed02]. Eine Rechnung im *sf*-Modell, welches die Wechselwirkung eines delokalisierten Leitungsbands mit lokalisierten Spinmomenten S über ein Austauschintegral J beschreibt, führt zu der *e-m*-Streurrate [All01]:

$$\Gamma_{e-m}^{\downarrow} = \frac{\pi p(\uparrow)}{2S} (2JS)^2 \mathcal{D}. \quad (2.12)$$

$p(\uparrow) = 1 - p(\downarrow)$ ist der relative Majoritätsanteil des betrachteten Zustands. \mathcal{D} bezeichnet die Dichte der möglichen Zerfallskanäle, bei denen eine Spinwelle bzw. ein Magnon emittiert oder absorbiert wird. Sie kann für das Oberflächenband mit der negativen effektiven Masse m^* bei $T = 0$ K genähert werden:

$$\mathcal{D} = \frac{\sqrt{3} |m^*| a^2}{2\pi \hbar^2}. \quad (2.13)$$

a ist die Gitterkonstante. Die Näherung gilt nur für genügend weit vom Bandmaximum entfernte Energien (im Fall von Gd: 25 meV, der höchsten Spinwellenenergie), ansonsten reduziert sich \mathcal{D} und verschwindet am Bandmaximum. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich einerseits die *e-m*-Streuung durch thermische Spinwellenanregung, andererseits wird sie durch die sich verringernde Spinpolarisation kleiner.

2.2.4 Methoden zur Messung von Lebensdauern

Mit zunehmendem Fortschritt der experimentellen Techniken hat sich eine Reihe von sehr unterschiedlichen Ansätzen entwickelt, um die Lebensdauer eines angeregten Zustands zu messen. Diese Methoden sollen im folgenden kurz vorgestellt werden.

Der naheliegendste Weg zur Bestimmung der Lebensdauer ist die direkte Messung in der Zeitdomäne. Dies ist erst durch die rasante Entwicklung der gepulsten Laser mit ultrakurzen Pulsbreiten von wenigen Femtosekunden möglich geworden. Bei der Pump-Probe-Spektroskopie oder Zwei-Photonen-Photoemissions-Spektroskopie (2PPES) wird zuerst mit einem Pump-Puls ein zuvor unbesetzter Zustand bevölkert. Ein Probe-Puls hebt die nach der Zeit Δt im angeregten Zustand verbliebenen Elektronen über das Vakuumniveau, so daß sie in einem Spektrometer nachgewiesen werden können. Durch Variation der Verzögerung Δt zwischen Pump- und Probe-Puls kann so die exponentiell zerfallende Population ($\propto \exp[-t/\tau]$) des angeregten Zustands beobachtet werden [Pet98]. Nachteil dieser Methode ist, daß die Messung über eine relativ große Fläche der Probe mittelt und somit auch Effekte von Oberflächendefekten (z.B. Restgas-Adsorbate oder Stufenkanten) beinhaltet, welche die Lebensdauer reduzieren. Zusätzlich müssen bei den Messungen Sekundärelektronen- und Transport-Effekte berücksichtigt werden, welche die Messung verfälschen können [Kno98]. Die 2PPES wird hauptsächlich zur Messung „heißer“ Elektronen genutzt, also unbesetzter Zustände. Sie ist wegen der im Vergleich zur inversen Photoemission (IPES) deutlich besseren Energieauflösung als geeignete Ergänzung zur Photoemissionsspektroskopie (PES) anzusehen. Im begrenzten Rahmen können auch Zustände unterhalb der Fermikante ausgemessen werden, wobei die maximal erreichbaren besetzten Zustände durch die Differenz zwischen dem Vakuumniveau und der Probe-Pulsenergie gegeben sind [Moo02].

Die am meisten etablierte Methode ist die winkelaufgelöste PES (ARPES). Hier wird die Lebensdauer indirekt über den Imaginärteil der Selbstenergie gemessen, welche zu einer Spektralverteilung des Quasiteilchens in der Zustandsdichte gemäß Gl. 2.4 führt. Aus der Breite Γ dieser Lorentzkurve ergibt sich die Lebensdauer unmittelbar nach Gl. 2.3. Vorteil von ARPES ist die gleichzeitige hohe Energie- und k -Auflösung. Wie bei der 2PPES ist die Messung über eine große Fläche der Probe (typisch $\gtrsim 1 \text{ mm}^2$) nachteilig. Gemessene Linienbreiten sollten daher als Obergrenze der intrinsischen Breite betrachtet werden. Dies wird besonders anschaulich bei der oft wiederholten Messung des Ag(111)-Oberflächenzustands, dessen Linienbreite sich mit dem apparativen Fortschritt als immer schmaler herausstellte [Rei01]. Bei den neuesten Messungen an Edelmetalloberflächen zeigt sich aber, daß die mit verschiedenen Methoden bestimmten Lebensdauern mittlerweile übereinstimmen [Nic00, Kli00]. Man kann also annehmen, daß in diesem Fall tatsächlich die intrinsische Linienbreite gemessen wurde.

Die zweite Methode, welche die Lebensdauer über eine spektrale Verbreiterung bestimmt, ist die Rastertunnelspektroskopie (STS). Im Prinzip unterscheidet sich die Methode nicht von der PES. Allerdings zeigt STS keine gute Winkelauflösung, so daß die Linienformen etwas komplizierter auszuwerten sind (s. Kap. 2.4). Nachteilig ist die Einschränkung, daß nur Zustände im Zentrum der Oberflächen-Brillouinzone $\bar{\Gamma}$ spektroskopiert werden können. Dagegen gibt es eine Reihe von Vorteilen: Die Energie-Auflösung von STS liegt bei tiefen Temperaturen (5...15 K) im Bereich von $\sim 1 \text{ meV}$. Anders als ARPES können nicht nur besetzte, sondern auch unbesetzte Zustände gemessen werden. Dadurch wird diese Methode zum bindenden Glied zwischen PES und IPES (bzw. 2PPES). Insbesondere unmittelbar an der Fermikante ist keine andere Methode so exakt wie STS. In der Regel ist man allerdings auf einen Bereich von etwa $\pm 1 \text{ eV}$ um E_F begrenzt. Der wohl größte Vorteil von STS ist die Möglichkeit, vor der Messung mittels STM die Probenqualität zu überprüfen und somit garantieren zu können, daß die Oberfläche über einen großen Bereich defektfrei ist. So war STS die erste Methode, welche die intrinsischen Linienbreiten der Edelmetall-Oberflächen messen konnte [Li98c, Kli00]. Durch die hohe Ortsauflösung und die Möglichkeit der atomaren Manipulation [Eig90] konnte zudem gezielt der Einfluß von Defekten auf die Linienbreite oder die Dynamik eines lateral eingesperrten Elektronengases untersucht werden [Ber99, Li99, Kli01]. Des weiteren sind an einigen Lanthanidmetallen Linienbreiten per STS gemessen worden, die ebenfalls deutlich unterhalb der mit PES bzw. IPES gemessenen Breiten liegen [Müh00] (vgl. Kap. 6.3).

Die Rastertunnelmikroskopie ermöglicht eine weitere Methode zur Bestimmung der Lebensdauer über die Messung der mittleren freien Weglänge bzw. der Phasenkohärenzlänge L . Für ein Elektron (oder Loch) mit der Gruppengeschwindigkeit $v = \hbar k/m^*$ ist $L = v\tau$. Ein Beispiel für die Messung von L ist die Ballistische Elektronen-Emissionsmikroskopie (BEEM), bei der ein Transmissionsstrom I_C durch einen dünnen Metallfilm als Funktion der Schichtdicke d gemessen werden kann, wobei $I_C \propto \exp(-d/L)$. Eine sehr erfolgreiche Methode zur Bestimmung der Lebensdauer von Oberflächenzuständen durch STM wurde in der Gruppe von K. Kern realisiert [Bür99, Jea99, Vit03]. Dabei wird das Interferenzmuster von stehenden Oberflächen-Elektronenwellen (Friedel-Oszillationen) an Stufenkanten mittels dI/dU -Karten abgebildet. Aus der lateral exponentiell abklingenden Einhüllenden kann die Phasenkohärenzlänge bestimmt werden. Ein großer Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit, durch die Wahl der Tunnelspan-

nung, bei der das dI/dU -Bild aufgenommen wird, L für beliebige Energien zu messen. Durch die hohe Energieauflösung und in Verbindung mit der Banddispersion ergibt sich eine quasi k -aufgelöste Messung. Mit dieser Methode ist es ebenfalls gelungen, die Lebensdauer eines lateral eingesperrten Elektronengases zu untersuchen [Bra02]. Nachteil dieses Verfahrens ist die Beschränkung auf Systeme, welche einen lateral weit ausgedehnten Oberflächenzustand besitzen, damit die Friedel-Oszillationen sichtbar werden. Im Fall der Lanthanide mit lateral sehr lokalisierten Oberflächenzuständen konnten keine Friedel-Oszillationen beobachtet werden, was die Messung von Phasenkohärenzlängen unmöglich macht. Außerdem versagt diese Methode bei Energien nahe E_F , weil dann die Dämpfung der Interferenz nicht mehr durch die Lebensdauer, sondern durch die lokale elastische mittlere freie Weglänge begrenzt wird.

Ein kritischer Vergleich der verschiedenen Meßmethoden zeigt, daß Unklarheiten bezüglich der Definition des Begriffs „Lebensdauer“ zu Mißverständnissen führen können. So wird mit der 2PPES explizit eine Energierelaxation gemessen, während diese Methode auf quasielastische Phasenrelaxationen unempfindlich ist. Letztere können in der Linienbreiten-Analyse der PES nicht von den inelastischen Prozessen getrennt werden [Bog02, Moo02]. Andererseits ist ein Vergleich der 2PPES zu anderen Methoden schwierig, weil hier nicht nur ein angeregter Zustand erzeugt wird, sondern über einen großen Energiebereich viele Niveaus besetzt werden. Sekundärelektronen von Zerfallsprozessen aus höheren Energien können so den betrachteten Zustand „nachbesetzen“, was in der Messung eine scheinbar längere Lebensdauer bewirkt [Kno00]. Zudem zeigen 2PPES-Messungen verschiedener Gruppen an demselben System sehr unterschiedliche Ergebnisse für τ , deren Ursache bislang nicht geklärt werden konnte [Bür99].

Ein weiteres Mißverständnis zeigt sich im Vergleich der STS zur direkten STM-Phasenkohärenzlängen-Messung: Während letztere die Interferenz durch Streuung an einer perfekten, glatten Stufenkante ausnutzt [Bür99], wurde aus der Verbreiterung der Tunnelspektren an Kanten geschlossen, daß die Lebensdauer sich genau dort stark ändert [Li99]. Dies scheint auf den ersten Blick plausibel zu sein, weil durch die Interferenzeffekte die Oberflächen-Zustandsdichte lokal stark geändert wird. Bei sehr starken lateralen Einschränkungen wie einer kleinen Insel ist dies besonders deutlich (vgl. Kap. 2.3). Die Streuung an einer (rauen) Stufenkante ist allerdings ein elastischer Prozeß, bei dem, wie für die Defektstreuung beschrieben, die Richtung des Gitterimpulses k geändert wird, die in der Spektroskopie eine Verbreiterung bewirkt, ohne daß dabei die Lebensdauer reduziert sein muß (s. Kap. 2.2.3). Die Phasenkohärenzlängen-Messung ist auf diesen Effekt unempfindlich, wenn eine möglichst lange glatte Stufenkante verwendet wird, weil dann nur Reflexion senkrecht zur Kante möglich ist.

Kap. 6 widmet sich den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten STS-Messungen zur Dynamik der Lanthanidmetall-Oberflächenzustände. Die umfangreichen Ergebnisse erlauben, Aussagen über alle relevanten Streubeiträge ($e-e$, $e-ph$, $e-m$ und def) zu treffen. Kap. 4 wird zeigen, daß unter Ausnutzung von Quantentopf-Zuständen auch Lebensdauern von Volumenbändern mittels STS ermittelt werden können.

2.3 Quantentopf-Zustände in ultradünnen Metallfilmen

Ein Standardproblem der Quantenmechanik ist die Beschreibung eines in einem Potentialtopf eingesperrten Elektrons [Coh97]. Dabei kann das Elektron nur noch diskrete

2.3 Quantentopf-Zustände in ultradünnen Metallfilmen

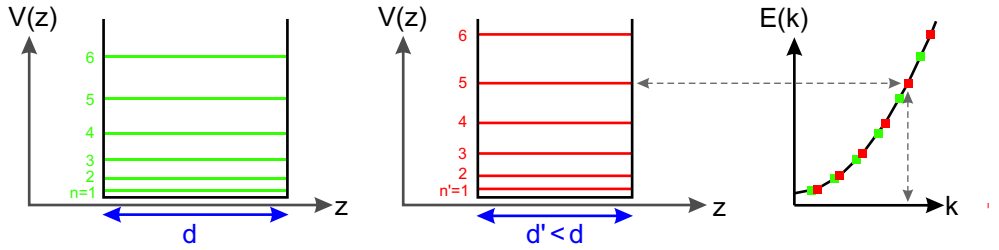


Abbildung 2.7: Energieniveaus des quantenmechanischen Potentialtopfes bei verschiedenen Ausdehnungen d und d' und Auswirkung auf die Quantisierung der Banddispersion.

kinetische Energien E_n annehmen, denen ein entsprechender Eigenzustand mit Wellenvektor k_n zugeordnet ist. Im einfachsten Fall des eindimensionalen, rechteckigen und unendlich tiefen Potentialtopfes ist der Impuls des n -ten Eigenzustands $k_n = \pi n/d$, wobei d den Abstand zwischen den Potentialwänden beschreibt, also die Breite des Topfes. Die Lösung der Schrödingergleichung führt zu stehenden Elektronenwellen mit Energien $E_n \propto n^2/d^2$. Ein zunehmend schmaler werdender Potentialtopf ($d \rightarrow 0$) führt also zu einer immer deutlicheren Quantisierung mit steigendem Abstand der Energieniveaus (s. Abb. 2.7).

Im Festkörper wird die Bewegung eines Elektrons (als Lösung der Schrödingergleichung) im periodischen Potential des Kristallgitters über die Bandstruktur dargestellt. Dabei ordnet die Dispersionsrelation $E(k)$ eines Bandes dem Impuls k eine feste Energie E zu. Bei endlicher Ausdehnung des Kristalls ist der Phasenraum quantisiert (s. Abb. 2.7 rechts). Im makroskopischen Maßstab sind die diskreten Niveaus zwar so dicht, daß man von einem (quasi-) kontinuierlichen Band spricht. Wenn aber die Ausdehnung in mindestens einer Raumrichtung atomare Dimensionen annimmt, dann werden die diskreten Niveaus in der elektronischen Struktur sichtbar und die Quantisierung des dieser Richtung zugeordneten Bandes hat einen deutlichen Einfluß auf die Eigenschaften des Kristalls [Sch76, Ote00, Luh01]. Eine einfache Realisierung ist ein ultradünner Metallfilm mit Schichtdicke d , bei dem die Elektronen zwischen den beiden Oberflächen gefangen sind, während sie sich parallel zur Oberfläche quasifrei bewegen können. Die Potentialwände werden durch das Bildladungspotential an den Oberflächen gebildet. Die diskreten Energieniveaus werden als Quantentopf-Zustände bezeichnet, bekannter unter der englischen Bezeichnung *quantum-well* (QW)-Zustände [Mue89].

Im Experiment ist es allerdings nicht möglich, einen freistehenden Metallfilm zu untersuchen. Vielmehr wird der Film auf einem Substrat aufgewachsen. Die Potentialwand wird dann an der Grenzfläche zwischen dem dünnen Film und dem Substrat im besten Fall durch eine Bandlücke in der elektronischen Struktur des Substrats im Bereich der QW-Energien gebildet. Meistens reicht aber schon eine Symmetrielücke, die eine Hybridisierung von Substrat- mit den QW-Zuständen verhindert oder stark abschwächt.

Die Energieniveaus eines QW-Systems mit der Quantenzahl n und der Schichtdicke d sind allgemein durch die Bohr-Sommerfeld-Quantisierungsregel gegeben [Mue89]:

$$2k_{\perp}(E)d + \delta(E) = 2\pi n. \quad (2.14)$$

Dabei ist $k_{\perp}(E)$ die Dispersion des senkrecht zur Oberfläche verlaufenden Volumenbandes, δ berücksichtigt die bei der Reflexion an der Ober- und der Grenzfläche auf-

2 Grundlagen

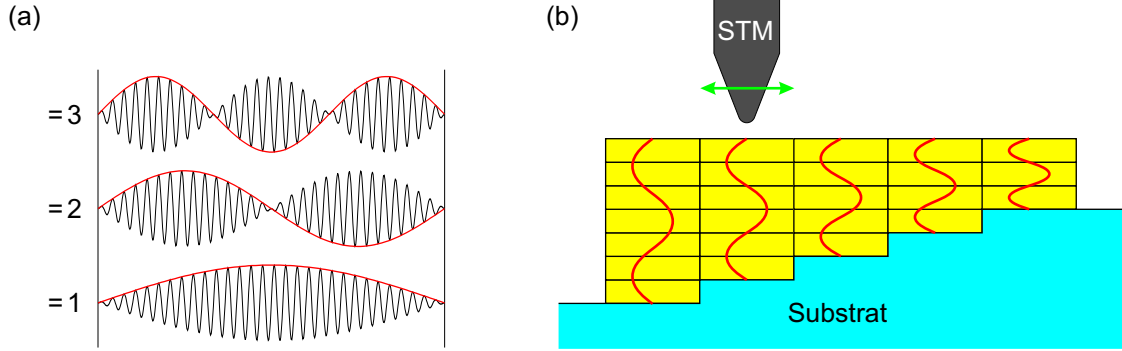


Abbildung 2.8: (a) Schema der QW-Wellenfunktionen für verschiedene Eigenzustände ν als Superposition einer kurzwelligen Blochwelle, die mit einer langwelligen Einhüllenden moduliert wird. (b) Illustration der Messung verschiedener QW-Systeme eines lateral in der Schichtdicke variierenden dünnen Metallfilms mittels STM.

tretenden Phasenverschiebungen. Eine Messung der QW-Energien bei verschiedenen, bekannten Schichtdicken ermöglicht also die Berechnung der Dispersion des Volumenbandes. Dies wird besonders einfach, wenn die Energie eines Zustands n der Dicke d gleich der Energie eines zweiten Zustands n' der Dicke d' ist [Mue90]. Dann folgt aus Gl. 2.14

$$k_{\perp} = \pi \frac{n - n'}{d - d'}. \quad (2.15)$$

Da nur die Differenzen der Quantenzahl und der Schichtdicke auftauchen, ist die Kenntnis der Absolutwerte nicht notwendig, solange die Änderung von n und d zwischen zwei Messungen bekannt ist.

Aus Gl. 2.14 erkennt man, daß bei festem n mit zunehmender Schichtdicke k_{\perp} kleiner wird. In vielen Systemen wurde aber ein genau umgekehrtes Verhalten beobachtet. Diese scheinbare Diskrepanz kann damit erklärt werden, daß sich der Wellenvektor in solch einem Fall sehr nah am Brillouinzone-Rand befindet, d.h. $k_{\perp} \approx k_{\text{BZ}}$. In einem QW-System wird diese Blochwelle mit kurzer Wellenlänge durch eine periodische Einhüllende mit langer Wellenlänge moduliert, deren Wellenvektor $k_{\text{BZ}} - k_{\perp}$ beträgt (s. Abb. 2.8(a)) [Ort92]. Durch Einführung einer neuen Quantenzahl $\nu = m - n$, wobei m die Anzahl der atomaren Lagen ist, kann Gl. 2.14 also umgeschrieben werden [Kaw98]:

$$2(k_{\text{BZ}} - k_{\perp}(E))d - \delta(E) = 2\pi\nu. \quad (2.16)$$

Entsprechend ändert sich Gl. 2.15 zu:

$$k_{\perp} = k_{\text{BZ}} - \pi \frac{\nu - \nu'}{d - d'}. \quad (2.17)$$

Bei einer Messung mit hoher Energieauflösung erhält man neben der QW-Energieposition zusätzlich die Linienbreite dieses Zustands [Pag98, Pag99], die im wesentlichen der inversen Lebensdauer entspricht, wie bereits in Kap. 2.2 beschrieben. Eine möglicherweise existierende schwache Hybridisierung der QW-Zustände mit dem Substrat kann zu einer geringen Transmission von Elektronen in das Substrat führen, die einen zusätzlichen Beitrag zur Linienbreite liefert [Pag98].

2.3 Quantentopf-Zustände in ultradünnen Metallfilmen

Eine elegante Beschreibung von QW-Zuständen haben Paggel *et al.* vorgeschlagen und mit ARPES an Ag/Fe(100) demonstriert [Pag99]. Dabei werden die im dünnen Film zwischen Grenz- und Oberfläche reflektierten Elektronenwellen analog zu elektromagnetischen Wellen zwischen zwei optischen Spiegeln eines Fabry-Pérot-Interferometers behandelt, das mit einem absorbierendem Medium gefüllt ist. Neben der Lage der QW-Zustände erhält man aus der Theorie zusätzlich eine Beziehung für deren Linienbreite:

$$\Delta E = \Gamma \frac{\lambda}{d} \frac{1 - R \exp(-d/\lambda)}{\sqrt{R} \exp(-d/2\lambda)}. \quad (2.18)$$

R ist das Produkt der Reflektivitäten an der Oberfläche und der Grenzfläche, λ beschreibt die mittlere freie Weglänge, die proportional zur inversen Lebensdauer ist. Die Linienbreite ist also im allgemeinen abhängig von der Schichtdicke d . Sie ist nur dann identisch zur inversen Lebensdauer Γ , wenn $R = 1$ und $\lambda > d$. Tritt eine Hybridisierung an der Grenzfläche auf, dann ist die Reflektivität $R < 1$, was zu dem oben bereits erwähnten zusätzlichen Beitrag zur Linienbreite führt.

Die erste Beobachtung von QW-Zuständen gelang Jaklevic *et al.* an planaren Tunnelkontakten [Jak71, Jak75]. Weitere Arbeiten mit PES zeigten, daß unter Ausnutzung der QW-Zustände neben der Volumenbandstruktur auch die Grenzflächen-Eigenschaften zwischen der dünnen Schicht und dem Substrat untersucht werden können, obwohl der Photoemissionsprozeß im wesentlichen oberflächenempfindlich ist (s. [Chi00, Mil02] und darin enthaltene Referenzen, sowie [Shi00, Luh01, Shi02]).

Ein Nachteil der PES ist die Eigenschaft, das Signal über einen größeren Bereich der Oberfläche zu integrieren. Daher können mit dieser Methode nur dünne Filme untersucht werden, die ein sehr gutes Lage-für-Lage-Wachstum (Frank – van der Merwe) zeigen. Diese Beschränkung gilt für die Rastertunnelmikroskopie wegen seiner hohen Ortsauflösung nicht. Sie bietet die Möglichkeit, auf rauhen Oberflächen mit variierender Schichtdicke die Spitze über eine Terrasse zu positionieren und lokal Informationen über die elektronische Struktur zu gewinnen (s. Abb. 2.8(b)). An dünnen Metallschichten auf Halbleitersubstraten wurden so verborgene Stufenkanten der Grenzschicht abgebildet [Kub92], was durch die Existenz von QW-Resonanzen erklärt wurde [Hör93]. Mittels I - U -Spektroskopie und STS konnte die elektronische Struktur von QW-Systemen direkt spektroskopiert werden [Alt97, Che00, Ote00, Jia01, Su01, Alt02, Yu02]. Während die Berechnung der Dispersion des beteiligten Bandes [Alt97, Ote00, Jia01] aus den STS-Daten ähnlich erfolgreich wie in der PES gelang, konnten darüber hinaus laterale Informationen ermittelt werden. So zeigte D. Chen, daß sich an einer Stufenkante zwei angrenzende QW-Systeme unterschiedlicher Schichtdicke überlagern, ohne sich zu beeinflussen [Che00]. Altfeder *et al.* konnten durch einen 100 Å dicken Metallfilm die (7×7)-Rekonstruktion des Si(111)-Substrats auflösen, weil sich die Phase bei der Reflexion an der Grenzfläche abhängig von den verschiedenen Positionen der Substrat-Superzelle verschiebt [Alt98, Alt02]. Schmid *et al.* entdeckten, daß durch die Ausbildung von QW-Zuständen tief im Metall verborgene Nano-Gasblasen an der Oberfläche sichtbar werden [Sch96].

Bislang hat sich noch keine STS-Studie mit der Analyse der Linienbreiten der QW-Spektren befaßt, welche Aufschluß über die Dynamik des Bandes und die Transmission ins Substrat geben. Dies ist mit dem Umstand zu begründen, daß nur wenige der o.g. Arbeiten bei sehr tiefen Temperaturen durchgeführt wurden (d.h. die Energieauflösung

reichte meist nicht aus) und daß in den bislang untersuchten Systemen über ein akzeptables Energieintervall nur wenige QW-Zustände meßbar sind (d.h. es wäre schwierig, Aussagen über die Änderung der Linienbreite als Funktion der Energie zu treffen). In Kap. 4 wird mit Yb(111)/W(110) ein neues System vorgestellt, welches in ultradünnen Schichten relativ viele QW-Zustände in einem vergleichsweise kleinen Energiebereich ausbildet. Die hohe STS-Energieauflösung bei tiefer Temperatur ermöglicht erstmalig die Auswertung der intrinsischen Linienbreiten.

Abschließend sei an dieser Stelle nochmals betont, daß bei den o.g. STM-Arbeiten zu QW-Zuständen stehende Wellen *im* Metall *senkrecht* zur Oberfläche untersucht wurden. Sie sollten nicht mit den bekannteren Studien zu lateralen stehenden Wellen an Metalloberflächen verwechselt werden, die aufgrund von Streuung an Defekten, Stufenkanten oder Nanostrukturen entstehen (s. z.B. [Cro93, Has93, Li98a, Kli01, Bra02, Nil02]).

2.4 Rastertunnelspektroskopie von Oberflächenzuständen

Die Rastertunnelmikroskopie beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Demnach überlappen bei genügend kleinem Abstand die exponentiell ins Vakuum abklingenden Wellenfunktionen von Spitze und Probe, so daß ein Tunnelstrom fließen kann, welcher vom Spitze-Probe-Abstand exponentiell abhängt. Mit dem STM wird nun die Probenoberfläche abgerastert, wobei in der Regel der Tunnelstrom konstant gehalten wird (Konstantstrom-Modus), indem die vertikale Spitzenposition nachgefahren wird [Che93, Gün94, Bes96]. Bereits in frühen Arbeiten zeigte sich, daß STM-Bilder nicht einfach eine Abbildung der Topographie sind, sondern einen von der Tunnelspannung abhängigen Kontrast zeigen [Bin83], weil die Spitze Konturen konstanter lokaler Zustandsdichte abfährt. Schon bald darauf wurde erkannt¹, daß das spannungsabhängige Tunneln in verschiedene elektronische Zustände ausgenutzt werden kann, um die lokale Zustandsdichte auszumessen. Die ersten Untersuchungen mit Rastertunnelspektroskopie wurden zunächst vor allem an Halbleitern und – nach Entwicklung des ersten Tieftemperatur-STM [Elr84] – an Supraleitern durchgeführt, welche ausgeprägte Resonanzen im Tunnelspektrum zeigen [Gün94]. Erst die Etablierung des Tieftemperatur-STM ermöglichte (wegen der damit verbundenen deutlichen Verbesserung der spektroskopischen Auflösung) einen Durchbruch bei der Untersuchung von Metalloberflächen mit STS (s. [Sch00b, Cro00] und darin enthaltene Referenzen).

Ein großer Vorteil der STS ist die Möglichkeit, sowohl besetzte als auch unbesetzte Zustände zu messen, während den etablierten Spektroskopiemethoden wie z.B. PES, 2PPES oder IPES im wesentlichen entweder nur besetzte oder nur unbesetzte Zustände zugänglich sind. Dies hat sich bei den ersten Untersuchungen der Lanthanidmetalloberflächenzustände als großer Vorteil erwiesen, weil sich durch die Austauschspaltung die Majoritäts-Komponente gerade knapp unterhalb der Fermikante befindet, während die Minoritäts-Komponente oberhalb E_F liegt (s. Kap. 2.1) [Bod98, Get98, Bod99, Müh00].

¹Genau genommen war die ursprüngliche Motivation von Binnig und Rohrer, die zur Erfindung des STM geführt hat, lokal Tunnelspektren messen zu können [Bin87].

2.4 Rastertunnelspektroskopie von Oberflächenzuständen

Bei der Interpretation von Tunnelspektren, insbesondere beim Vergleich mit PES, IPES oder Bandstrukturrechnungen, muß berücksichtigt werden, daß nur Wellenfunktionen an der Oberfläche zum Tunnelstrom beitragen können. Diese fallen exponentiell mit zunehmendem Abstand z ins Vakuum ab:

$$\Psi(z) \propto \exp(-\kappa z) . \quad (2.19)$$

κ ist die inverse Abklinglänge des quasifreien Elektronengases mit der effektiven Masse m^* und der Austrittsarbeit Φ :

$$\kappa = \sqrt{k_{\parallel}^2 + 2m^*\Phi/\hbar^2} . \quad (2.20)$$

Insbesondere bei Existenz von Oberflächenzuständen, deren Wellenfunktionen weit ins Vakuum hinausreichen, wird das Tunnelspektrum von diesen dominiert. Oft findet dann sogar überhaupt kein Tunneln in Volumenzustände statt. Daher sind bei STS nicht immer alle bei einer Energie vorhandenen Zustände gleichermaßen zugänglich.

Eine weitere Besonderheit bei STS ist die Winkelabhängigkeit: Während direktes Tunneln senkrecht zur Oberfläche ($k_{\parallel} = 0$) dominiert (also in Zustände im Zentrum $\bar{\Gamma}$ der projizierten Oberflächen-Brillouinzone), können Elektronen auch in andere Raumwinkel tunneln. Wie die Winkelverteilung der Tunnelwahrscheinlichkeit ist, hängt stark von der Form und elektronischen Struktur der STM-Spitze ab, aber auch von den Details in der Bandstruktur der Probe. Insbesondere die räumliche und elektronische Struktur der Spitze ist in der Regel nicht bekannt. Da aber der Tunnelstrom exponentiell abstandsabhängig ist und sich mit zunehmendem Winkel der effektive Tunnelweg verlängert, kann i.a. angenommen werden, daß der Anteil zum Tunnelstrom entsprechend abnimmt. Zudem verringert sich mit zunehmendem k_{\parallel} der Überlapp zu den abklingenden Wellenfunktionen der Oberfläche, wie aus Gl. 2.20 ersichtlich wird.

Die Dispersion eines Oberflächenzustands parallel zur Oberfläche ist im Modell des quasifreien Elektronengases gegeben durch

$$E(k_{\parallel}) = E_0 + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*} . \quad (2.21)$$

Bei einem stark dispergierenden Band, z.B. bei den Shockley-Zuständen der Edelmetalle, zeigt sich die schlechte Winkelauflösung der STS besonders deutlich (s. Abb. 2.9(a)). Während der Zustand mit ARPES bei senkrechter Inzidenz als Lorentzlinie bei E_0 erscheint [Nic00, Rei01], gleicht das Tunnelspektrum einer winkelintegrierten PES-Messung, also einer Stufenfunktion (entsprechend der totalen Zustandsdichte des zweidimensionalen Elektronengases) [Dav91, Li98c, Kli00]. Die Tamm-artigen Oberflächenzustände der Lanthanidmetalle zeigen demgegenüber eine flache Dispersion mit einer sehr hohen effektiven Masse [Sch03]. Die Tunnelspektren lassen sich dann (fast) wieder gut durch eine Lorentzlinie beschreiben, weil die Winkelabhängigkeit irrelevant wird (s. Abb. 2.9(b)). Im folgenden wird für diesen Fall eines stark lokalisierten Zustands mit verschwindender Dispersion ein einfaches Modell präsentiert, das die Auswertung der Tunnelspektren ermöglicht.

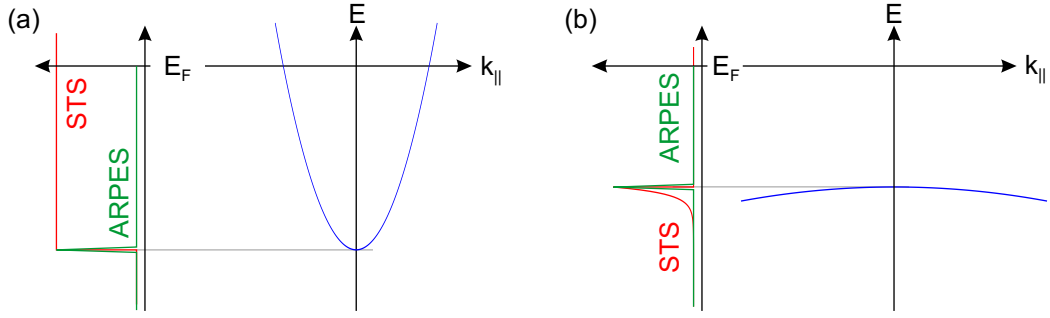


Abbildung 2.9: Schematischer Vergleich der zu erwartenden Form eines ARPES-Spektrums (grün) gegenüber einem STS-Spektrum (rot) für ein stark dispergierendes Band (a), z.B. dem Ag(111)-Oberflächenzustand, und für ein schwach dispergierendes Band (b), wie im Falle der Lanthanidmetall-Oberflächenzustände. Lebensdauer-Verbreiterungen sind hier noch nicht berücksichtigt (d.h. die ARPES-Form ist ein δ -Peak).

2.4.1 STS an lokalisierten Zuständen: einfaches Modell

Im einfachen Modell zweier planarer Tunnelkontakte ist der Tunnelstrom in der halb-klassischen WKB-Näherung gegeben als [Wol85, Ukr96, Li98c]:

$$I(U, T) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} n_s(E - eU) n_p(E) T(E, U) [f(E - eU, T) - f(E, T)] dE. \quad (2.22)$$

n_s ist die Zustandsdichte der Spitze, n_p die der Probe, T bezeichnet den vom Abstand z , der Energie E und der Tunnelspannung U abhängigen Tunnel-Transmissionskoeffizienten, und f ist die temperaturabhängige Fermi-Dirac-Verteilung. Um Verwechslungen des Transmissionskoeffizienten T mit dem Temperatur-Parameter von f zu vermeiden, wird letzterer im folgenden weggelassen.

Allgemein wird davon ausgegangen, daß die Zustandsdichte der Spitze im betrachteten Energiebereich konstant ist (was im Experiment aber nicht immer stimmt, vgl. Diskussion in Kap. 3.3). Unter der Annahme, daß die Spannungsabhängigkeit von $T(E, U)$ für kleine U vernachlässigbar ist, ergibt sich für die differentielle Leitfähigkeit:

$$\frac{dI}{dU}(U, T) = p_0 \int (n_p T)(E) f'(E - eU) dE, \quad (2.23)$$

wobei f' die Ableitung von f nach U ist, p_0 ist ein (konstanter) Proportionalitätsfaktor. Die differentielle Leitfähigkeit ist also gegeben als eine Faltung des Produkts aus Proben-Zustandsdichte und Transmissionskoeffizient mit der abgeleiteten Fermifunktion $(n_p T) * f'$. Bei der Temperatur $T = 0$ K bliebe nur das Produkt übrig, die Faltung berücksichtigt also die thermische Verbreiterung des Signals. f' ist eine Peak-Funktion ähnlich einer Gauß- oder Lorentzkurve mit einer Breite (FWHM) von ca. $3,5 \cdot k_B T$. Die Energieauflösung von STS ist also im wesentlichen durch die Wahl der Temperatur gegeben und – neben der hohen Stabilität – der Hauptgrund für die Verwendung eines Tieftemperatur-STM. Die Zustandsdichte eines Oberflächenzustands mit negativer

effektiver Masse $m^* < 0$ ist eine Stufenfunktion:

$$n_p = n_0 \cdot \Theta(E_0 - E). \quad (2.24)$$

Dabei bezeichnet E_0 das Bandmaximum bei $\bar{\Gamma}$. Der Transmissionskoeffizient ist

$$T(E) = \exp\left(-2z\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\phi_{\text{eff}} - E_{\perp})}\right), \quad (2.25)$$

wobei ϕ_{eff} die effektive Barrierenhöhe ist und $E_{\perp} = E - E_{\parallel}$ die senkrechte Energiekomponente. Im Fall verschwindender Dispersion, d.h. $|m^*| \rightarrow \infty$, klingt der Transmissionskoeffizient so schnell ab, daß er durch eine δ -Funktion $\delta(E - E_0)$ genähert werden kann. Es findet dann also nur noch direktes, senkrechtes Tunneln nach $\bar{\Gamma}$ statt, und auch $n_p \cdot T$ ist dann eine δ -Funktion bei E_0 .

In der bisherigen Betrachtung wurden Lebensdauer-Effekte noch nicht berücksichtigt. Die Unschärferelation $\tau = \hbar/\Gamma$ verknüpft die endliche Lebensdauer τ des Oberflächenzustands mit der Verbreiterung der Energie Γ (s. Kap. 2.2). Die δ -Funktion wird durch eine Lorentzkurve ersetzt. Somit ergibt die differentielle Leitfähigkeit:

$$\frac{dI}{dU} = p_0 \int \frac{\Gamma}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} f'(E - eU) dE. \quad (2.26)$$

Das Rastertunnelspektrum ist in diesem Fall also als Faltung einer Lorentzkurve mit f' gegeben. Die Energieposition entspricht dem Bandmaximum E_0 , die Breite ist durch die Temperatur-Verbreiterung und durch Γ gegeben. Dementsprechend beinhaltet die zur STS-Analyse verwendete Fitroutine lediglich drei freie Parameter: E_0 , Γ und p_0 . Zusätzlich wird bei den Spektren ein linearer oder quadratischer Untergrund abgezogen, der geringfügigen Beiträgen von Volumenzuständen zum Tunnelspektrum zugeordnet werden kann.

2.4.2 Berücksichtigung der Dispersion

In den meisten Fällen ist trotz der hohen effektiven Masse der Lanthanidmetall-Oberflächenbänder ($m^* \sim 10m$, vgl. [Sch03]) die Dispersion nicht vernachlässigbar. Andererseits ist sie immer noch so stark, daß eine Beschreibung der Tunnelspektren als verbreiterte Stufe gemäß dem Modell von Li *et al.* nicht zulässig wäre [Li98c]. Wie in Kapitel 6 gezeigt wird, sind die Tunnelspektren der Lanthanide am besten als Peaks zu beschreiben, deren Form asymmetrisch von einer Lorentzlinie abweicht. Im folgenden wird daher das oben vorgestellte Modell erweitert, um die durch die schwache Dispersion hervorgerufene Asymmetrie zu berücksichtigen.

Ausgehend von Gl. 2.25 kann für den Fall $|m^*| \gg m$ folgende Näherung gemacht werden:

$$E_{\perp} = E - E_{\parallel} = \frac{m^*}{m} E_0 + \left(1 - \frac{m^*}{m}\right) E \approx \frac{m^*}{m} (E_0 - E). \quad (2.27)$$

Der Transmissionskoeffizient kann dann für $E_{\perp} < \phi_{\text{eff}}$ vereinfacht werden zu

$$T(E) \propto \exp[-p_1 (E_0 - E)], \quad (2.28)$$

2 Grundlagen

wobei der Vorfaktor p_1 mit $m^* < 0$ gegeben ist durch

$$p_1 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2 \phi_{\text{eff}}}} \frac{(-m^*)}{m} z. \quad (2.29)$$

Damit ist der entscheidende Term in Gl. 2.23

$$(n_p \cdot T)(E) \propto \Theta(E_0 - E) \exp[-p_1(E_0 - E)] \quad (2.30)$$

abweichend zum Ergebnis in Kap. 2.4.1 nicht mehr einfach durch eine δ -Funktion ersetzbar, vielmehr handelt es sich (für $m^* < 0$) um ein zu kleineren Energien exponentiell abfallendes Signal, welches am Bandmaximum E_0 abgeschnitten ist (s. Abb. 2.9(b)).

Wie in Kap. 2.4.1 ist an dieser Stelle die Lebensdauer-Verbreiterung noch nicht berücksichtigt. Dies geschieht wieder durch Lorentzfunktionen. Da nun aber ein Intervall von Energien des Oberflächenzustandes zum Spektrum beiträgt, muß die Energieabhängigkeit der Lebensdauer (s. Kap. 2.2) einbezogen werden. Dazu wird $n_p \cdot T$ als Integral über Lorentzfunktionen geschrieben, die mit $T(E)$ gewichtet sind:

$$(n_p \cdot T)(E) \propto \int \frac{\Gamma(\varepsilon)}{(E - \varepsilon)^2 + \left(\frac{\Gamma(\varepsilon)}{2}\right)^2} \Theta(E_0 - \varepsilon) \exp[-p_1(E_0 - \varepsilon)] d\varepsilon. \quad (2.31)$$

Eine Faltung dieser Funktion mit f' gemäß Gl. 2.23 dient als Fitmodell für die Auswertung der Tunnelspektren, welches gegenüber dem Modell aus Kap. 2.4.1 über einen weiteren freien Parameter für die Beschreibung der quadratischen Energieabhängigkeit von Γ verfügt.

Zwar sind die Näherungen, welche zu Gl. 2.27 und 2.28 führen, für ein stark dispergierendes Band nicht gültig, qualitativ kann dieses Modell aber in das von Li *et al.* überführt werden [Müh00]. Während ein relativ großer p_1 -Faktor für das Auftreten einer scharfen Resonanz verantwortlich ist, führt die kleinere effektive Masse bei den *sp*-artigen Oberflächenzuständen der Edelmetalle zu einem sehr kleinen p_1 -Faktor, so daß der exponentielle Abfall vernachlässigbar wird und nur noch die durch Lorentzlinien verbreiterte Stufenfunktion² übrig bleibt, identisch zur angegebenen Formulierung in [Li98c]. Tatsächlich kann man auch bei den Tunnelspektren der Edelmetalle eine Abweichung von der Stufenfunktion in Form eines schwachen Abfalls von dI/dU zu größeren Energien erkennen, wenn man das Spektrum über ein größeres Energieintervall betrachtet (vgl. [Li99, Lim03a]).

Abb. 2.9 faßt die für verschieden starke Dispersionen zu erwartenden STS-Linienformen nochmals zusammen. Während also bei ARPES aufgrund der hohen Winkelauflösung stets eine δ -Funktion gemessen wird, welche durch die endliche Lebensdauer zu einer Lorentzlinie verbreitert, ist die Linienform bei STS von der Dispersion des Oberflächenbandes abhängig.

²Die Form der verbreiterten Stufe entspricht einer arctan-Funktion.

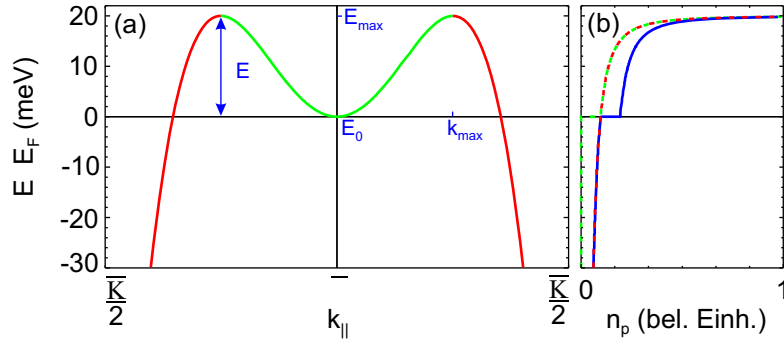


Abbildung 2.10: Beispiel für die Dispersion (a) und die zugehörige Zustandsdichte n_p (b) des Lu-Oberflächenbandes im vorgestellten Modell mit $E_0 = 0$, $\Delta E = 20$ meV und $k_{\max} = \bar{K}/4$. In blau ist die totale Zustandsdichte gezeigt, welche bei E_{\max} divergiert. Die dem grünen Zweig der Dispersion zugeordnete Zustandsdichte hat nur Beiträge zwischen E_0 und E_{\max} .

2.4.3 Modell für Lutetium

Das im vorigen Kapitel vorgestellte Modell für die Linienform der Lanthanid-Oberflächenzustände in der STS beschreibt die meisten der in Kap. 6 vorgestellten Spektren sehr gut. Wie sich allerdings zeigen wird, führt es im Falle des Oberflächenzustands von Lu(0001) nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Mögliche Ursachen hierfür werden im Detail in Kap. 6.1.3 diskutiert. Allerdings zeigt schon ein Vergleich des Modells mit den Lanthanid-Bandstrukturen aus Kap. 2.1 ein mögliches Problem. Das Modell 2.4.2 nimmt ein monoton dispergierendes Band gemäß dem Modell quasifreier Elektronen an. Ein genauer Blick auf die Dispersion des Oberflächenzustands von Lu(0001) zeigt jedoch ein deutlich von den anderen Elementen abweichendes Verhalten: Während in Bandstruktur-Rechnungen das Oberflächenband von La, Ce und Gd vom Brillouin-zonenzentrum $\bar{\Gamma}$ ausgehend zu kleineren Energien *abwärts* dispergiert, zeigt Lu(0001) zunächst eine *aufwärts* weisende, extrem flache Dispersion, fällt dann aber auf halbem Weg zum Brillouin-zonenrand wieder ab, bevor es am Rand mit den Volumen-*d*-Bändern hybridisiert (s. Abb. 2.1). Das resultierende lokale Maximum bei $k_{\parallel} \neq 0$ führt zu einer Singularität in der Zustandsdichte, die berücksichtigt werden muß. Dazu soll im folgenden ein erweitertes Modell für die Linienform des Tunnelspektrums vorgestellt werden, welches die Details der Dispersion im Lu(0001)-Oberflächenband einbezieht und in Kap. 6.1.3 Anwendung findet.

Die einfachste Erweiterung ist, die Annahme einer parabolischen Dispersion vierter Ordnung des Oberflächenbandes:

$$E(k_{\parallel}) = E_0 + ak_{\parallel}^2 + bk_{\parallel}^4 \quad (2.32)$$

mit $a > 0$ und $b < 0$. Damit entspricht $E(k_{\parallel} = 0) = E_0$ dem lokalen Minimum der Energie am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Am Punkt $k_{\max} := \sqrt{-a/2b}$ befindet sich das Maximum des Bandes mit der Energie $E_{\max} = -a^2/4b + E_0 =: \Delta E + E_0$. Somit können die Parameter a und b durch die anschaulicheren Parameter k_{\max} und ΔE ersetzt werden:

$$E(k_{\parallel}) = E_0 + 2\Delta E \left(\frac{k_{\parallel}}{k_{\max}} \right)^2 - \Delta E \left(\frac{k_{\parallel}}{k_{\max}} \right)^4. \quad (2.33)$$

2 Grundlagen

Daraus folgt für $k_{\parallel} \geq k_{\max}$:

$$k_{\parallel}(E) = \sqrt{k_{\max}^2 \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{E_0 - E}{\Delta E}} \right)}, \quad (2.34)$$

und die Zustandsdichte des Oberflächenbandes kann berechnet werden:

$$n_p \propto k_{\parallel} \left| \frac{dk_{\parallel}}{dE} \right| = \left| \frac{k_{\max}^2}{\Delta E \sqrt{1 + \frac{E_0 - E}{\Delta E}}} \right|. \quad (2.35)$$

Da in diesem Modell keine einfache quadratische Dispersion vorliegt, ist die Näherung für den Transmissionskoeffizienten nach Gl. 2.28 nicht mehr gültig. $T(E)$ muß also aus Gl. 2.25 berechnet werden:

$$T(E) = \exp \left(-2z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\phi_{\text{eff}} - E_{\perp})} \right) = \exp \left(-2z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\phi_{\text{eff}} - E) + k_{\parallel}^2} \right), \quad (2.36)$$

wobei im Bereich $E_0 < E < E_{\max}$ darauf zu achten ist, daß zwei Lösungen existieren, d.h. für dieselbe Energie gibt es dann zwei mögliche Beiträge zum Tunnelstrom mit jeweils anderem Impuls $k_{\parallel}^{(a)} < k_{\max}$ bzw. $k_{\parallel}^{(b)} > k_{\max}$. Dies wird durch Addition zweier Transmissionskoeffizienten $T_a + T_b$ berücksichtigt. Für $E < E_0$ wird $T_a := 0$ gesetzt.

Als letzter Schritt wird wieder die Lebensdauer-Verbreiterung durch Integration über Lorentzfunktionen hinzugefügt:

$$\frac{dI}{dU} = p_0 \int \int \frac{\Gamma(\varepsilon)}{(E - \varepsilon)^2 + \left(\frac{\Gamma(\varepsilon)}{2}\right)^2} n_p(E) (T_a(E) + T_b(E)) f'(E - eU, T) d\varepsilon dE. \quad (2.37)$$

Die Fitroutine in diesem Modell besitzt also sieben freie Parameter: p_0 , E_0 , ΔE , k_{\max} , Γ , ϕ_{eff} und z , wobei dank der Bandstruktur-Rechnung von Lu(0001) ΔE und k_{\max} auf einen zu den theoretischen Ergebnissen kompatiblen Bereich eingeschränkt werden können. Auch die Werte der letzten beiden Parameter können eingeschränkt werden, weil die Barrierenhöhe sich nicht wesentlich von der Austrittsarbeit von Lutetium ($\sim 3,3$ eV) unterscheiden wird und der typische Abstand der Spitze $\sim 5 \dots 15$ Å beträgt.

Abschließend sollte darauf hingewiesen werden, daß die Lebensdauer lediglich energieabhängig betrachtet wird, während keine Abhängigkeit von k_{\parallel} in diesem Modell berücksichtigt wird. Dies könnte jedoch durchaus der Fall sein, da z.B. Interband-Streuung mit Volumenbändern für einen angeregten Zustand weit weg von $\bar{\Gamma}$ sehr viel wahrscheinlicher ist als im Zentrum der Brillouinzone (s. Kap. 2.2). Die physikalischen Zusammenhänge sind leider so kompliziert, daß sie nicht in ein einfaches Modell integriert werden können. Genauere Rechnungen sind hier erforderlich [Vit03].

2.4.4 Einfluß der STM-Spitze: Stark-Effekt

Der Einfluß der STM-Spitze auf eine Messung ist seit Entwicklung der Methode immer wieder diskutiert worden. Abgesehen von Artefakten in der Tunnelspektroskopie, die

von der Zustandsdichte der Spitze verursacht werden (s. Kap. 3.3), hat das durch die angelegte Tunnelspannung entstehende elektrische Feld zwischen Spitze und Probenoberfläche den wohl größten Einfluß auf die Probe. Sie führt z.B. an Halbleiteroberflächen zu einer lokalen Bandverbiegung und kann einen Quantenpunkt induzieren [Dom99]. An Metalloberflächen wird durch die Spitze bei relativ großen Spannungen ein Oberflächenplasmon erzeugt, welches beim Zerfall zu Photonenemission führt [Ber98]. Bisher ging man aber davon aus, daß in Metallen bei kleinen Tunnelspannungen das elektrische Feld der Spitze einen vernachlässigbaren Effekt hat, weil es sehr effektiv abgeschirmt werden kann.

Neuere Messungen zeigen nun, daß auch bei kleinen Tunnelspannungen die elektronische Struktur von Metallen signifikant beeinflusst werden kann [Lim03a, Krö04]. Während die Messung der inversen Lebensdauer mittels STS identisch mit dem Ergebnis aus jüngsten ARPES-Messungen ist, unterscheidet sich die Bindungsenergie am Bandminimum bei den beiden Methoden um einige meV [Rei01]. Den Unterschied durch eine verunreinigte Oberfläche bei der PES zu erklären, wie in der Vergangenheit oft üblich, ist also nicht möglich: Zwar ändert sich mit dem Realteil der Selbstenergie die Bindungsenergie, dann aber würde auch der Imaginärteil, also die inverse Lebensdauer, größer sein müssen (s. Kap. 2.2). Limot *et al.* konnten zeigen, daß dieser Unterschied vielmehr durch den Einfluß der STM-Spitze entsteht und mit abnehmendem Spitze-Probe-Abstand zunimmt [Lim03a, Krö04]. Die Beobachtung kann als Stark-Effekt interpretiert werden. Bei für STS-Messungen üblichen relativ großen Spitze-Probe-Abständen führt das elektrische Feld zu einer Verschiebung der Bindungsenergie des Oberflächenzustands. Bei sehr kleinen Abständen wird der Stark-Effekt durch die Absenkung des Bildladungspotentials dominiert. Das als dritte mögliche Ursache diskutierte Kontaktpotential zwischen der Wolfram-Spitze und der Ag(111)-Oberfläche konnte mittels Modellrechnungen ausgeschlossen werden.

Das wohl wichtigste Ergebnis von Limot *et al.* – weil es die Rastertunnelspektroskopie im allgemeinen betrifft – ist die Feststellung, daß selbst noch bei den größtmöglichen technisch realisierbaren Spitze-Probe-Abständen³ der Stark-Effekt nicht verschwunden ist. Dies muß bei der Untersuchung von Oberflächen mittels STS im Vergleich zu anderen Methoden mit hoher Energieauflösung berücksichtigt werden. Da der Stark-Effekt aufgrund der verschiedenen möglichen Beiträge kaum abgeschätzt werden kann, ist eine Quantifizierung nur mit Hilfe von Modellrechnungen möglich.

Eine Relevanz im Falle der hier untersuchten Lanthanidmetall-Oberflächen ist allerdings noch nicht gegeben, weil selbst die besten ARPES-Messungen noch deutlich höhere Linienbreiten messen als STS (s. Kap. 6). Unterschiede in der Bindungsenergie können also durch die Selbstenergie erklärt werden. Erst wenn es der PES gelingt, gleiche Linienbreiten zu messen wie die STS, wird ein Vergleich der Bindungsenergien unter Berücksichtigung des Stark-Effekts möglich sein.

2.5 Der Kondo-Effekt

Der Kondo-Effekt ist einer der bekanntesten Vielteilcheneffekte in der Festkörperphysik. Er tritt auf, wenn ein magnetisches Defektatom in ein (nichtmagnetisches) Metall

³Der maximale Abstand ist durch die minimal noch meßbaren Tunnelströme (einige pA) begrenzt.

2 Grundlagen

eingebraucht wird. Dies kann zu Anomalien im elektrischen Widerstand, der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität führen [Hew93]. Die bekannteste Anomalie ist ein Widerstandsminimum bei einer charakteristischen Temperatur T_K , der sog. Kondo-Temperatur. Ursache ist die Spin-Flip-Streuung der delokalisierten Elektronen des Leitungsbands mit den ungepaarten Elektronen des magnetischen Defektatoms. Unterhalb der Kondo-Temperatur bilden die Leitungselektronen eine antiferromagnetische Ladungswolke um das magnetische Atom, um dessen Spin abzuschirmen. In der elektronischen Struktur bildet sich ein neuer Vielteilchen-Singulett-Zustand, der in der Spektroskopie als scharfer Peak hoher Zustandsdichte direkt bei der Fermi-Energie erscheint und als Kondo-Resonanz bezeichnet wird.

In der Vergangenheit wurde der Kondo-Effekt hauptsächlich mit makroskopischen Meßmethoden studiert, obwohl es sich um einen stark lokalen Effekt auf atomarer Skala handelt. In jüngster Zeit gelang es mehreren Gruppen, die hohe Orts- und Energieauflösung von STS bei tiefen Temperaturen auszunutzen, um den Kondo-Effekt von einzelnen magnetischen Atomen zu studieren, welche auf Edelmetall-Oberflächen adsorbiert wurden [Li98a, Mad98, Man00, Jam00, Nag02, Kno02, Sch02a, Lim03b, Wah04a]. Einige Arbeiten beschäftigen sich mit der Änderung bis hin zur Zerstörung der Kondo-Resonanz für Di- und Trimere [Che99, Jam01, Mad02]. An auf Kohlenstoff-Nanoröhren deponierten magnetischen Clustern wurde ebenfalls der Kondo-Effekt nachgewiesen [Odo00]. Die Erfolge auf experimenteller Seite wurden von einigen Theorie-Arbeiten begleitet, welche versuchen, die Details der STS-Messungen zu verstehen [Usj00, Sch00a, Kas00, Pli01, Mad01, Lin03, Mer04].

Aufgrund von Hybridisierung des lokalen Zustands am Defektatom mit dem Leitungsband des Substrats erscheint die Kondo-Resonanz in der STS als Fano-Profil [Fan61]

$$\frac{dI}{dU} \propto \frac{(\epsilon + q)^2}{\epsilon^2 + 1} \quad (2.38)$$

mit

$$\epsilon = \frac{eU + \epsilon_0}{k_B T_K} . \quad (2.39)$$

ϵ_0 gibt die Position der Resonanz (relativ zu E_F) an, und q bestimmt die Linienform der Resonanz. Für $q \rightarrow \infty$ ist das Fano-Profil identisch mit einer Lorentzfunktion der Breite⁴ (FWHM)

$$\Gamma = 2k_B T_K . \quad (2.40)$$

Im Falle $q = 0$ ergibt sich eine Antiresonanz bzw. ein Dip, also eine Lorentzlinie mit negativer Amplitude. Für $q \approx 1$ ist die Linienform asymmetrisch. Alle bis dato mit STS studierten Kondo-Systeme zeigen Werte $q \sim 0...1$. Meist wird der q -Wert dadurch erklärt, daß für den Tunnelprozeß zwei interferierende Kanäle zur Verfügung stehen [Pli01]: Zum einen kann ein Elektron direkt in die Kondo-Resonanz tunneln (dies entspricht dem Spin-Flip-Prozeß, der in Abb. 2.11 als Weg 1 bezeichnet ist), zum anderen kann ein Elektron in das Leitungsband des Substrats tunneln (Weg 2). $q = 0$ entspricht dem Fall, daß der Tunnelprozeß nur über das Leitungsband stattfindet, während $q \rightarrow \infty$

⁴Streng betrachtet ist diese Beziehung nur gültig, wenn $T \ll T_K$.

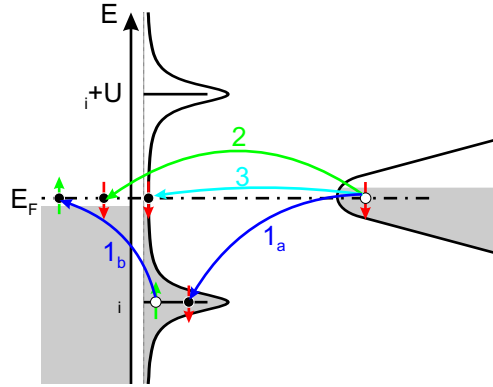


Abbildung 2.11: Mögliche Tunnelkanäle in einem Kondo-System: Spin-Flip-Streuung als virtueller Übergang über die Resonanz ϵ_i des Kondo-Atoms (Weg 1) und direktes Tunneln in das Leitungsband des Substrats (Weg 2). Wenn ϵ_i sehr nah an der Fermi-Kante ist, geht das Kondo-System in ein gemischt-valentes über, bei dem neben Spin- auch Ladungsfluktuation auftritt (Weg 3). (Nach [Pli01].)

nur direktes Tunneln in die Kondo-Resonanz bedeutet. Neuere Arbeiten schlagen aber die Möglichkeit vor, daß q eher durch die elektronische Struktur des Metallsubstrats bestimmt wird [Lin03, Mer04].

Die jüngsten Arbeiten konzentrieren sich auf die Fragestellung, wie die an der Oberfläche gemessenen Kondo-Temperaturen quantitativ zu verstehen sind. Sie unterscheiden sich deutlich von T_K -Werten aus Volumenmessungen, aber auch die Verwendung verschiedener Oberflächen desselben Elements führt zu anderen T_K . So zeigen einzelne Kobalt-Atome auf den (100)- und (111)-Oberflächen von Kupfer und Silber und auf Au(111) sehr unterschiedliche Kondo-Temperaturen zwischen 50 und 100 K [Kno02, Wah04a].

Ein Blick auf die Theorie des Kondo-Effekts zeigt, daß die Hybridisierung des lokalen Zustands mit dem Leitungsband des Metallsubstrats einen großen Einfluß auf die Kondo-Temperatur hat, welche in einem einfachen Modell durch [Hew93]

$$k_B T_K \sim D |2J\rho_0|^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2J\rho_0}\right) \quad (2.41)$$

gegeben ist. D ist die Bandbreite des Leitungsbandes und ρ_0 die Zustandsdichte bei E_F . J beschreibt die antiferromagnetische Kopplung der Leitungselektronen mit dem lokalen magnetischen Moment und kann mit der Schrieffer-Wolff-Transformation als Funktion der Hybridisierung V und der intraatomaren Coulomb-Abstoßung U ausgedrückt werden:

$$J = \frac{|V|^2 U}{|\epsilon_i| |\epsilon_i + U|}, \quad (2.42)$$

wobei $\epsilon_i < 0$ die Energie des lokalisierten Zustands ist. Eine Darstellung unter Verwendung der halben Breite des hybridisierten Zustands

$$\Delta = \pi |V|^2 \rho_0 \quad (2.43)$$

2 Grundlagen

führt auf folgende Beziehung für die Kondo-Temperatur:

$$k_B T_K \sim D \sqrt{\frac{\Delta U}{|\epsilon_i| |\epsilon_i + U|}} \exp\left(-\pi \frac{|\epsilon_i| |\epsilon_i + U|}{2\Delta U}\right). \quad (2.44)$$

Im symmetrischen Anderson-Modell ist $|\epsilon_i| = |\epsilon_i + U| = U/2$, somit nimmt die Schrieffer-Wolff-Transformation eine einfache Form an:

$$J = \frac{4|V|^2}{U} = \frac{4\Delta}{\pi\rho_0 U}. \quad (2.45)$$

Für den Wert der Kondo-Temperatur ist vor allem der Exponent in Gl. 2.41 entscheidend. Mit einem anderen Substrat kann sich sowohl die Zahl der nächsten Nachbarn gegenüber dem Adatom ändern als auch die Hybridisierung zu den einzelnen Nachbaratomen selbst [Kno02, Wah04a]. Aber auch ρ_0 unterscheidet sich bei den Substraten, insbesondere durch die Existenz eines Oberflächenzustands bei den (111)-Oberflächen der Edelmetalle [Kli00]. Dessen Beitrag ist allerdings nicht vollends verstanden. Während eine Reihe von Arbeiten keinen Einfluß des Oberflächenzustands auf T_K findet [Kno02, Lim03b, Wah04a], zeigen die Messungen der sog. *quantum mirages* durch Manoharan *et al.* sowie jüngste Rechnungen, daß der Oberflächenzustand zum Kondo-Effekt beiträgt [Man00, Lin03, Mer04]. Insbesondere die laterale Abnahme der Kondo-Resonanz, welche ebenfalls noch nicht verstanden ist, deutet die Möglichkeit an, daß der Oberflächenzustand den Kondo-Effekt auch dominieren kann [Mer04].

Es fällt auf, daß alle STS-Studien zum Kondo-Effekt einzelner Atome ausschließlich auf Edelmetall-Substraten durchgeführt wurden. Zudem sind (mit einer Ausnahme [Li98a]⁵) nur 3d-Übergangsmetalle als Kondo-Atome verwendet worden. In Kap. 7.1 wird versucht, mit den Seltenen Erden einen neuen Weg einzuschlagen. Insbesondere in Bezug auf die Diskussion um den Einfluß der Oberfläche ist Lutetium als Substrat interessant, weil es bisher keinen Kondo-Effekt im Volumen gezeigt hat⁶.

Ein weiterer großer Unterschied aller bisherigen Studien im Vergleich zu den hier vorgestellten Ergebnissen ist die Lage des Kondo-Atoms. Während die Kondo-Atome in allen o.g. Arbeiten als *Adatome* untersucht wurden, welche *auf* der Oberfläche des Substrats liegen, ist es bei den in Kap. 7.1 vorgestellten Experimenten erstmalig gelungen, Kondo-Atome *in* die Oberflächenlage einzubetten⁷. Dies hat einen entscheidenden Einfluß auf die Hybridisierung.

⁵Jüngste Untersuchungen lassen vermuten, daß in der Ce/Ag(111)-Studie von Li *et al.* nicht einzelne Adatome, sondern Dimere beobachtet wurden – eine weitere Ausnahme dieses Systems, welche den direkten Vergleich mit den anderen Studien erschwert [Sil04].

⁶Eine Arbeit interpretiert Volumenmessungen an schwach mit Gd legiertem Lu mit dem sog. ferromagnetischen Kondo-Effekt [Coc78]. Dieser hat jedoch eine Kondo-Temperatur von 0 Kelvin, eine Kondo-Resonanz ist also nicht zu erwarten [Hew93].

⁷Auch die Gruppe um M. A. Schneider hat ein solches Experiment durchgeführt, die Ergebnisse sind aber noch nicht veröffentlicht [Wah04b].