

5 Austauschaufspaltungen der (0001)-Oberflächenzustände

Wie in Kap. 2.1 bereits diskutiert, wird bei den Lanthanidmetallen der Zusammenhang zwischen der Austauschaufspaltung verschiedener Bänder und der magnetischen Ordnung nach wie vor kontrovers diskutiert. Für die sehr nah an der Fermikante gelegenen (0001)-Oberflächenzustände ist die Rastertunnelspektroskopie die am besten geeignete Methode, um die Austauschaufspaltung Δ_{ex} mit hoher Präzision zu messen. Die folgenden Ergebnisse sollen helfen, das allgemeine Verständnis für Δ_{ex} zu erweitern. In Kap. 5.1 wird zunächst gezeigt, wie sich die Grundzustands-Aufspaltung ($T = 0$) über die Lanthanidenreihe ändert. Kap. 5.2 zeigt die Temperaturabhängigkeit $\Delta_{ex}(T)$ für verschiedene Lanthanide, welche mit der Magnetisierung verglichen wird. In Kap. 5.3 wird für die Gd(0001)-Oberfläche der Zusammenhang zwischen Magnetisierung und Austauschaufspaltung vertieft, indem untersucht wird, ob sich der *finite-size*-Effekt dünner Gd-Schichten auch in Δ_{ex} wiederfindet.

5.1 Abhängigkeit von der 4f-Besetzung

An den (0001)-Oberflächen der dreiwertigen Lanthanide La, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm und Lu wurden Tunnelspektren bei $T = 10$ K aufgenommen (s. Abb. 5.1). Das STM ermöglicht eine vorherige Kontrolle des zu untersuchenden Probenbereichs. Dies und die hohe Reproduzierbarkeit der Spektren an verschiedenen Stellen einer Probe sowie für verschiedene Proben garantiert, daß der Einfluß von Defekten, Verunreinigungen oder Adsorbaten ausgeschlossen werden kann.

Das nichtmagnetische Metall La (kein 4f-Elektron, d.h. Gesamt-Spin $S = 0$) ist nicht austauschtaufgespalten. Der (0001)-Oberflächenzustand zeigt daher nur ein Maximum im STS-Signal. Die Asymmetrie der Linienform aufgrund der abwärts gerichteten Banddispersion ist deutlich zu erkennen. Eine detaillierte Diskussion der Linienform, insbesondere der Linienbreite, folgt in Kap. 6. Zunächst soll nur die Lage der Peaks analysiert werden (vgl. Tab. 6.1). Ein Fit mit Modell 2.4.2 ergibt $E_0 = (130 \pm 5)$ meV, d.h. das Band ist um $\bar{\Gamma}$ herum unbesetzt, wie schon die gerechnete Bandstruktur (Abb. 2.1(a)) erwarten ließ [Bih04, Chu04]. Das Bandmaximum liegt im Experiment allerdings 45 meV unter dem gerechneten Wert von 175 meV.

Das ebenfalls nichtmagnetische Lu (voll besetzte 4f-Schale, $S = 0$) zeigt analog nur ein ausgeprägtes, scharfes Maximum direkt an der Fermikante. Mit dem Modell 2.4.2 liegt das Bandmaximum um $\bar{\Gamma}$ bei $E_0 = (2 \pm 1)$ meV, der Fit führt aber nicht zu einer befriedigenden Übereinstimmung zwischen den Daten und dem Modell (s. ausführliche Diskussion der detaillierten Form des Spektrums in Kap. 6.1.3). Ein Fit mit Modell 2.4.3, bei dem um $\bar{\Gamma}$ ein lokales Minimum angenommen wird, führt zu deutlich besserer Übereinstimmung, wobei $E_0 = (-17 \pm 1)$ meV und $E_{\max} = (3 \pm 1)$ meV bei

5 Austauschaufspaltungen der (0001)-Oberflächenzustände

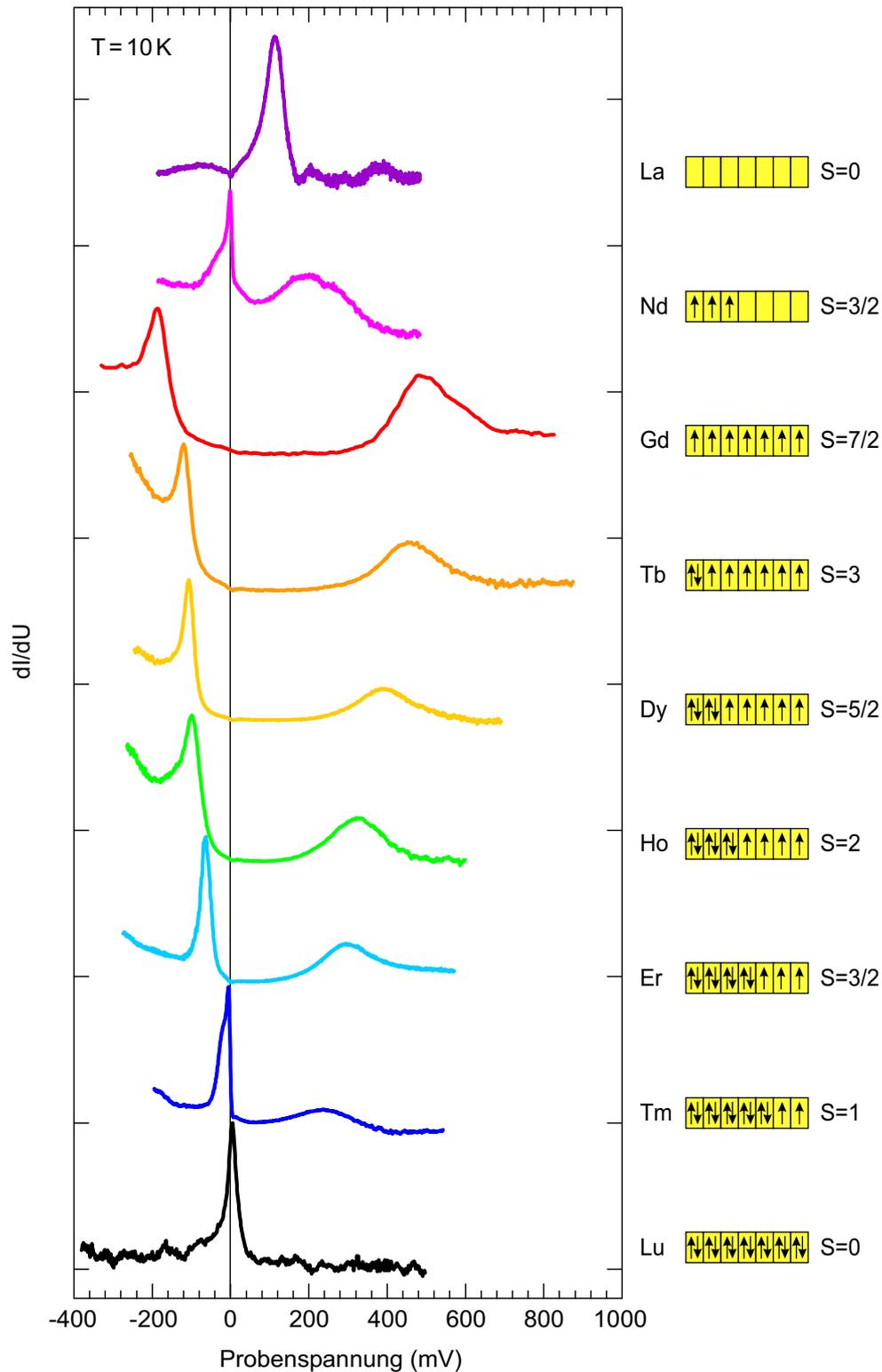


Abbildung 5.1: Rastertunnelspektren der (0001)-Oberflächenzustände für verschiedene dreiwertige Lanthanidmetalle bei $T = 10\text{ K}$. Rechts sind die jeweilige Besetzung der 4f-Schale nach den Hund'schen Regeln und der resultierende Gesamtspin gezeigt. Alle Spektren sind normiert auf den jeweiligen Maximalwert.

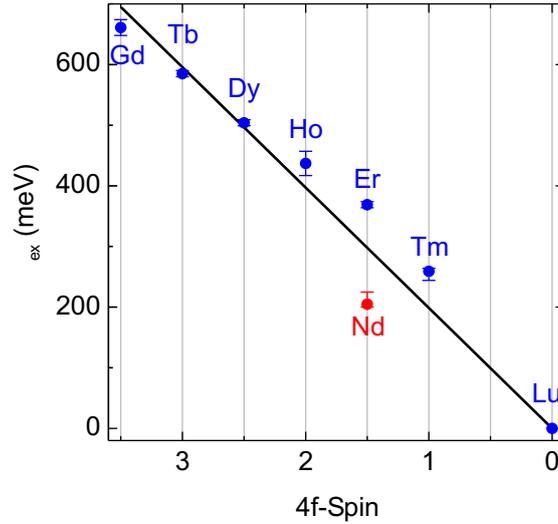


Abbildung 5.2: Spinabhängigkeit der Austauschaufspaltung bei $T = 10$ K (vgl. Tab. 6.1). Die schwarze Linie entspricht einem Linearfit und zeigt eine signifikante Abweichung zu tendenziell höheren Aufspaltungen, während das leichte Nd deutlich nach unten abweicht.

$k_{\max} = (0,65 \pm 0,01) \text{ \AA}^{-1}$ (vgl. Abb. 2.10). In beiden Fällen ist das Band also zum Teil unbesetzt, der weit größere Bereich liegt aber unterhalb E_F . Gegenüber der Rechnung (s. Abb. 2.1(b)) zeigt sich auch hier eine Abweichung hin zu niedrigerer Energie, die mit ca. 100 meV allerdings deutlich größer ausfällt.

Bei den magnetischen Lanthanidmetallen ($S > 0$) spaltet der (0001)-Oberflächenzustand aufgrund der Austauschwechselwirkung auf in eine Majoritätskomponente unterhalb E_F und einen unbesetzten Minoritätszustand. Da die Messungen bei $T = 10$ K und somit deutlich unterhalb der höchsten magnetischen Ordnungstemperatur (d.h. der Curie-Temperatur im Fall von Gd, der Néel-Temperatur bei den übrigen; vgl. Tab. 2.1) durchgeführt wurden und die Atome der Oberflächenebene ferromagnetisch ordnen, sind die Aufspaltungen in guter Näherung als identisch zur Grundzustands-Aufspaltung ($T = 0$) anzusehen (Ausnahme: Nd, vgl. Kap. 5.2.2). Man kann bereits in den Rohdaten eine Beziehung zwischen der Aufspaltung und dem Gesamt-Spin erkennen. Abb. 5.2 zeigt die Systematik bei Auftragung von Δ_{ex} als Funktion von S . Auf den ersten Blick ist $\Delta_{ex} \propto S$, was bereits an verschiedenen Bändern in den Lanthanidmetallen gezeigt wurde [Sch99a, Müh00, Sch00c, Sch02b]. Aus dem Linearfit ergibt sich die effektive Austauschkopplung als Konstante $J_{\text{eff}} = (199 \pm 1) \text{ meV}$. Bei genauerer Betrachtung ist allerdings zu erkennen, daß die Meßwerte signifikant von der Ausgleichsgeraden abweichen. Betrachtet man zunächst nur den Verlauf für die schweren Lanthanide (ab Gd, blaue Punkte), so weicht Δ_{ex} gegenüber einem linearen Verhalten mit zunehmender 4f-Besetzung systematisch immer stärker nach oben ab. Demgegenüber zeigt Nd als Repräsentant eines leichten Lanthanids (rot) eine deutliche Abweichung zu einer kleineren Aufspaltung.

Das nichtlineare Verhalten von Δ_{ex} als Funktion des 4f-Spins konnte in PES-Studien bislang nicht gezeigt werden, weil die Fehlertoleranz zu groß für diesen kleinen Effekt war. Auch die ersten STS-Ergebnisse waren noch nicht ausreichend, um eine signifikante Abweichung nachweisen zu können [Müh00]. Eine nichtlineare Abhängigkeit, d.h. eine sich ändernde Austauschkopplung, ist aber nicht überraschend, sondern im Gegenteil

5 Austauschaufspaltungen der (0001)-Oberflächenzustände

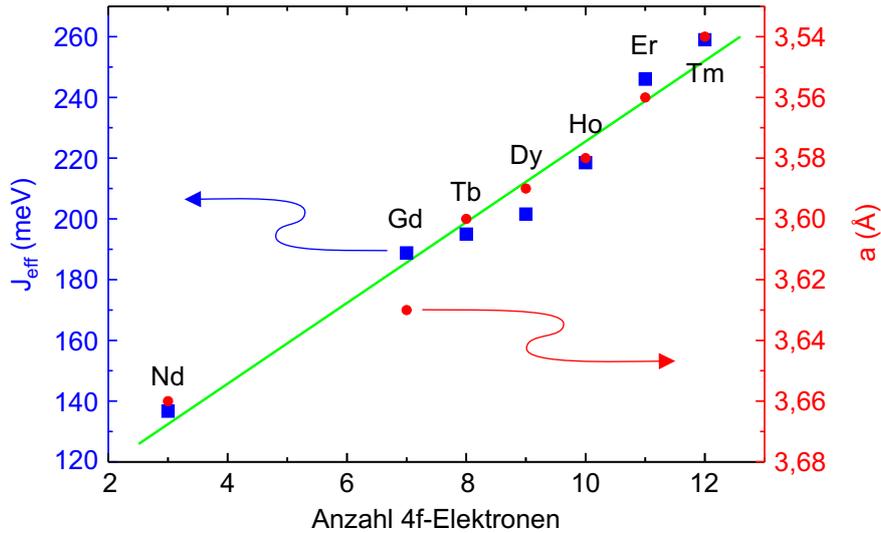


Abbildung 5.3: Vergleich der effektiven Austauschkopplungen J_{eff} des Oberflächenbandes (blau) mit den Gitterkonstanten a (rot) der untersuchten Lanthanidmetalle. Die Lanthanidenkontraktion kann die beobachteten Austauschaufspaltungen qualitativ gut erklären, wobei $\Delta J_{\text{eff}} \propto -\Delta a$.

zu erwarten. Wegen der Lanthanidenkontraktion ändert sich nämlich der intraatomare $4f$ - $5d$ -Überlapp und damit auch das für die Aufspaltung relevante Austauschintegral monoton über die Lanthanidenreihe. Anschaulich wird dies in Abb. 5.3, wo für jedes Element einzeln $J_{\text{eff}} = \Delta_{\text{ex}}/S$ bestimmt wurde und über die Anzahl der $4f$ -Elektronen aufgetragen ist (blau). Zum Vergleich ist die Gitterkonstante a als Maß für die Lanthanidenkontraktion gezeigt (rot). Mit abnehmender Gitterkonstante nimmt die Kopplung zu, wobei die Kontraktion die Änderung von J_{eff} qualitativ gut wiedergibt. Ein Linearfit ergibt $\Delta J_{\text{eff}} = -\Delta a \cdot (1,0 \pm 0,1) \text{ eV/\AA}$. Man kann also annehmen, daß die $5d$ -Orbitale über die Reihe näher an den Kern rücken, während die $4f$ -Orbitale sich kaum ändern. Damit vergrößert sich deren Überlapp und erhöht J_{eff} und entsprechend auch Δ_{ex} .

5.2 Temperatur-Abhängigkeit

Wie bereits in Kap. 2.1 erwähnt, ist der Einfluß des Magnetismus auf die elektronische Struktur der Seltenen Erden nach wie vor ein offenes Problem. Kontroversen zeigen sich vor allem in der Temperaturabhängigkeit der Austauschaufspaltung verschiedener Bänder. Während man im Fall des (0001)-Oberflächenzustands zuerst annahm, daß Δ_{ex} in der paramagnetischen Phase verschwindet [Wes96], konnte mit STS gezeigt werden, daß eine Restaufspaltung bestehen bleibt [Bod98, Bod99]. Die Auswertung der Tunnel-spektren bei hohen Temperaturen kann aber problematisch sein, weil sich durch das thermische Ausschmieren der Fermikanten von Spitze und Probe die Energieauflösung deutlich verschlechtert. Die mittels STS untersuchten Metalle von Gd ($T_C = 293 \text{ K}$) und Tb ($T_N = 230 \text{ K}$) zeigen die höchsten Ordnungstemperaturen. Um das Verhalten von Δ_{ex} oberhalb von T_C bzw. T_N genauer studieren zu können, ist die Wahl eines Lanthanidmetalls mit kleiner Ordnungstemperatur sinnvoll, so daß im relevanten Temperaturbereich eine hohe STS-Auflösung garantiert ist. Die in den folgenden Kapiteln

untersuchten Metalle Tm und Nd mit Néel-Temperaturen deutlich unter 100 K sind in diesem Zusammenhang ideale Kandidaten.

In Kap. 5.3 wird eine andere Idee verfolgt: Durch Verwendung ultradünner Gd-Schichten reduziert sich wegen des *finite-size*-Effekts T_C und rückt so ebenfalls in einen Bereich, der mit einem Tieftemperatur-STM zugänglich ist. In den vorgestellten Messungen soll geklärt werden, ob eine Korrelation zwischen der reduzierten Curie-Temperatur und der Austauschaufspaltung des Oberflächenzustands existiert.

5.2.1 Tm

Abb. 5.4 zeigt Rastertunnelspektren mehrerer Tm(0001)/W(110)-Filme mit einer nominellen Schichtdicke von 30 ML. Die Filme wurden bis ca. 700 K getempert und zeigen bereits ein deutliches Stranski-Krastanov-Wachstum ähnlich Abb. 3.4(b). Die Messung der Spektren erfolgte (mit Ausnahme des bei 10 K aufgenommenen) während des Abkühlens von STM und Probe, sie sind daher teilweise durch Drift beeinflusst. Durch den Vergleich von Spektren mit unterschiedlicher Richtung der Spannungsrampe ist jedoch gewährleistet, daß die Drift lediglich den Untergrund des Spektrums verändert, während die relevanten Formen sich nicht ändern (vgl. Abb. 3.6).

Auf den ersten Blick ist bereits in den Spektren eine Tendenz erkennbar. Bei tiefen Temperaturen ($T < 50$ K) sind die Majoritätskomponente knapp unterhalb und die Minoritätskomponente deutlich oberhalb E_F des aufgespaltenen Oberflächenzustands identifizierbar. Um $T_N = 58$ K rücken die beiden Maxima zusammen, wobei die Majoritätskomponente über die Fermikante schiebt. Für $T \gg T_N$ ist nur noch ein breites, asymmetrisches Maximum knapp oberhalb E_F erkennbar.

Um Δ_{ex} quantitativ ermitteln zu können, wurden die Spektren mit Lorentzkurven (entsprechend Modell 2.4.1) gefittet, was wegen der zum Teil starken asymmetrischen Formen der Peaks nicht immer zu befriedigenden Ergebnissen führt. Eine Analyse unter Berücksichtigung der Dispersion (Modell 2.4.2) ist hier aber nicht zuverlässig, weil die Asymmetrie auch durch die o.g. Drift entstanden sein könnte. Für die Ermittlung des Peakmaximums ist die Analysemethode für die Spektren unterhalb 60 K ausreichend.

Wie in Abb. 5.5 zu erkennen ist, verringert sich Δ_{ex} anfangs wenig von (259^{+5}_{-15}) meV bei 10 K auf (200 ± 10) meV bei 50 K. Ungewöhnlich ist dabei, daß der Majoritätszustand bei 10 K zunächst näher an E_F zu liegen scheint und dann (bei $T \gtrsim 20$ K) einen Sprung zu niedrigerer Energie macht, bevor er monoton mit größer werdender Temperatur zu höheren Energien verschiebt. Dabei ist allerdings zu beachten, daß der scheinbare Majoritätszustand bei 10 K bei genauer Betrachtung offensichtlich aus zwei Komponenten besteht: einem Peak mit Lorentzprofil bei ca. -20 meV und einem zweiten, sehr schmalen Peak, dessen Form eher durch ein Fano-Profil beschrieben werden kann (vgl. lokales Minimum knapp über E_F). Vermutlich entspricht die erste Komponente dem Majoritätszustand, der von einem zusätzlichen Effekt an der Fermi-Kante überlagert wird. Letzterer verschwindet bei höheren Temperaturen. Die Ursache ist unbekannt, Möglichkeiten werden aber in Kap. 7.2 diskutiert.

Während die Form der Tunnelspektren bis ca. 50 K kaum Unterschiede zeigt, reduziert sich die Aufspaltung in einem engen Temperaturintervall um T_N sehr stark. Ab ca. 70 K ist die spektrale Form wieder sehr ähnlich, und es zeigt sich ein breiter, asymmetrischer Peak. Es kann nicht eindeutig festgestellt werden, ob sich dieser Peak aus zwei Maxima

5 Austauschaufspaltungen der (0001)-Oberflächenzustände

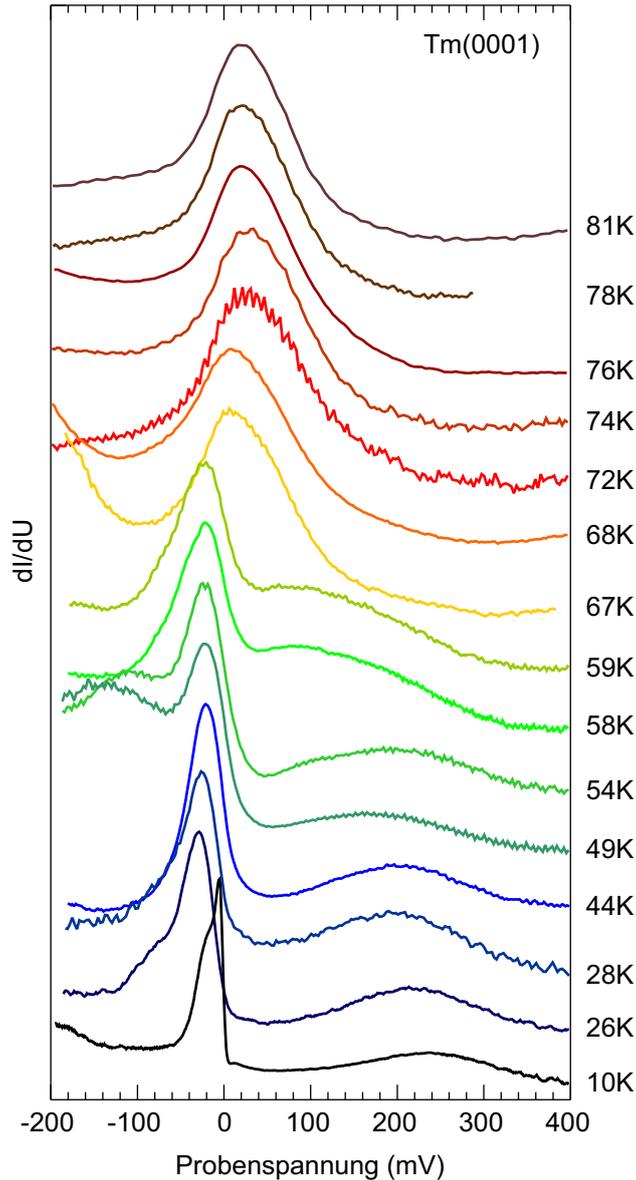


Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeit des Tm(0001)-Rastertunnelspektrums. Die jeweilige Probentemperatur ist rechts neben den Spektren angegeben. Die Austauschaufspaltung ist hier nicht immer eindeutig identifizierbar aufgrund von Artefakten in einigen Spektren.

oder nur einem zusammensetzt. Das bei 68 K aufgenommene Spektrum zeigt allerdings deutlich eine Schulter an der rechten Flanke, so daß man davon ausgehen kann, daß hier immer noch eine endliche Austauschaufspaltung von (60 ± 30) meV vorhanden ist. Das Maximum des Majoritätszustands liegt nun oberhalb E_F , er ist also teilweise unbesetzt. Die Spektren höherer Temperatur zeigen die gleiche Form wie das bei 67 K, allerdings ist die Schulter nicht mehr klar erkennbar. Wegen der Asymmetrie kann angenommen werden, daß nach wie vor $\Delta_{ex} > 0$ ist. Ein Fit mit zwei Lorentzkurven führt zu (50 ± 30) meV. Da aber andere Ursachen für die asymmetrische Form nicht ausgeschlossen werden können, ist auch eine verschwindende Austauschaufspaltung möglich (was durch das Herunterziehen der Fehlerbalken bis auf $\Delta_{ex} = 0$ in Abb. 5.5 angedeutet ist).

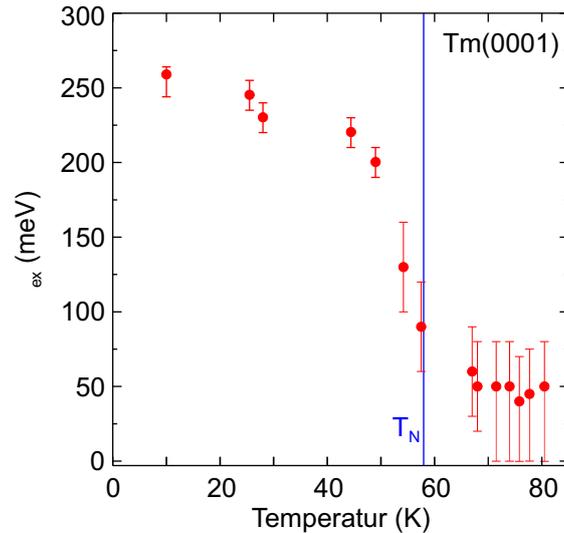


Abbildung 5.5: Temperaturabhängigkeit der Austauschspaltung des Tm(0001)-Oberflächenzustands. Die blaue Linie markiert die Néel-Temperatur.

Es kann also geschlossen werden, daß sich die Temperaturabhängigkeit der Austauschspaltung qualitativ wie die des von Bode *et al.* untersuchten Tb(0001)-Oberflächenzustands verhält [Bod99]: Bis kurz unter T_N ändert sich Δ_{ex} nur wenig. Beginnend ab ca. 50 K wird die Aufspaltung schnell kleiner. Erst bei ca. 70 K, deutlich über T_N , scheint sich eine konstante Restaufspaltung von ca. 50 meV einzustellen. Wie auch bei Tb kreuzt das Maximum des Majoritätspeaks etwa bei T_N die Fermikante. Außerdem zeigt sich auch der Tm(0001)-Oberflächenzustand unbeeindruckt von der Änderung der magnetischen Struktur bei der Curie-Temperatur $T_C = 32$ K, was allerdings nicht überraschend ist. Denn beide Metalle bleiben innerhalb der Oberflächenlage ferromagnetisch geordnet, und die Lokalisierung des Oberflächenzustands senkrecht zur Oberfläche ist so stark, daß praktisch kein Überlapp mit der Suboberflächenlage vorhanden ist, deren Magnetisierungsvektor oberhalb T_C gegenüber dem der Oberfläche gekippt ist.

5.2.2 Nd

Nd(0001) stellt im Vergleich zu den anderen hier untersuchten magnetischen Lanthanidmetallen eine Ausnahme dar, weil es als einziges eine antiferromagnetische Ordnung der 4f-Spins *innerhalb* der Oberflächenlage zeigt. Dieser Unterschied muß in der folgenden Diskussion berücksichtigt werden. Wegen seiner extrem kleinen Néel-Temperatur von 20 K ist es aber noch besser geeignet als Tm, um die Frage zu klären, ob oberhalb T_N noch eine Änderung der Austauschspaltung des Oberflächenzustands auftritt.

Abb. 5.6 faßt die Ergebnisse der Untersuchung mehrerer 30 ML dicker Nd(0001)-Filme zusammen. Die Filme wurden während der Präparation bis auf ca. 800 K getempert, was zu geschlossenen Filmen führt, auf denen sich allerdings erste Inselnetzwerke (ähnlich Abb. 3.5(c)) bilden. Die Spektren wurden, wie im Falle von Tm, während des Abkühlens aufgenommen und zeigen teilweise einen durch Drift beeinflussten Untergrund. Auch hier kann man sofort erkennen, daß die Austauschspaltung des Oberflächenzustands kontinuierlich bis ca. 80 K abnimmt, was deutlich über T_N liegt.

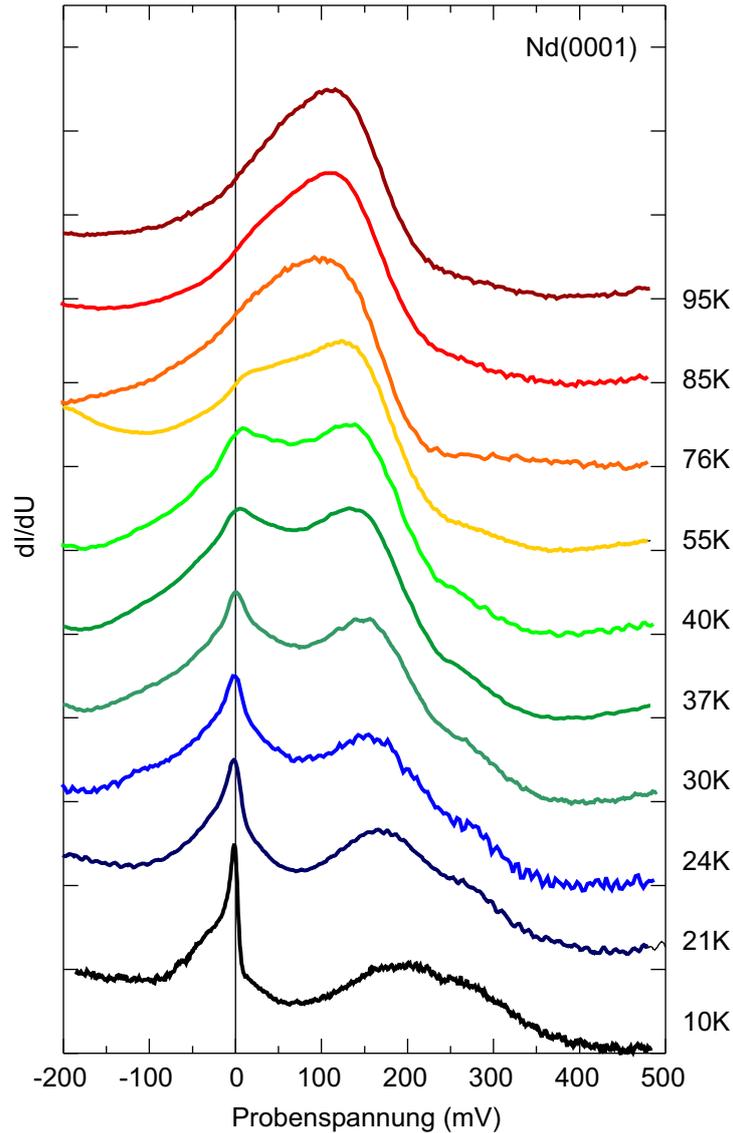


Abbildung 5.6: Temperaturabhängigkeit des Nd(0001)-Rastertunnelspektrums. Die jeweilige Proben­temperatur ist rechts neben den Spektren angegeben.

Für die quantitative Analyse wird wieder das einfache Modell 2.4.1 genutzt. Dabei zeigen sich zwei Besonderheiten, welche im Fit berücksichtigt wurden. Erstens zeigen die Spektren bis 55 K rechts vom Minoritätszustand eine Schulter bei (270 ± 5) meV, die bei 10 K noch eine relativ hohe Intensität besitzt, mit zunehmender Temperatur aber an Gewicht verliert. Dabei bleibt die Bindungsenergie konstant. Die Ursache für dieses zusätzliche Signal ist unbekannt. Die Temperatur-Unabhängigkeit deutet aber darauf hin, daß der Peak keinen direkten Zusammenhang mit dem Oberflächenzustand hat.

Eine weitere Besonderheit ist im Spektrum bei 10 K zu erkennen: Ähnlich wie bei Tm zeigt sich direkt an der Fermikante eine scharfe Resonanz. Wegen seiner besonderen Form (Fano-Profil) und des Verschwindens bei höherer Temperatur ist dieser Peak vermutlich nicht Teil des Oberflächenzustands, sondern auf einen anderen Effekt zurückzuführen (s. Diskussion in Kap. 7.2). Als Majoritätszustand ist daher der etwas breitere Peak bei ca. -15 meV zu identifizieren.

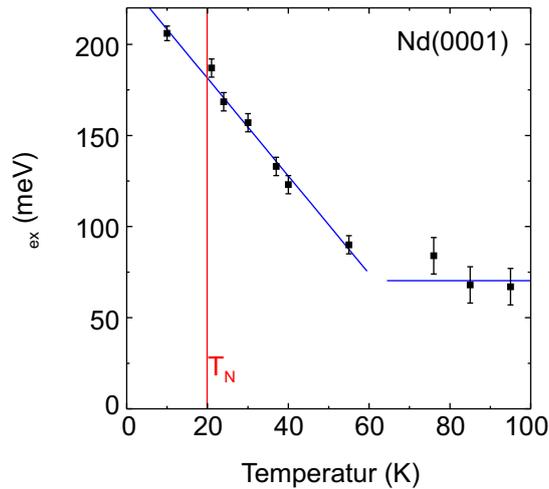


Abbildung 5.7: Temperaturabhängigkeit der Austauschspaltung des Nd(0001)-Oberflächenzustands. Die blauen Linien dienen zur Orientierung. Die Néel-Temperatur $T_N = 19,9$ K ist rot markiert.

Die aus der Fitanalyse ermittelte temperaturabhängige Austauschspaltung zeigt Abb. 5.7. Demnach nimmt Δ_{ex} linear mit steigender Temperatur ab von (206 ± 4) meV bei 10 K bis auf (90 ± 5) meV bei 55 K, weit oberhalb T_N . Darüber stellt sich eine konstante Restaufspaltung von (70 ± 10) meV ein. Somit verhält sich Nd qualitativ genauso wie die ebenfalls antiferromagnetischen Tb [Bod99] und Tm (Kap. 5.2.1). Die Aufspaltung des Oberflächenzustands ändert sich auch oberhalb der Néel-Temperatur, wo langreichweitige magnetische Ordnung nicht mehr existiert. Der Majoritätszustand, der für $T < T_N$ unterhalb E_F und damit besetzt ist, schiebt beim Übergang in die paramagnetische Phase über die Fermikante und wird damit teilweise unbesetzt. Ebenfalls gemeinsam mit Tb und Tm und auch mit dem ferromagnetischen Gd ist die Eigenschaft, daß im Hochtemperaturbereich eine konstante Restaufspaltung bestehen bleibt.

Anders als bei den übrigen in dieser Arbeit untersuchten Lanthanidmetallen kann man bei dem kleinen T_N von Nd nicht davon ausgehen, daß die Messung bei 10 K dem Grundzustandsspektrum (d.h. $T = 0$) entspricht, dies um so mehr, als Nd auch noch bei sehr tiefen Temperaturen in der Oberflächenlage antiferromagnetisch geordnet bleibt. Die Temperaturabhängigkeit von Δ_{ex} ermöglicht hier eine Abschätzung: Nimmt man an, daß zu tieferen Temperaturen hin die Aufspaltung im Extremfall weiterhin linear zunimmt, so würde die Extrapolation auf $T = 0$ zu der oberen Schranke $\Delta_{ex}(T = 0) < 225$ meV führen. Diese mögliche Nullpunktaufspaltung wurde im übrigen bereits in Abb. 5.2 durch ein nach oben größeres Fehlerintervall berücksichtigt, ändert aber nichts an der Feststellung einer signifikant kleineren Austauschspaltung als bei dem das gleiche Spinnmoment besitzenden Er(0001) (s. Kap. 5.1).

5.2.3 Diskussion

Die vorgestellten Ergebnisse für Tm und Nd zusammen mit den Daten von Tb zeigen einige Gemeinsamkeiten, welche im folgenden zusammengefaßt und diskutiert werden. Zunächst ist die Austauschspaltung, wie auch beim ferromagnetischen Gd, weit oberhalb der höchsten magnetischen Ordnungstemperatur T^* (d.h. $T^* = T_C$ bei Gd,

5 Austauschaufspaltungen der (0001)-Oberflächenzustände

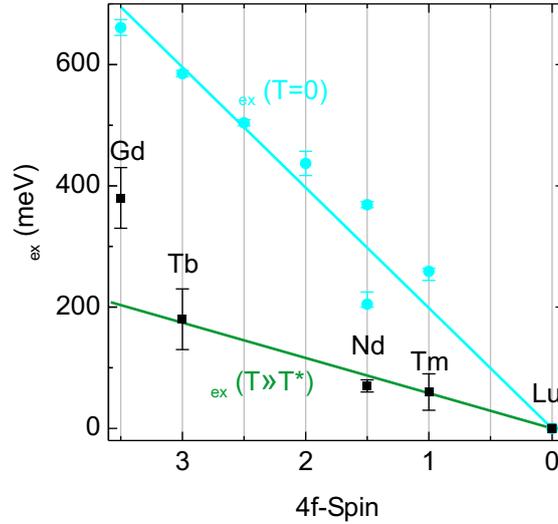


Abbildung 5.8: Restaufspaltung des (0001)-Oberflächenzustands einiger Lanthanidmetalle weit oberhalb der höchsten magnetischen Ordnungstemperatur T^* als Funktion des $4f$ -Spins (schwarze Punkte; Werte für Gd und Tb aus [Bod99]) und Linearfit (grün). Zum Vergleich ist die Nullpunktaufspaltung (s. Kap. 5.1) ebenfalls dargestellt (hellblau).

$T^* = T_N$ bei den anderen) konstant, was durch die intraatomare Wechselwirkung des $4f$ -Spins mit den relativ stark lokalisierten $5d$ -Elektronen hervorgerufen wird (s. Gl. 2.1). Am sauerstoffinduzierten Oberflächenzustand der Lanthanidmetalle konnte gezeigt werden, daß die Restaufspaltung in der paramagnetischen Phase (wie die Nullpunktaufspaltung) annähernd linear mit dem $4f$ -Spinnmoment skaliert [Sch02b]. Es ist demnach sinnvoll anzunehmen, daß dies ebenfalls für die Restaufspaltung der reinen Lanthanidmetall-Oberflächenzustände gilt. Dies kann in Abb. 5.8 bestätigt werden. Hier ist $\Delta_{ex}(T \gg T^*)$ als Funktion des $4f$ -Spins aufgetragen (schwarze Punkte), wobei für Gd und Tb die Werte von Bode *et al.* benutzt wurden [Bod99]. Abgesehen vom deutlich abweichenden Gd kann man eine lineare Beziehung annehmen, wobei aus der Steigung die effektive lokale Austauschkopplung $J_2^{\text{eff}} = (60 \pm 20)$ meV ermittelt werden kann. Mit Gl. 2.1 und dem Ergebnis für die Kopplung im Grundzustand $J_{\text{eff}} = (199 \pm 1)$ meV (s. Kap. 5.1) kann der temperaturabhängige interatomare Anteil der Austauschkopplung bestimmt werden zu $J_1^{\text{eff}} = (140 \pm 20)$ meV.

Die starke Abweichung des Gd-Wertes könnte ein Hinweis darauf sein, daß die Restaufspaltung kleiner ist als von Bode *et al.* ermittelt [Bod98]. Dies ist durchaus möglich, weil nach kritischer Betrachtung der bei 300 K bereits stark verbreiterten Rastertunnelspektren mit schwach ausgeprägten Oberflächenzustands-Peaks weitaus größere Fehler (> 100 meV) in der Bestimmung der Aufspaltung anzunehmen sind als angegeben.

Die zweite Gemeinsamkeit aller untersuchten antiferromagnetischen Lanthanidmetalle ist die Temperaturabhängigkeit der Austauschaufspaltung oberhalb der Néel-Temperatur. Dies ist zunächst nicht verständlich, weil keine langreichweitige magnetische Ordnung mehr existiert und man nur noch die konstante Restaufspaltung durch die intraatomare Wechselwirkung erwarten sollte. Da der Oberflächenzustand aber lateral eine endliche Ausdehnung hat, sollten sich kurzreichweitige Ordnungsphänomene in Δ_{ex} zeigen. In einem Ferromagneten existieren auch oberhalb von T^* noch magnetisch geordnete Bereiche, nur sind diese zeitlich und räumlich nicht stabil. Die Größe dieser

Bereiche ist durch die Spin-Korrelationslänge ξ gegeben, welche bei T^* divergiert und oberhalb von T^* proportional zu $(T/T^* - 1)^{-\nu}$ abnimmt (mit dem kritischen Exponenten ν) [Sta71]. Während kurzreichweitige Ordnung in der einfachen Molekularfeldtheorie des Ferromagnetismus nicht berücksichtigt wird, versucht die sog. Oguchi-Methode, die Austauschwechselwirkung eines Spinpaares \vec{S}_i und \vec{S}_j (statt nur eines einzigen Spins) im effektiven Feld der sie umgebenden Spins zu behandeln [Sta71]. Der sich daraus ergebende kurzreichweitige Ordnungsparameter $\tau = 4 \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ (im Fall $S = \frac{1}{2}$) verhält sich zunächst für $0 < T < T^*$ qualitativ ähnlich wie in der Weiss-Molekularfeldtheorie, besitzt aber bei T^* noch einen endlichen Wert und fällt danach mit T^{-1} ab. Die sich auch noch oberhalb T^* ändernde Austauschaufspaltung kann also durch kurzreichweitige Ordnung verursacht werden. Dies bestätigt noch einmal, daß der Oberflächenzustand tatsächlich auch lateral relativ stark lokalisiert sein muß. Suszeptibilitätsmessungen an Terbium wurden ebenfalls dahingehend interpretiert, daß lokalisierte antiferromagnetische Ordnung bis ca. 50 K oberhalb von T_N besteht [Gre82]. Am ferromagnetischen Gd wurden mittels Neutronenstreuung [Chi78] und Photoelektronenbeugung [Tob98] ebenfalls Hinweise auf kurzreichweitige Ordnung gefunden. Dies läßt darauf schließen, daß auch der Gd(0001)-Oberflächenzustand oberhalb von T_C noch eine kleiner werdende Aufspaltung zeigt, was die Abweichung in Abb. 5.8 weiter reduzieren würde. Von Bode *et al.* wurde dies zwar nicht beobachtet [Bod98], möglicherweise können solch kleine Änderungen in den STS-Messungen oberhalb 300 K allerdings nicht mehr aufgelöst werden.

Die Empfindlichkeit auf Nahordnung könnte auch die alte Kontroverse um die Frage nach einer erhöhten Oberflächen-Curie-Temperatur von Gd(0001) erklären (s. Kap. 2.1) [Dow97]. Während aus Experimenten, welche die Frage durch Messungen am Oberflächenzustand zu klären versuchten, auf ein scheinbar erhöhtes T_C an der Oberfläche geschlossen wurde, zeigen Experimente, welche empfindlicher auf die langreichweitige Ordnung sind, daß dies zweifellos nicht der Fall ist [Arn00, Mai02].

Als weitere gemeinsame Eigenschaft der untersuchten antiferromagnetischen Lanthanide zeigt sich, daß der Majoritätszustand stets um T^* die Fermikante kreuzt. Während er also bei tiefen Temperaturen vollständig besetzt ist, wird das Band in der paramagnetischen Phase zunehmend entvölkert. Was zunächst wie ein Zufall aussieht, hat vermutlich einen direkten Zusammenhang zum Magnetismus. Denn der bei $T = 0$ besetzte und zu 100% spinpolarisierte Majoritätszustand kann nicht mehr zur magnetischen Kopplung beitragen, wenn er unbesetzt wird. Das Ergebnis ist somit ein weiterer Hinweis darauf, daß die Lanthanidmetalle keine erhöhte Ordnungstemperatur an der Oberfläche besitzen.

5.3 finite-size-Effekt

Ein dicker Gd-Film besitzt die Volumen-Curie-Temperatur $T_C = 293$ K. Für dünne Filme (wenige Atomlagen) werden aufgrund des *finite-size*-Effekts reduzierte Übergangstemperaturen gemessen (s. Abb. 2.4) [Far93]. Es stellt sich die Frage, wie sich diese auf die Temperaturabhängigkeit der Austauschaufspaltung auswirkt. Bode *et al.* zeigten mittels STS, daß die Austauschaufspaltung des Oberflächenzustands bis T_C temperaturabhängig ist, darüber bleibt eine konstante Restaufspaltung bestehen [Bod98]. Wenn

5 Austauschaufspaltungen der (0001)-Oberflächenzustände

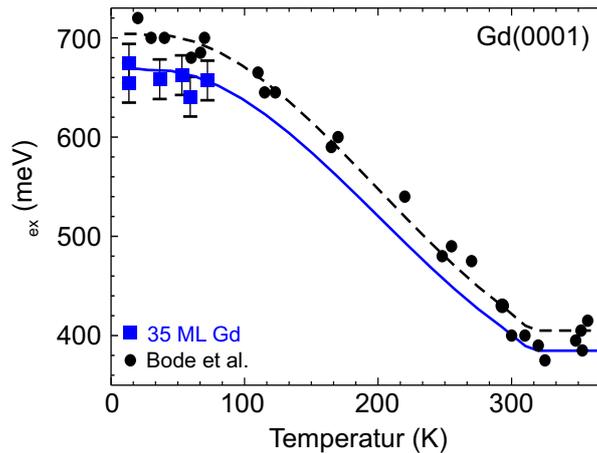


Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit der Austauschaufspaltung des Gd(0001)-Oberflächenzustands: Mit dem Tieftemperatur-STM sind zuverlässige Messungen nur bis ca. 100 K möglich (blaue Punkte). In diesem Bereich bleibt die Austauschaufspaltung weitgehend konstant, identisch mit dem Ergebnis von Bode *et al.* (schwarze Punkte) [Bod98]. Die Linien dienen als Orientierung.

Δ_{ex} also mit T_C skaliert, d.h. $\Delta_{ex}(T) = \Delta_{ex}(T/T_C)$, so kann man erwarten, daß die Aufspaltung eines dünnen Films mit der reduzierten Übergangstemperatur $T_C = T_C(d)$ skaliert, wobei d die Schichtdicke ist.

Bislang konnte der *finite-size*-Effekt in der Austauschaufspaltung nicht gezeigt werden. Dies ist allerdings zum einen durch inhomogene Schichtdicken erklärbar [Bod98, Get98], zum anderen durch Messungen bei zu kleinen Temperaturen [Müh00]. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit Gd-Filme von unterschiedlicher, lokal homogener Schichtdicke im Temperaturbereich 10...100 K untersucht, um die Frage zu klären, ob sich der *finite-size*-Effekt auf die Austauschaufspaltung des Oberflächenzustands auswirkt.

Abb. 5.9 zeigt zunächst die auf einem geschlossenen, 35 ML dicken Gd-Film bestimmte Austauschaufspaltung als Funktion der Temperatur (blaue Punkte). Die zugrundeliegenden Meßdaten werden in Kap. 6.3 ausführlicher vorgestellt. Im Vergleich mit den Daten von Bode *et al.* sind die Werte systematisch etwas kleiner [Bod98]. Dies ist zum einen durch die unterschiedliche Analyse zu erklären ist (statt nur die Maxima des Majoritäts- und Minoritätszustands – ohne Berücksichtigung des Untergrunds – zu bestimmen, wurden hier die Modelle 2.4.1 und 2.4.2 verwendet). Zudem ist die Energieauflösung hier deutlich besser, weil auch die STM-Spitze gekühlt wird. Davon abgesehen sind die Ergebnisse übereinstimmend: Bis 100 K ändert sich die Aufspaltung kaum.

Als Orientierungshilfe sind die Daten aus [Bod98] bis 300 K mit einem Polynom gefittet (schwarze Strichlinie). Abgesehen von den kleineren Werten durch die in dieser Arbeit verwendete Analyse ist davon auszugehen, daß die Temperaturabhängigkeit identisch ist. Eine um 5% reduzierte Kurve (blaue Linie in Abb. 5.9) beschreibt diesen Sachverhalt angemessen. Im folgenden dient sie als Referenz für $\Delta_{ex}(T, d = \infty)$ eines unendlich dicken Gd-Films.

Für die Messung von dünnen Gd-Schichten wurden nominell 2...3 ML Gd aufgedampft und bis maximal 900 K getempert. Dies führt zu Stranski-Krastanov-Wachstum mit

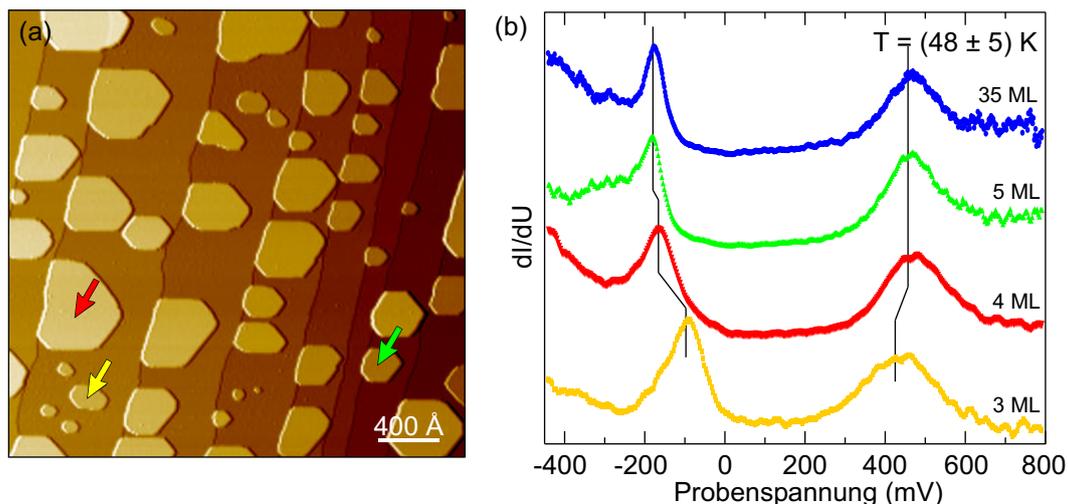


Abbildung 5.10: (a) Topographie eines 2,2 ML dicken Gd-Films nach Tempern bis auf 900 K. Die Pfeile markieren Inseln mit lokaler Schichtdicke von 3 (gelb), 4 (rot) und 5 ML (grün) (1 V, 1 nA). (b) Schichtdickenabhängigkeit des Tunnelspektrums von Gd(0001) bei ca. 50 K.

Inseln von 200...400 Å Durchmesser und Höhen von 3...5 ML (Abb. 5.10(a)). Den auf den dünnen Inseln bei ca. 50 K aufgenommenen Rastertunnelspektren (Abb. 5.10(b)) ist zum Vergleich das Spektrum eines dicken Films nebengestellt (blau). Während das 5-ML-Spektrum sich kaum von dem des dicken Films unterscheidet, verringert sich die Austauschspaltung für 4 ML leicht und für 3 ML deutlich. Die Ergebnisse für $\Delta_{ex}(T, d)$ zwischen 10 und 100 K sind in Abb. 5.11 zusammengefaßt. Bei den 5 ML hohen Inseln (grüne Punkte) erkennt man keine signifikante Abweichung vom Verhalten des 35 ML dicken Films. Nach Abb. 2.4 beträgt $T_C(d = 5 \text{ ML}) \approx 120 \text{ K}$ [Far93]. Nimmt man an, daß die Austauschspaltung entsprechend dem *finite-size*-Gesetz mit der reduzierten Curie-Temperatur des dünnen Films skaliert, d.h.

$$\Delta_{ex}(T, d) = \Delta_{ex}\left(T \cdot \frac{T_C(\infty)}{T_C(d)}, \infty\right), \quad (5.1)$$

so würde man für 5 ML einen Verlauf gemäß der grünen Kurve in Abb. 5.11 erwarten, welche der mit dem Faktor $T_C(\infty)/T_C(d)$ in der Temperatur skalierten blauen Referenzkurve entspricht. Während die Daten bis 60 K im Rahmen des Fehlers ($\pm 20 \text{ meV}$) mit diesem Verlauf vereinbar sind, zeigt sich bei 80 K ein signifikanter Unterschied.

Deutlicher werden die Abweichungen bei den Daten für 4 ML hohe Inseln (rote Punkte). Hier ist $T_C(4 \text{ ML}) \approx 66 \text{ K}$ (Extrapolation aus [Far93]) zu erwarten, was zu der roten Kurve führen sollte. Die gemessenen Aufspaltungen sind einerseits signifikant kleiner als im dicken Film, andererseits viel größer als man nach Gl. 5.1 erwarten würde. Auffällig ist darüber hinaus, daß die gemessenen Aufspaltungen starken Streuungen unterliegen, welche deutlich größer sind als die Fehlertoleranz. Solch große Streuungen wurden am 35-ML-Film nicht beobachtet. Eine klare Temperaturabhängigkeit kann den Daten nicht entnommen werden.

Am deutlichsten ist der beobachtete Trend bei den Daten von 3 ML hohen Inseln zu sehen: Während die Aufspaltung bei tiefer Temperatur bei allen Schichtdicken gleich ist, d.h. $\Delta_{ex}(T = 10 \text{ K}, d) = (670 \pm 20) \text{ meV}$, werden zwischen 30 und 60 K viel kleinere

5 Austauschspaltungen der (0001)-Oberflächenzustände

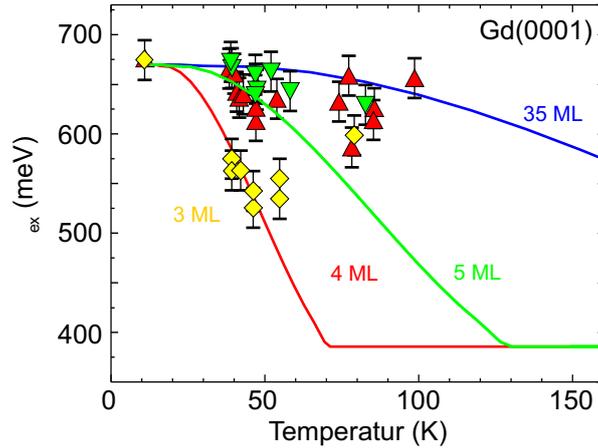


Abbildung 5.11: Temperaturabhängigkeit der Austauschspaltung des Gd(0001)-Oberflächenzustands für 3 ML (gelbe Punkte), 4 ML (rot) und 5 ML (grün) im Vergleich zu einem dicken Film (blaue Linie, vgl. Abb. 5.9).

Werte gemessen. Aber auch hier ist die Streuung wieder sehr groß. Besonders stark weicht der Wert bei 80 K ab: Er paßt weder zum Verhalten eines dicken Films noch zu dem des dünnen. Die Curie-Temperatur eines 3-ML-Films ist nicht bekannt. Falls eine Extrapolation des *finite-size*-Gesetzes nach Farle *et al.* zulässig ist, dann würde die Curie-Temperatur verschwinden, d.h. der Film würde keinen Phasenübergang vom Para- zum Ferromagneten zeigen. Andererseits zeigt die volle Aufspaltung bei 10 K, daß der Dreilagfilm bei dieser Temperatur ferromagnetisch geordnet sein muß.

Messungen an 2 ML hohen Inseln konnten nicht durchgeführt werden, weil trotz vieler Filmpräparationen mit unterschiedlichen nominellen Schichtdicken und Temperaturniemals Inseln mit dieser Schichtdicke gefunden werden konnten. Vermutlich ist diese Lagenhöhe thermodynamisch ungünstiger als eine und drei Monolagen. Bode *et al.* ist es in zwei Schritten gelungen, Gd-Inseln mit 2 ML Dicke herzustellen, indem auf einer zuvor präparierten, getemperten Gd-Monolage bei Zimmertemperatur zusätzlich 0,5 ML Gd ohne anschließendes Tempern aufgedampft wurden [Bod98]. Es gibt allerdings Hinweise, daß auf diese Art gewachsene Inseln eine andere Stapelung aufweisen als getemperte Schichten [Get98], was auch die völlig andere Temperaturabhängigkeit von Δ_{ex} als bei den hier gezeigten 3...5 ML erklären könnte.

Um die vorgestellten Ergebnisse verstehen zu können, muß man berücksichtigen, daß der Oberflächenzustand nicht nur auf lang- sondern vielmehr auf kurzreichweitige Ordnung empfindlich ist. Die reduzierte Curie-Temperatur des dünnen Films ist ein Phänomen langreichweitiger magnetischer Wechselwirkung und kann z.B. durch volumenintegrierende Messungen der Magnetisierung ermittelt werden. Der nur auf eine sehr kleine Umgebung empfindliche Oberflächenzustand ist dagegen empfindlich auf Nahordnungsphänomene. Wie Kap. 5.2 zeigte, führt kurzreichweitige Ordnung bereits bei dicken Filmen auch noch oberhalb der höchsten Ordnungstemperatur (wenn die magnetische Fernordnung bereits zusammengebrochen ist) zu einer Temperaturabhängigkeit der Austauschspaltung des Oberflächenzustands.

Abb. 5.11 zeigt zwar einen Einfluß des *finite-size*-Effekts auf die Austauschspaltung, diese verhält sich aber nicht wie nach Gl. 5.1 zu erwarten war. Offensichtlich sorgen Nahordnungsphänomene für ein weitaus komplizierteres Verhalten als im Fall

eines dicken Films. Wie sich kurzreichweitige Ordnung in einem dimensionsreduzierten System verhält, wurde bis dato noch nicht untersucht. Daher muß an dieser Stelle offen gelassen werden, wie sich der *finite-size*-Effekt auf die Nahordnung auswirkt.

Eine alternative Erklärung für die Meßergebnisse, insbesondere auch für die starke Streuung der Datenpunkte in Abb. 5.11, ergibt sich aus der Betrachtung der Morphologie des Gd-Films (Abb. 5.10(a)). Die Inseln sind mit Durchmessern $> 400 \text{ \AA}$ zwar lateral viel ausgedehnter als vertikal, dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, daß die elektronische Struktur bei diesen begrenzten Strukturen gegenüber einem makroskopisch ausgedehnten, dünnen Film modifiziert ist. Allerdings zeigen bereits Messungen auf ein und derselben Insel unterschiedliche Austauschspaltungen. Ein lokaler Einfluß auf den Magnetismus einer Insel könnte auch von den nur wenige 100 \AA entfernten Nachbarinseln unterschiedlicher Schichtdicke stammen. Zudem ist die Rolle der ersten Gd-Monolage unklar, über die alle Inseln miteinander verbunden sind¹. Ein möglicher Effekt der Morphologie kann nur ausgeschlossen werden, wenn die Messungen an einem geschlossenen dünnen Film mit homogener Schichtdicke wiederholt werden. An solch einem Film könnte man dann auch die derzeit noch unbekannte Curie-Temperatur für Schichtdicken unterhalb von 5 ML mittels *ac*-Suszeptibilitätsmessungen bestimmen [Far93]. Die direkte Kontrolle der Schichtdicke mit dem STM wäre aber leider nicht mehr möglich, so daß man bei der Filmpräparation auf eine gute Kalibrierung der Dampfstratenmessung angewiesen wäre.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die durch den *finite-size*-Effekt reduzierte Curie-Temperatur einen Einfluß auf die Austauschspaltung des Gd(0001)-Oberflächenzustands hat. Wegen seiner starken Lokalisierung ist dieser Zustand aber auch auf kurzreichweitige Ordnung so empfindlich, daß umgekehrt eine quantitative Untersuchung des *finite-size*-Effekts (z.B. die Bestimmung der reduzierten Curie-Temperatur) vermutlich nicht möglich ist. Die Ergebnisse bieten aber einen interessanten Ausgangspunkt für zukünftige Untersuchungen von Nahordnungsphänomenen.

5.4 Fazit

Die Untersuchung des (0001)-Oberflächenzustands bei 10 K, d.h. nahe des Grundzustands, bestätigt theoretische Vorhersagen [Ahu94], nach der sich die Lanthanidenkontraktion in der Austauschspaltung als Abweichung von einer linearen $4f$ -Spinabhängigkeit zeigt. Daß in allen bisherigen Messungen nur eine lineare Beziehung $\Delta_{ex} \propto S_{4f}$ gemessen werden konnte, liegt daran, daß der Effekt der Lanthanidenkontraktion sehr klein ist. An diesem Experiment zeigt sich eindrucksvoll die Überlegenheit der Rastertunnelspektroskopie, bei tiefen Temperaturen mit hoher Energieauflösung auf nachgewiesenermaßen defektfreien Oberflächen den ausgeprägten Oberflächenzustand messen zu können.

Die temperaturabhängigen Messungen bestätigen, daß die Austauschspaltung sowohl ein Stoner-artiges Verhalten (unterhalb der höchsten magnetischen Ordnungstemperatur $T < T^*$) als auch *spin-mixing*-Verhalten ($T \gg T^*$) zeigt, was dahingehend interpretiert werden kann, daß der Oberflächenzustand zwar relativ stark lokalisiert ist,

¹Messungen an 1 ML Gd/W(110) lassen aber darauf schließen, daß diese Lage nichtmagnetisch ist [Sta02].

5 Austauschaufspaltungen der (0001)-Oberflächenzustände

aber lateral dennoch eine genügend schwache Ausdehnung zeigt, um empfindlich auf die langreichweitige magnetische Ordnung zu sein.

Die Messungen zeigen jedoch auch, daß die Aufspaltung in einem begrenzten Bereich oberhalb T^* temperaturabhängig ist. Dies kann durch den Einfluß kurzreichweitiger magnetischer Ordnungsphänomene verstanden werden und betont den lokalen Charakter des Oberflächenzustands, d.h. den schwachen Überlapp der zugehörigen d_{z^2} -Orbitale benachbarter Oberflächenatome.

Die Ergebnisse an ultradünnen Gd(0001)-Schichten bestätigen die komplizierte Empfindlichkeit des Oberflächenzustands sowohl auf kurzreichweitige als auch auf langreichweitige Ordnung. Hier ist zwar der Einfluß der durch den *finite-size*-Effekt reduzierten Curie-Temperatur erkennbar, für ein tieferes Verständnis der Beobachtungen sind aber weiterführende Experimente notwendig, welche die Rolle der Nahordnungsphänomene zu klären haben.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der (0001)-Oberflächenzustand der Lanthanidmetalle bei tiefen Temperaturen $T \ll T^*$ sehr gut geeignet ist, um deren Magnetismus zu studieren. Hier sind die Spins „eingefroren“, und die langreichweitige magnetische Ordnung bestimmt die Austauschaufspaltung. Bei höheren Temperaturen dominiert dagegen kurzreichweitige Ordnung die Eigenschaften des Oberflächenzustands in komplizierter Weise. Zwar befinden sich die Experimente noch in einem frühen Stadium, sie zeigen aber bereits, daß die hohe Ortsauflösung der Rastertunnelspektroskopie im Prinzip eine direkte Untersuchung dieser Nahordnungsphänomene ermöglicht.