5 Elektronische Struktur der Lanthan-Chalkogenide LaS, LaSe und LaTe

Magneto-optische Methoden sind für die Untersuchung der 4f-Zustände in den Lanthanid-Verbindungen gut geeignet [RSS90]. Da das magneto-optische Signal näherungsweise proportional zur mittleren Spin-Polarisierung von Anfangs- und Endzustand eines optischen Übergangs ist, konnten große Kerr-Winkel an $f \rightarrow d$ Übergängen beobachtet werden [PSW97]. *Pittini et al.* [PSH97] haben dann erstmals magneto-optische Signale in dem paramagnetischen Metall LaSe an *unbesetzten* Spin-polarisierten 4f-Zuständen detektiert, wobei optische $d \rightarrow f$-Übergänge beteiligt sein sollen. In Abbildung 5.1 sind die Resultate dieser magneto-optischen Kerreffekt-Messungen (MOKE) eingetragen: sie zeigt den Realteil σ_{1xy} und den Imaginärteil σ_{2xy} des komplexen Nebendiagonalelements des optischen Leitfähigkeits-Tensors σ. Den prononcierten Strukturen der optischen Leitfähigkeit bei $h\nu \approx 3$ eV wurden $5d \rightarrow 4f^1$-Übergänge an Lanthanatomen zugeordnet, und dadurch die Bindungsenergien der beiden Spin-Bahn-Komponenten $4f_{5/2}$ und $4f_{7/2}$ zu 2.77 bzw. 3.01 eV bestimmt (Pfeile in Abb. 5.1) [PSH97]. Diese Werte sind erheblich kleiner als die Bindungsenergie des $4f^1$-Zustand in reinem Lanthanmetall ($E_B \approx 5.5$ eV), die aus früheren Arbeiten unserer Gruppe bekannt ist [FLS93, Hüb95]. Dieser eklatante Unterschied hat uns motiviert, IPE-Messungen durchzuführen, um die $4f^1$-Bindungsenergie in den Lanthan-Chalkogeniden direkt zu bestimmen.

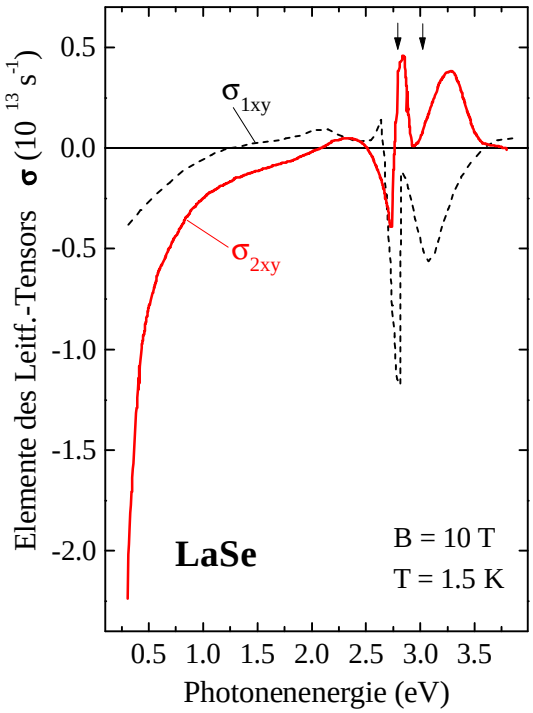

Abb. 5.1: Komplexe Nebendiagonalelemente des optischen Leitfähigkeitstensors $\boldsymbol{\sigma}$, Pfeile markieren die energetische Position des Spin-Bahn aufgespaltenen $4f^1$-Zustands, nach [PSH97].

Zunächst werden in Kapitel 5.1 allgemeine Eigenschaften der Lanthan-Chalkogenide und von anderen Autoren berechnete Bandstrukturen beschrieben. In Kapitel 5.2 wird der Einfluß der Probenpräparation auf die experimentellen Ergebnisse diskutiert. Danach werden die Ergebnisse von PE- und IPE-Messungen der Valenzband- und Rumpfniveauzustände erläutert, und ein Vergleich mit Bandstrukturrechnungen gezogen. Die Bindungsenergien der $4f^1$-Zustände werden in einem thermochemischen Modell nach *Johannsson et al.* [JoM87] berechnet und mit den Meßergebnissen verglichen. Zusätzlich wird ein anschauliches Modell

zur Erklärung der unterschiedlichen Bindungsenergien in den drei Lanthan-Chalkogeniden im Vergleich zum reinen Lanthanmetall erläutert. Zum Vergleich mit den MOKE-Daten kommen wir in Kapitel 5.4. Zum Abschluß (Kap. 5.5) wird O_3-Röntgenemission an Lanthan-Chalkogeniden vorgestellt und den Ergebnissen am reinen Lanthanmetall (Kap. 4.1) gegenübergestellt.

Wir werden in diesem Kapitel LaX für die Lanthan-Chalkogenide (LaX mit X = S, Se und Te) sowie LnX für Lanthanid-Chalkogenide als Abkürzungen verwenden.

5.1 Eigenschaften und Bandstruktur von LaS, LaSe und LaTe

Die drei Verbindungen LaS, LaSe und LaTe sind unter Normalbedingungen fest und ordnen in NaCl-Struktur; d.h. es gibt zwei um ½ Gitterkonstante verschobene fcc-Untergitter, eins für die Lanthan- und eins für die Chalkogenatome (X) (Abb. 5.2). Die Kristalle haben große Gitterkonstanten: a = 5.854 (LaS), 6.066 (LaSe) und 6.429 Å (LaTe) [BAS75, Gal70].

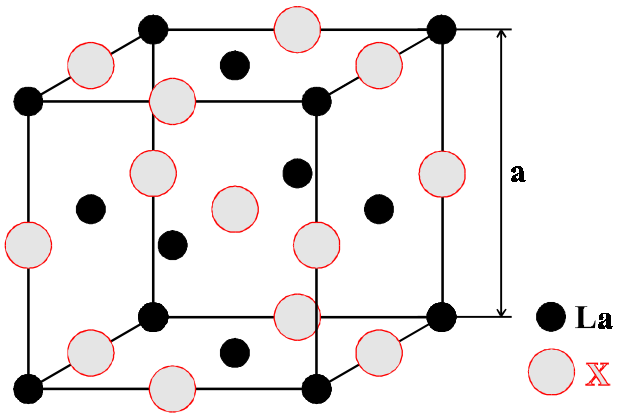

Abb. 5.2 LaX -Gitterstruktur.

Ihrer Leitfähigkeit nach sind alle drei Verbindungen Metalle [ZLK80]. Die chemische Bindung trägt stark ionischen Charakter, wobei 2 der 3 Valenzelektronen des Lanthanatoms im wesentlichen zum Chalkogenatom übergehen, um die offene 3p-, 4p- bzw. 5p-Schale zu füllen. Ein hauptsächlich *d-artiges* Elektron bleibt beim Lanthan, hat jedoch genügend Aufenthaltswahrscheinlichkeit am X-Atom, um die elektrische Leitung zu ermöglichen. Die Elektronegativität nimmt von S zu Te ab und damit auch die Stärke der Bindung zum Lanthanatom.

Sankaralingam et al. [SMP92] haben die Bandstruktur für die drei LaX-Metalle berechnet. In ihren Rechnungen wurden die äußeren s- und p-Zustände des Chalkogenatoms und die 6s- und 5d-Elektronen des Lanthanatoms berücksichtigt. Ausschnitte für die

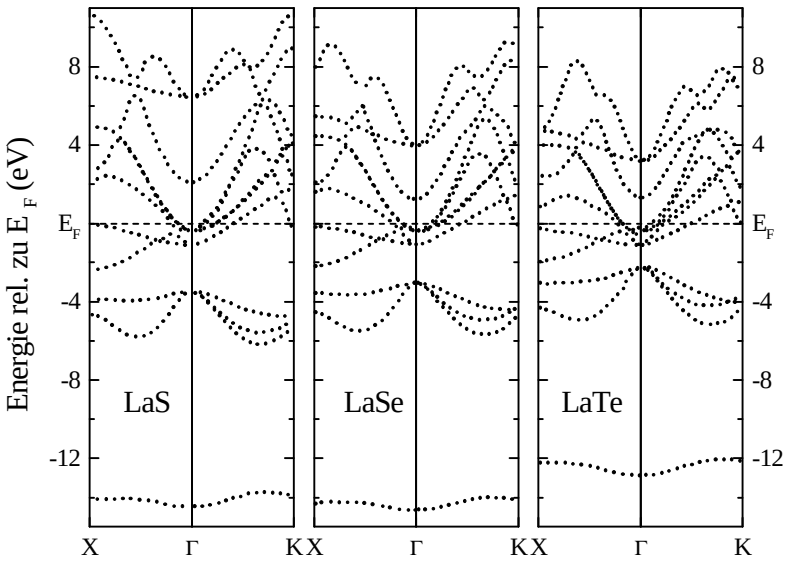

Abb. 5.3: Theoretische Bandstruktur der LaX nach [SMP92].

Hoch-Symmetrie-Richtungen X .. Γ .. K sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Bänder werden von LaS nach LaTe monoton schmaler, wie im 'tight-binding' Bild für einen monoton wachsenden Atomabstand zu erwarten ist. Insbesondere liegt das 5s-Band in LaTe deutlich näher an E_F.

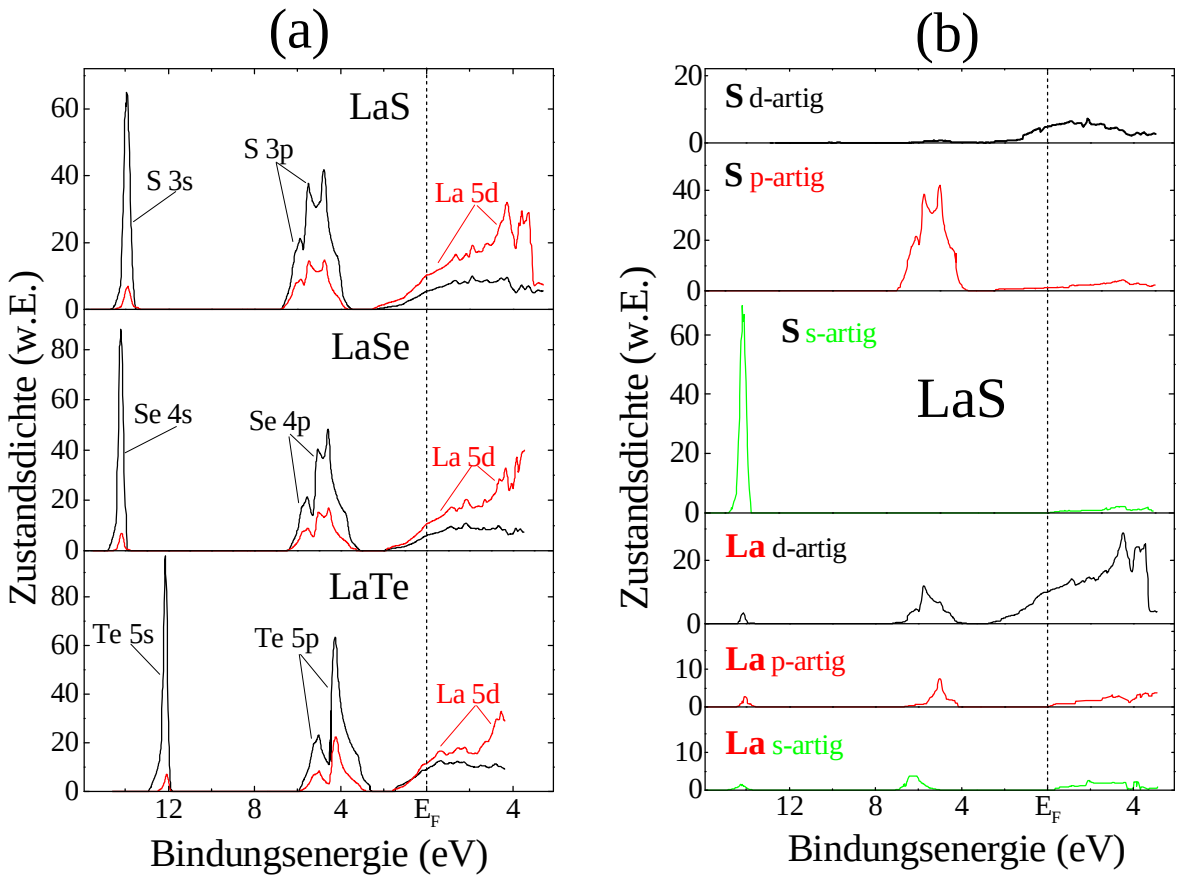

Abb. 5.4: (a) lokale Zustandsdichte (La rot, X schwarz), (b) lokale s-, p- und d-artige Zustandsdichte (beide nach [SMP92]).

Die zugehörigen 'lokalen' Zustandsdichten sind getrennt für La- und X-Atome in Abbildung 5.4a aufgetragen. Stellvertretend für alle drei LaX sind die partiellen 'Drehimpuls-projezierten' Zustandsdichten von LaS in Abbildung 5.4b dargestellt. Wir finden drei Bänder vor: (1) Ein tief liegendes s-artiges Band bei ~ 12 .. 14 eV unterhalb der Fermienergie (E_F), dessen Ladung hauptsächlich am Chalkogenatom lokalisiert ist, wenn man von einer minimalen Hybridisierung mit den Lanthan s-, p- und d-Bändern absieht. (2) Ein p-artiges Band bei ~ 5 eV Bindungsenergie, das auch im wesentlichen am Chalkogenatom lokalisiert ist und (3) ein d-artiges Band hoher Zustandsdichte oberhalb einer Bindungsenergie von ~ 2.5 eV.

Während am Lanthanatom der d-Anteil in allen drei Bändern dominiert und ab knapp unter E_F die Zustandsdichte fast nur noch d-artig ist, sind am Chalkogenatom die s-, p- und d-Anteile energetisch deutlich voneiander getrennt. Die Berechnungen [SMP92] sagen insbesondere eine Bandlücke von mehr als 1 eV zwischen dem p- und dem d-Band vorher; die elektrische Leitung würde demnach nur von d-Elektronen getragen. In den LaX ist die d-artige Zustandsdichte an E_F am Lanthanatom deutlich größer als am X-Atom. Die d-artige

Zustandsdichte am Chalkogenatom steigt von LaS zu LaTe jedoch an, was eine steigende Leitfähigkeit erwarten läßt. Insgesamt erhöht sich auch die gemeinsame d-artige Zustandsdichte an der Fermikante $N_d(E_F)$ von LaS zu LaTe, siehe Tabelle 5.1.

	LaS		LaSe		LaTe	
	La	S	La	Se	La	Te
$N_d(E_F)$ $\left[\frac{\text{Zust.}}{(\text{Ryd}\cdot\text{Cell})}\right]$	9.4	4.4	10.2	5.0	10.5	6.5

Tab. 5.1: d-artige Zustandsdichte an E_F nach [SMP92].

5.2 Probenpräparation bei LaS, LaSe und LaTe

Da uns wegen der aufwendigen Herstellung der Lanthan-Chalkogenid-Proben nur wenige Exemplare zur Verfügung standen, war eine 'sparsame' Präparation der Proben von großer Bedeutung. Die inverse Photoemission (IPE) ist prinzipiell eine recht ineffiziente Methode, wie in den Kapiteln 2 und 3 erläutert wurde. Dies führt dazu, daß einzelne Messungen in der Regel drei bis vier Stunden benötigen, um wenigstens durchschnittliche Statistik zu erreichen. IPE-Messungen an unbehandelten Oberflächen sind nicht möglich, da die Oberflächen (vor dem Einbau in die Vakuumkammer) zunächst oxidiert sind. In Abbildung 5.5 ist das Spektrum von einer unbehandelten LaS-Oberfläche dargestellt. Es zeigt ab der Fermikante im wesentlichen einen Anstieg an Untergrundstrahlung, aber so gut wie keine Intensität von direkten Übergängen. Offensichtlich müssen die Oberflächen von der Oxidschicht befreit werden, bevor IPE-Messungen durchgeführt werden können.

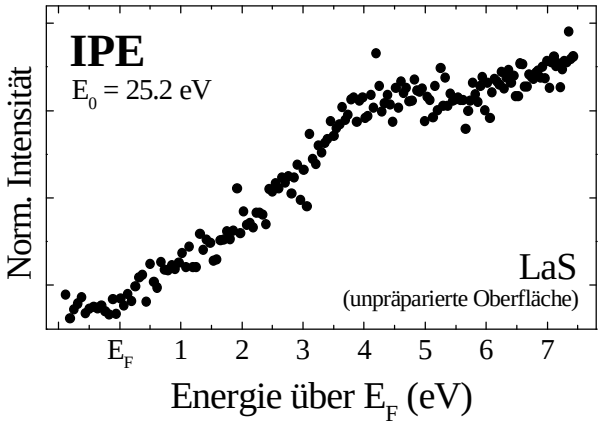

Abb. 5.5: IPE-Spektrum einer unbehandelten Oberfläche von LaS.

Da die Proben selbst im Ultrahoch-Vakuum Restgas-Adsorptionen ausgesetzt sind, muß die Oberfläche für jede Messung immer wieder neu präpariert werden. Die beste Methode dazu wäre es, die einkristallinen Lanthan-Chalkogenid-Proben zu spalten. Die leichten Spaltflächen verlaufen entlang der Würfelflächen des Kristall-Gitters (NaCl-Struktur, z.B. 100-Fläche). Die Proben sind jedoch sehr klein (1 .. 2 mm Kantenlänge) und können in situ höchstens einmal gespalten werden; so wären aber zu wenige Einzelmessungen mit den zur Verfügung gestellten Proben möglich gewesen. Deswegen haben wir uns entschlossen, die Proben zu feilen, da jede Probe oft gefeilt und gemessen werden kann.

Bei gefeilten Proben stellt sich natürlich die Frage nach der Qualität der Oberfläche. Insbesondere ist nicht bekannt, wie gleichmäßig die Oberfläche gefeilt wird und ob noch eine einkristalline Struktur vorliegt. Dazu haben wir Test-Messungen unternommen und festgestellt, daß es sehrwohl Unterschiede zwischen den (an sich gleich) gefeilten Proben gibt. Abbildung

5.6a zeigt IPE-Spektren von zwei unterschiedlich 'gut' gefeilten LaS-Proben, die mit einer Elektronenenergie von $E_0 = 25.2$ eV aufgenommen wurden. Man sieht sehr deutlich, daß nur an der 'gut' gefeilten Probe bei etwa 1 eV oberhalb der Fermikante (E_F) ein intensiver Zustand zu sehen ist; auch der Peak bei ~ 5 eV ist deutlich schmaler, als bei der anderen Probe. Bei der 29.2 eV Messung (Abb. 5.6b) sehen wir ebenfalls solche Unterschiede: sowohl den Verlust an Intensität bei etwa 1 eV über E_F, als auch die Verbreiterung bei etwa 5 eV. Die Verbreiterung am oberen Ende des Spektrums ist auf einen Anstieg an Untergrundstrahlung zurückzuführen. Einen ähnlichen Effekt zeigen auch PE-Messungen an Terbium-Filmen, bei denen nicht getemperte Proben deutlich mehr integralen Untergrund haben [NSL93]. In beiden Abbildungen erkennen wir, daß das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis bei der 'gut' gefeilten Probe größer ist, als bei der 'schlecht' gefeilten Probe. Was unterscheidet nun 'gutes' von 'schlechtem' Feilen? Die Proben wurden immer so gefeilt, daß herunterfallende Späne zu beobachten waren und die gefeilte Oberfläche gleichmäßig matt aussah. Das heißt, wir können allein durch Augenschein nicht entscheiden, ob eine 'gute' oder 'schlechte' Oberfläche entstanden ist.

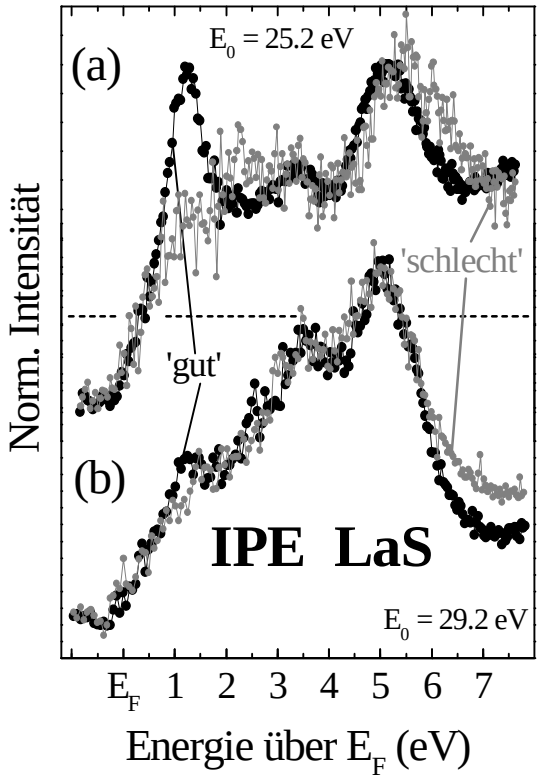

Abb. 5.6: IPE-Spektrum von 'gut' und 'schlecht' gefeilten LaS-Proben mit Elektronenenergien E_0 = 25.2 eV (a) und E_0 = 29.2 eV (b).

Weitere Hiweise dazu, daß die Proben mit schmaleren und signifikanteren Peaks auch die besseren Proben sind, erhielten wir durch den Vergleich von Messungen an einer gespaltenen und einer 'gut' gefeilten LaSe-Probe. (Da wir von LaSe die meisten Proben hatten, konnte eine dieser Proben gespalten werden.) Das obere IPE-Spektrum in Abbildung 5.7a stammt von der in situ gespaltenen LaSe-Probe. Auch hier sind wieder der intensive Peak bei etwa 1 eV oberhalb von E_F und der Peak bei etwa 5 eV zu sehen, wie schon in LaS. Die gespaltene Oberfläche von LaSe besitzt somit ein Spektrum, welches dem Spektrum der 'gut' gefeilten LaS-Probe stark ähnelt. Das darunter dargestellte rote Spektrum stammt von einer 'gut' gefeilten LaSe-Probe. Man erkennt, daß der Zustand nahe der Fermikante weniger Intensität besitzt und der Peak bei etwa 5 eV etwas breiter wirkt. Da die gespaltene Probe die bessere, d.h. die glattere Oberfläche besitzen sollte, können wir daraus schließen, daß schmalere und intensivere Emissionslinien zu einer glatteren Oberfläche gehören. In Abbildung 5.7b sehen wir noch einmal vergrößert den Bereich um 5 eV; hier liegt die IPE-Emission vom $4f^1$-Zustand. Beide Spektren sind zwar einander ähnlich, aber der Untergrund im Spektrum der gefeilten Probe steigt (schwach) an und bei der gespaltenen Probe ist er nahezu konstant. Zöge man die Differenz zwischen den beiden Untergrundlinien vom Spektrum der gefeilten Probe ab, so lägen die IPE-Spektren praktisch übereinander. Insbesondere beginnt die 4f-Emission bei der

gleichen Energie, was im nächsten Kapitel eine wichtige Rolle spielen wird. Wir können also feststellen, daß im Bereich der 4f-Emissionen das Spektrum der 'gut' gefeilten Probe dem der gespaltenen Probe sehr ähnlich ist, wenn man von einem Anstieg des Untergrundes absieht.

Zur Unterscheidung von Oberflächen- und Volumenbeiträgen haben wir IPE-Messungen mit unterschiedlichem Sauerstoffangebot durchgeführt. Dabei trat ein Effekt zutage, der bei der Probenpräparation unbedingt beachtet werden muß. Das grüne Spektrum in Abbildung 5.7a wurde von einer frisch gefeilten Probe aufgenommen, nachdem diese Probe im zuvor gefeilten Zustand einer Sauerstoff-Dosis ausgesetzt gewesen war. Man erkennt deutlich, daß sich die Emissions-Struktur von der Fermikante bis etwa 4 eV stark ändert und die Linie bei ~ 5 eV ist ebenfalls signifikant breiter geworden. Anscheinend verschiebt der Zustand nahe der Fermikante um ~ 1 eV zu höherer Energie; diese Verschiebung bleibt bestehen, obwohl die Probe nach dem Sauerstoffangebot nochmals gründlich gefeilt wurde. Dieser Effekt war jedoch nur dann zu beobachten, wenn einer zuvor schon gefeilten und damit rauhen Probe, Sauerstoff angeboten wurde. Dabei vermag der Sauerstoff offenbar so tief einzudringen, daß die elektronische Struktur nahe der Fermikante dauerhaft verändert ist.

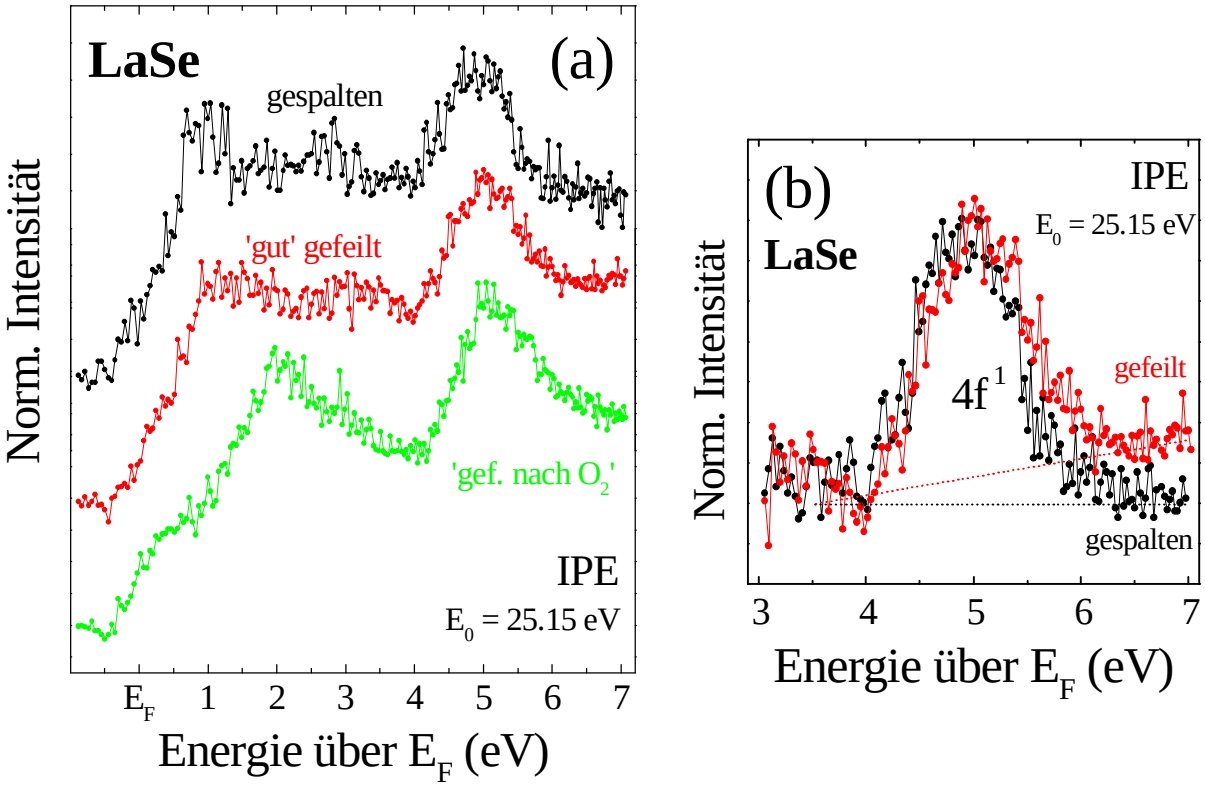

Abb. 5.7: (a) IPE-Spektren von LaSe von gespaltener Oberfläche (schwarz), von einer 'gut' gefeilten Oberfläche (rot) und einer nach O_2-Einlaß gefeilten Oberfläche (grün). (b) Ausschnitt im Bereich der $4f^1$-Emissionen bei gespaltener und gefeilter Oberfläche.

Es kann also zusammengefaßt werden: erst nachdem das IPE-Spektrum aufgenommen ist, kann nach folgenden Gesichtspunkten entschieden werden, ob die Probe 'gut' oder 'schlecht' gefeilt worden war (vgl. Abb. 5.6, 5.7a). Die Kriterien sind ein möglichst intensiver Zustand nahe der Fermikante, eine schmale 4f-Emission und ein hohes Peak-zu-Untergrund-Verhältnis. Des weiteren sollte bei gefeilten Proben mit dem Einlaß von Sauerstoff oder ähnlich reaktiven

Gasen sehr vorsichtig umgegangen werden, da sich in der Nähe der Oberfläche offenbar dauerhafte Veränderungen der elektronischen Struktur ergeben können.

Eine exakte Klassifizierung der Qualität der gefeilten Oberfläche ist allein mit IPE nicht zu erreichen; dazu wären STM-Messungen (Scanning Tunneling Microscopy) sicher besser geeignet. In den folgenden Kapiteln werden nur Spektren von 'gut' gefeilten Proben sowie von der gespaltenen Probe verwendet (vgl. Abb. 5.7a). Da die gespaltene Probe ihre einkristalline Struktur behält und die 'gut' gefeilten Proben nahezu das selbe Spektrum emittieren, gehen wir auch bei den gefeilten Proben von einer einkristallinen Gitterstruktur aus.

5.3 Valenzband- und Rumpfniveauzustände in LaS, LaSe und LaTe

Zunächst werden PE- und IPE-Ergebnisse von Valenzzuständen in LaS, LaSe und LaTe vorgestellt. In den Kapiteln 5.3.2 und 5.3.3 werden die $4f^1$-Zustände detailliert untersucht und die Ergebnisse mit theoretischen Modellen verglichen.

5.3.1 Direkte und inverse Photoemission an Valenzzuständen

PE-Spektren von LaS und LaSe wurden am TGM5-Strahlrohr der Berliner Synchrotronstrahlungsquelle BESSY 1 mit einer experimentellen Auflösung von ~ 250 meV aufgenommen. Dabei konnte jeweils nur eine Probe verwendet werden, was die Statistik beschränkte. An LaTe konnten leider keine PE-Messungen durchgeführt werden, da wir die einzige Probe in den IPE-Messungen verwendeten.

Die einkristalline Struktur bleibt nach dem Spalten einer LaX-Probe erhalten. Wegen der starken Ähnlichkeit der gemessenen IPE-Spektren von gespaltenem und gefeiltem LaSe (vgl. Abb. 5.7) gehen wir davon aus, daß auch die gefeilten Proben ihre einkristalline Struktur beibehalten haben.

Abbildung 5.8 zeigt PE-Spektren von LaS und LaSe. Durch den Vergleich mit den Abbildungen 5.3 und 5.4 können die Peaks bei ~ 5 eV und ~ 14 eV den $3s^{-1}$- bzw. $3p^{-1}$-Zuständen in LaS bzw. den $4s^{-1}$- bzw. $4p^{-1}$-Zuständen in LaSe zugeordnet werden. Die experimentelle Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Wellenvektors ($\vec{k}$) des emittierten Elektrons beträgt $\Delta k \approx \pm 0.2$ Å^{-1} (wegen der begrenzten Winkel-Auflösung von $\pm 2°$ des Elektronen-Analysators bei einer Photonenenergie von $h\nu = 86$ eV). Die Genauigkeit bzgl. der senkrechten Komponente von $\vec{k}$ ist zwar erheblich besser (± 0.007 Å^{-1}), jedoch wird bei der PE-Messung über einen größeren Bereich der parallelen Komponente (± 0.17 Å^{-1}) integriert (vgl. Anh. L). Dies bedeutet, daß über ~ 35 % der Brillouinzone (parallel zur Oberfläche) integriert wird, was bei der starken Dispersion der p-artigen Zustände zu einer breiten Emissionsstruktur führt. Deshalb konnten die exakten Energielagen der np^{-1}-Zustände (bei festem Wellenvektor) nicht bestimmt werden; in Abbildung 5.9 sind sie als graue Flächen in die berechneten Bandstrukturen von LaS und LaSe eingezeichnet. Allerdings konnte die Tatsache, daß die p-artigen Bänder eine Dispersion haben, für LaS direkt gezeigt werden: in Abbildung 5.10 ist deutlich zu erkennen, daß bei einer Emissionsrichtung von 45 ° gegenüber der

Oberflächennormalen, die LaS 3p-Bindungsenergie um ~ 1 eV gegenüber der Normalemission verschiebt; eine solche Dispersion entspricht der Größe nach der theoretischen Erwartung (vgl. Abb. 5.9). Die experimentellen Energiepositionen der s-artigen Zustände (S-3s und Se-4s) sind als Linien in Abbildung 5.9 eingetragen. Die energetische Übereinstimmung mit der Theorie ist insgesamt sehr gut; nur der S $3s^{-1}$-Zustand besitzt eine kleinere Bindungsenergie als von *Sankaralingam et al.* [SMP92] berechnet wurde.

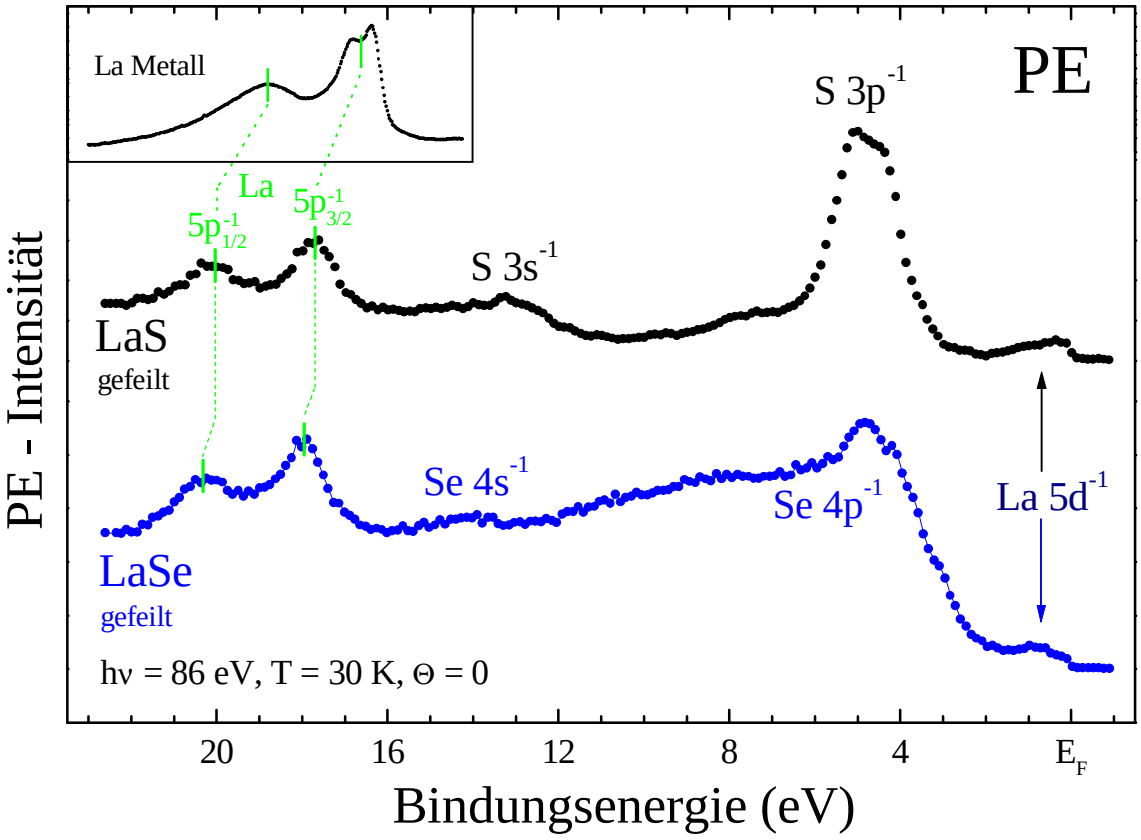

Abb. 5.8: PE-Spektren von gefeiltem LaS und LaSe, im Inset von Lanthanmetall (einkrist. Film).

In Abbildung 5.8 ist unterhalb der Fermikante (~ 1.5 eV) das d-artige Valenzband zu sehen; diese elektronischen Zustände sind nach den Rechnungen (Abb. 5.4) hauptsächlich am Lanthanatom lokalisiert. Die experimentellen Ergebnisse stimmen energetisch gut mit der Rechnung überein.

In den experimentellen Spektren (Abb. 5.8) sind zusätzlich Emissionen des Spin-Bahn-Dubletts des $5p^{-1}$-Zustands des Lanthanatoms zu sehen. Im Gegensatz zu Lanthanmetall (Inset) war keine klare experimentelle Auflösung von Oberflächen- bzw. Volumenemissionen des $5p^{-1}_{3/2}$-Zustands möglich. Die PE-Spektren der $5p^{-1}$-Zustände in LaS und LaSe werden in Kapitel 5.5.1 noch genauer analysiert. Hier möchten wir schon festhalten, daß sich aufgrund der in den Verbindungen veränderten chemischen Umgebung der Lanthanatome die Bindungsenergie der $5p^{-1}$-Zustände in LaS und LaSe um ~ 1.1 bzw. ~ 1.4 eV gegenüber Lanthanmetall vergrößert.

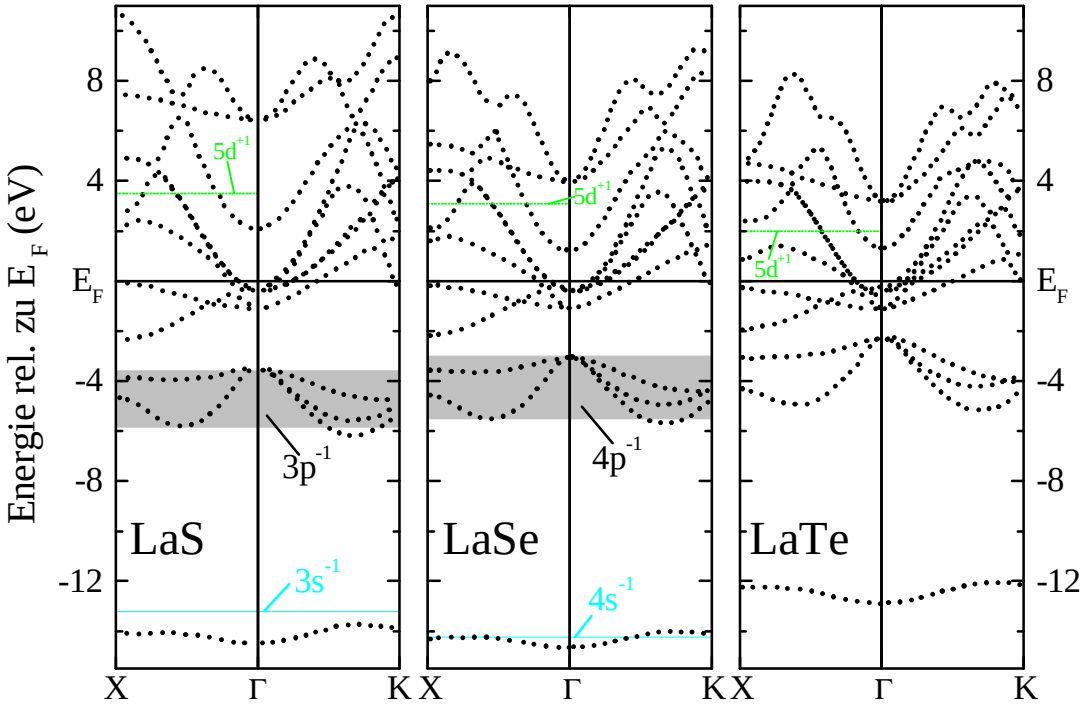

Abb. 5.9: Theoretische Bandstruktur von LaS, LaSe und LaTe nach [SMP92] mit Energiepositionen der PE- und IPE-Peaks der Valenzzustände, nähere Erläuterung - siehe Text.

In Abbildung 5.11 sind die Ergebnisse der IPE-Messungen der unbesetzten elektronischen Struktur der LaX dargestellt. Sie wurden an (gut) gefeilten Proben bei Raumtemperatur mit zwei verschiedenen Elektronenenergien (E_0) durchgeführt. Die experimentelle Auflösung betrug $\sim \pm 0.4$ eV bei $E_0 = 25.2$ eV und $\sim \pm 0.6$ eV bei $E_0 = 29.2$ eV (vgl. Kap. 3.1.3). Im Bereich oberhalb von 4 eV finden wir die $4f^1$-Zustände. Diese Zuordnung beruht auf der starken Zunahme der Linienintensität im Vergleich zum Untergrund von ~ 1:2 auf ~ 3:1, bei der Erhöhung der Elektronenenergie von 25.2 eV auf 29.2 eV. Der IPE-Wirkungsquerschnitt für die 4f-Zustände nimmt in diesem Bereich mit der Elektronenenergie zu, während er für Übergänge in s-, p-, d-artige Zustände abnimmt. Eine sehr detaillierte Untersuchung der $4f^1$-Zustände wird im nächsten Kapitel (5.3.2) durchgeführt.

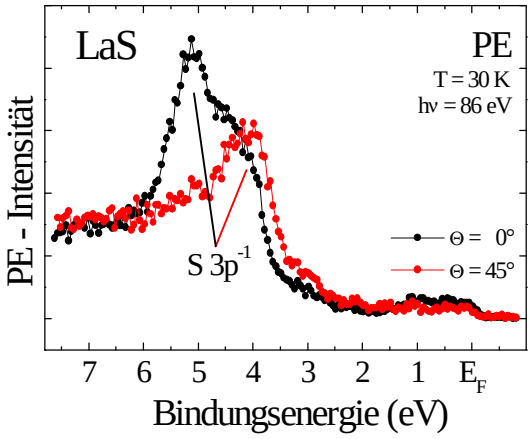

Abb. 5.10: PE-Spektrum für zwei verschiedene Elektronen-Emissionswinkel Θ.

Wenden wir uns nun den unbesetzten Valenzzuständen der LaX bei 3 .. 3.5 eV oberhalb der Fermienergie zu; sie sind in Abbildung 5.11a mit VB bezeichnet. Wie schon bei den Lanthanidmetallen, zeigt sich das Valenzband im IPE-Spektrum - aufgrund der starken Delokalisierung - nur als flache Struktur [FSK95,Hüb95]. Den Bandstrukturrechnungen (Abb. 5.4) entnehmen wir, daß das unbesetzte Valenzband hauptsächlich von 5d-artigen Elektronen gebildet wird, die sich vorwiegend am Lanthanatom aufhalten. Die experimentell gefundenen

Energielagen der unbesetzten Valenzbandzustände sind als gestrichelte Linien ebenfalls in Abbildung 5.9 eingezeichnet. In LaTe wurden zwei verschiedene Bindungsenergien für unterschiedliche E_0 ermittelt (vgl. Abb. 5.11a/b), was die Zuordnung erschwert (wir kommen gleich darauf zurück). Die IPE-Messungen sind zwar winkelaufgelöst, doch beim Durchtritt des Elektrons durch die Festkörperoberfläche bleibt k_S (senkrechte Wellenvektorkomponente) nicht erhalten. Die experimentelle Energieposition der Zustände ist daher als Linie entlang Γ .. X eingezeichnet; k_S bleibt bei unseren Messungen unbestimmt.

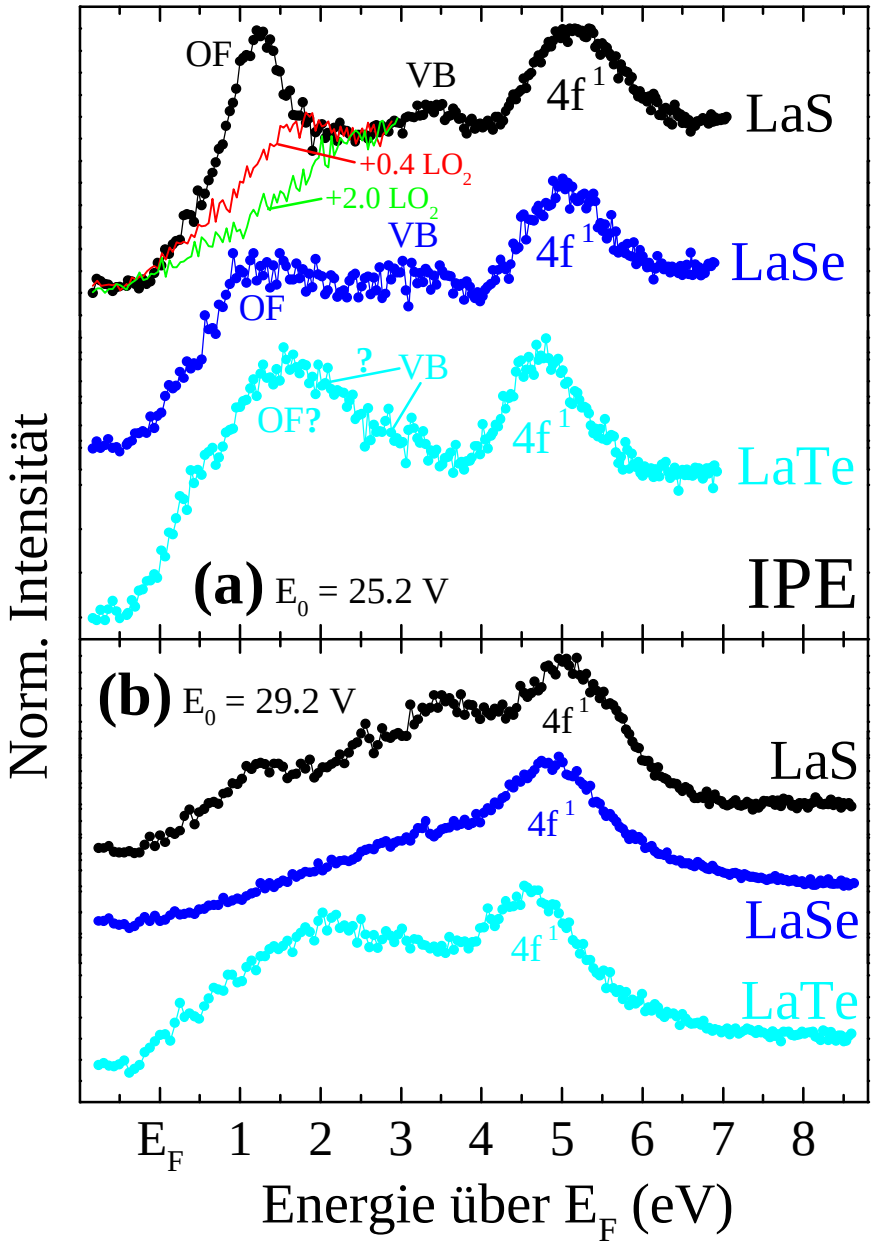

Abb. 5.11: Übersicht über IPE-Spektren von LaS, LaSe und LaTe für Elektronenenergien (a) E_0 = 25.2 eV und (b) E_0 = 29.2 eV, bei Raumtemperatur.

In LaS finden wir bei ~ 1.2 eV oberhalb von E_F einen sehr prägnanten Zustand. Dieser muß stark lokalisiert sein, da er sonst nicht so schmal und intensiv im IPE-Spektrum erscheinen würde. Der Zustand verhält sich wie ein Oberflächenzustand: bereits bei geringer Adsorption

von Sauerstoff nimmt seine Intensität stark ab; dieser Befund sei für zwei verschiedene Sauerstoffangebote durch die beiden LaS-Subspektren in Abbildung 5.11a illustriert. Dennoch ist dieser Zustand kein Oberflächenzustand (OFZ), da bei dieser Energie keine partielle Lücke in der Bandstruktur vorliegt (vgl. Abb. 5.9). Über die Existenz einer Symmetrie-Lücke im erforderlichen Energiebereich, in der sich ein Oberflächenzustand auch ausbilden könnte, geht aus den theoretischen Berechnungen von *Sankaralingam et al.* [SMP92] nichts hervor. Mit einiger Wahrscheinlichkeit ist dieser Zustand eine sogenannte 'Oberflächenresonanz', d.h. eine energetische Abspaltung von einem Volumenband im veränderten Potential der Oberfläche; eine solche Oberflächenresonanz liegt zwar im Bereich der Volumenbandstruktur ist aber hauptsächlich in den obersten Atomlagen der Oberfläche lokalisiert ([TBD85], siehe Anh. A). Eine Oberflächenresonanz kann sich vor allem an glatten einkristallinen Oberflächen ausbilden; unsere Proben sind jedoch gefeilt. Da die LaX-Kristalle sehr leicht entlang der (100)-Flächen spalten, können wir aber erwarten, daß beim Feilen der Oberfläche sehr viele makroskopisch kleine aber mikroskopisch große und glatte Oberflächenbereiche entstehen. Anscheinend sind sie (mikroskopisch) groß genug, um eine intensive Oberflächenresonanz zu ermöglichen.

Warum ist diese Oberflächenresonanz in LaSe erheblich schwächer und in LaTe gar nicht zu beobachtenen? Da die elektronischen Strukturen der drei LaX sehr ähnlich sind (vgl. Abb. 5.9), sollte sich auch in LaSe und LaTe eine Oberflächenresonanz ausbilden können. Dazu wollen wir folgende Hypothese aufstellen: Da von S über Se zu Te die Elektronegativität abnimmt, wird auch die Bindung schwächer. Die gefeilte Oberfläche von LaS besitzt dann, aufgrund der stärksten chemischen Bindung, die mikrospkopisch größten zusammenhängenden Flächen. Die schwächer werdende Bindung führt in LaSe und LaTe zu (mikroskopisch) kleineren Flächen und damit zur Intensitätsabnahme der Oberflächenresonanz. Einen Nachweis dafür, daß die gefeilte Oberfläche von LaSe rauher ist als die von LaS, liefern die PE-Spektren aus Abbildung 5.8. Eine rauhere Oberfläche führt in der PE zu einem geringeren Peak-zu-Untergrund-Verhältnis, insbesondere zu einem Anstieg des integralen Untergrunds*, wie in Abbildung 5.8 bei LaSe zu sehen ist. Auch in IPE-Spektren nimmt der Untergrund bei einer glatteren Oberfläche ab und die Oberflächenresonanz gewinnt an Intensität (siehe Abb. 5.7a).

Für LaTe ist es nicht so leicht zu entscheiden, ob es eine ähnlich rauhe Oberfläche wie LaSe besitzt. Einerseits sollte nach unserer Hypothese in LaTe die Oberfläche eventuell so rauh sein, daß sich keine Oberflächenresonanz mehr stabilisieren kann. Andererseits kann durch die Abnahme der Energie des $5d^{+1}$-Zustands (VB in Abb. 5.11a) von LaS mit 3.5 eV über LaSe mit 3.1 eV (bei E_0 = 25.2 eV) zu LaTe mit 2.0 eV (bei E_0 = 29.2 eV) das Valenzband mit der Oberflächenresonanz energetisch überlappen, da auch die energetische Position der Oberflächenresonanz von LaS zu LaSe zunimmt. Eine Abnahme an Intensität eines oberflächeninduzierten Zustands in LaTe durch die Erhöhung der Elektronenenergie von E_0 = 25.2 auf E_0 = 29.2 eV (vgl. LaS, Abb. 5.11a/b) hätte dann auch eine Verschiebung des Intensitätsmaximums zur Folge (wenn Oberflächenresonanz und VB überlappen). Die Oberflächenresonanz dominiert nicht mehr das IPE-Spektrum von LaTe bei ≈ 1.5 eV und das Intensitätsmaximum würde durch die Valenzbandemissionen bestimmt. Eine solche Verschiebung des Maximums von 1.6 auf 2.0 eV ist in den Spektren von LaTe bei der

* Ein integraler Untergrund entsteht durch Streuverluste des Photoelektrons beim Verlassen des Festkörpers, wobei bei einer rauheren Oberfläche die Streuwahrscheinlichkeit stark zunimmt [NSL93].

Erhöhung der Elektronenenergie zu beobachten (siehe Abb. 5.11a/b). Leider konnten keine PE-Messungen an LaTe durchgeführt werden, um zu überprüfen, ob das Peak-zu-Untergrund-Verhältnis groß oder klein ist. Eine genaue Betrachtung der IPE-Spektren in Abbildung 5.11a zeigt jedoch, daß in LaS und LaTe die Höhe des Untergrunds vor und nach dem $4f^1$-Zustand nahezu konstant bleibt, während der Untergrund in LaSe ansteigt. Danach könnte die Oberfläche in LaTe ähnlich glatt sein wie in LaS und somit die starke Intensität bei ~ 1.6 eV zur Oberflächenresonanz gehören (nur eben nicht energetisch klar getrennt vom VB).

Zusammenfassend gehen wir davon aus, daß in allen drei Lanthan-Chalkogeniden eine Oberflächenresonanz vorhanden ist, die energetisch in LaS bei ~ 1.25 eV, in LaSe bei ~ 1.35 eV und in LaTe bei ~ 1.55 eV liegt. Zur eindeutigen Klärung der Oberflächenbeschaffenheit wären jedoch umfangreiche Untersuchungen, z.B. STM-Studien nötig.

5.3.2 Der $4f^1$-Zustand in LaS, LaSe und LaTe

IPE-Messungen im Energiebereich von 20 .. 25 eV sind aufgrund der kleinen mittleren freien Weglänge der Elektronen ($\lambda_e \approx 5$ .. 10 Å) sehr oberflächenempfindlich. Durch die Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung (surface core-level shift, SCS; siehe Anh. A) besitzen die Zustände unterschiedliche Bindungsenergien (E_B) an Oberflächen- und Volumenatomen, so daß im IPE-Spektrum zwei Linien auftreten. Dies soll zunächst am $4f^1$-Zustand des Lanthanmetalls demonstriert werden.

Das IPE-Spektrum in Abbildung 5.12 wurde an einem einkristallinen Lanthanmetall-Film auf Wolfram (110) gemessen [Hüb95]. Die Identifikation der Oberflächenemission wurde durch Adsorptionsmessungen erreicht; der linke Teil des Doppelpeaks stammt von Oberflächenatomen, der rechte von Volumenatomen. Für eine Fitanalyse wurde je ein Spin-Bahn-Dublett (siehe Balken in Abb. 5.12) mit der atomaren Spin-Bahn-Aufspaltung ($\Delta_{SB} = 186$ meV, [MZH78]) verwendet und ein linearer Untergrund angenommen. Die Intensität der Oberflächenemissionen beträgt ~ 115 % der Intensität der Volumenemissionen. Die Bindungsenergie des $4f^1$-Zustands an Volumenatomen wurde so zu $E_B^{Vol}(4f^1) = (5.60 \pm 0.13)$ eV ermittelt (E_B^{Vol} ist das gewichtete Mittel der Bindungsenergien der einzelnen Spin-Bahn-Linien, siehe Anh. M). (Der relativ große Fehler berücksichtigt die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Fermienergie (siehe Kap. 3.3); dagegen ist die Bestimmung der energetischen Position im Spektrum auf ± 0.03 eV genau.) Die Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung wurde zu

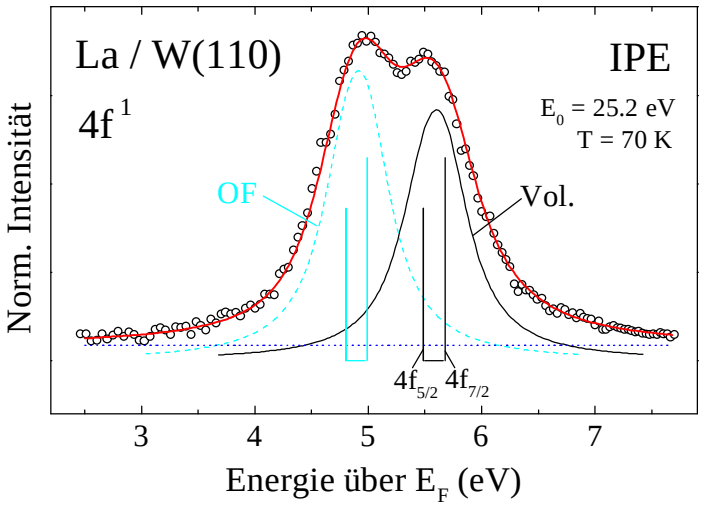

Abb. 5.12: IPE-Spektrum des $4f^1$-Zustands von einkristallinem Lanthanfilm auf Wolfram mit Fitanalyse der Oberflächen- (blau gestrichelt) und Volumenemissionen (schwarz), Untergrund (gepunktet).

$\delta_S = (0.69 \pm 0.03)$ eV bestimmt. Die experimentellen Linienbreiten (FWHM) sind mit ~ 0.55 eV für die Oberflächen- und Volumenlinie gleich breit, wobei jede Linie des Spin-Bahn-Dubletts während des Fits auf gleiche Linienbreite fixiert wurde. Die experimentelle Auflösung betrug $\Delta E \approx 0.35$ eV (siehe Kap. 3.1.3).

Die 4f-IPE-Spektren der LaX-Oberflächen in Abbildung 5.11 zeigen nicht so eine Doppelpeakstruktur wie das Lanthanspektrum in Abbildung 5.12. Die gefeilten Oberflächen der LaX-Proben sind rauher als die (0001)-Oberflächen der Lanthanmetallfilme; das läßt prinzipiell größere Oberflächenanteile im Spekrum erwarten, da einfach mehr Atome die Oberfläche bilden. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen beträgt nur ~ 6 Å, wie *Kaindl et al.* [KLE82] in PE-Messungen an TmS und TmTe für Elektronenenergien von $E_e \approx 45$ eV ermittelten. In den Festkörper eindringende Elektronen erreichen damit auch an gefeilten Oberflächen im Mittel die erste Volumenlage noch ungestreut, was zu etwa gleichen Anteilen an Oberflächen- und Volumenemission führen sollte. Für eine Auflösbarkeit von Oberflächen- und Volumenanteilen der 4f-Emissionen kommt in den LaX-Proben erschwerend hinzu, daß der Chalkogenanteil den Untergrund im 4f-IPE-Spektrum im Vergleich zum reinen Lanthanmetall erhöht und die 4f-Emissionen dadurch eine kleinere relative Linienintensität im Spektrum besitzen. Oberflächen- und Volumenlinien sind daher nur schwer trennbar.

Auch existieren leider zur Zeit keine Berechnungen der zu erwartenden 4f-Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung (SCS) in den Lanthan-Chalkogeniden. Da das Valenzband am Lanthanatom - wie in reinem Lanthanmetall - weniger als halbgefüllt ist, erwartet man eine Verschiebung der LaX-Oberflächenkomponente in dieselbe Richtung wie beim Lanthanmetall, also zur Fermienergie hin. Die LaX-$4f^1$-Linien in Abbildung 5.11 zeigen dort mehr Intensität, wo die Emission von Oberflächenatomen erwartet wird. Bei der Trennung von Oberflächen- und Volumenemissionen besteht ein weitere Schwierigkeit: an der gefeilten Oberfläche unserer Proben sind möglicherweise mehrere Koordinationszahlen vorhanden (Z - Anzahl der nächsten Nachbaratome), was zu verschiedenen energetischen Positionen des $4f^1$-Zustands an Oberflächenatomen führen könnte; die häufigsten Koordinationszahlen sind (bei $Z = 6$ im Volumen) $Z = 5$ und 4 an der Oberfläche für Terrassen- bzw. Kantenatome. Unter der $4f^1$-Emissionslinie würden sich dann mehrere Oberflächenlinien verbergen, analog zu PE-Ergebnissen an ungeordneten Tb-Filmen aus unserer Arbeitsgruppe [NSL93].

Die Hauptmotivation unserer IPE-Messungen an den LaX ist der Vergleich mit den MOKE-Messungen (Abb. 5.1). Da die mittlere Meßtiefe bei MOKE in der Größenordnung ~ 100 Å liegt, ist zum Vergleich die Energie-Position des $4f^1$-Zustands an Volumenatomen von zentraler Bedeutung. Deshalb haben wir IPE-Messungen mit verschiedenen Sauerstoff-Bedeckungen durchgeführt, um die Oberflächenemission zu unterdrücken und so die Volumenemission zu identifizieren.

Eine gespaltene Oberfläche sollte so glatt sein, daß wir von nur *einer* Oberflächenkoordination ausgehen können - im IPE-Spektrum sollte also nur *eine* Oberflächenlinie zu sehen sein, die von Terrassenatomen (glatte Oberfläche) stammt. Die Analyse des IPE-Spektrums von der gespaltenen LaSe-Probe ist daher sicher am einfachsten.

In Abbildung 5.13a ist das LaSe IPE-Spektrum von der gespaltenen Oberfläche im Energiebereich der 4f-Emissionen dargestellt, ihm sind in (b) das Spektrum für die gefeilte Oberfläche, sowie eine Serie von IPE-Spektren mit unterschiedlichem Angebot an Sauerstoff gegenübergestellt. Hieraus wird die Zuordnung der linken Seite der Emissionslinie zur Oberfläche möglich, da dort die Abnahme an Intensität mit der Zunahme an Sauerstoffangebot einhergeht. Die Volumenemissionen bestimmen das Intensitäts-Maximum bei relativ geringem Sauerstoff -Angebot, wie man dem Spektrum mit 0.3 L Sauerstoff entnehmen kann. Durch die Adsorption von Sauerstoff entstehen zwei zusätzliche Emissionslinien im Spektrum, die mit steigendem Sauerstoffangebot an Intensität zunehmen. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der beiden Spektren mit sauberer Oberfläche werden wir zunächst eine Fitanalyse mit nur einer

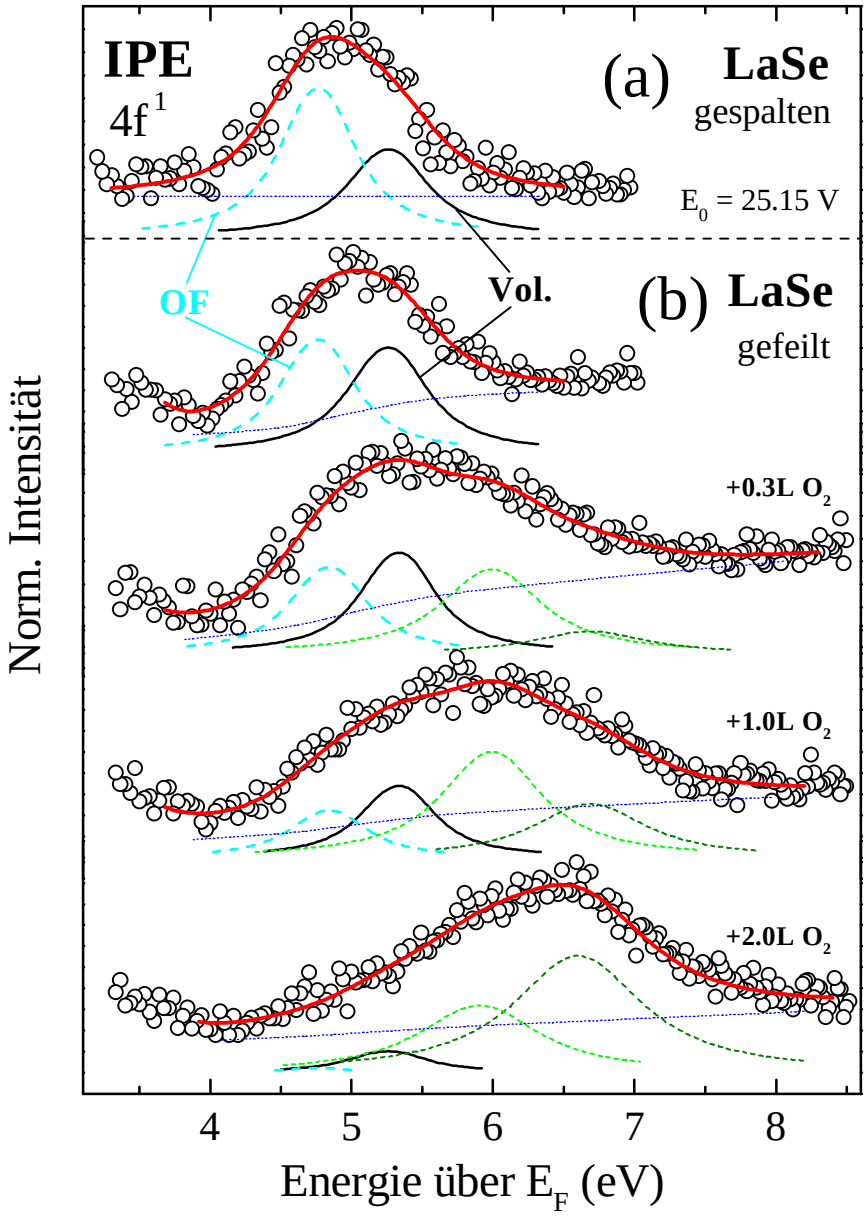

Abb. 5.13: (a) $4f^1$-Zustand bei gespaltenem LaSe und (b) bei gefeilter Oberfläche und mit Adsorption von verschiedenen Mengen Sauerstoff; (blau gestrichelt - Oberflächenlinie, schwarz - Volumenlinie, grün - Sauerstoff-induzierte Linien, dunkelblau - Untergrund, rot - Fitlinie); 1L (Langmuir) bedeutet eine Sekunde lang ein Gas-Angebot von 10^{-6} mbar (Partialdruck).

Oberflächenlinie durchführen. Die Diskussion, ob im IPE-Spektrum der gefeilte Probe mehrere Oberflächenlinien enthalten sind, wird im Anschluß daran geführt.

Die Fitanalyse wurde wie folgt durchgeführt: Alle 5 Spektren wurden simultan gefittet, wobei bis auf die 4 Linienintensitäten sämtliche Parameter für alle Spektren gleich gewählt wurden. Lediglich in dem Spektrum mit der gespaltenen Oberfläche war ein anderer Untergrund zugelassen. Alle vier Subspektren sind als $4f_{5/2,7/2}$-Lorentz-Dubletts (analog zum reinen Lanthanmetall, vgl. Abb. 5.12) angesetzt worden. Zunächst wurde die Energieposition der Volumenlinie auf einen festen Wert gesetzt und alle Spektren bezüglich dieses Parameters gefittet. Danach wurde die Volumenlinie auf einen neuen Energiewert gesetzt und die Analyse wiederholt. Der Reihe nach wurden alle vernünftigen Energiewerte für die Volumenlinie angenommen. Zum Schluß wurde die Fitanalyse mit dem kleinsten χ^2 (Summe der Fehlerquadrate) ausgewählt. Wir konnten festgestellen, daß eine 'guide-to-the-eye-Fitkurve' auch zum kleinsten χ^2 paßte, woraus zu schließen ist, daß der 4-Linien-Ansatz zur Beschreibung aller Spektren richtig gewählt wurde. Durch diese Prozedur konnte ebenfalls der Fehler gut bestimmt werden, wobei die Fehlergrenzen so gewählt wurden, daß innerhalb dieser Grenzen nur die Intensität der 4 Linien variiert werden mußte. In Abbildung 5.13 ist nur der beste Fit dargestellt. Wie sofort zu erkennen ist, wird die Lage der Volumenlinie hauptsächlich durch das Spektrum mit einem Sauerstoffangebot von 0.3 L bestimmt.

Die erste Sauerstoff-induzierte Linie bei etwa 6 eV entsteht durch eine Bindungsenergie-Verschiebung des 4f-Niveaus bei der Adsorption von Sauerstoff auf der Oberfläche, welche naturgemäß mit steigender Adsorption an Intensität zunimmt. Die zweite Sauerstoff-induzierte 4f-Linie ergibt sich wahrscheinlich durch das Entstehen von chemischen Bindungen zwischen den Lanthanatomen mit dem Sauerstoff. Aufgrund der höheren Elektronenaffinität ist der Sauerstoff in der Lage, eine stärkere Bindung an die Lanthanatome einzugehen als die Se-Atome. Dabei dringen bei hohem Sauerstoffangebot auch Sauerstoffatome in den Festkörper ein, ersetzen dort die Se-Atome und führen somit zu einer Abnahme der Intensität der Volumenlinie der Lanthanatome mit reiner Se-Umgebung (schwarze Linie). In der Fitanalyse sind die energetischen Positionen der Sauerstoff-induzierten Linien hauptsächlich durch das Spektrum mit größtem Sauerstoffangebot festgelegt. Die Intensität der Sauerstoff-induzierten Linien wird bei 1 L und 2 L größer als die 4f-Volumenlinie. Ein solches Verhalten wurde auch schon in PE-Messungen bei Sauerstoffadsorption auf Lanthanidmetalloberflächen beobachtet und mit einem besseren relativen Wirkungquerschnitt erklärt [Mei99].

Die Ergebnisse der Fitanalyse der IPE-Spektren von LaSe sind: Die Bindungsenergie des $4f^1$-Niveaus beträgt an Volumenatomen $E_B^{Vol}(4f^1) = 5.26\ (^{+0.14}/_{-0.18})$ eV und die Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung $\delta_S = 0.50\ (^{+0.03}/_{-0.05})$ eV mit Lebensdauerbreiten (FWHM) von 0.6 eV bzw. 0.55 eV für Volumen- bzw. Oberflächenlinie.*

Bevor wir zur Diskussion über die Beschaffenheit der gefeilten Oberfläche und der daraus resultierenden Oberflächenemissionen übergehen, wollen wir noch mit einem thermo-

* Die asymmetrischen Fehlergrenzen ergeben sich dadurch, daß die $4f^1$-Volumenlinie aufgrund des IPE-Spektrums von der gespaltenen Probe eher eine kleinere Bindungsenergie anstrebt, während sie bei größerer Energie sehr schnell an Intensität verliert und einen starken Mißfit im Bereich ≈ 5.5 eV in diesem Spektrum produziert, vgl. Abb. 5.13a. Diese Asymmetrie findet sich auch bei den Fehlergrenzen für die Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung wieder. Da wir über die Anzahl der Sauerstoff-induzierten Linien keine guten Annahmen machen können, geben wir hier keine energetischen Positionen an.

chemischen theoretischen Modell von *Johansson* und *Mårtensson* [JoM87] die Bindungsenergie des $4f^1$-Zustands in LaSe berechnen. Dabei wird davon ausgegangen, daß sich die Bindungsenergie des 4f-Niveaus in der Lanthan-Chalkogen-Verbindung einfach aus der Bindungsenergie des 4f-Niveaus im reinen Lanthanmetall und der Bildungsenthalpie ΔH berechnen läßt (siehe Anh. N), die bei der Bildung der Verbindung aus den festen Ausgangsmaterialien (La und Se) frei wird. Wir erhalten für die Bindungsenergie des $4f^1$-Zustands in LaSe $E_B^{Vol}(4f^1) = 5.25\,eV$, in exzellenter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert! Eine Berechnung der Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung ist mit diesem Modell unserer Meinung nach nicht sinnvoll, da es wichtige Details der Oberflächenbandstruktur nicht berücksichtigt.

Begründung von nur einer Oberflächenlinie im LaSe $4f^1$-Spektrum

Wir möchten nun erklären, warum wir die Annahme von nur einer Oberflächenemissionslinie auch an den gefeilten LaSe-Proben für gerechtfertigt halten. Die gefeilte Oberfläche besitzt eine größere Rauhigkeit als die gespaltene (siehe Kap. 5.2). Insbesondere sollte eine größere Anzahl an Stufen (aber auch Ecken, Schrägen, ...) auf der gefeilten Oberfläche zu finden sein. An Stufen liegende Oberflächenatome haben eine kleinere Koordinationszahl als Terrassenatome. Da die Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung im wesentlichen von der Zahl der Bindungspartner, das heißt von der Koordinationszahl abhängt, sollte bei der Erhöhung der Anzahl an Stufenatomen eine zweite Oberflächenlinie im Spektrum auftauchen (vgl. Anh. A). Da Stufenatome eine kleinere Koordinationszahl (Z = 4) als Terrassenatome (Z = 5) besitzen, müßte die Bindungsenergie des $4f^1$-Zustands noch stärker gegenüber der Volumenbindungsenergie verschobenen sein. Das experimentelle Ergebnis zeigt jedoch, daß eine solche weitere Oberflächenlinie in den Spektren der gefeilten Oberfläche, im Vergleich zum Spektrum der gespaltenen Oberfläche, nicht auftaucht. Es erhöht sich lediglich der Untergrund und das Intensitätsverhältnis zwischen Oberflächen- und Volumenlinie (siehe Abb. 5.13, vgl. auch Abb. 5.7b).

Um diesen Widerspruch zwischen Erwartung und experimentellem Befund zu lösen, haben wir uns weitere Gedanken über die Oberflächen-Topographie gemacht. Zum Beispiel hätte eine Oberfläche mit Se-terminierter Stufenkante ((11)-Richtung) keine Lanthanatome an der Stufe (vgl. Abb. 5.14a/d). Die Folge solcher (11)-Stufen wäre, daß es Lanthanatome nur auf Oberflächen-Terrassen gäbe und im IPE-Spektrum auch keine zweite La-4f-Oberflächenlinie auftauchen würde. Deswegen wollen wir eine Abschätzung vornehmen, welche Stufenkanten mit größter bzw. größerer Wahrscheinlichkeit nach dem Feilen der Oberfläche vorliegen. Da die LaX-Proben so leicht entlang der (100)-Richtung spalten, haben wir, zusätzlich zu Atomen auf der glatten Oberfläche und an (11)-Stufen, auch Atome an (10)-Stufen und an (10)-Stufenfolgen betrachtet (vgl. Abb. 5.14). Da der Hauptanteil der Bindung zwischen den Lanthan- und den Se-Atomen von ionischem Charakter ist, haben wir die Madelungkonstanten für die entsprechenden Stufenatome berechnet (siehe Anh. O); sie sind ein Maß für die Stärke der chemischen Bindung. Wie man Tabelle 5.2 entnehmen kann, verringert sich die Madelungkonstante beim Übergang vom Volumenatom zum Terrassenatom nur geringfügig, und Atome die an einer (10)-Stufenfolge liegen, besitzen nahezu die gleiche Konstante wie Terrassenatome. Die Madelungkonstante für Kantenatome an einer (10)-Stufe ist ebenfalls nur

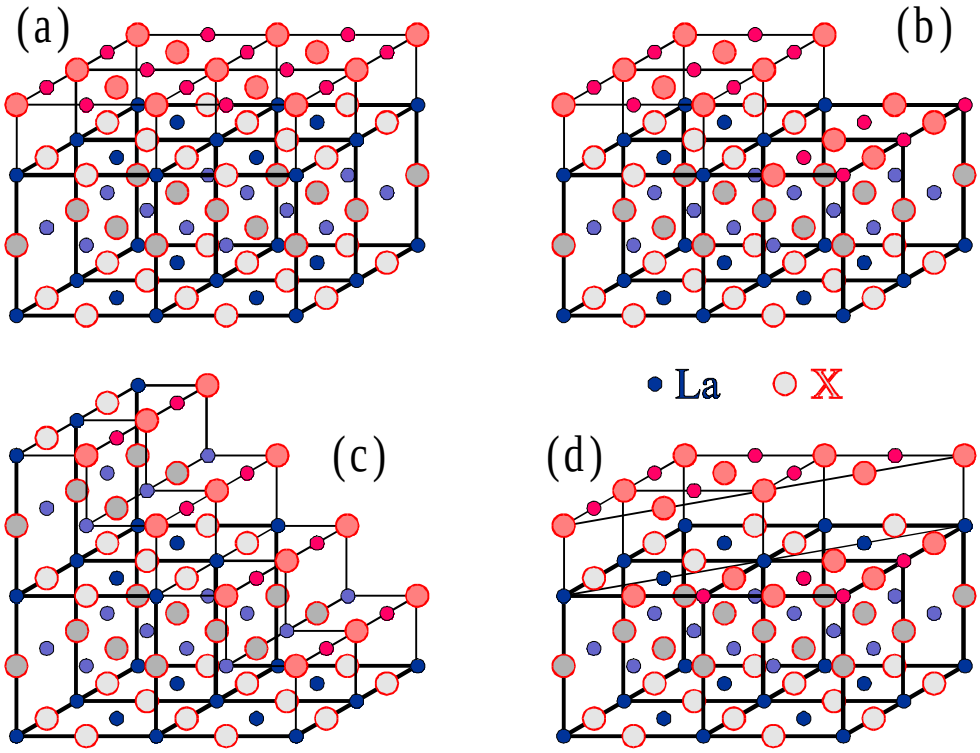

Abb. 5.14: Möglichkeiten der Oberflächenstruktur in den LaX, Oberflächenatome sind rot gekennzeichnet: (a) glatte (100) Oberfläche, (b) (10)-Stufe, (c) (10)-Stufenfolge und (d) X-terminierte (11)-Stufe.

geringfügig kleiner. Anders sieht es für ein Se-Atom an einer Se-terminierten (11)-Stufe aus. Hier ist die Madelungkonstante fast gleich Null und somit auch die Bindung dieses Atoms (an dieser nicht elektrisch neutralen Kante) sehr schwach. Die Wahrscheinlichkeit für das Entstehen einer Se-terminierten Kante beim Feilen ist also sehr klein!

Atom:	Volumen	Terrasse	(10)-Stufe	(10)-Stufenfolge	(11)-Stufe
α	1.752	1.679	1.626	1.671	0.080

Tab. 5.2: Madelungkonstanten (α) für Volumen-, Terrassen- und Kantenatome in der LaX-Struktur.

Vom ionischen Anteil der La-X-Bindung her sollten gefeilte Oberflächen aus (100)-Terrassen, (10)-Stufen sowie (10)-Stufenfolgen bestehen (vgl. Abb. 5.14a/b/c). Dasselbe gilt allerdings auch für die gespaltene Oberfläche, denn die relativen Unterschiede der Madelungenergien sind sehr klein (Tab. 5.2). Würde die erhöhte Rauhigkeit der gefeilten Oberfläche auf eine größere Anzahl an Stufen zurückzuführen sein, so müßte auch die Intensität der Emissionslinie steigen, welche zu Atomen an (10)-Stufen gehört. Nach unserem experimentellen Ergebnis ist dies jedoch ausgeschlossen, da sich an der linken Seite der $4f^1$-Emission zwischen gespaltener und gefeilter Oberfläche nichts ändert (Abb. 5.13). Das heißt, unser experimentelles Ergebnis läßt sich nur dadurch erklären, daß auf der 'gut' gefeilten und auf der gespaltenen Oberfläche die durchschnittliche Anzahl an Stufen gleich ist! Zur Veranschau-

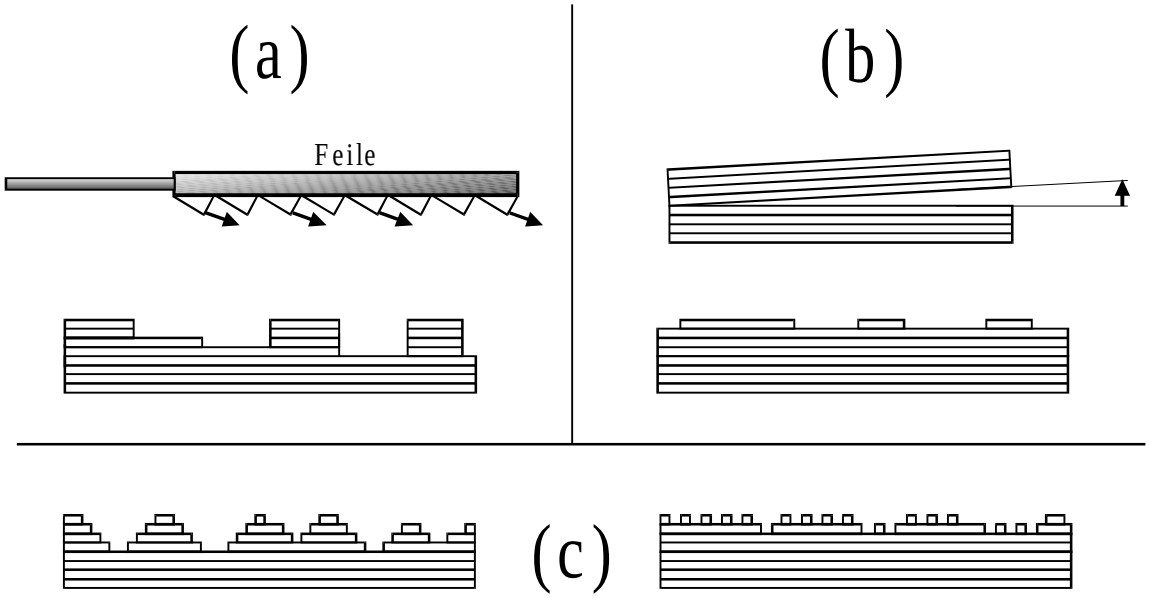

Abb. 5.15: Oberflächen-Topographiemodelle nach (a) Feilen bzw. (b) Spalten mit geringer Stufenanzahl, (c) mit großer Stufenanzahl.

lichung ist in Abbildung 5.15 das Ergebnis vom Feilen und Spalten einer LaSe-Oberfläche schematisch dargestellt. Während beim Spalten (Abb. 5.15b) die Kräfte senkrecht zur (100)-Richtung im Festkörper wirken, tun sie dies beim Feilen (Abb. 5.15a) nahezu parallel zur Oberfläche, was jedoch eine zu (100) äquivalente Richtung ist! Aufgrund der IPE-Spektren in Abbildung 5.13 gehen wir davon aus, daß die gefeilte Oberfläche zwar makroskopisch rauher als die gespaltene ist, jedoch trotzdem etwa die gleiche Anzahl an Kantenatomen hat (Abb. 5.15a/b).

Damit ist zwar erklärt, daß die Spektren der gefeilten und der gespaltenen Oberfläche einander sehr ähneln, jedoch können wir bis jetzt die Existenz von nur sehr wenigen Stufen - und damit einer nur sehr kleinen Intensität einer zweiten IPE-Oberflächenlinie - nicht beweisen. Die Oberfläche könnte nach beiden Prozessen auch sehr viele (fast nur) Stufen haben (Abb. 5.15c). Deswegen haben wir versucht, die in Abbildung 5.13 dargestellten Spektren mit drei Linien (je 1 Oberflächenlinie für Terrassen- und Kantenatome) innerhalb der 4f-Emissionen zu fitten. Dabei treten jedoch die folgenden Widersprüche auf.

Da sich die Koordinationszahl vom Volumen zur glatten Oberfläche von Z = 6 auf Z = 5 ändert und sich die Koordinationszahl von der glatten Oberfläche zur (10)-Stufe ebenfalls um 1 verkleinert (Z = 4), haben wir *zuerst angenommen*, daß auch die Bindungsenergie-Verschiebungen zwischen dem Volumenatom und dem Terrassenatom sowie zwischen dem Terrassenatom und dem Kantenatom in etwa gleich groß sind. Dies hat zur Folge, daß alle drei Linien in etwa dem gleichen Abstand voneinander bei der Fitanalyse angesetzt werden (ganz links die Oberflächenlinie für die Kantenatome, in der Mitte die Oberflächenlinie für die Terrassenatome und rechts die Volumenlinie). Unter dieser Annahme ließen sich alle 5 IPE-Spektren gut (simultan) fitten. Das war auch nicht anders zu erwarten, da sich in der Regel experimentelle Spektren mit einer zusätzlichen Linie besser fitten lassen. Dabei sind jedoch zwei Widersprüche bei der Erklärung der 4f-Emissionen aufgetreten: **(I)** Beim Vergleich der Intensität der beiden Oberflächenlinien der sauberen gespaltenen und der sauberen gefeilten

Oberfläche besitzt die Linie für die Terrassenatome der gefeilten Oberfläche deutlich mehr Intensität als die Linie für die Kantenatome. Im Gegensatz dazu sind die Intensitäten im Spektrum von der gespaltenen Oberfläche jedoch nahezu gleich groß. Dies hätte bedeutet, daß die gefeilte Oberfläche weniger Stufen besitzt als die gespaltene, was in direktem Widerspruch zu den Ergebnissen von Abbildung 5.7a steht. Dort war gezeigt worden, daß die Oberflächenresonanz an der gespaltenen Oberfläche deutlich intensiver ist, was eine direkte Folge der glatteren Oberfläche der gespaltenen Probe ist. **(II)** Das zweite Problem besteht darin, daß bis zu einem Sauerstoffangebot von 1.0 L nur die Linie der Kantenatome an Intensität verliert, während die Intensität für die Terrassenatome konstant bleibt. Bis zu dieser Sauerstoff-Bedeckung (1.0 L) haben sich jedoch schon zwei Sauerstoff-induzierte Linien etabliert, und erst bei einem Sauerstoffangebot von 2.0 L verliert die Terrassenatomlinie gemeinsam mit der Volumenlinie deutlich an Intensität. Man kann sich zwar vorstellen, daß sich der Sauerstoff zunächst an den Stufenkanten anlagert und damit zuerst die Emissionslinie der Kantenatome reduziert wird, spätestens jedoch, wenn die zweite Sauerstoff-induzierte Linie entsteht, sollte auch die Linie der Terrassenatome stark an Intensität verlieren. Wir können also feststellen, daß die Linie für die Terrassenatome früher an Intensität verlieren sollte. Wegen der eben geschilderten Probleme verwerfen wir das Theorie-Modell dreier 4f-Linien (2 OF, 1 Vol.) mit äquidistantem Abstand.

Als *zweites* haben wir *angenommen*, daß die Bindungsenergien der 4f-Niveaus an Kanten- und Terrassenatomen energetisch sehr dicht beieinander liegen. Liegen sie so nah beieinander, daß Sie mit unserer experimentellen Auflösung ($\Delta E \approx \pm 0.4$ eV) nicht separierbar sind, dann haben sie auch kaum einen Einfluß auf die energetische Position der Volumenlinie während der Fitanalyse. Tendenziell würden zwei dicht beieinander liegende Oberflächenlinien bei dem Versuch, sie mit nur einer Oberflächenlinie zu fitten, jedoch dazu neigen, daß die Oberflächenlinie (nur eine) breiter werden würde. Dies entspricht jedoch nicht dem experimentellen Befund, da in allen Fitanalysen die Oberflächenlinie (bei nur einer Linie) etwas schmaler als die Volumeninie war. Diese Aussage gilt sowohl für LaSe als auch für LaS und LaTe.

Auch eine *dritte Annahme* über die Möglichkeit zweier Oberflächenlinien kann als sehr unwahrscheinlich gelten: bisher wurde immer angenommen, daß die Intensität der Linie der Kantenatome kleiner ist als die der Emissionslinie der Terrassenatome. Bei einer rauheren Oberfläche ist dies nicht zwingend der Fall, wie in PE-Messungen an Tb von *Navas et al.* [NSL93] gezeigt wurde. In unserem Fall würde dies jedoch bedeuten, daß sowohl die gespaltene als auch die gefeilte Oberfläche sehr rauh sein müßte (vgl. Abb. 5.15c). Dann könnte sich aber nicht die Oberflächenresonanz so intensiv ausbilden, wie die IPE-Spektren aus Abbildung 5.7 zeigen. Prinzipiell läßt sich dieser Fall jedoch nicht ausschließen. Die Oberflächenlinie in der Analyse aus Abbildung 5.13 würde dann zur $4f^1$-Emission von Kantenatomen gehören. Dies ist zwar nicht sehr wahrscheinlich, kann aber nicht völlig ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend können wir feststellen, daß die theoretische Erklärung der LaSe-IPE-Spektren mit nur einer Oberflächenlinie die wahrscheinlichste ist. Demzufolge ist die Stufenzahl sowohl bei gespaltener als auch bei gefeilter Oberfläche gering (Abb. 5.15a/b). Die Unterschiede zwischen den IPE-Spektren für die gespaltene und die gefeilte Oberfläche lassen sich,

wie in Abbildung 5.7b und in Abbildung 5.13 gezeigt ist, mit einem Anstieg des Untergrundes erklären. Der erhöhte Anteil an Untergrundstrahlung im IPE-Spektrum der gefeilten Oberfläche findet seine Begründung in der größeren (makroskopischen) Rauhigkeit (vgl. Abb. 5.15a/b). Die energetische Position des $4f^1$-Zustands an Volumenatomen wurde in LaSe recht genau ermittelt, was mit Hilfe unterschiedlicher Sauerstoff-Bedeckungen erreicht werden konnte. Mit zunehmendem Sauerstoffangebot entstehen zwei zu größeren Energien hin verschobene 4f-Emissionslinien; die erste durch die Adsorption von Sauerstoff auf der Oberfläche, die zweite wahrscheinlich durch Substitution der Se- durch O-Atome.

Die LaS-Proben besitzen eine relativ glatte Oberfläche nach dem sie gefeilt wurden. Die PE-Spektren zeigten schwache Untergrundemission (Abb. 5.8) und die IPE-Spektren eine intensive Oberflächenresonanz in LaS (Abb. 5.11); beides sind Indizien für eine glatte Oberfläche. Die IPE-Spektren von LaS wurden (bei Raumtemperatur) mit einer experimentellen Auflösung von $\Delta E \approx 0.4$ eV gemessen und analog zu LaSe ausgewertet. Deshalb wurden für die Fitanalyse der LaS IPE-Spektren in Abbildung 5.16 wieder vier Subspektren als

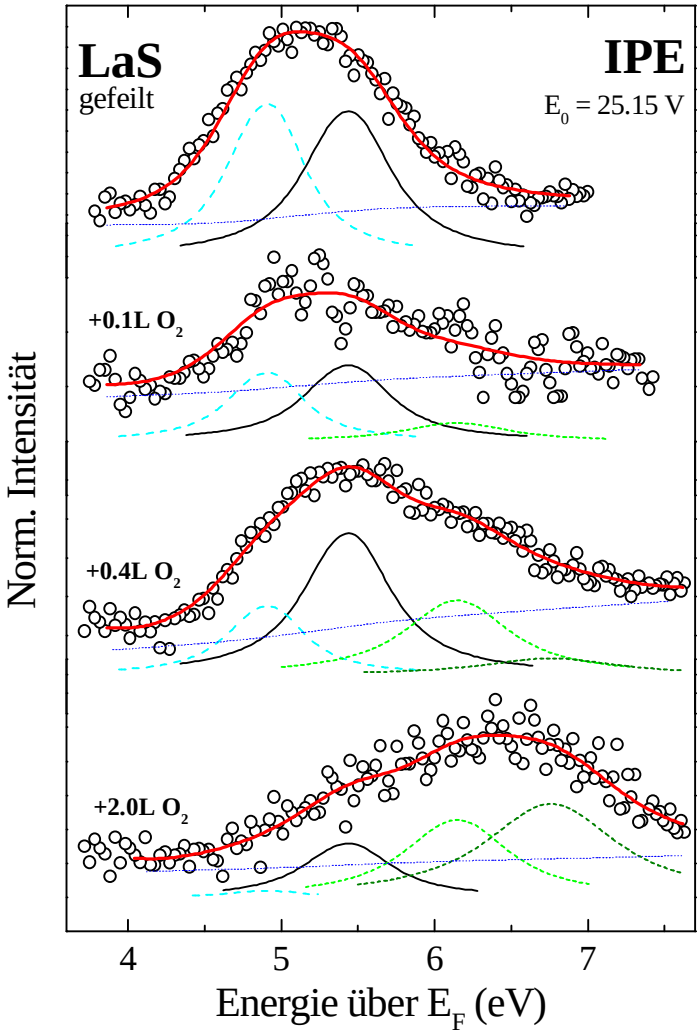

Abb. 5.16: $4f^1$-Zustand von gefeiltem LaS, und mit unterschiedlichem Sauerstoffangebot; (blau gestrichelt - Oberflächenlinie, schwarz - Volumenlinie, grün - Sauerstoff-induzierte Linien, dunkelblau -Untergrund, rot - Fitlinie).

$4f_{5/2,7/2}$-Lorentz-Dubletts angesetzt. Auch hier wurden wieder IPE-Messungen an Proben mit unterschiedlicher Sauerstoff-Bedeckung durchgeführt, um Volumen- und Oberflächenemission voneinander zu trennen. Die Spektren zeigen zusätzliche 4f-Bindungsenergie-Verschiebungen, die durch Sauerstoffadsorption oder La-O-Bindungen zustande kommen. Analog zu LaSe nimmt zunächst die Oberflächenemissionslinie ab, während gleichzeitig die erste Sauerstoff-induzierte Linie an Intensität gewinnt. Danach, wenn auch die Volumenemissionslinie an Intensität verliert, etabliert sich eine zweite Sauerstoff-induzierte Linie; Beide Sauerstofflinien besitzen wiederum deutlich mehr spektrale Intensität als die Volumenlinie. Die Bindungsenergie des $4f^1$-Zustands an Volumenatomen in LaS wurde zu $E_B^{Vol}(4f^1) = (5.43 \pm 0.13)$ eV bestimmt, und die Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung ist $\delta_S = (0.53 \pm 0.03)$ eV. Die Linienbreiten (FWHM) sind 0.6 eV für die Volumenlinie und 0.5 eV für die Oberflächenlinie. (Der Fehler für die Bindungsenergie resultiert im wesentlichen aus der Ungenauigkeit der Fermienergie.) Im thermochemischen Modell (Anh. N) berechnen wir $E_B^{Vol}(4f^1) = 5.39$ eV für die LaS-$4f^1$-Volumenbindungsenergie, in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Für LaTe konnten leider keine Sauerstoffadsorptionsstudien durchgeführt werden, da wir - wegen der komplizierten Herstellung (siehe Kap. 3.4) - nur eine Probe zur Verfügung hatten. Für die Analyse wurde eine $4f^1$-Oberflächenlinie und eine $4f^1$-Volumenlinie als $4f_{5/2,7/2}$-Spin-Bahn-Dublett mit $\Delta_{SB} = 186$ meV und Lebensdauerbreiten wie bei LaSe angesetzt. Dabei wurde - wie schon bei LaSe und LaS - die 4f-Volumenlinie energetisch fixiert und danach die restlichen Parameter an die Daten angefittet. Die $4f^1$-Volumenbindungsenergie in LaTe wurde zu $E_B^{Vol}(4f^1) = 5.16\ (^{+0.18}/_{-0.22})$ eV*, die Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung zu $\delta_S = (0.52 \pm 0.14)$ eV bestimmt. Im thermochemischen Modell (siehe Anh. N) berechnen wir für die Volumenbindungsenergie des $4f^1$-Zustands in LaTe $E_B^{Vol}(4f^1) = 5.20$ eV. Auch für LaTe ist der semi-theoretische Wert wieder in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis.

Die $4f^1$-IPE-Spektren für gefeilte LaX-Oberflächen sind dem des einkristallinen Lanthanmetalls in Abbildung 5.17 gegenübergestellt. Ebenfalls eingetragen sind Fehler-Balken an den energetischen Positionen der $4f^1$-Zustände von Volumenatomen, wobei jedoch nur Fehler berücksichtigt wurden, die sich innerhalb der Fitanalyse mit dem oben besprochenen Modell (je eine Oberflächen- und Volumenlinie) ergeben haben.** Die experimentell ermittelten und die berechneten Bindungsenergien für die $4f^1$-Zustände an Volumenatomen für La, LaS, LaSe und LaTe, sowie die Werte für die Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung sind in Tabelle 5.3 (S. 99) zusammengefaßt. Die experimentellen Bindungsenergien stimmen für alle drei LaX gut mit den theoretischen Werten überein. Abbildung 5.17 kann man entnehmen, daß die $4f^1$-Zustände schrittweise zu kleineren Bindungsenergien hin verschieben. Die kleine 4f-Bindungsenergiedifferenz (< 0.5 eV) zwischen Lanthanmetall und den LaX ist zunächst erstaunlich, da sich die $5p^{-1}$-Zustände in LaS bzw. LaSe um 1.1 bzw. 1.4 eV gegenüber La zu größeren Bindungsenergien hin verschieben (vgl. Abb. 5.8).

* Größerer Fehler, da keine Sauerstoffserie gemessen wurde; ** Der Fehler bei der Bestimmung der absoluten energetischen Position (Bestimmung von E_F) würde zu einer Verschiebung des gesamten experimentellen Spektrums gegenüber der Energieachse führen. Diese Ungenauigkeit ist in den Fehlerbalken nicht enthalten.

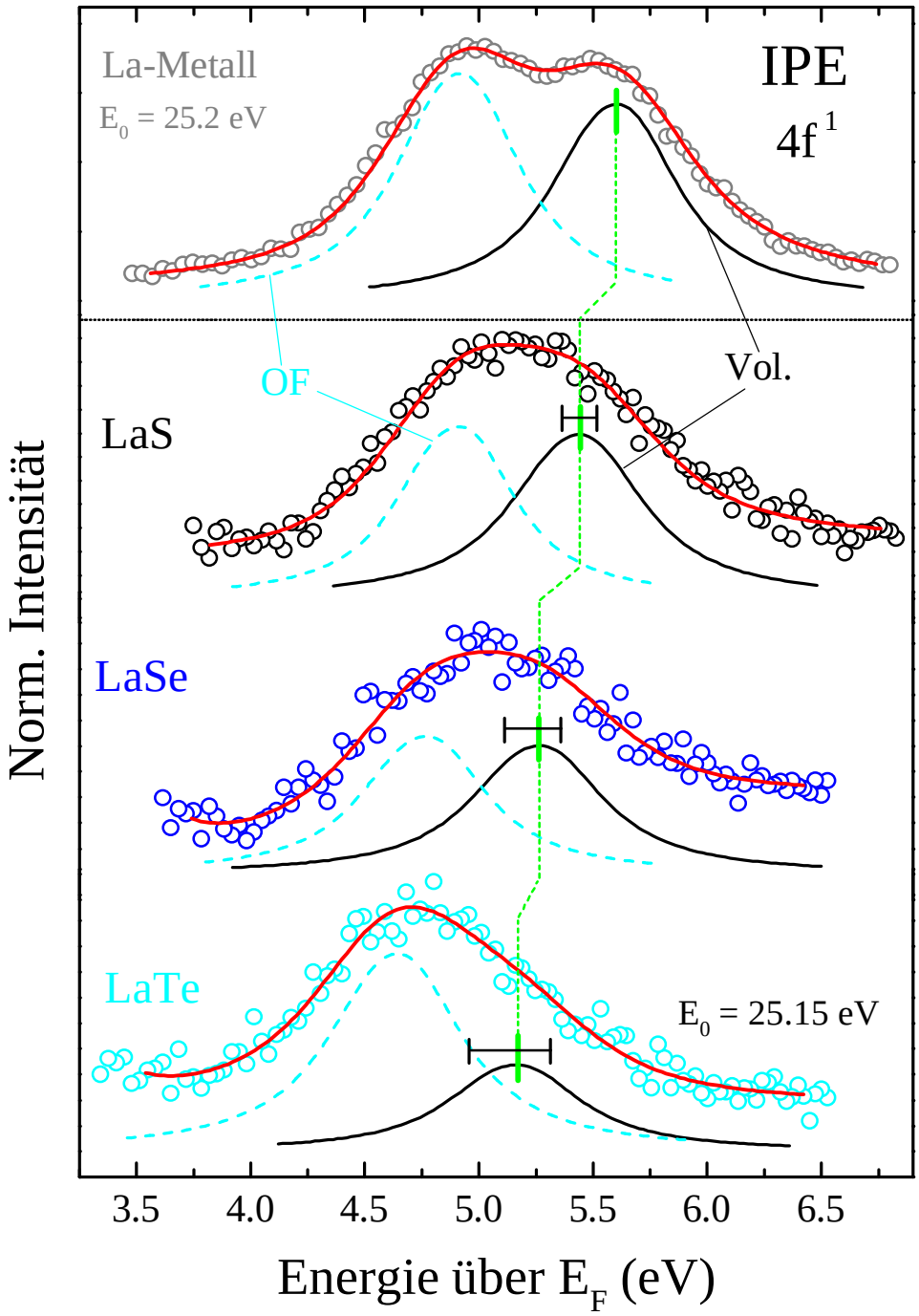

Abb 5.17: Übersicht über die $4f^1$-Zustände in La, LaS, LaSe und LaTe, die eingezeichneten Fehlerbalken enthalten nicht die Ungenauigkeit bei der Bestimmung von E_F; (blau gestrichelt - Oberflächenlinie, schwarz - Volumenlinie, rot - Fitkurve).

Mit einem qualitativen Erklärungsmodell wird im nächsten Kapitel gezeigt, warum im Falle der LaX die Bindungsenergiedifferenzen in der PE prinzipiell größer als in der IPE sind. Die Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebungen sind an LaX-Oberflächen um 160 .. 190 meV kleiner als an der Lanthanmetalloberfläche. Hieran macht sich der Einfluß der hauptsächlich ionischen Bindung in den LaX-Verbindungen gegenüber der metallischen Bindung im

Lanthanmetall bemerkbar. In La, LaS und LaSe ist die Intensität von Oberflächen- und Volumenlinie in etwa gleich groß, während die Oberflächenemission in LaTe erheblich stärker ist (2.3 : 1). Vielleicht führt eine erhöhte Oberflächenrauhigkeit in LaTe zu mehr Oberflächenintensität. Wir hatten oben schon vermutet (siehe Hypothese im Text zu Abb. 5.11), daß sich aufgrund der Abnahme der Stärke der chemischen Bindung in LaTe (kleinste Elektronenaffinität, im Vgl. zu S und Se) auf der gefeilten Oberfläche kleinere Terrassen ergeben könnten; dies würde zu mehr Stufen auf der Oberfläche führen und damit möglicherweise doch zu mehr als einer Oberflächenemissionslinie. Da wir an LaTe keine Sauerstoffadsorptionsserie messen konnten, ist diese Frage mit dem jetzigen Datensatz nicht zu entscheiden.

Probe	$E_B^{Vol.}(4f^1)$ (eV)		δ_S (eV)
	Exp.	Theor.	
La	5.60 ± 0.13	5.15 *	0.69 ± 0.03
LaS	5.43 ± 0.13	5.39	0.53 ± 0.03
LaSe	$5.26^{+0.14}_{-0.18}$	5.25	$0.50^{+0.14}_{-0.18}$
LaTe	$5.16^{+0.18}_{-0.22}$	5.20	0.52 ± 0.14

Tab. 5.3: Experimentelle und theoretische Bindungenergien (E_B) und exp. Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung (δ_S) des $4f^1$-Zustands von La, LaS, LaSe und LaTe; * große Abweichung für La siehe Anh. N .

Abschließend kann festgestellt werden, daß wir die Bindungsenergien des $4f^1$-Zustands in den LaX recht genau bestimmen konnten. Sie liegen jedoch weit entfernt von den ~ 3 eV, die *Pittini et al.* [PSH97] aus ihren MOKE-Daten ermittelten. Ein direkter Vergleich der IPE-Ergebnisse mit neueren MOKE-Daten wird in Kapitel 5.4 vorgenommen.

5.3.3 Modell der Rumpfniveau-Bindungsenergien in LaX-Verbindungen

Das nun vorgestellte theoretische Modell soll erklären, warum die Verschiebung der Bindungsenergien der $4f^1$-Zustände (IPE) in den drei LaX gegenüber Lanthanmetall deutlich kleiner (17 .. 44 meV) ist, als die Veränderung der 5p-Niveaus in der PE (in LaS 1.15 eV und in LaSe 1.45 eV).

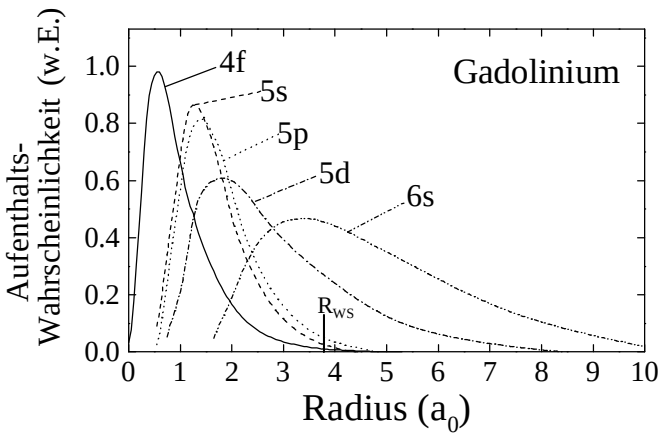

Abb. 5.18: Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit nach [Fre72].

Die 4f-Elektronen sind in den Lanthaniden (Ln) deutlich stärker lokalisiert als die 5p-Elektronen, wie die Berechnungen von *Freeman* [Fre72] in Abbildung 5.18 zeigen; darum wechselwirken die 5p-Elektronen generell stärker mit den Valenzelektronen - als es die 4f-Elektronen tun. Die Veränderung der Valenzorbitale bei der Verbindung von La und X sollten sich daher stärker auf die 5p- als auf die 4f-Elektronen

	Tm	TmS	TmSe	TmTe
$E_B(4f^{11})$ (eV)	4.7	5.9	6.0	(7.2)
ΔE_B (eV)	—	1.2	1.3	(2.5)

Tab. 5.4: $4f^{11}$-Bindungsenergie in Tm und TmX nach [KLR82].

auswirken. Um die Unterschiede zwischen den Bindungsenergie-Verschiebungen in PE und IPE direkt aufzuweisen, wären also Messungen von besetzten und unbesetzten 4f-Zuständen im reinen Metall und in den Verbindungen wünschenswert. In Lanthan ist es leider nicht möglich, da es keine besetzten 4f-Zustände gibt. Die einzigen PE-Messungen an 4f-Zuständen von dreiwertigen Lanthan-Chalkogen-Verbindungen liegen für TmX von *Kaindl et al.* [KLR82] vor. Reines Thulium ist metallisch und dreiwertig, in den Monochalkogenid-Verbindungen jedoch gemischtvalent (zwei- und dreiwertig). Da die $4f^{11}$- (dreiwertig) und $4f^{12}$- (zweiwertig) Endzustandsmultipletts energetisch gut getrennt sind, ist ein Vergleich mit reinem Thulium [Bod92] möglich. Die Bindungsenergien der ersten intensiven Linie des Tm-$4f^{11}$-Multipletts werden in Tabelle 5.4 gegenübergestellt; dabei ist zu beachten, daß TmS metallisch, im Volumen dreiwertig und an der Oberfläche zweiwertig ist; TmSe ist ebenfalls metallisch und im Volumen homogen gemischtvalent (zwei- und dreiwertig). Bemerkenswerterweise ist der Unterschied der $4f^{11}$-Bindungsenergie zwischen TmS und TmSe nur sehr klein, obwohl TmS im Gegensatz zu TmSe im Volumen ausschließlich dreiwertig ist. Der große Unterschied zwischen Tm und TmTe ist damit zu begründen, daß TmTe ein Halbleiter und zweiwertig ist und erst nach O_2-Adsorptionen an der Oberfläche $4f^{11}$-Emissionen (dreiwertig) gemessen werden konnten. Möglicherweise bildet sich dabei ein Oberflächenoxid [KLR82].

Die Bindungsenergien der $4f^{11}$-Zustände in den TmX zeigen also ähnlich große Verschiebungen gegenüber Tm, wie die von uns beobachteten $5p^{-1}$-Zustände in den LaX gegenüber Lanthanmetall. Anscheinend sind die Bindungsenergie-Veränderungen von Rumpfniveaus der LnX in der PE prinzipiell erheblich größer, als in der IPE mit Verschiebungen um weniger als 0.5 eV (vgl. Tab. 5.3).

Um die Veränderung der Bindungsenergie eines $4f^{n-1}$-Zustands in der Photoemission zu verstehen, betrachten wir Abbildung 5.19. In (a) ist der PE-Prozeß für das reine Lanthanidmetall (Ln, links) und für die LnX-Verbindungen (rechts) skizziert. Im Falle des reinen Ln-Metalls wird ein Photon absorbiert und ein Elektron aus dem 4f-Niveau (weiß) emittiert. Das zurückbleibende Rumpfniveauloch wird in Metallen durch ein zusätzliches Elektron im Valenzband abgeschirmt, folglich 'spürt' das emittierte Elektron nicht mehr das positive Kernpotential. Beim Übergang zur Verbindung (LnX) ändert sich nun zweierlei. (1.) Anfangszustandseffekte: infolge des Energiegewinns durch die Verbindung erfahren die elektronischen Zustände eine energetische Absenkung. Diese sogenannte chemische Verschiebung (Δ_{ch}) ist mit einem blauen Pfeil in Abbildung 5.19a angedeutet. Um das Loch im Endzustand des PE-Prozesses abzuschirmen, wird auch in den LnX ein zusätzliches Valenzelektron zum Loch fließen. Da die Verbindung eine geringere Leitfähigkeit* (als das reine Ln-Metall hat (kleinere Elektronenzustandsdichte an E_F), wird das Loch schlechter abgeschirmt. Das emittierte Elektron spürt daher einen Rest des Kernpotentials und erscheint bei kleinerer kinetischer

* Die Lanthan-Chalkogenide haben im Vergleich zu normalen Metallen (Cu) eine um eine Größenordnung geringere Ladungsträgerdichte von $\sim 1.5 \,..\, 2.0 \cdot 10^{-22}$ cm^{-3} [ZKL80].

Energie. Wir messen also einen $4f^{n-1}$-Zustand (rot), der um einen weiteren Energiebetrag (Δ_{Abs}) zu tieferer Bindungsenergie verschoben ist. Dies wird als Endzustandseffekt (2.) bezeichnet. Die Bindungsenergie des $4f^{n-1}$-Zustands (PE) in der Verbindung läßt sich also schreiben:

$$E_B^{LnX}(4f) = E_B^{Ln}(4f) - \Delta_{ch} - \Delta_{Abs} \quad . \qquad (5.1)$$

Allein mit der PE kann man zwischen den (1.) Anfangs- und (2.) Endzustandseffekten nicht unterscheiden. Durch den Vergleich von PE- und IPE-Ergebnissen ist es aber möglich, wie man nach der Betrachtung des IPE-Prozesses in Abbildung 5.19b feststellen kann. Dort ist der IPE-Prozeß am reinen Lanthanid (links) und für die LnX-Verbindungen (rechts) dargestellt. Im reinen Ln-Metall geht ein Elektron bestimmter Anfangsenergie unter Emission von Bremsstrahlung ($\hbar\omega$) in den $4f^{n+1}$-Zustand (weiß) über. Diese zusätzliche f-Ladung wird durch ein abfließendes Valenzelektron abgeschirmt. In der Verbindung erhalten wir wieder die Verschiebung des 4f-Niveaus durch die chemische Verschiebung (blauer Pfeil). Bei kleinerer Leitfähigkeit in der Verbindung (LnX) kann das zusätzliche f-Elektron nicht so gut wie im reinen Ln-Metall abgeschirmt werden. Das 4f-Elektron 'spürt' dann *nur einen Teil* einer Kernladung und der Zustand verschiebt zu höherer Energie (roter Pfeil). Das emittierte Photon

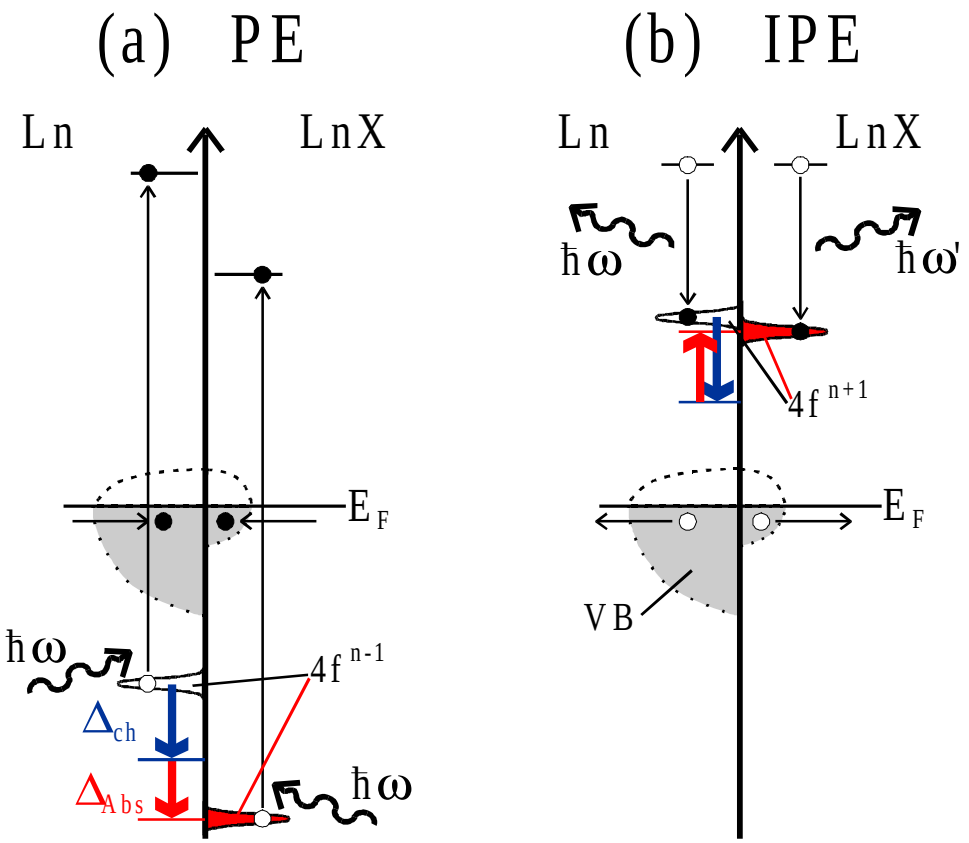

Abb. 5.19: Modell zur Erklärung der Bindungsenergie-Verschiebung in den LnX für PE (a) und IPE (b); (grau) Valenzband, 4f-Zustand im reinen Lanthanidmetall (Ln) (weiß) und in der LnX-Verbindung (rot), ($\hbar\omega$) Photon.

hat damit die Energie $\hbar\omega'$ und in der IPE wird der $4f^{n+1}$-Zustand gemessen, der in Abbildung 5.19b rot gekennzeichnet ist. Eine gegenüber dem reinen Metall verschlechterte Abschirmung von zusätzlichen Rumpfniveauelektronen bzw. -Löchern (durch ein Elektron des Valenzbandes), bewirkt also in der IPE eine *positive* und der in der PE eine *negative* Verschiebung der energetischen Position. Das heißt, in Gleichung (5.1) ist Δ_{Abs} für PE *positiv* und für IPE *negativ*, aber nicht zwangsläufig von derselben Größe. *Ålden et al.* [ASA95] berechneten, daß sich das Abschirmverhalten bei '4f-Elektron-Removal-Zuständen' (PE) und bei '4f-Elektron-Addition-Zuständen' (IPE) unterscheidet. Während im ersten Fall (PE) die Abschirmung durch ein komplettes zusätzliches d-Elektrons erfolgt, fließen in der IPE nur ~ 0.8 d-Elektronen weg, kompensiert durch zusätzliche Abschirmbeiträge der 6s-Elektronen des Valenzbandes. Dies gilt für dreiwertige Lanthanidmetalle.

Nun sind aber in den LaX gerade die 6s-Elektronen des Valenzbandes hauptsächlich am Chalkogenatom und haben die äußerste p-Schale gefüllt. Daher können sie kaum zur Abschirmung eines zusätzlichen 4f-Elektrons am Lanthanatom beitragen. Die Abschirmung in LaX sollte daher schlechter sein als in Lanthanmetall (gleichbedeutend mit $|\Delta_{Abs}| > 0$). Außerdem ist damit auch die Abschirmung eines zusätzlichen 4f-Elektrons in der IPE schlechter als die eines 4f-Lochs in der PE:

$$|\Delta_{Abs}(PE)| < |\Delta_{Abs}(IPE)| \quad . \tag{5.2}$$

Der Rückshift in Abbildung 5.19b (IPE, roter Pfeil) ist länger als für PE in Abbildung 5.19a, da für die Abschirmung eines Rumpflochs nur ein d-Elektron gebraucht wird (das vorhanden ist).

Das vorgestellte Modell zur Veränderung der 4f-Bindungsenergie in den LnX gegenüber dem reinen Lanthanidmetall erlaubt es, die experimentellen PE- und IPE-Resultate qualitativ zu verstehen:

> Es ergeben sich große Bindungsenergie-Verschiebungen zu tieferen Werten in der PE: bei TmS und TmSe um 1.2 bzw. 1.3 eV für die $4f^{11}$-Zustände gegenüber Tm und um 1.1 bzw. 1.4 eV für die $5p^{-1}$-Zustände in LaS und LaSe gegenüber La. Kleine Bindungsenergie-Verschiebungen für die $4f^{1}$-Zustände in der IPE in den LaX gegenüber La (< 0.5 eV), da sich chemische Verschiebung und schlechtere Abschirmung teilweise gegenseitig kompensieren.

Da die Zustandsdichte an der Fermikante von LaS zu LaTe zunimmt (Tab. 5.1), wird sich auch die Abschirmung von LaS zu LaTe verbessern. Anders betrachtet, es wird die Verschlechterung der Abschirmung gegenüber Lanthanmetall von LaS zu LaTe abnehmen (der 'Rückshift' in Abb. 5.19b wird kleiner). Die Differenz zwischen den Bindungsenergien in La und in den LaX sollte dadurch nach Gleichung 5.1 von LaS zu LaTe zunehmen; genau dies zeigen die IPE-Spektren in Abbildung 5.17.

Es sei noch eine weitere Überlegung zum eben vorgestellten Modell gestattet: eine Verschlechterung der Abschirmung kann in der IPE sogar zu einer insgesamt positiven Bindungsenergie-Veränderung führen, d.h. wenn $|\Delta_{ch}| < |\Delta_{Abs}|$ ist. Bei den Sauerstoff-induzierten $4f^{1}$-Zuständen in La [Fed99] sowie in LaS und LaSe (vgl. Abb. 5.13, 5.16) ist dies der Fall, denn sie liegen bei höheren Energien als die Volumenlinie im reinen Lanthanmetall.

Damit sind die energetischen Positionen der $4f^1$- und der $5p^{-1}$-Zustände in den LaX sowie deren Unterschied zu La qualitativ erklärt. Ein analoges Modell, welches die entgegengesetzte Auswirkung der Endzustandseffekte in der PE und der IPE ausnutzt, wurde in einer Arbeit unserer Gruppe erfolgreich bei der Erklärung der Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung der besetzten bzw. unbesetzten 4f-Niveaus in Gadolinium verwendet [FAS94]

5.4 Vergleich von MOKE- und IPE-Messungen am $4f^1$-Zustand

Die aus unseren IPE-Untersuchungen hervorgegangenen Bindungsenergien der $4f^1$-Zustände in den LaX erlauben es nun, den avisierten Vergleich mit den MOKE-Daten von *Pittini et al.* [PSH97] vorzunehmen. Dort wurde die Behauptung aufgestellt, daß die Absorptionsenergie $5d \rightarrow 4f^1 \sim 3$ eV beträgt. Aus PE-Messungen und Bandstrukturrechnungen wissen wir, daß die 5d-Niveaus bis an die Fermikante heranreichen und damit die Differenz zwischen den Bindungsenergien gleich der Bindungsenergie des $4f^1$-Zustands ist, wenn man Übergänge aus d-Zuständen betrachtet, die direkt an der Fermikante liegen.

Aus Absorptionsmessungen ist dagegen bekannt, daß die Übergangsenergie eines Elektrons aus einem besetzten in einen unbesetzten Zustand in der Regel *nicht* mit der Differenz der Bindungsenergien übereinstimmt, die in PE und IPE gemessen werden. Dies ist immer dann der Fall, wenn das anfangs besetzte Orbital ein Rumpfniveau ist. Bei unserem $5d \rightarrow 4f^1$-Übergang ist es jedoch ein Valenzelektron und wir wollen zunächst zeigen, daß die $5d \rightarrow 4f^1$-Absorptionsenergie mit der Bindungsenergie des $4f^1$-Zustands in der IPE übereinstimmen sollte.

Aus der Endzustandsregel (siehe Kap. 2.3) wissen wir, daß die spektrale Verteilung der emittierten Teilchen (hier Photonen) vom Endzustand abhängt. In MOKE und IPE haben wir - wie im folgenden gezeigt wird - die gleichen Endzustände und können die jeweiligen Energien direkt vergleichen. In Abbildung 5.20 werden die beiden Meßmethoden einander gegenübergestellt. Bei MOKE wird meist zirkular polarisiertes Licht auf den Festkörper eingestrahlt. Das reflektierte Licht erhält dabei eine Drehung und Elliptizität, die vom magnetischen Zustand des Systems abhängen. Abbildung 5.20a stellt die Zustandsdichte und das unbesetzte 4f-Niveau, getrennt für La- und X-Atome (X=S, Se, Te), für die in MOKE stattfindende Absorption schematisch dar. Beim MOKE-Übergang wird dann ein 5d-Elektron in das 4f-Niveau angehoben. Dabei gehen wir von einem Anfangszustand $\left|(6s5d)^{3-m}4f^0\right\rangle$ am Lanthanatom aus und erreichen den Endzustand $\left|(6s5d)^{2-m}4f^1\right\rangle$, mit einem Elektron weniger im VB und einem einfach besetzten 4f-Niveau; $m \approx 2$ bedeutet, daß sich m Elektronen des Lanthan-Valenzbandes - vor allem solche mit s-Charakter [SMP92] - im wesentlichen am X-Atom aufhalten. Die gleichen Anfangs- und Endzustände finden wir auch im IPE-Prozeß (Abb. 5.20b). Dabei geht ein Elektron bestimmter kinetische Energie unter Emission von Bremsstrahlung in das unbesetzte 4f-Niveau über. Dieses zusätzliche f-Elektron wird durch das Abfließen eines Elektrons des VB abgeschirmt. Unter der Annahme, daß eine vollständige d-Ladung abfließt [ASA94], finden wir den selben Endzustand vor wie beim MOKE und die ermittelten 4f-Energien sollten übereinstimmen. Wegen der großen mittleren freien Weglänge des Photons hat MOKE eine wesentlich größere Informationstiefe (~ 200 Å) als IPE (~ 10 Å).

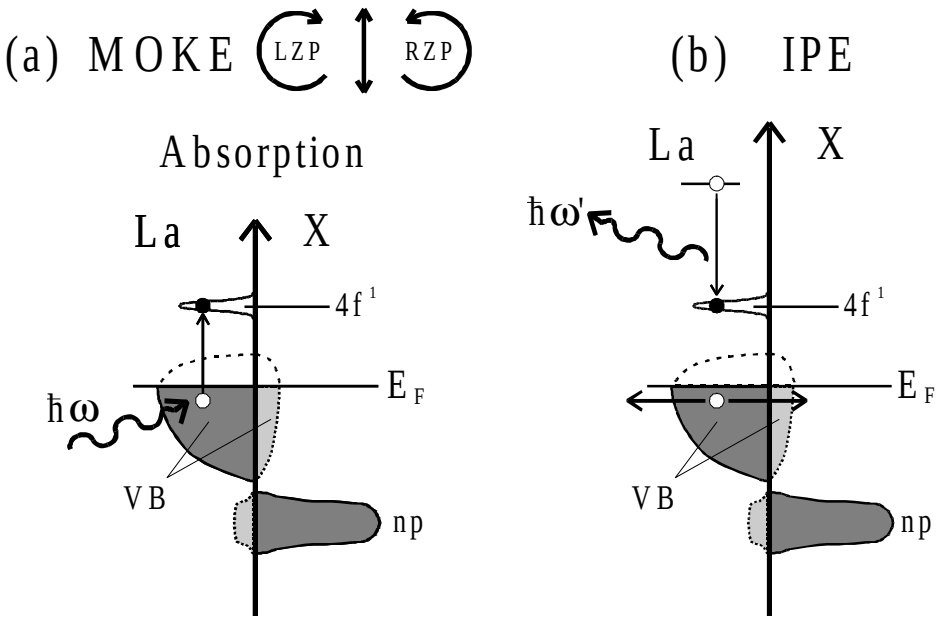

Abb. 5.20: Vergleich von MOKE (a) und IPE (b) bei der Bestimmung des Bindungsenergie des $4f^1$-Zustands; (rechts bzw. links zirkular polarisiertes Licht - RZP / LZP).

Mit MOKE werden daher vor allem Volumeneigenschaften, in der IPE dagegen - bei Elektronenenergien von ~ 20 eV - sowohl Volumen- als auch Oberflächeneigenschaften gemessen, was beim Vergleich der Bindungsenergien beachtet werden muß.

In MOKE-Messungen (z.B. Abb. 5.1) entsprechen Nulldurchgänge des Imaginärteils des Nebendiagonalelements des optischen Leitfähigkeitstensors (σ_{2xy}), bei gleichzeitigem Maximum des Realteils (σ_{1xy}), den MOKE-Übergangsenergien [Fum99, RSS90] (siehe Anh. P). In Abbildung 5.1 sind die interessierenden Nullstellen (von σ_{2xy}) für Übergänge in die beiden Spin-Bahn-Komponenten des $4f^1$-Zustands ($5d \rightarrow 4f_{5/2}$ bzw. $5d \rightarrow 4f_{7/2}$) durch zwei Pfeile gekennzeichnet. Sie liegen jedoch bei viel kleineren Energien, als von uns mit der IPE in den LaX gemessen wurde.

Pittini et al. [PSH97] waren die IPE-Ergebnisse von Lanthanmetall [FLS93] sehr wohl bekannt, welche $E_B > 5$ eV für den $4f^1$-Zustand zeigen. Zur Erklärung dieser Diskrepanz wurde ein theoretisches Modell von *Ulmer* [Ulm81] herangezogen, das einen intrinsischen 'Shake-up'-Vorgang für jeden IPE-Übergang in den $4f^1$-Zustand in Lanthanmetall postuliert. Wir können dies zumindest für unsere IPE-Messungen an La und LaX - wenn nicht sogar generell - ausschließen (siehe Anh. Q).

Auch aufgrund der hier vorgestellten IPE-Resultate wurden die MOKE-Messungen von *Salghetti-Drioli et al.* wiederholt und auf einen größeren Photonenenergiebereich erweitert [SWH99]. Sie zeigen signifikante Unterschiede (Abb. 5.21) zur ersten Veröffentlichung [PSH97], die wohl auf eine fehlerhafte (frühere) Spektrometereichung zurückzuführen sind [SWH99]. *Salghetti-Drioli et al.* betonen, daß die 'spitzen' Intensitäten im Energiebereich bei ~ 3 eV überhaupt nicht eine $5d \rightarrow 4f^1$-Anregung wiedergeben, sondern auf dem sogenannten Plasmakanteneffekt* beruhen. In Abbildung 5.21 sind die IPE-Bindungsenergien der $4f^1$-

* Der Plasmakanteneffekt ist eine im Magnetfeld spinabhängige Verschiebung des optischen Reflektionsminimums bei der Grenzfrequenz elektronischer Plasmaschwingungen in Metallen [Fum99].

Volumenzustände für die drei LaX (grüne Balken) eingetragen und können mit dem Imaginärteil des Nebendiagonalelements des optischen Leitfähigkeitstensors (σ_{2xy}) aus den MOKE-Messungen verglichen werden. Man kann aus dem Verlauf vermuten, daß σ_{2xy} in der Nähe der Balken Nullstellen, d.h. $5d \rightarrow 4f^1$-Übergänge hat. Leider ist jedoch der Energiebereich der MOKE-Daten nicht groß genug. Der Trend, daß dieser Übergang in LaTe bei kleinerer Photonenenergie als in LaS und LaSe stattfindet, läßt sich in den MOKE-Daten jedoch wiederfinden.

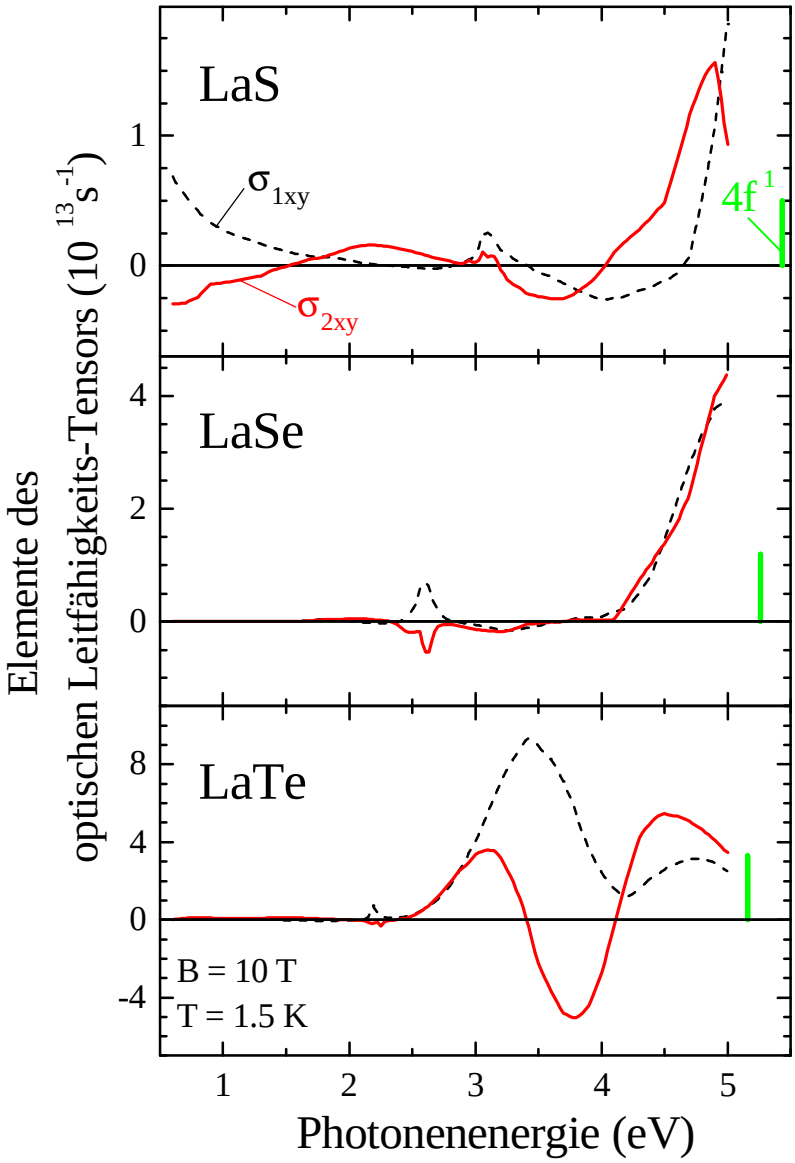

Abb. 5.21: Vergleich von Nebendiagonalelementen des optische Leitfähigkeitstensors aus MOKE-Messungen [SWH99] und $4f^1$-Bindungsenergien (grüne Balken) aus unseren IPE-Messungen in den Lanthan-Chalkogeniden .

Wie man an der Gegenüberstellung von IPE- und MOKE-Daten erkennt, sind IPE-Messungen zur Zuordnung der an Kerr-Effekten beteiligten Zustände derzeit sehr hilfreich. Für die Lanthan-Chalkogen-Verbindungen LaS, LaSe und LaTe ist hier erstmals die Bestimmung der energetischen Positionen der unbesetzten 4f-Niveaus gelungen.

5.5 Valenzbandzustandsdichte am Lanthanatom in LaS, LaSe und LaTe

Zum Abschluß wollen wir noch O_3-XE-Messungen an den LaX vorstellen und sie mit den XE-Ergebnissen von Lanthanmetall (Kap. 4.1) vergleichen. Zur Analyse der O_3-XE-Daten ist die genaue Kenntnis der Bindungsenergien der $5p_{3/2}$-Niveaus notwendig. Daher werden zunächst die PE-Spektren von LaS und LaSe im Bereich der $5p^{-1}$-Zustände (detaillierter als in Kapitel 5.3.1) ausgewertet.

5.5.1 Photoemission am $5p^{-1}$-Zustand in LaS und LaSe

Bisher existierten noch keine PE-Messungen an den Lanthan-Chalkogeniden. 5p-PE-Spektren von gefeilten LaS- und LaSe-Einkristallen - gemessen mit einer Auflösung von $\Delta E \approx 250$ meV - sind in Abbildung 5.22 gezeigt und mit Lanthanmetall-Spektren [Bar93] verglichen. Der $5p^{-1}$-Zustand ist Spin-Bahn-aufgespalten, wobei der breitere Peak bei größerer Bindungsenergie zum $5p_{1/2}$-Niveau gehört. Durch die Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung besitzt der $5p^{-1}$-Zustand für Oberflächen- und Volumenatome verschiedene Bindungsenergien; die Verschiebung ist nur im Falle von reinem Lanthanmetall bei der $5p_{3/2}$-Spin-Bahn-Komponente experimentell aufgelöst.

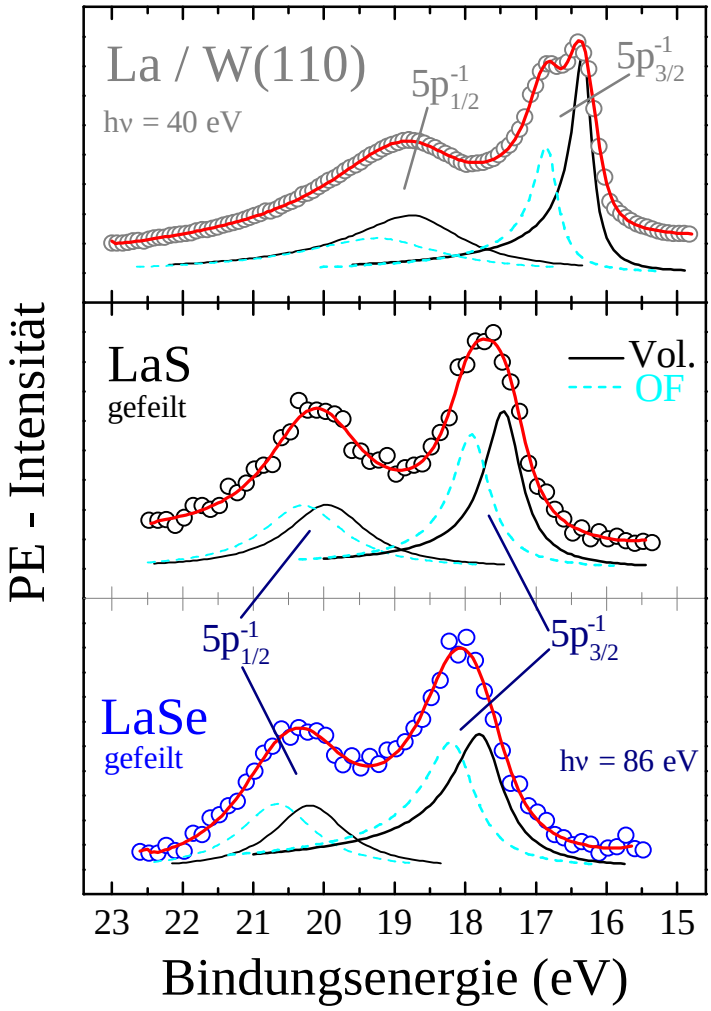

Abb. 5.22: $5p^{-1}$-Zustände in La, LaS und LaSe.

Zur Beschreibung sind für jedes Spin-Bahn-Niveau zwei Doniac-Sunjic-Linien (Kap. 2.1), d.h. je eine für die Oberflächen- und eine für die Volumenemission angenommen worden. Die Ergebnisse der Fitanalyse sind in Tabelle 5.5 zusammengefaßt. Im Vergleich zu Lanthanmetall verschiebt der $5p^{-1}$-Zustand in LaS und LaSe zu größerer Bindungsenergie hin und die Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung nimmt von Lanthanmetall über LaS zu

LaSe hin ab. Die $5p_{1/2}$-Linien sind wegen intensiver Coster-Kronig-Prozesse deutlich breiter, wie schon bei den Metallen La und Sm beobachtet wurde (siehe Kap. 4.1/4.3/4.4.2).

Die genaue Kenntnis der Bindungsenergie des $5p_{3/2}^{-1}$-Zustands von LaS und LaSe ermöglicht nun eine Analyse der O_3-Röntgenemissionsspektren.

Probe	$E_B^{Vol.}(5p^{-1})$ (eV)		δ_S (eV)
	$5p_{1/2}$	$5p_{3/2}$	
La	18.7 ± 0.15	16.31 ± 0.05	0.51 ± 0.05
LaS	20.0 ± 0.25	17.44 ± 0.10	0.45 ± 0.05
LaSe	20.2 ± 0.25	17.73 ± 0.10	0.40 ± 0.05

Tab. 5.5: $5p^{-1}$-Bindungsenergien und Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung in La, LaS und LaSe.

5.5.2 Partielle Valenzbandzustandsdichte am Lanthanatom in LaS, LaSe und LaTe

Die Ergebnisse der La O_3-Röntgenemissionsmessung an den LaX mit einer Primärelektronenenergie von $E_0 = 202$ eV sind in Abbildung 5.23 (normiert auf gleiche Fläche) dargestellt; ihnen ist das Spektrum für Lanthanmetall gegenübergestellt. Von allen XE-Spektren wurde - wie bei Lanthan- und Lutetiummetall in Kapitel 4.1/2 - ein linearer Untergrund abgezogen.

Aufgrund der starken Lokalisierung des Lanthan-5p-Loches im Anfangszustand der XE-Spektroskopie messen wir beim XE-Übergang (VB→5p) nur das Valenzband am Lanthanatom, und nicht den Valenzbandanteil am X-Atom. Wegen der Verschiebung der $5p^{-1}$-Bindungsenergien haben die LaX O_3-Emissionen eine höhere Photonenenergie als im reinen Lanthanmetall. Bei einer Primärelektronenenergie von $E_0 = 202$ eV erwarten wir im wesentlichen Emission von Volumenatomen (vgl. Kap. 2.2). Allerdings kann bei einer erhöhten Rauhigkeit der gefeilten LaX-Proben ein Oberflächenanteil am XE-Spektrum auch bei dieser Primärelektronenenergie nicht völlig ausgeschlossen werden.

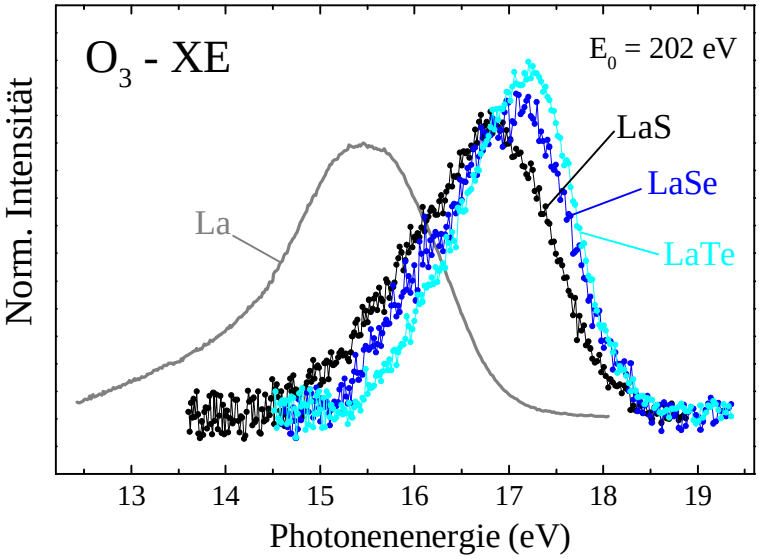

Abb. 5.23: O_3-Röntgenemissionsspektren für La, LaS, LaSe und LaTe.

Probe	O_3-FWHM (eV)
La	1.88 ± 0.1
LaS	1.76 ± 0.1
LaSe	1.72 ± 0.1
LaTe	1.43 ± 0.1

Tab. 5.6: Experimentelle O_3-Breiten (FWHM) für La und LaX.

Die Breite der XE-Linien in Abbildung 5.23 nimmt von LaS zu LaTe ab, ebenso wie die theoretischen Zustandsdichten [SMP92]. In Tabelle 5.6 sind die experimentellen Breiten (FWHM) der O_3-Röntgenemission für La, LaS, LaSe und LaTe aufgelistet. Dabei fällt auf, daß die Breiten für Lanthanmetall, LaS und LaSe nahezu gleich sind, während der Wert für LaTe signifikant kleiner ist. Wir möchten daran erinnern, daß LaTe auch die größte Verschiebung der $4f^1$-Bindungsenergie gegenüber Lanthanmetall aufweist (vgl. Kap. 5.3.2); diese Verschiebung wurde im Modell in Kapitel 5.3.3 auf die hohe Zustandsdichte an der LaTe-Fermikante zurückgeführt. Diese hohe Zustandsdichte finden wir nun auch experimentell - als schmales Band - wieder.

Die XE-Spektren für LaS und LaSe werden nun um die Bindungsenergie des $5p^{-1}$-Zustands für Volumenatome verschoben und sind zusammen mit dem Ergebnis für reines La in Abbildung 5.24 in einem einheitlichen Bindungsenergie-Schema dargestellt. Dabei fällt folgendes auf: LaS und LaSe zeigen (fast) keine Intensität in dem Bereich, in dem für reines Lanthanmetall nur s-artige Zustandsdichte zu sehen ist (E_B > 2.5 eV, vgl. Abb. 4.10). Da die XE-Übergangsmatrixelemente wahrscheinlich wieder s-artige Röntgenemissionen begünstigen würden (siehe Kap. 4.1), ist nun auch experimentell bestätigt, daß das Valenzband am Lanthanatom der LaX-Verbindungen *kaum s-artige* Anteile besitzt, wie von der Theorie vorhergesagt [SMP92]. Des weiteren besitzen die partiellen Zustandsdichten von LaS und LaSe genau dort etwas mehr Intensität (~ 0.5 eV), wo Röntgenemission von Oberflächenatomen erwartet wird (vgl. Abb. 4.3 für La). Vielleicht beinhalten die LaX XE-Spektren bei E_0 = 202 eV doch noch einen kleinen Anteil an Emission von Oberflächenatomen.

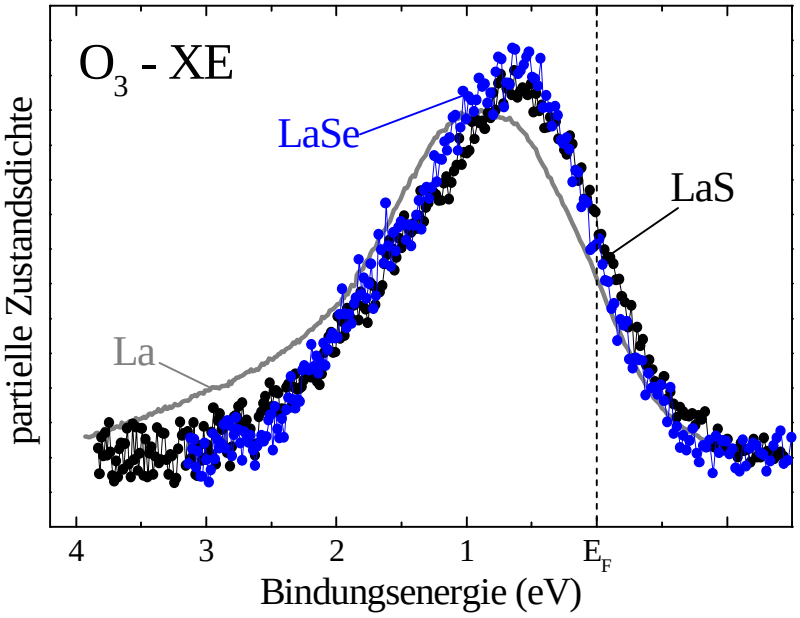

Abb. 5.24: s-d-artige Zustandsdichte für Lanthanmetall (grau) im Vergleich zur d-artigen Zustandsdichte am Lanthanatom in LaS und LaSe.

Das untere Ende des Valenzbandes liegt in LaS bei 2.8 ± 0.2 eV und in LaSe bei (2.5 ± 0.2 eV) und damit signifikant tiefer als die Theorie von *Sankaralingam et al.* [SMP92] vorhersagt (2.4 bzw. 2.2 eV).

Die partielle Zustandsdichte von LaTe konnte leider nicht - analog zu LaS und LaSe in Abbildung 5.24 - ermittelt werden, da die Bindungsenergie des $5p^{-1}$-Zustands nicht bekannt ist.

Wir möchten daran erinnern, daß die O_3-Emissionen (Abb. 5.23 u. 5.24) in der Nähe der Fermikante (E_F) wahrscheinlich wieder eine Unterdrückung von d-artiger Zustandsdichte nach dem Valenzelektronen-Rumpfniveauloch-Streuungsmodell nach *Noziere et al.* [MHD69] (Anh. F) beinhalten.

Die XE-Spektren an den LaX zeigen, wie schon die reinen Lanthanidmetalle, keinerlei Intensität im Bereich der O_2-Röntgenemissionen. Dies wird auf die Rekombination des $5p_{1/2}$-Lochs durch intensive Augerkanäle zurückgeführt (vgl. Kap. 4.4.2).