

Alexander Gottberg

Strukturelle Eigenschaften und
elektronische Finite-Size-Effekte in
metallischen Systemen reduzierter Dimension

im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

2010



1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. Günter Kaindl
2. Gutachter: Prof. Dr. Martin Weinelt

Datum der Disputation: 07.02.2011

Kurzfassung

Die Morphologie und elektronische Valenzbandstruktur von einkristallinen $3s$ -, $3d$ -, $4d$ - und $5d$ -Metallschichten auf Wolfram und Molybdän (110)-Einkristalloberflächen wurden im Schichtdickenbereich unterhalb von 50 Monolagen untersucht. Die mit eigens entwickelten Verdampferzellen und Probenhalterungen im Ultrahochvakuum präparierten Filme wurden systematisch und vergleichend einerseits strukturell mit Beugung langsamer Elektronen (LEED) und andererseits elektronisch mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARPES) studiert.

Trotz der chemischen und kristallographischen Ähnlichkeiten der Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold zeigt das Schichtwachstum deutliche Unterschiede. Alle genannten Metalle bilden hexagonale Oberflächengitter auf den zweizähligen Substratoberflächen. Während Kupfer(111), wie auch Magnesium(0001), eindomänige einkristalline Filme bilden, wächst Silber in den ersten Lagen pseudomorph und relaxiert dann in die Geometrie der zweidomänigen Kurdjumov-Sachs-Struktur. Im Fall von Gold kann mithilfe optimierter Präparationsbedingungen zwischen den beiden Strukturen geschaltet werden und die für die Au(111)-Oberfläche bekannte Fischgrätenrekonstruktion gezielt erzeugt und vermieden werden.

Die elektronische Oberflächenbandstruktur dieser Systeme konnte bei Anregung mit Synchrotronstrahlung und mit He-Plasma-Strahlung detailliert analysiert werden. Die Valenzbandstruktur zeichnet sich durch eine Vielzahl zweidimensionaler elektronischer Zustände aus und unterliegt einer stark schichtdickenabhängigen Quantisierung der sp - und der d - Bänder entlang k_{\perp} , was zu einer Reihe von Quantentrogzuständen führt. Diese Energiebänder parabolischer Dispersion sind nicht nur innerhalb, sondern auch außerhalb der projizierten Substratbandlücken zu beobachten, wo sie starken Wechselwirkungen mit der Substratbandstruktur unterliegen. Die Schichtdickenabhängigkeit wird mit einem modifizierten Phase-Accumulation-Modell theoretisch beschrieben, das die Hybridisierung mit Substratbändern explizit einbezieht.

In ultradünnen Filmen unterhalb von fünf Monolagen gewinnt die Wirkung des Substrates auf die elektronische Bandstruktur der Adsorbatschicht zunehmend an Einfluss. Vergleichend zwischen den Metallen Mg, Cu, Ag und Au auf der einen Seite und zwischen den Substraten unterschiedlicher LS -Kopplungsstärke auf der anderen Seite konnten Paritätsaufspaltungen, Hybridisierungsbandlücken und grenzflächeninduzierte Rashba-Aufspaltungen an den Quantentrog- und Oberflächenzuständen identifiziert und eingehend studiert werden.

Abstract

The morphology and valence-band electronic structure of single-crystalline $3s$ -, $3d$ -, $4d$ - and $5d$ -metal layers on the (110) faces of tungsten and molybdenum were studied in the thickness range below 50 monolayers. The thin-film samples, prepared by means of molecular beam epitaxy using specially developed evaporator units and sample holders in ultra-high vacuum conditions, were studied systematically and comparatively. This investigation was carried out both structurally, by electron diffraction (LEED), and electronically, by angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARPES).

Despite the chemical and crystallographic similarities of the noble metals copper, silver and gold, thin-film growth reveals substantial differences between them. All of these metals form hexagonal surface lattices on the rectangular substrate surface structure, but whereas Cu(111) and Mg(0001) form single-domain single-crystalline films, silver grows pseudomorphically in the first layers and then relaxes into the two-domain Kurdjumov-Sachs geometry. In the case of gold, optimized preparation conditions can be used to switch between the two structures while, at the same time, the well-known herringbone reconstruction can be generated or prevented as chosen.

The electronic surface band structure of these systems is analyzed in detail using synchrotron radiation and radiation from a laboratory He-plasma source. The valence band structure is characterized by a large number of two-dimensional electronic states and is subject to pronounced layer-thickness dependent quantization of the sp - and d -bands along the crystal momentum perpendicular to the surface, which leads to a series of quantum-well states. Their parabolic dispersion can be observed not only within, but also outside the projected band gap of the substrate, where they undergo strong interactions with the substrate's electronic bands. The thickness dependence was described in the framework of a modified phase-accumulation model that explicitly implements hybridization with substrate bands.

In ultra-thin films of less than five monolayers, as the film thickness decreases, the substrate's influence on the electronic band structure of the film increasingly dominates. In this investigation, a dual comparison is undertaken: first, between the intrinsic results for the metals Mg, Cu, Ag and Au, and second, between the results obtained using the two substrates of choice, which possess different LS-coupling strengths. On this basis, a detailed study is presented of parity effects, the formation of hybridization band gaps, and surface-induced Rashba splitting in the quantum-well and surface states. This thesis solves, in particular, the controversy of interlayer-induced spin-orbit effects on the Mg(0001) surface state.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	7
Grundlagen	9
1 Elektronische Bandstruktur	9
1.1 Grundlegende Konzepte	9
1.2 Theoretische Berechnungsverfahren	10
1.3 Oberflächen- und Finite-Size-Effekte	11
1.3.1 Elektronische Struktur an Ober- und Grenzflächen	11
1.3.2 Elektronische Struktur ultradünner Schichten	14
2 Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie	19
2.1 Grundlegende Konzepte	19
2.2 Der Photoemissionsprozess	19
2.3 Band-Mapping	22
3 Elektronenbeugung an Oberflächen	25
Experimentelle Details	27
4 Messaufbauten	27
4.1 Elektronenenergieanalysator	28
4.2 UHV-Anlagen	29
4.3 Lichtquellen	31
4.3.1 Synchrotronstrahlung und Strahlrohre	32
4.3.2 He-Resonanz-Lampe	34
5 Proben	35
5.1 Probenhalter	37
5.2 Substrate	38
5.3 Präparation ultradünner Filme	40
Ergebnisse	42
6 Oberflächenbandstruktur der Substrate	42
7 Morphologie und Valenzbandstruktur dicker Schichten	48

7.1	Magnesium auf W(110) und Mo(110)	48
7.2	Die Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold auf W(110) und Mo(110)	56
7.2.1	Kupfer	57
7.2.2	Silber	63
7.2.3	Gold	70
7.3	Zusammenfassung der elektronischen und strukturellen Besonderheiten von Mg, Cu, Ag und Au auf W(110) und Mo(110)	77
8	Schichtdickenabhängige elektronische Merkmale	80
8.1	Theoretische Beschreibung der Schichtdickendispersion von Quantentrogzuständen	80
8.2	Magnesium	84
8.3	Silber	89
8.4	Kupfer	94
8.5	Gold	98
8.6	Zusammenfassung der schichtdickenabhängigen elektronischen Charakteristika von Magnesium, Kupfer, Silber und Gold	103
9	Substratinduzierte Effekte in Oberflächen- und Quantentrogzuständen	104
9.1	Einflüsse der Grenzflächenbandstruktur auf die elektronische Struktur dünner Metallfilme	104
10	Ober- und grenzflächeninduzierte Spin-Bahn-Effekte	108
10.1	Die Gold(111)-Oberfläche	109
10.2	Der Magnesium(0001)-Oberflächenzustand in dünnen Filmen auf Mo(110) und W(110)	112
10.3	Zusammenfassung der ober- und grenzflächeninduzierten Effekte	118
	Zusammenfassung und Ausblick	120
A	Eigenwerte des endlichen Rechteckpotenzialtopfes	123
B	Volumenbrillouinzone und Volumenbandstrukturen	125
	Literatur	129
	Liste der Tabellen	140
	Liste der Abbildungen	140
	Danksagung	143
	Lebenslauf	144

Einleitung

Die Symmetrieverletzung an Festkörperoberflächen oder Festkörpergrenzflächen führt oft zu unerwarteten physikalischen Phänomenen. So haben Multilagen-Strukturen jüngst wegen ihrer faszinierenden Eigenschaften ein Höchstmaß an Forschungsinteresse geweckt. Besonders hervorzuheben sind die Arbeiten, die zu den beiden Nobelpreisen für Physik der letzten Jahre geführt haben. Prämiert wurden zum einen die Errungenschaften auf dem Gebiet des spannenden zweidimensionalen Materials Graphen (Nobelpreis 2010 für Andre Geim und Konstantin Novoselov) und zum anderen auf dem Gebiet der langweitrreichenden oszillatorischen magnetischen Zwischenlagenkopplung sowie des Riesenmagnetwiderstandes (Nobelpreis 2007 für Albert Fert und Peter Grünberg).

Es wurde gezeigt, dass die Austauschwechselwirkung zwischen den magnetischen Schichten solcher Systeme zwischen ferromagnetischer und antiferromagnetischer Kopplung variiert werden kann, indem die Schichtdicke der nicht magnetischen Zwischenlage verändert wird [108]. Es hat sich weiterhin etabliert, dass dieses oszillatorische Verhalten eng mit der Bildung von Quantentrogzuständen innerhalb der Zwischenlage verknüpft ist, welche die magnetische Kopplung vermitteln. Diese nichtmagnetische Zwischenlage setzt sich üblicherweise aus den Edelmetallen Kupfer, Silber und Gold zusammen, deren elektronische Strukturen und Fermi-Oberflächen deutlich einfacher zu verstehen sind als beispielsweise die der Übergangsmetalle. Aus diesem Grund ist ein umfassendes Verständnis des Verhaltens von Quantentrogzuständen in Edelmetallschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke sowie deren Modifikationen durch Grenzflächeneffekte unverzichtbar und fokussiert das Interesse vieler Forschungsgruppen [17, 55, 108, 109, 144].

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine umfangreiche Studie allgemeiner struktureller und elektronischer Eigenschaften von heteroepitaktisch erzeugten Schichten der Metalle Mg, Cu, Ag, Au auf den beiden kubisch raumzentrierten Substraten Mo(110) und W(110) vorgestellt. Dabei werden insbesondere bisher nicht berichtete Quanten-Size- und Korrelations-Effekte in dünnen und ultradünnen Schichten aus diesen vier Materialien aufgedeckt. Der Schichtdickenbereich von unterhalb einer einzelnen atomaren Lage bis hin zu einigen zehn Monolagen, bei denen elektronische Volumeneigenschaften dominant werden, wird untersucht. Durch die Begrenzung von Valenzbandelektronen innerhalb einer Schicht dieser Ausdehnung bilden sich elektronische Quantentrogzustände aus. Es wird eine nahezu vollständige Übersicht über die Bindungsenergie dieser Zustände in Abhängigkeit von der Schichtdicke, von der \vec{k} -Dispersion und vom Grad der Wechselwirkung mit der Bandstruktur des Substrats gegeben. Diese Arbeit wird eine theoretische Beschreibung der Quantentrogzustände im Rahmen der Methode starker Kopplung in einer linearen Atomkette vorstellen, die Ergebnisse mit signifikanter Übereinstimmung zu den experimentellen Werten liefern wird. Es wird zudem diskutiert, inwieweit weitere Terme in das Modell eingebracht werden müssen, um der Hybridisierung der Quantentrogzustände mit substratinduzierten Bändern an der Grenzfläche Rechnung zu tragen.

Ferner können durch einen Vergleich der Ergebnisse beider Substrate, als auch durch den Vergleich zwischen Magnesium auf der einen und den Edelmetallen auf der anderen Seite, Besonderheiten der Nanostruktursysteme systematisch aufgedeckt werden. Es wird gezeigt, dass

wegen der im Gegensatz zu den Edelmetall-Oberflächenzuständen großen oszillatorischen Abklingtiefe der Mg-Oberflächenzustandsladungsdichte ins Volumen (~ 19 Monolagen) [121] bestimmte Wechselwirkungsmechanismen zwischen der Substratbandstruktur und der Mg(0001)-Oberfläche in Erscheinung treten, die auf den Edelmetall(111)-Oberflächen ähnlicher Schichtdicke nicht beobachtbar sind. In letzteren werden vergleichbare Wechselwirkungen an den Quantentrogzuständen diskutiert, deren Wellenfunktion ihrer Natur nach einen großen Anteil an der Substrat-Adsorbatschicht-Grenzfläche aufweist.

Durch die reduzierte Symmetrie werden Spin-Bahn-Effekte an Oberflächen verursacht, die im Kristallvolumen wegen der Kramers-Entartung verboten sind [86]. Die Abwesenheit eines Spiegelzentrums an einer Ober- oder Grenzfläche ermöglicht das Auftreten von nicht-entarteten Bandpaaren unterschiedlichen Spins. Die zugrundeliegende Physik dieser Wechselwirkung wird üblicherweise im Rahmen des Rashba-Hamiltonoperators erklärt, bei dem die Spin-Bahn-Aufspaltung durch ein elektrisches Feld an der Grenzfläche induziert wird [116]. Als derartiger Beitrag hängt die Aufspaltung hochgradig vom Feldgradienten in der Nähe des Atomkerns und damit von der Ordnungszahl ab. Dieser Effekt ist daher zu klein, um bislang an den Oberflächenzuständen von Cu, Ag oder gar Mg nachgewiesen werden zu können, während er von den Oberflächenzuständen von Au(111) [117] und W(110) [120] bekannt ist. In dieser Arbeit wird von einer Spinpolarisation des Mg(0001)-Oberflächenzustandes berichtet, der durch die große Ordnungszahl des W-Substrates induziert wird.

Neben der Klärung einiger in der Literatur bis hierher kontrovers diskutierter Grenzflächeneinflüsse präsentiert diese Arbeit den meines Wissens nach breitesten existierenden Einblick in die elektronischen und strukturellen Besonderheiten von dünnen Mg-, Cu-, Ag- und Au-Schichten.

Grundlagen

1 Elektronische Bandstruktur

1.1 Grundlegende Konzepte

Wegen der Translationssymmetrie eines Kristallgitters lassen sich die elektronischen Zustände in Festkörpern nach F. Bloch [13] als ebene Wellen mit gitterperiodischer Amplitude verstehen:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (1.1)$$

Die Amplitude $u_{\vec{k}}$ beschreibt die Variation der ebenen Welle innerhalb einer Elementarzelle. Sie lässt sich als Fourierreihe über reziproke Gitterpunkte \vec{G} darstellen (siehe z.B. [80])

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (1.2)$$

Als Fourier-Entwicklung nach reziproken Gittervektoren ist die Amplitude $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ gegenüber einer Kristalltranslation invariant:

$$\psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r})e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (1.3)$$

Als Konsequenz hieraus lassen sich alle Wellenvektoren \vec{k} und dementsprechend auch die Dispersionsrelationen auf die erste Brillouinzone² reduzieren. Die erste Brillouinzone der in dieser Arbeit vorliegenden Kristallstrukturen ist den Abbildungen 73(a), 73(b) und 73(c) im Anhang zu entnehmen.

Für ein fast freies Elektron mit der parabolischen Dispersionsrelation

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (1.4)$$

ergeben sich in einem periodischen Potenzial Energielücken an den Rändern der Brillouinzone. Diese Energielücken sind in den experimentellen Bandstrukturen (Abbildungen 28, 35, 40, 46) in ihrer Oberflächenprojektion und in den theoretischen Bandstrukturen (Abbildungen 26, 74(a), 74(b), 75(a)) zu erkennen und zeigen für die quasifreien Elektronen der s - und p -Bänder den

¹Hierbei sind die Koeffizienten $C_{\vec{k}}$ durch die Entwicklung nach ebenen Wellen $\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ gegeben und müssen im periodischen Potenzial $V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ die Schrödingergleichung in der Form $\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} = 0$ erfüllen.

²Die erste Brillouinzone ist die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters. Konstruktion, Darstellung und Erläuterungen z.B. in [80, 153, 66].

erwarteten parabolischen Verlauf an den Zonenrändern. Dieser wird z.B. vom Kronig-Penney-Modell [80] oder dem Zwei-Band-Modell [45] theoretisch beschrieben. Für die stärker lokalisierten d -artigen Wellenfunktionen ist der Ansatz des fast freien Elektrons schwer anwendbar. An den Zonengrenzen tritt eine Bragg-Reflexion der Elektronenwelle ein, wodurch die Gruppengeschwindigkeit

$$\vec{v}_g = \frac{\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})}{\hbar} \quad (1.5)$$

hier im Allgemeinen verschwindet. Bei der hcp-Struktur (in dieser Arbeit bei Magnesium) bewirkt die zusätzliche dichtgepackte Ebene, dass entlang $k_z \parallel \Delta$ (Abbildung 73(c)) eine Bragg-Reflexion erst an der zweiten Brillouinzonengrenze auftritt [5]. Die Gruppengeschwindigkeit kann in diesem Fall am A-Punkt von Null verschieden sein, was in Abbildung 26 erkennbar ist. Die daraus resultierende Entartung am A-Punkt resultiert aus dem zusätzlichen Symmetrieelement parallel zur Schraubenachse³.

1.2 Theoretische Berechnungsverfahren

In dieser Arbeit werden wiederholt Bandstrukturberechnungen aus der Literatur herangezogen. Einige relevante Modelle sollen hier kurz genannt werden.

Bis hierher wurde mit dem Modell des freien Elektrons diskutiert. Demgegenüber steht die Methode starker Kopplung (auch: Tight-Binding-Methode oder LCAO-Methode⁴), die einen weiteren heuristischen Ansatz zur Lösung des elektronischen Festkörperproblems liefert, sich aber mehr mit den stark lokalisierten Rumpfniveaus auseinandersetzt. Ausnahmen davon sollen später beispielsweise in Abschnitt 8.1 diskutiert werden.

Weitere wichtige Verfahren zur Bandstrukturberechnung sind die Pseudopotenzialmethoden [16] und die linearen Bandmethoden LMTO⁵, LAPW⁶ [99] und LRC⁷ [5]. Bei diesen Ansätzen wird die radiale Wellenfunktion linearisiert. Die Rechnungen können mit eingangs angesetzten experimentellen Energien hinreichend genau Bandstrukturen modellieren. Die Übereinstimmung zu experimentellen Daten liegt typischerweise in einem Intervall von $\pm 6\text{eV}$.

Mit steigender Rechnerleistung kommen heute üblicherweise Berechnungen mit DFT⁸ zum Einsatz. Grundlage ist das Hohenberg-Kohn-Theorem [61, 83], welches die N -Elektronen-Schrödingergleichung auf eine Gleichung von N Einteilchen reduziert. Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander wird in der Kohn-Sham-Gleichung durch ein lokales Potenzial angegeben, das sich seinerseits als Funktional der Ladungsdichte ergibt⁹.

Für die Interpretation von Photoelektronenspektren ist es wichtig die angeregten Zustände zu verstehen. Diese werden oftmals mit der Green'schen Funktion für Einteilchen im Quasiteilchenformalismus [49, 128] beschrieben. In diesem Formalismus wird eine komplexe Selbstenergie

³Die entsprechenden gruppentheoretischen Überlegungen können in [67] nachgelesen werden.

⁴Linear Combination of Atomic Orbitals

⁵Linear Combination of Muffin-Tin Orbitals

⁶Linear Augmented Plane Wave

⁷Linear Rigorous Cellular

⁸Density Functional Theory

⁹Für eine genauere Darstellung der DFT siehe z.B. [73, 27].

[76, 14] definiert. Darin fließen die endliche Lebensdauer des zurückbleibenden Lochzustands und des emittierten Photoelektrons sowie die Abschirmung durch zurückbleibende Elektronen ein.

Mit der Verallgemeinerung der Dichte-Funktional-Theorie lassen sich die Photoelektronenspektren direkt von der exakten N -Elektronen-Schrödingergleichung ableiten. So ist die DFT in der Lage, nicht nur die Grundzustandsenergien, sondern auch angeregte Zustände und insbesondere die Bandlücken von Isolatoren und Halbleitern zu berechnen.

1.3 Oberflächen- und Finite-Size-Effekte

Ausgehend von einem dreidimensionalen Kristallgitter und den dazugehörigen Bloch'schen Wellenfunktionen wird nun eine Endlichkeit in Form einer Oberfläche eingeführt. Man erkennt schnell, dass es durch die Unterbrechung des periodischen Potenzials senkrecht zur Oberfläche zu Veränderungen der elektronischen Volumenbandstruktur kommen muss. Diese können massive Einflüsse auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Oberfläche haben. So treiben beispielsweise Oberflächenzustände freier, ins Vakuum ragender Orbitale (sogenannter Dangling Bonds) oftmals eine Rekonstruktion der Oberfläche an. Auf die verschiedenen Effekte an Oberflächen wird in diesem Kapitel und später bei den Erläuterungen zum Photoemissionsprozess (Abschnitt 2.2) detaillierter eingegangen.

Wird die Dimension des Festkörpers weiter reduziert, gelangt man zu einer dünnen Schicht mit zwei Oberflächen. Da eine Schicht mit einer Dicke von wenigen Atomlagen, bis herunter zu weniger als einer atomaren Lage, immer von einem entsprechenden Substrat gehalten werden muss, wird die innere der beiden Oberflächen zu einer Grenzschicht. In dieser Arbeit werden eine Reihe solcher sogenannter Filme in einem weiten Schichtdickenbereich (0,1 bis 40 Monolagen), unterschiedlicher Zusammensetzung (Cu, Ag, Au, Mg) und auf verschiedenen Substraten (W(110), Mo(110)) untersucht. Viele elektronische Besonderheiten dieser sehr dünnen Schichten lassen sich durch einfache zweidimensionale Modelle erfassen.

Reduziert man einen Festkörper um weitere Dimensionen, gelangt man zunächst zu sogenannten Nanowires und daraufhin zu Nanodots. Beides wurde von mir ebenfalls in meiner Promotionsphase experimentell untersucht (In-Nanowires auf GaAs(100) und CoPt-Nanodots), soll aber in dieser Arbeit nicht zur Diskussion herangezogen werden.

1.3.1 Elektronische Struktur an Ober- und Grenzflächen

An zweidimensionalen Festkörperstrukturen, wie einer inneren oder einer äußeren Oberfläche, können lokalisierte oder quasilokalisierte elektronische Eigenzustände auftreten. Diese Zustände sind das zweidimensionale Analogon zu den elektronischen Niveaus, die sich durch Punktdefekte in Halbleitern ausbilden. Diese „Defektzustände“, die durch das abrupte Ende der perfekten dreidimensionalen Kristallstruktur auftreten, werden Ober- oder Grenzflächenzustände genannt. Volumenzustände ragen in die Region der Oberfläche hinein, wo sie an der Vakuumpotenzialschwelle reflektiert werden, wohingegen ein Oberflächenzustand ausschließlich an der Oberfläche existiert und sowohl ins Vakuum als auch in den Festkörper hinein eine exponentiell abfallende Ladungsdichte besitzt. Im \vec{k} -Raum sind solche Zustände auf Bereiche beschränkt, in denen kei-

ne Volumenzustände von der gleichen Symmetrie und den gleichen Quantenzahlen existieren. Anderenfalls würde eine Ankopplung der Wellenfunktionen an das entsprechende Volumenband die Lokalisierung eines solchen Zustandes an die Oberfläche unterbinden. In diesem Fall, in dem es nur zu einer Erhöhung der Ladungsdichte an der Oberfläche kommt, spricht man von einer Oberflächenresonanz, die meist in der Nähe einer Bandlücke der oberflächenprojizierten Bandstruktur auftritt.

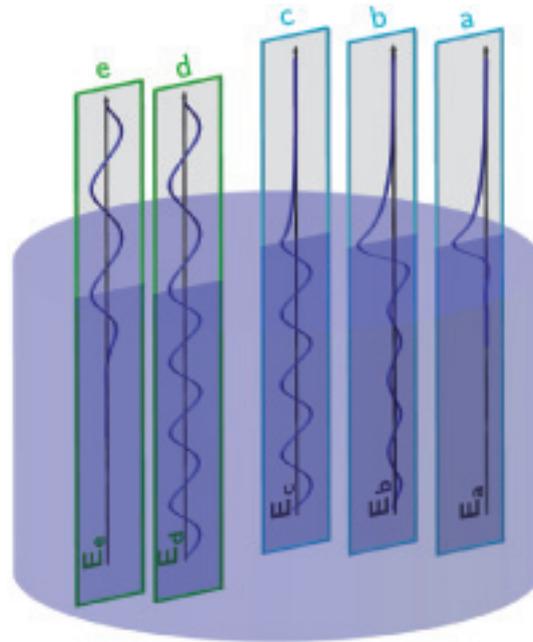


Abbildung 1: Prinzip unterschiedlicher Formen von elektronischen Wellenfunktionen in der Oberflächenregion.

Abbildung 1 zeigt die möglichen Situationen schematisch. Situation (c) zeigt einen konventionellen Volumen-Bloch-Zustand, der in die Oberflächenregion eindringt, und dort an der Vakuumbarriere reflektiert wird. In (b) existiert an der Oberfläche eine Lösung der Schrödingergleichung, jedoch gibt es an der gleichen Stelle im \vec{k} -Raum Blochzustände, an die dieser Zustand ankoppelt, und es bildet sich eine Oberflächenresonanz. Ein Oberflächenzustand (a) hingegen ist streng an der Oberfläche lokalisiert (k_{\perp} ist komplex), hat aber in den beiden Richtungen parallel zur Oberfläche eine periodische Wellenfunktion (k_{\parallel} reel).

Die ersten Ansätze zur Erklärung und zur Vorhersage der Existenz von Oberflächenzuständen (OFZ) basierten auf dem Modell des quasi-freien Elektrons und der Methode starker Kopplung. Diese Theorien sagen Bandlücken ausschließlich in der Zonenmitte und am Zonenrand vorher und erlauben daher auch nur an diesen Stellen die Existenz von OFZ. Dieser Ansatz ist allerdings nicht vollständig. Die Ober- und Grenzflächenzustände in den Bandlücken von z.B. W(110) und Mo(110) liegen weder in der Mitte, noch am Rand der Brillouinzone. Beide werden zu einem späteren Zeitpunkt ausführlich beschrieben.

In dieser Arbeit werden unter anderem Ober- und Grenzflächenzustände einiger ultradünner

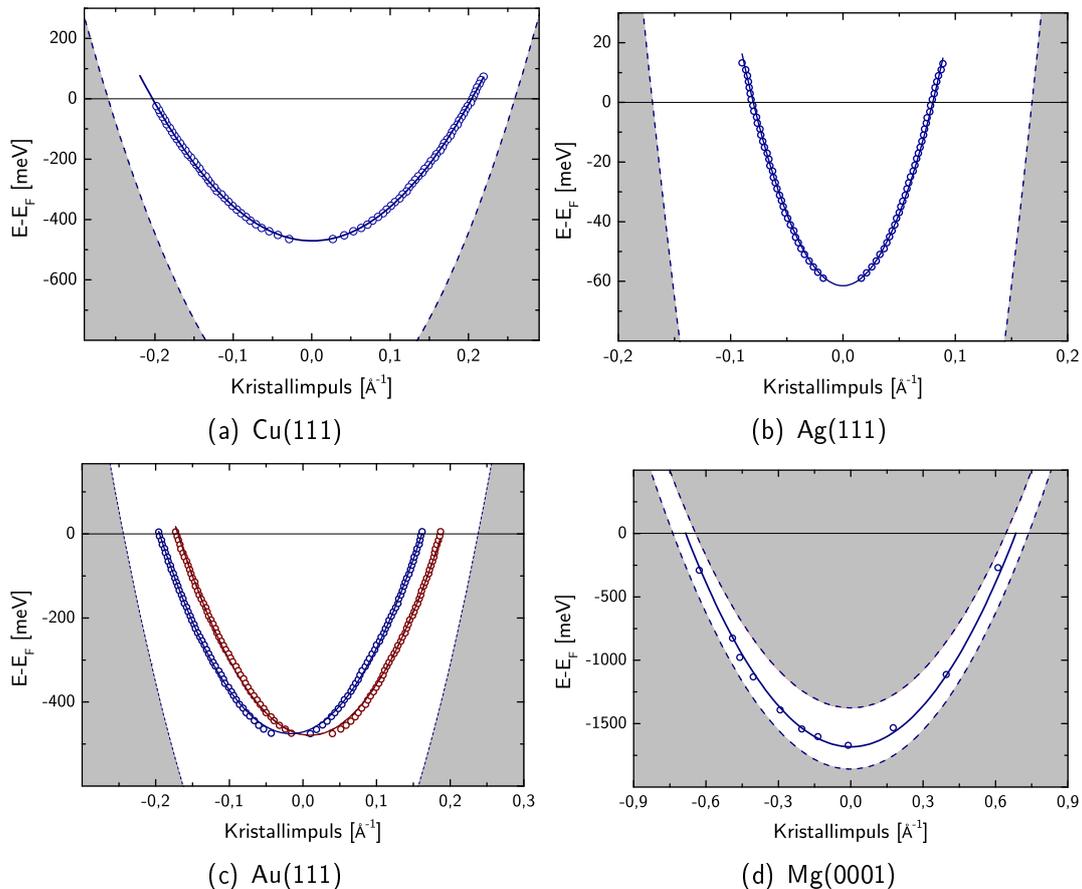


Abbildung 2: Oberflächenzustände auf Einkristallen. Offene Symbole sind Daten aus [17] für Cu(111), Ag(111) und Au(111), gemessen bei $h\nu = 21,2 \text{ eV}$, und aus [75] für Mg(0001), gemessen bei $h\nu = 10,2 \text{ eV}$, in allen Fällen aufgenommen entlang $\overline{\Gamma K}$ der entsprechenden Oberflächenbrillouinzone (siehe Abbildungen 73(b) und 73(c)). Blaue Linien sind parabolische Fits durch die Daten.

Schichten diskutiert. Die Dispersionen ihrer Analoga auf Einkristalloberflächen sind in der Abbildung 2 dargestellt. (a) bis (c) zeigen die Dispersionen der Shockley-Zustände¹⁰ in den L-Bandlücken (weiße Bereiche in der Abbildung) der auf die (111)-Oberflächen projizierten Volumenbandstrukturen (graue Bereiche) der fcc-Edelmetalle Cu, Ag und Au. (d) zeigt den Dispersionsverlauf des sp -Oberflächenzustands eines entlang der (0001)-Ebene geschnittenen hcp-Magnesium-Einkristalls. Die durchgezogenen Kurven sind hier ausgeführte quadratische Fits mit verschwindendem linearem Glied. Daraus können (soweit nicht direkt in der entsprechenden Referenz angegeben) die charakteristischen Bindungsenergien E_B am Bandminimum, die Fermivektoren \vec{k}_F , bei denen das OFZ-Band die Fermikante schneidet, und aus der Krümmung des

¹⁰Historisch bedingt wird vor allem in experimentellen Arbeiten zwischen sp -artigen OFZ mit parabolischer Dispersion (Shockley-Zustände) und d - oder f -artigen OFZ mit hohen effektiven Elektronenmassen (Tamm-Zustände) unterschieden.

Bandes die effektive Masse m^{*11} ermittelt werden (dargestellt in Tabelle 1).

	E_B [meV]	m^*/m_e	\vec{k}_F [\AA^{-1}]
Cu	435 ± 1	0,412	0,215
Ag	63 ± 1	0,397	0,080
Au	484 ± 1	0,255	0,167 / 0,192
Mg	1680 ± 20	$1,06 \pm 0,08$	0,68

Tabelle 1: Ergebnisse aus der Fitanalyse der OFZ-Banddispersionsmessungen auf Einkristalloberflächen oder direkt aus der entsprechenden Referenz für Cu, Ag und Au (gemessen bei 90 K) [117] und für Mg [75] (Temperatur nicht angegeben).

1.3.2 Elektronische Struktur ultradünner Schichten

Der vergangene Abschnitt beschreibt Konsequenzen auf elektronische Zustände, wenn ein Kristall abrupt endet, und sich eine Potenzialbarriere bildet. Was passiert aber, wenn man eine zweite Barriere parallel zur ersten einfügt, z.B. durch eine Grenzschicht zu einem anderen Medium? Durch die Quantisierung der senkrechten Impulskomponente entstehen sogenannte Quantentrogzustände¹² (QTZ). Eine Grundvoraussetzung zur Bildung dieser stark schichtdickenabhängigen lokalisierten elektronischen Zustände ist eine Energielücke im Substrat. Ohne diese käme es zu gemischten Zuständen, die die Wirkung der Potenzialbarriere aufheben würden. Demzufolge wurden QTZ zunächst in Halbleiterstrukturen entdeckt, später jedoch auch an metallischen Systemen mit einer Quasibandlücke in bestimmten Bereichen der Brillouinzone des Substrats. Da die Fermifläche der meisten Metalle alles andere als sphärisch ist, treten durchaus Bandlücken in gewissen Richtungen auf.

Ein halbunendlich ausgedehnter Kristall mit oder ohne Adsorbatschicht weist keine Periodizität senkrecht zur Oberfläche auf. Wegen dieser reduzierten Symmetrie erfordert die ab initio Behandlung der elektronischen Eigenschaften dünner Filme einen großen Rechenaufwand. Im nächsten Abschnitt soll daher auf alternative Berechnungsansätze eingegangen werden.

¹¹Die effektive Masse ergibt sich aus halb-klassischen Argumenten zu $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2}$ und ist ein Maß für die Abweichung des Verhaltens eines quasi-freien Elektrons in einem Festkörper von dem eines freien Elektrons mit streng parabolischer Dispersion $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$.

¹²engl.: quantum-well state. Die Bezeichnungen Quantentrog und Quantentopf sind gebräuchlich aber umstritten. Analog zum Quantendraht und Quantenpunkt schlägt Jantz [71] die Vokabel Quantenschicht vor.

Verfahren zur Berechnung elektronischer Eigenschaften ultradünner Schichten

Im Slab-Ansatz wird zur Verringerung des Rechenaufwands eine Pseudosymmetrie eingeführt, indem der dünne Film durch ein System simuliert wird, das aus einer Substratschicht von wenigen Atomlagen besteht, und auf beiden Seiten eine koinzidente Schicht des Adsorbats trägt. Um Artefakte aus einer Überlagerung der elektronischen Struktur der Adsorbatschicht auf beiden Seiten des Substrats auszuschließen, muss die Substratschicht ausreichend dick (5-20 Monolagen) gewählt werden. Wie bei Volumenberechnungen werden in der Ebene parallel zu den Schichten periodische Randbedingungen gewählt. Schiller und Kollegen [123] haben mit dieser Methode die Wechselwirkung zwischen dem Grenzflächen- und dem Oberflächenzustand einer dünnen Mg-Schicht auf W(110) berechnet.

Takeuchi et al. verwenden eine selbstkonsistente Pseudopotenzialmethode [138], um zur noch immer anhaltenden Diskussion über die Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche beizutragen (siehe auch Abschnitt 7.2.3). Die Autoren erklären mit dieser Methode den Einfluss verschiedener Anordnungen der oberen 15 Goldlagen auf die elektronische Struktur.

Aufwändiger, vor allem an Rechenleistung, ist das FLAPW-Verfahren (Full-Potential Linearized Augmented-Plane-Wave), bei der die Kohn-Sham-Gleichungen aller Elektronen selbstkonsistent gelöst werden. Die Kernpositionen werden festgehalten, was für das Substrat problemlos ist. In den Bereichen zwischen Substrat und Film, bzw. zwischen Film und Vakuum werden die Wellenfunktionen geeignet entwickelt und dann stetig differenzierbar zusammengeführt. Sucht man mit dieser Methode das Minimum der Gesamtenergie für verschiedene Substrat-Adsorbat-Abstände, kann der Relaxationsabstand gefunden werden (siehe zum Beispiel [63] für das System Fe auf W(110)).

Ursprünglich ließen sich mit dieser Methode lediglich Rumpfstände relativistisch behandeln. Spin-Bahn-Effekte in Valenzbändern waren hingegen nicht zugänglich. Neuere Codes (z.B. im FPLO-Package [82] oder im Wien2k-Code [125]) integrieren relativistische Effekte in das LAPW-Verfahren, sodass Gesamtenergie, Oberflächenenergie und Austrittsarbeit, magnetische Momente und Oberflächenbandstrukturen mit Spin-Bahn-Wechselwirkungen berechnet werden können. Die Edelmetalle weisen ebenso wie die Alkali- und Erdalkalimetalle eine hohe Zustandsdichte von *sp*-artigen quasi-freien Elektronen an der Fermikante auf. Die Bandstruktur der entstehenden QTZ und ihre Interpretation sind daher vergleichsweise einfach und werden im Folgenden weitgehend mit den Werkzeugen des quasi-freien Elektrons oder des Modells starker Kopplung gelöst.

Einfache Potenzialtopfmodelle

Für diese einfachen *sp*-artigen Systeme ist der eindimensionale Rechtecktopf ein erster Ansatz für die Energieeigenwerte der QTZ bei $\vec{k} = 0$. Im Appendix A werden die Energieeigenwerte für einen Rechtecktopf für die konkrete Situation dünner Ag(111)-Schichten simuliert. Abbildung 3 zeigt das Resultat dieser Rechnung zusammen mit den entsprechenden Datenpunkten aus dieser Arbeit (siehe Bildbeschreibung), die in Kapitel 8.3 detailliert diskutiert werden.

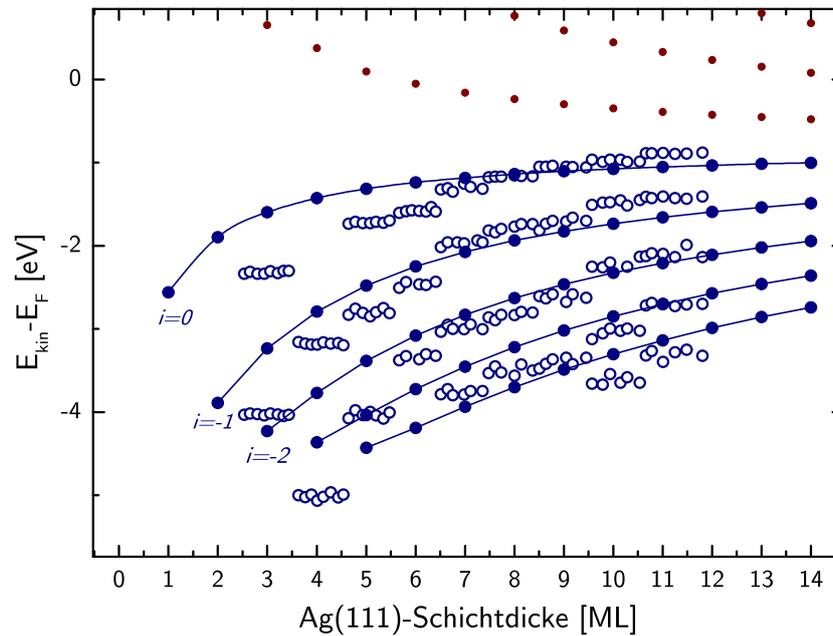


Abbildung 3: Energieeigenwerte (volle, mit Linien verbundene Symbole) nach dem Rechteckpotenzialtopfmodell (siehe Appendix A) für unterschiedliche Ag(111)-Schichtdicken in Monolagen. Die Topftiefe ist $V_0 = E_L + \phi$ mit der Energie der unteren *sp*-Valenzbandkante $E_L = 7,2 \text{ eV}$ [31] und der Austrittsarbeit der Ag(111)-Oberfläche $\phi = 4,74 \text{ eV}$ [62]. Die effektive Masse der QTZ wurde zu $m^* = 0,8 m_e$ und der Lagenabstand zu $d = 3,54 \text{ \AA}$ ¹³ gewählt.

Die offenen Symbole sind Datenpunkte gemäß Seite 89.

Mit steigendem N , also steigender Schichtdicke verdichten sich die QTZ. Da die Schichtdicke aber nur diskret wächst, fallen eher die Punkte mit gleicher Quantenzahl $i = n - N$ auf¹⁴, die in der Abbildung gleichfarbig dargestellt sind, und scheinbar konvergieren. Beide Verhaltensweisen lassen sich in den Energieverläufen realer QTZ beobachten. Ein Vergleich mit in dieser Arbeit gewonnenen Datenpunkten zeigt allerdings, dass das Rechteckpotenzial-Modell zwar den qualitativen, nicht aber den quantitativen Verlauf der Quantenzustände wiedergeben kann. Eine reine Analyse, wie hier im Rechteckpotenzial, der Phasenverschiebungen bei Reflexion der Wellenfunktion beim Eindringen in den klassisch verbotenen Bereich, limitiert die Aussagekraft dieses Modells. Das Rechteckpotenzial-Modell versagt, da es weder die elektronische Struktur des Substrats noch den tatsächlichen Potenzialverlauf an den Grenzflächen berücksichtigt. In Kapitel 8.1 wird daher ein Modell eingeführt und diskutiert, das in der Lage sein wird, die experimentellen Energien zufriedenstellend vorherzusagen.

¹³Der Lagenabstand d ergibt sich aus der fcc-Gitterkonstanten $a = 4,086 \text{ \AA}$ [91] von Ag und $d = \frac{\sqrt{3}}{2} a$.

¹⁴ n bezeichnet die Anzahl der Bäuche der Wellenfunktion innerhalb der Schicht.

Auswirkungen der k_{\perp} -Dispersion

Enrique Ortega und Kollegen haben durch einfache Überlegungen erstmals mithilfe von experimentell bestimmten Bindungsenergien von Quantentrogzuständen die k_{\perp} -Dispersion eines dicken Adsorbatsfilms aufgeklärt¹⁵.

Ab einer minimalen Schichtdicke (ca. 5 ML) bildet sich die Dispersion entlang der Oberflächennormalen aus. Für ein Elektron, das sich quasi-frei in einer Adsorbatschicht bewegen und so die stehende Welle eines QTZ ausbilden kann, ergibt sich ein Zonenschema entsprechend dem in Abbildung 4. An der Zonengrenze $\frac{\pi}{d_0}$ kommt es zur Rückfaltung und es bildet sich anschaulich der Wellenvektor k_{env} von Zuständen mit einer langwelligen Wellenfunktion. Diese moduliert als Einhüllende die schnell oszillierende Bloch-Welle an der Zonengrenze und gewährleistet somit die Randbedingungen, die durch die Phasenverschiebungen an den Grenzflächen gegeben sind. Es bilden sich also bei einer bestimmten festen Energie E resonante elektronische Zustände in

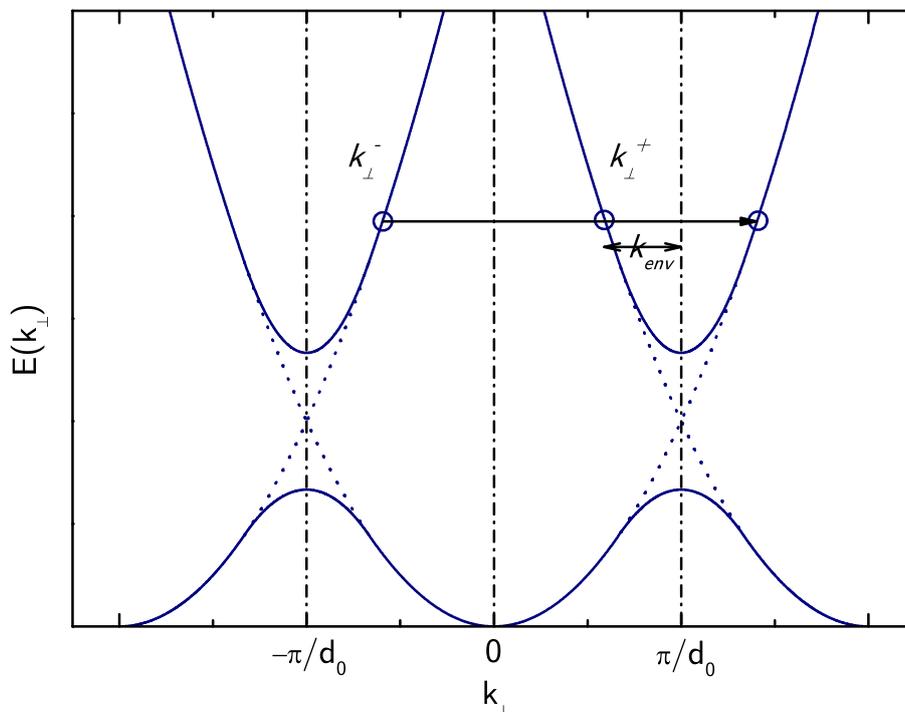


Abbildung 4: Periodisches Brillouinzonenschema.

Der Pfeil, mit dem der Zustand mit k_{\perp}^{-} verschoben wird, hat die Länge $\frac{2\pi}{d_0}$, was der Länge eines reziproken Gittervektors entspricht. k_{\perp}^{-} und $k_{\perp}^{-} + \frac{2\pi}{d_0}$ sind demnach gemäß Gleichung 1.3 identisch.

Abständen von $\frac{\lambda_{env}}{2}$ bei Schichtdicken $d_n(E)$ [108].

¹⁵In [108] werden Cu-, Ag-, Au- und Fe-Filme mit inverser Photoelektronenspektroskopie untersucht.

Mit der Gesamtphasenverschiebung $\phi(E)$ ergibt sich die Interferenzbedingung

$$2\pi n = 2k_{\text{env}}(E)d_n(E) + \phi(E) \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.6)$$

in der die Kurven $d_n(E)$ die Bandstruktur abtasten. Geht man davon aus, dass die Phase nur wenig energieabhängig ist (der Abschnitt 8.1 wird diese Annahme für konkrete Fälle bestätigen), und lässt man nun die Schichtdicke anwachsen und misst die Energie eines QTZ bei konstantem n , so nähert man sich dem Brillouinzone-Rand und damit der Kante der Bandlücke. Der Wellenvektor k_{env} geht gegen Null und die Energie verläuft entsprechend der Dispersion $E(k_{\text{env}})$. Unter Verwendung des Zusammenhangs zwischen k_{env} und k_{\perp} aus Abbildung 4 und Gleichung 1.3

$$k_{\perp} = \pm \left(\frac{\pi}{d_0} - k_{\text{env}} \right) = \frac{\pi}{d_0} \mp k_{\text{env}} \quad (1.7)$$

ergibt sich

$$2k_{\perp}(E)Nd_0 - \phi(E) = 2\pi(N - n) = -2\pi i \quad (1.8)$$

mit der diskret variierbaren Schichtdicke ($d_n = Nd_0$) und der schon von Seite 16 bekannten Quantenzahl $i = n - N$.

Sucht man benachbarte QTZ, die bei der gleichen Energie erscheinen, so kann auch die unbekannte Phase $\phi(E)$ aus dem Zusammenhang beseitigt werden. Man erhält für die beiden benachbarten QTZ mit n und $n + 1$, die bei den durch eine Schichtdicke von p Monolagen getrennten Schichtdicken d_n und d_{n+1} auftreten, den Zusammenhang [108]

$$k_{\perp}(E) = \frac{\pi}{d_0} \left(1 - \frac{1}{p(E)} \right). \quad (1.9)$$

Um die Gesamtphase zu bestimmen, kann auch aus der Gleichung 1.6 k_{env} eliminiert werden und es folgt

$$\phi(E) = 2\pi \left(n - \frac{1}{\frac{d_{n+1}(E)}{d_n(E)} - 1} \right). \quad (1.10)$$

2 Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

2.1 Grundlegende Konzepte

Die Vermessung von Bandstrukturen für Phononen mittels Neutronenstreuung ist seit vielen Jahrzehnten etabliert. Hingegen ist die vollständige 3-dimensionale Aufklärung der elektronischen Bandstruktur vor allem wegen der Entwicklung der zur Verfügung stehenden Energie- und Winkelanalysatoren erst in den letzten 10 bis 15 Jahren weit vorangeschritten. Die Darstellung von Fermiflächen lässt viele direkte Schlussfolgerungen über mikro- und makroskopische Eigenschaften der Materie zu und erfreut sich daher in aktuellen Publikationen unverändert höchster Beliebtheit.

Grundlage dieser modernen Bandstrukturvermessungen ist der äußere Photoeffekt, der 1905 von A. Einstein [32] formuliert und dessen Bedeutung für das Verständnis des Welle-Teilchen-Dualismus 1921 mit dem Nobelpreis für Physik prämiert wurde.

Das grundlegende Konzept dieses Effektes ist in der Lehr- [76, 65] und Fachliteratur [33, 34, 115, 58] umfangreich beschrieben und soll daher an dieser Stelle nur skizziert werden. Besonderheiten, die für diese Arbeit von Interesse sind, werden hingegen detaillierter betrachtet.

Die Energie eines Photons wird vollständig auf ein Elektron übertragen und das Photon dabei vernichtet. Wenn die Energie $h\nu$ des eingestrahlten Photons ausreicht, kann ein bei diesem Absorptionsprozess angeregtes Elektron zunächst die Bindungsenergie E_B und im Fall von Festkörpern daraufhin die Austrittsarbeit ϕ überwinden und in einem Photostrom freier Elektronen nachgewiesen werden. Es ergibt sich aus fundamentaler Energieerhaltung der einfache, aber zentrale Zusammenhang für die kinetische Energie E_{kin} des Photoelektrons:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \phi. \quad (2.1)$$

Die Methodik der Photoelektronenspektroskopie beruht nun auf der Messung der Geschwindigkeit der austretenden Elektronen und somit auf der Bestimmung der Bindungsenergie. Wird zudem der Emissionswinkel der Elektronen detektiert, können darüber Aussagen über die Bandstruktur $E(\vec{k})$ getroffen werden.

Nach der Emission hinterlässt ein Elektron einen Endzustand, in dem im Vergleich zum Anfangszustand ein Elektron fehlt. Es ist demnach ersichtlich, dass die Photoelektronenspektroskopie immer die Energie des Endzustands und nicht des Grundzustands misst. Ganz besonders bei der spektroskopischen Untersuchung ausgedehnter Valenzbänder jedoch wird das Photo-Loch oft hochgradig abgeschirmt, sodass kein Unterschied zwischen der gemessenen Energie und der Ein-Elektron-Energie des Anfangszustandes erkennbar ist.

2.2 Der Photoemissionsprozess

Die einfachste Beschreibung des Photoemissionsprozesses liefert das *Drei-Phasen-Modell*, das das Problem in drei unabhängige Schritte aufteilt:

1. Anregung in unbesetzte Leitungsbandzustände im Inneren des Festkörpers,

2. Transport des angeregten Elektrons durch das Kristallgitter zur Oberfläche des Festkörpers,
3. Durchdringung der Oberfläche.

Modernere Arbeiten tragen im *Einstufenprozess* der Tatsache Rechnung, dass diese drei Schritte sich in der Realität gegenseitig beeinflussen und eben nicht unabhängig voneinander passieren (erstmal erwähnt in [92]). Hierbei wird das im Detektor letztendlich nachgewiesene Elektron als *zeitumgekehrter LEED-Zustand* beschrieben, welcher sich im Kristall fortsetzen oder hier exponentiell gedämpft (verschwindender Endzustand [97]) sein kann. Ein solcher „Evanescent State“ ist der Vollständigkeit halber ebenfalls in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

Ein Charakteristikum dieser Messmethode ist eine starke Abhängigkeit der Photoemissionsspektren von der verwendeten Photonenenergie. Die Ursache hierfür ist der stark variable Wirkungsquerschnitt, der einer Photoanregung zugrunde liegt. Dafür untersuche man die entsprechende Quantenmechanik, bei der $|i\rangle$ die Eigenfunktion des Grundzustandes und $|f\rangle$ diejenige des angeregten Endzustandes ist. Die Übergangswahrscheinlichkeitsrate ω ergibt sich nach der Dirac'schen Störungstheorie mit dem zugehörigen Hamilton-Operator $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ ¹⁶ aus *Fermis Goldener Regel*¹⁷:

$$\omega = \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu). \quad (2.2)$$

Die δ -Funktion garantiert die Energieerhaltung beim Übergang von der Energie des Anfangszustandes E_i in die des Endzustandes E_f durch die Photonenenergie $h\nu$.

Zunächst erfolgt die Anregung. Führt man das Vektorpotenzial \vec{A} und das skalare Potenzial $\phi_{h\nu}$ des einfallenden Lichts ein, so lässt sich der Impulsoperator \hat{P} des ungestörten Hamiltonoperators \hat{H}_0 im Störoperator \hat{H}_1 ersetzen durch $\hat{P} + \frac{e}{c}\vec{A}$. In diesem Fall lässt sich die Störung umschreiben zu

$$\hat{H}_1 = \frac{e}{2mc} \left(\vec{A} \cdot \hat{P} + \hat{P} \cdot \vec{A} \right) + \frac{e^2}{2mc^2} |\vec{A}|^2 - e\phi_{h\nu}(\vec{r}, t). \quad (2.3)$$

Der quadratische Term in $|\vec{A}|^2$ fällt bei gewöhnlichen Intensitäten nicht ins Gewicht und soll daher im Folgenden weggelassen werden. Zudem kann durch eine Eichtransformation erreicht werden, dass $\phi_{h\nu}(\vec{r}, t) \equiv 0$ gilt¹⁸.

Die Divergenz des Vektorfeldes wird im Volumen meist vernachlässigt; bei einer transversalen ebenen Welle

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}_0 e^{i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})} \quad (2.4)$$

ist sie sogar genau Null. Diese Verallgemeinerung kann vor allem an der Oberfläche des Festkörpers ungenau werden, weil in der Nähe der Oberfläche longitudinale Feldanteile induziert werden können. Diese Resonanzfelder sind stark von der elektronischen Struktur abhängig und

¹⁶Das Elektron mit dem Hamiltonoperator \hat{H}_0 erfährt durch das einfallende Licht die Störung \hat{H}_1 .

¹⁷Näheres in der Standardliteratur zur Einführung in die Quantenmechanik.

¹⁸Das elektrische Feld wird dann einfach zu $\vec{E} = -\partial\vec{A}/\partial t$. Dies ist nicht die Coulomb-Eichung ($\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$), wie von manchen Autoren behauptet wird.

werden besonders stark, wenn die Energie des eingestrahnten Lichts in der Nähe der Plasmonenresonanz liegt. In diesem Energiebereich kommt es zu anormalen Resonanzen im Wirkungsquerschnitt und somit zu stark erhöhten Photoemissionsintensitäten¹⁹. Die Wellenlänge des Lichts ist im Allgemeinen sehr viel größer als der atomare Abstand (zwischen 13 nm und 60 nm bei $h\nu$ zwischen 100 eV und 20 eV). Das Vektorfeld des Lichts kann in atomaren Dimensionen also als konstant (\vec{A}_0) angenommen werden. Nutzt man zudem die Vertauschungsrelation zwischen $\hat{H}_0 = \hat{P}^2/2m + V(\vec{r})$ mit \hat{P} und \vec{r} kann das sogenannte Dipolmoment mit dem Störoperator \hat{H}_1 umgeformt werden zu:

$$\begin{aligned} M_{fi} &\sim \vec{A}_0 \cdot \langle f | \hat{P} | i \rangle \\ M_{fi} &\sim \vec{A}_0 \cdot \langle f | \nabla V(\vec{r}) | i \rangle \\ M_{fi} &\sim \vec{A}_0 \cdot \langle f | \vec{r} | i \rangle. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Die Gleichungen 2.5 sind gebräuchliche Darstellungen für den Wirkungsquerschnitt der Photoemission und werden herangezogen, um die Dipol-Auswahlregeln zu diskutieren.

Im zweiten Schritt wird das Elektron durch den Festkörper zur Oberfläche transportiert. Das Elektron wechselwirkt stark mit den Atomen des Festkörpers und aufgrund der großen Streuwahrscheinlichkeit ist die freie Weglänge eines austretenden Elektrons nur klein. Die Abbildung 5 zeigt experimentelle Werte der inelastischen mittleren freien Weglänge eines Elektrons bei der Transmission durch unterschiedliche Metalle und Halbleiter²⁰. Bei den für Valenzbandspektroskopie typischen Elektronenenergien von 10 eV bis 100 eV treten die Elektronen also nur aus den obersten 3 Å bis 5 Å aus [136, 66, 139] und tragen zum gemessenen Photostrom bei. Die Photoelektronenspektroskopie ist per se eine oberflächensensitive Untersuchungsmethode mit einer Prüftiefe von 1 ML bis 20 ML. Moderne Ansätze versuchen dank der Entwicklung hochpräziser Spektrometer mit Anregungsenergien von vielen keV zu arbeiten, um auch noch aus tiefen Lagen emittierte Elektronen mit hoher Energie im Vakuum nachweisen zu können²¹.

Für viele Systeme ist die Volumenbandstruktur jedoch bereits in der zweiten oder dritten Lage dominant, sodass es durch Verständnis der k_{\perp} -Dispersion und nach der Variation des Adsorbates auch in dieser Arbeit bei Anregungsenergien im harten UV-Bereich gelingen wird, die elektronischen Oberflächenbesonderheiten zu isolieren und so auf Volumenbandstrukturen zu schließen.

Der letzte Schritt des *Drei-Phasen-Modells* beschreibt die Transmission des Elektrons durch die Oberfläche. Die Oberfläche stellt einen Symmetriebruch des unendlichen Kristalls dar. Die elektronische Struktur des Festkörpers wird sich in der Nähe der Oberfläche durch diesen senkrecht dazu verlaufenden Bruch der Symmetrie ändern. Es treten neue, im Volumen nicht existierende Eigenfunktionen des Hamiltonoperators auf, die Oberflächenzustände und Oberflächenresonanzen (Seite 12). Jedoch auch Photoemissionsprozesse werden durch diesen Potentialsprung beeinflusst. So werden die Elektronen beim Austritt aus dem Festkörper gebrochen.

¹⁹Dieser Effekt wird für die in dieser Arbeit interessanten Systemen in [93, 118] diskutiert.

²⁰Man beachte die doppellogarithmische Auftragung. Tatsächliche freie Weglängen können für unterschiedliche Materialien um ein bis zwei Größenordnungen auseinanderliegen (vergleiche hierzu Werte in [127]).

²¹H. Tjeng [141] und Kollegen gelingt es so, das Volumen-Valenzband von ZnO zu spektroskopieren.

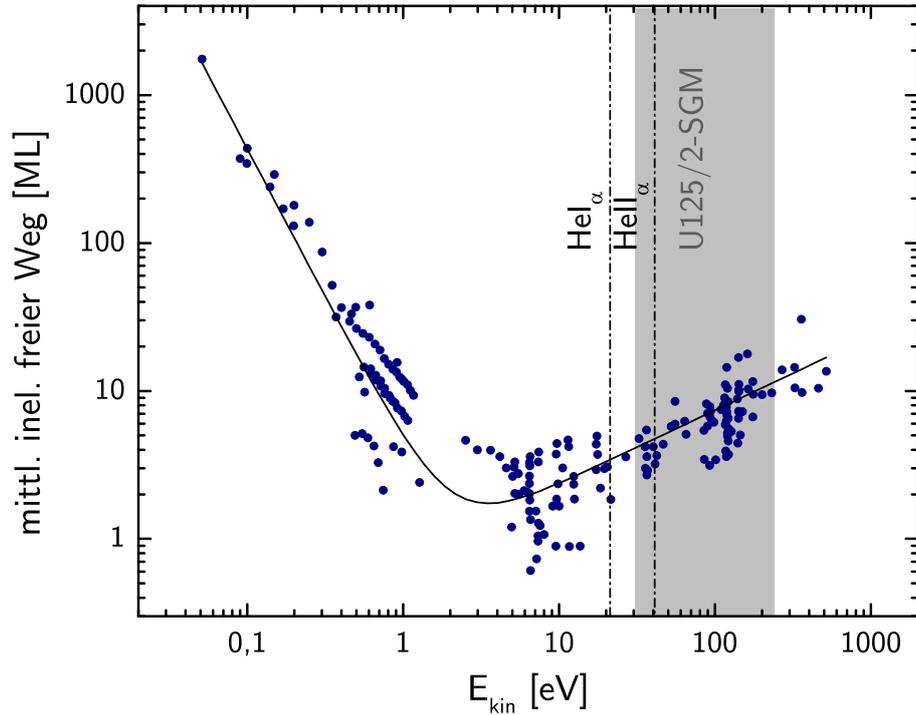


Abbildung 5: Universelle Kurve der inelastischen freien Weglänge λ von Elektronen in Materie bei einer Energie E_{kin} oberhalb der Fermienergie. Datenpunkte für unterschiedliche Materialien aus [127]. Der Fit erfolgt mit dem gängigen Modell für inelastische Streuung $\lambda = \frac{A_i}{E^2} B_i \sqrt{E}$. A_i und B_i sind Materialparameter und wurden in diesem Fit mittelnd über alle Elemente zu $A = (430 \pm 4) \text{ eV}^2$ und $B = (0,23 \pm 0,06) \text{ eV}^{-\frac{1}{2}}$ ermittelt. Angedeutet sind die in dieser Arbeit relevanten Anregungsenergien.

2.3 Band-Mapping

Da die Potentialschwelle ausschließlich senkrecht zur Oberfläche wirksam ist, ändert sich lediglich die senkrechte Komponente k_{\perp} des Impulses, die parallele Komponente k_{\parallel} bleibt unverändert. In der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (ARPES) will man nun von den außerhalb des Kristalls gemessenen Komponenten des Impulses auf diejenigen Komponenten im Inneren des Festkörpers schließen²².

Gemäß Abbildung 6 ergeben sich die Impulskomponenten außerhalb des Festkörpers zu

$$\begin{aligned} k_{\parallel}^{\text{out}} &= \left| \vec{k} \right| \sin \vartheta = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_{\text{kin}}^{\text{out}}} \sin \vartheta \quad \text{und} \\ k_{\perp}^{\text{out}} &= \left| \vec{k} \right| \cos \vartheta = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_{\text{kin}}^{\text{out}}} \cos \vartheta. \end{aligned} \quad (2.6)$$

²²Der Photonenimpuls $\frac{2\pi}{\lambda}$ ist bei Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie gegenüber der Größe der Brillouinzone vernachlässigbar ($\approx 0,01 \text{ \AA}$ bzw. $0,05 \text{ \AA}$ bei $h\nu = 21 \text{ eV}$ bzw. 100 eV). Der Impulsübertrag des Photons auf das Elektron wird daher bei den in dieser Arbeit relevanten Anregungsenergien vernachlässigt, sodass von senkrechten Übergängen im reduzierten Zonenschema ausgegangen wird (siehe zu dieser Diskussion zum Beispiel [54]).

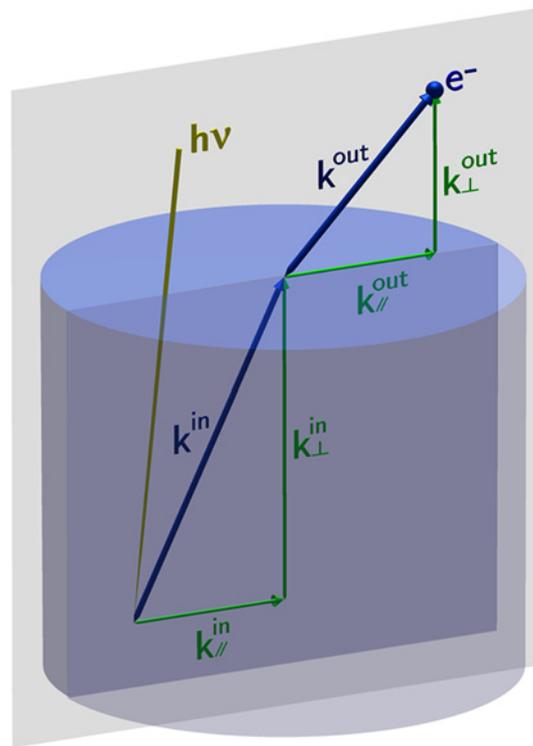


Abbildung 6: Brechung des Elektronenwellenvektors \vec{k} bei der Transmission durch die Oberfläche. Die Potenzialdifferenz an der Oberfläche sorgt für eine Änderung der senkrechten Komponente k_{\perp} des Impulses, während die Parallelkomponente k_{\parallel} unverändert bleibt.

Die parallele Komponente erfährt an der Oberfläche *keine* Änderung, woraus

$$k_{\parallel}^{\text{in}} = k_{\parallel}^{\text{out}} \quad (2.7)$$

folgt. Unter der Annahme, dass die Änderung des Potentials beim Oberflächendurchgang durch eine einfache Potenzialstufe der Höhe V_0 angenähert werden kann, unterscheidet sich die kinetische Energie E_{kin} des Elektrons lediglich durch dieses konstante innere Potenzial V_0 und es ergibt sich:

$$E_{\text{kin}}^{\text{out}} = E_{\text{kin}}^{\text{in}} - V_0. \quad (2.8)$$

Zusammen mit 2.6 folgt also

$$k_{\parallel}^{\text{in}} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_{\text{kin}}^{\text{out}}} \sin \vartheta \quad \text{und} \quad k_{\perp}^{\text{in}} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_{\text{kin}}^{\text{out}} \cos^2 \vartheta + V_0}. \quad (2.9)$$

Bei bekanntem inneren Potenzial V_0 kann so die elektronische Bandstruktur $E(\vec{k})$ im Inneren des Festkörpers bestimmt werden, indem man die Energie und den Emissionswinkel des Elektrons außerhalb der Probe misst. Zur Bestimmung von V_0 stehen mehrere mögliche Wege zur Verfügung [59]. Entweder es gelingt, Symmetrien in der experimentellen Bandstruktur auszumachen

ist nach der Transformation um 30° gegenüber dem Realraumgitter gedreht, was bei der späteren Diskussion der LEED-Aufnahmen relevant werden wird. Bei späteren Diskussionen experimentell gewonnener Bandstrukturen werden die Hochsymmetrierichtungen der Brillouinonen unverzichtbar sein, weshalb die Abbildungen im Appendix B detaillierter wiederholt werden. Wegen der ausgesprochenen Oberflächensensibilität der Photoelektronenspektroskopie werden die Oberflächenbrillouinonen eine zentrale Rolle spielen. Diese erhält man durch die Projektion der Brillouinzone auf eine Ebene parallel zur untersuchten Schnittebene des Kristalls. Auch die elektronische Bandstruktur, die bei einer oberflächensensitiven Anregung in der PES vermessen wird, ergibt sich aus der Projektion der Volumenbänder auf die entsprechende Oberfläche. Abbildung 8 zeigt dafür stellvertretend schematisch die Bildung der A-Bandlücke von Mg, in der sich der Oberflächenzustand auf der (0001)-Oberfläche bilden kann. Analog zu diesem Beispiel

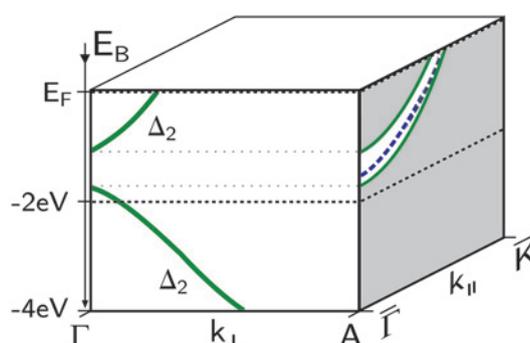


Abbildung 8: Projektion der Mg-Volumenbandstruktur entlang ΓA auf die (0001)-Ebene .

bilden sich auf den fcc-Edelmetallen Bandlücken bei der Projektion der Volumenbandstruktur entlang ΓL auf die (111)-Oberflächen. Sehr bekannt sind die in Abschnitt 2 abgebildeten (111)-Oberflächenzustände in der Brillouinonenmitte, jedoch auch an den Zonenrändern weisen die projizierten Bandstrukturen Lücken auf, in denen sich ebenfalls Oberflächenzustände ausbilden. Dazu mehr in Abschnitt 7.2.1.

3 Elektronenbeugung an Oberflächen

Streuungsmethoden spielen in der Physik der kondensierten Materie eine wichtige Rolle. Zum einen dienen sie zur Aufklärung der räumlichen Struktur der Materie, wie z.B. der Lage der Atome oder der mikroskopischen magnetischen Momente. Zum anderen bieten sie im inelastischen Fall einen Zugang zur dynamischen Struktur, zu Phononen, zur magnetischen Anregung von Spinwellen und der elektronischen Anregung von Exzitonen und Plasmonen. Eine Welle zeigt Interferenzerscheinungen durch Beugung an einer Struktur, wenn a) die Wellenlänge der Größe der Struktur ähnelt und es b) eine endliche Wechselwirkung zwischen der einfallenden Strahlung und dem Objekt gibt, also der Streuquerschnitt genügend groß ist. Elektronen streuen in einem weiten Energiebereich ausschließlich an den allerersten Atomlagen einer Oberfläche²⁴. Zudem

²⁴Siehe hierzu abermals die universelle Kurve in Abbildung 5.

entspricht die Wellenlänge eines Elektronenstrahls im Bereich der größten Oberflächensensibilität gerade dem typischen Atomabstand ($\lambda_{e^{151\text{eV}}} = 1 \text{ \AA}$).

Auf eine Einführung in die Theorie der Streuung wird hier verzichtet und stattdessen auf die Standardlehrbücher verwiesen²⁵. Es soll nur zusammengefasst werden, dass genau dann Beugungsreflexe auftreten, wenn der Streuvektor $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$ gerade einem reziproken Gittervektor \vec{G} entspricht

$$\vec{q} = \vec{G}. \quad (3.1)$$

Geometrisch bedeutet dies, dass es immer dann zu Bragg-Reflexen kommt, wenn \vec{k}' auf der Fläche der ersten Brillouin-Zone endet. Ist der Kristall endlich, bzw. trägt nur ein endlicher Bereich zur Streuung bei (hier die Oberfläche), ist die Kristallperiodizität nicht vorhanden und im \vec{k} -Raum ergibt sich eine Anordnung von Stäben, die parallel zur Oberflächennormalen angeordnet sind. Die sich aus diesem Ansatz ergebende Ewaldkonstruktion (Gl. 3.1) ist in Abbildung 9 dargestellt. In Reflexion wird dieses Beugungsmuster auf einem sphärischen Fluoreszenzschirm in

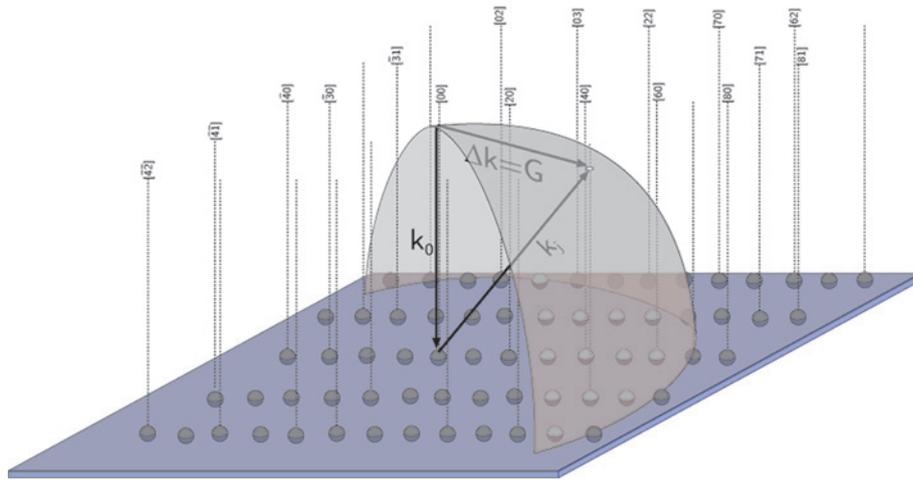


Abbildung 9: Ewaldkonstruktion bei der Beugung an einer einzelnen Atomlage. Die Linien zeigen die Crystal-Truncation-Rods zu denen die Vektoren im \vec{k} -Raum durch die diskrete Position der Oberfläche im Realraum konvergieren. Immer, wenn einer dieser Stäbe die Kugel durchstößt, ist die Beugungsbedingung Gl. 3.1 erfüllt.

einer Rear-View-LEED-Apparatur²⁶ sichtbar gemacht und damit die Krümmung der Ewaldkugel kompensiert. Auf dem Schirm erkennt man demnach das Abbild des reziproken Oberflächen-gitters entlang der zwei Richtungen in k_{\parallel} . LEED-Aufnahmen werden in dieser Arbeit unter Einsatz einfacher Analysemethoden zur Evaluation und Charakterisierung sowie zur Aufklärung der atomaren Oberflächenstruktur der präparierten Proben eingesetzt.

²⁵Allgemeine Aspekte der Streutheorie werden in Einführungen in die Quantenmechanik behandelt [43, 106]. Spezifische Anwendungen in der Festkörperphysik können im Kittel [80] sowie spezielle Aspekte zur Oberflächenphysik im Henzler/Göpel [56] und im Zangwill [153] nachgelesen werden.

²⁶LEED: Low Energy Electron Diffraction

Experimentelle Details

Eine große Bedeutung und zentrale Position während dieser Promotionsphase nahmen die in weiten Teilen selbstständig und unter eigener Verantwortung durchgeführten Experimente ein. Die Möglichkeit, in eigener Initiative interessanten physikalischen Fragestellungen nachzugehen, hatte einen besonderen Reiz. Im Laufe der Entstehung der hier präsentierten Ergebnisse wurde eine Vielzahl von Strahlzeiten an der Synchrotronstrahlungseinrichtung BESSY II für Zeitperioden von 4 bis 6 Wochen in Eigeninitiative beantragt und durchgeführt, an weiteren wurde teilweise experimentierverantwortlich in Kooperation mit Prof. Dr. Hao Tjeng und seiner Gruppe von der Universität zu Köln und Dr. Norbert Esser von der ISAS-Berlin teilgenommen. Es standen zwei umfangreiche UHV-Anlagen unter eigener Verantwortung, wurden gewartet, erweitert und für kommende Experimente teilweise grundlegend umgebaut. Die verwendeten Verdampferzellen wurden selbst gebaut und in einer Reihe weiterer kleinerer UHV²⁷-Aufbauten charakterisiert. Die Probenhalterungen für die verschiedenen Experimente wurden selbst entworfen, eigenhändig maschinell gefertigt und auf die individuellen experimentellen Anforderungen²⁸ optimiert.

Die Wechselwirkung mit Restgasen beeinflusst die Epitaxie beim Wachstum von Filmen und die elektronische Oberflächenstruktur beträchtlich. Nach der kinetischen Gastheorie verbleibt bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar ca. eine Stunde bis jedes Oberflächenatom im statistischen Mittel von einem Restgasmolekül getroffen wird. Um daher Messzeiten zu garantieren, in denen die Modellsysteme erhalten bleiben, und die theoretischen Rechnungen am ehesten zugänglich sind, muss unter UHV-Bedingungen gearbeitet werden.

Die Untersuchung von elektronischen Bandstrukturen setzt eine hinreichend intensive und monochromatische Lichtquelle sowie einen Elektronenenergieanalysator mit hoher Transmission, Energie- und Winkelauflösung voraus. Das nächste Kapitel wird diese Analysatoren sowie die eingesetzten Lichtquellen beschreiben. Es wird auf die Besonderheiten des UHV-Systems eingehen und zum Schluss die Präparation der Substrate und dünnen Filme beschreiben.

4 Messaufbauten

Bei den beiden eingesetzten Apparaturen handelt es sich um Aufbauten zur Messung von winkelaufgelösten Photoelektronenspektren an in-situ präparierten kondensierten Systemen; einer am Synchrotron, der andere im Labor, betrieben mit einer Helium-Spektrallampe. Zentrales Instrument beider Apparaturen ist ein hemisphärischer Scienta-Elektronenenergieanalysator (ein SES-100 am Synchrotron und ein SES-200 im Labor).

²⁷Ultrahochvakuum

²⁸Dies bedeutet z.B. die Erreichbarkeit besonders tiefer (wenige Kelvin) und besonders hoher (einige 1000 Kelvin) Temperaturen bei großer thermischer Stabilität, die Drehbarkeit der Probe, in einigen Fällen die Ankopplung an ein Probentransfersystem, etc.

4.1 Elektronenenergieanalysator

Der 180°-hemisphärische Analysator ist aus zwei planparallelen Halbkugelflächen aufgebaut, die im Betrieb gegenüber Ein- und Austrittsspalt auf den Potenzialen $V/2$ und $-V/2$ liegen. Die aus der Probe ausgelösten Elektronen werden durch die Elektronenoptik (Positionen der Bauteile in Abbildung 11) auf den Eintrittsspalt des Analysators abgebildet, der auf dem Abbremspotential R liegt, während die Probe im Allgemeinen geerdet ist. Elektronen mit der sogenannten Passenergie $E_{pass} = H \cdot V$ passieren den Analysator genau mittig zwischen den Platten. H hängt von den Abmessungen und der Geometrie des Analysators ab²⁹.

Elektronen, deren ursprüngliche kinetische Energie gerade $E_{pass} \pm \Delta E_{kin}$ ist, können den Analysator auf der Sollbahn durchlaufen und dahinter detektiert werden. Es kann gezeigt werden, dass die Energieauflösung ΔE (FWHM) des Energieanalysators näherungsweise proportional zur Passenergie ist. Scienta Gammadata [126] gibt für die beiden verwendeten Analysatoren bei einem Eintrittsspalt $\Delta s = 0,2$ mm $\Delta E \approx \frac{1}{2000} \cdot E_{pass}$ an. Unter Verwendung der Kleinwinkelnäherung $\sin \Delta s = \Delta s$ ist die Energieauflösung ebenfalls proportional zur Spaltbreite. Zur Spektroskopie in dieser Arbeit wurden Passenergien von 5, 10 und 20 eV und Spaltbreiten von 0,2 und 0,5 mm verwendet. Nominell ergeben sich hieraus also Energieauflösungen des Energieanalysators von weniger als 20 meV. In der Tat wird in den allermeisten Fällen der später diskutierten Spektren, die mit Synchrotronstrahlung aufgenommen wurden, die Energiebreite der Anregungsenergie und nicht die Energieauflösung des Analysators beiträgend sein.

Der Analysator arbeitet in zwei Modi, der eine ist ein winkelintegrierender sog. Transmissionsmodus, der eine Ortsauflösung in der Größenordnung 200 μm [126] auf der Probe, aber keine Winkelauflösung erzielt. Im zweiten Modus verlagert die Elektronenoptik die dispersive, anstatt zuvor die nicht-dispersiven Ebene auf den Eintrittsspalt und erreicht damit ein winkeldispersives Abbild der emittierten Elektronen auf dem Detektor³⁰. Die Winkelauflösung des Analysators ergibt sich aus der Winkelakzeptanz, der Größe des Probenspots und der Größe der Sollbahn. Nach Herstellerangaben liegt dieser Fehler bei $\Delta\vartheta = 0,2^\circ$ ³¹. Oft müssen zur Ermittlung eines bestimmten Punktes im \vec{k} -Raum Absolutwinkel bestimmt werden. Diese sind mit einem größeren Fehler behaftet. Abbildung 10 zeigt eine Messung, bei der vorbereitend auf die Bedeutung der \vec{k} -Raumgenauigkeit in einigen Spektren dieser Arbeit, die werkseitig im SES-Programm kalibrierte Winkelachse überprüft wurde. Mit einer lasergesteuerten Winkelmessung wurde der Emissionswinkel präzise in Schritten von $0,1^\circ$ variiert und jeweils der Fermivektor \vec{k}_F eines schmalen Oberflächenzustandbandes vermessen. Die Abweichung der Datenpunkte von der Geraden zeigen den Abbildungsfehler der Winkeldispersion auf den Detektor. Die Orientierung im \vec{k} -Raum wird daher in den meisten Fällen an charakteristischen Punkten der Dispersion in der

²⁹Bei einem Halbkugelanalysator gilt $H = e \left(\frac{r_2}{r_1} - \frac{r_1}{r_2} \right)^{-1}$. Der mittlere Radius beträgt beim SES-100 100 mm und beim SES-200 im Labor entsprechend 200 mm.

³⁰Beide eingesetzten Analysatoren (SES-100 und SES-200) können einen nominellen Emissionswinkelbereich von $\pm 7^\circ$ auf dem Detektor abbilden, ohne dass eine Rotation der Probe oder des Analysators erfolgt. Aufgrund von Abbildungsfehlern am Rand des Detektors kann dieser Winkelbereich aber nie ganz genutzt werden.

³¹Der Polarwinkel ϑ , um den es sich bei ARPES in der ersten Achse handelt, ist der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der Detektionsrichtung.

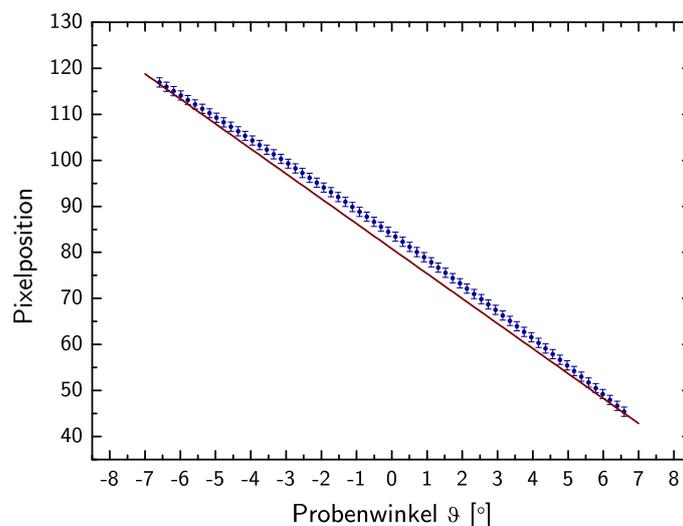


Abbildung 10: Zuordnung Winkel-Detektorpixel, die Punkte sind das Ergebnis einer Winkelkalibrierung (siehe Text), die rote Linie ist die werkseitig eingestellte Pixel-zu-Winkel-Kalibrierung.

Brillouinzone geschehen, anstatt die vorgegebene Detektorachse zu verwenden.

Zwei Multi-Channel-Plates in Chevronanordnung zueinander mit dem Gesamtverstärkungsfaktor 10^7 und ein Fluoreszenzschirm bilden den ortsauflösenden Detektor. Die Ereignisse werden von einer CCD-Kamera erfasst und softwaregesteuert digitalisiert³². Der aktive Bereich des Detektors hat einen Durchmesser von 40 mm.

4.2 UHV-Anlagen

Abbildung 11 zeigt schematisch den Aufbau der Scienta II, der Messapparatur, die bei BES-SY II zum Einsatz kommt. Sie ist als Zwei-Kammer-System konstruiert, wobei im oberen Teil (11(a)) die Präparation der Proben stattfindet. Hierzu können an eine Vielzahl von 38, 64, 100 und 150 CF-Ports MBE³³-Zellen angeschlossen werden. Ein Schwingquartz dient zur Orientierung der aufgetragenen Schichtdicke, die genaue Bestimmung der Bedeckungen geschieht später spektroskopisch (siehe Abschnitt 5.3) und durch Dosierventile können zur Präparation benötigte Gase (siehe Abschnitt 5.2) eingelassen werden. Ein Quadrupol-Massenfilter dient zur Restgasanalyse und eine LEED-Apparatur mit einfahrbarem Fluoreszenzschirm wird zur Analyse der Probenqualität und zur Untersuchung der Epitaxie eingesetzt. Auf der Oberseite trägt ein 150 CF-Flansch einen 4-Achsmanipulator mit einem Verfahrweg von 500 mm, einer x - und y -Kontrolle auf einem Tisch mit μm -Präzision von jeweils 20 mm und einer doppeldifferenziell gepumpten CF100-Drehdurchführung für eine freie Drehung in ϑ . Auf dieser ruht ein LHe-

³²Zur Datenerfassung und zur Steuerung des Analysators wird das Program SES 1.1.0 von Scienta-Gammadata verwendet.

³³Molecular Beam Epitaxy

Durchflusskryostat der Firma CryoVac GmbH und Co KG, an dessen unterem Ende die Proben befestigt sind.

Mithilfe des großen z-Hubs kann die Probe innerhalb der Präparationskammer verfahren werden und nach erfolgreicher Präparation durch ein CF100-Plattenschieberventil in die Analysekommer eingeschleust werden. Im Analyseteil (11(b)) findet die Spektroskopie statt. Dafür ist er mit einer μ -Metallabschirmung ausgekleidet, um äußere magnetische Felder abzuschirmen, die die Winkeldispersion stören würden. In einem Winkel von 50° zum Elektronenenergieanalysator befindet sich ein CF 250-Faltenbalg als Verbindung zum Synchrotronstrahlrohr. Dieser große Balg ermöglicht eine Drehung der gesamten Analysekommer, die an einer doppeldifferenziell gepumpten Rotationsdurchführung am oberen Teil der Apparatur hängt, der wiederum fest mit dem Gestell verankert ist. So kann der Analysator um die gegenüber dem einfallenden Licht feststehende Probe gedreht werden. Nur so ist eine verzerrungsfreie Vermessung der Dispersionsrelation über den Akzeptanzbereich des Analysators hinaus möglich. Bei einer Drehung der Probe gegenüber der Strahlachse wird immer der Polarisationsvektor des Lichts in Bezug auf die Probennormale verändert, was eine Änderung der Matrixelemente (Gl. 2.5) zur Folge hat. Zur Vakuumerzeugung dient ein Turbo-Drag-Pumpstand für ein Vorvakuum von $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ mbar, gefolgt von einer Turbomolekularpumpe auf einem 150 CF-Flansch. Für die differenziellen Pumpstufen der Rotationsdurchführungen stehen zwei vierstufige Membranpumpen zur Verfügung. Nach Ausheizung des gesamten Systems bei 130°C ³⁴ für mindestens 24 Stunden und gleichmäßigem Abkühlen für weitere 24 Stunden mit gleichzeitigem wiederholten Betreiben der Titan-Sublimationspumpen wird ein Basisdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht³⁵. Von hier an übernimmt eine Ionengetterpumpe die Pumpfunktion in der Analysekommer, sodass fortan das Ventil zwischen beiden Apparaturen geschlossen werden kann³⁶. Während der Messungen kann der Druck durch das Befüllen einer Flüssig-Stickstofffalle in jedem Apparaturteil weiter abgesenkt werden. Von nun an ist der Druck limitiert durch Kontaminationen, die während der Präparation anfallen (je nach Präparation maßgeblich H_2 , CO und CO_2 im Partialdruckbereich bis zu $1 \cdot 10^{-10}$ mbar).

In Abbildung 12 sind die wesentlichen Unterschiede der beiden überwiegend vergleichbaren Apparaturen dargestellt. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Details besitzt die etwas ältere Anlage³⁷ eine eigene Labor-Lichtquelle. In einer He-Resonanzlampe wird ein Heliumgas unter vermindertem Druck durch eine resonante Mikrowellenanregung zum Leuchten gebracht (Kapitel 4.3.2). Es steht in diesem Labor-Aufbau lediglich die Probendrehung zur Verfügung um den \vec{k} -Raum über den vom Analysator verarbeiteten Bereich hinaus zu erfassen. Statt der

³⁴Die Temperatur ist begrenzt durch die Teflondichtungen beider Rotationsdurchführungen, durch die Curie-Temperatur der magnetischen Lineardurchführung, mit der der Schwingquartz während der Präparation ausgerichtet wird, und durch verwendete Kaptonisolationen im Kryostaten und im Analysator.

³⁵Die Druckmessung erfolgt in beiden Apparaturteilen mit separaten Pfeiffer IoniVac-Ionisations-Vakuummeteren.

³⁶Für spätere Reparaturen und Veränderungen wird meistens nur der Präparationsteil belüftet, solange keine Arbeiten an der Analysekommer notwendig sind. Dies schützt den Analysator davor, wiederholt den hohen Temperaturen während des Ausheizens ausgesetzt zu werden und erspart dem Experimentator die aufwändige Prozedur des kontrollierten Aufheizens und Abkühlens in kleinen Temperaturschritten, die der Hersteller für den Analysator verlangt.

³⁷Die BESSY-II-Apparatur wurde im Jahr 2000 unter Berücksichtigung der Erfahrungen mit der Laboranlage aufgebaut.

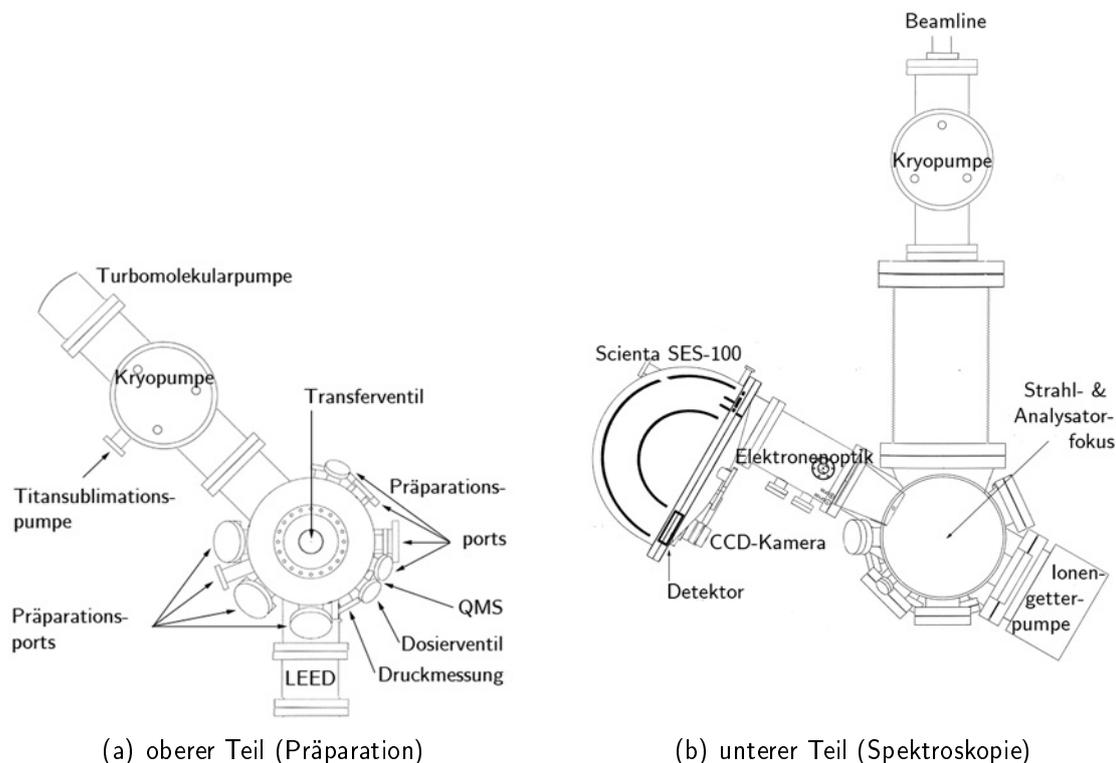
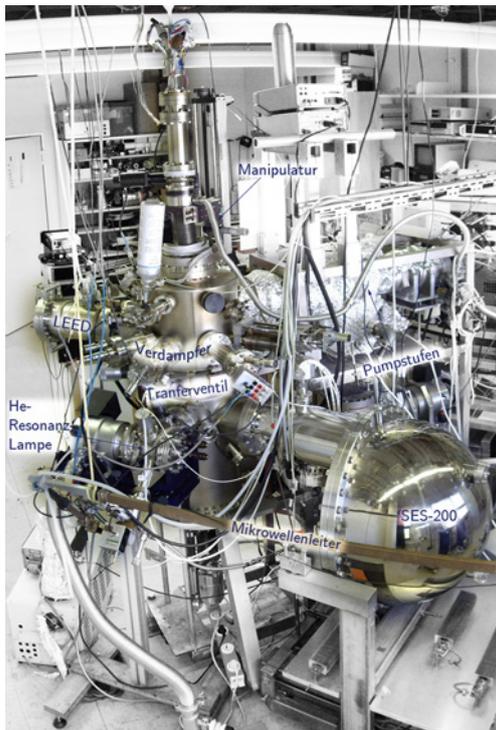


Abbildung 11: Schematische Draufsicht der Scienta II - Die Apparatur ist in zwei Rezipienten unterteilt, welche mit einem Ventil voneinander getrennt werden können. Der obere Teil dient zur Präparation der Proben und ist hierfür unter anderem mit den Verdampfern, einem Rear-View-LEED und einem Massenspektrometer bestückt. Nach der Präparation wird die Probe in die untere Messapparatur transferiert, wo sie in den gemeinsamen Fokus der Synchrotronstrahlen und des Elektronenenergieanalysators gebracht wird.

Ionengetter-Pumpe wird das Vakuum in beiden Rezipienten im Labor mit einem symmetrischen Pumpaufbau gewährleistet. Dieser besteht aus einem Turbo-Drag-Pumpstand, einer 150 CF-Turbomolekularpumpe und einer TSP umgeben von einer LN_2 -Kryopumpe.

4.3 Lichtquellen

Im Zuge dieser Arbeit werden unterschiedliche Quellen zur Erzeugung der VUV-Strahlung eingesetzt. Für die Beantwortung der unterschiedlichen Fragestellungen wird ein Spektrum verschiedener Wellenlängen eingesetzt. Für die Valenzbandspektroskopie mittels Photoelektronenspektroskopie wird auf den hierfür typischen Bereich der Röntgenstrahlung unterhalb von 200 eV zurückgegriffen, der eine Vielzahl von Photoionisationsresonanzen und Cooper-Minima abdeckt. Eine Quelle, die neben einem weiten Photonenenergiespektrum viele weitere nützliche Eigenschaften vereint, ist das Synchrotron. Die Erzeugung dieser Strahlung ist jedoch äußerst auf-



(a) Scientia I



(b) Scientia II

Abbildung 12: Scientia I und Scientia II.

wändig, weshalb die Synchrotronstrahlung nur an eigens dafür erbauten Großforschungseinrichtungen zur Verfügung gestellt werden kann. Für eine größere Flexibilität kam aus diesem Grund neben der Synchrotronstrahlung auch Röntgenstrahlung aus Laborquellen zum Einsatz.

4.3.1 Synchrotronstrahlung und Strahlrohre

Bewegt sich ein geladenes Teilchen mit relativistischer Geschwindigkeit und erfährt dann eine Beschleunigung, ändert sich die Abstrahlcharakteristik gegenüber dem nicht-relativistischen Hertz'schen Grenzfall deutlich. Auf eine Lorentztransformation des Viererimpulses zur Berechnung der relativistischen Lamorgleichung und der Gesamtleistung sowie der Winkelverteilung $\frac{dP_s}{d\Omega}$ zum Verständnis der Abstrahlcharakteristik wird hier verzichtet, stattdessen wird auf die Besonderheiten dieser Strahlung eingegangen. Für die entsprechende Rechnung kann auf [41] und vor allem auf [148] verwiesen werden.

Die gesamte abgestrahlte Leistung ist im klassischen Grenzfall nur von der Masse des geladenen Teilchens und der beschleunigenden elektromagnetischen Kraft abhängig. Im relativistischen Fall ergibt sich hingegen

$$P \propto \frac{1}{m_0^4} \frac{1}{R^2} E_{\text{kin}}^4. \quad (4.1)$$

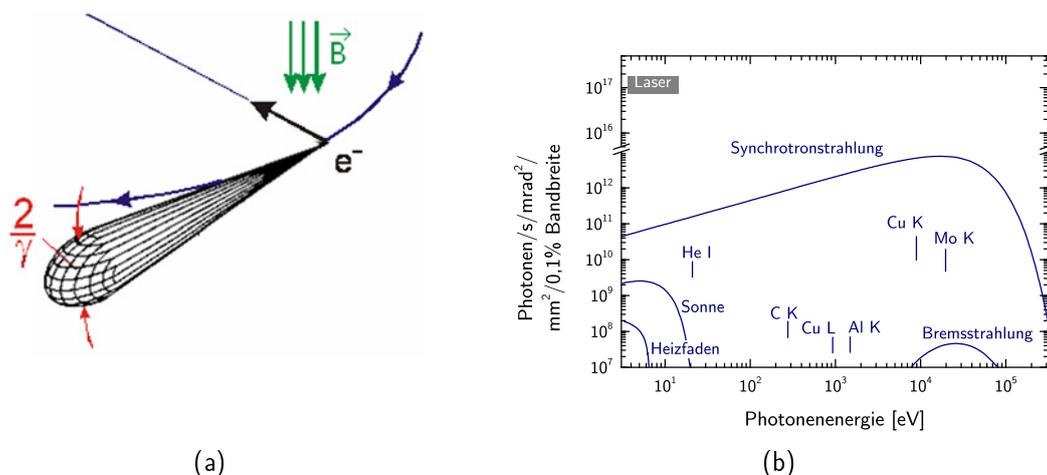


Abbildung 13: (a) zeigt die Abstrahlcharakteristik eines relativistischen Elektrons, das senkrecht zu seiner Bewegung eine Beschleunigung erfährt. In (b) wird die Brillanz der Synchrotronstrahlung im Vergleich zu anderen typischen Strahlungsquellen verdeutlicht. Dargestellt ist die Brillanz in Abhängigkeit der Photonenenergie $h\nu$ (Daten aus [28]).

Für eine intensive Strahlungsquelle wird man also Teilchen mit a) geringer Masse m_0 und b) großer kinetischer Energie E_{kin} derart beschleunigen, dass die Teilchen einen c) kleinen Ablenkradius R erfahren. Man wird dementsprechend Elektronen³⁸ in großen Anlagen auf hohe Geschwindigkeiten bringen, um sie dann in starken Magnetfeldern auf Schikanen mit großer Krümmung senkrecht zur Bewegungsrichtung zu beschleunigen.

Im relativistischen Fall wächst die vorwärtsgerichtete der symmetrischen Hertz'schen Dipolkeulen zunehmend auf Kosten der rückwärtigen Keule (siehe Abbildung 13(a)) und der Öffnungswinkel der Abstrahlung schrumpft auf $\frac{2}{\gamma}$ ³⁹. Diese starke Kollimation verursacht die extremen Brillanzen, die die Synchrotronstrahlung auszeichnen⁴⁰. Einen Vergleich mit anderen Strahlungsquellen zeigt die Abbildung 13(b). Die Synchrotronstrahlung ist weiterhin kontinuierlich (jedoch mit einem klaren Maximum in der Wellenlängenverteilung (siehe 13(b))), hat eine vorgegebene lineare Polarisation und besitzt eine feste Zeitstruktur.

Um die Intensität der Synchrotronstrahlung weiter zu steigern, und auch um das Wellenlängenmaximum und die Polarisation variieren zu können, werden Wiggler und Undulatoren eingesetzt. Diese werden auf den geraden Wegstrecken im Speicherring installiert und bestehen aus einer Reihe von abwechselnd hintereinandergeschalteten Magnetperioden. Zwischen diesen Magnetpaaren wird das Elektron auf eine harmonische Bahn abgelenkt und in jeder Periode zu einer (beim Wiggler inkohärenten, beim Undulator kohärenten) Emission angeregt. Hinter

³⁸Die Masse des Elektrons ist 1836 mal kleiner als die des Protons.

³⁹ γ ist der Lorentzfaktor $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-(v/c)^2}}$.

⁴⁰Die Brillanz F einer Strahlungsquelle gibt die Strahlungsintensität pro Raumwinkel, pro Quellgröße und pro spektraler Bandbreite an.

diesem *Insertion Device* erfolgt die Auskopplung des Lichts in ein Strahlrohr, in dem der Synchrotronstrahl monochromatisiert und fokussiert wird.

BESSY II⁴¹ operiert bei einer Elektronenenergie von 1,7 – 1,9 GeV und einem Ringstrom von 200 – 300 mA⁴².

Das Strahlrohr der BUS (Berliner Universitätsverbund für Synchrotronstrahlung) verwendet ebenfalls einen Undulator (Abbildung 14). 32 Perioden mit der Länge von 125 mm erzeugen einen maximalen Fluss von $1 \cdot 10^{13} \frac{\text{Photonen}}{\text{s}}$ [98]. Der U125/2-SGM gehört somit zu den intensivsten Strahlrohren bei BESSY II. Wenn er maximal geschlossen ist, erzeugt der Undulator ein Feld von etwas mehr als einem Tesla und deckt das Spektrum von 0,7 eV bis 500 eV des Emissionsmaximums ab. Die verwendeten Gitter des Spherical Grating Mirrors (SGM) erlauben einen Energiebereich von 32 – 200 eV bei ausreichenden Intensitäten.

Neben der hohen Intensität und der berechenbaren Polarisation ist die Synchrotronstrahlung vor allem wegen ihrer durchstimmbaren Photonenenergie ein unentbehrliches Werkzeug in der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie. Mit unterschiedlichen Anregungsenergien können die Übergangsmatrixelemente (Seite 21) variiert oder Cooper-Minima gezielt angesteuert werden, um bei komplizierten Valenzbandverläufen bestimmte orbitale Übergänge bewusst zu unterdrücken. Des Weiteren wird durch die Variabilität der Energie auch die Untersuchung von k_{\perp} möglich, wodurch die dritte Dimension der Bandstruktur zugänglich wird. Solche Anregungsenergieabhängigkeiten werden hier an ausgewählten Beispielen im Detail untersucht und sind unter anderem auf den Seiten 53, 61, 68 und 76 dargestellt.

Monochromatisiert wird die Strahlung am Strahlrohr U125/2-SGM von einem Monochromator mit sphärischem Gitter. Vorteil der SGM-Geometrie ist, dass sie gegenüber der PGM-Geometrie (PGM - Planar Grating Mirror) ein optisches Element weniger besitzt [111]. Dies führt zu einem höheren Photonenfluss beim SGM-Design. Am Strahlrohr steht ein Energiebereich von 32 – 200 eV bei einer nominellen Auflösung von $\frac{E}{\Delta E} = 50\,000$ [98] zur Verfügung. Dies erfordert jedoch, den Eintrittsspalt auf $1 \mu\text{m}$ zu schließen, was die Intensität stark begrenzt. In Fällen, in denen eine hohe Auflösung notwendig ist, wird unter Inkaufnahme langer Integrationszeiten der Schlitz bis auf $25 \mu\text{m}$ geschlossen, was einer Auflösung von $\frac{E}{\Delta E} \approx 2000$ entspricht.

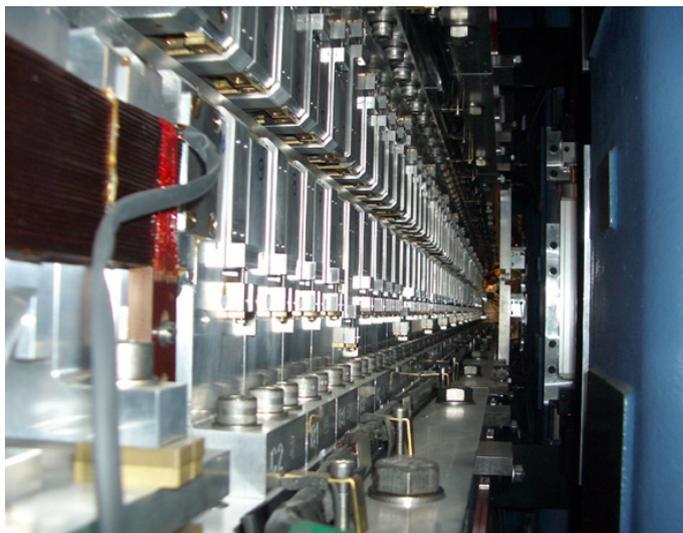
4.3.2 He-Resonanz-Lampe

Im Labor kommt eine mikrowellenbetriebene Scienta-Gammadata-Plasmaentladungslampe der Baureihe VUV5050 zum Einsatz. Als Leuchtgas wird Heliumgas mit einem Partialdruck von wenigen 10^{-2} mbar eingesetzt.

Ein Klystron erzeugt eine Mikrowellenstrahlung die an einen Elektronen-Zyklotron-Resonator

⁴¹Bis November 2008 Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung. Seitdem Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB), Campus BESSY II.

⁴²Nach einer Injektion neuer Elektronen in den Speicherring fällt der Ringstrom innerhalb der nächsten acht Stunden exponentiell auf 200 mA ab, bis abermals injiziert wird. Diese Angaben gelten für den Multibunch-Modus. In anderen Betriebsmodi des Ringes, bei denen bestimmte Kriterien an Ringstromstabilität oder Zeitstruktur der Bunche gestellt werden, weicht der Ringstrom stark von diesen Werten ab.



Fluss:	$\approx 1 \cdot 10^{13} \frac{1}{s}$
Energiebereich:	32 – 200 eV
Polarisation:	horizontal
max. rel. Auflösung:	$\leq 50\,000$
Spotgröße (horizontal):	$\approx 200 \mu\text{m}$
Spotgröße (vertikal):	$\approx 100 \mu\text{m}$

Abbildung 14: Links: Blick auf die 32 magnetischen Perioden des Undulators U125/2 im Elektronenstrahl bei BESSY II, rechts: einige Kenndaten des BUS-Strahlrohrs

(ECR) gekoppelt ist. An dieser Stelle steht das elektrische Feld der Mikrowellen senkrecht auf einem permanenten magnetischen Feld, wodurch Elektronen zunächst beschleunigt und dann auf einer Kreisbahn gehalten werden. Ein Hochspannungspuls im Lampenkopf entzündet das He-Plasma, welches dann durch die ECR am Brennen gehalten wird. Da die Lichterzeugung in der Gasphase passiert, ist die Strahlung unpolarisiert und hat eine sehr kleine Kohärenzlänge. In der Tabelle 2 sind die wichtigsten dieser Übergänge zusammengefasst. Die intensivsten Linien des Emissionsspektrums resultieren aus der Relaxation in den Grundzustand. Auch Übergänge von doppelt-angeregtem Helium sind sichtbar, jedoch nur schwach. Der intensivste dieser Übergänge tritt bei 38,7 eV auf, doch selbst dieser bleibt in seiner relativen Intensität deutlich unter 1%. Ein im Strahlengang montierter Gittermonochromator dient zur Selektion der Linien, die Energieauflösung ist durch die Breite der entsprechenden Übergänge im Plasma bedingt und beträgt beispielsweise für den He_α -Übergang im vorliegenden Fall ca. 1 meV [39]. Im Gegensatz zur Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung ist für die Arbeiten mit der He-Plasma-Lampe im Labor demnach nicht die Breite der anregenden Strahlung der dominante Beitrag der experimentellen Auflösung.

5 Proben

Die Präparation von sauberen, einkristallinen Proben reproduzierbarer Schichtdicke und Qualität war sicherlich die größte experimentelle Herausforderung. Dies umfasste nicht nur die zeitintensive Optimierung von Präparationsbedingungen für maximale Probenqualität, sondern auch die konstruktionstechnischen Vorbereitungen, die den Experimenten immer vorangingen. Sämtliche Teile, die bei den Präparationszyklen zum Einsatz kamen, sind im Zuge dieser Arbeit selbst entworfen und selbst gebaut worden. Dies schließt den Probenkopf mit der eigentlichen Proben-

Atomarer Übergang	Bezeichnung	Energie [eV]	rel. Intensität [%]
$2p^1 \ ^1P \rightarrow 1s^2 \ ^1S$	Hel $_{\alpha}$	21,2182	88
$3p^1 \ ^1P \rightarrow 1s^2 \ ^1S$	Hel $_{\beta}$	23,087	5
$5p^1 \ ^1P \rightarrow 1s^2 \ ^1S$	Hel $_{\delta}$	24,045	0,2
$2p^1 \ ^2P \rightarrow 1s^1 \ ^2S$	Hel $_{\alpha}$	40,814	5
$2p^2 \ ^3P \rightarrow 1s^1 2p^1 \ ^3S$	Hel **	38,710	0,02

Tabelle 2: Relevante vakuumultraviolette Emissionslinien in einer He-Gasentladungslampe der vorliegenden Bauart. Die relativen Intensitätsangaben sind ungefähre Werte und hängen von verschiedenen apparativen Parametern (Druck, Mikrowellenresonanz) ab. Die intensivsten Emissionen treten bei Übergängen in den Grundzustand auf. Auch Emissionen aus doppelt-angeregtem Helium sind sichtbar, sind aber äußerst schwach [39].

halterung und die Verdampferzellen zur thermischen Aufbringung der ultradünnen Schichten ein, auf die in diesem Kapitel eingegangen wird. Zu Beginn des nächsten Kapitels werden die Präparationsparameter und die daraus resultierenden strukturellen Eigenschaften diskutiert.

Die Tabelle 3 listet die eingesetzten Metalle und ihre wichtigsten kristallographischen Eigenschaften auf. Als Substrate kamen einkristalline W(110)- und Mo(110)-Plättchen zum Einsatz, auf denen Strukturen der Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold sowie des Erdalkalimetalls Magnesium aufgedampft wurden.

Material	Gitterkonstante [91]	Gittertyp	Abstand Oberflächenatome	Misfit zu W
Mo	3,1653 Å	bcc	2,7412 Å	0,5 %
W	3,147 Å	bcc	2,725 Å	
Cu	3,6150 Å	fcc	2,5562 Å	7 %
Ag	4,0862 Å	fcc	2,8894 Å	5 %
Au	4,0786 Å	fcc	2,8840 Å	5 %
Mg	$a = 3,2094 \text{ Å}$ $c = 5,2108 \text{ Å}$	hcp	3,2094 Å	17 %

Tabelle 3: Kristallparameter eingesetzter Metalle. Zum Verständnis der Angaben zum Abstand nächster Oberflächenatome siehe Abbildung 31.

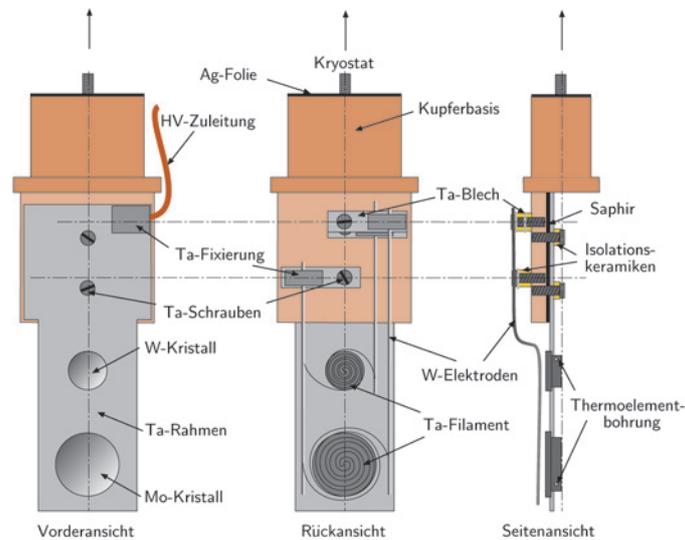


Abbildung 15: Exemplarischer Aufbau eines verwendeten Probenhalters. In diesem Fall handelt es sich um einen Doppelprobenhalter zur gleichzeitigen kontrollierten Präparation auf zwei unterschiedlichen Substraten (siehe Text).

5.1 Probenhalter

Je nach Aufbau wurden unterschiedliche selbstentworfene und -gebaute Probenhalterungen eingesetzt, die sich konzeptionell ähnelten. Eine typische Konstruktion ist in Abbildung 15 dargestellt.

Der Kristall ist samt Tantalrahmen durch einen 0,5 mm dicken Saphir-Kristall elektrisch vom Kryostaten isoliert. Dies ermöglicht zusammen mit dem Filament auf der Rückseite des Substrats eine Elektronenstoßheizung⁴³. Saphir bietet sich in diesem Fall zur Isolation an, da es bei allen Temperaturen eine verschwindende elektrische Leitfähigkeit hat. Die Wärmeleitfähigkeit steigt indes von ca. $5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ bei hohen Temperaturen auf $8000 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ bei Temperaturen von $10 - 50 \text{ K}$ an [89]. Es gelingt so, die äußerst hohen Temperaturen bei der Substratreinigung (Abschnitt 5.2) nur im geringen Maße auf den thermisch empfindlichen Kryostaten zu übertragen, beim Kühlen jedoch eine sehr gute Wärmeanpassung zu erreichen.

Der Durchflusskryostat wird mit flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium durchpumpt. In vielen Fällen reicht auch das einfache Einfüllen flüssigen Stickstoffs zur Kühlung⁴⁴. Der Probenhalter wird dann fest mit dem Kryostaten verschraubt, wobei eine 0,3 mm starke weichgeglühte Silberfolie als Ankopplungsschicht dient. Mit diesem Aufbau werden Probentemperaturen von

⁴³Das Filament ist typischerweise aus einem 0,2 mm dicken Tantal- oder thoriertem Wolframdraht mit einem elektrischen Widerstand von ca. 1Ω . Typische Werte zum Betrieb der Elektronenstoßheizung waren Beschleunigungsspannungen im Bereich von 0,6 kV und Niederströme durch das Heizfilament von 5 A und einem sich daraus ergebenden Emissionsstrom in der Größenordnung 300 mA.

⁴⁴Zur Temperaturmessung dient zum einen eine Diode, die am Kryostatenkopf befestigt ist, zum anderen ein W-3%Rh/W-25%Rh-Thermolement, welches durch eine 0,3 mm Funkenerrosionsbohrung in die Kristalle eingelassen wird.

35 K bis 3000 K erreichbar. In der Ausführung des Doppelkristallprobenhalters, wie in Abbildung 15 ist die tiefste erreichbare Temperatur am Wolfram-Kristall 50 K, am Molybdän-Kristall 70 K, da Tantal mit nur ca. $60 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ [91] eine eingeschränkte Wärmeleitfähigkeit aufweist.

5.2 Substrate

Es wurden größtenteils ultradünne Filme studiert, deren Wachstum und Oberfläche äußerst sensitiv auf äußere Verunreinigungen reagieren. Daher wurde in Vakua der Größenordnung 10^{-10} mbar gearbeitet, bei denen die Probe nominell für mehrere Stunden sauber bleibt.

Als Substrat wurden runde ($\varnothing = 6 - 10 \text{ mm}$) W(110)-, Mo(110)-Einkristalle eingesetzt, die senkrecht zur [110]-Richtung geschnitten sind. Die primär verwendete Hutform und ein darauf angepasster Probenhalter sind in Abbildung 15 dargestellt. Weitere Kristalle konnten durch eine ringförmige Vertiefung in einer etwas abgeänderten Kristallhalterung eingespannt werden⁴⁵.

Wolfram und Molybdän sind hochschmelzend und können daher gereinigt werden, indem sie stark erhitzt werden. Bei einer kurzzeitigen Temperatur von $2000 - 2300 \text{ }^\circ\text{C}$ werden die meisten Adsorbate von der Oberfläche desorbiert (Flash-Desorption) und sogar Einlagerungen aus dem Volumen gelangen an die Oberfläche des Kristalls. Die Bindung des Kohlenstoffs an Wolfram und Molybdän ist sehr stark, sodass dieses kristallin geordnet auch nach dem „Flashen“ auf und im Kristall zurückbleibt. Durch kontinuierliches Glühen bei ca. $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ in einer Sauerstoffatmosphäre im Bereich von 10^{-7} mbar kann dieser Kohlenstoff allmählich oxidiert und dann als CO und CO₂ ebenfalls thermisch desorbiert werden, während bei dieser Temperatur im Volumen eingelagerter Kohlenstoff kontinuierlich an die Oberfläche segregiert⁴⁶. Die Abbildung 16 zeigt LEED-Aufnahmen eines W(110)-Kristalls vor und nach dieser Prozedur. Deutlich ist vorher eine $(n \times m)$ -Überstruktur des Kohlenstoffs erkennbar (n und m hängen von der Oberflächenkonzentration des Kohlenstoffs ab). Nach einigen Stunden wiederholter Zyklen ist noch immer ein Hintergrund im LEED zu erkennen, der durch nicht mehr kohärent geordnete Kohlenstoff-Streuzentren verursacht wird. Die Nachweisgrenze ist nicht bekannt, jedoch braucht es im Allgemeinen nur eine geringe Anzahl von Streuzentren um einen Reflex im LEED zu erzeugen. Neben der Elektronenbeugung stehen winkelaufgelöste Photoelektronenspektren zur Verfügung um die Oberflächenqualität einzuschätzen. Oberflächenzustände und -resonanzen des Wolframs und Molybdäns (siehe Abschnitt 6) reagieren empfindlich auf Oberflächenverunreinigungen und sind sowohl vor der Reinigung des Substrates vom Kohlenstoff als auch bei zuvor gereinigten Substraten nach ca. 2 Stunden bei einem Restgaspartialdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar durch die Adsorption von CO und H₂ nicht mehr zu erkennen, oder unterliegen drastischen Valenzbandverschiebungen.

Neben dem hohen Schmelzpunkt eignet sich W(110) aus weiteren Gründen als Substrat für die Herstellung monokristalliner Filme. Seine hohe Oberflächenenergie führt für viele kristalline Systeme, deren Gitterkonstante der des Wolframs ähnelt, zu einem Lage-für-Lage-Wachstum. Die (110)-Oberfläche des bcc-Kristalls ist auf atomarem Maßstab glatt, was zu leichten Mo-

⁴⁵Kristalle in Hutform wurden im Haus von Dipl. Ing. Wolfgang Becker mit einer Fehlorientierung $< 0,05^\circ$, Kristalle mit Vertiefung von der MaTecK GmbH mit einer nominellen Fehlorientierung $< 0,1^\circ$ hergestellt.

⁴⁶Verwendet man zum Glühen Temperaturen von mehr als $1550 \text{ }^\circ\text{C}$, kommt es statt der Segregation zur unerwünschten Lösung des Kohlenstoffs im Kristallvolumen.

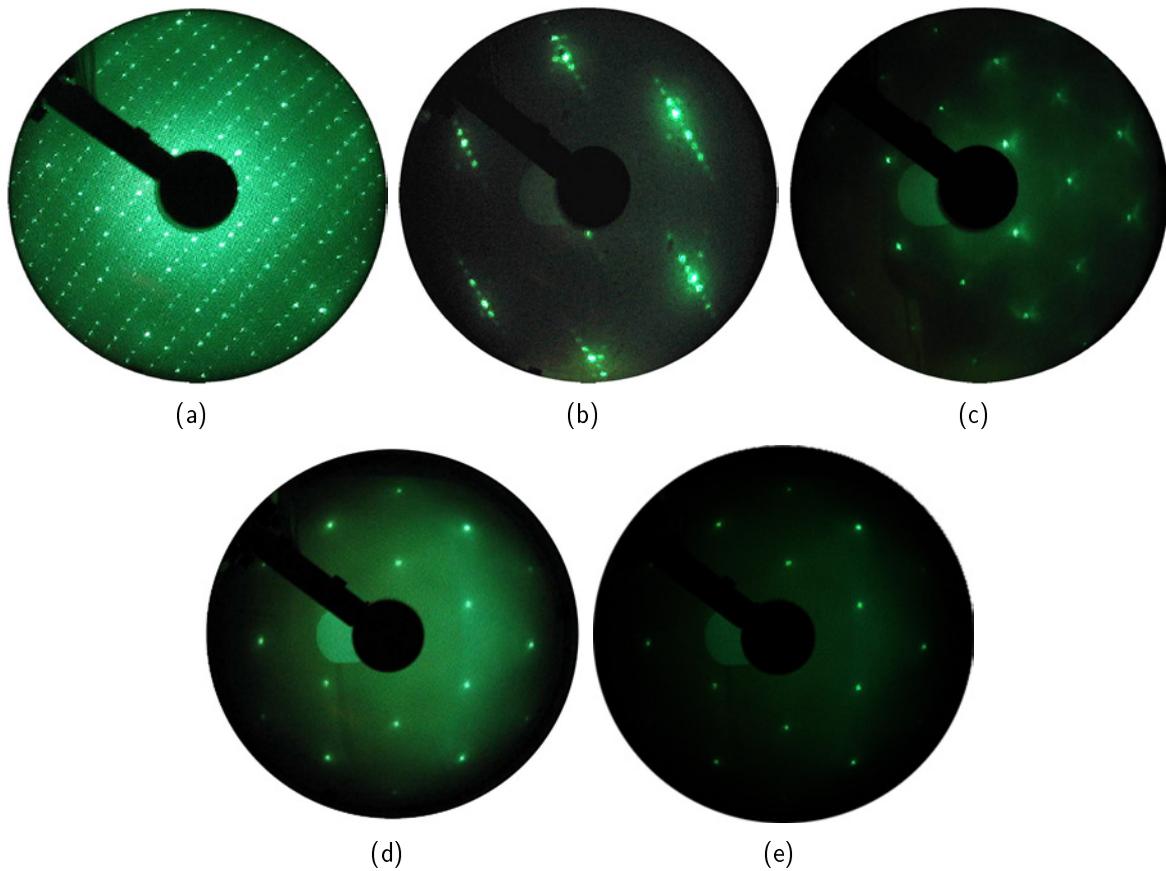


Abbildung 16: Vergleichende LEED-Aufnahmen der Entwicklung einer W(110)-Oberfläche während der mehrstündigen Reinigungsprozedur zur Eliminierung der Kohlenstoffüberstruktur. Ausgehend von einer hochgeordneten C-Überstruktur (a) nimmt die Oberflächenkonzentration des Kohlenstoffs während der Prozedur ab (b, c) bis selbst der homogene Streuuntergrund durch kaum kohärent geordnete Adsorptionsplätze (d) im LEED-Bild verschwindet (e). $87 \text{ eV} \leq E_{kin} \leq 240 \text{ eV}$

dulationen des Substratpotenzials führt. Dies wiederum resultiert in einer hohen Mobilität der Adsorbatatome, was für die Herstellung kristalliner Ordnung von großer Bedeutung ist.

5.3 Präparation ultradünner Filme

Während der Entstehungsphase der hier präsentierten Daten wurden Verdampferzellen für eine große Anzahl von Materialien entwickelt, gebaut und betrieben. Neben den hier diskutierten epitaktischen Schichten von Magnesium, Kupfer, Silber und Gold wurden zum Teil in Kooperationen mit von der Zuverlässigkeit des Designs überzeugten Partnergruppen⁴⁷, zum Teil für eigene Experimente, MBE-Zellen für die Seltenerdmetalle Samarium, Gadolinium, Europium und Ytterbium⁴⁸, die Übergangsmetalle Titan, Eisen, Kobalt und Nickel und später auch Indium und Platin gebaut und erfolgreich verwendet. Aufgrund unterschiedlicher Tendenz zur Bildung von Legierungen und unterschiedlicher Anforderungen an die erreichbare Temperatur (wegen verschiedener Dampfdrücke) musste das Design der Verdampfer wiederholt angepasst werden.

Im Zentrum eines Tiegelverdampfers steht der Tiegel, in den das hochreine metallische Dampfgut eingefüllt und, wenn möglich, im UHV aufgeschmolzen wird⁴⁹. Zur Heizung wurde ein Filament in vier parallel geschalteten Windungen in einem definierten Abstand zum Tiegel angebracht. Genau wie der Tiegel wird das Filament mit 1mm-Wolframstäben gehalten und elektrisch kontaktiert. Diese Stäbe werden in eine aufgeschmolzene Glaspastille eingepresst, die der gesamten Konstruktion Stabilität gibt und die Elektroden voneinander elektrisch isoliert. Zudem verhindert der Glaskörper, dass die rückseitig angebrachten Kontakte bedampft werden. Ein Schild mit einer Lochblende, das ebenfalls durch zwei Wolframstäbe gehalten und auf den Glaskörper aufgeschoben wird, sorgt für einen definierten Dampfkegel. Neben der Heizung durch das Filament muss in den allermeisten Fällen eine Elektronenstoßheizung hinzugeschaltet werden, um ausreichende Temperaturen erreichen zu können⁵⁰. Eine Vielzahl von Charakterisierungen haben gezeigt, dass die so gebauten Verdampfer über viele Stunden konstante reproduzierbare Dampfströme liefern.

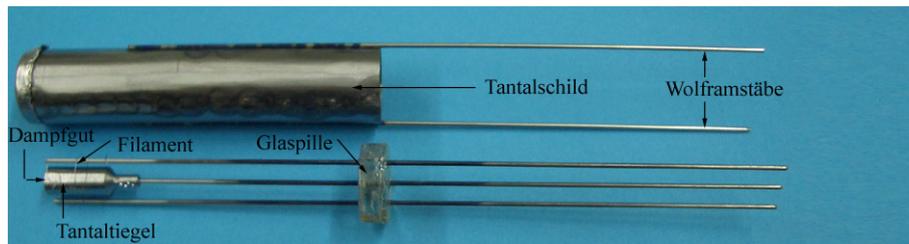
Die maximal erreichbaren Temperaturen wurden in einem Test an einigen Stellen eines leeren Tiegels mit einem WRh-Thermoelement gemessen und ergaben sich zu Werten zwischen 2500 und 2800 °C. Stellvertretender ist jedoch die Tatsache, dass geringe Dampfströme von Platin für einige Minuten in einem Druckbereich von $8 \cdot 10^{-10}$ mbar bis $2 \cdot 10^{-6}$ mbar erzielt werden konnten. Nach einem Betrieb von ca. 20 Minuten bei diesen Leistungen heizen sich die Wolframstäbe auf,

⁴⁷Zu nennen sind die Arbeitsgruppen um Dr. Kay Potzger am Forschungszentrum Rossendorf, um Prof. Dr. Martin Wolf und Prof. Dr. Holger Dau an der Freien Universität Berlin, um Prof. Dr. Hao Tjeng an der Universität zu Köln, um Dr. Svetoslav Stankov der Nuclear Resonance Group an der ESRF und die ehemalige Gruppe um Dr. Hartmut Bertschat am ehemaligen Hahn-Meitner-Institut Berlin.

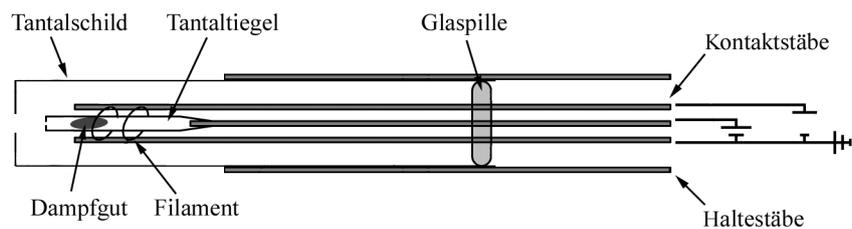
⁴⁸Für diese Materialien wurden die ersten Prototypen der hier eingesetzten Verdampfer von Priv. Doz. Dr. Eugen Weschke, Dr. Enrico Schierle und Dr. Holger Ott entworfen.

⁴⁹Die Dampfdruckkurve einiger Materialien, wie beispielsweise von Samarium, Europium und Magnesium lässt das Aufschmelzen unter Vakuumbedingungen nicht zu, weil diese Materialien schon lange vor ihrem Schmelzpunkt intensiv sublimieren. So kommt es zu einem derartigen Anstieg des Partialdruckes des entsprechenden Materials, dass sich im Hochspannungsfeld der Elektronenstoßheizung ein Plasma zündet und die Hochspannung, bzw. der Emissionsstrom, nicht mehr kontrolliert werden können.

⁵⁰Nur Magnesium und Samarium können bei geringen Raten von wenigen Lagen pro Stunde ohne Zuhilfenahme der Elektronenstoßheizung thermisch verdampft werden. Dies bedeutet, dass keramische Tiegelmaterialien ausscheiden, obwohl dies die Legierungsbildung unterbinden würde.



(a)



(b)

Abbildung 17: Selbstgebafter Metallverdampfer - Das metallische Dampfput ist in einem Tiegel eingelagert, der durch ein ihn umgebendes Filament optional mit Elektronenstößen geheizt werden kann. Ein Schild mit einer Lochblende sorgt für einen definierten Dampfkegel und reduziert Inhomogenitäten der Dampftrate innerhalb des Kegels.

sodass sie durch die Glaspille fließen und die Konstruktion seine Stabilität verliert. Es scheint demnach thermisch möglich zu sein, sämtliche Materialien, deren Dampfdruck unterhalb dem von Platin liegt, mit dieser Verdampfer-Bauform verdampfen zu können.

Die Abbildung 17 zeigt eine Fotografie und eine schematische Skizze eines solchen Verdampfers.

Zur Bestimmung der Dampftrate stehen in allen Aufbauten Inficon-Quartzwaagen zur Verfügung. Diese bestimmt aufgedampfte Schichtdicken mit einer Genauigkeit von $1/10 \text{ \AA}$, indem es die massenabhängigen Veränderungen der Eigenresonanz eines mit einem Resonator zum Schwingen angeregten Quartzkristalls misst. Unter Eingabe der Fläche des Quartzkristalls sowie der Dichte und des Z-Faktors⁵¹ des Materials erhält man so die Schichtdicke.

⁵¹Der Z-Faktor ist ein Korrekturparameter zur Berechnung der Schichtdickenfunktion aus der Veränderung der Eigenfrequenz. Der Z-Faktor (Z-Ratio) korrigiert Schwingungsbeiträge durch Abweichungen der akustischen Impedanzen von Filmmaterial und aufgedampfter Schicht.

Ergebnisse

Die Vielfältigkeit der Effekte in der elektronischen und morphologischen Struktur dünner Magnesium- und Edelmetallfilme auf Wolfram und Molybdän ist groß. Durch Verringerung der Schichtdicke werden diese durch den Einfluss der Grenzflächen zunehmend komplexer. Für eine bessere Übersicht soll in den nächsten Abschnitten zunächst auf grundsätzliche Eigenheiten der elektronischen und morphologischen Struktur der genannten Systeme eingegangen werden und im Anschluss schichtdickenabhängige Modifikationen diskutiert werden.

6 Oberflächenbandstruktur der Substrate

Die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Materie ändern sich substantiell bei einer Reduktion der Dimensionen. Elektronische Zustände, die beispielsweise in einem Metall eine große Delokalisierung erfahren, werden zwangsweise einer Störung unterliegen, sobald eine Ober- oder eine Grenzfläche eingeführt wird. Bei einer Verringerung der Außenmaße gewinnen diese Grenzen zunehmend an Einfluss, bis sie im Grenzfall einer einzelnen atomaren Lage oder sogar nur vereinzelter Adsorbataatome oft vollständig dominieren. An der Oberfläche passiert ein definierter Übergang ins Kontinuum des Vakuums, der meist einfacher zu verstehen ist als die komplexen Grenzflächeneffekte auf der Substrateite. Die genaue Kenntnis der Substrateigenschaften und somit der Substrateinflüsse der Grenzschicht ist daher für das Verständnis der im Folgenden diskutierten Systeme unerlässlich.

Als Substrate der in dieser Arbeit behandelten Nanostrukturen wurden W(110)- und Mo(110)-Einkristalle eingesetzt. Während die strukturellen Besonderheiten dieser Substrate bereits im Abschnitt 5.2 diskutiert wurden und allgemein bekannt sind, sollen hier die elektronischen Eigenschaften vorgestellt werden, die einerseits vorbereitend und andererseits im Laufe der unternommenen Untersuchungen studiert wurden. Die Abbildung 73(a) zeigt den Rhombendodekaeder, der die Brillouinzone des bcc-Kristalls beschreibt, zusammen mit den wichtigsten Hochsymmetriepunkten und -richtungen, sowie die Oberflächenbrillouinzone, die bei der Projektion der Volumensymmetrie auf die (110)-Oberfläche entsteht. In den Abbildungen 18(a) und 18(b) sind relativistische Volumenbandstrukturen von Mo und W zu sehen, die aus RAPW-Rechnungen (siehe Abschnitt 1.3.2) von Jeong et al. [72] bzw. Christensen et al. [18] gewonnen wurden, und auszugsweise durch Experimente bestätigt wurden ([37],[35] und [36]). Lückenhafter sind hingegen die Untersuchungen der elektronischen Struktur der (110)-Oberflächen, insbesondere ihrer Banddispersionen.

Um die Ankopplung elektronischer Zustände von Adsorbatschichten an Zustände des Substrats zu verhindern, sind vor allem Bandlücken in der Oberflächenprojektion der Volumenbandstruktur entlang der ΓN -Linie auf die (110)-Oberfläche von Bedeutung. Anhand der Abbildungen 18(a) und 18(b) ist zu erkennen, dass solche Bandlücken zwischen dem kritischen Punkt N_{5+} und dem darunter liegenden Σ_5^1 -Bandmaximum (bei Mo(110) $-3,4$ eV bis $-5,1$ eV, bei W(110) $-3,3$ eV bis $-6,3$ eV) zwischen dem Σ_5^1 - und dem Σ_5^2 -Band auftreten werden⁵². Durch die große

⁵²Zum Verständnis der relativistischen gruppentheoretischen Doppelnotation wird auf [21] und [53] verwiesen.

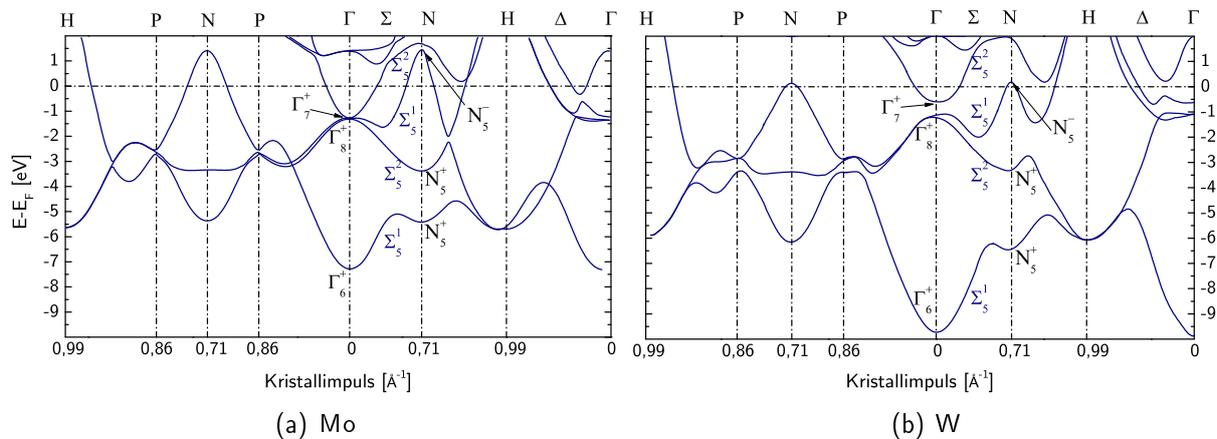


Abbildung 18: Relativistische RAPW-Rechnungen der Mo- und der W-Volumenbandstruktur nach [72] bzw. [18]

Spin-Bahn-Kopplungskonstante von Wolfram öffnet sich hier zusätzlich eine Pseudobandlücke zwischen Γ_{8+} und Γ_{7+} ($-0,8\text{ eV}$ bis $-1,3\text{ eV}$). In dieser Bandlücke bildet sich gemäß Abbildungen 20 und 22 auf der (110)-Oberfläche der Oberflächenzustand SS_1 aus, der von R.H. Gaylord und S.D. Kevan [40] in senkrechter Emission beobachtet wurde. Dieser Oberflächenzustand hat eine vom Σ_5^1 -Zustand abweichende Symmetrie und kann daher nur schwach durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung an das Volumen ankoppeln. Später konnte dieser Zustand auch für die deutlich kleinere Pseudobandlücke von Molybdän in einer Photoelektronenstudie von K. Jeong, R.H. Gaylord und S.D. Kevan [72] nachgewiesen werden.

Die Abbildungen 19 und 20 zeigen exemplarisch die bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 65\text{ eV}$ und einer Kristalltemperatur von 90 K aufgenommenen Bandstrukturen der sauberen Mo(110) bzw. W(110)-Oberfläche.

Zusätzlich zum Oberflächenzustand SS_1 sind auf Mo(110) die unmittelbar um $\bar{\Gamma}$ parabolisch dispergierenden Bänder SR_2 und SS_2 bei Bindungsenergien von $5,15\text{ eV}$ bzw. $4,53\text{ eV}$ und auf W(110) die Bänder SR_1 und SR_2 bei $0,75\text{ eV}$ bzw. $6,13\text{ eV}$ zu erkennen. Studiert man die Bandstrukturen 18(a) und 18(b) erkennt man, dass diese Bänder an den Rändern (SR_1, SR_2) der Gebiete liegen, die entlang ΓN besetzte Niveaus aufweisen oder sogar in die Bandlücken der entsprechenden oberflächenprojizierten Volumenbandstrukturen (SS_2 auf Mo) fallen. Alle vier Zustände weisen in der Nähe von $\bar{\Gamma}$ eine parabolische Dispersion entlang k_{\parallel} auf, dispergieren gleichzeitig entlang k_{\perp} bei Veränderung der Anregungsenergie nicht. Die Zustände SR_1 und SR_2 sollen wegen ihrer Nähe zur Bandlücke bzw. zur Pseudobandlücke Oberflächenresonanzen, der Zustand SS_2 , wegen seines Dispersionsverhaltens und seiner relativen Lage innerhalb der Bandlücke Oberflächenzustand genannt werden.

Bei dem Schichtwachstum in den kommenden Kapiteln wird sich zeigen, dass die Zustände SS_2 und SR_2 sehr empfindlich auf Adsorption im Submonolagenbereich reagieren, während die Volumenbandübergänge 1 bis 3⁵³ auch bei Adsorbatschichten von einer geschlossenen Lage sichtbar

⁵³Die Bezeichnung der Zustände soll hier aus der entsprechenden Hochsymmetrierichtung und einer durchlaufenden Nummerierung der sichtbaren Zustände von der Fermikante ausgehend erfolgen und darf nicht mit der

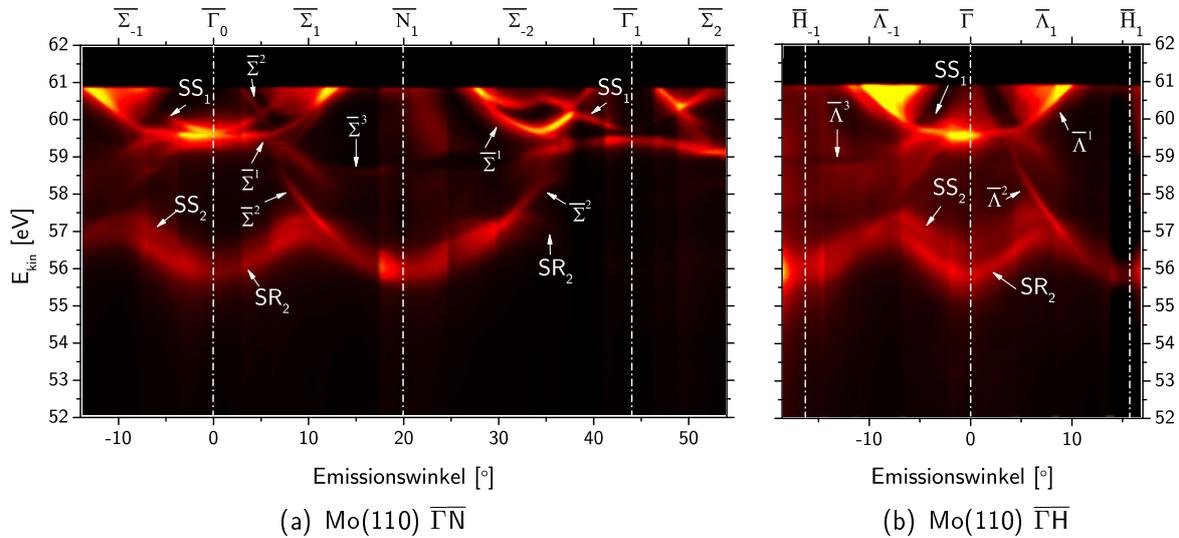


Abbildung 19: Experimentelle Bandstruktur einer sauberen Mo(110)-Oberfläche gewonnen aus winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie, $h\nu = 65 \text{ eV}$, 90 K , $E_{\text{pass}} = 5 \text{ eV}$, schwarz = keine Photoelektronenintensität, gelb = hohe Photoelektronenintensität. Das gesamte Bild entsteht durch Aneinandersetzen einzelner Winkelscans der Größe $\Delta\vartheta = \pm 5^\circ$.

bleiben. Neben gezielt aufgebrachtene Adsorbatschichten sorgen auch geringfügige Bedeckungen von Restgasen zu einem Zusammenbruch der Oberflächenbandstruktur, der insbesondere im Verschwinden der Übergänge aus Oberflächenzuständen und -resonanzen resultiert. Dieser Effekt wurde von J. Kröger et al. [87] am auf der Mo(110)-Oberfläche induzierten Oberflächenzustand SS_1 quantitativ untersucht, wobei bereits bei Wasserstoff-Bedeckungen unterhalb von $0,5 \text{ L}$ eine signifikante Änderung der Bandstruktur erkennbar war.

Die Aufnahme eines Dispersionsverlaufes, wie in Abbildung 19 dargestellt, beginnt typischerweise in senkrechter Emission am $\bar{\Gamma}_0$ -Punkt mit einer Messung der Photoelektronenspektren in Abhängigkeit vom Emissionswinkel in einem Bereich von ca. $\pm 5^\circ$. Die Messung wird dann nach Rotation der Probe um ihre senkrechte Mittelachse um 5° wiederholt und der so gewonnene 2D-Datensatz an den ersten angefügt. Durch die Wiederholung dieser Prozedur kann ein beliebiger Winkelbereich erfasst werden⁵⁴. Die Aufnahme einer Reihe von Spektren, die zu ei-

gruppen-theoretischen Notation verwechselt werden, wie sie auch weiter oben verwandt wurde.

⁵⁴Dieser Winkelbereich ist durch die Probenoberfläche beschränkt. In einer Rotationsrichtung befindet sich der Detektor ab einem Emissionswinkel von -90° im Probenschatten und in der zweiten Richtung fällt das Licht ab einem Winkel von $90^\circ - 50^\circ = 40^\circ$ erst auf die Kante und dann auf die Rückseite der Probe. Durch die zusätzliche Rotationsmöglichkeit der gesamten Messebene im Fall der Synchrotron-Apparatur Scientia II ist der Winkelbereich in positiver Rotationsrichtung um weitere 10° vergrößerbar, sodass sich im Labor ein Winkelbereich von $\Delta\vartheta = 130^\circ$ bei BESSY II von $\Delta\vartheta = 140^\circ$ ergibt. Je nach Photonenenergie bedeutet das unterschiedliche Eindringtiefen in die Brillouinzone, die durch die Spektroskopie erreichbar sind.

Bei der Interpretation der so gewonnenen Bandstruktur muss man sich vergegenwärtigen, dass i) der Polarisationsvektor des Lichts relativ zur Oberfläche in jedem Scan anders ist, was zu einer Veränderung der

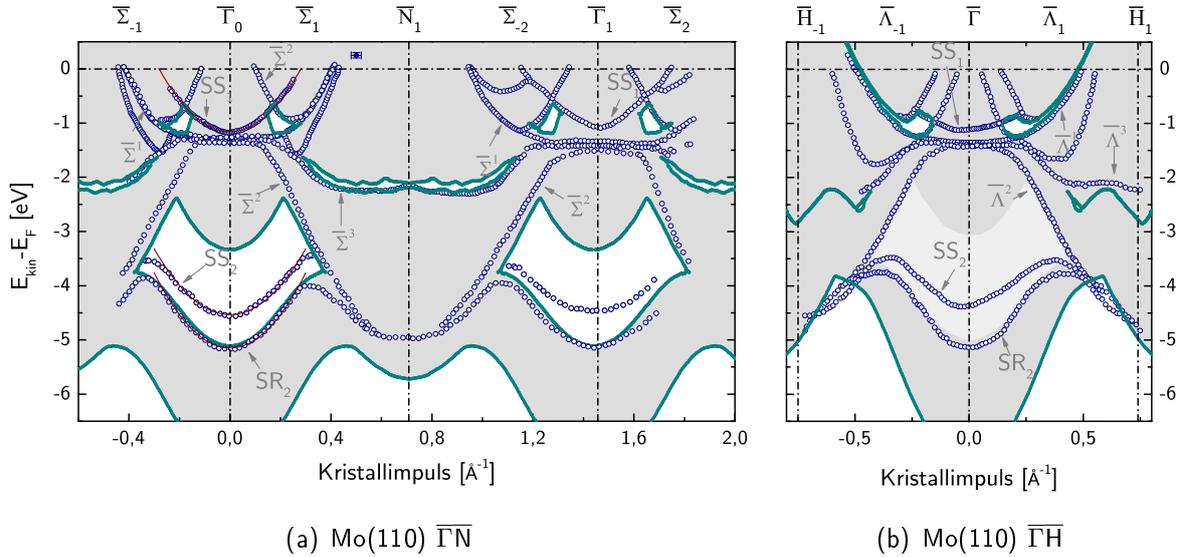


Abbildung 21: Fit der experimentell gewonnenen Bandstruktur einer sauberen Mo(110)-Oberfläche, $h\nu = 65$ eV, 90 K, $E_{\text{pass}} = 5$ eV. Oberhalb der Fermienergie ist ein für diese Messung und das angewendete Fitverfahren typisches Fehlerintervall angegeben. Weiße hinterlegte Bereiche kennzeichnen projizierte Bandlücken nach [72]. Für die $\overline{\Gamma H}$ -Richtung ist die Bandlücke symmetrisch um $\overline{\Gamma}$ ausgelassen, da hier keine zuverlässigen Daten vorliegen. In Hellgrau ist die Bandlücke in $\overline{\Gamma N}$ -Richtung angedeutet.

aus A_3 die Bindungsenergie des Zustandes und aus

$$A_1 = \frac{\hbar^2}{2m^*} \quad (6.1)$$

die effektive Masse $m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1}$ der Bänder im entsprechenden \vec{k} -Raumbereich hervor. Der lineare Term ist ein Hinweis auf Messungenauigkeiten, war aber für alle Fits kleiner $\leq 2 \cdot 10^{-3}$ und soll daher nicht beachtet werden. Es ergeben sich so die in der Tabelle 4 zusammengefassten Werte. Aus den Werten geht abermals die große Ähnlichkeit der Oberflächenbandstrukturen von Molybdän und Wolfram hervor. Der schon in der Literatur diskutierte Oberflächenzustand SS_1 hat für beide Materialien die gleiche Bindungsenergie und nur die Bandkrümmung unterscheidet sich leicht. Die Oberflächenresonanzen zeigen den Verlauf der wegen der im Wolfram größeren Spin-Bahn-Konstanten unterschiedlichen Bandlücken an, der schon weiter oben diskutiert wurde. Effektive Massen und Fermivektoren werden hier nach meinem Wissen erstmals angegeben. Aus der Literatur sind Bindungsenergien von SS_1 und SR_2 bekannt. Im Fall von Molybdän wird SR_2 von K. Jeong et al. [72] in Spektren senkrechter Emission als Schulter der Volumenübergänge 1 und 2 bei $(1,22 \pm 0,02)$ eV angegeben und glaubhaft als Oberflächenzustand innerhalb einer Pseudobandlücke identifiziert. Für Wolfram ist die Literatur insgesamt ergiebiger. SR_1 hat nach J. Feydt et al. [37] die Bindungsenergie 1,2 eV, nach R. H. Gaylor

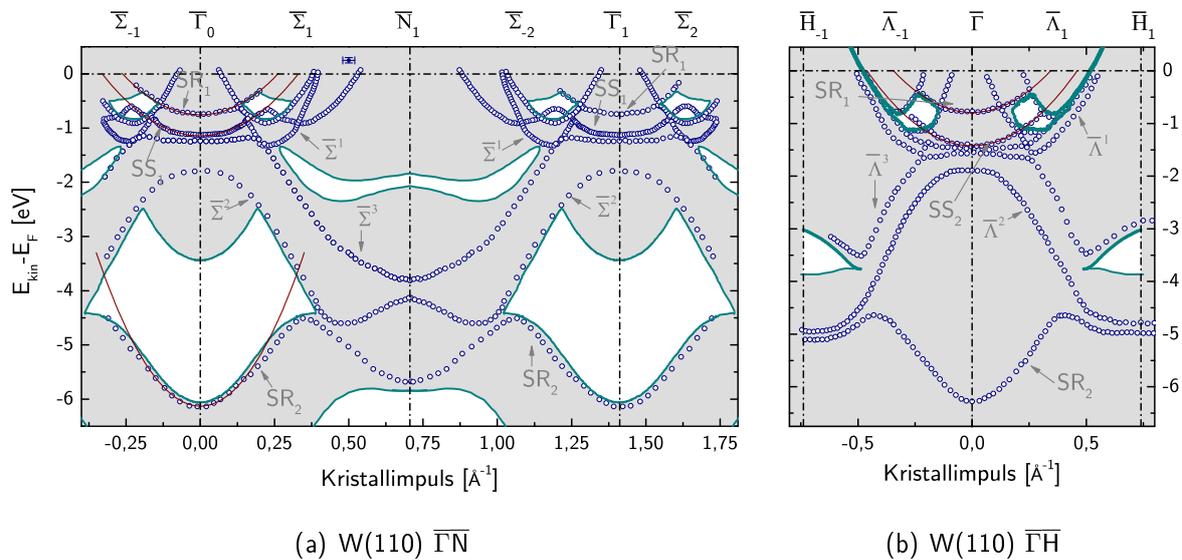


Abbildung 22: Fit der experimentell gewonnenen Bandstruktur einer sauberen W(110)-Oberfläche, $h\nu = 65$ eV, 90 K, $E_{pass} = 5$ eV. Die Bandlücken sind aus [4] und [150] übernommen. Entlang der $\bar{\Gamma}\bar{H}$ -Richtung liegen keine zuverlässigen Daten für projizierte Bandlücken unterhalb von -3 eV vor.

et al. ist die Bindungsenergie $(1,18 \pm 0,04)$ eV. SR_2 wird von R. F. Willis et al. [150] schon 1978 erwähnt und als Oberflächenband beschrieben. Aus dort angegebenen Spektren kann die Position zu $6,1$ eV abgelesen werden.

Oberfläche	Zustand	E_B [eV]	m^* [m_e]	\vec{k}_{\parallel}^F [\AA^{-1}]
Mo(110)	SS_1	$1,16 \pm 0,03$	$1,03 \pm 0,06$	$0,56 \pm 0,02$
	SS_2	$4,53 \pm 0,03$	$1,1 \pm 0,1$	–
	SR_2	$5,15 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,08$	–
W(110)	SS_1	$1,16 \pm 0,03$	$1,5 \pm 0,2$	$0,65 \pm 0,02$
	SR_1	$0,75 \pm 0,03$	$1,4 \pm 0,2$	$0,53 \pm 0,02$
	SR_2	$6,13 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,06$	–

Tabelle 4: Kenndaten einiger Oberflächenbänder der Substratoberflächen Mo(110) und W(110)

7 Morphologie und Valenzbandstruktur dicker Schichten

7.1 Magnesium auf W(110) und Mo(110)

HCP-Magnesium bildet beim Wachstum in der $[0001]$ -Richtung ein hexagonales Oberflächengitter und hat mit seiner Gitterkonstanten von $a = 3,21 \text{ \AA}$ im Vergleich zu Mo(110) und W(110) ($a = 3,17 \text{ \AA}$, bzw. $a = 3,15 \text{ \AA}$, siehe Tabelle 3) in der $[1\bar{1}0]_{\text{bcc}}$ -Richtung einen sehr kleinen Gittermisfit von nur 1,3 % und 1,9 %. In der $[001]_{\text{bcc}}$ -Richtung hingegen ist die Fehlstellung mit 18 % und 19 % schon gravierender.

Aufgedampft wird Magnesium aus einem Tantaltiegel mit einem Fassungsvermögen von $0,5 \text{ cm}^3$ ⁵⁶, der indirekt durch einen umgebenden $0,1 \text{ mm}$ Ta-Draht aufgeheizt wird. Geringe Heizleistungen bei einem üblichen Heizstrom von $0,85 \text{ A}$ pro Filamentwindung erzeugen über einige hundert Stunden eine konstante Resublimationsrate von ca. $0,4 \frac{\text{ML}}{\text{min}}$ auf der Probe. Das Substrat wird während der Präparation auf Zimmertemperatur gehalten. Ein qualitativ gleichwertiges Lagenwachstum kann durch Aufdampfen bei 90 K und anschließendem Tempern für zwei Minuten auf Raumtemperatur erzeugt werden.

Die Abbildungen 23 und 24 zeigen LEED-Aufnahmen eines 8 ML ⁵⁷ dicken Magnesiumfilms auf beiden Substratoberflächen. Das Beugungsbild zeigt eine geschlossene Lage, bei der weder durch Risse, noch durch die Eindringtiefe der Elektronen Substratreflexe erkennbar sind, weshalb auf ein van-der-Merwe-Wachstum geschlossen werden kann. Eine Analyse der Abstände zwischen den einzelnen Reflexen zeigt, dass das Oberflächengitter bei der genannten Schichtdicke bereits eine regelmäßige, eindomänige hexagonale Struktur angenommen hat, was in Übereinstimmung mit C. Koitzsch et al. [84] und F. Schiller et al. [122] eine Nishiyama-Wasserman-Geometrie anzeigt. Untersucht man hingegen geringere Bedeckungen (Abbildung

⁵⁶Magnesium lässt sich entsprechend seiner Dampfdruckkurve im Vakuum nicht aufschmelzen. Als Dampfzut dient daher ein Stab in einer 4N-Reinheit, dessen Außenmaße den Tiegelinnenmaßen entsprechen, wodurch die Oberfläche des Dampfzuges auf einem Minimum gehalten wird.

⁵⁷Als eine Monolage wird gemäß der Stapelfolge im Fall von Mg eine Lage der Dicke $c/2$, also $2,61 \text{ \AA}$ (für die Einkristallgitterkonstante) bezeichnet.

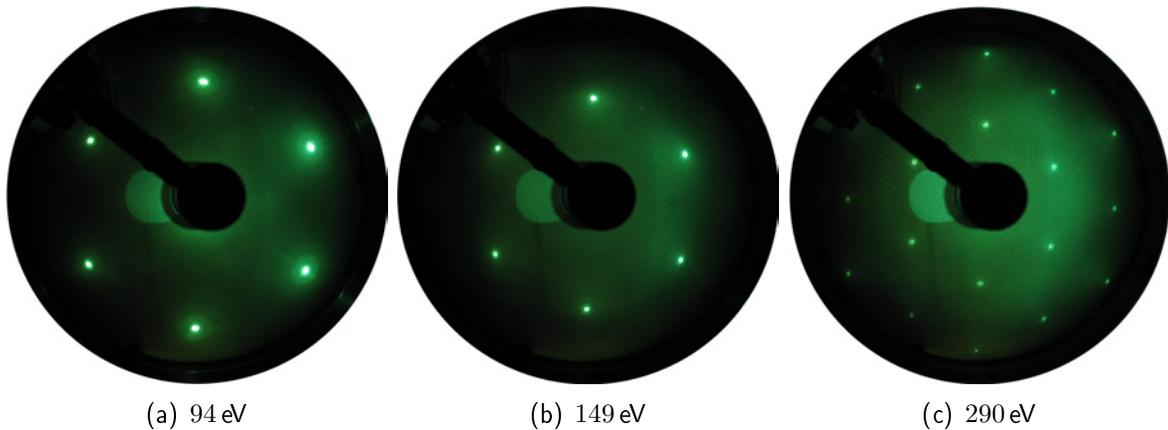


Abbildung 23: LEED-Aufnahmen eines 8 ML dicken Mg(0001)-Filmes auf Mo(110)

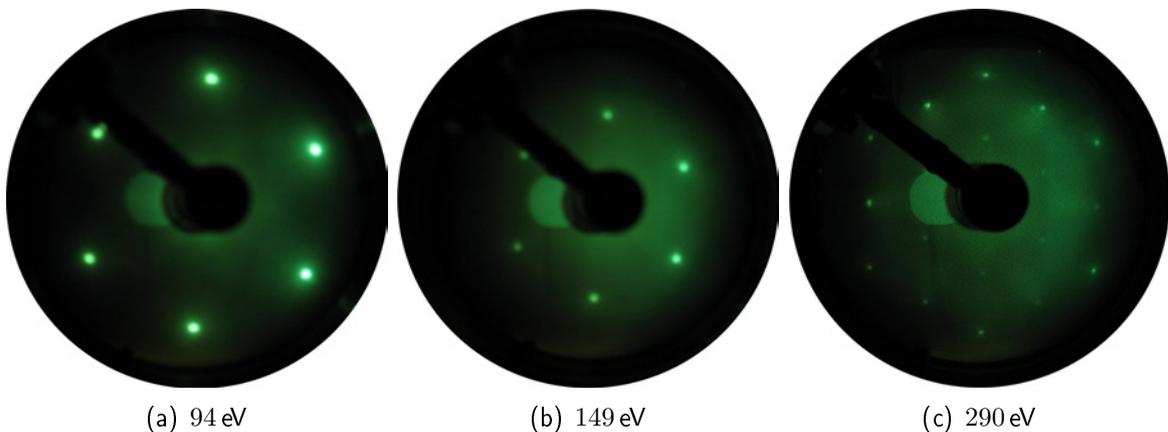


Abbildung 24: LEED-Aufnahmen eines 8 ML dicken Mg(0001)-Filmes auf W(110)

25), erkennt man, dass auch schon die erste Mg-Lage hexagonal auf der zweizähligen Symmetrie des bcc(110)-Oberflächengitters wächst. Entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung wächst Magnesium von der ersten Lage an in seiner volumenartigen lateralen Gitterkonstanten. Die Reflexe des Wolframs (blau in der Abbildung) liegen entlang $[001]$ um $(2, 2 \pm 0, 8) \%$ weiter auseinander als die Adsorbatreflexe, was die Folge eines dementsprechend kleineren Gitterabstandes im Realraum ist. Parallel zu $[1\bar{1}0]$ beträgt der Unterschied der Reflexdistanzen $(19 \pm 7) \%$, was ebenfalls das Verhältnis der Realraumgitterabstände widerspiegelt. Schichtdickenabhängige Photoelektronendaten zeigen ein Lage-für-Lage-Wachstum ab der dritten Monolage an, auf das später detailliert eingegangen wird (siehe Kapitel 8.2).

Durch die Abwesenheit von d -Elektronen ist das Valenzband von Magnesium von einem einzelnen sp -Band parabolischer Dispersion geprägt. Durch Zurückfaltung an den Zonengrenzen ergeben sich Energiebereiche, die in einer Symmetrierichtung nicht eingenommen werden (siehe hierzu Abbildung 26). Parallel zur Δ -Richtung ergibt sich somit eine Bandlücke bei $\bar{\Gamma}$ und eine zweite bei \bar{M} auf der (0001)-Oberfläche. Innerhalb dieser Bandlücken bilden sich Oberflächen-

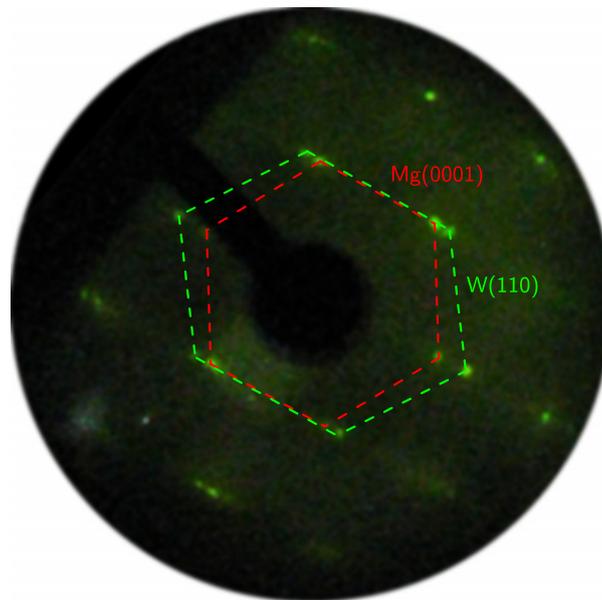


Abbildung 25: LEED-Aufnahme einer einzelnen Atomlage Mg auf der W(110)-Oberfläche. Erkennbar sind die hexagonalen Mg-Reflexe dreizähliger Symmetrie auf dem rechteckigen Substratgitter schon bei einer Bedeckung von einer Lage. $E_{kin} = 182 \text{ eV}$

zustände aus, die von U. O. Karlsson et al. [75] (siehe Seite 13) und von R. A. Bartynski et al. [8] erstmals beschrieben wurden.

Abbildung 27 zeigt zwei exemplarische AR-Photoelektronenspektren zweier Magnesiumfilme auf Wolfram(110) entlang den Symmetrierichtungen $\bar{\Gamma}\bar{M}$ und $\bar{\Gamma}\bar{K}$ (siehe Abbildung 73(c)). Wählt man die spektroskopische Richtung von $\bar{\Gamma}_0$ ausgehend nach \bar{K}_1 , so spektroskopiert man aus dem Zonenzentrum in eine seiner Ecken und dann weiter entlang einer Seitenkante der zweiten Brillouinzone zum Eckpunkt der dritten, bevor man sich dem Zentrum der dritten Brillouinzone nähert. In den Abbildungen sind eine Reihe parabolischer Bänder zu erkennen, die um $\bar{\Gamma}_0$, $\bar{\Gamma}_1$ und \bar{M}_1 symmetrisch dispergieren. Das intensivste von ihnen ist der Oberflächenzustand (rote Symbole im Fit in Abbildung 28), wohingegen die anderen Bänder Emissionen aus Quantentrogzuständen entsprechen. Deutlich ist die Bandlücke an den dunklen Bereichen ohne Photoelektronenintensität zu erkennen. In den Abbildungen der Bandfits (Abb. 28) sind die Oberflächenbandlücken aus theoretischen Bandstrukturberechnungen [123] zusätzlich eingetragen. Anhand der Abbildung ist erkennbar, dass die Bindungsenergie des OFZ in der zweiten Brillouinzone scheinbar einen anderen Wert einnimmt als in der ersten. Dieser Effekt ist auf eine geringfügige azimuthale Fehlstellung der Kristalle zurückzuführen, die jedoch bei symmetrisch dispergierenden Bändern, wie im Fall des Valenzbandes von Mg(0001), mathematisch leicht zu korrigieren ist.

Im Grenzfall dicker ($d \geq 20 \text{ ML}$) Mg-Schichten ergeben sich die in der Tabelle 5 zusammengefassten Bandcharakteristika. Für diesen Grenzfall stimmen die Werte für das System Mg/W(110) für die effektive Masse des Oberflächenzustandes in der Bandlücke im Zentrum der Brillouin-

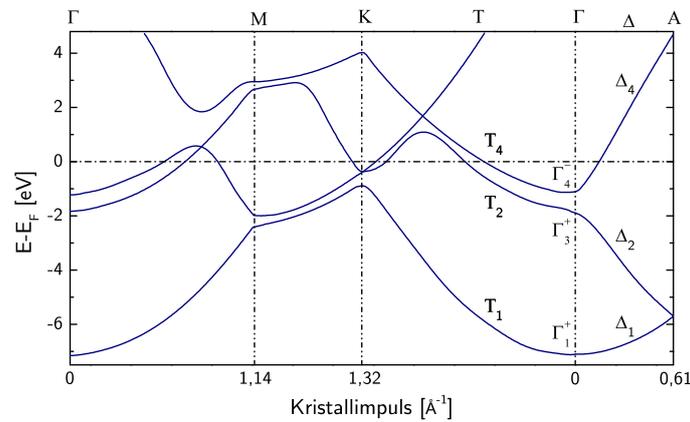


Abbildung 26: LAPW-Bandstruktur von Magnesium entlang ausgewählter Symmetrierichtungen nach [149]. Entlang ΓA ($[0001]$) ist der Bindungsenergiebereich zwischen den Bändern von 1,1 eV bis 1,8 eV zu erkennen, der zur Oberflächenbandlücke auf der (0001)-Oberfläche führt.

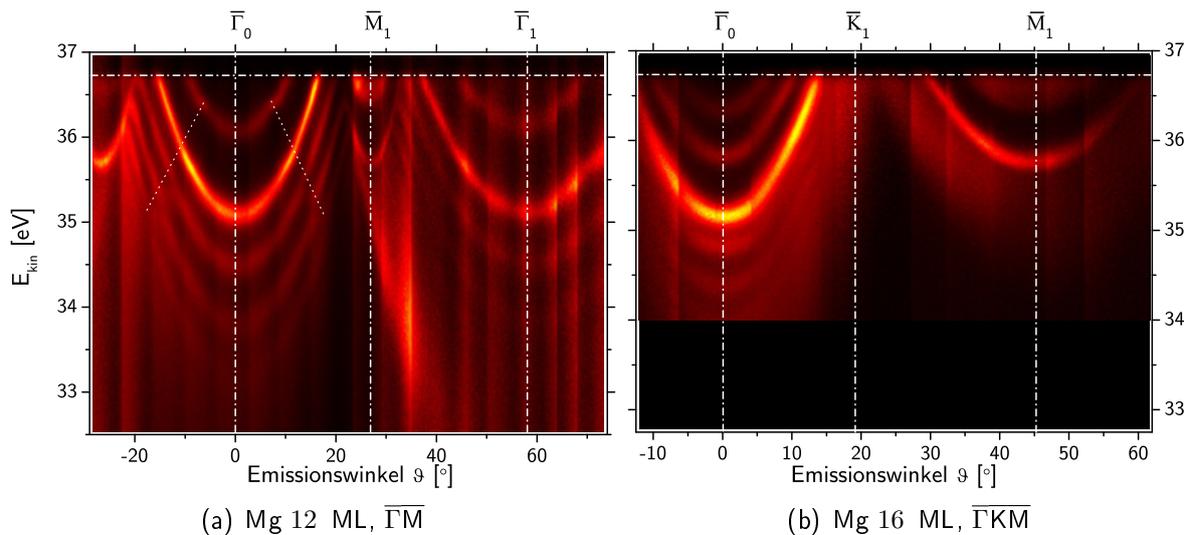


Abbildung 27: Exemplarische ARPES-Spektren einer 12 ML und einer 16 ML dicken Mg-Schicht auf W(110) entlang unterschiedlicher Symmetrierichtung, $h\nu = 41$ eV, 296 K, $E_{\text{pass}} = 10$ eV.

zone mit den Daten von U. O. Karlsson et al. (siehe Seite 13) und den von L. Aballe et al. [2] berechneten Werten für dicke Mg-Schichten auf Si(111)-Einkristallen überein. In den unterschiedlichen Bandkrümmungen des OFZ in der Bandlücke um \bar{M} spiegelt sich die Asymmetrie der Bandlücke wider.

Die schrägen grau bzw. weiß gestrichelten Linien in den Abbildungen 27 und 28 geben den Bandverlauf des $\bar{\Sigma}^3$ -Substratbands (Abbildung 22(a)) grob wieder. An den Stellen, an denen

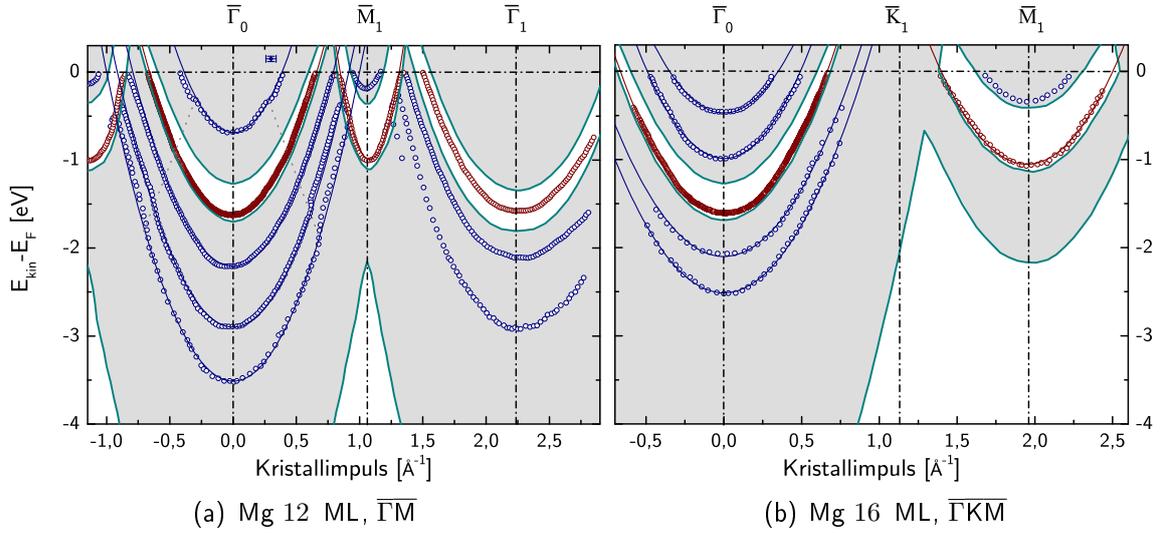


Abbildung 28: Fitanalyse zweier ARPES-Spektren einer 12 ML (links) und einer 16 ML (rechts) dicken Mg-Schicht auf W(110), $h\nu = 41$ eV, 296 K, $E_{\text{pass}} = 10$ eV. Die weiß hinterlegten Bereiche sind Bandlücken in der oberflächenprojizierten Bandstruktur, nach [123]. Durchgezogene Linien sind parabolische Fits unter Minimierung der Abstandsquadrate durch die Fitpunkte.

Bandlücke	E_B [eV]	m^* [m_e]	\vec{k}_{\parallel}^F [\AA^{-1}]
$\bar{\Gamma}_0\bar{M}$	$1,62 \pm 0,02$	$1,03 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,02$
$\bar{\Gamma}_1\bar{M}$	$1,63 \pm 0,03$	$1,03 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,02$
$\bar{\Gamma}_1\bar{K}$	$1,63 \pm 0,03$	$1,02 \pm 0,02$	$0,65 \pm 0,02$
$\bar{M}_1\bar{\Gamma}$	$1,03 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,04$	$0,22 \pm 0,03$
$\bar{M}_1\bar{K}$	$1,03 \pm 0,04$	$1,10 \pm 0,04$	$0,56 \pm 0,03$

Tabelle 5: Charakteristika der Mg(0001)-Oberflächenzustände. Die Werte jenseits $\bar{\Gamma}_0$ sind jeweils um die Kristallfehlstellung korrigiert. Als Fermivektor wird der Abstand des Schnittpunktes zwischen Band und Fermikante und dem Kristallimpuls des Bandminimums angegeben.

die Bänder des Mg-Adsorbatfilmes das Substratband schneiden, kommt es zu Wechselwirkungen, die in den folgenden Kapiteln wiederholt diskutiert werden. Der Einfluss des Substrats auf die Quantentrogzustände ist wegen ihrer großen Amplitude an der Grenzfläche größer und wird in Kapitel 8.2 eingehend diskutiert. Eine Besonderheit, die später von Bedeutung sein wird, ist hingegen, dass die Kinken auch am lateral delokalisierten, aber senkrecht dazu stark lokalisierten Oberflächenzustand zu erkennen sind. Die Ursache dafür liegt in der untypisch großen Eindringtiefe des Oberflächenzustandes in das Volumen [79].

Senkrechte Emissionsspektren, die bei verschiedenen Anregungsenergien aufgenommen wurden, sind in der Abbildung 29(a) dargestellt. Im Bereich zwischen $h\nu = 45,7 \text{ eV}$ und $h\nu = 49 \text{ eV}$ tritt eine zusätzliche dominante Struktur im Spektrum auf, die beginnend bei einer Energie von ca. $-4,7 \text{ eV}$ in Richtung Fermikante schiebt. Diese resultiert aus Übergängen aus dem $\text{Mg}2p$ -Rumpfniveau bei Bindungsenergien von ca. 50 eV , die durch doppelte Photonenenergien angeregt werden. Diese werden im Undulator in der zweiten Harmonischen erzeugt und passieren den Monochromator in zweiter Ordnung. Dieser Rumpfniveauübergang ist ausgesprochen intensiv und überlagert trotz Unterdrückung höherer Harmonischer des U125/2-Undulators das Valenzband. Der stärkste Übergang des Hauptspektrums ist abermals der $\text{Mg}(0001)$ -Oberflächenzustand, benachbart von einigen Quantentrogzuständen. Die Intensität des Oberflächenzustandes ist stark von der Photonenenergie abhängig, was Abbildung 29(b) verdeutlicht. Die dort

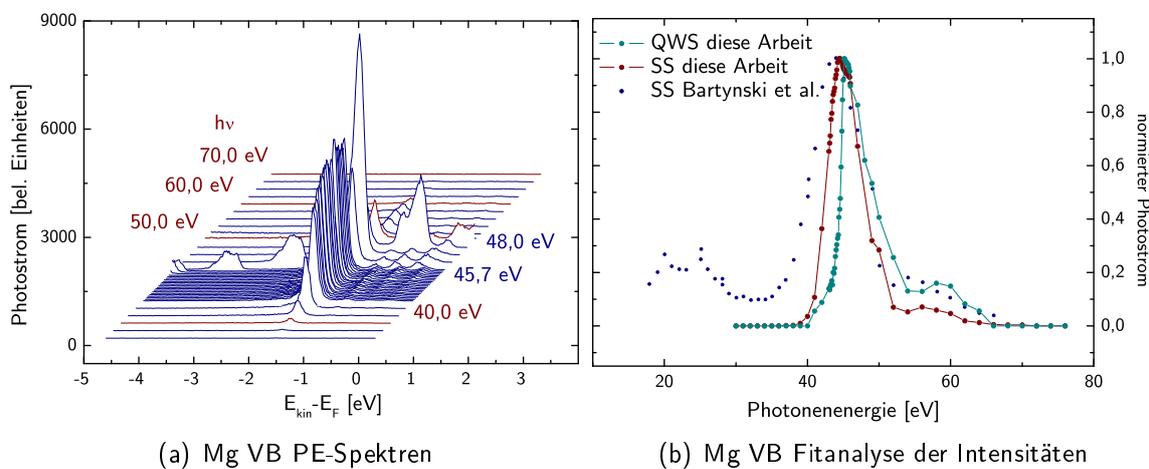


Abbildung 29: Normierter Intensitätsverlauf der oberflächeninduzierten $\text{Mg}(0001)$ -Zustände in Abhängigkeit der Anregungsenergie $h\nu$. In der Wasserfalldarstellung (links) sind die Spektren senkrechter Emission aus Darstellungszwecken für die einzelnen Anregungsenergien sowohl entlang der Energie, als auch entlang der Intensitätsachse proportional zum Energieschritt verschoben. Der Intensitätsverlauf in Abhängigkeit von der Anregungsenergie für den Oberflächenzustand und einen Quantentrogzustand ist zusammen mit einem Referenzverlauf aus der Literatur [8] rechts dargestellt.

dargestellten Flächeninhalte unter den Übergängen aus dem Oberflächenzustand, sowie die in 29(a) aufgetragenen Spektren, sind durch den Ringstrom und die relative Intensität des Strahlrohrs, das mit einer Siliziumdiode und einem Goldnetz überwacht wird, normiert. In weitgehender Übereinstimmung mit Daten von Bartynski et al. [8] erfolgt eine resonanzartige Verstärkung des Photoelektronensignals bei einer Anregungsenergie von $(44,5 \pm 0,2) \text{ eV}$ mit einer Schulter bei $(49,7 \pm 0,3) \text{ eV}$ und einer zweiten weniger ausgeprägten Resonanz bei $(57,6 \pm 0,6) \text{ eV}$. Diese Erhöhungen der Übergangsrate sind gemäß den Ausführungen von Bartynski et al. in einer starken Ankopplung an den Endzustand begründet. Ein um $1,4 \text{ eV}$ vom Oberflächenzustand entfernter Quantentrogzustand (grüne Linie) bildet die Resonanz genau um den gleichen Ener-

gieabstand von der Resonanz des Oberflächenzustandes entfernt. Diese Tatsache unterstreicht die Interpretation des Endzustandeffektes.

Das Rumpfniveau-Spektrum des $Mg2p$ -Multipletts ist in der Abbildung 30 dargestellt. Bei ma-

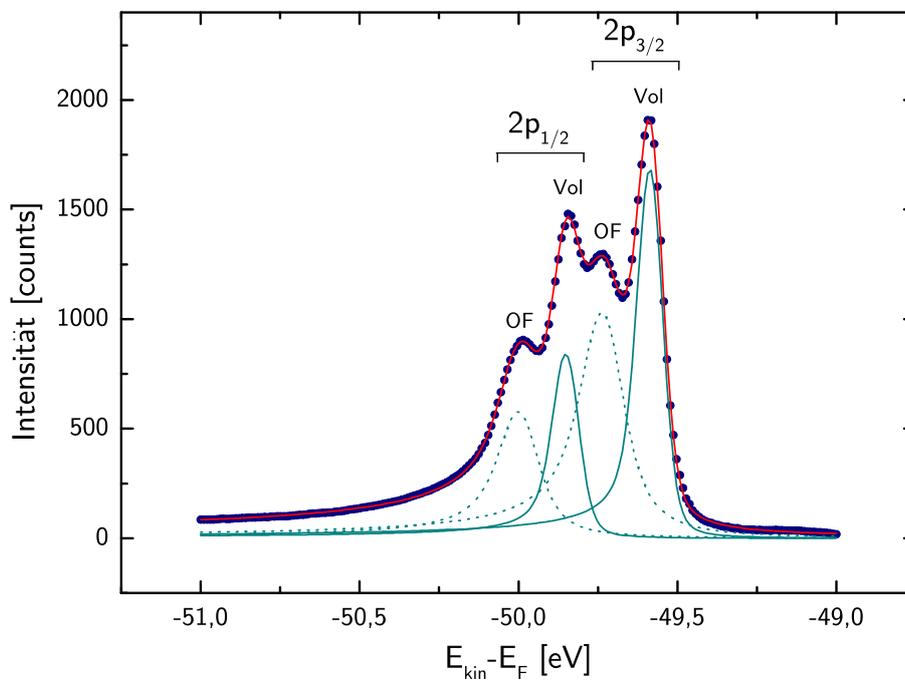


Abbildung 30: Photoelektronenspektrum in senkrechter Emission des LS -aufgespaltenen $Mg2p$ -Rumpfniveaus mit Volumenanteil und Oberflächenanteil. $h\nu = 80$ eV, $T = 90$ K, $E_{\text{pass}} = 5$ eV. Näheres zum Fit, siehe Text.

ximaler Auflösung und daher bei einem Monochromatorspalt von $5 \mu\text{m}$ und einem Analysatoreintrittsspalt von $0,2$ mm wurde im Transmissionsmodus der Elektronenoptik gearbeitet, um ein möglichst hohes Messsignal zu ermöglichen. Der entsprechende Magnesiumfilm hat eine Dicke von 6 ML und wurde auf Molybdän präpariert. Die $Mg2p$ -Zustände spalten durch die Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung in eine Oberflächenkomponente (gestrichelte Linie) und eine Volumenkomponente mit einer kleineren Bindungsenergie (durchgezogene Linie) auf⁵⁸. Beide Beträge spalten durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung abermals in einen 4-fach entarteten $p_{3/2}$ - und einen 2-fach entarteten $p_{1/2}$ -Zustand mit größerer Bindungsenergie auf. Der Fit erfolgte mit zwei Paaren von Doniach-Šunjić-Profilen, bei denen das Intensitätsverhältnis zwischen beiden Paaren, ihre Breiten, sowie der Abstand innerhalb eines Paares als gleich gewählt wurden und der Abstand der Paare zueinander als freier Parameter des Fits dient. Die Tabelle 6 fasst die Ergebnisse der Fitanalyse zusammen und vergleicht sie mit Literaturwerten von Einkristalldaten, soweit diese vorhanden sind. Der Vergleich mit zuvor publizierten Analysen zeigt eine Übereinstimmung der Bindungsenergie des $J = 3/2$ -Volumenzustandes, der

⁵⁸Die Oberflächenkomponente kann identifiziert werden, da ihre Intensität relativ zu derjenigen aus Übergängen aus der Volumenkomponente in dünnen Filmen zunimmt.

	E_B^{Vol} [eV]	Δ_{LS} [eV]	$\Delta_{\text{OF-Vol}}$ [eV]	$I(3/2)/I(1/2)$	Asymmetrie
Fit	$49,58 \pm 0,02$	$0,264 \pm 0,006$	$0,16 \pm 0,01$	$1,9 \pm 0,1$	$0,10 \pm 0,01$
Lit.	$49,60 \pm 0,05$ [74]	$0,28 \pm 0,01$ [20]	$0,140 \pm 0,014$ [74]	n.a.	$0,128 \pm 0,015$ [20]
	$I(\text{OF})/I(\text{Vol})$	$\gamma_{1/2}^{\text{OF}}$ [meV]	$\gamma_{3/2}^{\text{OF}}$ [meV]	$\gamma_{1/2}^{\text{Vol}}$ [meV]	$\gamma_{3/2}^{\text{Vol}}$ [meV]
Fit	$1,19 \pm 0,02$	58 ± 1	50 ± 1	$12 \pm 0,8$	$10 \pm 0,8$

Tabelle 6: Aus Fitanalyse gewonnene Kenndaten des $\text{Mg}2p$ -Multipletts mit Literaturvergleich. Erläuterungen im Text.

LS -Kopplungskonstanten, sowie der oberflächeninduzierten Rumpfniveaushiftung. Der hier bestimmte Asymmetrieparameter der Doniach-Šunjić-Profilen weicht von denen von R. Kammerer et al. [74] ab, was jedoch an der Tatsache liegt, dass in deren Studie eine deutlich geringere Trennung der Oberflächen- und Volumen-Komponenten und der Spin-Bahn-Komponenten vorlag. Während die entsprechenden Beiträge hier deutlich voneinander getrennt sind, konnten R. Kammerer und Kollegen sie nur aus der Fitanalyse gewinnen. Zudem wurden an angegebener Stelle nur zwei Beiträge zur Beschreibung der $J = 3/2$ -Beiträge im Fit einbezogen. Die $J = 1/2$ -Zustände bei größeren Bindungsenergien führen somit zu einer Verbreiterung. Das Verhältnis der Intensitäten unter dem $J = 3/2$ - und dem $J = 1/2$ -Zustand entspricht dem Verhältnis des Entartungsgrades und zeigt wie zu erwarten an, dass die $j-j$ -Kopplung bei Magnesium vernachlässigbar ist. Die größere Breite des $J = 3/2$ -Endzustandes ergibt sich aus der höheren Lebensdauer im Vergleich zum $J = 1/2$ -Zustand, dessen niedrigere Bindungsenergie zu einer geringeren Übergangsrate bei der Relaxation in den Grundzustand führt. Die maßgeblich größere Breite der oberflächeninduzierten Rumpfniveauekomponente stellt ein typisches Phänomen dar, dessen Ursache die geringere Zahl nächster Nachbarn und die große Sensibilität der Oberfläche auf Verunreinigungen ist.

Insgesamt zeugt das $\text{Mg}2p$ -Spektrum von einer hohen Reinheit, guten Kristallinität und hoher morphologischer Qualität. Es sind weder Komponenten der Grenzschicht mit dem Substrat, was auf Risse oder hohe Rauigkeit deuten würde, noch solche durch chemische Verschiebungen erkennbar.

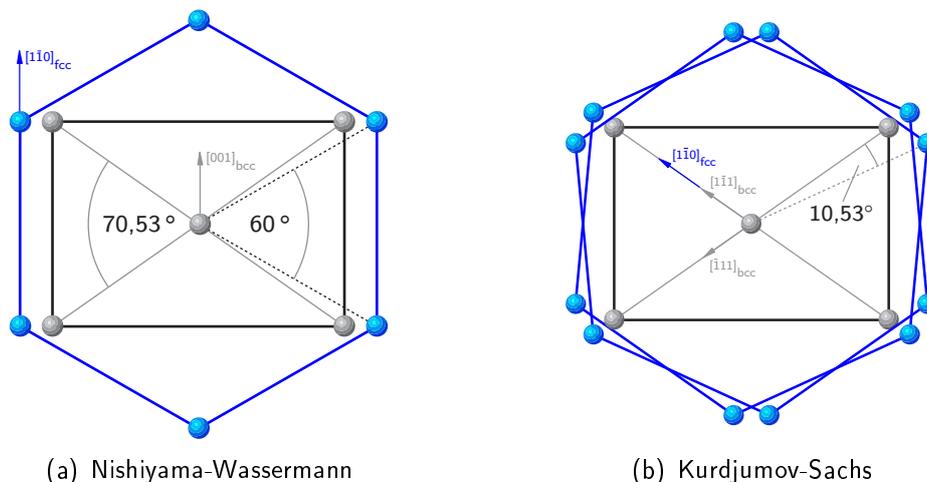


Abbildung 31: Mögliche Geometrien beim Wachstum eines $(111)_{\text{fcc}}$ - auf einem $(110)_{\text{bcc}}$ -Oberflächengitter - In (a) ist die $[1\bar{1}0]_{\text{fcc}}$ -Richtung parallel zur $[001]_{\text{bcc}}$ -Richtung orientiert (Geometrie nach Nishiyama-Wassermann). Bei einer Anordnung nach Kurdjumov und Sachs (b) wächst das Adsorbat in zwei Domänen mit $[1\bar{1}0]_{\text{fcc}}$ parallel zu $[\bar{1}11]_{\text{bcc}}$ und $[1\bar{1}1]_{\text{bcc}}$ [10].

7.2 Die Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold auf W(110) und Mo(110)

Viele der fcc-Übergangsmetalle zeigen auf W(110) epitaktisches Schichtwachstum. Auf dem Rechteckgitter des (110)-Substrates mit seiner pseudo-hexagonalen Struktur wachsen die Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold entlang ihrer $[111]$ -Richtung. An der Grenzfläche muss also, wie bei Magnesium der Übergang von einem zweizähligen zu einem dreizähligen Lagengitter stattfinden. Im Gegensatz zu Magnesium, bei dem der Gewinn der Kristallisationsenergie der hexagonalen Struktur den Energieaufwand der Gitterverspannung von der ersten Lage an überwiegt (siehe Seite 49), ist die Situation bei den Edelmetallen komplexer. Neben den Gitterparametern hängt das Wachstum hier sensibel von den Präparationsparametern ab. Kann die Adsorbatschicht die Verspannungen nicht wie im Fall von Magnesium instantan überwinden, kann das System beispielsweise durch die Bildung von Domänen einen Teil der Versatzenergie umgehen und es ergibt sich eine Geometrie, deren Realraumbild in Abbildung 31 dargestellt ist. In der Kurdjumov-Sachs-Geometrie [88] (Abbildung 31(b)) bilden sich im Gegensatz zur eindomänigen Nishiyama-Wassermann-Geometrie [145] (Abbildung 31(a)) zwei parallel existierende Domänen aus, in denen die Hexagone zueinander um $10,53^\circ$ versetzt sind. Die $[1\bar{1}0]_{\text{fcc}}$ -Gitterrichtung ist dabei parallel zu $[\bar{1}11]_{\text{bcc}}$ bzw. $[1\bar{1}1]_{\text{bcc}}$ ausgerichtet.

Über die elektronische Valenzbandstruktur von Kupfer-, Silber- und Goldschichten, ganz besonders unterhalb der d -Bandoberkante, gibt es nur eine geringe Zahl von Bandstrukturrechnungen. Zur Orientierung für die Interpretation der experimentell gewonnenen Bandstrukturen in den folgenden Unterkapiteln soll die Rechnung eines substratlosen 10 ML Slabs von R. Keyling [78]

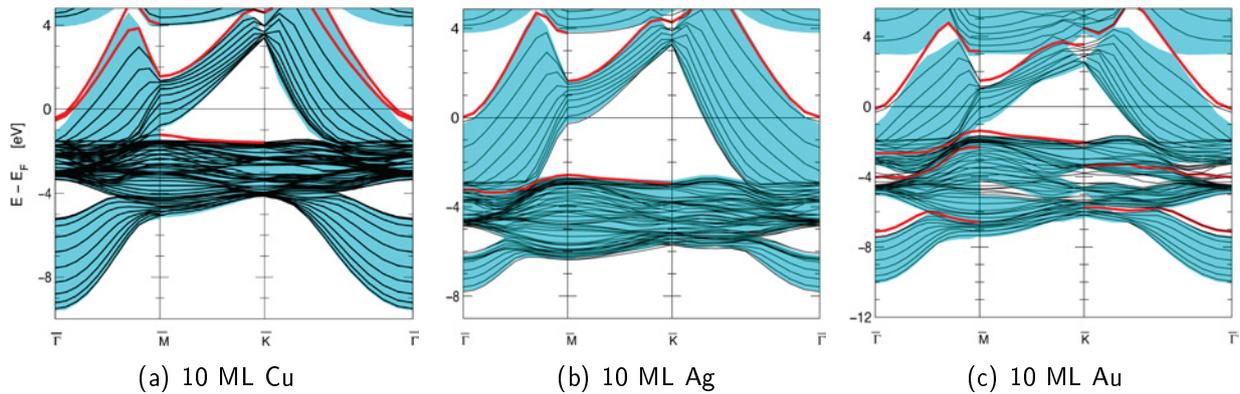


Abbildung 32: Slab-Rechnungen der Bandstrukturen von 10 freistehenden ML von Kupfer, Silber und Gold. Blau hinterlegte Bereiche bezeichnen Gebiete des \vec{k} -Raumes, die eine von Null verschiedene Zustandsdichte aufweisen, rote Linien markieren Positionen möglicher Oberflächenzustände (aus [78]).

dienen, die meines Wissens nach die einzige verfügbare theoretische Referenz der Oberflächenbandstruktur jenseits des $\bar{\Gamma}$ -Punktes dünner Edelmetallschichten ist.

7.2.1 Kupfer

Die Gitterkonstante von Kupfer weicht von den drei Edelmetallen, die in dieser Arbeit behandelt werden, am stärksten von der der Substrate ab. Mit seiner hexagonalen Oberflächengitterkonstanten $a = 2,56 \text{ \AA}$ besitzt (111)-Kupfer im Vergleich zu Mo(110) und W(110) entlang der $[001]_{\text{bcc}}$ -Richtung einen Gittermisfit von 23 % und 24 %. Parallel zur $[1\bar{1}0]_{\text{bcc}}$ -Richtung ist die Fehlstellung mit 1 % vernachlässigbar. Die Situation der Fehlstellung ist also im Fall von (111)-Cu dem Betrag nach größer, als die von Mg(0001)/bcc(110), vom Vorzeichen her jedoch umgekehrt. Während Magnesium ein Oberflächengitter größerer Abstände bildet, hat das Analogon von Cu(111) kleinere Abstände als das des Substrats. Dieser Sachverhalt ist auch deutlich in Abbildung 33(a) zu erkennen, in der die Substratreflexe, im Gegensatz zu Mg(0001)/bcc(110) (Abb. 25), innerhalb der Adsorbatreflexe liegen. Die Mo(110)-Reflexe sind entlang der vertikalen Achse ($[001]_{\text{bcc}}$) deutlich zu den Reflexen der Cu-Monolage versetzt, während sie entlang der horizontalen Achse ($[1\bar{1}0]_{\text{bcc}}$) lediglich einen Versatz aufweisen, der die Reflexe verbreitert, jedoch nicht als zwei voneinander getrennte Reflexe erscheinen lässt. Entlang der vertikalen Achse misst man am LEED-Bild einen Versatz von $(21 \pm 2) \%$, was gut mit dem Verhältnis der Volumengitterkonstanten übereinstimmt. Entlang der horizontalen Achse hingegen ist der messbare Versatz lediglich $(2 \pm 2) \%$. Der Wachstumsmodus von Kupfer auf W(110) folgt demnach in der ersten Lage der Nishiyama-Wassermann-Geometrie mit einer leichten Gitterverzerrung parallel zur $[1\bar{1}0]_{\text{fcc}}$. Die Abbildung 33(b) zeigt eine LEED-Aufnahme einer 10 Monolagen dicken Kupferschicht auf Mo(110), auf der das Oberflächengitter in eine regelmäßige hexagonale Struktur relaxiert ist.

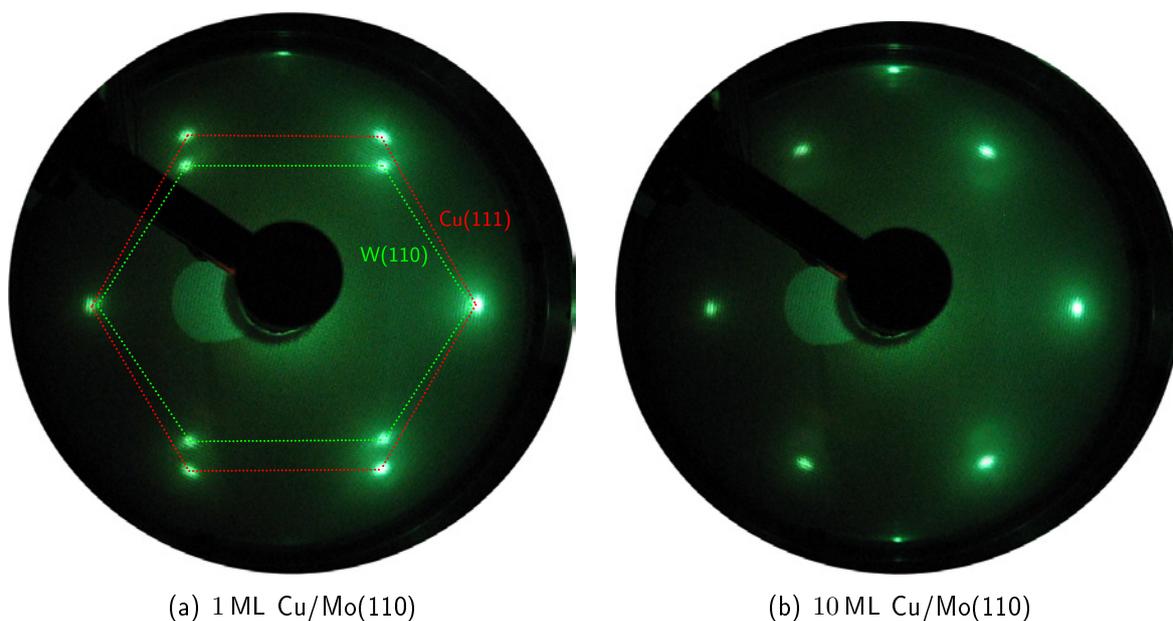


Abbildung 33: Vergleich zwischen der LEED-Aufnahme einer einzelnen Kupferlage und einer Schicht mit 10 Kupferlagen auf Mo(110), $E_{kin} = 137$ eV. Das LEED-Bild von Cu/W(110) ergibt keine erkennbaren Unterschiede. In Schichtdicken oberhalb von 3 ML ist eine hexagonale geschlossene Struktur zu erkennen. Kupfer wächst also auf beiden Substraten entlang seiner [111]-Richtung in Nishiyama-Wassermann-Geometrie.

Anstelle eines Tantalriegels kommt zur Molekularstrahlepitaxie von Kupfer ein Wolframriegel zum Einsatz, da Kupfer unter anderem mit Tantal mehrere Legierungen eingeht und das Tiegelmaterial Tantal stark angreift. Für Aufdampfraten in der Größenordnung von 0,8 ML pro Minute muss wegen des geringen Dampfdrucks von Kupfer der Tiegel mit einer Elektronenstoßheizung bei einer Heizleistung von 60 W, entsprechend einem Filamentstrom pro Windung von 1,25 A, betrieben werden. Das Dampfsgut der Reinheit 99,99% wird zuvor bei einer Heizleistung von 112 W im Kupferplasma mit vermindertem Druck von $7 \cdot 10^{-6}$ mbar aufgeschmolzen, wodurch eine bessere thermische Ankopplung und gleichzeitig eine verminderte Oberfläche für höhere Reinheit während der Probenpräparation erzielt wird.

Präpariert werden die dünnen Kupferfilme auf stickstoffgekühltem Substrat bei Basisdrücken unterhalb von $4 \cdot 10^{-10}$ mbar. Nach dem Aufdampfen wird die Schicht für zwei Minuten bei 520 K angelassen, bevor eine homogene Schicht geringer Rauigkeit entsteht. Die mittlere mikroskopische Rauigkeit liegt nach dieser Prozedur unterhalb von einer Monolage, wie die schichtdickenabhängigen PE-Spektren auf Seite 94 zeigen werden. Ohne das Anlassen zeigt sich auf der Oberfläche nicht nur eine hohe Rauigkeit, die zum Verschwinden der Quantentrogzustände führt, sondern es sind zudem hexagonale Überstrukturen im LEED-Bild zu erkennen. Wird über die angegebene Temperatur hinaus erhitzt, reißt die Kupferschicht schnell auf und es sind sowohl Substratreflexe im LEED, als auch Substratbänder der bcc(110)-Oberfläche in den Pho-

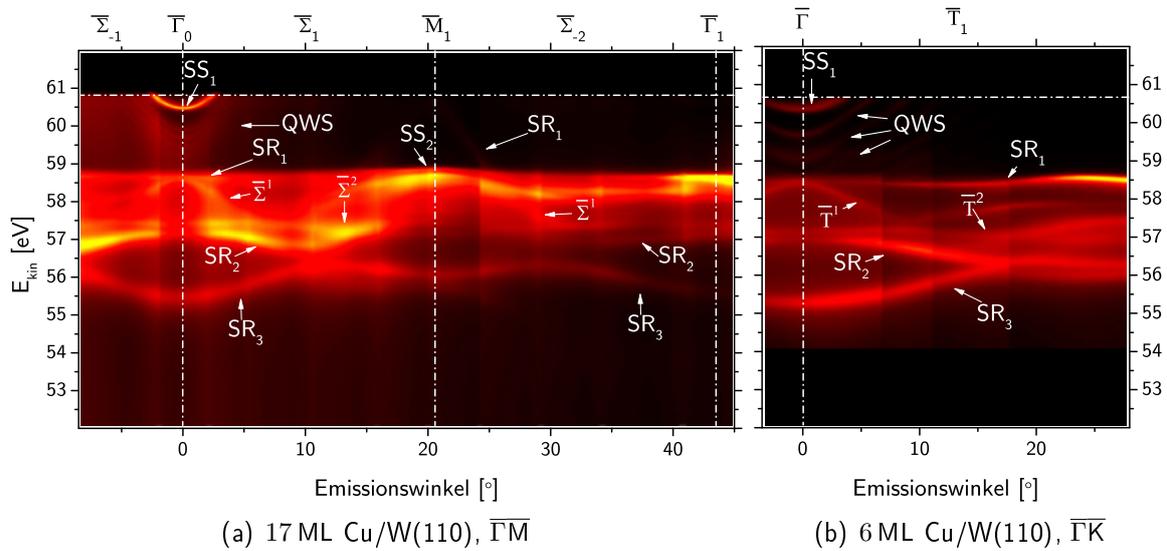


Abbildung 34: Exemplarisches AR-Photoelektronenspektrum einer 17 ML (links) und einer 6 ML (rechts) dicken Kupferschicht auf W(110) entlang der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ - bzw. der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung, $h\nu = 65$ eV, 90 K, $E_{\text{pass}} = 5$ eV.

toelektronenspektren zu sehen.

Die ARPES-Spektren zweier geschlossener Schichten nach dem Ausheilungsprozess sind in der Abbildung 34 zu sehen.

Abbildung 34(a) zeigt die experimentelle Bandstruktur am Beispiel einer 17 Atomlagen dicken Kupferschicht bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 65$ eV. Bei dieser Dicke sind die einzelnen sp -Band-Quantentrogzustände noch getrennt erkennbar, bevor sie bei dickeren Schichten in das für die Edelmetalle typische kontinuierliche sp -Band homogener Zustandsdichte übergehen. Die Quantentrogzustände liegen jedoch bei dieser Schichtdicke schon dicht genug um die L-Bandlücke zu erkennen, die sich zwischen dem sp -Band und der Fermienergie symmetrisch um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt öffnet. In dieser Bandlücke ist der intensive Oberflächenzustand, der auf allen (111)-Oberflächen der Edelmetalle auftritt, zu erkennen. Abbildung 34(b) zeigt die Bandstruktur von 6 Atomlagen Kupfer auf W(110) entlang der $\bar{\Gamma}_1$ -Richtung auf dem Weg von $\bar{\Gamma}_0$ nach \bar{K}_1 . Bei der gewählten Falschfarbenskala sind deutlich zwei Quantentrogbänder am $\bar{\Gamma}$ -Punkt und weitere bei größeren k_{\parallel} zu erkennen, deren Dispersion symmetrisch um $\bar{\Gamma}$ verläuft.

Unterhalb der sichtbaren QTZ liegen eine Reihe von Bändern geringerer Dispersion. Diese befinden sich im Energiebereich des Cu-3d-Bandes, das wegen der geringen Spin-Bahn-Kopplungskonstanten von Kupfer recht übersichtlich ist. In Kapitel 8.4 wird sich zeigen, dass das d -Band ab einer 6 Monolagen dicken Cu-Schicht keinen spektroskopisch auflösbaren schichtdickenabhängigen Veränderungen mehr unterliegt. Die gezeigten Bandstrukturen können demnach mit Ausnahme der sp -Quantentrogzustände wie die Spektren einer beliebig dicken Schicht diskutiert werden. Wegen der Veränderung der Übergangsmatrixelemente bei der Variation des Einstrahlwinkels des Lichts verändern sich die Intensitätsverhältnisse der QTZ und ihr Verlauf ist nicht mehr klar erkennbar. Auch ist die Wiederholung der Quantentrogzustände und des Oberflächen-

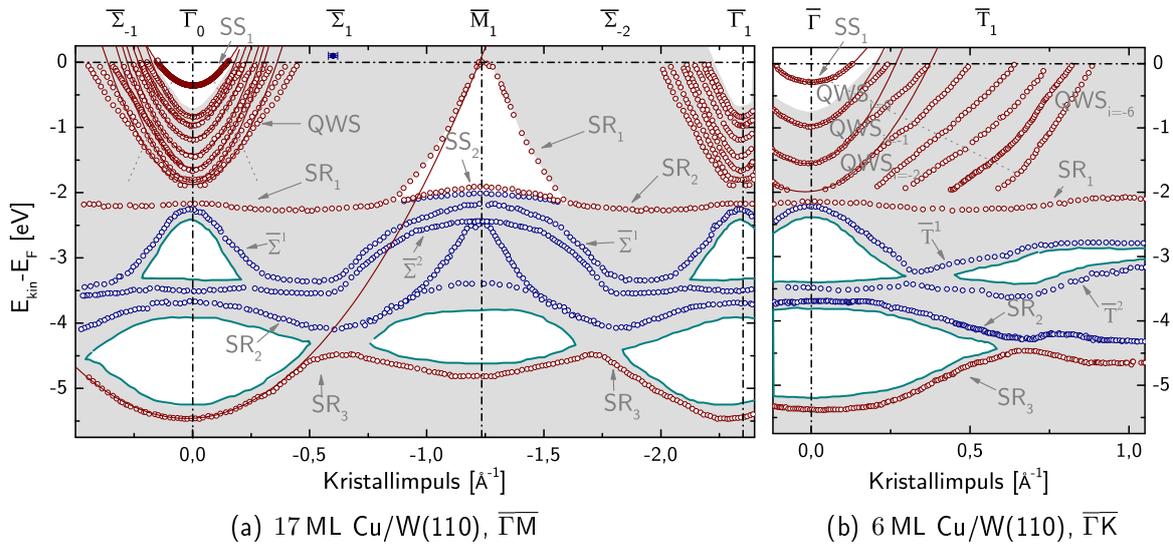


Abbildung 35: Fitanalyse der Bandstruktur einer 17 ML (links) und einer 6 ML (rechts) dicken Kupferschicht auf W(110) entlang der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ - bzw. der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung. Ein typisches Fehlerintervall ist oberhalb der Fermikante angegeben. Näheres zum Graphen, den schattierten Bereichen und zu den parabolischen Fits, siehe Text. $h\nu = 65$ eV, 90 K, $E_{\text{pass}} = 5$ eV

zustandes in der zweiten Oberflächenbrillouinzone um $\bar{\Gamma}_1$ bei der gewählten Falschfarbenskala nicht gleichzeitig mit der entsprechenden Struktur um $\bar{\Gamma}_0$ zu erkennen. Variiert man die Falschfarben, sind die Strukturen in der zweiten Zone erkennbar, alle anderen Bereiche sind dann jedoch von der Intensität der d -Bandübergänge überstrahlt.

Ein vollständigeres Verständnis des Bandverhaltens entlang k_{\parallel} ergibt sich daher erst aus der Fitanalyse der ARPES-Spektren, welche für die beiden exemplarischen Bandstrukturen aus den Abbildungen 34(a) und 34(b) in Abbildung 35 zu sehen ist. Hier sind die experimentellen Werte in negative Bindungsenergien ($E_{\text{kin}} - E_F$) und der Emissionswinkel in Werte des Kristallimpulses k_{\parallel} umgerechnet. Ebenfalls sind Bereiche der entsprechenden Spektren gekennzeichnet, in denen die Photoelektronenintensität unter 5% der mittleren Intensität des Spektrums fällt. Dieser Schwellwert hat keine physikalische Motivation. Ein Vergleich mit Bandstrukturrechnungen ([140] und [78]) zeigt jedoch, dass die dabei entstehenden Bereiche an die Bandlücken der experimentellen oberflächenprojizierten Bandstruktur gekoppelt sind. Es lassen sich unterhalb der QTZ fünf weitere Bänder erkennen. Die Bänder SR_1 bei $(2,17 \pm 0,02)$ eV und SR_3 bei $(5,46 \pm 0,01)$ eV zeigen sich empfindlich auf Oberflächenverunreinigungen und entwickeln wie SR_2 bei $(3,66, \pm 0,01)$ eV entlang k_{\perp} keine erkennbare Dispersion (siehe Abbildung 36). Genau wie das $4s$ -Band der Volumenbandstruktur von Kupfer (Seite 127) dispergiert das SR_3 -Band von hohen Bindungsenergien in Richtung der $3d$ -Bänder. Dort hybridisiert es stark, was deutlich an der Zunahme der positiven Bandkrümmung der blau eingezeichneten Bänder im Bereich des angedeuteten extrapolierten Verlaufes erkennbar ist, und setzt dann seinen parabolischen Verlauf oberhalb des d -Bandes als SR_1 fort, bis es (in der Volumenbandstruktur an einem der

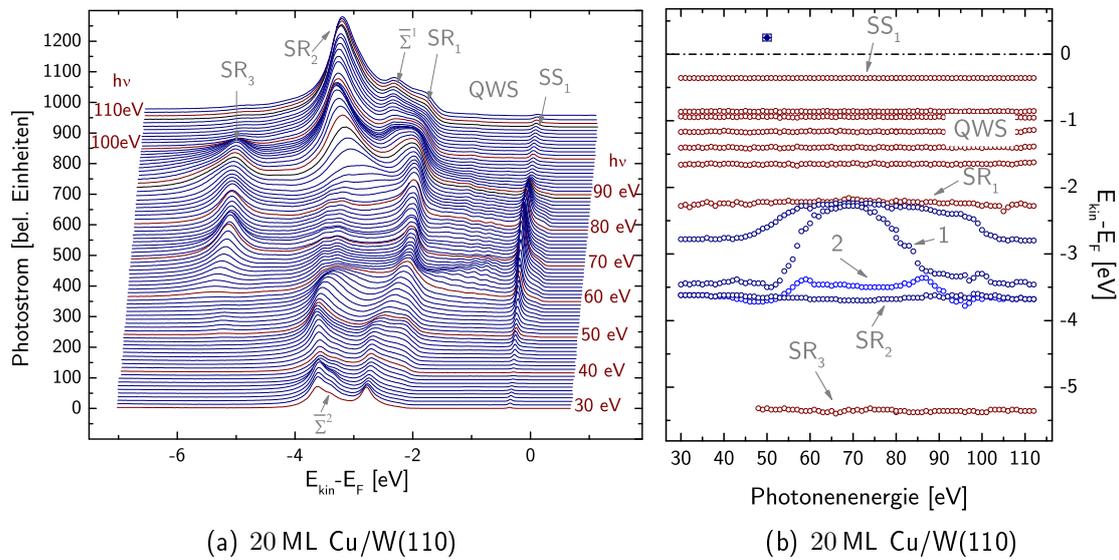


Abbildung 36: Energie- und Intensitätsdispersion der Cu(111)/W(110)-Oberflächenbänder in senkrechter Emission (20 ML). Die Intensitäten sind mit dem Strom der Elektronen im Speicherring und der Intensitätscharakteristik des Strahlrohrs normiert. In der Wasserfalldarstellung (links) sind die Spektren pro $\Delta h\nu = 1$ eV um 5 eV in der Waagerechten und um 70 Counts in der Vertikalen verschoben. Die diskreten Energiepositionen der Bänder (rechts) sind aus Fits der Spektren mit Lorentz-Profilen gewonnen. Das typische Fehlerintervall (dargestellt oberhalb der Fermienergie) enthält den Fehler der Fitanalyse in der Bindungsenergie und einen maximalen Einstellfehler der Photonenenergie durch den Monochromator.

Bottlenecks vorbei durch die Fermikugel⁵⁹) in der Oberflächenbandstruktur durch die Fermikante stößt. Dieses Verhalten zusammen mit der Dispersion entlang k_{\perp} und der Oberflächenempfindlichkeit lassen darauf schließen, dass es sich bei dem Band SR_3 um eine Oberflächenresonanz des $4s$ -Bandes handelt. Seine Nähe zur Bandlücke unterstreicht diese Hypothese⁶⁰. SR_1 begrenzt im weiteren Verlauf in Richtung Zonenmitte den Bereich des $3d$ -Bandes und wurde in PE-Spektren senkrechter Emission bereits mehrfach (erstmalig von R. Courths et al. [23] für Au(111)) als Schulter am d -Band berichtet. Aus der Abbildung 36(b) geht hervor, dass weder SR_1 noch SR_3 eine Abhängigkeit ihrer Bindungsenergie von der Photonenenergie zeigen. Die Entwicklung der Photoelektronenintensität zeigt für die Übergänge aus SR_3 , SR_1 und aus SS_1 Resonanzen an, die um die Energiedifferenz auseinanderliegen, die ihrer Bindungsenergie-differenz entsprechen. Die Übergänge scheinen also in das gleiche Niveau oberhalb der Fermienergie zu erfolgen.

⁵⁹Die Fermikugeln der $4s$ -, $5s$ - und $6s$ -Elektronen der Edelmetalle Cu, Ag und Au sind entlang der ΓL -Richtungen geöffnet und kreisförmig um die L-Punkte herum durch Ausstülpungen mit der nächsten Fermikugel verbunden.

⁶⁰Zum Vergleich sei hierzu verwiesen auf die theoretische Bandlücke aus [140], die in den Abbildungen eingezeichneten Bereiche geringer Photoemissionsintensität und den Verlauf des $4s$ -Bandes entlang ΓL nach Abbildung 74(a).

Zustand	E_B [eV]	m^* [m_e]	k_{\parallel}^F [\AA^{-1}]
SS_1	$0,36 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,02$	$1,49 \pm 0,04$
SS_2	$1,90 \pm 0,03$	$-2,06 \pm 0,06$	-

Tabelle 7: Charakteristika der Cu(111)-Oberflächenzustände bei $T = 90$ K. Die Werte jenseits $\bar{\Gamma}_0$ sind jeweils um eine geringe Kristallfehlstellung korrigiert. Die Werte für SS_1 sind mit den Literaturwerten in Tabelle 1 zu vergleichen.

Der Zustand SR_2 scheint nach seiner Dispersion entlang k_{\parallel} und nach seiner Photonenenergieabhängigkeit d -artig zu sein, zeigt aber in k_{\perp} ebenfalls keine Dispersion. Seine Nähe zur d -Bandlücke (siehe Abbildung 74(a)) und die Anlehnung an die Interpretation der ähnlichen Au(111)-Einkristalloberfläche von R. Courths et al. [23] und H.-G. Zimmer et al. [155] legen es nahe, dass es sich bei diesem Zustand um eine oberflächeninduzierte Resonanz des d -Bandes handelt. Bei den verbleibenden Bändern $\bar{\Sigma}^1$ bei $(2,24 \pm 0,01)$ eV und $\bar{\Sigma}^2$ bei $(3,51 \pm 0,01)$ eV handelt es sich um direkte Übergänge aus den Volumenbändern Λ_6 . Sie zeigen Positionsverläufe mit veränderter Anregungsenergie, die qualitativ denen der $3d$ -Bänder entlang der $L\Gamma$ -Richtung entsprechen. Die Bänder liegen gegenüber den theoretischen Volumenbändern aus der Abbildung 74(a) um $0,1$ eV bis $0,3$ eV zu höheren Bindungsenergien verschoben, was auf den Endzustand zurückgeführt werden kann. Genauso entspricht ihre Dispersion entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ der d -Banddispersion in ΓX -Richtung und entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}$ derer in ΓK -Richtung, was gemäß Abbildung 73(b) jeweils der unter der Oberfläche liegenden Richtungen der Volumenbrillouinzone entspricht.

Der Oberflächenzustand in der L -Bandlücke um $\bar{\Gamma}$ ist an Einkristallen intensiv untersucht worden ([51], [77] [117]). In der vorliegenden Arbeit ergeben sich für dicke Cu(111)-Schichten ($d \geq 6$ ML) hierzu die in der Tabelle 7 zusammengefassten Werte, die mit den Literaturwerten auf Seite 14 zu vergleichen sind. Die Bindungsenergie sowie die Krümmung des Bandes eines Oberflächenzustandes sind temperaturabhängige Merkmale der Oberflächenbeschaffenheit des Films. Die effektive Masse zeigt die Beweglichkeit der Elektronen entlang k_{\parallel} an. Ist diese Beweglichkeit durch Rauigkeit bzw. Domänen- oder Inselgröße eingeschränkt, wird sie genau wie die Bindungsenergie abnehmen.

Weniger diskutiert ist der d -artige Oberflächenzustand SS_2 in der Oberflächenbandlücke um \bar{M} . Dieser Tamm-Oberflächenzustand wurde ausschließlich für die Cu(111)-Einkristalloberfläche von P. Heimann et al. [50] in der Literatur erwähnt, wird aber meines Wissens nach in dieser Arbeit erstmals auch für die Ag(111)- und Au(111)-Oberfläche und prinzipiell erstmals an epitaktischen Schichten berichtet. SS_2 ist ein schmales Band geringer negativer Dispersion und liegt mit einer Bindungsenergie von $(1,90 \pm 0,03)$ eV außerhalb des d -Bandes.

Wie in den Spektren von Mg/W(110) ist auch in den Spektren dieses Abschnittes der Bandverlauf des $\bar{\Sigma}^3$ -Substratbandes (Abbildung 22(a)) schematisch angedeutet. Für die QTZ von Kupfer besteht die gleiche Paritätswechselwirkung zwischen dem Σ_5^1 -Band (Abbildung 18(b)) des Substrates und dem Λ_6 -Band des Kupfers, auf die in Kapitel 9 eingegangen wird.

7.2.2 Silber

Das Edelmetall Silber bietet wegen seiner geringen Oberflächenenergie gute Voraussetzungen für ein Lage-für-Lage-Wachstum. Auf den Substraten Al, Ni, Cu, Pd und Au wird das Wachstum von Silber von Jacobi in [76] beschrieben. Zudem existieren experimentelle spinaufgelöste Bandstrukturuntersuchungen auf Pt(111) [124] und bei tiefen Temperaturen auf InSb(110) [6]. Ab Schichtdicken von 10 ML wurden die *sp*-artigen Quantentrogzustände auf Au(111) [102] und auf Cu(111) [104] in unmittelbarer Nähe zur Fermikante untersucht, was für das System Ag/W(110) gemeinsam mit weiterer Literatur eingehend in Abschnitt 8.3 diskutiert wird.

Strukturelle STM-Untersuchungen des Silberwachstums auf einem W(110)-Substrat bei Raumtemperatur wurden jüngst von C. Deisl et al. [26] durchgeführt. In dieser Studie wird ein komplexes Wachstum in ultradünnen Schichten (unterhalb von 2 Monolagen) aufgedeckt, das mit der Schichtdicke mehrfach die Orientierung von strukturellen Domänen wechselt, bis es schließlich in einem Stranski-Krastanov-Wachstum von Ag(111) mit einer der fcc-dichtgepackten Atomreihen entlang der $[111]_{\text{bcc}}$ -Richtung endet.

In der Tat kann bei einem Schichtwachstum bei Raumtemperatur auch in dieser Arbeit ein mangelhaft einkristallines Wachstum beobachtet werden, das wegen seiner komplizierten Überstrukturen die epitaktischen Voraussetzungen für elektronische 2D-Zustände nicht erfüllt. Bei solchen Filmen bildet sich die Bandstruktur entlang k_{\parallel} nur zögerlich aus und ist von einer Vielzahl unterschiedlicher Periodizitäten im \vec{k} -Raum gekennzeichnet. Das Spektrum ist von einem intensiven *4d*-Band dominiert, in dem keine Dispersion nachgewiesen werden kann. Ebenso kann die Bildung von Oberflächen- und Quantentrogzuständen nicht beobachtet werden. Die Kristallinität des Wachstums verbessert sich deutlich, wenn Silber bei tiefen Temperaturen aufgebracht wird. Die Dispersion der *d*-Bänder ist dann stärker ausgeprägt, während das Ausbleiben von Oberflächen- und Quantentrogzuständen noch immer eine hohe Rauigkeit anzeigt. Diese Rauigkeit kann vermindert werden, indem die Schicht nach Abschluss des Aufdampfens für einige Minuten bei 450 K angelassen wird. Die LEED-Reflexe ändern dabei ihre Geometrie nicht, werden aber ausgeprägter und der Streuhintergrund nimmt ab. In der elektronischen Bandstruktur erscheinen eine Reihe 2-dimensionaler Bänder und schichtdickenabhängige Quantentrogzustände. Für eine detaillierte Untersuchung des Einflusses des Temperns soll auf meine Diplomarbeit [41] verwiesen werden.

Silber wird in einer Reinheit von 99,99% aus einem 0,5 mm-Draht in einem Tantaltiegel bei Heizleistungen von 87 W aufgeschmolzen. Es können dann über einige hundert Stunden mit den in Abschnitt 5.3 vorgestellten thermischen Verdampfungszellen konstante Dampfraten in der Größenordnung von 0,2 ML/min auf der Probe erzielt werden. Obwohl Silber mit Tantal eine intermetallische Legierung bildet, kann auch nach mehreren vollständigen Entleerungszyklen keine sichtbare Veränderung des Tiegelmaterials erkannt werden⁶¹. Nach dem Tempern für mindestens 120 Sekunden kann an einer nominell 1,8 ML dicken Silberschicht auf Wolfram(110) das Beugungsmuster aus Abbildung 37(a) aufgezeichnet werden⁶².

⁶¹Wird die Heizleistung über 10 W hinaus gesteigert, was zu größeren Dampfraten als den angegebenen führt, wird der Tantaltiegel nach einigen Stunden sichtbar angegriffen.

⁶²Auf Molybdän(110) zeigt sich das Beugungsbild identisch. Die Temperatur ist ein wichtiger und sensibler Parameter für eine gleichwertige Präparation von Ag(111) auf W(110) und Mo(110). Prinzipiell scheint das

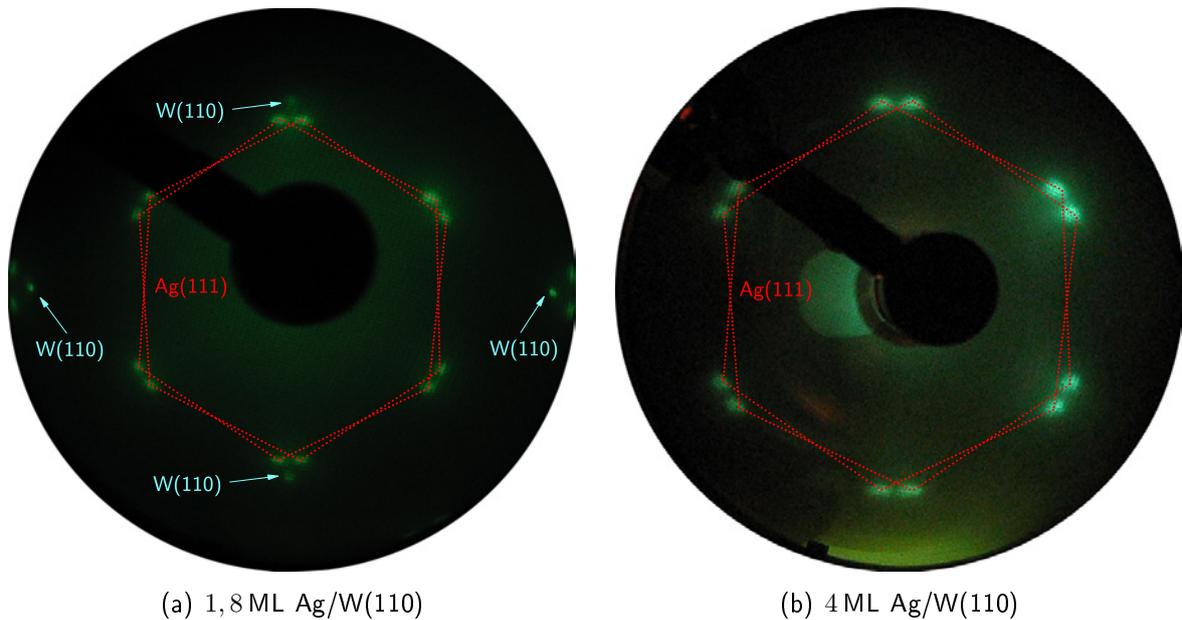
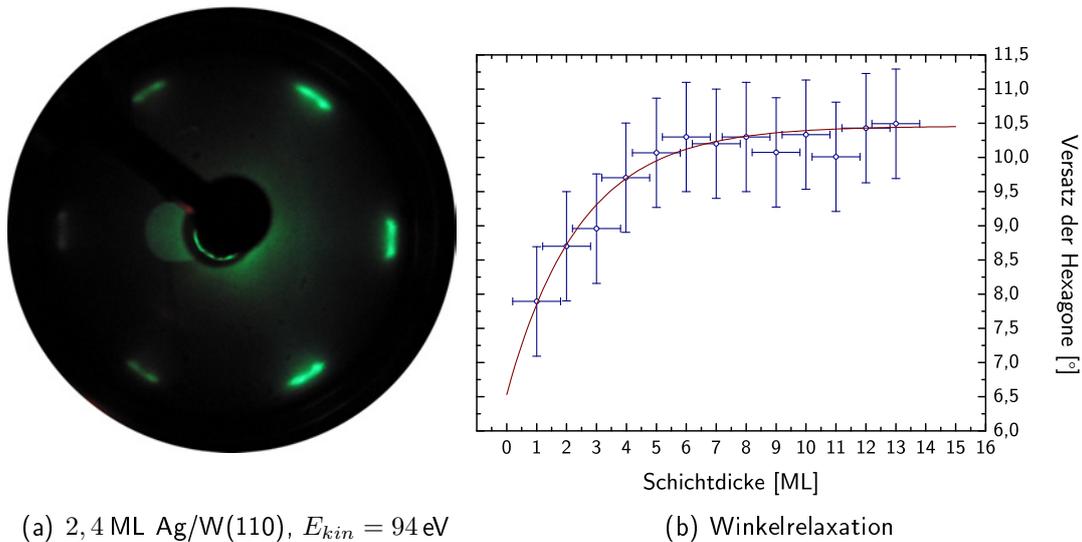


Abbildung 37: Vergleich zwischen der LEED-Aufnahme einer Silberschicht von 1,8 ML nomineller Dicke und einer Schicht von 4 Atomlagen auf W(110), 37(a): $E_{kin} = 143$ eV; 37(b): $E_{kin} = 115$ eV. Das LEED-Muster auf Mo(110) ist mit den dargestellten Abbildungen identisch. Silber bildet auf W(110) und Mo(110) ab der ersten Monolage zwei hexagonale Domänen, die um 11° zueinander rotiert stehen. Näheres siehe Text.

Das Wachstum von Silber auf W(110) wurde zudem mit Ladungsstreuung harter Röntgenstrahlen untersucht [41]. Es konnten dabei Wachstumsoszillationen bei einer Photonenenergie von $h\nu = 8,32$ keV und einem Streuwinkel von 8° über fünf Oszillationen hinweg mit geringer Dämpfung beobachtet werden. Eine Oszillation entspricht bei dieser Photonenenergie und diesem Winkel einem Schichtdickenzuwachs von 5 ML. Eine Analyse des sog. Rockingscans auf dem ersten Laue-Maximum von Ag(111) ergibt dabei zwei Domänen, die gegeneinander rotiert sind, und kristallin geordnete Bereiche mit einer Ausdehnung von $860 \mu\text{m}$ aufweisen. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit der Analyse der Elektronenbeugungsbilder. Ab der ersten Lage unterliegt Ag einem Wachstum in zwei Domänen (Geometrie nach Kurdjumov-Sachs). In einer dünnen Schicht in Abbildung 37(a) sind die Substratreflexe zwischen den Domänen hindurch ausgeprägt zu sehen, in dickeren Schichten verschwinden diese bcc-Beugungsreflexe ab der dritten Lage sprunghaft und es verbleiben die pseudo-hexagonalen⁶³

Lagenwachstum auf Mo(110) gleichmäßiger zu sein, was zu geringeren Rauigkeiten führt. Dies kann qualitativ im Strehintergrund der LEED-Aufnahmen, vor allem aber in der Qualität der schichtdickenabhängigen elektronischen Charakteristika beobachtet werden.

⁶³Als pseudo-hexagonal sollen die fcc(111)-Gitter dann bezeichnet werden, wenn in pseudomorphen Schichten gegenüber dem Substratgitter mit C_{2V} -Symmetrie eine Relaxation entgegen dem regelmäßigen Hexagon erfolgt.

(a) 2,4 ML Ag/W(110), $E_{kin} = 94$ eV

(b) Winkelrelaxation

Abbildung 38: Relaxation des Ag(111)-Oberflächengitters. Links: Eine Ag-Schicht mit einer nominellen Dicke von 2,4 ML mit großer Rauigkeit. Das Gesamtbild ergibt sich aus der Überlagerung mehrerer Muster nach Kurdjumov-Sachs mit unterschiedlicher Netzrotation zueinander. Rechts: Betrag des Netzversatzes in Abhängigkeit der Schichtdicke. In ultradünnen Filmen wächst Silber noch nicht exakt mit seiner $[1\bar{1}0]_{fcc}$ - entlang der Substrat $[\bar{1}11]_{bcc}$ - und $[1\bar{1}1]_{bcc}$ -Richtung und das fcc-Oberflächennetz ist gestaucht. Erst nach ca. 5 Monolagen relaxiert die Struktur und es ergibt sich im Rahmen der Winkelgenauigkeit der theoretische Wert von $10,5^\circ$. Die dunkelrote Ausgleichskurve dient zur Orientierung.

Reflexe, die eine Annäherung der $[1\bar{1}0]_{fcc}$ -Richtung an die $[\bar{1}11]_{bcc}$ - bzw. $[1\bar{1}1]_{bcc}$ -Richtung zeigen. Der Winkel zwischen beiden Pseudo-hexagonen beträgt im Fall der 1,8 ML Schicht (Abb. 37(a)) $(8,7 \pm 0,8)^\circ$. Bei dieser Probe kann in Deckung mit den PE-Spektren von einem überwiegenden Anteil der Inseln mit 2 ML Höhe ausgegangen werden. Gegenüber dem relaxierten Wachstum in zwei Domänen ist das Oberflächengitter entlang der dichtgepackten Reihen also um 1,5% komprimiert. Im Fall der 4 ML dicken Silberschicht (Abb. 37(b)) beträgt der Winkel $(9,7 \pm 0,8)^\circ$. Verfolgt man diesen Trend weiter, ergibt sich der in Abbildung 38(b) dargestellte Relaxationsverlauf. Der zweite Teil der Abbildung zeigt eine LEED-Aufnahme einer Silberschicht, die nominell 2,4 ML dick ist und im Photoelektronenspektrum Charakteristika der ersten, zweiten und dritten atomaren Lage zur gleichen Zeit aufweist. Das Beugungsmuster zeigt wegen der Rauigkeit mehrere Hexagone mit unterschiedlichem Netzversatzwinkel, die der ersten, zweiten und dritten Silberlage zuzuordnen sind, und in ihrer Gesamtheit einen Strich senkrecht zur $[1\bar{1}0]_{bcc}$ -Richtung im Beugungsbild formen.

Die elektronische Bandstruktur dicker ($d \geq 5$ ML) Silberfilme ist beispielhaft in der Abbildung 39 zu sehen. Sie zeigt die Photoelektronenspektren einer 23 ML dicken Silberschicht entlang der $\bar{\Sigma}$ -Richtung durch die erste Oberflächenbrillouinzone hindurch bis zum Zentrum der zweiten Oberflächenbrillouinzone $\bar{\Gamma}_1$ (zur Geometrie siehe Abbildung 73(b)). Zur besseren

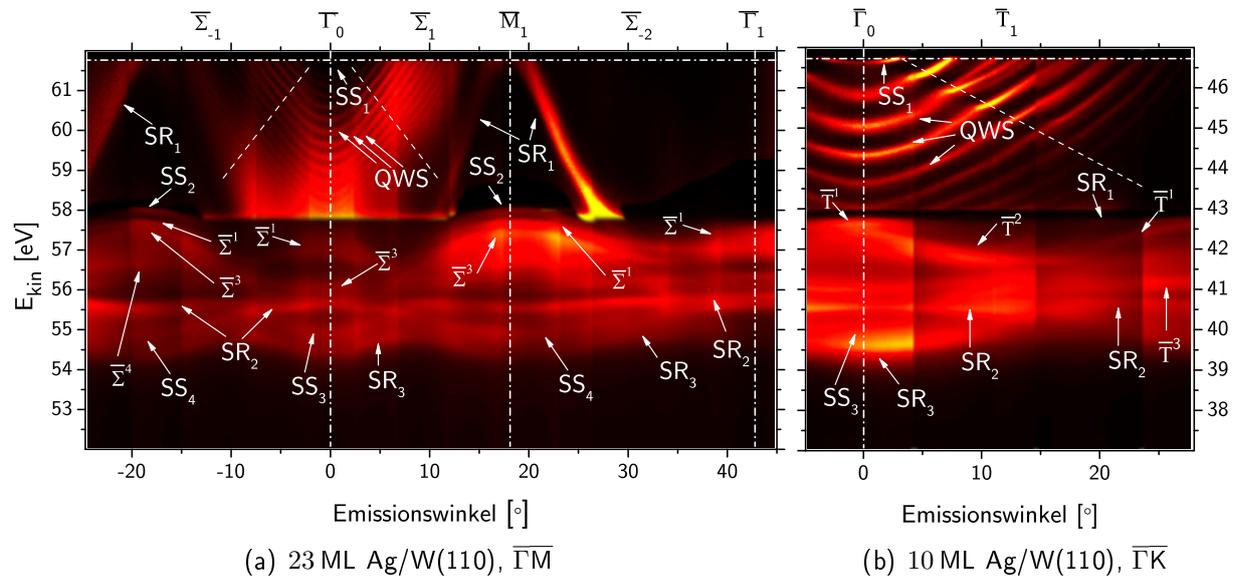


Abbildung 39: Exemplarisches AR-Photoelektronenspektrum einer 23 ML (links) und einer 10 ML (rechts) dicken Silberschicht auf W(110) entlang der $\overline{\Gamma M}$ bzw. $\overline{\Gamma K}$ -Richtung, 90 K, $E_{\text{pass}} = 5$ eV, 39(a): $h\nu = 65$ eV, 39(b): $h\nu = 50$ eV.

Sichtbarkeit der Zustände wurde die Intensitätsskala der Falschfarbendarstellung sowohl entlang der Winkel-, als auch entlang der Energieachse sektionweise angepasst. Im Gegensatz zum $3d$ -Valenzband des Kupfers ($E_B^{\text{Cu}3d} = 2,2 - 4,3$ eV) erstreckt sich das $4d$ -Band des Silbers ($E_B^{\text{Ag}4d} = 3,9 - 6,5$ eV) wegen der größeren Spin-Bahn-Konstanten über einen größeren Bereich. Es ist ausgezeichnet durch eine Anzahl von schwach dispergierenden Bändern. Oberhalb des $4d$ -Bandes ist eine Reihe schmäler, parabolisch-dispergierender Bänder zu erkennen, die dem $5sp$ -Valenzband entlang $\overline{\Gamma L}$ entspringen und eine starke Abhängigkeit von der Schichtdicke zeigen. Diese Quantentrogzustände werden später in Abschnitt 8.3 eingehend diskutiert. Außerdem ist an der Fermikante um den $\overline{\Gamma}_0$ -Punkt ein intensiver Zustand zu erkennen, der gerade in den Bereich besetzter Zustände hereinragt. Aufgrund der Falschfarbenskala ist dieser Shockley-Oberflächenzustand in dieser Abbildung nur schlecht zu erkennen, in der Fitanalyse (Abbildung 40) ist er abermals dargestellt. Des Weiteren ist ein breites intensives Band zu erkennen, das aus dem $4d$ -Band emporsteigt, und nahe dem \overline{M} -Punkt durch die Fermikante stößt. Unterhalb dieser von der Kupferoberfläche bekannten Oberflächenresonanzen befinden sich Oberflächenbandlücken, die sich bei der Projektion der Volumenbandstruktur (Abbildung 74(b)) entlang der $\overline{\Gamma L}$ -Richtung auf die (111)-Oberfläche ergibt. In dieser Bandlücke ist deutlich der Tamm-artige Oberflächenzustand SS_2 zu sehen, der nicht an die $4d$ -Niveaus im Volumen ankoppeln kann. Dieser d -Oberflächenzustand ist von der Cu(111)-Oberfläche bekannt und wegen der Ähnlichkeit der Oberflächenbandstruktur um \overline{M} auch auf Silber zu erwarten, wovon aber meines Wissens nach noch nicht berichtet wurde.

Eine vollständige Übersicht der Dispersion der dominanten Bänder der experimentellen Bandstruktur aus Abbildung 39 kann in Abbildung 40 gewonnen werden. In dieser wurden einzelne

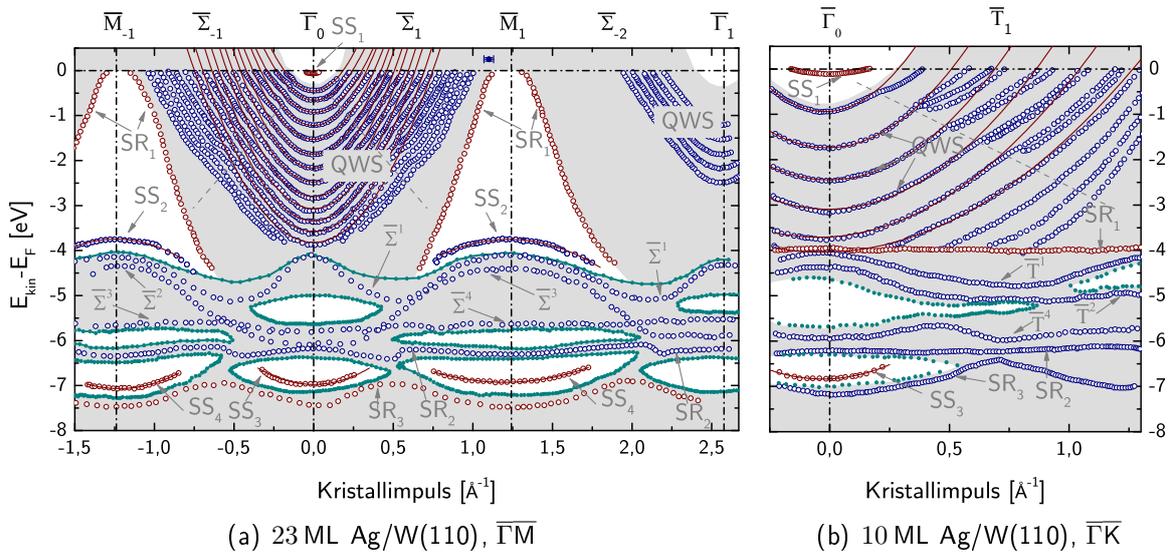
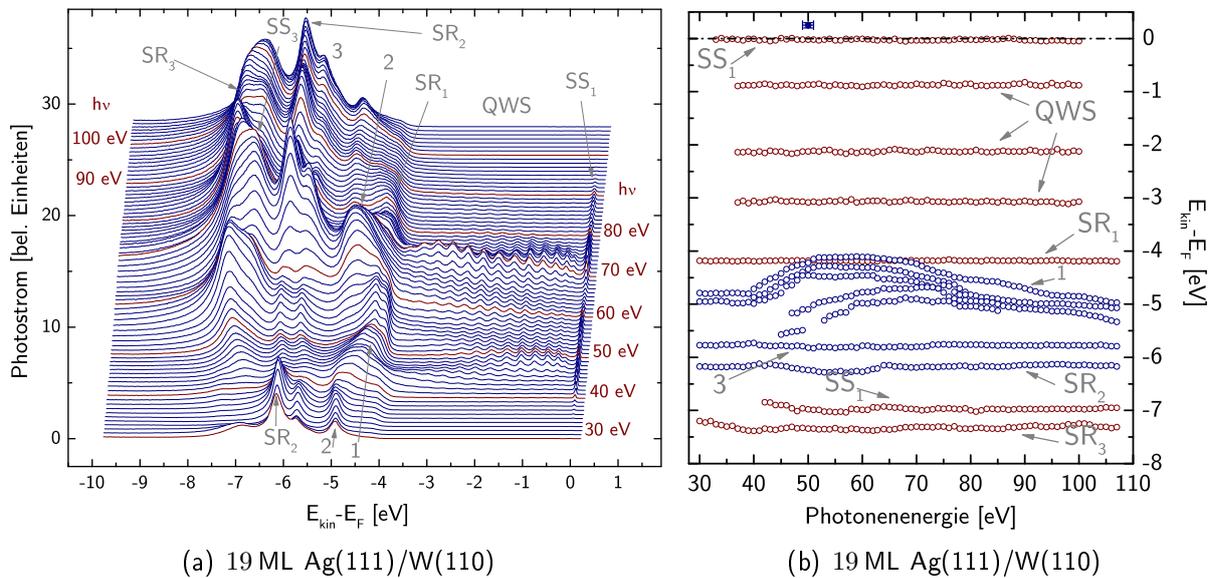


Abbildung 40: Fitanalyse der Bandstruktur einer 23 ML (links) und einer 10 ML (rechts) dicken Silberschicht auf W(110) entlang der $\overline{\Gamma M}$, bzw. der $\overline{\Gamma K}$ -Richtung. Ein typisches Fehlerintervall ist oberhalb der Fermikante angegeben. Näheres zum Graphen siehe Text.

Photoelektronenspektren unterschiedlicher Emissionswinkel mit Lorentz-Kurven gefittet, um die Bandverläufe zuverlässig verfolgen zu können. Die Energiepositionen relativ zur Fermikante wurden dann zusammen mit dem entsprechenden Kristallimpuls aufgetragen. Deutlich erkennbar sind in beiden Hochsymmetrierichtungen die Bänder des Oberflächenzustandes SS_1 und der Oberflächenresonanz SR_3 , die oberhalb des $4d$ -Bereiches als SR_1 durch die Fermikante stößt. Auch hier ist der Bereich der $5s5p4d$ -Hybridisierung gut zu erkennen, indem die Hybridbänder $\overline{\Sigma}^1$ und $\overline{\Sigma}^2$ an Dispersion gewinnen. Die Einordnung der Bänder in 2D-Oberflächenresonanzen und 2D-Oberflächenzustände sowie in direkte Übergänge aus der Volumenbandstruktur folgt dabei den gleichen Kriterien wie für Kupfer im vergangenen Abschnitt. Abbildung 41 zeigt die Photoelektronenspektren in senkrechter Emission über einen weiten Bereich von Anregungsenergien und im zweiten Teil der Abbildung die Bandpositionen aus dem Fit der Spektren mit mehreren Lorentzkurven. Die bereits erwähnten Übergänge aus den Zuständen SR_1 , SR_3 , SS_1 und SS_2 zeigen in 41(b) keine Energieabhängigkeit, die größer ist als der Fehler der Fitanalyse. Das gleiche Verhalten kann auch für die Bänder SS_3 und SR_2 sowie für das Band 3 (je nach Richtung der AR-Spektroskopie wird dieses Band in den Abbildungen mit $\overline{\Sigma}^3$ oder \overline{T}^3 bezeichnet) beobachtet werden.

Analog zu der Vorgehensweise für Kupfer wurden auch für Silber die Bereiche besonders geringer Photoelektronenintensität mit dunkelgrüner Umrandung und weißer Schattierung markiert. SS_3 liegt innerhalb eines solchen Bereiches. Nach [78] und in Anlehnung an Abbildung 32(b) kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesem Bereich tatsächlich um eine oberflächenprojizierte Bandlücke handelt. Mit einer Bindungsenergie von $(6,97 \pm 0,01)$ eV befindet sich



(a) 19 ML Ag(111)/W(110)

(b) 19 ML Ag(111)/W(110)

Abbildung 41: Energie- und Intensitätsdispersion der Ag(111)/W(110)-Oberflächenbänder einer 19 ML Schicht in senkrechter Emission. Die Intensitäten sind mit dem Strom der Elektronen im Speicherring und der Intensitätscharakteristik des Strahlrohrs bei variabler Photonenenergie normiert. In der Wasserfalldarstellung (links) sind die Spektren mit steigender Anregungsenergie sowohl entlang der Waagerechten als auch entlang der Vertikalen verschoben. Die diskreten Energiepositionen der Bänder (rechts) sind aus Fits der Spektren mit Lorentz-Profilen gewonnen. Das typische Fehlerintervall (oberhalb der Fermienergie) enthält den Fehler der Fitanalyse in der Bindungsenergie und einen maximalen Einstellfehler der Photonenenergie durch den Monochromator.

SS_3 demnach in einer Bandlücke der Ag-Oberflächenbandstruktur und weist zur gleichen Zeit keine Dispersion parallel zu k_{\perp} auf, weshalb dieser Zustand als weiterer Oberflächenzustand der 2D-Bandstruktur von Silberschichten auf W(110) und Mo(110) identifiziert werden kann.

Die Position der Bänder 1 und 2 zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Anregungsenergie und befinden sich zentral im Bereich des Ag-4d-Bandes, es handelt sich demnach um direkte Übergänge aus Volumenzuständen. Weniger eindeutig scheint allerdings die Zuordnung der Bänder 3, SR_2 und SS_4 . Die Nähe zur Bandlücke und die Invarianz gegenüber Veränderungen der Photonenenergie legen nahe, dass es sich bei SR_2 um eine Oberflächenresonanz handelt, die auch für Kupfer beobachtet werden konnte. Bei den beiden Bändern SS_4 entlang der $\bar{\Sigma}_{1-}$ und der $\bar{\Sigma}_{-1}$ -Richtung könnte es sich um einen weiteren Oberflächenzustand handeln. Für Goldschichten wird dieser Zustand von R. Keyling (siehe auch Abb. 32(c)) vorausgesagt und koppelt dort entlang der Dispersion in k_{\parallel} an den Oberflächenzustand SS_3 . Dieses Verhalten kann jedoch durch kein experimentell gewonnenes Spektrum irgendeiner Schichtdicke untermauert werden. Die Tabelle 8 fasst die Kenndaten einiger der identifizierten 2D-Zustände zusammen. Dem ausgedehnten Fehlerintervall einiger Angaben liegt nicht die Fitanalyse sondern die Schwankun-

Oberflächenzustand	E_B [eV]	m^* [m_e]
SS_1	$-0,04 \pm 0,06$	-
SS_2	$1,23 \pm 0,04$	$-2,3 \pm 0,3$
SS_3	$6,89 \pm 0,08$	$1,1 \pm 0,2$
SS_4	$6,96 \pm 0,07$	$2,0 \pm 0,9$

Tabelle 8: Charakteristika der Ag(111)-Oberflächenzustände bei $T = 90$ K. Die Werte jenseits $\bar{\Gamma}_0$ sind jeweils um die Kristallfehlstellung korrigiert. Die Werte sind aus quadratischen Fits mit verschwindendem linearem Glied ($\leq 0,015$ eVÅ) durch die Datenpunkte der jeweiligen Fitanalysen der Ursprungsspektren gewonnen, bei Zuständen mit Symmetrie zum \bar{M} -Punkt wird der Abstand $\bar{\Gamma M}$ im Fit vorgegeben. Als Fermivektor wird der Abstand des Schnittpunktes zwischen Band und Fermikante und dem Kristallimpuls des Bandminimums angegeben. Grundlage der Angaben sind 15 verschiedene Proben unterschiedlicher Schichtdicke ≥ 10 ML. Die Werte für SS_1 sind mit den Werten in Tabelle 1 aus der Literatur zu vergleichen.

gen, denen die Werte von Probe zu Probe unterliegen, zugrunde. Der Oberflächenzustand SS_1 unterliegt zwischen den beiden dargestellten Bandstrukturen 39(a) und 39(b) einer Schwankung von (68 ± 4) meV. Für die *sp*-artigen Oberflächenzustände ist dies mit der strukturellen Besonderheit der Oberfläche zu erklären. Die L-Gap-Oberflächenzustände der Edelmetall-(111)-Oberflächen sind dafür bekannt, einer hohen Delokalisierung auf der Oberfläche zu unterliegen [117]. Durch die Wachstumsbesonderheiten in zwei Domänen mit unterschiedlicher Richtung der dichtgepackten Atomreihen der $[\bar{1}11]_{\text{fcc}}$ -Richtung kommt es zu einem Zusammenbruch der 2D-Bandstruktur sobald die Domänengröße die Kohärenzlänge eines Zustandes erreicht oder unterschreitet. In der Konsequenz nimmt die Bindungsenergie des Zustandes ab und wegen der Einschränkung der Wellenfunktion auf der Oberfläche innerhalb einer Domäne kommt es gleichzeitig mit fallender Domänengröße zu einer steigenden effektiven Masse m^* .

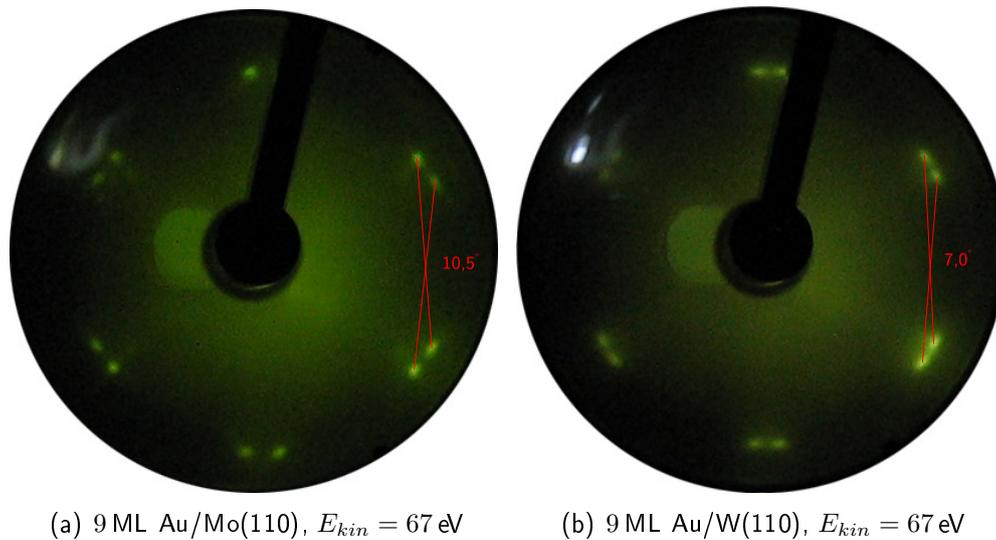
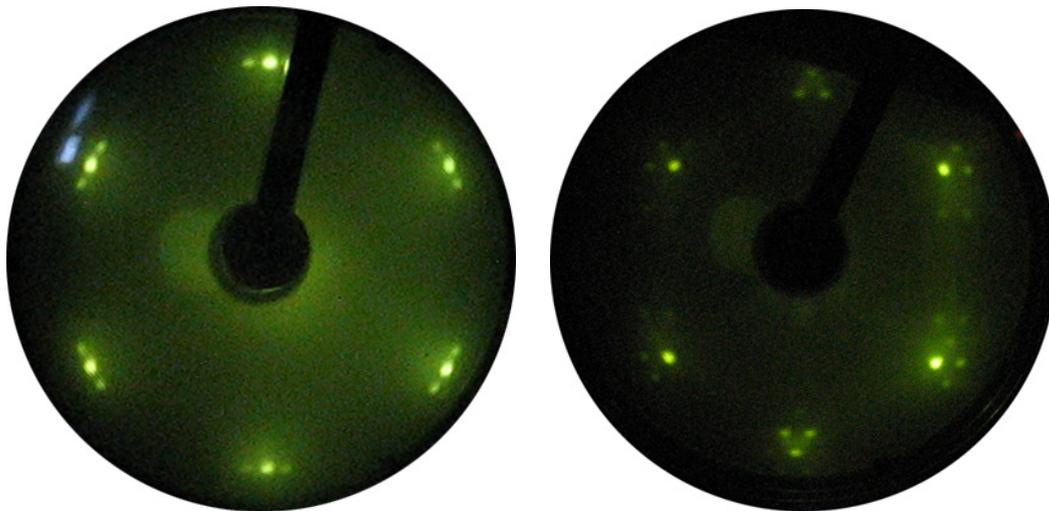


Abbildung 42: Struktur des Au(111)-Oberflächengitters auf Mo(110) und W(110) im Vergleich. LEED-Aufnahmen eines 9 ML-Goldfilmes aufgedampft bei 90 K auf Mo(110) (links) und auf W(110) (rechts). Das Kristallwachstum unterliegt in beiden Fällen der Kurdjumov-Sachs-Geometrie. Auf Mo(111) ergibt sich ein Winkel zwischen den $[1\bar{1}0]_{fcc}$ -Richtungen der beiden Hexagone von $(10,5 \pm 0,2)^\circ$, auf W(110) beträgt der Winkel $(7,0 \pm 0,2)^\circ$.

7.2.3 Gold

Die (111)-Oberfläche von Gold-Einkristallen weist eine komplexe Rekonstruktion auf⁶⁴. Strukturelle Untersuchungen von Gold-Schichten auf $W(110)_{bcc}$ wurden von P. D. Augustus et al. [7] und E. Bauer et al. [9] bei Temperaturen oberhalb von 700 K bzw. 300 K vorgenommen. Danach besitzt Gold auf W(110) entlang der $W[1\bar{1}1]_{bcc}$ -Richtung eine verzerrte hexagonale Struktur, wobei die $Au[11\bar{2}]_{fcc}$ um $\pm 2^\circ$ gegenüber der $W[1\bar{1}1]_{bcc}$ -Richtung zur Kurdjumov-Sachs-Geometrie hin verdreht ist. Die Abbildung 42 zeigt die Elektronenbeugungsmuster einer 9 ML dicken Au-Schicht auf W(110) bzw. Mo(110). In beiden Fällen erkennt man die Wachstumsgeometrie von Silber aus dem vorhergehenden Abschnitt wieder. Bei näherem Vergleich lässt sich erkennen, dass der Winkelversatz der beiden Kurdjumov-Sachs-artigen Sechsecke nicht gleich ist. Stattdessen erkennt man auf Mo(110) bei allen untersuchten Proben mit Schichtdicken oberhalb von 6 ML eine Rotation der Hexagone zueinander von $(10,5 \pm 0,4)^\circ$. Bei auf W(110) präparierten Schichten hingegen ist der Rotationswinkel mit $(7,0 \pm 0,4)^\circ$ signifikant kleiner als der theoretische Wert von $10,53^\circ$ - das $fcc(111)$ -Oberflächengitter erfährt also eine Kompression von 3% entlang der dichtgepackten Richtung. E. Bauer findet bei seinen Wachstumstudien von Au auf W(110) einen Winkel von 4° und damit eine leicht höhere Kompression von 5% [9]. Neben der geringeren Auflösung der LEED-Aufnahmen kann dafür die Präparationstemperatur ausschlaggebend sein. Zwar wird in der entsprechenden Arbeit kein

⁶⁴Näheres hierzu in [151], [3] und [138].



(a) Au/Mo(110), $T = 180 \text{ K}$, $E_{kin} = 96 \text{ eV}$ (b) Au/Mo(110), $T = 296 \text{ K}$, $E_{kin} = 89 \text{ eV}$

Abbildung 43: LEED-Aufnahmen zweier Goldschichten (beide 11 ML). Befindet sich das Substrat bei der Epitaxie auf Raumtemperatur (rechts), entsteht eine eindomänige Struktur und die Au(111)-Oberfläche rekonstruiert in die bekannte Fischgräten-Struktur. Ist das Substrat hingegen bei 180 K (links), bilden sich Inseln beider konkurrierender Strukturen. Außerdem ist keine Oberflächenrekonstruktion zu erkennen. Zum Vergleich mit LN₂-Temperatur siehe Abbildung 42(a).

struktureller Unterschied des Schichtwachstums im Substrattemperaturbereich von 300 K bis 1300 K festgestellt, jedoch zeigt die Erfahrung der vorliegenden Arbeit, dass ein substantieller Unterschied zwischen dem Au-Wachstum bei Raum- und bei LN₂-Temperatur besteht. Die Abbildung 43 zeigt die Elektronenbeugungsmuster zweier Goldschichten auf Mo(110). Resublimiert das Dampf gut⁶⁵ auf einer Mo(110)-Oberfläche bei Raumtemperatur (Abbildung 43(b)), wächst die Goldschicht in einer einzelnen Domäne und kann in Übereinstimmung mit [57] dann die bekannte langweitreichende Fischgräten-Rekonstruktion auf der (111)-Oberfläche ausbilden. Bei dazwischenliegenden Temperaturen (180 K in Abbildung 43(a)) bildet die Schicht Inseln mit eindomänigem Nishiyama-Wassermann-Wachstum und Inseln mit zweidomänigem Kurdjumov-Sachs-Wachstum. Bei diesem Wachstumsmodus konnte in keinem Fall eine Oberflächenrekonstruktion der eindomänigen Inseln beobachtet werden. Diese fand erst dann statt, wenn ausschließlich die Struktur in einer Domäne, wie in Abbildung 43(b), vorlag. Das Gleichgewicht zwischen den einzelnen Rekonstruktionsmodi ist fragil, wie von W. L. Ling et al. [94] jüngst in einer STM-Studie des Au-Wachstums auf der Ru(0001)-Oberfläche gezeigt werden konnte. Ling

⁶⁵Gold wird in einer Reinheit von 99,99 % von Degussa bezogen. Es kann so auf die gleiche zertifizierte Reinheit bei dem aktuellen Weltmarktpreis zugegriffen werden und die um ein Vielfaches höheren Preise von Reinstmaterialien-Lieferanten für Laboranwendungen umgangen werden. Wegen seiner ausgesprochen ausgeprägten Neigung zur Bildung intermetallischer Legierungen wird auf Wolfram-Tiegel zurückgegriffen und die Verdampferzellen bei Leistungen unter 22 W betrieben, was die Resublimationsraten auf $\leq 0,2 \text{ ML/min}$ beschränkt.

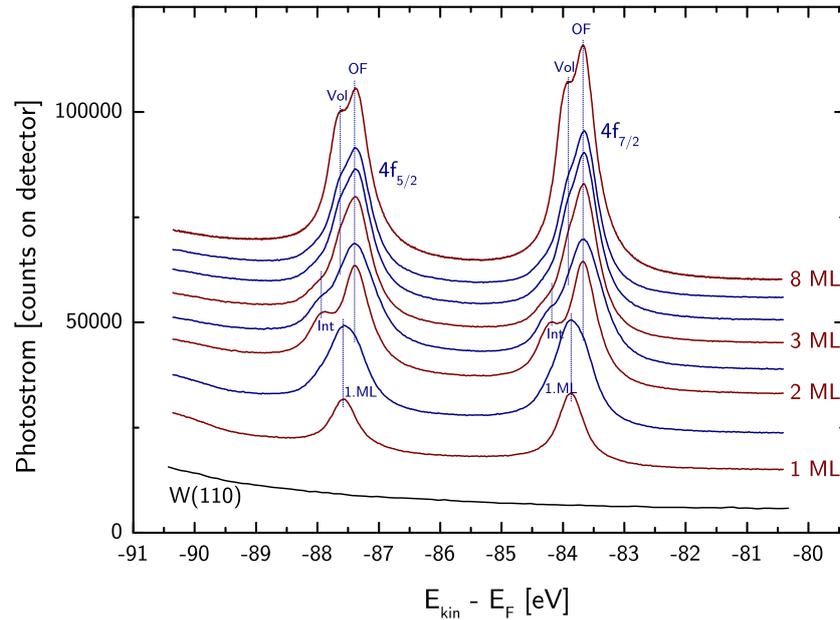


Abbildung 44: Veränderung der Gold4*f*-Rumpfniveaus beim Übergang von einer einzelnen Monolage zum Grenzfall dicker, einkristalliner Filme. Für die bessere Vergleichbarkeit sind die Spektren unterschiedlicher Schichtdicke entlang der Intensitätsachse gegeneinander verschoben. $h\nu = 115$ eV, $T = 90$ K, $E_{\text{pass}} = 5$ eV

beschreibt, dass in der Umgebung einer einzelnen Fehlstelle der Substratoberfläche die Fischgrätenrekonstruktion einer einzelnen Au(111) Monolage für viele hundert Nanometer ausbleibt. Die Ursache der fehlenden Rekonstruktion an der Schwelle zwischen alleinigem Wachstum in Kurdjumov-Sachs- bzw. Nishiyama-Wassermann-Geometrie von Au/Mo(110) ist wahrscheinlich in der Domänenbreite und Inselgröße zu suchen. Für das System Au/W(110) ergaben RHEED-Untersuchungen von Bauer und Kollegen Domänengrößen von lediglich 18 atomaren Abständen. Die Abbildung 44 zeigt die Entwicklung des Au4*f*-Rumpfniveauübergangs bei steigender Schichtdicke vom reinen Substrat zu einer Au-Schicht von 8 ML Dicke, ab der das Spektrum auch bei weiter steigender Schichtdicke keine Änderung mehr erfährt. Eine einzelne Monolage erzeugt ein einfaches Spin-Bahn-Duplett, das sich nach einem Abzug des W(110)-Untergrundes (schwarze Linie in der Abbildung) mit zwei Lorentz-Profilen bei den Bindungsenergien $E_B^{1ML}(4f_{7/2}) = (83,87 \pm 0,03)$ eV und $E_B^{1ML}(4f_{5/2}) = (87,52 \pm 0,03)$ eV fitten lässt. Mit dem Aufbau der zweiten Lage nimmt die Photoelektronenintensität aus dem Monolagenübergang ab und es bildet sich eine Aufspaltung in ein Grenzflächenrumpfniveau bei $E_B^{int}(4f_{7/2}) = (84,23 \pm 0,03)$ eV und $E_B^{int}(4f_{5/2}) = (87,94 \pm 0,03)$ eV und einen oberflächeninduzierten Übergang bei $E_B^{OF}(4f_{7/2}) = (83,66 \pm 0,03)$ eV und $E_B^{OF}(4f_{5/2}) = (87,36 \pm 0,03)$ eV. Dieses Oberflächenrumpfniveau verändert seine Bindungsenergie fortan im Rahmen der Messgenauigkeit relativer Werte von $\pm 0,01$ eV nicht mehr mit steigender Schichtdicke. Die Zwischenlagenkomponente nimmt hingegen ab, während sich die dritte Lage bildet und die Volumenkomponente bei $E_B^{Vol}(4f_{7/2}) = (83,99 \pm 0,03)$ eV und $E_B^{Vol}(4f_{5/2}) = (87,69 \pm 0,03)$ eV hervortritt. Die

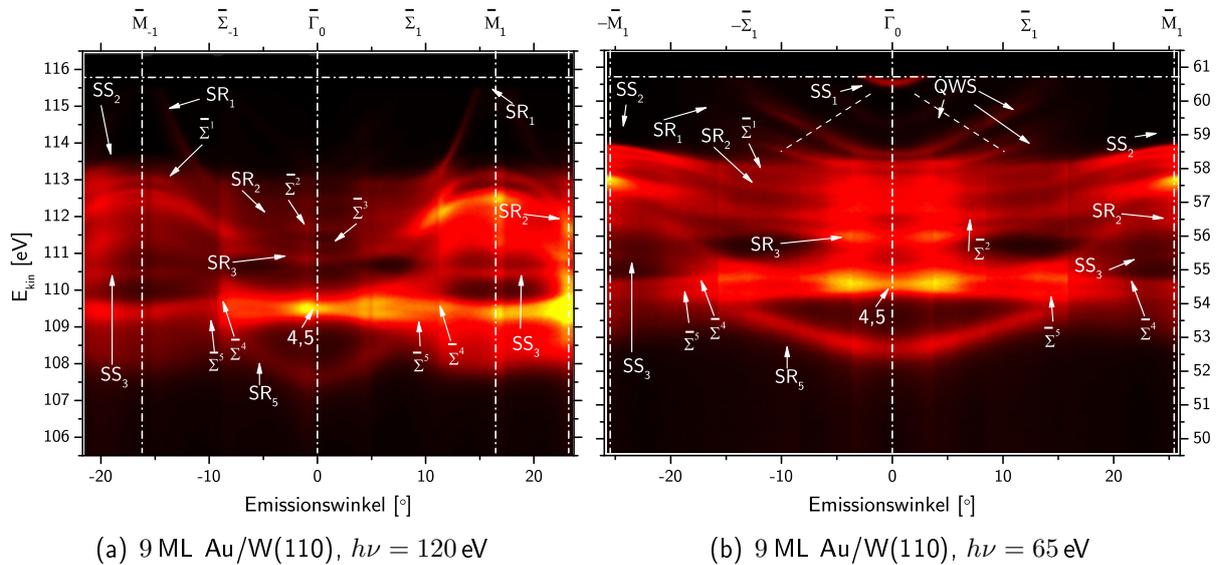


Abbildung 45: Exemplarische AR-Photoelektronenspektren einer 9 ML dicken Goldschicht auf W(110) entlang der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung, 90 K, $E_{\text{pass}} = 5$ eV. Zur besseren Vergleichbarkeit ist das Spektrum bei $h\nu = 65$ eV an der $\bar{\Gamma}_0$ -Achse gespiegelt, sodass sich nach links nicht die $\bar{\Sigma}_{-1}$ -, sondern die $-\bar{\Sigma}_1$ -Richtung ergibt.

Oberflächenrumpfniveau-Verschiebung von $\Delta E_B = (0,33 \pm 0,01)$ eV deckt sich mit der beobachteten Verschiebung am $\text{Au}4f_{7/2}$ von $\Delta E_B = (0,35 \pm 0,01)$ eV zwischen der Volumenkomponenten und derjenigen der fischgrätenrekonstruierten Au(111)-Einkristalloberfläche von P. Heimann und Kollegen [52]. Die deutlich ausgebildete Oberflächenkomponente des dicken Films und ihre klare Trennung von der Volumenkomponente spricht für eine hohe Oberflächenqualität. Zusätzlich zeigt die getrennte Bildung der Übergänge aus der ersten Lage, der Zwischenlage, des Volumens und schließlich der Oberfläche ein definiertes Lage-für-Lage-Wachstum an. Die Oberflächenkomponente stellt sich im Fit abermals etwas breiter als die Volumenkomponente dar, was genau wie bei der Diskussion des $\text{Mg}2p$ -Rumpfniveaus in der kleineren Zahl nächster Nachbarn und der großen Störanfälligkeit der Oberfläche begründet ist.

Die Volumenvaleenzbandstruktur von Gold ist gut bekannt ([23], [155], [31], abgebildet auf Seite 128). Zusammen mit der größeren Spin-Bahn-Aufspaltung im Vergleich zu Silber ermöglicht dies ein genaues Studium des Überganges von drei zu zwei Dimensionen. Experimentell wurde die Valenzbandstruktur von Au-Adsorbatschichten mit ARPES jedoch nur auf Kupfer ([42], [46]), Silber [95], Aluminium [69] und spinaufgelöst auf Platin ([143], [135]), Eisen und Kobalt ([147], [47] und [48]) untersucht. Auf Wolfram liegen die bereits erwähnten Studien von E. Bauer et al. [9] und zudem ARPES-Spektren von H. Knoppe und E. Bauer [81] vor.

Die Valenzbandstruktur eines 9 ML dicken Au-Filmes auf W(110) ist in der Abbildung 45 bei den beiden Anregungsenergien $h\nu = 120$ eV und $h\nu = 65$ eV zu sehen. Das Spektrum wird dominiert vom $\text{Au}5d$ -Valenzband mit einer großen Anzahl schwach dispergierender Zustände,

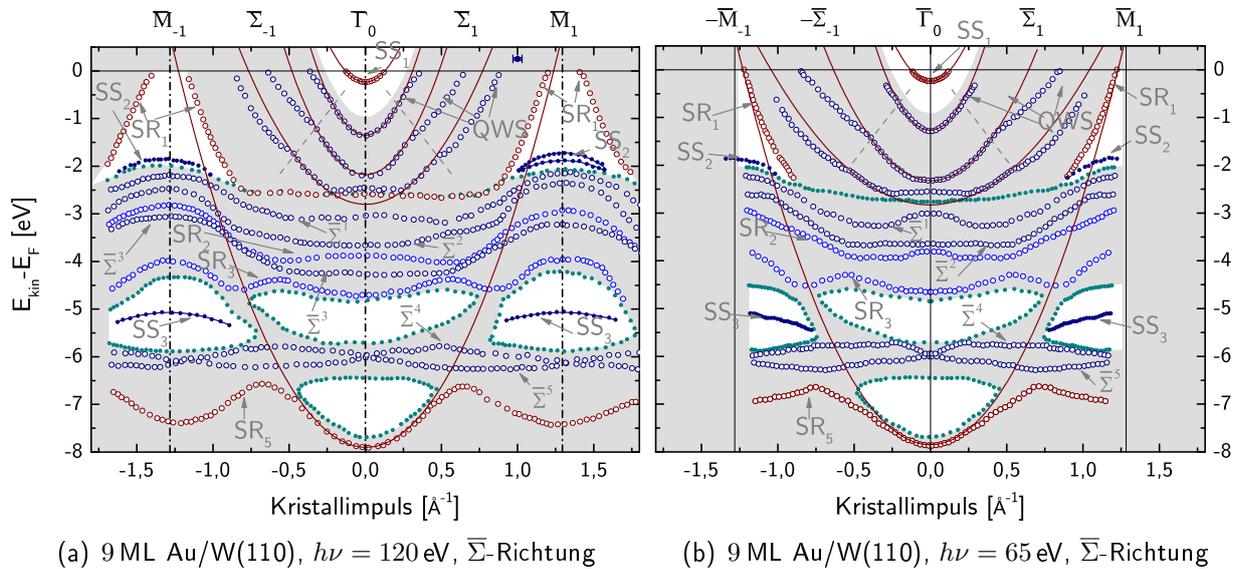
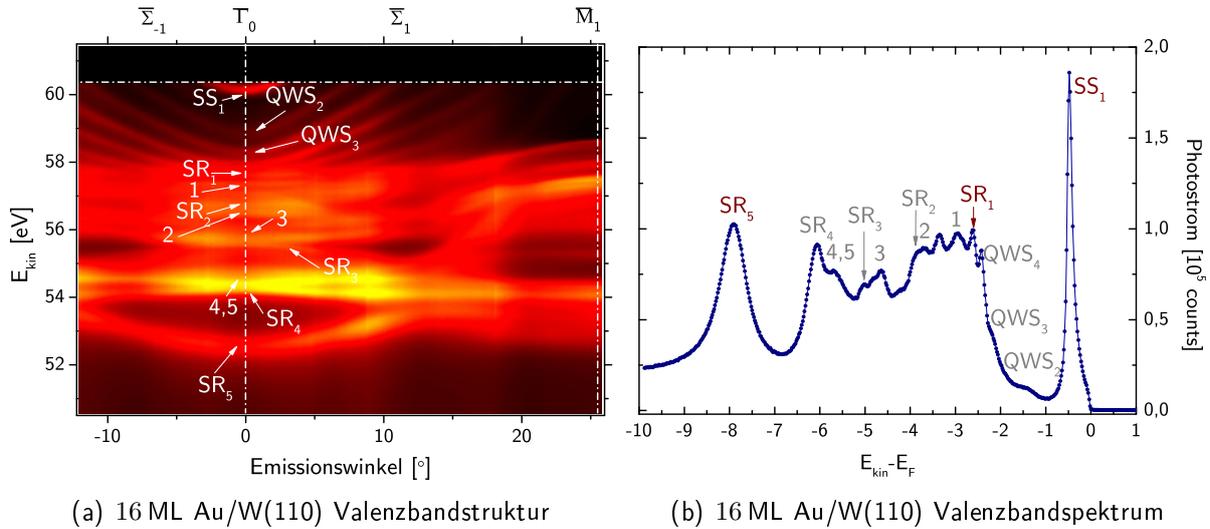


Abbildung 46: Fit-Analyse der AR-Spektren aus Abbildung 45. Die Graphen zeigen die Bandverläufe einer 9 ML dicken Au-Schicht auf W(110), bei $h\nu = 120$ eV (links) und $h\nu = 65$ eV (rechts), 90 K, $E_{\text{pass}} = 5$ eV, zur besseren Vergleichbarkeit sind die Datenpunkte des Spektrums bei $h\nu = 65$ eV (rechts) an der $\bar{\Gamma}_0$ -Achse gespiegelt, sodass sich nach links nicht die $\bar{\Sigma}_{-1}$ - sondern die $-\bar{\Sigma}_1$ -Richtung ergibt. Ein typisches Fehlerintervall der Fitanalyse ist in der linken Abbildung oberhalb der Fermikante angegeben.

das sich wegen seiner im Vergleich zu Silber größeren LS -Kopplungskonstanten über den ausgedehnten Bereich von $\Delta E_{B5d} = 4,07$ eV (von 2,20 eV bis 6,27 eV) erstreckt. Unterhalb des $5d$ -Bandes verläuft parabolisch die von Cu(111) (Abschnitt 7.2.1) und Ag(111) (Abschnitt 7.2.2) bekannte Oberflächenresonanz (hier: SR_5) des Λ_6 -Bandes bei einer Bindungsenergie von 7,92 eV am $\bar{\Gamma}_0$ -Punkt. Oberhalb des Au $5d$ -Valenzbandes sind eine Reihe parabelförmiger Quantentrogzustände und der L-Gap-(111)-Oberflächenzustand symmetrisch um $\bar{\Gamma}_0$ zu erkennen, der in Abschnitt 10 diskutiert werden wird. Die Benennung der Zustände in Abbildung 45 erfolgt nach dem Schema der vorhergehenden Kapitel. Übergänge aus der Volumenbandstruktur werden mit zunehmender Bindungsenergie durchnummeriert und mit der Hochsymmetrierichtung benannt, in der sie beobachtet werden.

Das komplexe Au $5d$ -Valenzband macht die Fitanalyse unersetzlich, um den Verlauf der dominanten Zustände entlang k_{\parallel} zuverlässig verfolgen zu können. Das Photoelektronenspektrum in senkrechter Emission (exemplarisch dargestellt in Abbildung 47(b)) weist ab einer Schichtdicke von 6 Monolagen große Ähnlichkeiten zu dem der Au(111)-Einkristalloberfläche [23] auf. Unterschiede bestehen im Bereich der Oberflächenresonanz SR_5 , deren Übergangsmatrixelement stark von der Photonenenergie abhängt, und die bei Anregung mit HeI_{α} -Strahlung in [23] nicht zu sehen ist. Insgesamt weisen die hohen Intensitäten der oberflächeninduzierten Übergänge der hier präsentierten Photoelektronenspektren abermals auf die hohe Oberflächenqualität hin. Dies



(a) 16 ML Au/W(110) Valenzbandstruktur

(b) 16 ML Au/W(110) Valenzbandspektrum

Abbildung 47: Links: Bandstruktur einer 16 ML Au/W(110)-Schicht entlang k_{\parallel} , die für die Untersuchung der Energie- und Intensitätsdispersion der Oberflächenbänder herangezogen wird. Rechts: Photoelektronenspektrum aus einem Schnitt bei $h\nu = 64$ eV durch die $\bar{\Gamma}_0$ -Linie und Zuordnung der Übergänge. Aus der Wiederholung dieser Prozedur werden die Spektren bzw. die Energiepositionen der Übergänge für Abbildung 48 gewonnen.

betrifft den bekannten L-Gap-Oberflächenzustand SS_1 bei $(0, 407 \pm 0, 004)$ eV (bezeichnet mit SS in [23]), die sp -Oberflächenresonanz SR_1 bei $(2, 61 \pm 0, 01)$ eV (S in [23]) und die d -artigen Oberflächenresonanzen SR_3 und SR_4 bei $(5, 02 \pm 0, 01)$ eV und $(6, 07 \pm 0, 01)$ eV (D_2 und D_1 in [23]). Die zur Einkristalloberfläche in [23] abweichenden Bindungsenergien resultieren aus der substratinduzierten Verzerrung, die weiter oben quantitativ diskutiert wurde. H. Knoppe et al. [81] finden die Übergänge SR_4 und die Übergänge 4 und 5 aus den am Γ_{8+} -Punkt entarteten Volumenbändern Λ_{4+5} und Λ_6 (siehe Abbildung 75(a) auf Seite 128) in umgekehrter Reihenfolge. Die bedeckungsabhängigen Studien in Abschnitt 8.5 werden die Hypothese untermauern, dass es sich bei SR_4 um eine Oberflächenresonanz handelt. Die beiden Volumenübergänge verlieren mit $k_{\parallel} \neq 0$ ihre Entartung und sind in den Abbildungen 45 und 46 als $\bar{\Sigma}^4$ und $\bar{\Sigma}^5$ deutlich zu unterscheiden. Die Übergänge SR_2 und 2 werden von H. Knoppe et al. in Anlehnung an R. Courths et al. den direkten Volumenbandübergängen aus den oberen Bändern Λ_{4+5} und Λ_6 zugeordnet, die ebenfalls am Γ_{8+} -Punkt entartet sind. Verfolgt man die schichtdickenabhängigen Spektren in [81], erkennt man, dass der Übergang mit der dortigen Bezeichnung 5 das gleiche Verhalten mit zunehmender Schichtdicke zeigt, wie die d -artigen Oberflächenresonanzen SR_3 und SR_4 (D_2 und D_3 in [81]).

Die Oberflächenresonanzen SR_1 bis SR_5 zeigen alle die gleiche Intensitätsabhängigkeit von der Photonenenergie, wie die Wasserfalldarstellung in Abbildung 48(a) des 16 Monolagen dicken Goldfilmes zeigt. Mit einem Maximum bei $h\nu = 62$ eV nimmt die Photoelektronenintensität bei geringeren Anregungsenergien stark ab und geht für SR_5 bei 32 eV beinahe auf Null zurück,

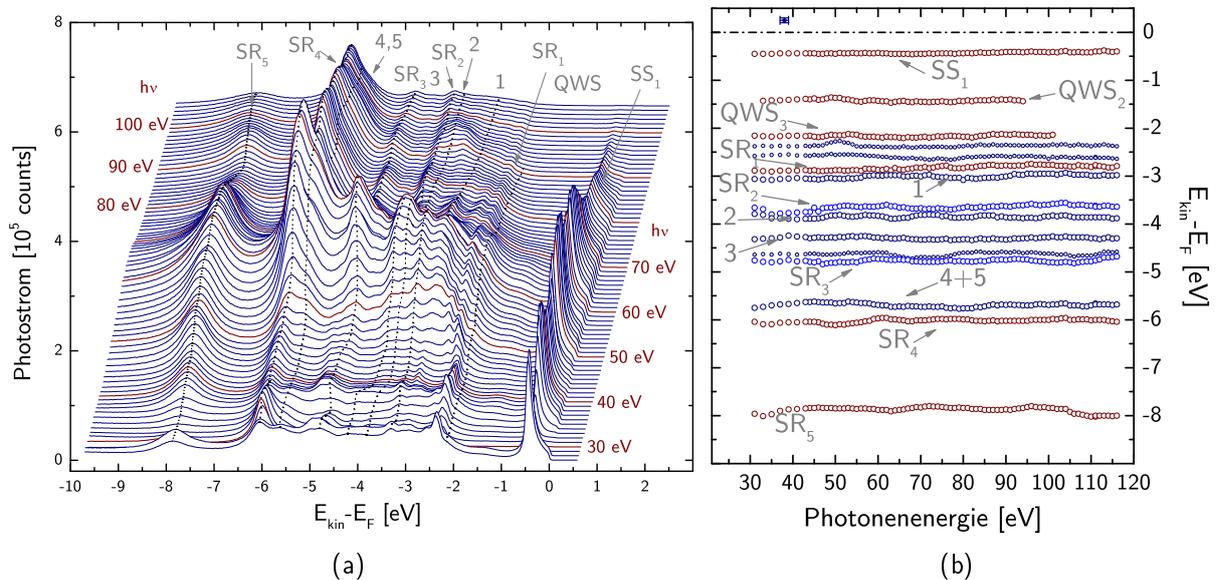


Abbildung 48: Energie- und Intensitätsdispersion der Au(111)/W(110)-Oberflächenbänder der 16 ML dicken Au-Schicht aus Abbildung 47 in einer Wasserfalldarstellung (links). Die Photoelektronenintensitäten sind mit dem Strom der Elektronen im Speicherring und der Intensitätscharakteristik des Strahlrohrs normiert. Die Spektren sind mit steigender Anregungsenergie sowohl entlang der Waagerechten als auch entlang der Vertikalen verschoben. Die diskreten Energiepositionen der Bänder (rechts) sind aus Fits der Spektren mit Lorentz-Profilen gewonnen. Das typische Fehlerintervall (oberhalb der Fermienergie) enthält den Fehler der Fitanalyse in der Bindungsenergie und einen maximalen Einstellfehler der Photonenergie durch den Monochromator in der Energierichtung.

um bei 28 eV zusammen mit dem Oberflächenzustand SS_1 erneut zu einem schmalen lokalen Maximum anzusteigen. Alle Oberflächenresonanzen zeigen gleichzeitig keine Dispersion entlang k_{\perp} , wie für zweidimensionale Zustände zu erwarten ist.

In den Abbildungen 45 und 46 sind neben den diskutierten oberflächeninduzierten Zuständen und den direkten Volumenübergängen die Bänder SS_2 und SS_3 zu erkennen. SS_2 liegt deutlich innerhalb der experimentellen⁶⁶ und theoretischen (siehe Abbildung 32(c)) Bandlücke am Zonenrand. Es handelt sich um den von der Cu(111)-Oberfläche bekannten Tamm-Oberflächenzustand in der Bandlücke symmetrisch zum \bar{M} -Punkt. Dieser Zustand ist in der Literatur meines Wissens trotz der intensiven Studien der Au(111)-Oberfläche nicht erwähnt.

Bei dem Bereich verminderter Photoelektronenintensität, in dem das Band SS_3 (siehe Abbil-

⁶⁶Wie für Kupfer und Silber wurden auch für die diskrete Valenzbandanalyse der Goldschicht innerhalb der Fitanalyse diejenigen Punkte festgehalten, in denen die Photoelektronenintensität unterhalb eines Zehntels des Mittelwertes des entsprechenden Spektrums fällt, (grüne Punkte in Abbildung 46), wodurch in der Darstellung der Dispersionsrelation entlang k_{\parallel} Bereiche eingegrenzt werden, die stark mit den Bandlücken der oberflächenprojizierten Bandstruktur korreliert sind.

dung 46) verläuft, handelt es sich nach den Bandstrukturberechnungen einer freistehenden 10 Monolagen dicken Goldschicht (siehe Abbildung 32(c) und [78]) nicht um eine Bandlücke der oberflächenprojizierten Bandstruktur. Dennoch ergibt die Slabrechnung von R. Keyling an dieser Stelle des \vec{k} -Raumes ein Oberflächenband, das an den Oberflächenzustand in der Bandlücke um $\bar{\Gamma}$ anknüpft. Dieses Oberflächenzustandsband ist für Kupfer und Silber auf W(110) und Mo(110) zu beobachten, kann jedoch für Gold auf keinem der beiden Substrate und ebenso bei keiner untersuchten Photonenenergie nachgewiesen werden. Stattdessen tritt das Band deutlich hervor, wenn es in die Region geringer Zustandsdichte um \bar{M} eintritt. Durch die Fitanalyse gelingt es nicht, das Band der Oberflächenresonanz SR_4 über die Dispersion der Bänder 4 und 5 hinweg zu verfolgen. Es könnte sich demzufolge bei SS_3 um die Fortsetzung der Oberflächenresonanz SR_4 handeln, deren Ankopplung außerhalb des 4- und 5-Bandbereiches an die Volumenzustände abnimmt, und folglich als Oberflächenzustand stärker hervortritt.

Der Untersuchung der Dispersion der Bänder entlang der L-Richtung mithilfe variabler Photonenenergie in Abbildung 48(b) liegt ein 16 Monolagen dicker Gold-Film auf W(110) zugrunde. Dennoch ergeben die in Abbildung 48(a) dargestellten Spektren zwar eine ausgeprägte Variation der Übergangsmatrixelemente, jedoch ist eine Energiedispersion und damit eine Dispersion der Bänder entlang k_{\perp} nicht auszumachen. Studiert man die Volumenbandstruktur von Gold in Abbildung 75(a) erkennt man eine Dispersion der Au5d-Bänder. Für die direkten Bandübergänge 1 bis 5 in der Oberflächenbandstruktur in Abbildung 48(a) aus diesen Bändern wäre eine solche Dispersion demnach zu erwarten. Gleichzeitig zeigt der zugrundeliegende Goldfilm eine ausgeprägte Dispersion entlang k_{\parallel} (siehe Abbildung 47(a)), was ein hohes Maß an Oberflächenkristallinität nachweist. Die Ursache kann demnach nicht in einer schlechten Kristallinität senkrecht zur Oberfläche liegen, die die Ausbildung einer Banddispersion in dieser Richtung unterdrücken würde. Stattdessen weist die Untersuchung der Photonenenergieabhängigkeit darauf hin, dass die zweidimensionale Bandstruktur von Gold selbst in einer Schicht dieser Dicke noch überwiegt. Die d -artigen Bänder haben also nachweislich eine Delokalisierung senkrecht zur Oberfläche, die der vorliegenden Schichtdicke mindestens entspricht, sodass bei diesen Übergängen der d -artige, k_{\perp} -dispersionslose Quantentrogcharakter der Bänder überwiegt. Auf den Übergang von quantentrogartigem Zustand zur projizierten Bandstruktur wird allgemein im nächsten Abschnitt, für Gold im Speziellen in Kapitel 8.5 eingegangen.

7.3 Zusammenfassung der elektronischen und strukturellen Besonderheiten von Mg, Cu, Ag und Au auf W(110) und Mo(110)

Die (110)-Oberflächen von Molybdän und Wolfram lassen sich mit großer Reinheit und rekonstruktionsfrei präparieren und bieten gute Voraussetzungen für das epitaktische Schichtwachstum von Magnesium, Kupfer, Silber und Gold. Alle vier Metalle bilden Schichten ihrer hexagonal-dichtgepackten Oberflächen. Dies sind für hcp-Magnesium die (0001)- für die fcc-Edelmetalle die (111)-Oberflächen.

Magnesium zeigt auf beiden Substratoberflächen van-der-Merwe-Wachstum in der Nishiyama-

Wasserman-Geometrie. Bereits die erste Monolage bildet ein regelmäßiges hexagonales Oberflächengitter und die Untersuchung der Elektronenbeugungsreflexe zeigt im Rahmen der Analysegenauigkeit von einigen Prozent, dass die laterale Gitterkonstante ab der ersten Lage der Volumengitterkonstanten gleich ist und sich mit steigender Schichtdicke nicht ändert. Ab drei Lagen sind keine Substratreflexe im Beugungsmuster zu erkennen, das bis in die 5. Ordnung herein beobachtet werden kann. Folglich besteht ein hohes Maß an Oberflächenkristallinität einer geschlossenen Magnesiumlage.

Die Wachstumsgeometrie von Kupfer, Silber und Gold auf Mo(110) und W(110) nimmt mit steigender Ordnungszahl an Komplexität zu. Kupfer wächst in einer einzelnen Domäne auf beiden Substraten, in der ersten Lage mit einer Gitterkompression entlang $[\bar{1}\bar{1}1]_{\text{fcc}}$, die innerhalb der nächsten Lagen relaxiert. Silber bildet schon vor dem Abschluss der ersten Atomlage zwei Domänen aus, in denen der Gitterversatz zu beiden Substraten durch eine Rotation um $\pm 4^\circ$ kompensiert wird. Bei diesem Rotationswinkel ist auf dem rechteckigen Oberflächengitter der Substrate keine strenge hexagonale Struktur möglich, was zu einer Kompression der Schicht um einige Prozent führt. Die Relaxationsdrehung nimmt in den Folgelagen zu und erreicht einen Wert von ca. 11° entsprechend der Geometrie nach Kurdjumov und Sachs nach 5 bis 6 Lagen. Die Wachstumscharakteristika von Gold sind stark von den Präparationsparametern abhängig. Bei einer Präparationstemperatur unterhalb von 90 K und nach anschließendem Tempern können auf beiden Substraten rekonstruktionsfreie Goldoberflächen präpariert werden. Das Wachstum erfolgt, wie das von Silber, in der zweidomänigen Kurdjumov-Sachs-Geometrie. Auf Mo(110) sind die beiden Domänen in dicken Schichten um $10,5^\circ$ auf W(110) nur um 7° zueinander verdreht. Bei höheren Präparationstemperaturen kommt es zunächst zu einer Koexistenz beider konkurrierender Wachstumsmodi und es bilden sich Bereiche eindomänigen und zweidomänigen Wachstums. Ab einer Präparationstemperatur von 180 K überwiegt das Wachstum in einer einzelnen Domäne nach Nishiyama und Wassermann und es kommt zur bekannten Fischgräten-Rekonstruktion der (111)-Oberfläche.

Das hohe Maß der Oberflächenkristallinität spiegelt sich auch in den experimentellen Oberflächenvalenzbandstrukturen wider. Die Dispersionsrelation des Valenzbandes von Mg(0001) auf beiden Substraten zeigt den Verlauf der *sp*-Shockley-Zustände in den Bandlücken um $\bar{\Gamma}$ und \bar{M} und einer Reihe parabolischer Quantentrogzustände. Ab einer Schichtdicke von 9 Monolagen verschwinden substratinduzierte Charakteristika weitgehend, die Zustände verlaufen im Wesentlichen störungsfrei und können entlang der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ - und der $\bar{\Gamma}\bar{K}\bar{M}$ -Richtung bis in die zweite bzw. dritte Oberflächenbrillouinzone hinein verfolgt werden. Die Studie des *2p*-Oberflächenrumpfniveausplittings bestätigt die hohe epitaktische Qualität, die geringe Oberflächenrauigkeit und hohe -reinheit.

Die elektronischen Valenzbandstrukturen der Adsorbatschichten von Kupfer, Silber und Gold zeigen konzeptionell starke Ähnlichkeiten, unterscheiden sich aber maßgeblich in ihrer *LS*-Kopplungsstärke und somit in den Details ihrer elektronischen Valenzbandstruktur. Die *3d*-, *4d*-, bzw. *5d*-Valenzbänder nehmen mit wachsender Ordnungszahl besonders in Bereichen für $k_{\parallel} \neq 0$ an Komplexität und Ausdehnung zu. Mithilfe ausgedehnter Untersuchungen der Bandstrukturen in einem weiten Bereich von Anregungsenergien konnten die beobachteten Bänder direkten Volumenübergängen und Emissionen aus oberflächeninduzierten Zuständen zugeordnet werden. Besonders für Silber- und Goldschichten waren diese Oberflächenresonanzen und

-zustände jenseits von $\bar{\Gamma}$ weitgehend unbekannt und wurden hier erstmalig dargestellt. Die vorgestellten Schichtsysteme eignen sich hervorragend zum Studium zweidimensionaler elektronischer Strukturen und deren Übergang zur Volumenbandstruktur.

Die Komplexität dabei hängt nicht nur von den einzelnen Systemen ab, sondern unterliegt zudem unterhalb einer bestimmten Mindestschichtdicke starken bedeckungsabhängigen Modifikationen. Diesem Phänomen soll im nächsten Abschnitt Rechnung getragen werden.

8 Schichtdickenabhängige elektronische Merkmale

Im vergangenen Abschnitt wurden elektronische Besonderheiten in der Valenzbandstruktur, die sich mit der Schichtdicke maßgeblich ändern, aus der Diskussion weitgehend ausgenommen. Es sind hier zwei Phänomene zu unterscheiden. Zum einen die Quantentrogzustände und zum anderen die Störungen im Verlauf der Banddispersion $E(k_{\parallel})$, die durch die Substrat-Film-Grenzschicht induziert werden. Im folgenden Abschnitt sollen die sp - und d -artigen Quantentrogzustände der untersuchten Dünnschichtsysteme analysiert werden, auf die Substrat-Film-Wechselwirkungen wird später in den Abschnitten 9 und 10 eingegangen.

In allen bisher gezeigten Bandstrukturen von Adsorbatschichten auf den (110)-Oberflächen von Wolfram und Molybdän sind eine unterschiedlich große Zahl von sp -artigen Bändern mit parabolischer Dispersion symmetrisch um den $\bar{\Gamma}_0$ -Punkt zu erkennen. In einigen Fällen (siehe beispielsweise 16 ML Au/W(110) auf Seite 76) zeigt die Abhängigkeit der d -Bänder von der Anregungsenergie nicht die zu erwartende Dispersion entlang k_{\perp} . Verursacht wird dies dadurch, dass auch die d -Band-Zustandsdichte der oberflächenprojizierten Bandstruktur mit steigender Schichtdicke quantisiert aufgebaut wird. Diese d -artigen Quantentrogzustände sind bekannt [96, 114], aber wegen der hohen Anzahl von Zuständen in einem kleinen Energiebereich der d -Bandübergänge selbst am $\bar{\Gamma}_0$ -Punkt und besonders in höheren Schichtdicken nur lückenhaft untersucht.

Der nächste einleitende Abschnitt wird die Grundlagen des theoretischen Modells legen, mit dem die entsprechenden Quantentrogssysteme in den darauf folgenden Abschnitten weiterführend diskutiert werden sollen.

8.1 Theoretische Beschreibung der Schichtdickendispersion von Quantentrogzuständen

Auf den Seiten 14 bis 18 und im Anhang A wird das Verhalten und die Besonderheiten von Quantentrogzuständen (QTZ) einleitend diskutiert. Wegen der Abhängigkeit der Energieniveaus der QTZ von der Schichtdicke kommt es zu einer Oszillation der Zustandsdichte an der Fermikante, wodurch eine Großzahl von makroskopischen Eigenschaften der Materie bedeckungsabhängig manipuliert werden können. So können beispielsweise substanziale Änderungen der Austrittsarbeit [15], der Oberflächenreaktivität [1], der Wachstumsmorphologie [154, 15], des Vorzeichens und der Stärke des Hall-Koeffizienten [70] und der Übergangstemperatur zur Supraleitung [107] beobachtet werden, wenn die Bedeckung um nur eine Monolage variiert wird. Diese bedeckungsabhängigen Eigenschaften können genutzt werden, um gezielt Systeme mit gefragten physikalischen Eigenschaften herzustellen oder um die Abhängigkeiten einiger dieser Eigenschaften untereinander systematisch zu studieren.

In den einleitenden Abschnitten konnte gezeigt werden, dass die Lösung des rechtwinkligen Potenzialtopfes mit endlich hohen Potenzialwänden für das konkrete Schichtsystem Ag/W(110) unzureichend für die Beschreibung der experimentell gewonnenen Energieeigenwerte der QTZ ist. Die Phasenverschiebungen an der Vakuum- (ϕ_B) und an der Substratgrenzschicht (ϕ_C) werden durch die Rechteckpotenziale zu vereinfacht repräsentiert. Insbesondere findet die Substratbandstruktur nur in der Potenzialwall-Höhe, nicht aber in seiner Form Berücksichtigung,

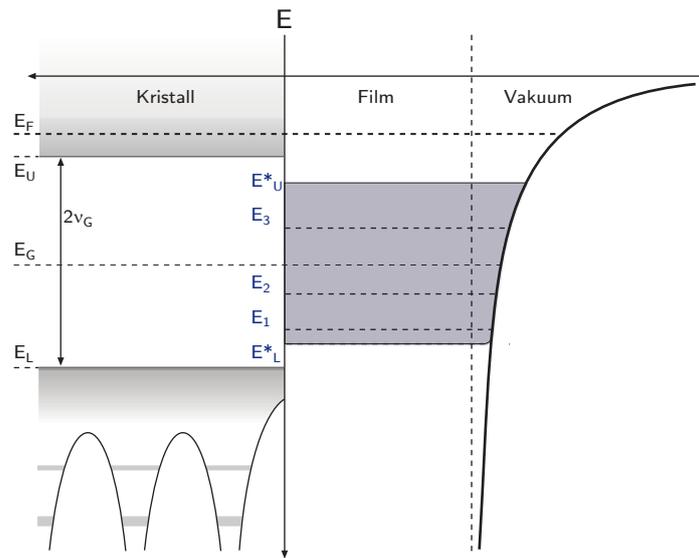


Abbildung 49: Verdeutlichung der Bildung eines Quantentrops in einem metallischen dünnen Film: Substratseitig ist er durch die entsprechende Bandlücke, vakuumseitig durch ein Bildladungspotenzial der Form $-\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 \cdot 2z}$ begrenzt. An beiden Seiten erfährt die Elektronenwellenfunktion einen Phasensprung (ϕ_C am Substrat und ϕ_B am Vakuum).

was besonders im unteren und mittleren Schichtdickenbereich zu signifikanten Beiträgen der Phasenverschiebung sorgt. Daher soll hier ein neues Modell vorgestellt werden, welches die Beschränkungen des einfachen Potenzialtopfes aufhebt.

Die Ausgangssituation aus Abschnitt 1.3.2 bleibt bestehen. Zu lösen ist das einfache Phasenproblem einer Wellenfunktion beim Durchlaufen einer dünnen Schicht der Dicke $d = Na$. Zusammen mit den Phasenverschiebungen ϕ_B und ϕ_C , denen die Wellenfunktion bei der Reflexion am bildladungsähnlichen Potenzialverlauf am Vakuum und an der durch eine Bandlücke der Größe $2\nu_G$ verursachten Barriere an der Grenzschicht (siehe Abbildung 49) und durch die große Eindringtiefe unterliegt, ergeben sich Quantentrogzustände bei den Energien E_1 bis E_n immer dann, wenn die Gesamtphase ein Vielfaches von 2π ist:

$$\phi_B + \phi_C + 2k_{\perp}d = 2n\pi. \quad (8.1)$$

Dieses Phase-Accumulation-Modell in seiner typischen Form [134] leitet sich aus der Beschreibung von Oberflächenzuständen als Lösungen der Schrödingergleichung einer Bildladung vor der Oberfläche nach P. M. Echenique und J. B. Pendry [29] ab. Das Modell wurde erfolgreich für eine große Anzahl von *sp*- und *d*-artigen Quantentrogzuständen angewandt [96], wobei die Übereinstimmung zwischen den aus dem Modell gewonnenen und experimentellen Quantentrogenergien im Allgemeinen mit der Schichtdicke, also der Trogbreite, zunimmt. Allerdings werden die einflussnehmenden Phasen im Allgemeinen unzureichend berücksichtigt, wodurch sich vor allem bei geringen Schichtdicken große Differenzen zwischen Theorie und Experiment ergeben. Für eine realitätsnahe Beschreibung der Bindungsenergien von Quantentrogzuständen ist also

eine genaue Kenntnis der Phasenverschiebungen an den Grenzflächen und der Komponente k_{\perp} des Wellenvektors der Bloch-Welle innerhalb der Adsorbatschicht unerlässlich.

Eine nützliche Form der Phasenverschiebung bei der Reflexion am asymptotischen Bildladungspotenzial $V_B \sim -1/4z$ wird von E. G. McRae und M. L. Kane [100] im Rahmen einer Wentzel-Kramers-Brillouin-Näherung des Potenzials abgeleitet:

$$\phi_B = \pi \cdot \sqrt{\frac{3,4 \text{ eV}}{E_V - E}}. \quad (8.2)$$

Gleichung 8.2 wird angesetzt, um die Phasenverschiebung am Bildladungspotenzial zu beschreiben, wobei die Energie E von der unteren Valenzbandkante E_L^* des Filmmaterials (Trogtiefe) aus gemessen und E_V die Vakuumenergie oberhalb der Oberfläche ist. In letztere geht die Austrittsarbeit ϕ ein. Die Phasenverschiebung ϕ_C , die bei der Reflexion der Bloch-Welle an der Substrat-Film-Grenzschicht auftritt, wird durch die empirisch gewonnene Beziehung [133, 30]

$$\phi_C = 2 \arccos \sqrt{\frac{E - E_L}{E_U - E_L}} - \pi \quad (8.3)$$

bestimmt. E_L und E_U sind die Energien der unteren und der oberen Kante der projizierten Bandlücke des Substrates (siehe Abbildung 49). In diesem Fall wird E in Analogie zu oben von der unteren Kante E_L der Bandlücke aus gemessen. In dieser Weise wird dem Einfluss der Position und der Größe $2\nu_G$ der Bandlücke im Substrat für die Bindungsenergien der stationären Quantentrogzustände E_1 bis E_n im Film Rechnung getragen. Diese Näherung erzielt den erwünschten Verlauf für die Phasenverschiebung ϕ_C , die sich an den Bandkanten sprunghaft ändert.

Für den Wellenvektor der Bloch-Welle innerhalb des Filmes gibt es in der Literatur verschiedene Ansätze. Etabliert ist der Ansatz des quasi-freien Elektrons, das sich zwischen den beiden Grenzschichten frei bewegen kann [134]. In diesem Fall wird der Wellenvektor in einem Modell der periodischen Bandstruktur zweier Bänder aus der Lösung der Determinantengleichung [133, 134]

$$D = \begin{vmatrix} E_0(k_{\perp}) - E & \nu(G) \\ \nu(-G) & E_0(k_{\perp} - G) - E \end{vmatrix} = 0 \quad (8.4)$$

gewonnen. Hierbei ist für das freie Elektron $E_0(k_{\perp}) = (\hbar^2/2m)k^2$ und die Energie E wird wie im Ausdruck 8.3 von der unteren Kante der Substratbandlücke aus gemessen. G ist ein reziproker Gittervektor am Zonenrand, wobei $\nu(G)$ der relative Fourierkoeffizient des Kristallpotenzials und der Abstand von $\nu(-G)$ nach $\nu(G)$ die Größe der Bandlücke darstellt. Mittels $E_G = (\hbar^2/2m)G^2$ lässt sich die Mitte der Bandlücke bestimmen. k_{\perp} ist der zur Lösung gesuchte Wellenvektor. Die Lösung der Determinantengleichung ergibt

$$k_{\perp}(E) = \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2}} \left(\sqrt{E_G} - \sqrt{4E + E_G - 4\sqrt{EE_G + \nu^2(G)}} \right), \quad (8.5)$$

womit eine Lösung von Gleichung 8.1 mit einem kleinen Satz von Parametern möglich ist. Diese Parameter sind die Positionen E_L , E_U , $E_G = (E_L + E_U)/2$ und Größe $2\nu_G$ der Substratband-

lücke, die Position des Valenzbandminimums E_L^* im Adsorbatfilm, Austrittsarbeit ϕ des Adsorbatfilmmaterials und die Lagendicke einer einzelnen atomaren Adsorbatlage a_0 . Diese Parameter sind größtenteils bekannt oder ergeben sich in guter Näherung aus den Volumenbandstrukturen von Substrat und Adsorbatfilmmaterial entlang der Oberflächennormalen der entsprechenden Kristallorientierung. Es muss jedoch beachtet werden, dass gerade in ultradünnen Filmen Abweichungen der Bandkanten, der Austrittsarbeit und des Lagenabstandes auftreten können.

Es hat sich im Zuge der Untersuchungen dieser Arbeit ergeben, dass ein zweiter Ansatz zur Lösung des Wellenvektors der Elektronen im Adsorbatfilm größere Übereinstimmungen mit den experimentell gewonnenen Eigenenergien der Quantentrogzustände liefert. Hierfür wird die Adsorbatschicht näherungsweise als eine lineare Kette von Atomen entlang der Oberflächennormalen beschrieben, die dann im Zuge der Methode starker Kopplung, bzw. der LCAO-Methode gelöst wird. Hierbei werden die Elektronen nicht wie zuvor als frei durch die Adsorbatschicht beweglich angenommen, sondern jeweils fest ihren Atomen zugeordnet. Die Eigenenergien erhält man dann durch die Linearkombination der Atomorbitale und das Kristallpotenzial durch die Linearkombination der Atompotenziale jedes Kettenglieds mit dem seines Nachbarn. In diesem Bild werden die Quantentrogzustände nicht als stehende Bloch-Wellen verstanden, die bei der Überlagerung mit sich selbst bei Reflexion an den Grenzflächen entsteht, sondern als die Lösungen der quantisierten Eigenenergien einer linearen Atomkette. Dementsprechend sind in diesem Modell ϕ_C und ϕ_B nicht die Phasenverschiebungen einer Welle bei der Reflexion an den Grenzflächen, sondern diejenigen Phasenverschiebungen, die die Randbedingungen der Wellenfunktion darstellen. $2k_{\perp}d$ ist dementsprechend die Phasenänderung der Wellenfunktion innerhalb des Films, die gewährleistet, dass die Welle kontinuierlich an die Randbedingungen anknüpft.

Im eindimensionalen LCAO-Modell der linearen Atomkette auf die quantisierten Zustände innerhalb der Kette (hier der Adsorbatfilm) [44, 55, 142, 114] ergibt sich für die Phasenänderung innerhalb der Adsorbatschicht

$$2k_{\perp}d = 2k_{\perp}Na_0 = 2N \arccos \left(1 - \frac{2E}{E_U^* - E_L^*} \right). \quad (8.6)$$

Wie bereits zuvor sind E_L^* und E_U^* die untere bzw. obere Kante des Bandes, das der Quantisierung unterliegt. Für die Atomkette mit endlicher Länge ergibt sich die Quantisierung entsprechend [24] direkt aus der Eigenenergie ϵ des Atomorbitals,

$$E(k_j) = \epsilon + 2t \cos(k_j a_0) \quad \text{mit} \quad k_j = \frac{\pi j}{a(N+1)}, \quad j = 1, \dots, N. \quad (8.7)$$

t ist hierbei das Überlappintegral der Wellenfunktion nächster Nachbaratomorbitale. Steigt die Anzahl der Atome N in der Kette an, wächst auch die Anzahl der Zustände $E(k_j)$, bis sich im kontinuierlichen Grenzfall die Volumenbanddispersion ergibt.

Mit einem der beiden oben vorgestellten Ansätze für den Term $2k_{\perp}d$ kann die Gleichung 8.1 bei bekanntem ϕ_C und ϕ_B gelöst werden. Dies kann entweder numerisch oder wie im Folgenden

graphisch geschehen⁶⁷. Dazu müssen $\phi_C + \phi_B - 2n\pi$ und $-2k_{\perp}d$ für variable Quantenzahlen n und Adsorbatschichtdicken N aufgezeichnet und die Schnittpunkte der beiden Graphen bestimmt werden.

Eine Stärke dieser Methode ist, dass sie gänzlich ohne freie Parameter und mit einem begrenzten Satz von vorgegebenen Parametern auskommt. Der Ansatz kann allerdings weiter verbessert werden. Die an den Potenziälsprüngen auftretende Phasenverschiebung ϕ_C an der Substrat-Film-Grenzschicht wird nur mit der empirisch gewonnenen Formel 8.3 beschrieben. Diese galt in den Beispielen, aus denen sie abgeleitet wurde, für Bereiche absoluter Bandlücken des Substrates, an denen keine Hybridisierung und keine Streuung der Adsorbatzustände an Substratzuständen auftraten. Die im Abschnitt 7 vorgestellten Bandstrukturen der Adsorbatschichten von Mg, Cu, Ag und Au weisen jedoch alle Wechselwirkungen mit Substratbändern auf, die sich als Kinken (siehe beispielsweise Abbildung 39 auf Seite 66) in den parabolischen Bandverläufen der Quantentrogzustände bemerkbar machen⁶⁸. Ausschlaggebend hierfür ist die Tatsache, dass weder W(110) noch Mo(110) im gesamten Valenzbandbereich von Interesse eine absolute Bandlücke in der oberflächenprojizierten Bandstruktur aufweisen, worauf detailliert in Abschnitt 6 eingegangen wurde. Ein großer Teil der zu untersuchenden Quantentrogzustände liegt demzufolge außerhalb der Bandlücke. Zwar zeigen die erwähnten Kinken in den Bandverläufen eine Wechselwirkung zwischen den Quantentrogzuständen und den Substratvolumenbändern an, jedoch beweist die Existenz der Quantentrogzustände, dass die Anknüpfung an die Substratvolumenbänder nicht sehr stark sein kann. Quantentrogzustände bei denen eine Ankopplung an die Substratbänder wegen unterschiedlicher Symmetrie der beteiligten Wellenfunktionen oder wegen Unterschieden in den Kristallparametern möglich ist, wurden von T. Miller et al. und T. C. Chiang [101, 17] bereits beobachtet. Um der Hybridisierung an der Grenzschicht Rechnung zu tragen, wird die aufgebaute Phasenverschiebung innerhalb des Filmes $2k_{\perp}d$ um den Term ϕ_H erweitert. Dieser Beitrag wird zum einen gemäß der Herleitung 1.10 auf der Seite 18 experimentell und zum anderen in Anlehnung an Gleichung 8.6 und [130] aus

$$\phi_{H,S} = -2 \left(\arccos \left(1 - \frac{2E}{E_U^S - E_L^S} \right) \right) \quad (8.8)$$

rechnerisch bestimmt. E_U^S und E_L^S sind die untere und die obere Kante des entsprechenden Substratbandes S , an dem eine Streuung stattfindet.

8.2 Magnesium

Das Schichtwachstum von Magnesium auf den beiden Substraten W(110) und Mo(110) wurde bereits anhand von LEED- und Rumpfniveau-Studien diskutiert. Die elektronische Struktur mitteldicker und dicker Filme und die Ähnlichkeiten zur (0001)-Oberflächenbandstruktur einkristalliner Proben wurde auf den folgenden Seiten vorgestellt. Dieser Abschnitt befasst sich, an die oberen Diskussionen anknüpfend, mit den schichtdickenabhängigen elektronischen Besonderheiten.

⁶⁷Die Lösungen in dieser Arbeit wurden numerisch gewonnen, zur besseren Darstellung soll hier aber die grafische Lösung zur Diskussion herangezogen werden.

⁶⁸Detaillierter wird auf diese Wechselwirkungen in Abschnitt 9 eingegangen.

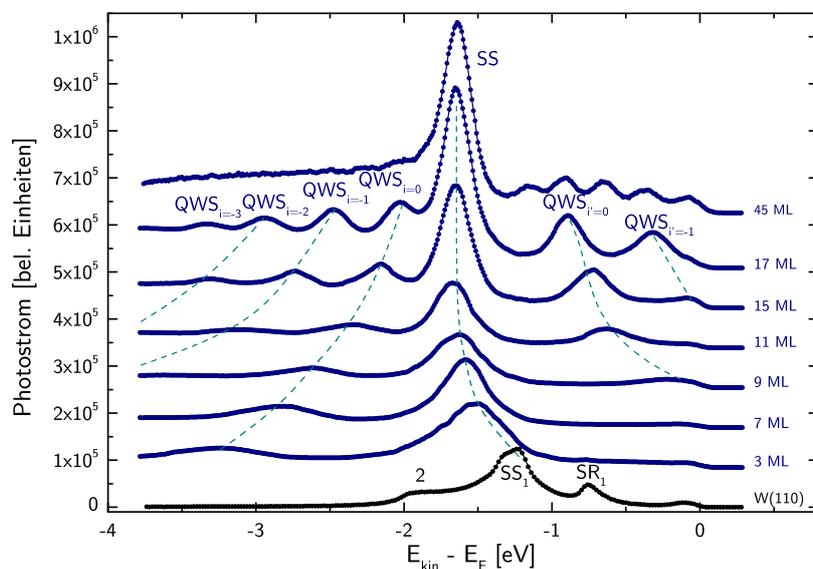


Abbildung 50: Exemplarische schichtdickenabhängige Mg(0001)-Spektren. Zur Übersichtlichkeit wurden die Spektren mit steigender Schichtdicke entlang der Intensitätsachse verschoben. Zum Vergleich gibt die erste Kurve das Spektrum einer sauberen W(110)-Oberfläche in normaler Emission an. Mit zunehmender Mg-Bedeckung geht das Photoelektronensignal des W(110)-Oberflächenzustandes SS_1 in den Übergang aus dem Mg(0001)-Oberflächenzustand über. ($h\nu = 52$ eV)

Die Quantentrogzustände, die sich in Magnesiumfilmen ausbilden, sind in den ARPES-Spektren der Abbildungen 27 und 28 bereits aufgefallen. Diskutiert werden die Quantentrogzustände von dünnen Mg-Schichten mit Slab-Rechnungen für freistehende Schichten von F. Schiller et al. [123], auf Si(111) von L. Aballe et al. [2] und experimentell auf W(110) von F. Schiller et al. [122, 123] und N. A. Vinogradov et al. [142]. Konzeptionell stehen die hier vorgestellten Eigenschaften der Quantentrogenergien im Einklang mit den erwähnten Veröffentlichungen. Quantitativ gibt es geringfügige Abweichungen, die auf strukturelle Unterschiede der untersuchten Schichten zurückgeführt werden können. Weder die Präparationsbedingungen, noch deren strukturelle Auswirkungen werden in den genannten Publikationen für einen Vergleich ausreichend diskutiert. Die Analyse der Quantentrogzustände im Rahmen des Phase-Accumulation-Modells wird z.B. in [142] vorgenommen, weshalb dieser Aspekt hier nicht noch einmal diskutiert werden soll. Zur anfänglichen Kalibrierung der Schichtdicke wurde auf FPLO-Rechnungen von L. Aballe et al. [2] zurückgegriffen, nach denen das Δ_2 -Band (siehe Abbildung 26 auf Seite 51) ca. 26% der Brillouinzone von Γ in Richtung A (siehe Abbildung 73(c), Seite 126) durchläuft, bevor es die Fermikante durchstößt. Dies entspricht 7,7 ML, wovon ausgehend bei kontrollierter Dampfdruck lagenweise in beide Schichtdickenrichtungen extrapoliert werden konnte.

Von der sauberen W(110)-Oberfläche ausgehend, sind in der Abbildung 50 exemplarisch eine Reihe von Photoelektronenspektren in senkrechter Emission ausgewählter Schichtdicken bei einer Anregungsenergie von 52 eV dargestellt. Bei dieser Photonenenergie kann man die leicht

erhöhte Photoelektronenintensität des Nebenmaximums der in Abbildung 29(b) dargestellten Variation der Übergangsrate ausnutzen. Mit wachsender Schichtdicke fällt bereits bei Bedeckungen von weniger als einer Monolage⁶⁹ die Photoelektronenintensität der in Abschnitt 6 diskutierten Oberflächenresonanz SR_1 der W(110)-Oberfläche bei $E_B = 0,7$ eV rapide ab, während der Übergang aus dem Substratband SS_1 bei 1,2 eV zunächst nur eine Verschiebung der Bindungsenergie durch das elektropositivere Mg in Richtung geringerer Bindungsenergien erfährt. Nachdem die erste Lage geschlossen ist, kehrt sich dieser Effekt um und es findet ein kontinuierlicher Übergang vom Substratband $SS_1^{W(110)}$ zum Mg-Oberflächenzustand bei 1,65 eV statt, der bei einer Schichtdicke von ca. 10 ML abgeschlossen ist. Der direkte Übergang 2 aus dem $5d$ -Substratband bleibt bis zu einer Schichtdicke von 8 Monolagen als Schulter am Mg-Oberflächenzustand zu sehen. Bei einer Schichtdicke von 5 Monolagen erscheint der erste Übergang aus einem Quantentrog bei einer Bindungsenergie von $E_B^{i=0} = (3,28 \pm 0,01)$ eV im betrachteten Energiebereich. Mit zunehmender Mg-Aufdampfung bewegt sich dieser Zustand mit der Quantenzahl $i = n - N = 0$ in Schritten einzelner Atomlagen auf die Unterkante der A-Bandlücke zu. Bei 11 ML tritt ein Quantentrogzustand mit $i = -1$ bei $E_B^{i=-1} = (3,14 \pm 0,01)$ eV von links in das Spektrum ein und gleichzeitig ist der Zustand mit $i' = 0$ von rechts bei $E_B^{i'=0} = (0,62 \pm 0,01)$ eV deutlich erkennbar, der von nun an mit steigender Schichtdicke ebenfalls einer Verschiebung in Richtung der A-Bandlücke unterliegt. Dieses Verhalten des quantisierten Δ_2 -Bandes wird von Vinogradov et al. [142] im Zuge des Tight-Binding-Modells beschrieben. Nach Gleichung 8.7 nimmt die Anzahl an Zuständen mit zunehmender Zahl von Atomen in der Kette ausgehend von der Mitte des Bandes zu beiden Rändern hin zu. Für eine sehr hohe Zahl von Kettengliedern wird so die gesamte Zustandsdichte des Bandes mit seiner Dispersionskurve reproduziert.

Der Übergang zur oberflächenprojizierten Volumenbandstruktur ist in Abbildung 50 am Beispiel des 45 ML dicken Filmes zu sehen. Unterhalb der lokalen A-Oberflächenbandlücke deutet sich im Wesentlichen der kontinuierliche Verlauf der sp -Zustandsdichte an. Die erkennbare Schulter auf der linken Seite wird von T. K. Kim et al. [79] als direkter Bandübergang aus dem Δ_2 -Band in der Nähe des Γ_4^- -Punktes identifiziert, der auch die in Abschnitt 7.1 (Abbildung 29(b)) quantitativ diskutierte Anhebung der Photoelektronenintensität verursacht.

Für die 17 ML dicke Schicht ist in Abbildung 51(a) beispielhaft die Fitanalyse zur Bestimmung der Peakpositionen dargestellt. Die Anpassung erfolgt durch eine Zahl von Lorentzprofilen die der Zahl der Übergänge aus den sichtbaren QTZ und dem OZ entspricht. Dies ist im Allgemeinen ausreichend, um die Energiepositionen der Übergänge mit ausreichender Genauigkeit zu ermitteln. Bei Schichten oberhalb von 10 Atomlagen wird ein weiteres Lorentzprofil angesetzt um den ansteigenden Untergrund approximativ zu erfassen, ab 20 Atomlagen ein weiteres um den angesprochenen direkten Bandübergang bei $E_B = (1,84 \pm 0,01)$ eV einbeziehen zu können, dessen Position in hoher Übereinstimmung mit der von T. K. Kim et al. in [79] angegebenen Bindungsenergie steht.

Das Resultat der Analyse einer großen Zahl von unabhängig präparierten Mg-Schichten auf

⁶⁹Wie weiter oben diskutiert, wird für den Fall des HCP-Magnesiums als Monolage der tatsächliche Abstand zwischen zwei atomaren Lagen bezeichnet. Dies entspricht bei der Stapelfolge ABAB der HCP-Struktur entlang der (0001)-Richtung der halben Gitterkonstanten $c_0/2$.

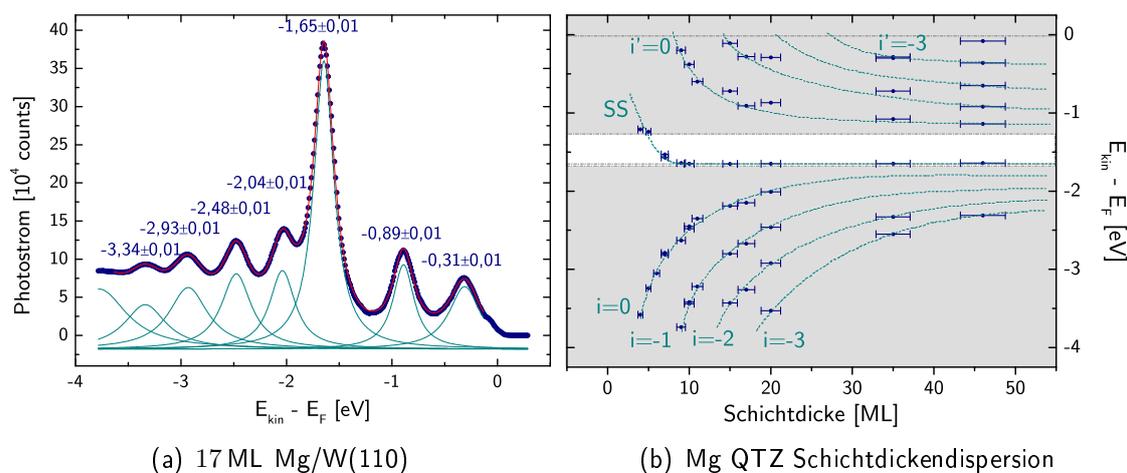


Abbildung 51: Experimenteller Verlauf der *sp*-artigen Quantentrogzustände und des Shockley-Oberflächenzustandes von Mg(0001)-Schichten unterschiedlicher Dicke auf W(110). Links: Photoelektronenspektrum am $\bar{\Gamma}_0$ -Punkt aus einem Schnitt der Bandstruktur ($h\nu = 52$ eV). Eine Fitanalyse mit Lorentz-Peaks zur Bestimmung der Peakpositionen gibt Aufschluss über die Bindungsenergien der QTZ. Der Verlauf der entsprechenden Bindungsenergien unterschiedlicher Mg-Schichten ergibt die rechte Abbildung. Die waagerechten gestrichelten Linien geben die Fermikante bzw. die untere und obere Kante der Mg(0001)-Oberflächenbandlücke sowie die Energie des Mg(0001)-Einkristalloberflächenzustandes aus [75] an.

W(110) ist in der Abbildung 51(b) dargestellt. In dieser Darstellung, in der der Verlauf von Übergängen aus Bändern mit gleichem i zur besseren Übersichtlichkeit in dunkelgrün angedeutet ist, lässt sich das Verhalten der QTZ auf beiden Seiten des Oberflächenzustandes verfolgen. Bei hohen Schichtdicken fällt es wegen der Nähe der Übergänge zunehmend schwer, den schrittweisen Verlauf der QTZ-Bänder zu verfolgen, weshalb der Fehler auf dieser Achse kontinuierlich ansteigt. Neben der Bindungsenergie der QTZ ist der Abbildung auch die Veränderung der Bindungsenergie des Mg(0001)-Oberflächenzustandes in Schichtdicken unterhalb von 9 ML zu entnehmen.

Neben der schichtdickenabhängigen Veränderung der Bindungsenergien der QTZ und des OF unterliegt auch die Dispersion der Bänder einer Evolution mit veränderter Lagendicke. Die Abbildung 52(a) zeigt die Entwicklung der effektiven Masse des Mg(0001)-Oberflächenzustands auf beiden Substraten. Die Werte wurden jeweils aus winkelabhängigen Lorentzprofil-Fitanalysen der ARPES-Spektren und anschließender parabolischer Anpassung unter Minimierung des Abstandquadrates gewonnen. Die linearen Beiträge bei dieser Anpassung lagen unterhalb von $2 \cdot 10^{-2}$ und sollen vernachlässigt werden. Der Oberflächenzustand liegt, wie oben diskutiert, energetisch auf oberflächeninduzierten Bändern der Substrate und einem direkten Bandübergang aus dem $W5d$ -, bzw. dem $Mo4d$ -Niveau. Es ist daher zu erwarten, dass der Verlauf einer ausgeprägten Substratabhängigkeit unterworfen ist. Tatsächlich liegt die effektive Masse der Oberflächenzustände sämtlicher untersuchter Proben auf Mo(110) unterhalb derer auf W(110). In beiden

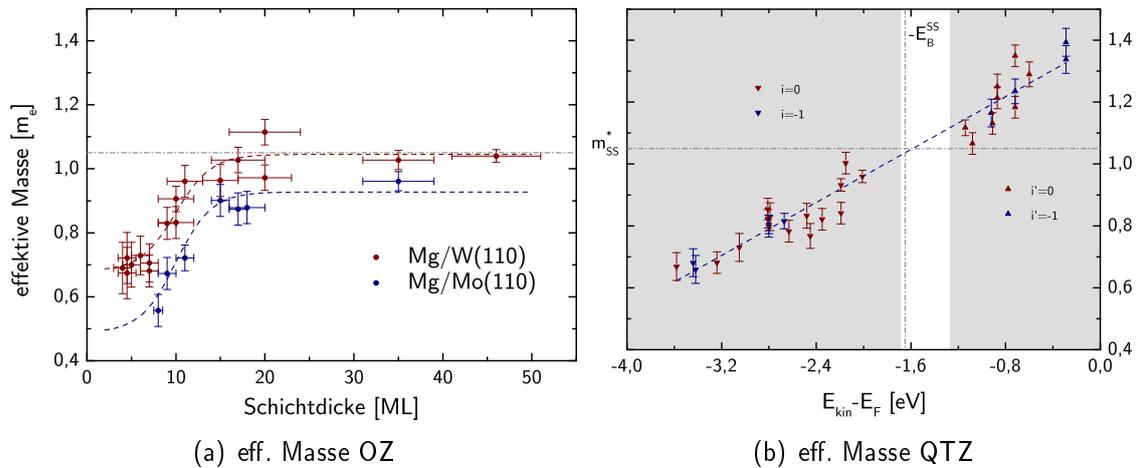


Abbildung 52: Effektive Massen einiger der parabolischen Bänder dünner Mg(0001)-Schichten, links des Mg(0001)-Oberflächenzustandes in Abhängigkeit der Mg-Schichtdicke auf W(110) (dunkelrot) und auf Mo(110) (blau). Die waagerechte gestrichelte Linie zeigt den Wert des Einkristalls nach [75]. Die gestrichelten Ausgleichskurven dienen als Orientierung. Rechts: Effektive Massen der ersten zwei Quantentrogzustände unterhalb bzw. oberhalb des Mg(0001)-OZ in Abhängigkeit der Energie (bei unterschiedlicher Schichtdicke), auf W(110). Die horizontale gestrichelte Linie gibt die effektive Masse des Mg(0001)-Oberflächenzustandes gemessen an einem Einkristall nach [75], die vertikale schwarze Linie die entsprechende Bindungsenergie an. Der weiße Bereich zeigt die Position der Bandlücke der oberflächenprojizierten Bandstruktur. Die blaue Gerade ergibt sich aus einem linearen Fit durch alle dargestellten Datenpunkte. ($h\nu = \text{Hell}_\alpha$)

Fällen nähert sie sich für dicke Schichten jedoch dem Wert der Einkristalloberfläche aus [75] an. Tatsächlich liegt die Asymptote für beide Substrate nicht weit auseinander, wie der letzte Punkt des Mg/Mo(110)-Datensatzes bereits andeutet (siehe hierzu die Diskussion der Oberflächenbandstruktur in Abschnitt 7.1). Der rechten Seite der Abbildung 52 ist die aus den Krümmungen der Quantentrogbänder gewonnene effektive Masse in Abhängigkeit ihrer Energie relativ zur Fermikante zu entnehmen. Da die Bindungsenergie eines Quantentrogzustandes sich mit der Anzahl der Atomlagen verändert, entspricht jeder Punkt zu einer anderen Energie einer einzelnen Mg-Lagendicke. Der weiße Bereich kennzeichnet die Position der Oberflächenbandlücke, die waagrecht gestrichelte Linie den Wert der effektiven Masse und die vertikale Linie die Position des Oberflächenzustandes auf dem Einkristall aus [75]. Die blaue Gerade zeigt einen linearen χ^2 -Fit durch alle gezeigten Punkte. Die Krümmung der Quantentrogzustände ist folglich nicht von ihrer Quantenzahl, sondern von ihrer Bindungsenergie abhängig und verläuft kontinuierlich von der Krümmung der unteren Bandkante des Δ_2 -Bandes über die des Mg(0001)-Shockleyzustandes in die Richtung der oberen Δ_2 -Bandkante.

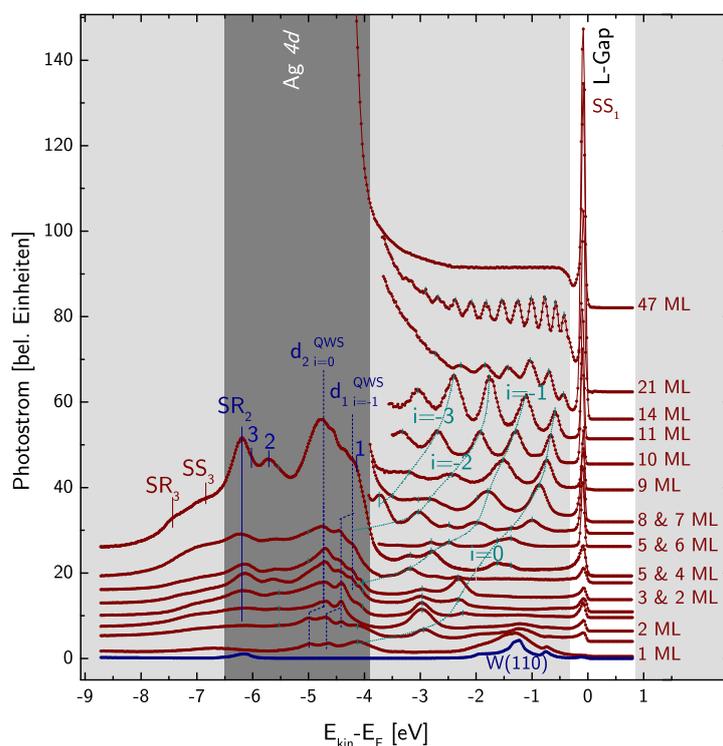


Abbildung 53: Ag(111)/W(110) Valenzbandspektren unterschiedlicher Ag-Schichtdicke. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Spektren mit steigender Schichtdicke entlang der Intensitätsachse verschoben. Blaue Linien zeigen den Verlauf der d -artigen, grüne Linien der sp -artigen QTZ zu den jeweiligen Quantenzahlen i . Der Bereich der Ag $4d$ -Zustände ist dunkelgrau, der Bereich der L-Bandlücke weiß hinterlegt. ($h\nu = 40,8 \text{ eV}$ und $h\nu = 65 \text{ eV}$)

8.3 Silber

Die Abwesenheit von d -Elektronen im Valenzband von Magnesium ist eine ideale Voraussetzung für das Studium ungestörter sp -Quantenzustände mit wenig Untergrund in den Photoelektronenspektren. Das Valenzband der Edelmetalle hingegen ist durch die $3d$ -, $4d$ - und $5d$ -Bänder entschieden komplizierter. Nicht nur verdeckt die hohe Zustandsdichte der entsprechenden d -Bänder die schwächeren Übergänge aus dem sp -Band, sondern es kommt zudem durch spd -Hybridisierung zu einer massiven Wechselwirkung im Bereich der d -Bänder. Für Silber ist das d -Band schon verhältnismäßig ausgedehnt und komplex, während sich das Multiplett für Kupfer mit der kleineren Ordnungszahl Z im nächsten Abschnitt weniger mächtig zeigen wird.

Die Abbildung 53 zeigt eine Serie ausgewählter Silberspektren mit Schichtdicken im Bereich von 1 bis 47 Monolagen auf der Wolfram(110)-Oberfläche in senkrechter Emission. Das unterste Spektrum (blau) ist von der sauberen Substratoberfläche bei einer Photonenenergie von 62 eV gewonnen, die Silberspektren bis zu einer Adsorbatfilmdicke von 5 ML bei einer Photonenenergie von 65 eV . Die Spektren bei höheren Schichtdicken wurden mit HeI_α -Strahlung mit

dem Laboraufbau aufgenommen. Die Auslassung der $4d$ -Spektren für die im Labor gewonnenen Spektren erklärt sich aus der enormen Photoelektronenintensität bei dicken Silberfilmen im Bereich der $4d$ -Bänder, die es nicht ermöglicht, beide Energiebereiche mit einem Parameterset aus Pass-Energie und Schlitzgröße gleichzeitig zu spektroskopieren. Schon die ARPES-Spektren von Silber auf der Seite 66 zeigten diese Tendenz. Die Form und Struktur der dargestellten Spektren entsprechen denen, die für dünne Silberschichten auf anderen Substraten gewonnen werden konnten [11, 17, 101, 108].

Das Spektrum des Substrats ist abermals geprägt von den Übergängen aus den Oberflächenbändern SR_1 bei $E_B = 0,7$ eV, SS_1 bei $E_B = 1,2$ eV und SR_2 bei $E_B = 6,2$ eV und aus dem direkten Volumenbandübergang 2 aus dem $5d$ -Substratband bei ca. $E_B = 1,8$ eV. Während die erste Silberlage aufgebaut wird, verschwindet die empfindliche Oberflächenresonanz SR_2 des Substrates. Im Unterschied zu den Bedeckungen von Magnesium im Submonolagenbereich ist keine Verschiebung des SS_1 -Substratbandes zu geringeren Bindungsenergien zu beobachten, was durch die zu W vergleichbare Elektronegativität von Silber erklärt werden kann. Die ersten silberinduzierten Strukturen, die erkennbar werden, wenn die erste Silberlage geschlossen wird, sind drei Profile bei ca. 4,1 eV, 4,7 eV und 5,0 eV. Bei diesen drei Niveaus handelt es sich, wie der spätere Vergleich mit den Rechnungen zeigen wird, um den ersten sp -artigen Quantentrogzustand mit $i = 0$ ($N = 1, n = 1$) und die beiden d -Quantentrogzustände aus dem Λ_{4+5} -Band induzierten d_1 und dem Λ_6 -Band induzierten d_2 (siehe Abbildung 74(b)), jeweils mit $i = 0$. Sobald erste Inseln der zweiten Monolage gebildet werden, nehmen die eben genannten Quantentrogzustände mit $i = 0$ an Intensität ab und stattdessen nehmen die Zustände der zweiten Lage mit $i = 0$ ($N = 2, n = 2$) an Intensität zu. Dieser Verlauf wird mit gestrichelten Linien (grün für sp , blau für d) in der Abbildung 53 angedeutet. Ab einer Schichtdicke von 4 ML ist in den dargestellten Spektren ein weiterer Zustand im Bereich oberhalb von 3,9 eV zu erkennen, der also außerhalb des $Ag4d$ -Bandes liegt, und daher ebenfalls sp -induziert sein muss. Dieser Quantentrogzustand mit $i = -1$ ($N = 4, n = 5$) bleibt von nun an mit wachsender Schichtdicke sichtbar und verändert seine Position mit jeder neu gebildeten Monolage auf die Fermikante hin. Dieser Trend setzt sich fort bis eine große Anzahl voneinander getrennter sp -Quantentrogzustände (für 21 ML in Abbildung 53) letztlich in das sp -Bandkontinuum des Einkristalls übergehen. Bei zunehmender Schichtdicke zeigt die Photoelektronenintensität im weiß hinterlegten Bereich die Bildung der L-Bandlücke an, in der ab der zweiten Monolage der Shockley-Oberflächenzustand von Silber in den besetzten Bereich eindringt.

Die Abbildung 54 stellt die Position der einzelnen sp -Quantentrogzustände mit variabler Schichtdicke dar, die aus Peakfits einer großen Anzahl von Spektren unterschiedlicher Proben gewonnen wurden. Die roten Punkte sind das Resultat einer Serie von Messungen, bei denen Silber sukzessive in Schritten von ca. 0,1 ML aufgedampft und zwischen den Präparationsschritten spektroskopiert wurden. Diese Prozedur ist durch die langwierige Präparation von einem zunehmenden Verlust der Filmqualität geprägt. Dies macht sich vor allem bei höheren Schichtdicken durch die steigende Abweichung von Messpunkten anderer Proben und von den berechneten Positionen (grüne Punkte mit grünen Verbindungslinien) bemerkbar. Der Fehler der so gewonnenen Bindungsenergien kann der Größe der Schwankung der einzelnen Punkte eines Peaks zueinander entnommen werden. In Blau sind die Ergebnisse unabhängiger Proben bei Anregungsenergien zwischen 45 eV und 75 eV, in Gelb Ergebnisse aus Messungen im Labor bei 40,8 eV dargestellt.

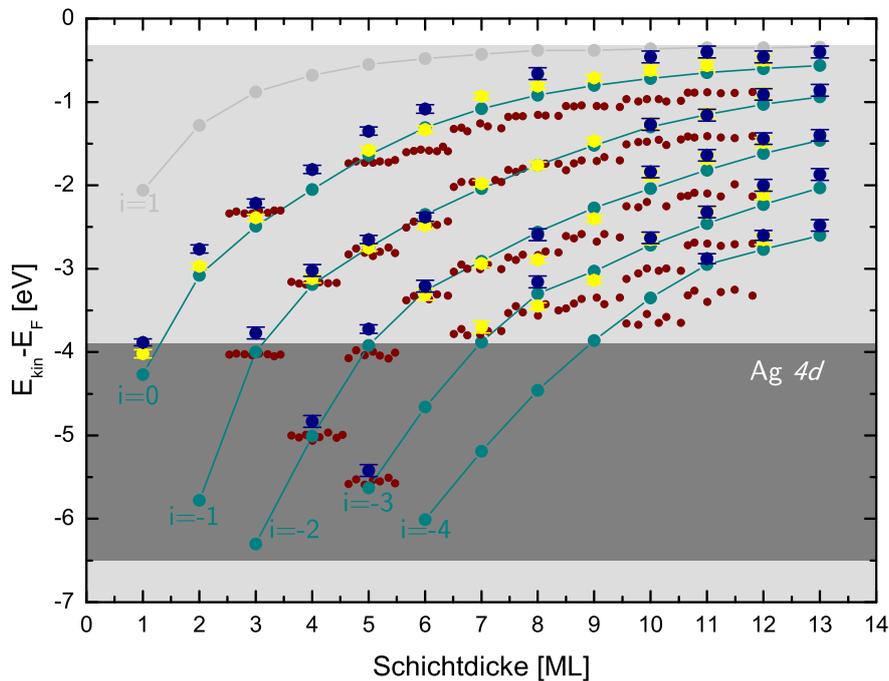


Abbildung 54: Schichtdickenabhängigkeit der Ag(111)-Quantentrogzustände. Rote Punkte: Fit-analyse einer ausgedehnten Serie sukzessiven Aufdampfens in Schritten von ca. 0,1 ML ($h\nu = 65$ eV), blaue Punkte: statistische Mittelwerte mehrerer unabhängiger Proben ($h\nu = 45, 62, 65, 75$ eV), gelbe Punkte: statistische Mittelwerte mehrerer unabhängiger Proben vermessen mit einer He-Plasma-UV-Quelle bei 40,8 eV, verbundene grüne Punkte: Ergebnisse der Berechnungen nach dem Phase-Accumulation-Modell nach Abbildung 55.

Der gemäß Abschnitt 7.2.2 dispersionslose Verlauf der QTZ in k_{\perp} rechtfertigt den direkten Vergleich der Peakpositionen bei unterschiedlichen Photonenenergien.

Tendenziell liegen die Messwerte aus den Spektren bei kleineren Bindungsenergien als die Rechnungen ergeben. In die Rechnung fließen Näherungen der Potenzialverläufe ein. Zudem ist sowohl der Ansatz der eindimensionalen linearen Kette, als auch die Vereinfachung der starken Kopplung ausschließlich zwischen nächsten Nachbarn eine Vereinfachung der realen Situation. Beitragender für diese nach unten abweichenden Bindungsenergien ist jedoch eine systematische experimentelle Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Bindungsenergie für Bänder starker Dispersion. Wächst die Oberfläche ohne strukturelle Anisotropien besteht nach den ARPES-Spektren in den Abbildungen 40(a) und 40(b) die gleiche parabolische k_{\parallel} -Dispersion der sp -artigen Quantentrogzustände entlang $k_x \parallel \bar{\Sigma}$ und entlang $k_y \parallel \bar{\Gamma}$. Eine leichte χ -Fehlstellung⁷⁰ der Kristalle führt dazu, dass der Schnitt durch die dreidimensional paraboloidale Dispersion der quasifreien Zustände nicht durch das globale Minimum der k_{\parallel} -Dispersion verläuft.

⁷⁰ χ bezeichnet den Rotationswinkel zwischen der Oberflächennormalen des Kristalls und einer waagerechten Achse durch die Kristallmitte. Dieser Winkel lag in allen durchgeführten Experimenten bei $\chi < 0,8^{\circ}$.

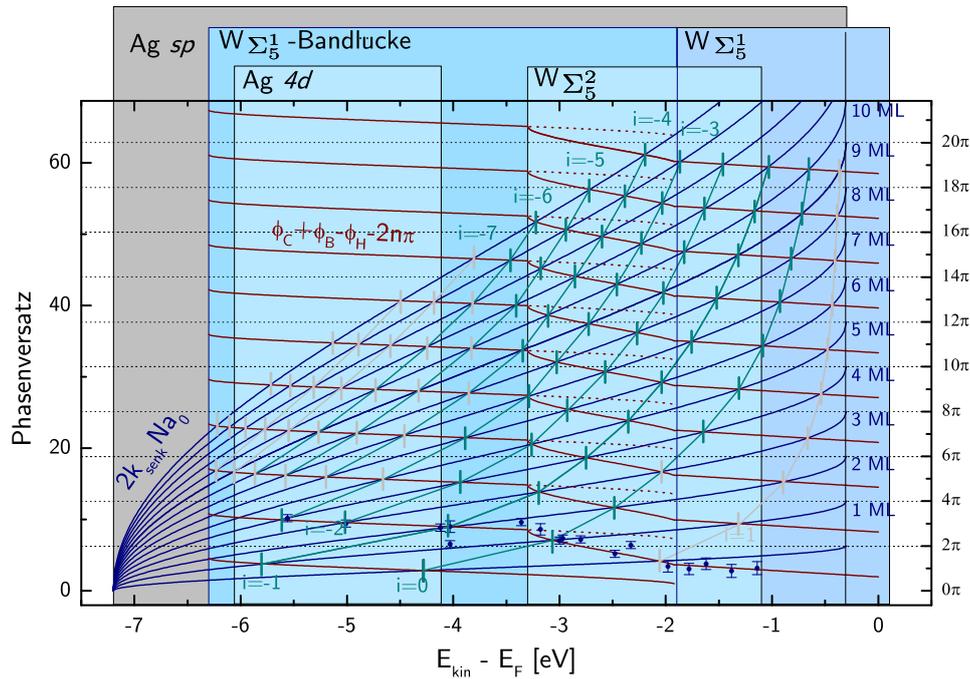


Abbildung 55: Grafische Lösung des Phase-Accumulation-Ansatzes nach Gleichung 8.1. Farblich hinterlegte Bereiche kennzeichnen die Existenz von elektronischen Zuständen bei Projektion aus der Λ -Richtung (Ag) und der Σ -Richtung (W). Rote Linien zeigen den Verlauf der gesamten Phasenverschiebung $\phi_C + \phi_B - \phi_H - 2n\pi$, blaue Linien zeigen den Verlauf des Terms $2k_{\perp}d$. Senkrechte Balken betonen Schnittpunkte der Graphen, grün: experimentell zugängliche, grau: experimentell nicht zugängliche Eigenenergien. Die blauen Punkte sind experimentelle aus den Spektren unterschiedlicher Schichtdicke gewonnene Gesamtphasen entsprechend Gleichung 1.10.

Die Abbildung 55 zeigt die grafische Lösung des Phase-Accumulation-Modells für die sp -Quantentrogzustände von Silber auf W(110). Die waagerechte Achse stellt die Energie dar, die für die einzelnen Beiträge ϕ_C (an der Kristallgrenzschicht), ϕ_H (durch Wechselwirkung mit den Volumenbändern des Substrates), ϕ_B (am Bildladungspotenzial vor der Oberfläche) und $2k_{\perp}d$ auf den gemeinsamen Bezugspunkt der Fermikante gebracht wurde. Die vertikale Achse ist die Phasenverschiebung durch den jeweiligen Beitrag. Rote Linien sind die Summe der Phasenverschiebungen ϕ_C und ϕ_B , korrigiert um die Beiträge ϕ_H durch Wechselwirkungen mit den Σ_5^2 -Substratbändern abzüglich $2n\pi$ für verschiedene n . Die in Abschnitt 8.1 eingefügte Korrektur wird notwendig, weil die Quantentrogzustände nicht ausschließlich innerhalb der Oberflächenbandlücken, wie bei [11, 108] gezeigt werden, sondern wie von A. M. Shikin et al. [131, 132] bereits beobachtet, auch außerhalb der Bandlücke existieren. Die blauen Linien stellen die Phasen $2k_{\perp}d$ innerhalb des Filmes dar, die der Summe der Phasenverschiebungen

Parameter	Wert [eV]	Referenz
unteres W Σ_5^1 -Band-Maximum ($E_L(W)$)	-6,3	[37]
oberes W Σ_5^1 -Band-Minimum ($E_U(W)$)	-1,9	[37]
$N_{5+}(E_L^{W\Sigma_5^2})$	-3,3	[18, 37]
$\Gamma_{8+}(E_U^{W\Sigma_5^2})$	-1,1	[18, 37]
$L_{6-}(E_U^*(Agsp))$	-0,30	diese Arbeit (Kapitel 7.2.2), [117]
$\Gamma_{6+}(E_L^*(Agsp))$	-7,21	[31]
$\phi_{Ag(111)}$	4,74	[62]

Tabelle 9: Silber-Parameter zur Lösung des Phase-Accumulation-Modells mit dem Ansatz der starken Kopplung nächster Nachbarn. Die Werte ergeben sich größtenteils aus der Volumenbandstruktur von Kupfer und Wolfram.

entsprechen muss, damit eine selbst-konsistente Lösung möglich wird. Zur Bestimmung dieses Terms wird das oben (Seite 81) vorgestellte Modell der starken Kopplung angesetzt. Im Energiebereich, in dem Σ_1^5 -Bänder existieren, konnte kein sinnvoller Ansatz für die Randbedingung an der Substrat-Film-Grenzfläche bestimmt werden. In den Bereichen in denen ein Zusammenhang für $\phi_C + \phi_B - \phi_H - 2n\pi$ gefunden werden konnte, verläuft die Modulation der Phasenverschiebung durch den \arccos in guter Näherung jeweils linear. Unter Verwendung des Zusammenhanges der Gleichung 1.10 kann aus den in der Abbildung 53 gewonnenen Positionen und den entsprechenden Quantenzahlen die Phase experimentell bestimmt werden. Hierfür sind Quantentrogzustände unterschiedlicher Quantenzahl i bei der gleichen Bindungsenergie notwendig, was im untersuchten Schichtdickenbereich den eingeschränkten Datensatz in Abbildung 55 (blaue Punkte) liefert. Diese Punkte reproduzieren den theoretischen Verlauf der Phasenverschiebung bis 1,7 eV gut. Für Energien darüber wird ein linearer Fit unter Minimierung des Abstandquadrates für den Phasenversatz angesetzt. Die für die einzelnen Beiträge zugrundegelegten Parameter können weitestgehend den Bandstrukturen entlang der $\Lambda = \Gamma L$ -Richtung für Silber und der ΓN -Richtung für Wolfram entnommen werden und sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Die Schnittpunkte der roten und blauen Linien geben die Energien an, die Gleichung 8.1 erfüllen. Dies entspricht den theoretischen Eigenenergien der Quantentrogzustände und sind grün markiert. Gleiche Quantenzahlen $i = n - N$ sind mit grünen Linien zur besseren Orientierung verbunden. Grau hervorgehobene Punkte markieren Lösungen, die im experimentellen Spektrum keine Entsprechung finden. Dies ist für positive i und für diejenigen Energiepositionen, die in der hohen Photoelektronenintensität der $4d$ -Übergänge nicht auszumachen sind, der Fall.

Die aus diesem Modell gewonnenen Lösungen für $i = 0$ bis $i = -4$ sind gemeinsam mit den experimentellen Werten in der Darstellung 54 abgebildet. Im Vergleich zu dem in Appendix A für das vorliegende System Ag/W(110) berechneten Resultaten ergeben sich hier hervorragende Übereinstimmungen zwischen Theorie und Experiment. Als besondere Stärke ist die

Übereinstimmung für geringe Schichtdicken zu nennen, bei der die meisten theoretischen Modelle versagen (siehe Seite 81).

8.4 Kupfer

Das Wachstum entlang der [111]-Richtung wurde im Abschnitt 7.2.1 auf den beiden Substraten Mo(110) und W(110) beschrieben. Es wurde gezeigt, dass die erste Cu-Lage pseudomorph auf dem bcc-Substrat wächst und bei größeren Schichtdicken in eine regelmäßige hexagonale fcc-Struktur übergeht. Die Einflüsse des Schichtwachstums auf die elektronische Valenzbandstruktur von Kupfer sind unter denen der drei hier behandelten Edelmetalle die in der Literatur am wenigsten diskutierten. Resultierend ist auch über Quanten-Size-Effekte in entsprechenden Schichten wenig bekannt. Elektronisch sind die Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold sehr ähnlich [31], weshalb davon auszugehen ist, dass auch Kupfer eine Potenzialbarriere an der Grenzschicht zu Mo(110) und W(110) erfährt, und somit einer Quantisierung des Λ_6 -Bandes (siehe Cu-Volumenbandstruktur auf Seite 127) unterliegt und sich Quantentrogzustände bilden. Untersucht wurden Quantentrogzustände in Kupferfilmen unter wenigen anderen auf Co(100) [55, 108] und Ni(100) [68].

Abbildung 56 zeigt eine Reihe von Photoelektronenspektren in normaler Emission nach unterschiedlich langen Aufdampfzeiten von Kupfer auf W(110) ($h\nu = 65$ eV). Als Vergleich dient das am unteren Bildrand dargestellte Spektrum der sauberen Substratoberfläche. Darüber sind die Spektren der Kupferschichten mit zunehmender Dicke angeordnet. Mit der beginnenden Inselbildung der ersten Kupferlage steigt sofort die Photoelektronenintensität im Bereich der Cu3d-Übergänge an, während die substratinduzierte Oberflächenresonanz SR_2 bei ca. $-6,1$ eV an Intensität verliert und spätestens mit der geschlossenen ersten Monolage nicht mehr nachweisbar ist. Ab der ersten Kupferlage wird der Übergang aus dem SR_3^{Cu} -Oberflächenband bei $E_B = 5,19$ eV sichtbar. Schon unterhalb einer Lage ist eine Schulter bei $E_B = 4,49$ eV an den Cu3d-Übergängen auszumachen, für die jedoch kein kontinuierlicher Übergang zur Kupfer-Oberflächenresonanz beobachtbar ist. Es kann jedoch vermutet werden, dass es sich hierbei um das Pendant der Oberflächenresonanz SR_3^{Cu} der pseudomorphen Zwischenlage handelt.

Die fermikantennäheren Substratübergänge nehmen mit steigender Kupferbedeckung weniger empfindlich an Intensität ab und sind erst nach der zweiten geschlossenen Kupferlage nicht mehr zu sehen, werden aber schon im Submonolagenregime von einem kupferinduzierten Übergang bei $-1,7$ eV überlagert. Dessen Intensität wächst bis zur ersten geschlossenen Monolage und fortan wandert er mit jeder nächsten Kupferlage auf die Oberkante des Λ_6 -Bandes zu. Bei der vierten Lage erscheint ein zweiter Peak im Bereich zwischen der oberen Λ_{4+5} -Bandkante und der Fermikante, bei 8 ML ein dritter, bei 10 ML ein vierter und bei 13 ML ein fünfter *sp*-Quantentrogzustand.

Im Bereich der *d*-Übergänge bilden sich ebenfalls Quantentrogzustände aus. Besonders unterhalb von 4 Kupferlagen sind die Veränderungen der spektralen Verteilung gut zu erkennen und zu verfolgen. Für den Bereich unterhalb einer Lage ist ein massiver Einfluss des Substrats auf die 3*d*-Valenzübergänge, die für dicke Filme in Abschnitt 7.2.1 als Volumenübergänge 1, 2 und 3 identifiziert wurden, zu erwarten. In der Tat kann die Zuordnung von oben in direkte Übergänge aus dem Volumen und in Übergänge von Oberflächenbändern hier mit den bedeckungsabhän-

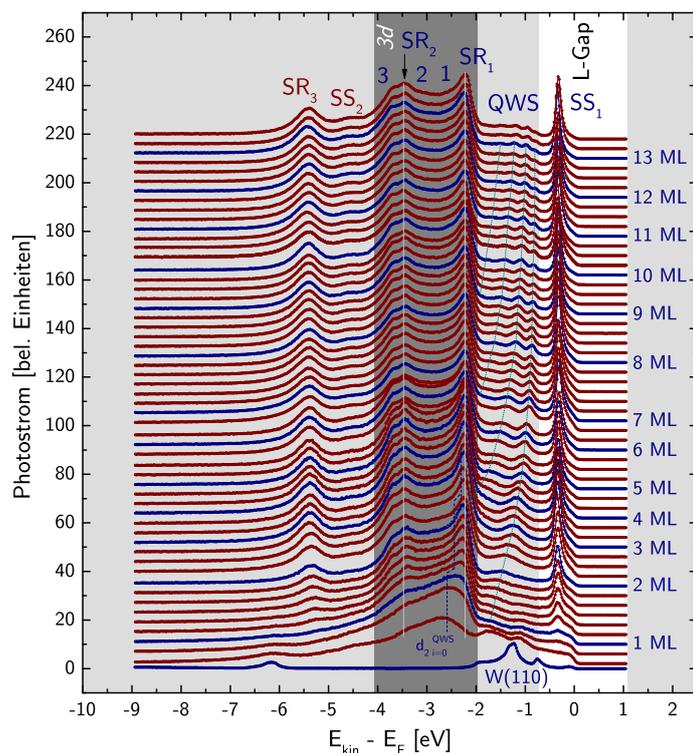


Abbildung 56: Cu(111)/W(110) Valenzbandspektren unterschiedlicher Schichtdicke in senkrechter Emission ($h\nu = 65,0$ eV). Grüne Linien verbinden sp -artige, blaue Linien d -artige QTZ gleicher Quantenzahl $i = n - N$. Die Spektren sind für steigende Schichtdicke auf der Intensitätsachse zueinander verschoben und um das Spektrum der W(110)-Oberfläche ($h\nu = 62,0$ eV) ergänzt.

gigen Spektren bestätigt werden. Der direkte Volumenbandübergang 3 (siehe beispielsweise Abbildung 35), ist unterhalb einer Lage nicht auszumachen und nimmt von der ersten geschlossenen Lage an bei fester Bindungsenergie an Intensität zu, um bei ca. 5 ML seine endgültige Intensität zu erreichen. Die beiden d -artigen Oberflächenresonanzen SR_1 und SR_2 (ihre Positionen für dicke einkristalline Filme sind jeweils mit Haarlinien angedeutet) zeigen hingegen analog zur sp -artigen Oberflächenresonanz SR_3 eine Variation ihrer Bindungsenergie bis hin zur zweiten geschlossenen Lage. Bei einem dritten Zustand, der für große Schichtdicken im d -Bandkontinuum verschwindet, handelt es sich um einen Quantentrogzustand des Λ_6 -induzierten Volumenbandes d_2 (siehe Abbildung 74(a)) mit der Quantenzahl $i = 0$.

Bei dem intensiven Zustand, der in höheren Schichtdicken das Spektrum in der Nähe der Fermikante dominiert, handelt es sich um den L-Gap-Shockleyzustand der Cu(111)-Oberfläche, dessen Dispersion ebenfalls im Abschnitt 7.2.1 diskutiert wurde. Dieser Zustand ist wohlbekannt [117, 77] und muss in seinem Ursprung nicht weiterführend diskutiert werden. Ab einer Bedeckung von einer Monolage kann dieser Zustand nachgewiesen werden und verändert seine Bindungsenergie fortan mit steigender Schichtdicke nicht. Die Wellenfunktion weist demnach schon bei einer Monolage nur eine kleine Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Substratgrenzfläche auf.

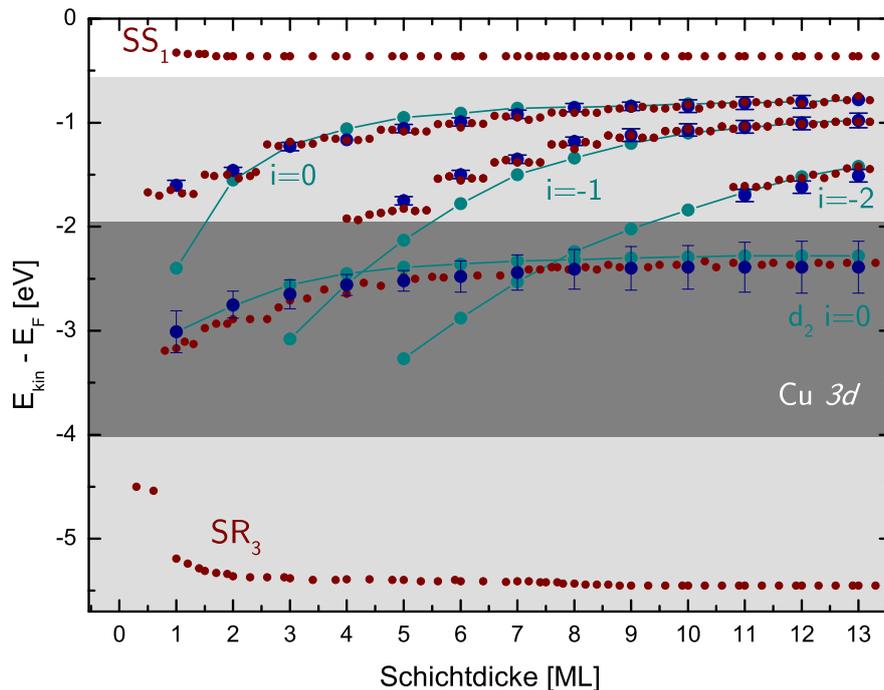


Abbildung 57: Schichtdickenabhängigkeit der Cu(111) Quantentrogzustände. Rote Punkte: Fitanalyse einer ausgedehnten Serie sukzessiven Aufdampfens in Schritten von ca. 0,1 ML ($h\nu = 65$ eV), blaue Punkte: statistische Mittelwerte mehrerer unabhängiger Proben ($h\nu = 45, 62, 65, 75$ eV), gelbe Punkte: statistische Mittelwerte mehrerer unabhängiger Proben ($\text{HeI}\alpha$), verbundene Punkte: Ergebnisse des Phase-Accumulation-Modells nach Abb. 58.

Daraus kann eine für spätere Diskussionen von Film-Substratwechselwirkungen wichtige Schlussfolgerung gezogen werden. Die oszillatorische Eindringtiefe der (111)-Oberflächenzustände von Kupfer, Silber und Gold ist mit maximal einer Monolage gering⁷¹. Wäre die Eindringtiefe größer, hätte dies im Zuge des Phase-Accumulation-Modells nach P. M. Echenique und J. B. Pendry [30] einen bedeckungsabhängigen Einfluss auf seine Bindungsenergie.

Die Verläufe einiger Zustände in Abhängigkeit der Kupferschichtdicke sind der Abbildung 57 zu entnehmen. Neben den sp -Quantentrogzuständen mit $i = 0$ bis $i = -2$ sind die Peakpositionen der Zustände des Oberflächenzustandes SS_1 , der Oberflächenresonanz SR_3 und vor allem des diskutierten d -artigen Quantentrogzustandes $d_2^{i=0}$ aufgetragen. Die roten Punkte sind das Resultat der Analyse der Schichtdickenserie, aus der einige Spektren in der Abbildung 56 auszugsweise dargestellt wurden. Die blauen Punkte entstehen durch Mittelwertbildung einer Anzahl von 2 bis 5 Spektren bei Anregungsenergien im Bereich von 40,8 eV bis 75 eV. Im Fall der Serie kann der Fehler der mittleren Schwankung der Werte entnommen werden, für die anderen Punkte ist der Fehler in einem Intervall angegeben oder liegt innerhalb der Punktgröße.

⁷¹Die Einhüllende der oszillatorischen Ladungsdichte fällt wie $\exp\left[-\sqrt{2E_B^{SS}}\right]$ [146] ab.

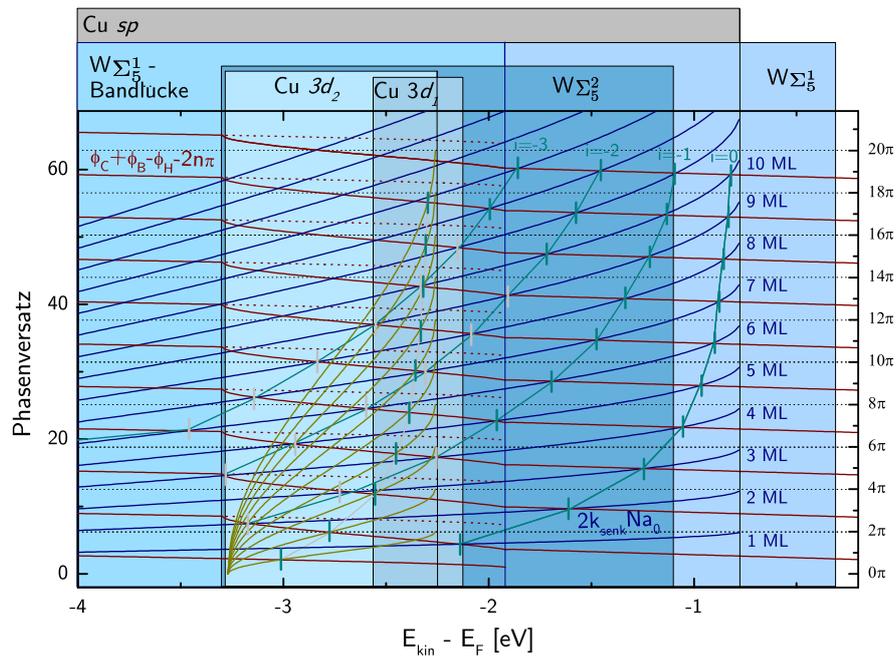


Abbildung 58: Grafische Lösung des Phase-Accumulation-Ansatzes. Farblich hinterlegte Bereiche kennzeichnen die Existenz von elektronischen Zuständen bei Projektion aus der Λ -Richtung (Cu) und der Σ -Richtung (W). Senkrechte Balken betonen Schnittpunkte bei denen die Gleichung 8.1 erfüllt ist, grün: experimentell zugängliche, grau: experimentell nicht zugängliche Eigenenergien.

Die grün verbundenen Punkte stellen die numerischen Lösungen der Rechnung mithilfe des Phase-Accumulation-Modells dar. Die Abbildung 58 zeigt die grafische Lösung dieses Ansatzes. Der Parametersatz für diese Lösung kann weitestgehend den Volumenbandstrukturen von Kupfer [31, 113, 22] und denen von Wolfram [18, 150] entnommen werden. Die von der Rechnung für Silber im vorherigen Abschnitt abweichenden Werte können der Tabelle 10 entnommen werden.

Die blauen bzw. gelben Linien positiver Steigung stellen die Phasen der sp - bzw. d -Elektronen beim Durchlaufen der Schicht dar, die entsprechend Gleichung 8.1 den erweiterten Randbedingungen (rote Kurven⁷²) entsprechen müssen, um die stetige Ankopplung der Wellenfunktion zu ermöglichen und somit eine Lösung der Schrödingergleichung des Ansatzes der starken Kopplung nächster Nachbarn in einer linearen Atomkette zu erhalten. Die Schnittpunkte (durch vertikale Balken hervorgehoben) geben also die Bindungsenergien wieder, bei denen die Gleichung 8.1 erfüllt ist, und somit Quantentrogzustände existieren können. Die Schnittpunkte sind mit dunkelgrünen bzw. grauen Linien für die Lösungen gleicher Quantenzahl i der sp - und der $3d_2$ -Quantentrogzustände verbunden. Die Phasen der in k_{\perp} quantisierten $3d_1$ -Zustände sind nicht eingezeichnet, da die entsprechenden Lösungen in der Abbildung 56 wegen des selbst bei

⁷²Die experimentell gestützte lineare Extrapolation oberhalb von 1,7 eV wurde vom vorherigen Abschnitt übernommen.

Parameter	Wert [eV]	Referenz
$L_{6-}(E_U^*(sp))$	-0,77	diese Arbeit (Kapitel 7.2.1)
$\Gamma_{6+}(E_L^*(sp))$	-8,60	[113]
$L_{6+}(E_U^*(d_2))$	-2,25	[113, 22]
$\Gamma_{7+}(E_L^*(d_2))$	-3,34	[31]
$L_{4+5+}(E_L^*(d_1))$	-2,21	[31]
$\Gamma_{8+}(E_U^*(d_1))$	-2,23	[31]
$\phi_{Cu(111)}$	4,94	[62]

Tabelle 10: Kupfer-Parameter zur Lösung des Phase-Accumulation-Modell mit dem Ansatz der starken Kopplung nächster Nachbarn. Die Werte ergeben sich größtenteils aus der Volumenbandstruktur der Kupferzustände entlang der $\Lambda = \Gamma L$ -Richtung.

geringen Kupferschichtdicken großen Untergrundes im Bereich der $3d$ -Übergänge nicht differenzierbar sind.

Die Übereinstimmung zwischen den experimentell und den theoretisch gewonnenen Bindungsenergien der Quantentrogzustände in Abbildung 57 ist gut. Eine eingeschränkte Gültigkeit stellt sich ein, wenn sich die sp -Bänder dem Bereich der d -Band-Zustandsdichte mit abnehmender Schichtdicke bis auf ca. 500 meV nähern. Die theoretisch berechneten sp -artigen Quantentrogzustände laufen dann mit steiler werdender Tendenz in die $3d$ -Bänder hinein, während die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass der Verlauf an Steigung abnimmt und es keine Durchmischung der Zustände gibt. Das angewandte Modell der starken Kopplung in einer linearen Atomkette enthält keine Interbandwechselwirkung und ist nicht in der Lage eine spd -Hybridisierung zu erfassen. Der experimentelle Bandverlauf in der k_{\parallel} -Dispersion der Quantentrogzustände weist jedoch darauf hin, dass eine starke Wechselwirkung der sp - und der d -Bänder auftritt. Besonders deutlich ist dies in den Spektren der Abbildungen 45(a) und 46(a) für Gold zu erkennen, wo die k_{\parallel} -Dispersion der sp -Quantentrogzustände in unmittelbarer Nähe zum $5d$ -Band deutlich von der parabelförmigen Dispersion abweicht, um ein Interbandcrossing zu vermeiden.

8.5 Gold

Ultradünne Au(111)-Schichten auf W(110) wurden von H. Knoppe und E. Bauer [81] mit Photoelektronenspektroskopie untersucht. Dabei wurden eine Reihe von sp -Quantentrogzuständen im Energiebereich von ca. 2 eV bis 3 eV und d -artige Quantentrogzustände im Bereich der Au $5d$ -Volumenbänder nachgewiesen. Betrachtet man die winkelaufgelösten Spektren von 9 Monolagen dicken Goldfilmen in den Abbildungen 45 und 46 bei Anregungsenergien von 65 eV bzw. 120 eV, so erstrecken sich die parabelförmig dispergierenden Bänder der sp -Quantentrogzustände deutlich über diese 2 eV in Richtung Fermienergie hinaus. Die Ursache ist in der Wechselwirkung mit den Substratbändern zu finden [132]. Die in Abschnitt 8.1 eingeführte Phasenver-

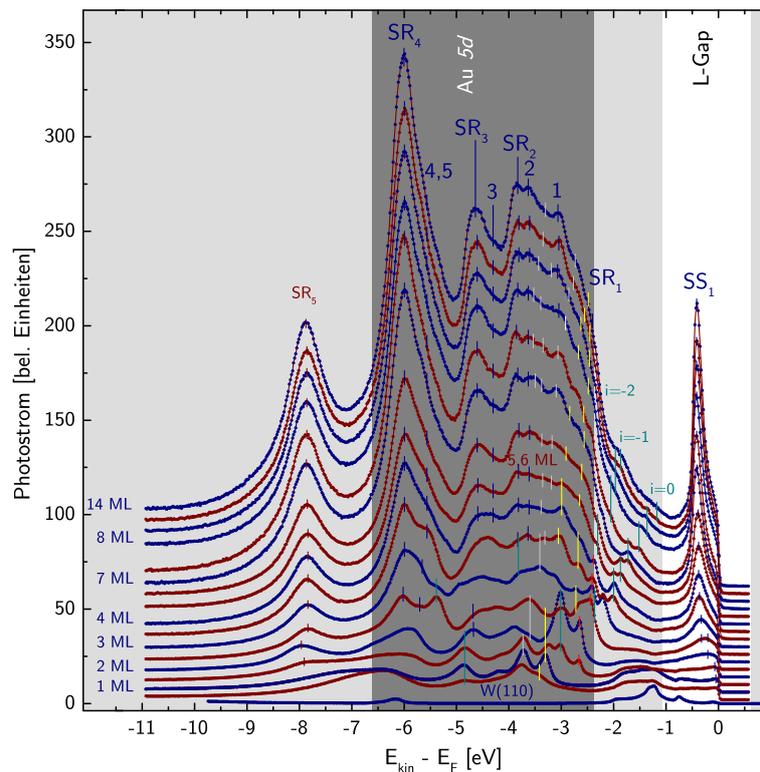


Abbildung 59: Au(111)/W(110) Valenzbandspektren unterschiedlicher Au-Schichtdicke in senkrechter Emission ($h\nu = 62,5 \text{ eV}$). Grüne Balken: sp -artige; rote, weiße, gelbe und graue Balken: d -artige QTZ gleicher Quantenzahl $i = n - N$. Die Spektren sind für steigende Schichtdicken auf der Intensitätsachse zueinander verschoben und um das Normalemissionsspektrum der W(110)-Oberfläche (aufgenommen bei $h\nu = 62 \text{ eV}$) ergänzt.

schiebung ϕ_H durch Hybridisierung des entlang k_{\perp} quantisierten sp -Adsorbatbandes mit den Σ_5^1 -Substratbändern wirkt ab ca. 2 eV auf die Gesamtphasenverschiebung und beschreibt diese Wechselwirkung. Ursächlich für die Tatsache, dass diese schwach an Volumenniveaus des Substrats ankoppelnden Quantentrogzustände in [81] nicht beobachtet wurden, ist die von den Quantentrogzuständen unterhalb des Σ_5^1 -Bandes abweichende Anregungsenergieabhängigkeit. Abbildung 48(a) zeigt die Spektren eines Goldfilmes von 16 ML Dicke mit 5 voneinander getrennten Quantentrogzuständen oberhalb der Au $5d$ -Bänder (siehe auch Abbildung 47). In der Wasserfalldarstellung, sowie in den ARPES-Spektren ist zu erkennen, dass die Intensität im sp -Band oberhalb von $-1,9 \text{ eV}$ für alle untersuchten Photonenenergien einbricht und besonders unterhalb von $h\nu = 35 \text{ eV}$ stark unterdrückt ist. Es kann extrapoliert werden, dass bei der von H. Knoppe und E. Bauer verwendeten Anregung mit HeI_{α} bei $h\nu = 21,22 \text{ eV}$ die Übergänge aus den sp -Quantentrogbändern oberhalb von $-1,9 \text{ eV}$ nicht nachweisbar waren.

Auch in Abbildung 59 ist diese Veränderung der Übergangsmatrixelemente im Energiebereich, in dem Σ_5^1 -Substratbänder existieren, zu erkennen. Die Abbildung zeigt eine Auswahl an Photo-

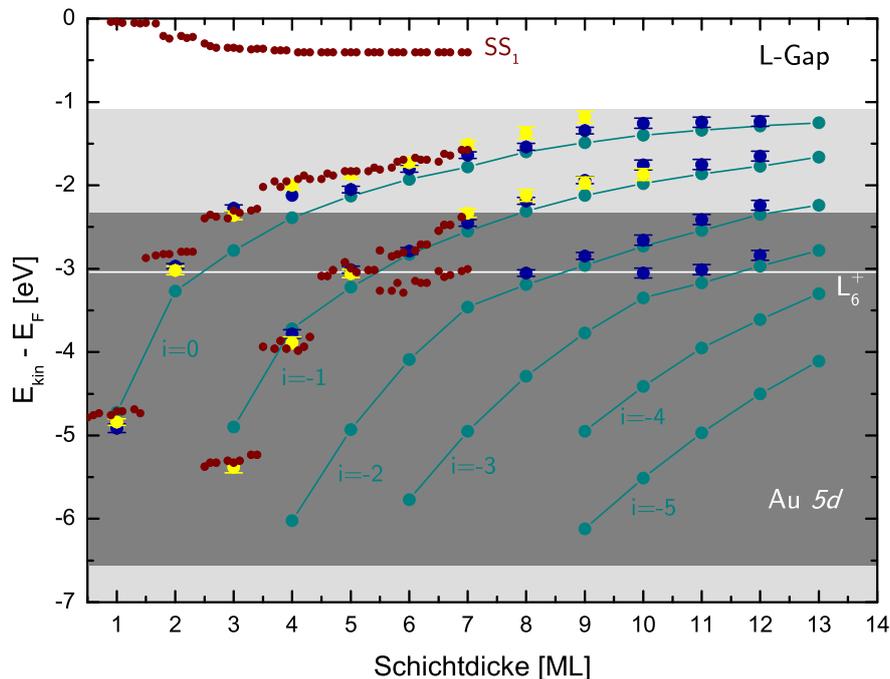


Abbildung 60: Schichtdickenabhängigkeit der Au(111) Quantentrogzustände. Rote Punkte: Fitanalyse einer Serie sukzessiven Aufdampfens in Schritten von ca. 0,2 ML ($h\nu = 62,5$ eV), weitere Punkte: statistische Mittelwerte mehrerer unabhängiger Proben $h\nu = 45, 62, 65$ eV (blau), $h\nu = \text{Hell}_\alpha$ (gelb), verbundene Punkte: Ergebnisse des Phase-Accumulation-Modells nach Abb. 61(a).

elektronenspektren von Goldschichten ansteigender Schichtdicke auf einem W(110)-Substrat. Für diese Serie wurde in Schritten von 30 Sekunden (entspricht ca. 0,2 ML) Gold zunächst auf die Substratoberfläche und dann sukzessive auf die vorherige Schicht aufgedampft. Zwischen jedem Aufdampfungsintervall und der Spektroskopie wurde der Film entsprechend der in Abschnitt 7.2.3 beschriebenen optimierten Prozedur getempert. Vom Spektrum der sauberen Wolframoberfläche ausgehend, bilden sich schon im Bereich unterhalb einer einzelnen Bedeckungslage 4 breite aber intensive Au-induzierte Übergänge aus. An der Stelle der substratinduzierten Oberflächenresonanz SR_2 bei ca. $-6,1$ eV bildet sich ein breiter Peak, aus dem bei weiterem Schichtwachstum innerhalb der folgenden zwei Monolagen kontinuierlich zum einen die *sp*-artige Oberflächenresonanz SR_5^{Au} bei $-7,9$ eV und zum anderen die *d*-artige Oberflächenresonanz SR_4^{Au} bei $-6,0$ eV hervorgehen. Diese Oberflächenresonanzen sind von der Gold-(111)-Oberfläche dicker einkristalliner Schichten (siehe Abschnitt 7.2.3) und von Einkristallen [23] bekannt. Des Weiteren bilden sich drei Peaks bei $-4,8$ eV, $-3,7$ eV und $-3,2$ eV, bei denen es sich um die ersten Quantentrogzustände mit $i = 0$ des *sp*-, des d_2 - und des d_1 -Bandes handelt. Diese Zustände bewegen sich entsprechend dem Verhalten von Quantentrogzuständen mit wachsender Schichtdicke auf die oberen Bandkanten der entsprechenden Bänder (siehe Tabelle 11) zu und es erscheinen Lösungen für $i = -1, -2, \dots$ bei höheren Schichtdicken.

Parameter	Wert [eV]	Referenz
$L_{6-}(E_U^*(sp))$	-1,07	diese Arbeit (Kapitel 7.2.3), [117]
$\Gamma_6^+(E_L^*(sp))$	-8,90	[110]
$L_{6+}(E_U^*(d_2))$	-3,04	[31]
$\Gamma_{7+}(E_L^*(d_2))$	-4,40	[31]
$L_{4+5+}(E_L^*(d_1))$	-2,37	[31]
$\Gamma_{8+}(E_U^*(d_1))$	-3,49	[31, 103]
$\phi_{Au(111)}$	5,31	[62]

Tabelle 11: Gold-Parameter zur Lösung des Phase-Accumulation-Modells mit dem Ansatz der starken Kopplung nächster Nachbarn. Die Werte ergeben sich größtenteils aus der Volumenbandstruktur der Goldzustände entlang der $\Lambda = \Gamma L$ -Richtung (siehe Abbildung 75(a)).

Die Abbildung 60 zeigt den Verlauf dieser Schichtdickentendenz für die sp -induzierten Quantentrogzustände. Die roten Punkte sind das Resultat der auszugsweise in Abbildung 59 dargestellten Serie, während die blauen und gelben Punkte sich aus Mittelwerten mehrerer im Labor (gelb) und an der Synchrotronanlage (blau) vermessener Goldschichten ergeben (siehe Bildunterschrift). Neben den Tendenzen der Quantentrogzustände ist auch die Energie des Shockley-Oberflächenzustandes für unterschiedliche Schichtdicken aufgetragen. Die Schichtdickenabhängigkeit über einen Bereich von 5 ML ist bei der äußerst geringen Eindringtiefe (ca. 1 ML) der oszillatorischen Ladungsdichte [146] nicht auf eine Wechselwirkung mit dem Substrat zurückzuführen. Stattdessen ist die strukturelle Relaxation des Oberflächengitters, die in dieser Arbeit auch für die (111)-Schichten von Silber berichtet wurde (Abbildung 38), für diese Relaxation der Bindungsenergie des Oberflächenzustandes verantwortlich.

Die grünen, mit Linien verbundenen Punkte sind wie in den vergangenen Abschnitten die Resultate des in Abschnitt 8.1 beschriebenen modifizierten Phase-Accumulation-Modells basierend auf der starken Kopplung nächster Nachbarn in einer linearen Kette. Die für die Berechnung notwendigen Parameter gehen für das Substrat aus der Tabelle 9 und für Gold aus der Tabelle 11 hervor. Mit diesen Parametern wurden die Phasenverschiebungen ϕ_C , ϕ_B und ϕ_H bzw. die Phase der Elektronen $2k_{\perp}Na_0$, die in der linearen Kette bestimmter Länge Na_0 aufgebaut wird, berechnet und anschließend die Gleichung 8.1 numerisch gelöst. Abbildung 61 zeigt die zum numerischen Verfahren im Rahmen der gewünschten Genauigkeit gleichwertige grafische Lösung für die sp -Quantentrogzustände des Λ_6 -Bandes (links) und für die Aud -Bandquantentrogzustände (rechts). Zum Verständnis der einzelnen Komponenten der Graphen wird auf die Abschnitte 8.3 und 8.4 für Silber und Kupfer verwiesen. Die Schnittpunkte zwischen den Graphen positiver Steigung und denen negativer Steigung gibt die theoretische Position der entsprechenden Quantentröge an.

Der Vergleich zwischen den experimentell und den theoretisch gewonnenen Energien der sp -

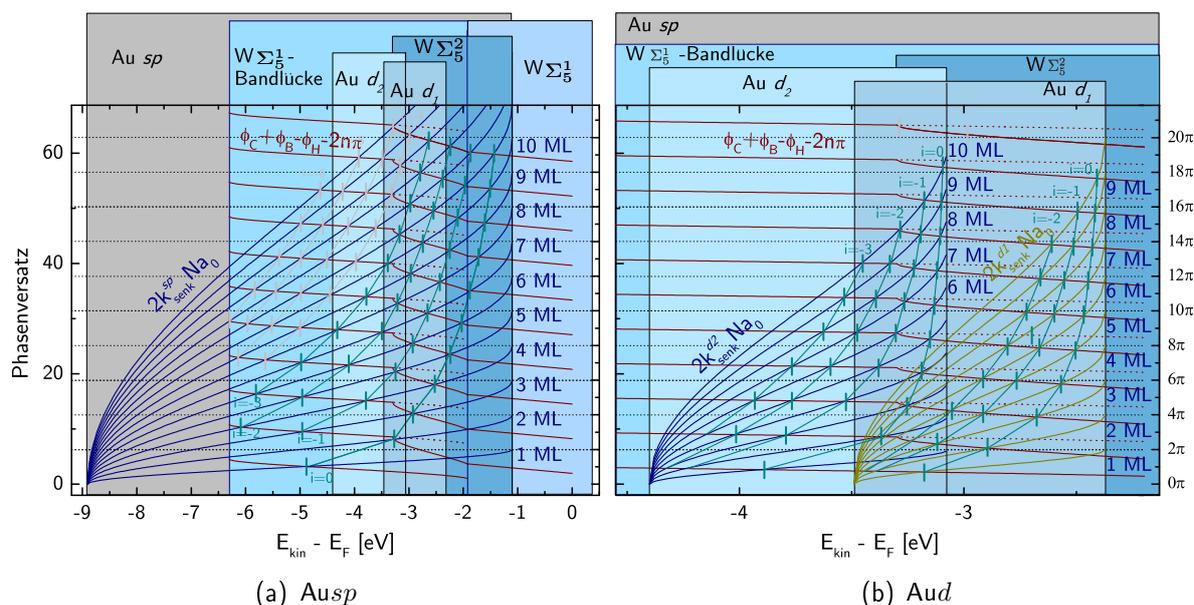


Abbildung 61: Grafische Lösung des Phase-Accumulation-Modells für Au/W(110). Die roten Linien sind Graphen der um $2\pi n$ erweiterten Randbedingungen der Wellenfunktion bei der Anknüpfung an die Grenzschichten zum Substrat und zum Vakuum bzw. ihre lineare Extrapolation oberhalb von $-1,7\text{ eV}$ (siehe Seite 93). Blaue Linien sind die Graphen der aus dem Ansatz starker Kopplung gewonnenen Gesamtphase der *sp*-induzierten (links) und der *d*-induzierten (rechts) Quantenzustände, die den Randbedingungen (rote Kurven) entsprechen müssen. Die durch vertikale Balken betonten Schnittpunkte sind die Lösungen des Phase-Accumulation-Modells.

Bänder wird in der Abbildung 60 vorgenommen. Die grundlegende Übereinstimmung zwischen den gerechneten Positionen und den experimentell ermittelten Positionen ist hervorragend. Im Bereich geringer Schichtdicken, in denen das Phase-Accumulation-Modell in vielen Fällen schlechte Übereinstimmungen liefert, stimmen die hier gewonnenen Ergebnisse überzeugend mit den experimentellen Werten überein. Ab einer Schichtdicke von 3 oder 4 Monolagen, wenn das $\text{Au}d_2$ -Band im Spektrum (direkter Volumenübergang 1) seine endgültige Konfiguration erreicht, kommt es zu Abweichungen zwischen experimentellen und theoretischen Bindungsenergien im $\text{Au}5d$ -Bandbereich. Aufschluss über diese Diskrepanz gibt eine Untersuchung der Dispersion der Au-Bänder entlang k_{\parallel} . Den Abbildungen 46(a) und 47(a) ist zu entnehmen, dass der Bandverlauf der *sp*-QTZ deutlich vom parabolischen Verlauf abweicht, sobald diese in den Bereich der $\text{Au}5d$ -Zustände eindringt. Diese *spd*-Hybridisierung wird von dem Tight-Binding-Ansatz, der in dieser Arbeit zum Einsatz kommt, nicht erfasst, woraus sich der störungsfreie Verlauf der theoretisch gewonnenen Daten durch das $\text{Au}5d$ -Band hindurch erklärt.

Im Bereich der *d*-Zustandsdichte entlang der Λ -Richtung ergibt das Phase-Accumulation-Modell für die erste Monolage zwei QTZ bei $-3,2\text{ eV}$ und $-3,8\text{ eV}$ mit $i = 0$ für das d_1 - und das d_2 -Band. Beide Zustände sind deutlich im Spektrum der geschlossenen ersten Monolage zu erkennen

und bewegen sich von hier an zu den oberen Bandkanten des d_1 -Bandes bei $-2,37$ eV, bzw. des d_2 -Bandes bei $-3,04$ eV (angedeutet durch gelbe bzw. weiße vertikale Balken). Bei Beginn der vierten Lage erscheinen weitere Übergänge aus d -QZT mit $i = -1$ bei $-2,9$ eV und bei $-3,4$ eV im d_1 - und d_2 -Band, genau wie vom Phase-Accumulation-Modell in Abbildung 61(b) vorhergesagt.

8.6 Zusammenfassung der schichtdickenabhängigen elektronischen Charakteristika von Magnesium, Kupfer, Silber und Gold

Die Valenzbandstrukturen der Metalle Magnesium, Kupfer, Silber und Gold auf bcc(110)-Substratoberflächen wurden vom Submonolagen-Regime bis hin zu 45 ML in dieser Arbeit untersucht. Neben einer Reihe von Valenzbandverschiebungen von oberflächen- und volumeninduzierten Zuständen durch strukturelle Relaxationen und elektronische Wechselwirkung mit Substratbändern wurde eine Vielfalt quantisierter Zustände in den Bereichen der sp -Bandstruktur der auf die $(0001)_{\text{Mg}}$ - bzw. $(111)_{\text{fcc}}$ -Oberfläche projizierten Bandstruktur als Quantentrogzustände identifiziert.

Im Fall von Magnesium ist durch die Abwesenheit von d -Bändern ein ungestörter Verlauf der QTZ durch den gesamten Bereich der sp -Zustandsdichte zu beobachten. Für Kupfer, Silber und Gold wächst diese Wechselwirkung mit steigender LS -Kopplungskonstante und daher steigender Ausdehnung der d -Bänder mit zunehmender Ordnungszahl an. Für Gold führt das zu einer starken Hybridisierung der $6sp$ - mit den $5d$ -Bändern. Im Verlauf der k_{\parallel} -Dispersion kann ein Verhalten des Avoided-Crossings zwischen den sp -QTZ und den Aud_2 -Bändern beobachtet werden, das zu ausgeprägten Abweichungen von der parabolischen Dispersion der quantisierten sp -Bänder führt.

Innerhalb der Edelmetall- d -Bänder wurden ebenfalls Quantentrogzustände identifiziert und ihr Verhalten mit variabler Schichtdicke studiert. Wie die sp -QTZ bewegen sich auch die d -QTZ mit zunehmender Schichtdicke asymptotisch auf die entsprechende Bandkante zu und neue Zustände kleinerer Quantenzahl $i = n - N$ können in der Schicht beobachtet werden.

Im Rahmen einer theoretischen Analyse der Bindungsenergien der QTZ wurde das Phase-Accumulation-Modell mit einem Ansatz der starken Kopplung nächster Nachbarn in einer linearen Kette gelöst und auf die quantisierten Zustände der Edelmetallschichten angewandt. Das hohe Maß an Übereinstimmungen der theoretischen und experimentellen Bindungsenergien zeigt das Potenzial der gewählten theoretischen Methode an und ermöglicht eine sichere Zuordnung einer großen Zahl von quantisierten Zuständen über einen weiten Schichtdickenbereich. Selbst in dünnen Schichten, wenn es beispielsweise zu Veränderungen der beitragenden Austrittsarbeit kommt [69], und das Phase-Accumulation-Modell typischerweise geringe Übereinstimmungen liefert, konnten die experimentellen Energien in dieser Arbeit überzeugend reproduziert werden.

9 Substratinduzierte Effekte in Oberflächen- und Quantentrogzuständen

In den vergangenen Abschnitten wurden die gewonnenen Kenntnisse über die Substratvalenzbandstruktur, die Bandstruktur von auf diesen Substraten aufgebrachtten Adsorbatfilmen und über die elektronischen Besonderheiten bei der Reduktion der Schichtdicke dieser Filme detailliert dargestellt. Das Verständnis der morphologischen und elektronischen Eigenschaften der untersuchten Schichtsysteme bildet die Basis für das Studium einer Reihe von elektronischen Substrat-Film-Wechselwirkungen.

Besonders im Abschnitt der Quantentrogzustände war die Hybridisierung mit Substratniveaus bereits von Bedeutung und wurde in der theoretischen Beschreibung durch eine gesonderte Streuphase, der die quantisierten Filmzustände an der Grenzschicht unterliegen, berücksichtigt. Im Abschnitt 7 sind die Kinken in der parabolischen Dispersion der quasifreien Elektronenbänder an bestimmten Punkten im \vec{k} -Raum aufgefallen und angesprochen worden. Im folgenden Abschnitt sollen einige dieser Wechselwirkungen systematisch analysiert werden.

9.1 Einflüsse der Grenzflächenbandstruktur auf die elektronische Struktur dünner Metallfilme

Die Abbildung 62 zeigt die APRE-Valenzbandspektren zweier Silberfilme mit nominellen Schichtdicken von 2,0 ML auf Molybdän(110) (links) und auf Wolfram(110) (rechts). In beiden Fällen ist der sp -QTZ der Doppellage mit $i = 0$ bei $-3,1$ eV im Fall vom Mo(110)-Substrat und bei $-3,2$ eV für das W(110)-Substrat zu erkennen. Wie im Abschnitt 8.1 erwähnt, sind die Unterschiede der Quantentrogssysteme der beiden Substrate minimal. Der maximale Einfluss des Substrates auf die im vergangenen Abschnitt diskutierten Verläufe der Quantentrogzustände in Abhängigkeit der Bedeckungsdicke tritt bei der Monolage und der Quantenzahl $i = 0$ auf und beträgt dennoch lediglich 100 meV. In den gezeigten ARPES-Spektren der dünnen Silberfilme sind die experimentell gewonnenen Σ_5^2 p - und die Σ_5^1 d -Valenzbänder der beiden Substrate (weiße Punkte) hineingelegt. Vergleicht man diese Energiebänder mit der Volumenbandstruktur der beiden Metalle (Abbildungen 18(a) und 18(b)), so fällt auf, dass die gemessenen direkten p -Volumenbandübergänge am jeweiligen Γ_{7+} -Punkt in senkrechter Emission den Γ -Punkt passieren. Bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 65$ eV wird demnach die untere Bandkante der oberflächenprojizierten Bandstruktur abgetastet. Der zu dieser Photonenenergie korrespondierende Wert der ansonsten in der Photoelektronenspektroskopie nicht-definierten Normalkomponente k_{\perp} des Impulsvektors gehört also zu einem Γ -Punkt der Volumenbrillouinzone. Die grauen Punkte deuten einen möglichen Verlauf des Bandes bei einer Extrapolation zu einem anderen k_{\perp} -Beitrag an.

Da das Σ_5^2 -Band am Γ -Punkt der Volumenbrillouinzone mit dem Σ_5^1 -Band entartet ist (siehe Abbildungen 18(a) und 18(b)), befindet sich unterhalb der eingetragenen p -Bänder in beiden Fällen die Oberflächenbandlücke der bcc-Substrate. In der k_{\parallel} -Dispersion der Adsorbatbänder überwiegen die Ähnlichkeiten genau wie bei dem Verhalten der Quantentrogzustände in Abhängigkeit der Schichtdicke. Innerhalb der Substratbandlücke bilden sich die sp -QTZ der Silberdoppellage

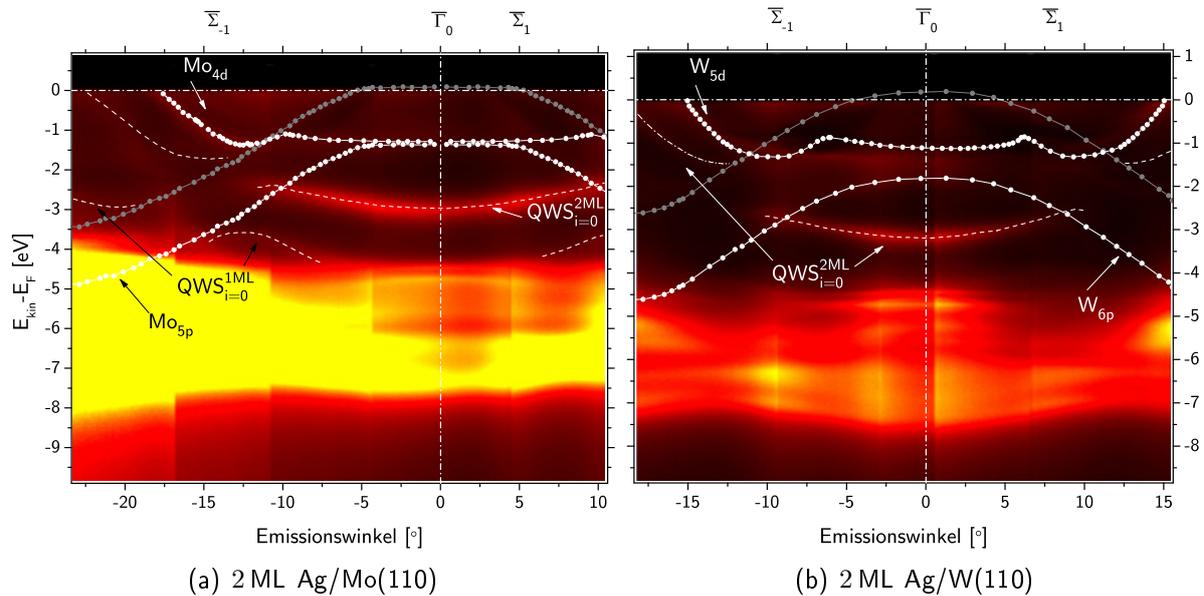


Abbildung 62: ARPES-Spektren von zwei Monolagen Silber auf Mo(110) (links) und auf W(110) (rechts). Die weißen Punkte geben die Fitpositionen der Substratbänder aus der ARPES-Spektroskopie der sauberen Mo-, bzw. W-Oberfläche an. Graue Punkte sind aus den Volumenbandstrukturen (Abbildungen 18(a) und 18(b)) extrahierte Extrapolationen der experimentell gewonnenen p -Bänder für variable Beiträge von k_{\perp} . Sowohl die Spektren der dünnen Silberschichten, als auch die entsprechenden Spektren der Substrate wurden bei $h\nu = 62,0$ eV aufgenommen.

mit parabolischer Dispersion ungestört aus. Sobald sie sich jedoch einem \vec{k} -Punkt nähern, an dem Substratzustände auf der oberflächenprojizierten Bandstruktur existieren, sind zwei Dinge zu beobachten: (i) Das Matrixübergangselement sinkt massiv ab, das Band verliert an Photoelektronenintensität und ist innerhalb des Bereiches in dem Substratzustände existieren, gar nicht mehr zu sehen. (ii) Die Quantenzustände werden aus den Bereichen der Substratbänder herausgedrückt und die effektive Masse des Quantenzugbandes ändert sich, um ein Schneiden der Adsorbatfilm- mit den Substratbändern zu verhindern. Dies führt zur Bildung einer Hybridisierungsbandlücke. Durch die andere Intensitätsskala der Falschfarbendarstellung lässt sich für den Silberfilm auf Molybdän noch der sp -QTZ mit $i = 0$ der ersten Monolage erkennen, der dieses Verhalten des Avoided-Crossings noch deutlicher wiedergibt.

Mit zunehmender Bedeckung nimmt der Substrateinfluss der p -Bänder ab, da der Betrag der Phasenverschiebung ϕ_H zur Gesamtphase sinkt. Die Abbildung 63 zeigt links das Valenzband einer geschlossenen 5 ML und rechts einer beinahe geschlossenen 10 ML dicken Silberschicht auf W(110). In beiden Fällen sind die oben beschriebenen Wechselwirkungen im Bereich der W_{6p} -Zustandsdichte weiterhin deutlich zu erkennen, jedoch mit wachsender Schichtdicke in abnehmendem Maße. Ebenso ist selbst bei diesen Filmdicken die Unterdrückung des Photoionisationsquerschnitts im entsprechenden Energiebereich und die größere Breite der QT-Bänder

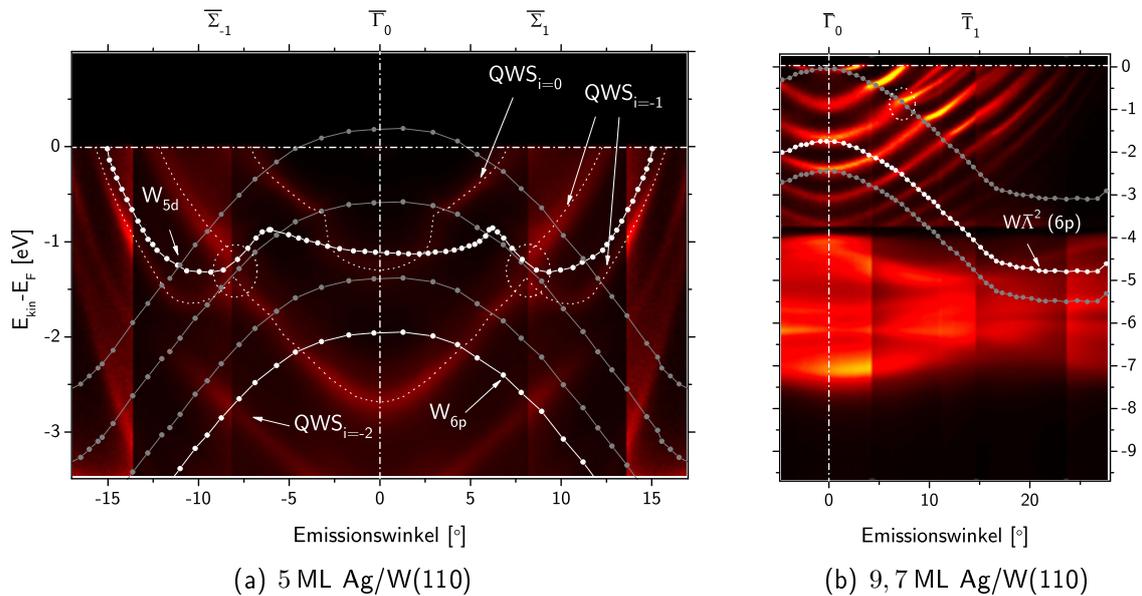


Abbildung 63: Ag/W(110) ARPES-Spektren. 5 ML entlang $\bar{\Sigma}$, $h\nu = 65,0$ eV (links) und 9,7 ML entlang \bar{T} , $h\nu = 50,0$ eV (rechts). Weiße Punkte: experimenteller Bandverlauf W_{6p} bzw. W_{5d} ; graue Punkte: vereinfachte Extrapolationen gemessener Bänder bei variablen Beiträgen von k_{\perp} . Insbesondere wurde rechts in etwa an die obere (N_{5-}) bzw. die untere (Γ_{8+}) Bandkante extrapoliert. Substratdispersionen gemessen bei $h\nu = 62,0$ eV und angepasst an die entsprechende Photonenenergie des Spektrums.

durch starke Streuung an den Zuständen des Substratvolumens zu erkennen.

In den Silberbedeckungen der Abbildung 63 ist innerhalb der mit weißen Kreisen markierten Bereiche ein zweiter Beitrag des Substrates zu erkennen, der mithilfe von Korringa-Kohn-Rostocker-Rechnungen von D. V. Vyalikh et al. [144] kürzlich genauer untersucht wurde. An den Stellen des \vec{k} -Raumes an denen Quantentrogbänder des Silbers die $5d$ -Bänder des Substrates schneiden, kommt es zu einer Aufspaltung der weitgehend s -induzierten QT-Energiebänder. Diese Wechselwirkung ist nur möglich, wenn sie in ihrer Symmetrie erlaubt ist, woraus geschlossen werden kann, dass die W_{5d} -Zustände an dieser Stelle gerade Parität besitzen [144].

Mithilfe der ARPES-Spektren von einkristallinen Schichten kann also die elektronische Grundzustandsstruktur der Grenzfläche abgetastet werden, die der Photoelektronenspektroskopie typischerweise verborgen bleibt. Diese Vorgehensweise kann vor allem für hoch-korrelierte elektronische Systeme von großer Wichtigkeit sein, bei denen die Anfangs- und die experimentell zugängliche Endzustandsstruktur oft stark voneinander abweichen.

Für Gold und Kupfer sind konzeptionell die gleichen Wechselwirkungen mit dem Substrat zu erkennen. Abbildung 64 zeigt dies beispielhaft an zwei ARPES-Spektren im gleichen Energiebereich, wie oben für Silber. Die Abbildung 64(a) zeigt die komplexe Bandstruktur einer 1,0 ML dicken Kupferschicht auf W(110) zusammen mit den aus anderen Spektren gewonnenen Sub-

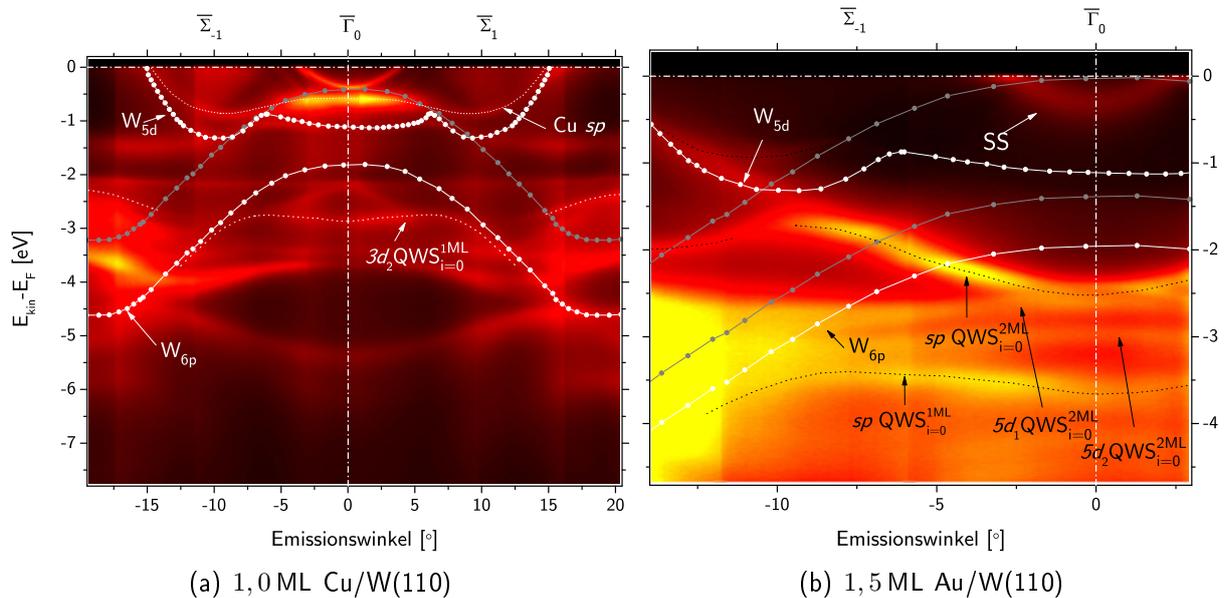


Abbildung 64: ARPES-Spektren eines 1 ML dicken Cu-Filmes (links) und eines 1,5 ML dicken Au-Filmes (rechts) auf W(110). Die Bänder entlang weißer Punkte geben den experimentell gewonnenen Bandverlauf der W_{6p} - bzw. der W_{5d} -Niveaus an, Bänder entlang grauer Punkte sind vereinfachte Extrapolationen der gemessenen Bänder zu anderen Beiträgen von k_{\perp} . ($h\nu = 62$ eV)

stratbändern von Interesse. Während Vyalikh et al. [144] berichten, dass keine Wechselwirkung der Substratbänder mit den im Vergleich zu s - und sp -Bändern stärker lokalisierten $Ag4d$ -Bändern existiert, zeigt die Bandstruktur 64(a) für Kupfer deutlich eine solche Wechselwirkung. Das in Abschnitt 8.4 als $3d_2$ -artiger Quantenzustand identifizierte Band verläuft in der ersten Lage nicht mit positiver effektiver Masse bis zum \bar{M} -Punkt, sondern es bildet sich wie bei den sp -artigen Quantenzuständen eine Hybridisierungsbandlücke im Bereich der Zustandsdichte der W_{6p} -Bänder aus, aus welchem das Quantenzustandsband herausgedrückt wird. Nach der Bandlücke taucht der $3d_2$ -QTZ wieder auf und verläuft wie für größere Emissionswinkel zum \bar{M} -Punkt.

Das winkelaufgelöste Spektrum der 1,5 ML dicken Au-Schicht zeigt die in senkrechter Emission im Abschnitt 8.5 mit variabler Schichtdicke systematisch untersuchten Übergänge aus den sp -QTZ einer und zwei Lagen und aus den $5d_1$ - und $5d_2$ -QTZ für zwei Monolagen, jeweils mit $i = 0$. Die Bänder der d -QTZ für eine Monolage sind am unteren Rand des Bildes schwach zu erkennen. Abermals ist das Verhalten des Avoided-Crossings mit den W_{6p} -Bändern und die Paritätsaufspaltung am \bar{k} -Punkt, an dem sich die sp -Bänder der Adsorbatschicht mit den $5d$ -Substratbändern kreuzen, gut zu erkennen. Vergleichend lässt sich feststellen, dass die Hybridisierung der edelmetallinduzierten sp -Bänder mit den substratinduzierten p -Bändern für Silber, wo es zu einem vollständigen Herausdrängen der sp -Bänder kommt, am stärksten ist. Sowohl für Kupfer, als auch für Gold sind die Bandverläufe stark gestört, aber auch innerhalb des Bereiches

der Wechselwirkungen teilweise zu verfolgen.

Für höhere Schichtdicken schwindet der Beitrag von ϕ_H an der Gesamtphase weiter, sodass die Interbandwechselwirkungen nur noch als Kinken im Bandverlauf zu erkennen sind. Für Kupfer (17 ML), Silber (23 ML) und Gold (9 ML) ist dies den Abbildungen 35, 40 bzw. 46 zu entnehmen. Die Paritätsaufspaltung ist für große Schichtdicken nur in Einzelfällen (beispielsweise Abb. 39(a) und 40(a)) erkennbar. Zum einen betrifft sie nicht alle QTZ-Bänder, da sie nur in einem sehr eingegrenzten Bereich im \vec{k} -Raum wirksam ist, zum anderen nimmt sie mit steigender Schichtdicke ab [84, 144]. Die Schichtdickenabhängigkeit ist auch in einfacher Weise der Abbildung 63(b) zu entnehmen. Mit einer nominellen Schichtdicke von 9,7 ML sind die Beiträge der zehnten Monolage wegen des flachen Verlaufes der Bandpositionen in Abhängigkeit der Schichtdicke im normalen QTZ-Dispersionsverlauf nicht mehr von den Beiträgen der neunten Lage zu trennen. Wegen der stark unterschiedlichen Paritätsaufspaltung sind die Beiträge nach dem Kreuzungspunkt jedoch deutlich voneinander unterscheidbar und es sind drei Bänder im weiteren Verlauf der Dispersion auszumachen.

Für Magnesiumschichten sind die Wechselwirkungsmechanismen vielfältiger und werden in der Literatur intensiv und kontrovers diskutiert. Der folgende Abschnitt wird diese Kontroverse weitgehend auflösen.

10 Ober- und grenzflächeninduzierte Spin-Bahn-Effekte

Spin-Bahn-Effekte in Festkörpern gewinnen jüngst an Bedeutung, da sie die Grundlage des Konzeptes der Spintronik bilden. Der Gradient des elektrischen Feldes $\nabla\vec{V}$ einer Grenzschicht kann mit einer relativistischen Zeemann-Kopplung als ein zum Feldgradienten senkrecht, also entlang der Oberfläche orientiertes effektives Magnetfeld \vec{B}_{eff} verstanden werden, welche die Spin-Entartung aufhebt. Die Stärke dieser Rashba-Aufspaltung wird durch den Hamiltonoperator [116]

$$H_{\text{Rashba}} \sim (\vec{k} \times \nabla\vec{V}) \cdot \vec{\sigma} \sim \vec{B}_{\text{eff}} \cdot \vec{\sigma} \quad (10.1)$$

bestimmt, wobei $\vec{\sigma}$ die Pauli-Spinmatrix ist. \vec{k} ist wie zuvor der Wellenvektor des Elektrons, dessen Parallelkomponente k_{\parallel} in ARPES-Spektren zugänglich ist. Gleichzeitig gibt die Kramers-Bedingung ($E(\vec{k}, \uparrow) = E(\vec{k}, \downarrow)$) jedoch vor, dass es in einem kristallinen Festkörper, in dem Umkehrsymmetrie besteht, keine Spinaufspaltung geben kann. In allen in dieser Arbeit betrachteten Volumenkristallen besteht in Abwesenheit von magnetischen Feldern Umkehrsymmetrie, weshalb Bloch-Wellen auf diese Weise keine Spin-Aufspaltung erfahren können. Die in den letzten beiden Abschnitten verstärkt diskutierten Oberflächen- und Quantentrogzustände koppeln jedoch ihrer Natur nach *nicht* an Bloch-Wellen an und weisen gleichzeitig eine hohe Zustandsdichte an den Grenzflächen auf und unterliegen daher der Rashba-Aufspaltung, die das Band im Photoelektronenspektrum um den Rashbabeitrag

$$E_{\uparrow\downarrow} = \pm\alpha_{\text{Rashba}}k_{\parallel} \quad (10.2)$$

zur Gesamtenergie anhebt bzw. absenkt. Der Rashba-Konstanten α_{Rashba} wird allgemein analog zur Spin-Bahn-Kopplungskonstanten eine Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z und zusätzlich dazu ein struktureller Beitrag zugeschrieben [112]. Für positive α_{Rashba} verläuft der Potenzialgradient in positiver z -Richtung, für negative α_{Rashba} in die entgegengesetzte Richtung. Dieser Potenzialgradient muss nicht zwingend intrinsisch sein. In einem Feld-Effekt-Transistor kann der Rashba-Effekt durch eine angelegte Gate-Spannung variiert werden, was das Konzept des Spin-Transistors nach Datta und Das [25] darstellt.

10.1 Die Gold(111)-Oberfläche

Die Rashba-Theorie wurde für zwei-dimensionale Elektronengase in Halbleiter-Heterostrukturen entwickelt. Umso überraschender ist, dass die erste Beobachtung einer Bandaufspaltung, die auf den Rashba-Effekt zurückgeführt werden konnte, an einer einkristallinen Metalloberfläche gemacht wurde. 1996 berichteten LaShell et al. von einer Aufspaltung des Au(111)-L-Gap-Oberflächenzustandes in ARPES-Spektren [90]. Die Publikation berichtet umfangreich, inwieweit die Fischgrätenrekonstruktion der Au(111)-Oberfläche *nicht* die alleinige Ursache für die beobachtete Aufspaltung sein kann. Es bleibt jedoch kontrovers, zu welchem Umfang die Oberflächenmodulation durch diese Rekonstruktion zur Verstärkung des Rashba-Effekts beiträgt. Später wurde auf der Bi(111)-Oberfläche eine deutlich höhere Rashba-Aufspaltung beobachtet, was den Schluss nahelegt, dass die Bandaufspaltung direkt von der Ordnungszahl abhängt. Dies gilt jedoch nur unter der Annahme, dass alle anderen Faktoren unverändert sind. Antimon ($Z = 51$) befindet sich oberhalb von Bismuth ($Z = 83$) in der fünften Hauptgruppe des Periodensystemes. Es liegt also näher an Silber ($Z = 47$) als an Gold ($Z = 79$). Für den Ag(111)-L-Gap-Oberflächenzustand kann keine Rashbaaufspaltung beobachtet werden. Theoretisch wird die k -Aufspaltung auf der Grundlage seiner $p_{1/2}$, $p_{3/2}$ -Spin-Bahn-Kopplungskonstante in der Größenordnung von $0,0013 \text{ \AA}^{-1}$ erwartet [105]. Basierend auf der Ordnungszahl sollte man daher annehmen, dass die Aufspaltung des Sb(111)-Oberflächenzustandes ebenfalls unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Stattdessen zeigen ARPE-Spektren jedoch eine größere Aufspaltung als diejenige, die auf der Goldoberfläche beobachtet werden kann [137, 64]. Antimon kristallisiert rhomboedrisch und seine (111)-Oberfläche bildet eine wellenartig modulierte Struktur während die Ag(111)-Oberfläche, abgesehen von einer leichten Oberflächenrelaxation, atomar glatt ist. G. Bihlmayer et al. schlugen daraufhin ein Modell vor, das sich der Rashba-Konstante auf strukturell-mikroskopischer Ebene annähert [12]. Der Einfluss der Au(111)-Rekonstruktion bleibt demnach ungeklärt.

In dieser Arbeit kann nachweislich zwischen der rekonstruierten und der nicht-rekonstruierten Oberfläche von Gold(111)-Schichten auf W(110) und Mo(110) unterschieden werden (siehe Abschnitt 7.2.3), was zur Aufklärung dieser Fragestellung einen erheblichen Beitrag leisten kann. Die Abbildung 65 zeigt eine hochauflösende ARPES-Messung am Oberflächenzustandsband auf einer nicht-fischgrätenrekonstruierten Au(111)-Oberfläche unter Verwendung von He_α -Strahlung aus einer Gammadata VUV 5050-He-Resonanzquelle im Labor.

⁷³Zur Fitanalyse wurden an dieser Stelle keine Schnitte entlang der Energieachse, sondern Schnitte entlang der k_{\parallel} -Achse herangezogen. Es wurde also jeweils der entsprechende Kristallimpuls des Bandes, bei einer

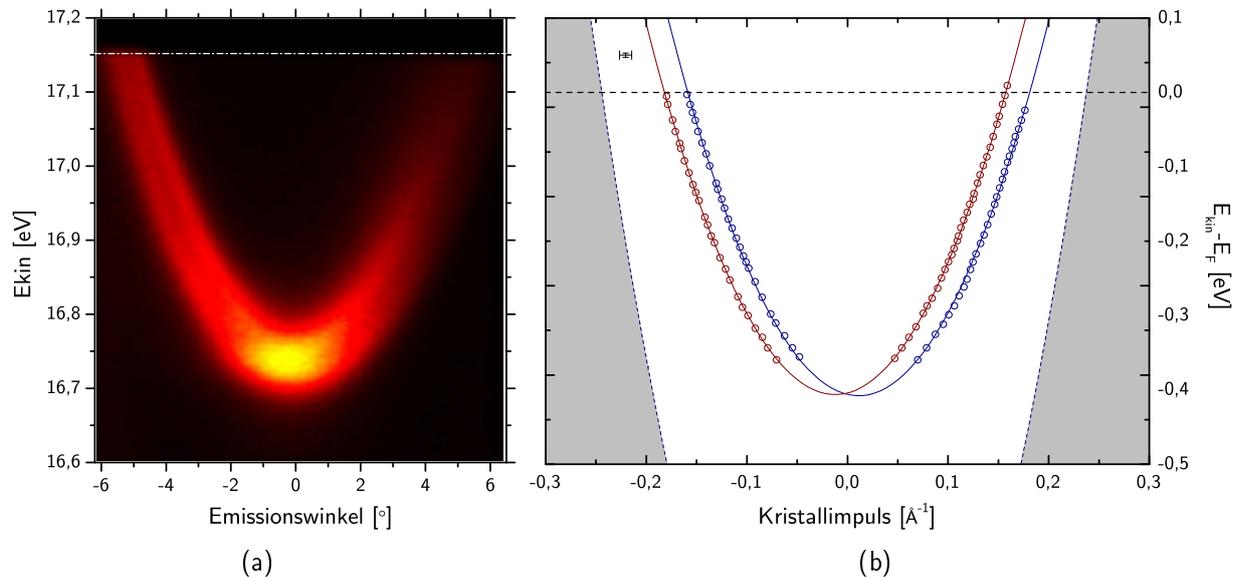


Abbildung 65: Hochaufgelöstes AR-Spektrum des Gold-L-Gap-Oberflächenzustandes einer 9 ML Schicht auf W(110). Durch die hohe Spin-Bahn-Kopplungskonstante von Gold unterliegt der L-Gap-Oberflächenzustand einer experimentell erreichbaren Rashba-Aufspaltung. Das direkte Bild auf dem 2D-Detektor (links) zeigt die doppelte Parabel bei größeren Emissionswinkeln ohne Datenanalyse schon deutlich. Die Fitanalyse (rechts) der beiden Bänder macht den vollen Verlauf der beiden Parabeln zugänglich und gibt Aufschluss über die Rashba-Konstante (siehe Text)⁷³. Der weiß hinterlegte Bereich gibt die L-Bandlücke aus [117] wieder, die hier zur Orientierung eingetragen ist. Oberhalb der Fermikante ist ein für die Messung und die Datenanalyse typisches Fehlerintervall angegeben, wobei die Energie für jeden Schnitt fest vorgegeben ist und der Fehler sich daher aus der Bestimmung des Nullpunktes der Energie ergibt. HeI_α , $T = 90 \text{ K}$, $E_{\text{pass}} = 5 \text{ eV}$.

Als Maß der Oberflächenqualität eignet sich der Oberflächenzustand SS_1 in besonderer Weise. Er ist bestens bekannt und seine Bindungsenergie reflektiert, wie bereits für Kupfer und Silber diskutiert, die laterale Kohärenzlänge des Zustands, was bedeutet, dass die Oberfläche mindestens auf dieser Skala glatt sein muss. Die Krümmung der Elektronenparabel hingegen zeigt die Bewegungsfreiheit des Zustandes an, die aufgrund von Streuung an Störstellen und Verunreinigungen gestört sein kann. Die Abbildung 65 zeigt links das direkte 2D-Detektorbild und rechts das diskrete Bild der beiden Parabeln, das durch Gaußfits von Schnitten bei jeweils fester kinetischer Energie die entsprechenden Emissionswinkel entlang der Parabel liefert. Während der Spektroskopie betrug die Temperatur der Goldschicht 90 K, was wegen der Verschiebung der unteren Bandkante entsprechend [85] einen kleinen aber messbaren Einfluss auf

bestimmten kinetischen Energie ermittelt. Im Gegensatz zur überwiegenden Verwendung von Lorentz-Profilen für die Anpassung der Photoelektronendaten entstanden für diese Schnitte, weiterhin unter Minimierung der Abstandsquadrate, bessere Übereinstimmungen bei Verwendung von Gauß-Profilen.

Parameter	Wert	Referenz [117]
E_B [meV]	407 ± 4	435 ± 1
m^* [m_e]	$0,270 \pm 0,006$	$0,412$
\vec{k}_F [\AA^{-1}]	$0,158/0,182 \pm 0,003$	$0,167/0,192$

Tabelle 12: Zusammenfassung der Ergebnisse der parabolischen Fits und Vergleich mit den Werten aus der Literatur.

die Bindungsenergie des Oberflächenzustands hat. In Abbildung 65(b) sind in Blau und Rot die beiden spinpolarisierten Parabeln zu sehen, die durch die Aufspaltung der Elektronenparabel des Oberflächenzustandes im Rashba-Feld entlang k_{\parallel} entstehen. Die Linien gehen aus einem parabolischen Fit minimierter Abstandsquadrate hervor, wobei der lineare Term $0,0012 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$ bzw. $-0,0012 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$ beträgt, was auf Mess- und Auswertungsungenauigkeiten zurückgeführt werden muss. Sein Beitrag ist jedoch derart klein, dass er hier vernachlässigt werden soll.

Die Bindungsenergie der Oberflächenzustandsbänder wird zu $(406 \pm 4) \text{ meV}$ bzw. $(408 \pm 4) \text{ meV}$ ermittelt. Die beiden Ergebnisintervalle überlappen deutlich und sollen fortan als gleich betrachtet werden. Die effektive Masse ergibt sich aus der Parabelkrümmung und beträgt in beiden Fällen $(0,270 \pm 0,006) m_e$. Die Fermivektoren der Bänder sind $(-0,158/0,182 \pm 0,003) \text{\AA}^{-1}$, bzw. $(-0,182/0,158 \pm 0,003) \text{\AA}^{-1}$. Die kritischen Punkte werden in der Tabelle 12 zusammengefasst und mit den Werten von F. Reinert et al. [117] verglichen. Die Abweichungen der effektiven Masse und der Bindungsenergie zwischen dünnen Filmen und einem Einkristall hat die oben beschriebenen Ursachen Kristallfehler und Rauigkeit entlang der beiden Achsen des Kristallwachstums. Aus den Literaturangaben kann die Rashba-Konstante der Einkristalloberfläche zu $\alpha_{\text{Rashba}}^{\text{Einkristall}} = 0,36 \text{ eV}\text{\AA}$ berechnet werden. Für die Beobachtung an Filmen oberhalb von 7 ML auf W(110) in dieser Arbeit ergibt sich für die nicht-rekonstruierte Oberfläche $\alpha_{\text{Rashba}}^{\text{Au-Schicht}} = (0,33 \pm 0,01) \text{ eV}\text{\AA}$. Der kontrovers diskutierte Einfluss der Fischgrätenrekonstruktion scheint also zu bestehen und beträgt unter der Voraussetzung dass alle anderen Parameter zwischen der Einkristalloberfläche und der Filmoberfläche gleich sind, 12% des Rashbaparameters der Einkristalloberfläche.

Im Abschnitt 7.2.3 wurde ein weiterer Oberflächenzustand auf der Goldoberfläche vorgeschlagen, der bisher nur von der Cu(111)-Oberfläche bekannt ist [50]. Dieser aus den $5d$ -Bändern induzierte Tamm-Oberflächenzustand in der Bandlücke symmetrisch zum \bar{M} -Punkt ist in den Abbildungen 45(a) und 46(a) deutlich zu erkennen. Wegen seines großen Kristallimpulses und wegen der ausgeprägten Spin-Bahn-Kopplungskonstanten von Gold wäre auch dieser Oberflächenzustand durch seine hohe Ladungsdichte auf der Oberfläche einem starken Rashba-Feld ausgesetzt und würde einer entsprechenden Spin-Polarisation unterliegen. Die mögliche daraus resultierende Aufspaltung ist in der Abbildung 46(a) symmetrisch um den \bar{M}_1 -Punkt deutlich zu erkennen. Obwohl die Gold(111)-Oberfläche in der Literatur wegen ihrer großen Bedeutung bei der grundlegenden Diskussion des Rashba-Effekts intensiv diskutiert wird, sind die Existenz die-

ses Oberflächenzustandes und seine mögliche große Rashba-Aufspaltung nicht bekannt. Dieser Zustand könnte im Fall der rekonstruierten Oberfläche unterdrückt sein, oder durch die von der Rekonstruktion verursachten verschiedenen Periodizitäten der elektronischen Valenzbandstruktur im \vec{k} -Raum überdeckt werden. Allgemein lässt sich jedoch feststellen, dass auch mit den modernen Elektronenenergie-Analysatoren, deren Elektronenoptiken Winkelbereiche von 30° auf einmal auf den Detektor abbilden können, die Bandstrukturen mit großem k_{\parallel} noch immer nicht umfangreich untersucht sind. Besonders in Systemen großer LS -Kopplung nimmt die Komplexität des Bandverhaltens mit wachsendem Abstand zum Γ -Punkt zu und die Bänder verlieren zudem wegen Oberflächeninhomogenitäten an Definiertheit (siehe dazu die Fußnote auf der Seite 44).

10.2 Der Magnesium(0001)-Oberflächenzustand in dünnen Filmen auf Mo(110) und W(110)

In den vergangenen Jahren hat der Rashba-Effekt in dünnen Filmen kontinuierlich an Bedeutung zugenommen, vor allem weil sich die Einsatzmöglichkeiten in zukünftigen Technologien hierfür praktikabler gestalten, als an den bisher diskutierten Oberflächen. Dünne Filme sind zum einen robuster gegen Störeinflüsse als einkristalline Oberflächen und ihre Präparation ist schon jetzt in den Herstellungsprozessen von mikro- und nanotechnologischen Einheiten (Prozessoren, TFTs, etc.) implementiert.

Neben den Paritäts- und Interbandwechselwirkungen des Abschnitts 9 kann die Wechselwirkung mit der Oberfläche eines Substrates großer Ordnungszahl auch einen Rashba-Beitrag in den dünnen Film einbringen, der selbst in Filmmaterialien mit kleiner Spin-Bahn-Kopplungskonstante zu messbaren Effekten führt. Parallel zu den Vorbereitungen auf diese Arbeit wurden in Experimenten mit spinintegrierter ARPES erste Hinweise auf solche Erscheinungen im System Mg/W(110) gefunden [84, 123]. Sie sind dann zu einem fortgeschrittenen Zeitpunkt dieser Arbeit von einer anderen Gruppe in Frage gestellt worden [129]. Analog zur Idee der hier vorgestellten Messungen hat diese Gruppe die Spektroskopie vergleichend auf dem chemisch eng-verwandten Substrat Mo(110) durchgeführt, das aber mit $Z = 42$ (Wolfram: $Z = 74$) eine kleinere Rashba-Konstante in das System induzieren sollte. Dieser Abschnitt wird die Kontroverse zu dieser Fragestellung meiner Ansicht nach lösen.

In den Abschnitten 7.1 und 8.2 wurde die elektronische Struktur von Magnesiumfilmen auf Wolfram(110) in senkrechter Emission und mit ARPES entlang unterschiedlicher Hochsymmetrierichtungen der Oberflächenbrillouinzone untersucht. Mit Ausnahme des Einflusses auf die Schichtdickenabhängigkeit der QTZ (Abschnitt 8.2) wurden die Wechselwirkungen mit dem Substrat bisher lediglich angesprochen. Schon in den Abbildungen 27 und 28 sind an den s -artigen Bändern der Quantentrogzustände die von den Edelmetallen in Abschnitt 9 bekannten Wechselwirkungen zu erkennen, die zu Kinken und zu Veränderungen des Photoionisationsquerschnittes am \vec{k} -Punkt der Wechselwirkung führen. Erstmals ist dieser Einfluss am Magnesium auch in dickeren Schichten (> 5 ML) am Oberflächenzustand zu erkennen, was abermals die große Abklingtiefe der oszillatorischen Ladungsdichte des Oberflächenbandes nachweist [2, 121], die dazu führt, dass auch an der Substrat-Magnesium-Grenzfläche noch eine beitragende Auft-

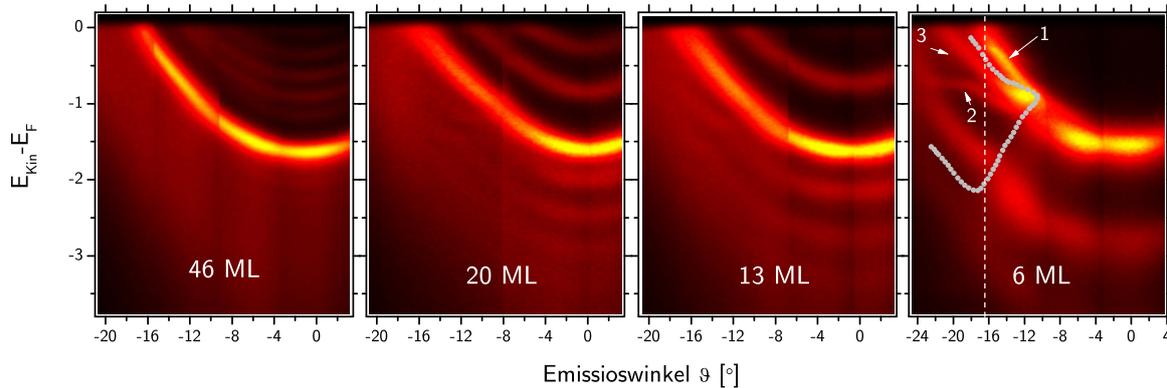


Abbildung 66: Einkristalline Magnesiumfilme unterschiedlicher Schichtdicke. Bei abnehmender Lagenzahl werden eine Reihe von Störungen in den parabolischen Dispersionen der Mg_s -induzierten Bänder sichtbar. Bereits bei 20 ML sind Kinken in den Quantentrogbändern unterhalb von 13 ML auch im Band des $Mg(0001)$ -Oberflächenzustandes zu sehen. Für das Spektrum der 6 ML dicken Magnesiumschicht ist zusätzlich der Verlauf der Substratbandlücke angedeutet. $k_{\parallel} \parallel \overline{\Gamma N}$ der Substratoberflächenbrillouinzone. $h\nu = \text{Hell}_{\alpha}$

haltungswahrscheinlichkeit der Wellenfunktion vorliegt. Die Abbildung 66 zeigt die Mg-Bänder am Ort der Wechselwirkung detailliert bei sinkender Schichtdicke. Neben der schon diskutierten Veränderung der Quantentrogzustände sowohl ober-, als auch unterhalb der $Mg(0001)$ -Bandlücke unterliegt der Oberflächenzustand innerhalb dieser Bandlücke zunächst einer Veränderung seines Photoionisationsquerschnittes entlang seiner k_{\parallel} -Dispersion und in Schichtdicken unterhalb von 10 ML einer deutlichen Störung der parabolischen Energiedispersion. Neben einem Kink bei einem Emissionswinkel von ca. 8° , der sowohl den ersten Quantentrogzustand unterhalb der Bandlücke, als auch den Oberflächenzustand betrifft, und der die gleiche Ursache hat, wie die Kinken im Verlauf der Edelmetall(111)-QTZ, passiert eine heftigere Störung bei ca. 12° . Diese Störung resultiert in einer Aufspaltung in die beiden NebenkompONENTEN 2 und 3 unterhalb der Hauptkomponente 1.

Zum besseren Verständnis dieser Subbänder wurde deren Verhalten in Abhängigkeit von der Schichtdicke systematisch untersucht. Die Abbildung 67(a) zeigt die \vec{k} -Raumregion von Interesse für eine Serie unterschiedlicher Mg-Bedeckungen, ausgehend von der sauberen $W(110)$ -Oberfläche, aufgenommen bei $h\nu = 40,8\text{eV}$ (Hell_{α}) für alle Abbildungen. Die Magnesium $3s$ -Zustände haben einen verhältnismäßig geringen Photoemissionsquerschnitt [152], sodass die intensiven Übergänge aus dem $W5d$ -Band auch bei geschlossener Bedeckung noch bis zur sechsten Monolage sichtbar bleiben. In höheren Schichtdicken tragen nur noch die Mg-Bänder zur Photoelektronenintensität bei. Die komplexe elektronische Bandstruktur der Wolfram(110)-Oberfläche wurde weiter oben diskutiert. In das entsprechende Spektrum ist der große Bereich geringer Emissionsintensität bei dieser Photonenenergie eingetragen. Es soll davon ausgegangen werden, dass Bänder ähnlicher Symmetrie durch die gleiche Strahlung angeregt werden, und dass der Bereich geringer Photoemissionsintensität folglich keine Substratbänder enthält, die mit den

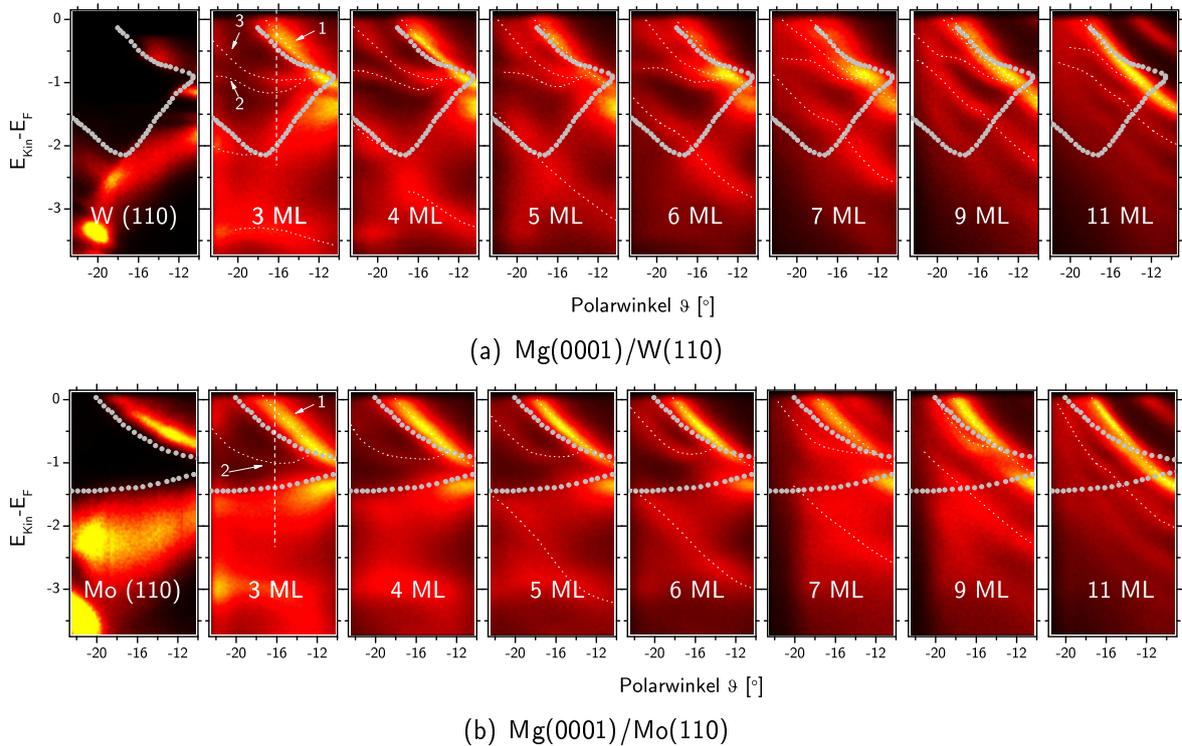


Abbildung 67: Detailspektrum des Mg(0001)-Oberflächenzustandes im Bereich der entsprechenden Bandlücke der W(110)-Substratoberfläche (oben) bzw. der Mo(110)-Substratoberfläche (unten), (jeweils angedeutet durch graue Punkte). Für die unterschiedlichen Schichtdicken sind unter dem Hauptband des Oberflächenzustandes weitere Bänder sichtbar, die eine unterschiedliche Schichtdickencharakteristik zeigen. Zum Vergleich ist links das Spektrum der sauberen W(110)-, bzw. Mo(110)-Oberfläche bei der gleichen Anregungsenergie dargestellt. $h\nu = \text{Hell}_\alpha$

Mg-Bändern wechselwirken, und die mit der gleichen Photonenenergie und -polarisation dargestellt werden können. So kann auch ohne Bandstrukturrechnungen auf die projizierte Bandlücke geschlossen werden. Insbesondere wird diese Bandlücke mit den oben gewonnenen Erkenntnissen nach unten durch die $W6p$ - und nach oben durch die $W5d$ -Volumenbänder begrenzt. Im Vergleich der Mg-Bandstruktur in der Abbildung 67(a) mit dieser in den Spektren angedeuteten Substratbandlücke ist deutlich zu erkennen, dass sowohl die QTZ als auch der Oberflächenzustand zum einen starken Störungen unterworfen sind, wenn sie mit den Bändern außerhalb dieser Bandlücke wechselwirken, und dann abermals, wenn sie in die Bandlücke eintreten⁷⁴.

⁷⁴Es ist zu beachten, dass durch präparationsbedingte Pausen die Winkelreproduzierbarkeit für die dargestellten Spektren begrenzt ist (zu erkennen an den Verschiebungen der angedeuteten Substratbandlücke im Vergleich zum Verlauf der Dispersion des Oberflächenzustandes). Die in dieser Arbeit typischerweise hohe Winkelgenauigkeit wird durch das bereits beschriebene Aneinandersetzen der Spektren vom $\bar{\Gamma}$ -Punkt ausgehend erzielt, während für die hier dargestellten Spektren eine absolute Winkelgenauigkeit an einem bestimmten \vec{k} -Punkt mit $k_{\parallel} \neq 0$ gefragt ist. Die vorliegende Genauigkeit schränkt die folgende Diskussion jedoch nicht ein.

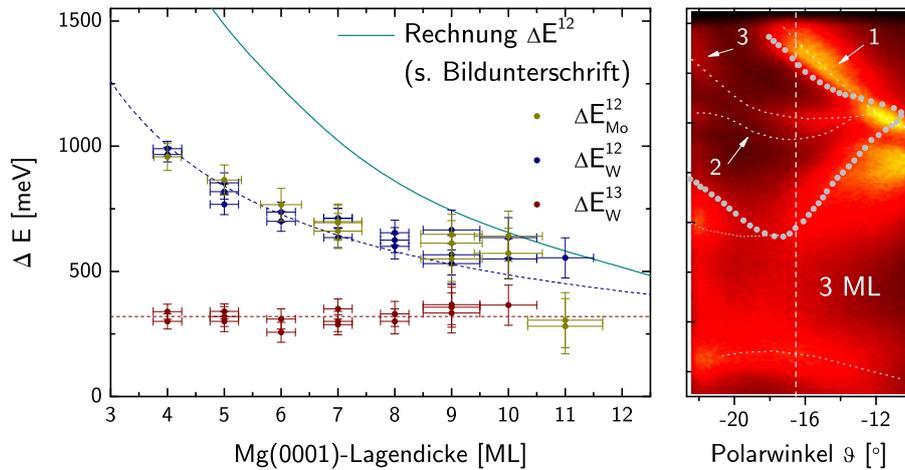


Abbildung 68: Abhängigkeit der beiden Wechselwirkungen ΔE^{12} und ΔE^{13} von der Mg-Schichtdicke, vergleichend auf beiden Substraten bei $h\nu = \text{Hell}_\alpha$, $\vartheta = 16,2^\circ$ und $\varphi = 0^\circ$ zur bcc(110)-Spiegelebene um die $\overline{\Gamma H}$ -Richtung in der Oberflächenbrillouinzone. Die Rechnung des Energieabstandes im Zonenzentrum zwischen Oberflächen- und Grenzflächenzustand eines freistehenden Mg-Slab variabler Schichtdicke sind aus [123] extrahiert und dienen hier nur dem qualitativen Vergleich. Die Rechnung gilt für andere \vec{k} als die Messung und kann daher nicht quantitativ mit den experimentell gewonnenen Punkten verglichen werden. Die unterbrochenen Linien sind als Orientierung des Verlaufes der einzelnen Komponenten eingetragen. Bei großen Schichtdicken kann die Komponente 3 nicht mehr von den Komponenten 1 und 2 getrennt werden. Rechts: Ein beispielhaftes ARPES-Spektrum, in dem die verwendeten Bandbezeichnungen und der Winkel, dem die Spektren zur Fitanalyse entnommen sind, angedeutet sind.

Verfolgt man die beiden Aufspaltungen mit variabler Schichtdicke bei konstantem k_{\parallel} (hier bei $\vartheta = 16,2^\circ$, angedeutet durch die vertikale Linie in den Abbildungen), so erkennt man, dass der Abstand der Komponenten 1 und 3 mit zunehmender Bedeckung deutlich abnimmt, während die Komponente 2 für alle Schichtdicken im gleichen Abstand von ca. 300 meV zur Komponente 3 verharret. Für wachsende Schichtdicken nähert sich der erste Quantentrogzustand den tiefliegenden Subkomponenten des Oberflächenbandes. Dort bilden sich analog zum Fall der Edelmetalle Hybridisierungsbandlücken, aus denen beide aufeinander zulaufende Bänder herausgedrängt werden.

Untersucht man die entsprechenden Aufspaltungen ΔE^{12} und ΔE^{13} quantitativ auf ihre Schichtdickenabhängigkeit, ergibt sich der Zusammenhang aus Abbildung 68. Vergleichend ist das Resultat einer Slab-Rechnung von F. Schiller et al. [123] für den Energieabstand der beiden Oberflächenzustände eingetragen, in der die Autoren entsprechend [19] ein eindimensionales Modell für den Schichtdickenbereich ab 15 ML und darunter bis 3 ML eine ab-initio-Pseudopotenzialmethode ansetzen. Das Resultat bezieht sich zum einen auf die Zonenmitte, zum anderen betrachtet sie nicht die Wechselwirkungen der beiden Komponenten, sondern ihren

Energieabstand. Beide haben jedoch in ihrer Interpretation als Grenzflächen- und Oberflächenzustand wegen ihrer Abklingtiefe in das Mg-Volumen einen signifikanten Überlapp. Innerhalb des Bereiches, in dem Substratbänder in der Oberflächenbrillouinzone existieren, kann kein Grenzflächenzustand gebildet werden, da dieser an die Volumenbänder ankoppeln würde. In der Region einer Bandlücke der oberflächenprojizierten Bandstruktur hingegen könnte ein solcher Grenzflächenzustand existieren. Die Aufspaltung ΔE^{12} wird von Schiller et al. [123] in dieser Argumentation als das Resultat der Wechselwirkung zwischen dem Oberflächen- und dem Grenzflächenzustand interpretiert. Die in der Abbildung 68 dargestellte Schichtdickenabhängigkeit bestärkt diese Interpretation, da der Überlapp mit steigender Schichtdicke abnimmt, und dies entsprechend der Vorstellung in der LCAO-Theorie zu einer geringeren Aufspaltung der beiden Linearkombinationen eines Orbitals führt. Wie bereits erwähnt, argumentieren A. M. Shikin et al. in [129] gegen diese Interpretation mit zwei Begründungen. Zum Ersten sei die Paritätswechselwirkung ein bekanntes Artefakt des Slab-Ansatzes und sobald die Schicht nicht mehr frei im Raum steht, sei die Paritätswechselwirkung durch Reflexion an der Grenzschicht unwahrscheinlich. Zum Zweiten geht aus einer Reihe von ARPES-Spektren in [129] hervor, dass sich die Aufspaltung von dicken Schichten mit fallender Bedeckung kontinuierlich bis einschließlich einer 2 ML-Schicht entwickelt, was gegen die Interpretation der Paritätsaufspaltung durch z-Reflexion im Grenzfall dünner Schichten spräche. Es kann im Zuge dieser Arbeit bestätigt werden, dass die Entwicklung der Aufspaltung bis in ultradünne Schichten kontinuierlich verläuft, auch wenn hier wegen des geringen Mg $3s$ -Photoionisationsquerschnittes [152] für eine zwei Monolagen dicke Schicht keine Aufspaltung mehr nachgewiesen werden kann. Für den tatsächlichen Grenzfall müsste der Effekt in einer einzelnen Monolage studiert werden, wenn Grenz- und Oberfläche gleich sind. Hier bricht die Oberflächenbandstruktur jedoch so weit zusammen, dass die Dispersion des Mg-Oberflächenzustandes in seiner Wechselwirkung mit der Substratoberflächenresonanz im \vec{k} -Raum nicht mehr verfolgt werden kann. Im Hinblick auf die Möglichkeit der z-Reflexion wäre ein Grenzflächenzustand innerhalb der Substratbandlücke nach dem Verständnis in dieser Arbeit möglich. Die Erklärung der Autoren für die Aufspaltung in [129] ist eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen dem Mg- und dem Substratoberflächenzustand SR_1 .

Ein größeres Interesse weckt die Aufspaltung ΔE^{13} . Aus Abbildung 68 geht hervor, dass sie über den Schichtdickenbereich von 3 bis 11 ML konstant bei (320 ± 30) meV liegt. F. Schiller et al. [123] und C. Koitzsch et al. [84] schlagen für diese Komponente eine Rashba-induzierte Spinpolarisation vergleichbar zu jener in den Systemen Li/W(110) [119] und H/W(110) [120, 60] vor⁷⁵. Für diese Art der Wechselwirkung muss der Mg-Grenzflächenzustand mit seiner hohen Eindringtiefe in die Schicht und das Substrat stark mit den steilen Potenzialtrichtern an den Positionen der W-Atomrümpfe wechselwirken, um so im großen Rashbafeld des Wolframs polarisiert zu werden. Um die Rashba-Hypothese zu überprüfen, wurden die gleichen Schichten in einem Testexperiment auf Mo(110) präpariert. Auf diesem Substrat sollte die Rashba-Aufspaltung wegen der geringeren Ordnungszahl des Substrates, wie im Fall von Li/Mo(110) [119] unterdrückt sein. Die zweite Reihe der Abbildung 67 zeigt die Messungen entlang der gleichen Hochsym-

⁷⁵F. Schiller et al. bzw. C. Koitzsch et al. ordnen die Zustände 2 und 3 unterschiedlich zu, was mit geringfügig unterschiedlichen Argumentationen verbunden ist.

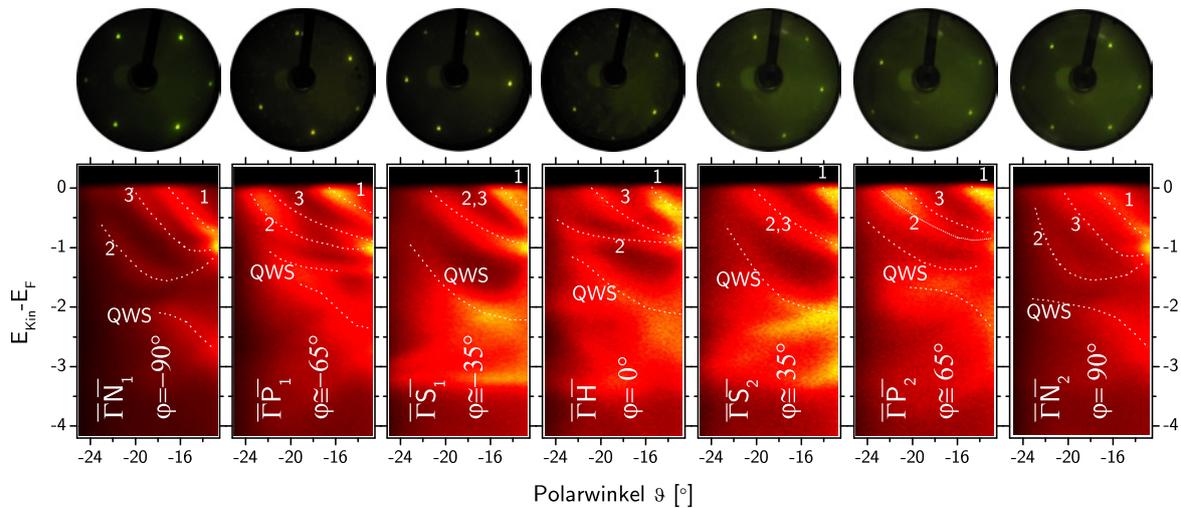


Abbildung 69: Abhängigkeit beider Wechselwirkungen vom Azimuthalwinkel φ , exemplarisch dargestellt an einer 7 ML dicken Mg-Schicht. Es ergeben sich verschiedene spektroskopische Richtungen innerhalb der Oberflächenbrillouinzone. Es ist deutlich erkennbar, dass die Spin-Bahn-induzierten Komponenten in der von A. M. Shikin in [129] gewählten Geometrie mit $k_{\parallel} \parallel \overline{\Gamma S}$ entartet sind. ($h\nu = \text{Hell}_{\alpha}$) Im oberen Teil des Bildes sind die LEED-Aufnahmen der entsprechenden Geometrien, jeweils bei einer kinetischen Energie der Elektronen von $E_{kin} = 53 \text{ eV}$ dargestellt.

metrierichtung ($\overline{\Gamma H}$ der bcc-Oberflächenbrillouinzone) auf Mo(110). Alle anderen Parameter bleiben zur Messung auf W(110) unverändert. Tatsächlich sind für die auf Mo(110) präparierten Mg-Schichten auch innerhalb der entsprechenden Bandlücke für alle Schichtdicken nur zwei Komponenten des Oberflächenzustandes zu erkennen. Verfolgt man die Schichtdickenabhängigkeit des Abstandes dieser beiden Komponenten (Abbildung 68), so verläuft diese in gleicher Weise wie die der Aufspaltung ΔE^{12} auf W(110). Das Subband unterhalb des Hauptbandes kann also für das System Mg/Mo(110) als Band 2 identifiziert werden. Die Abwesenheit des Bandes 3 auf Molybdän und damit der schichtdickenunabhängigen Aufspaltung ΔE^{13} ist ein starkes Argument für die Interpretation dieses Bandes als spinpolarisiertes Oberflächenzustandsband, das durch die Wechselwirkung mit dem im Rashba-Feld des Substrates liegenden Grenzflächenband entsteht.

Auch A. M. Shikin et al. haben das Testexperiment mit auf der Mo(110)-Oberfläche präparierten Mg-Schichten durchgeführt. Mit spin-integrierender ARPES konnten die Autoren keine Unterschiede der Mg-Bandstruktur innerhalb der Substratbandlücke ausmachen und zogen daraus die Schlussfolgerung, dass es sich nicht um einen grenzflächeninduzierten Rashba-Effekt handeln könne. Erklärt werden kann die Beobachtung aus [129] mit der Abhängigkeit der Spektren vom Azimuthalwinkel φ . In der Abbildung 69 ist ein Auszug aus einer Reihe von ARPES-Spektren einer 7 ML dicken Mg-Schicht auf W(110) unterschiedlicher Winkel φ zu sehen. Die Achse für $\varphi = 0$ wird in die Spiegelebene um $\overline{\Gamma H}$ der zweizähligen Oberflächenbrillouinzone des bcc-Gitters gelegt. Zu identifizieren ist die von den oben gezeigten Spektren bekannte Struktur der

drei Komponenten des Mg-Oberflächenzustandes und des darunter aufkommenden ersten Quantentrogzustandes entlang der $\overline{\Gamma\text{H}}$ -Richtung. Bei Variation des Azimutwinkels ist zu erkennen, wie sich die Mg-induzierte Bandstruktur mit der darunter befindlichen Substratbandlücke verändert. Die angegebenen Hochsymmetrierichtungen gehören zur bcc-Oberflächenbrillouinzone. Wie in den Abbildungen der Brillouinzone auf der Seite 126 nachvollzogen werden kann, befinden sich bei entspanntem hexagonalen Wachstum von hcp-Magnesium auf den bcc(110)-Substraten die bcc-Richtungen $\overline{\Gamma\text{H}}$ bzw. $\overline{\Gamma\text{N}}$ parallel zu $\overline{\Gamma\text{K}}$ bzw. $\overline{\Gamma\text{M}}$ der Magnesiumschicht. Wegen der Sechszähligkeit der hcp(0001)-Oberfläche, befindet sich dazwischen bei den Winkeln $\varphi = 30^\circ$ die $\overline{\Gamma\text{M}}$ -Richtung in etwa parallel zur $\overline{\Gamma\text{S}}$ -Substratrichtung bei $\varphi \approx 35^\circ$ und bei $\varphi = 60^\circ$ die $\overline{\Gamma\text{K}}$ -Richtung in etwa parallel zur $\overline{\Gamma\text{P}}$ -Substratrichtung bei $\varphi \approx 65^\circ$. Im Abschnitt 7.1 wurde gezeigt, dass Magnesium ab der ersten Lage hexagonal wächst. Bei einer 7 ML dicken Mg-Schicht sind eventuelle Verspannungen, die im Zuge der LEED-Studien im Abschnitt 7.1 nicht auflösbar waren, relaxiert und man erwartet, dass die Mg-Bänder einer sechszähligen Symmetrie (bzw. im Fall freier Elektronenbänder gar keine Variation mit φ) folgen. Die Abbildung 69 zeigt hingegen, dass die Magnesiumschicht elektronisch klar der zweizähligen Symmetrie des Substrates folgt. Im Hinblick auf die Diskussion in [129] sei darauf verwiesen, dass hierzu ARPES-Spektren entlang der $\overline{\Gamma\text{S}}$ -Substratrichtung zugrunde lagen, für die die Abbildung 69 eine Entartung der Bänder 2 und 3, oder zumindest einen experimentell nicht auflösbaren Abstand nachweist. Die Spektren, die in der $\overline{\Gamma\text{S}}$ -Richtung zwischen den Substraten Mo(110) und W(110) verglichen werden, weisen demnach keine Unterschiede auf. Die Argumentation gegen eine LS -induzierte Aufspaltung des Mg-Oberflächenzustandes in [129] ist demnach entkräftet. Es kann auf der Grundlage der hier nachgewiesenen Unterschiede zwischen den Substraten W(110) und Mo(110) von einer Rashba-Aufspaltung ausgegangen werden.

10.3 Zusammenfassung der ober- und grenzflächeninduzierten Effekte

Aufgrund der komplexen Oberflächenbandstruktur von W(110) und Mo(110) treten in dünnen Schichten auf diesen Substraten mehrere Wechselwirkungen der elektronischen Struktur der Schicht und des Substrates auf. Besonders die Quantentrogzustände, deren Wellenfunktionen durch die Mehrfachreflexionen sowohl an der Substrat-Film- (wo die Wechselwirkung stattfindet), als auch an der Film-Vakuum-Grenzschicht (an der die Photoelektronenspektroskopie die elektronische Struktur misst) eine große Wahrscheinlichkeitsdichte aufweisen, zeigen diese Effekte ausgeprägt. Für die Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold konnte eine gleichwertige Wechselwirkung mit den p - und den d -Substratvolumenbändern, teilweise hinein bis in hohe Schichtdicken (> 20 ML), nachgewiesen werden. Besonders ausgeprägt zeigen sich die mit der Schichtdicke abnehmenden Paritätsaufspaltungen der QTZ-Bänder an den Punkten im \vec{k} -Raum, an denen sie die d -Substratbänder kreuzen, insbesondere in ultradünnen Filmen im Bereich unterhalb von 5 ML. In den Regionen der oberflächenprojizierten Bandstruktur mit Σ_5^1 -induzierten d -Bändern kann eine Ankopplung der Quantentrogzustände an die Volumenzustände des Substrates beobachtet werden, die sich durch ein Verschwinden der Bänder oder für höhere Schichtdicken in Kinken und einem reduzierten Photoionisationsquerschnitt in den

betroffenen Bereichen der ARPES-Spektren bemerkbar macht.

Der Au(111)-Oberflächenzustand ist das Referenzsystem des Rashba-Effektes, bei dem eine unterbrochene Inversionssymmetrie und die Existenz eines elektrischen Potenzialgradienten (beides ist an einer Kristalloberfläche vorhanden) zu einer effektiven Zeemanaufspaltung in \vec{k} führen. Es wird allgemein hin angenommen, dass die Stärke dieses mit der LS -Kopplung vergleichbaren Effektes, wie die LS -Kopplungskonstante mit der Steilheit der Rumpfpotenziale und somit mit der Kernladungszahl skaliert. Im Vergleich des Rashba-Effektes der Au(111)-, Bi(111)-, Sb(111)- und Ag(111)-Oberflächen führt diese Annahme jedoch zu Widersprüchen, weshalb meist mikrostrukturelle Modelle herangezogen werden, um die Größe der beobachteten Aufspaltungen beschreiben zu können. Im Zuge dessen wird in der Literatur der Beitrag der komplexen Oberflächenrekonstruktion an Au-Einkristallen am Rashba-Parameter diskutiert. In den hier präparierten Au-Schichten kann die Oberflächenrekonstruktion durch geeignete Wahl der Präparationsparameter gezielt ein- und ausgeschaltet werden, wodurch dem quantitativen Einfluss der Rekonstruktion auf die Rashba-Konstante nähergekommen werden kann.

Die Kontroverse [84, 123, 129] um die Einflüsse des Substrates auf die Valenzbandstruktur dünner Mg(0001)-Filme konnte gelöst werden. Innerhalb der oberflächenprojizierten Bandlücke des Substrates sind auf W(110) zwei Subkomponenten des Mg-Oberflächenzustandes zu sehen, während auf Mo(110) neben dem Hauptband nur eine weitere Komponente sichtbar ist. Mithilfe einer Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit der entsprechenden Aufspaltungen an einem bestimmten Punkt im \vec{k} -Raum können die Komponenten identifiziert werden. Die Aufspaltung, die im Fall vom Mo(110)-Substrat zu sehen ist, zeigt eine Veränderung mit variabler Schichtdicke, die sowohl der Interpretation dieser Aufspaltung im Zuge einer Paritätswechselwirkung durch Reflexion an der Grenzschicht nach [123], als auch im Zuge einer starken Störung durch die Substratoberflächenresonanz SR_1 (siehe Abschnitt 6) nach [129] genügt. Die Energiedifferenz zwischen dem Hauptband und dem Band 2 im Fall von Wolfram als Substratmaterial entspricht der Aufspaltung auf Mo(110) in Verlauf und Betrag. Die Charakteristika der Subkomponente 2 und ihr Bandverlauf innerhalb der Bandlücke sind jedoch im Vergleich zu den nachweislichen Paritätsaufspaltungen der Edelmetall-Quantentrogzustände (Abschnitt 9 und [144]) Hinweise darauf, dass es sich auch hier um eine Paritätswechselwirkung handelt. Eindeutiger konnte die Fragestellung behandelt werden, ob der Mg-Oberflächenzustand einer Spinpolarisation im Rashba-Feld der Substratgrenzfläche unterliegt oder nicht. Die Komponente 3, die nur auf Wolfram, nicht aber auf Molybdän zu beobachten ist, zeigt für alle untersuchten Schichtdicken einen konstanten Abstand zur Komponenten 2 von ca. 320 meV. Sie nimmt aber für wachsende Bedeckungen an Intensität ab, bis sie nicht mehr nachzuweisen ist. Dies entspricht in hervorragender Weise dem zu erwartenden Verhalten einer entsprechenden Spin-Aufspaltung durch den Rashba-Effekt. Die Energieaufspaltung der einzelnen Spinkomponenten hängt nur von der Einstellrichtung des Spins ab. Im Fall einer abnehmenden Spinpolarisation durch einen schrumpfenden Überlapp der Wellenfunktionen von Oberflächen- und spinpolarisiertem Grenzflächenzustand bei wachsender Schichtdicke, ändert sich folglich die Zustandsdichte im spinpolarisierten Band, nicht aber die verursachte Energieaufspaltung, was der Beobachtung entspricht.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Mittelpunkt der Experimente zu dieser Arbeit stand neben strukturellen Charakterisierungen die Untersuchung der elektronischen Valenzbandstruktur dünner einkristalliner Metallfilme mittels winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie. Im Ultra-Hoch-Vakuum präparierte Schichten der Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold und des Erdalkalimetalls Magnesium wurden im Bedeckungsbereich von einer einzelnen atomaren Lage bis zu ca. 50 Monolagen auf den Substratoberflächen Mo(110) und W(110) systematisch und vergleichend studiert. Die Anwesenheit von Quantentrogzuständen, die auch in dicken Filmen noch sichtbar sind, ermöglichte hierbei die Untersuchung der Dispersion von Elektronenenergiebändern, die sich sonst nur in ihrer Projektion auf die Oberfläche als homogener Untergrund in Photoelektronenspektren darstellen.

Magnesium wächst entlang seiner [0001]-Richtung auf den bcc(110)-Oberflächen der beiden Substratmaterialien und zeigt mit wenigen Ausnahmen in der Banddispersion die von der Einkristalloberfläche bekannte Valenzbandstruktur und vergleichbares Resonanzverhalten der Übergänge bei Variation der Anregungsenergie. Mithilfe von LEED-Aufnahmen wurde nachgewiesen, dass die erste Monolage nicht pseudomorph wächst, sondern bereits ein hexagonales Oberflächengitter bildet. Rumpfniveauspektren dicker Schichten zeigten die Spin-Bahn-, sowie die Oberflächen-Komponenten in hoher Auflösung. Aus einer Fitanalyse des Multipletts konnte so die Größe der LS -Kopplungskonstanten sowie der Asymmetrieparameter in neuer Genauigkeit extrahiert werden.

Die Morphologie dünner Edelmetallfilme stellte sich komplexer dar. Alle drei Materialien wachsen in hoher kristalliner Qualität in ihrer [111]-Richtung. Der Wachstumsmechanismus von Kupfer ähnelt dem von Magnesium. Silber reagiert auf die durch die Substratoberfläche mit zweizähliger Symmetrie verursachte Verspannung mit der Bildung von zwei Wachstumsdomänen von der ersten Monolage an. Die beiden um wenige Winkelgrade zueinander rotierten Domänen relaxieren innerhalb der ersten sechs bis acht Atomlagen in die Kurdjumov-Sachs-Geometrie. Beim Wachstum von Gold kann durch die Wahl der Präparationsparameter zwischen beiden Geometrien gezielt hin- und hergeschaltet werden. In der eindomänigen Struktur bildet sich die von der Au(111)-Oberfläche aus der Literatur bekannte langweitreichende Herringbone-Rekonstruktion heraus, während diese Rekonstruktion im zweidomänigen Wachstumsmodus ausbleibt. Einige Eigenschaften der Goldeinkristalloberfläche gelten als stark durch die Rekonstruktion geprägt. Die in dieser Arbeit gefundenen Präparationsdetails bieten das Potenzial, diese Einflüsse der komplexen Oberflächenrekonstruktion erstmalig systematisch zu untersuchen, wobei neben den LEED- auch die schichtdickenabhängigen Rumpfniveau-Studien dieser Arbeit bei der Reproduktion der Oberflächenkonfigurationen hilfreich sein werden.

Die Valenzbandstruktur der Edelmetalle ist beginnend mit Kupfer über Silber nach Gold von einem in seiner Ausdehnung zunehmenden d -Band dominiert und durch ein hohes Maß an Zweidimensionalität geprägt. Mithilfe der Untersuchungen der Banddispersion sowohl entlang der k_{\parallel} - (unter Variation des Emissionswinkels), als auch der k_{\perp} -Richtung (unter Variation der Photonenenergie), konnte eine große Zahl an Oberflächenzuständen und Oberflächenresonanzen

identifiziert und ihr Bandverlauf mithilfe aufwändiger Fitanalysen über die Grenze der ersten Oberflächenbrillouinzone hinaus verfolgt werden. Insbesondere auf der Au(111)-Oberfläche ergaben sich starke Hinweise auf zwei experimentell bis dahin unbekannte Oberflächenzustände in L-Bandlücken symmetrisch um $\bar{\Gamma}$ und \bar{M} der nicht-rekonstruierten Oberflächen.

Von breitem Interesse sind die Ergebnisse dieser Arbeit, die sich mit Quantum-Size- und nanostrukturinduzierten Spin-Bahn-Effekten befassen. Systematisch wurde die Abhängigkeit der Quantentrogzustände der betrachteten Schichtsysteme analysiert. Für Magnesium können bis zu Bedeckungen von 50 Lagen voneinander trennbare Bänder mit parabolischer Dispersion im Bereich der $3s$ -Volumenzustandsdichte verfolgt werden. Für ultradünne Schichten der drei Edelmetalle konnten neben den sp -Band-induzierten auch d -induzierte Quantentrogbänder geringerer Dispersion entlang k_{\parallel} identifiziert werden. Für die Edelmetalle wurde das gängige Phase-Accumulation-Modell in einer modifizierten Variante numerisch gelöst, um die Schichtdickenabhängigkeit der sp - und d -Quantentrogzustände theoretisch zu beschreiben. Die Modifikationen betrafen zum einen die Phasenbeziehung innerhalb der Schicht, die auf der Basis eines Ansatzes der starken Kopplung in einer linearen Atomkette beschrieben wurden, und zum anderen einen zusätzlichen Term, der einer geringen Ankopplung der Adsorbatfilmniveaus an Volumenzustände des Substrats Rechnung trug. Gänzlich ohne freie Parameter, nur mit einem kleinen Satz von festen Parametern, der aus der Kenntnis einiger kritischer Punkte der Volumenbandstruktur von Substrat- und Schichtmaterial hervorgeht, konnte ein hohes Maß an Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erzielt werden.

Mit der so gewonnenen präzisen Kenntnis über die elektronische Struktur der beteiligten Materialien und über die genaue Schichtdicke einer vorliegenden Probe konnten sensible substratinduzierte Effekte untersucht werden. Der Zugang zu diesen Phänomenen setzt die Präparation genau definierter Bedeckungen mit Rauigkeiten weit unterhalb einer Monolage voraus. Durch diese hohe experimentelle Gewissenhaftigkeit konnten Überlagerungen zweier benachbarter Schichtdicken unterbunden und die Trennung einzelner Beiträge mit hoher Genauigkeit herausgearbeitet werden.

Die Valenzbänder aller untersuchten Schichten unterliegen Wechselwirkungen mit den $5p$ -, bzw. $6p$ -Volumenbändern der Substrate, die sich in dünnen Schichten durch die Bildung von Hybridisierungsbandlücken und Avoided-Bandcrossing, in dicken Schichten durch eine Reihe von Kinken und Veränderungen des Photoionisationsquerschnitts im Bandverlauf andeuten. Mit den d -Volumenbändern der Substrate und den sp -Quantentrogbändern der Edelmetalle konnte eine Paritätswechselwirkung bestätigt werden, die eine Aufspaltung der Quantentrogbänder am \bar{k} -Punkt der Wechselwirkung in zwei Subbänder mit unterschiedlicher Parität der entsprechenden Wellenfunktionen zur Folge hat. Dünne Magnesiumschichten zeigten eine Störung der Bandparabel des (0001)-Oberflächenzustandes. Ihre Ähnlichkeit zu den Beobachtungen an den Edelmetallschichten in Betrag, Schichtdickenabhängigkeit und Bandverlauf ist ein starkes Indiz für einen vergleichbaren Wechselwirkungsmechanismus. Zusätzlich dazu konnte bei auf W(110) präparierten Schichten eine weitere Subkomponente nachgewiesen werden, die zu einer Energieaufspaltung gehört, die *nicht* mit der Schichtdicke korreliert. In der Literatur gibt es zu deren Ursprung eine kontroverse Diskussion, die in dieser Arbeit auf der Grundlage sorgfältiger Testexperimente mit auf dem leichteren Mo(110) präparierten Schichten und bei Variation des Azimutwinkels aufgelöst werden konnte. Innerhalb der projizierten Substratbandlücke bildet

sich ein Mg-induzierter Grenzflächenzustand, der im hohen Maße dem großen Rashba-Feld der W(110)-Oberfläche ausgesetzt ist, und in diesem eine Spinpolarisation erfährt. Durch den hohen Überlapp zwischen Grenz- und Oberflächenzustand, verursacht von der charakteristischen großen Eindringtiefe der Wellenfunktionen, wird diese Spinpolarisation an den Oberflächenzustand weitergegeben. Der Rashba-Parameter skaliert mit der Kernladungszahl Z , weshalb die spinpolarisierte Komponente auf Mo ($Z = 42$) im Vergleich zu W ($Z = 74$) zu klein ist, um aufgelöst werden zu können. In früher publizierten Ergebnissen von vergleichbaren Testexperimenten konnte zwischen den Spektren von dünnen Mg-Schichten auf W(110) und Mo(110) kein Unterschied festgestellt werden, was die Autoren als Nachweis gegen die Rashba-Hypothese interpretierten. Anhand der Azimutalabhängigkeit der winkelaufgelösten Photoelektronenspektren konnte jedoch in dieser Arbeit gezeigt werden, dass das Ausbleiben der Aufspaltung in bestimmten Kristallrichtungen stattdessen auf die charakteristische Geometrie der Substratbandlücke zurückzuführen ist.

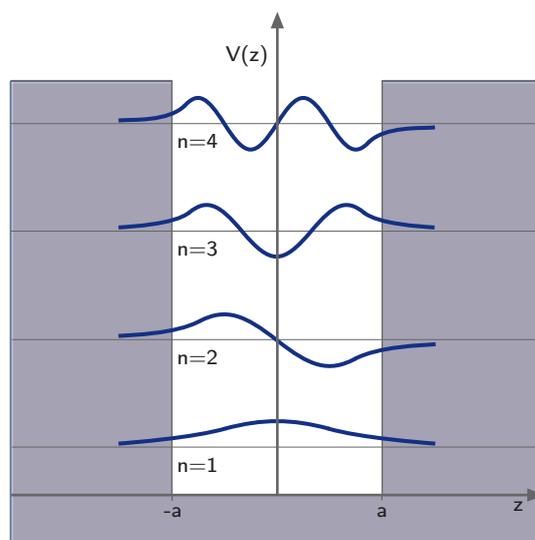


Abbildung 70: Energieeigenwerte der Quantenzahl n in einem endlichen Potenzialtopf der Höhe V_0 und der Breite $2a$.

A Eigenwerte des endlichen Rechteckpotenzialtopfes

Das Problem des Potenzialtopfes endlicher Höhe mit

$$V(z) = \begin{cases} -V_0, & \text{für } |z| < a \\ 0, & \text{für } |z| > a \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

gemäß Abbildung 70 wird in üblichen Lehrbüchern zur Quantenmechanik (zum Beispiel [106, 43]) neben dem unendlichen rechteckigen und dem harmonischen Potenzialtopf diskutiert. Mit den typischen Abkürzungen

$$\begin{aligned} k^2 &= \frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}, & \zeta &= ka \\ \kappa^2 &= -\frac{2mE}{\hbar^2}, & \eta &= \kappa a \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

finden sich die Energieeigenwerte gebundener Zustände durch

$$\eta^2 - \zeta^2 = \frac{2mV_0a^2}{\hbar^2} \quad \text{mit} \quad \begin{cases} \eta = \zeta \tan \zeta & \text{wenn } \tan \zeta > 0 \\ \eta = \zeta \tan(\zeta + \frac{\pi}{2}) & \text{wenn } \tan(\zeta + \frac{\pi}{2}) > 0 \end{cases}. \quad (\text{A.3})$$

In Lehrbüchern (siehe beispielsweise [106] Seite 262) werden diese Gleichungen gemäß Abbildung 71 grafisch gelöst.

Um allerdings einer numerischen Lösung näherzukommen, wird die Phasenverschiebung ϕ_n , $n = 1, 2, 3, \dots$ eingeführt. Wenn ζ eine Lösung der Gleichungen A.3 ist, so ist:

$$\eta = n \cdot \frac{\pi}{2} - \phi_n \quad \text{mit} \quad 0 < \phi_n < \frac{\pi}{2}. \quad (\text{A.4})$$

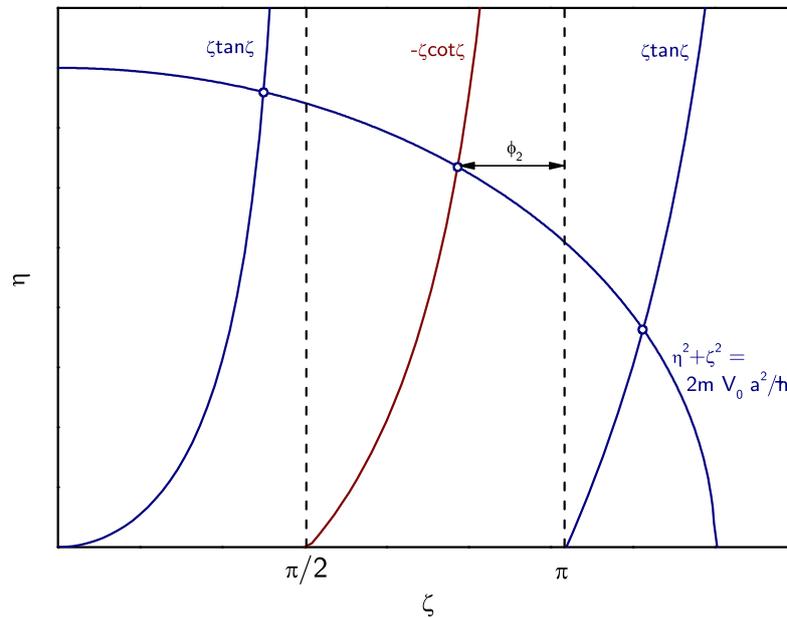


Abbildung 71: Grafische Lösung der Gleichung A.3.

Gemäß Gleichung A.3 ergibt sich hieraus η und nach einfacher trigonometrischer Umformung

$$n \cdot \frac{\pi}{2} - \phi_n = \sqrt{\frac{2m V_0 a^2}{\hbar^2}} \sin \phi_n \text{ und } E_n = -V_0 \cos^2 \phi_n. \quad (\text{A.5})$$

Der erste Teil dieses Ausdrucks kann jetzt gemäß Abbildung 72 abermals grafisch, oder durch die Minimierung des Terms

$$\left| n \cdot \frac{\pi}{2} - \phi_n - \sqrt{\frac{2m V_0 a^2}{\hbar^2}} \sin \phi_n \right| \quad (\text{A.6})$$

numerisch⁷⁶ gelöst und daraus die ϕ_n gewonnen werden. Um abschließend die Phase ϕ_n zu veranschaulichen, soll die Lösung mit der des unendlich hohen Potenzialtopfes verglichen werden, bei dem

$$k_n = n \cdot \frac{\pi}{2a} \text{ bzw. } n \cdot \frac{\lambda}{2} = 2a \quad (\text{A.7})$$

gilt. Im hier dargestellten Fall mit endlichem V_0 folgt dagegen aus den Gleichungen

$$k_n 2a = n \cdot \pi - 2\phi_n. \quad (\text{A.8})$$

⁷⁶in dieser Arbeit mit *Mathematica 7.0*

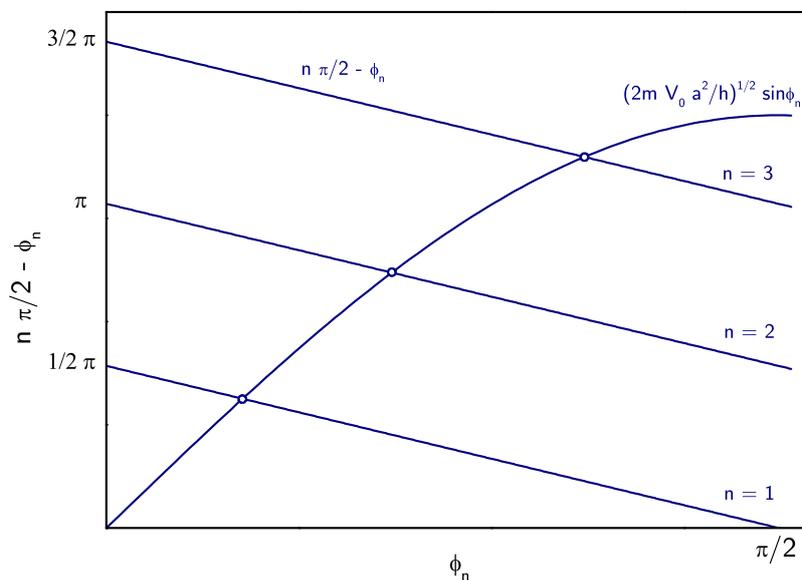


Abbildung 72: Grafische Lösung der Gleichung A.5 zur Bestimmung der Phasen ϕ_n .

Der Vergleich ergibt, dass der Phase ϕ_n eine Zunahme der Wellenlänge gemäß

$$n \cdot \frac{\lambda}{2} = 2a + 2\Delta z \quad \text{bzw.} \quad \phi_n = k_n \Delta z \quad (\text{A.9})$$

entspricht.

B Volumenbrillouinzonen und Volumenbandstrukturen

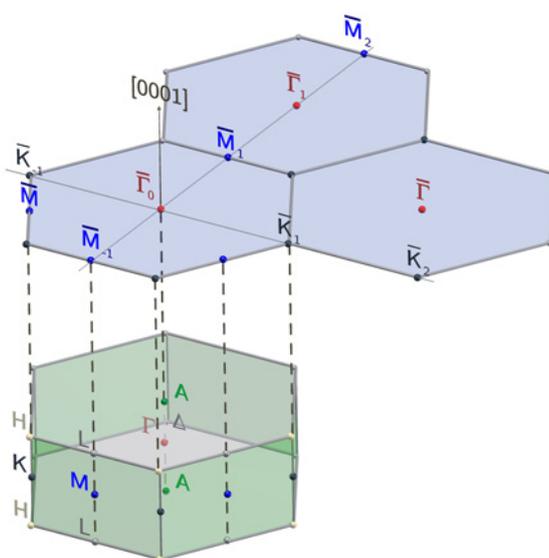
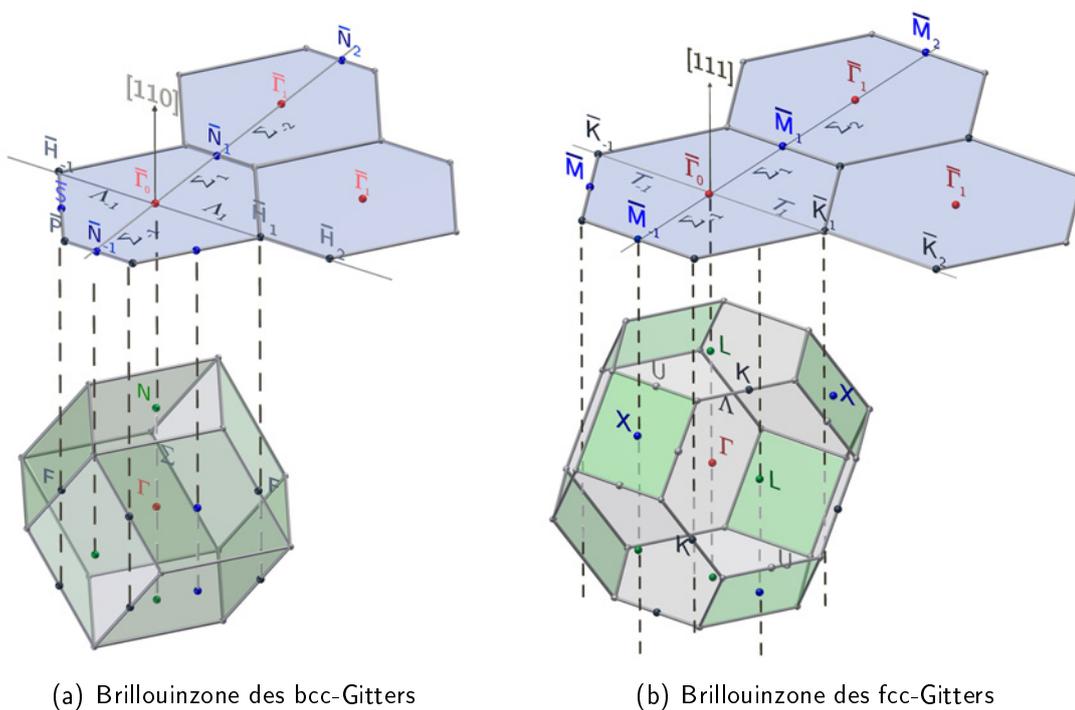
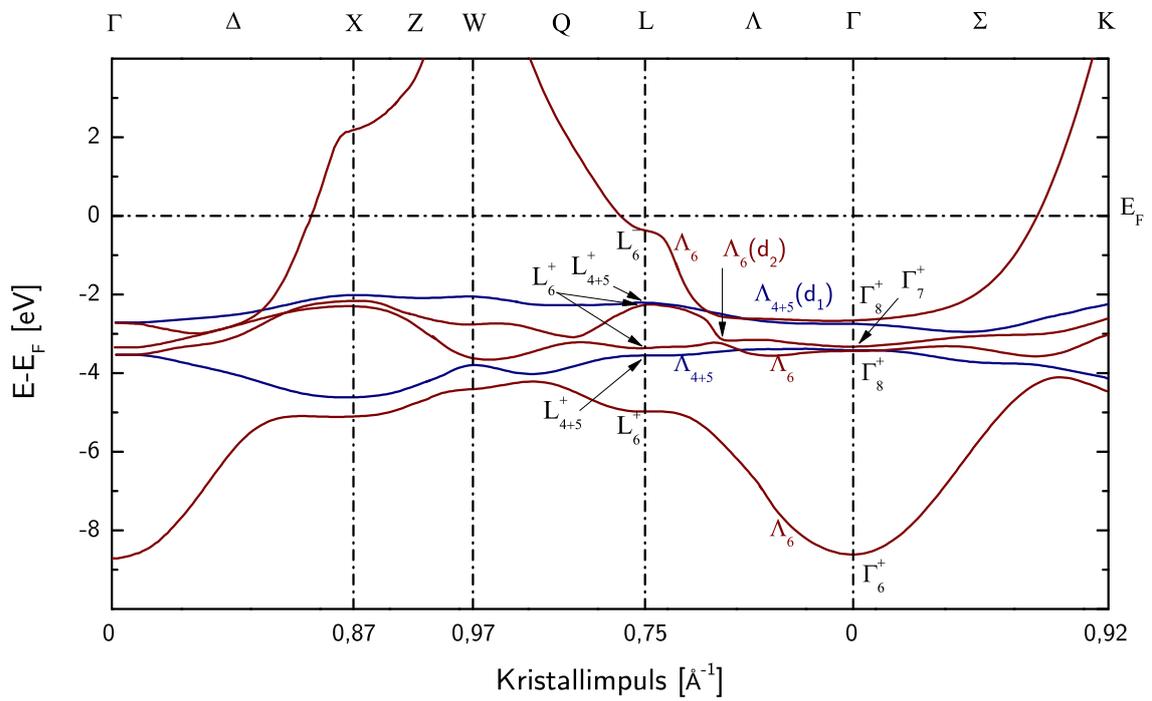
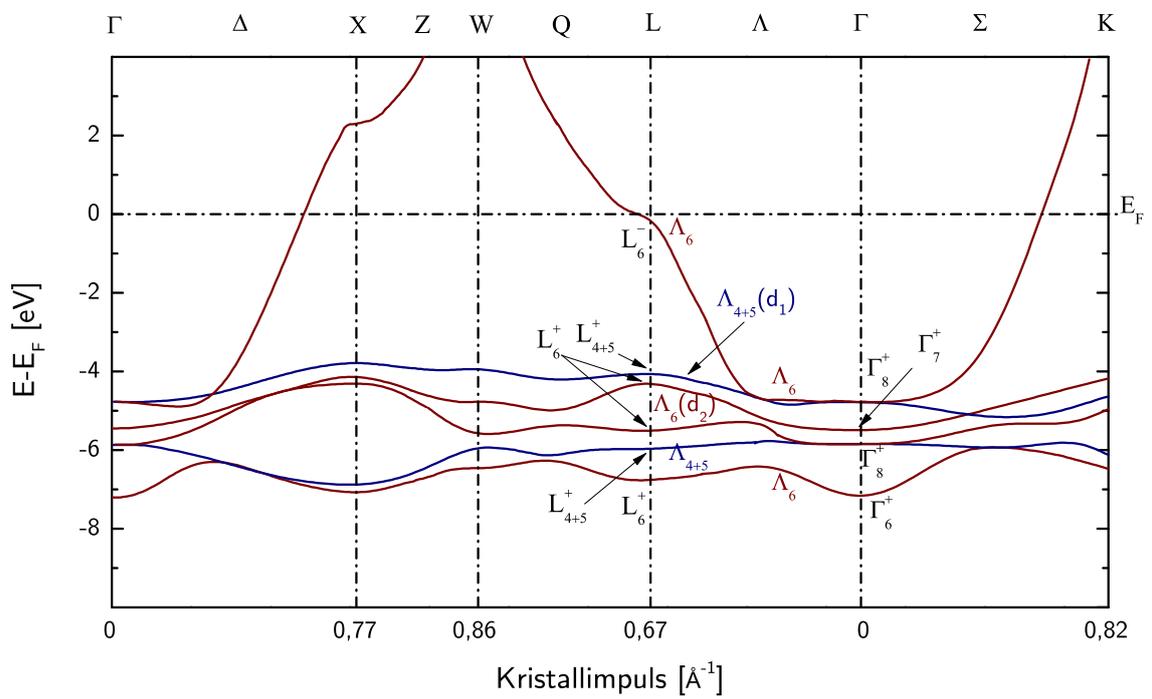


Abbildung 73: Volumenbrillouinzone und in der in dieser Arbeit relevanten Richtung projizierte Oberflächenbrillouinzone der bcc-, fcc- bzw. hcp-Gitter und einige Hochsymmetriepunkte und Hochsymmetrierichtungen.



(a) Kupfer



(b) Silber

Abbildung 74: Erläuterungen siehe nächste Seite

Literatur

- [1] Aballe, L., Barinov, A., Locatelli, A., Heun, S., und Kiskinova, M. (2004). Tuning Surface Reactivity via Electron Quantum Confinement. *Physical Review Letters*, 93(19):196103.
- [2] Aballe, L., Rogero, C., und Horn, K. (2002). Quantum size effects in ultrathin epitaxial Mg films on Si(111). *Physical Review B*, 65:125319.
- [3] Abernathy, D. L., Gibbs, D., Grübel, G., Huang, K. G., Mochrie, S. G. J., Sandy, A. R., und Zehner, D. M. (1993). Reconstruction of the (111) and (001) surfaces of Au and Pt: thermal behavior. *Surface Science*, 283:260–276.
- [4] Aiura, Y., Yanashima, H., Fukutania, H., Katob, H., Sakisaka, Y., Maruyamac, T., und Edamotod, K. (1993). Hydrogen-induced reconstruction of a W(110) surface studied by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Surface Science*, 283:344–348.
- [5] Altmann, S. L. (1970). *Band Theory of Metals: The Elements*. Elsevier.
- [6] Aristov, V. Y., Bertolo, M., Jacobi, K., Maca, F., und Scheffler, M. (1993). Experimental and theoretical investigation of the electronic structure of silver deposited onto InSb(110) at 10 K. *Phys. Rev. B*, 48(8):5555–5566.
- [7] Augustus, P. D. und Jones, J. P. (1977). The epitaxy of gold on (110) tungsten studied by LEED. *Surface Science*, 64:713–731.
- [8] Bartynski, R. A., Gaylord, R. H., Gustafsson, T., und Plummer, E. W. (1986). Angle-resolved photoemission study of the surface and bulk electronic structure of Mg(0001) and Mg(11 $\bar{2}$ 0). *Physical Review B*, 33:3644–3656.
- [9] Bauer, E., Poppa, H., Todd, G., und Davis, P. R. (1977). The adsorption and early stages of condensation of Ag and Au on W single-crystal surfaces. *Journal of Applied Physics*, 48:3773.
- [10] Bauer, E. und van der Merwe, J. H. (1986). Structure and growth of crystalline superlattices: From monolayer to superlattice. *Physical Review B*, 33:3657–3671.
- [11] Beckmann, A., Klaua, M., und Meinel, K. (1993). Bound states in the *sp*-band gap of Ag/Au(111) thin films. *Physical Review B*, 48:1844–1853.
- [12] Bihlmayer, G., Koroteev, Y., Echenique, P., Chulkov, E., und Blügel, S. (2006). The Rashba-effect at metallic surfaces. *Surface Science*, 600:3888–3891.
- [13] Bloch, F. (1928). Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 52(7-8):555–600.
- [14] Borstel, G. (1985). Theoretical aspects of photoemission. *Applied Physics A*, 38:193–204.

- [15] Budde, K., Abram, E., Yeh, V., und Tringides, M. C. (2000). Uniform, self-organized, seven-step height Pb/Si(111)-(7x7) islands at low temperatures. *Physical Review B*, 61(16):R10602–R10605.
- [16] Bylander, D. M. und Kleinman, L. (1984). Self-consistent relativistic calculation of the energy bands and cohesive energy of W. *Physical Review B*, 29:1534–1539.
- [17] Chiang, T. C. (2000). Photoemission studies of quantum well states in thin films. *Surface Science Reports*, 39:181–235.
- [18] Christensen, N. E. und Feuerbacher, B. (1974). Volume and surface photoemission from tungsten. I. Calculation of band structure and emission spectra. *Physical Review B*, 10:2349–2372.
- [19] Chulkov, E. V., Silkin, V. M., und Echenique, P. M. (1999). Image potential states on metal surfaces: binding energies and wave functions. *Surface Science*, 437(3):330 – 352.
- [20] Citrin, P. H., Wertheim, G. K., und Baer, Y. (1977). Many-body processes in x-ray photoemission line shapes from Li, Na, Mg, and Al metals. *Physical Review B*, 16:4256–4282.
- [21] Cornwell, J. F. (1969). *Group theory and electronic energy bands in solids*. American Elsevier Publishing Co, New York, 2nd edition.
- [22] Courths, R., Bachelier, V., Cord, B., und Hübner, S. (1981). Angle-resolved photoemission and experimental band structure of Cu. *Solid State Communications*, 40:1059–1063.
- [23] Courths, R., Zimmer, H.-G., Goldmann, A., und Saalfeld, H. (1984). Electronic structure of gold: An angle-resolved photoemission study along the A line. *Physical Review B*, 34:3577–3585.
- [24] Czycholl, G. (2004). *Theoretische Festkörperphysik. Von den klassischen Modellen zu modernen Forschungsthemen*. Springer-Verlag GmbH, Berlin, Heidelberg, 2nd edition.
- [25] Datta, B. und Das, S. (1990). Electronic analog of the electro-optic modulator. *Applied Physics Letters*, 56:665.
- [26] Deisl, C., Bertel, E., Bürgener, M., Meister, G., und Goldmann, A. (2005). Epitaxial growth of Ag on W(110). *Physical Review B*, 72:155433–155441.
- [27] Dreizler, R. M. und Gross, E. K. U. (1990). *Density functional theory*. Springer-Verlag, Berlin.
- [28] Ebashi, S., Koch, M., und Rubinstein, E., editors (1991). *Handbook of Synchrotron Radiation*, volume 4. North-Holland, Amsterdam.
- [29] Echenique, P. M. und Pendry, J. B. (1978). The existence and detection of Rydberg states at surfaces. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 11:2065.

- [30] Echenique, P. M. und Pendry, J. B. (1989). Theory of image states at metal surfaces. *Progress in Surface Science*, 32:111–159.
- [31] Eckardt, H., Fritsche, L., und Noffke, J. (1984). Self-consistent relativistic band structure of the noble metals. *Journal of Physics F*, 14:97.
- [32] Einstein, A. (1905). Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 17:132–148.
- [33] Fan, H. Y. (1945). Theory of Photoelectric Emission from Metals. *Physical Review*, 68:43–52.
- [34] Feibelman, P. J. und Eastman, D. E. (1974). Photoemission Spectroscopy - Correspondance between Quantum Theory and Experimental Phenomenology. *Physical Review B*, 10:4932–4947.
- [35] Feuerbacher, B. und Fitton, B. (1972). Photoemission from Surface States on Tungsten. *Physical Review Letters*, 29:786–789.
- [36] Feuerbacher, B. und Fitton, B. (1973). Directional Photoemission from Three Tungsten Single-Crystal Faces. *Physical Review Letters*, 30:923–926.
- [37] Feydt, J., Elbe, A., Engelhard, H., und Meister, G. (1998). Photoemission from bulk bands along the surface normal of W(110). *Physical Review B*, 58:14007–14012.
- [38] Fritsche, L. (1986). Generalized Kohn-Sham theory for electronic excitations in realistic systems. *Physical Review B*, 33:3976–3989.
- [39] Gammadata (1995). User's Guide VUV 5000 Source, version 3.0. Technical report.
- [40] Gaylord, R. H. und Kevan, S. D. (1987). Spin-orbit-interaction-induced surface resonance on W(011). *Physical Review B*, 36:9337–9340.
- [41] Gottberg, A. (2005). Strukturelle und elektronische Eigenschaften dünner NiO-Filme.
- [42] Graham, G. W. (1987). An investigation of Cu(100)-c(2x2)/Au: LEED, AES, ISS, ARUPS and XPS results. *Surface Science*, 184:137–162.
- [43] Greiner, W. (2005). *Theoretische Physik 04 - Quantenmechanik*. Deutsch (Harri), Frankfurt am Main, 6th edition.
- [44] Grüne, M., Pelzer, T., Wandelt, K., und Steinberger, I. T. (1999). Quantum-size effects in thin solid xenon films. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 98-99:121–131.
- [45] Ham, F. S. (1962). Energy Bands of Alkali Metals. I. Calculated Bands, II. Fermi Surface. *Physical Review*, 128:82–97, 2524–2541.

- [46] Hansen, J. C., Benson, J. A., Clendening, W. D., McEllistrem, M. T., und Tobin, J. G. (1987). Temperature-dependent surface morphology of Au/Cu(001). *Physical Review B*, 36:6186–6189.
- [47] Hartmann, D., Weber, W., Rampe, A., Popovic, S., und Güntherodt, G. (1993a). *d*-like quantum-well states in (111)-oriented metallic overlayers on Fe and Co. *Physical Review B*, 48:16837–16840.
- [48] Hartmann, D., Weber, W., Wesner, D. A., Popovic, S., und Güntherodt, G. (1993b). Spin-polarized photoemission at interfaces of noble metals with Co and Fe. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 121:160–162.
- [49] Hedin, L. (1965). New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem. *Physical Review*, 139:A796–A823.
- [50] Heimann, P., Hermanson, J., Miosga, H., und Neddermeyer, H. (1979). *d*-like surface-state bands on Cu(100) and Cu(111) observed in angle-resolved photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 20:3059–3066.
- [51] Heimann, P., Neddermeyer, H., und Roloff, H. F. (1977). Ultraviolet photoemission for intrinsic surface states of the noble metals. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 10:L17–L22.
- [52] Heimann, P., van der Veen, J. F., und Eastman, D. E. (1981). Structure-dependent surface core level shifts for the Au(111), (100), and (110) surfaces. *Solid State Communications*, 38:595–598.
- [53] Heine, V. (1993). *Group theory in quantum mechanics: an introduction to its present usage*. Dover Publications Inc., reprint edition.
- [54] Helwege, K.-H. (1988). *Einführung in die Festkörperphysik*, volume 3., korrigierte Auflage. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [55] Henk, J. und Johansson, B. (1999). Quantum-size effects in photoemission from ultra-thin films: Theory and application to Cu-films on fcc-Co(001). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 105:187–196.
- [56] Henzler, M. und Göpel, W. (1994). *Oberflächenphysik des Festkörpers*, volume 2., durchgesehene Auflage. B. G. Teubner Stuttgart.
- [57] Hildner, M. L., Johnson, K. E., und Wilson, R. J. (1997). The role of stress in the heteroepitaxy of Au on W(110). *Surface Science*, 388:110–120.
- [58] Himpsel, F. J. (1983). Angle-resolved measurements of the photoemission of electrons in the study of solids. *Advances in Physics*, 32:1–51.

- [59] Himpsel, F. J. und Eastman, D. E. (1978). Experimental energy dispersions for valence and conduction bands of palladium. *Physical Review B*, 18:5236–5239.
- [60] Hochstrasser, M., Tobin, J. G., Rotenberg, E., und Kevan, S. D. (2002). Spin-Resolved Photoemission of Surface States of W(110)-(1x1)H. *Physical Review Letters*, 89(21):216802.
- [61] Hohenberg, P. und Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136:B864–B871.
- [62] Hölzl, J. und Schulte, F. K. (1979). *Work function of metals*, volume Solid Surface Physics of *Springer Tracts in Modern Physics*. Springer Berlin / Heidelberg.
- [63] Hong, S. C., Freeman, A. J., und Fu, C. L. (1988). Structural, electronic, and magnetic properties of clean and Ag-covered Fe monolayers on W(110). *Physical Review B*, 38:12156–12163.
- [64] Hsieh, D., Xia, Y., Wray, L., Qian, D., Pal, A., Dil, J. H., Osterwalder, J., Meier, F., Bihlmayer, G., Kane, C. L., Hor, Y. S., Cava, R. J., und Hasan, M. Z. (2009). Observation of Unconventional Quantum Spin Textures in Topological Insulators. *Science*, 323:919–922.
- [65] Hüfner, S. (1994). Electronic structure of NiO and related 3d-transition-metal compounds. *Advances In Physics*, 43:183–356.
- [66] Hüfner, S. (2002). *Photoelectron Spectroscopy*. Springer, Berlin, 3rd edition.
- [67] Hund, F. (1936). Über den Zusammenhang zwischen der Symmetrie eines Kristallgitters und den Zuständen seiner Elektronen. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 99(1-2):119–136.
- [68] Iwasaki, H., Jonker, B. T., und Park, R. L. (1985). Low-energy-electron transmission through epitaxial films: Cu(001) on Ni(001). *Physical Review B*, 32:643–654.
- [69] Jacobi, K. und Althainz, P. (1989). Two-dimensional surface alloy formation for Au films on Al(111). *Surface Science*, 211-212:456–462.
- [70] Jałochowski, M., Hoffman, M., und Bauer, E. (1996). Quantized Hall Effect in Ultrathin Metallic Films. *Physical Review Letters*, 76(22):4227–4229.
- [71] Jantz, W. (1994). Quantum well - Freibeute für Eindeutscher. *Physikalische Blätter*, 50:524.
- [72] Jeong, K., Gaylord, R. H., und Kevan, S. D. (1988). Relativistic effects on the surface electronic structure of Mo(011). *Physical Review B*, 38:10302–10312.
- [73] Jones, R. O. und Gunnarsson, O. (1989). The density functional formalism, its applications and prospects. *Review of Modern Physics*, 61:689–747.

- [74] Kammerer, R., Barth, J., Gerken, F., Kunz, C., Flodström, S. A., und Johansson, L. I. (1982). Surface-binding-energy shifts for sodium, magnesium, and aluminum metals. *Physical Review B*, 26:3491–3494.
- [75] Karlsson, U. O., Hansson, G. V., Persson, P. E. S., und Flodström, S. A. (1982). Surface electronic structure of Mg(0001). *Physical Review B*, 26:1852–1858.
- [76] Kevan, S. D. (1992). *Angle-resolved Photoemission*, volume 74 of *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo.
- [77] Kevan, S. D. und Gaylord, R. H. (1987). High-resolution photoemission study of the electronic structure of the noble-metal (111) surfaces. *Physical Review B*, 36:5809–5818.
- [78] Keyling, R. (2001). *Ab-initio Berechnung der ultraschnellen Dynamik angeregter Elektronen in Volumen- und Oberflächenzuständen von Metallen*. PhD thesis, Freie Universität Berlin.
- [79] Kim, T. K., Sørensen, T. S., Wolfring, E., Li, H., Chulkov, E. V., und Hofmann, P. (2005). Electron-phonon coupling on the Mg(0001) surface. *Physical Review B*, 72:075422.
- [80] Kittel, C. (2002). *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, Wien, Oldenbourg, 13th edition.
- [81] Knoppe, H. und Bauer, E. (1993). Ultrathin Au films on W(110): Epitaxial growth and electronic structure. *Physical Review B*, 48:5621–5629.
- [82] Koepernik, K. und Eschrig, H. (1999). Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme. *Physical Review B*, 59:1743–1757.
- [83] Kohn, W. und Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140:A1133–A1138.
- [84] Koitzsch, C., Battaglia, C., Clerc, F., Despont, L., Garnier, M. G., und Aebi, P. (2005). Photoemission of a Quantum Cavity with a Nonmagnetic Spin Separator. *Physical Review Letters*, 95:126401.
- [85] Kowalczyk, P., Kozłowski, W., Olejniczak, W., und Datta, P. K. (2006). STS investigations of temperature dependence of Au(111) surface state energy position. *Surface Science*, 600:1604–1607.
- [86] Kramers, H. A. (1934). L'interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique. *Physica*, 1:182–192.
- [87] Kröger, J., Greber, T., und Osterwalder, J. (2000). Angle-resolved photoemission study of clean and hydrogen-saturated Mo(110). *Physical Review B*, 61:14146–14156.
- [88] Kurdjumov, G. und Sachs, G. (1930). Über den Mechanismus der Stahlhärtung. *Zeitschrift der Physik*, 64:325.

- [89] Lake Shore Cryotronics, I. (2004). *Hardware Reference Manual*. Westerville.
- [90] LaShell, S., McDougall, B. A., und Jensen, E. (1996). Spin Splitting of an Au(111) Surface State Band Observed with Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 77(16):3419–3422.
- [91] Lide, D. R., editor (2003). *CRC handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, London, New Yourk, Washington D.C., 84th edition.
- [92] Liebsch, A. (1976). Theory of photoemission from localized adsorbate levels. *Physical Review B*, 13:544–555.
- [93] Lilienkamp, G., Koziol, C., und Bauer, E. (1990). The interrelation between electronic and crystalline structure of ultrathin metal films: Cu on W(110). *Surface Science*, 226:358–370.
- [94] Ling, W. L., Hamilton, J. C., Thürmer, K., de la Figuer, G. E. T., Hwang, R. Q., Carter, C. B., Bartelt, N. C., und McCarty, K. F. (2006). Herringbone and triangular patterns of dislocations in Ag, Au, and AgAu alloy films on Ru(0001). *Surface Science*, 600:1735–1757.
- [95] Lipphardt, U., Engelhard, H., Westhof, J., Goldmann, A., und Witzel, S. (1993). Angle-resolved photoemission from Au deposited on Ag(111): evidence for surface alloy formation. *Surface Science*, 294:84–92.
- [96] Luh, D.-A., Paggel, J. J., Miller, T., und Chiang, T.-C. (2000). *d*-Band Quantum Well States. *Physical Review Letters*, 84:3410–3413.
- [97] Mahan, G. D. (1970). Theory of Photoemission in Simple Metals. *Physical Review B*, 2:4334–4350.
- [98] Martins, M., Kaindl, G., und Schwentner, N. (1999). Design of the high-resolution BUS XUV-beamline for BESSY II. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 101-103:956–969.
- [99] Mattheiss, L. F. und Hamann, D. R. (1986). Linear augmented-plane-wave calculation of the structural properties of bulk Cr, Mo, and W. *Physical Review B*, 33:823–840.
- [100] McRae, E. G. und Kane, M. L. (1981). Calculations on the effect of the surface potential barrier in LEED. *Surface Science*, 108:435–445.
- [101] Miller, T., Samsavar, A., und Chiang, T.-C. (1994). Photoexcitation of resonances in Ag films on Ni(111). *Physical Review B*, 50(23):17686–17689.
- [102] Miller, T., Samsavar, A., Franklin, G. E., und Chiang, T.-C. (1988). Quantum-Well States in a Metallic System: Ag on Au(111). *Physical Review Letters*, 61:1404–1407.
- [103] Mills, K. A., Davis, R. F., Kevan, S. D., Thornton, G., und Shirley, D. A. (1980). Angle-resolved photoemission determination of A-line valence bands in Pt and Au using synchrotron radiation. *Physical Review B*, 22:581–592.

- [104] Mueller, M. A., Miller, T., und Chiang, T.-C. (1990). Determination of the bulk band structure of Ag in Ag/Cu(111) quantum-well systems. *Physical Review B*, 41:5214–5220.
- [105] Nicolay, G., Reinert, F., Hufner, S., und Blaha, P. (2001). Spin-orbit splitting of the L-gap surface state on Au(111) and Ag(111). *Physical Review B*, 65:033407.
- [106] Nolting, W. (2007). *Grundkurs Theoretische Physik 5/1: Quantenmechanik - Grundlagen*, volume 7. aktualisierte Auflage. Springer-Lehrbuch, Berlin.
- [107] Orr, B. G., Jaeger, H. M., und Goldman, A. M. (1984). Transition-Temperature Oscillations in Thin Superconducting Films. *Physical Review Letters*, 53(21):2046–2049.
- [108] Ortega, J. E., Himpsel, F. J., Mankey, G. J., und Willis, R. F. (1993). Quantum-well states and magnetic coupling between ferromagnets through a noble-metal layer. *Physical Review B*, 47:1540–1552.
- [109] Paggel, J. J., Miller, T., und Chiang, T.-C. (1999). Quantum-Well States as Fabry-Pérot Modes in a Thin-Film Electron Interferometer. *Science*, 283:1709–1711.
- [110] Papaconstantopoulos, D. A. (1986). *Handbook of the band structure of elemental solids*. Plenum Press, New York.
- [111] Petersen, H., Jung, C., Hellwig, C., Peatman, W. B., und Gudat, W. (1995). Review of Plane Grating Focusing for Soft X-ray Monochromators. *Review of Scientific Instruments*, 66:1–14.
- [112] Petersen, L. und Hedegård, P. (2000). A simple tight-binding model of spin orbit splitting of *sp*-derived surface states. *Surface Science*, 459:49–56.
- [113] Petroff, Y. und Thiry, P. (1980). Angle resolved photoemission in solids. *Applied Optics*, 19:3957–3963.
- [114] Pletikosic, I., Tront, V. M., Milun, M., Sokcevic, D., Brako, R., und Pervan, P. (2008). d-band quantum well states in Ag(111) monolayer films; substrate-induced shifts. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20:355004.
- [115] Plummer, E. W. und Eberhardt, W. (1982). Angle-Resolved Photoemission as a Tool for the Study of Surfaces. *Advances in Chemical Physics*, 49:533–656.
- [116] Rashba, E. I. (1960). Properties of semiconductors with an extremum loop. 1. Cyclotron and combinational resonance in a magnetic field perpendicular to the plane of the loop. *Soviet Physics. Solid State. Volume 2*, 2:1109.
- [117] Reinert, F., Nicolay, G., Schmidt, S., Ehm, D., und Hufner, S. (2001). Direct measurements of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy. *Physical Review B*, 63:115415–115422.

- [118] Rodriguez, J. A. und Kuhn, M. (1990). Electronic properties of gold on Mo(110): d,s,p charge redistribution and valence band shifts . *Surface Science*, 330:L657–L664.
- [119] Rotenberg, E., Chung, J. W., und Kevan, S. D. (1999). Spin-Orbit Coupling Induced Surface Band Splitting in Li/W(110) and Li/Mo(110). *Physical Review Letters*, 82(20):4066–4069.
- [120] Rotenberg, E. und Kevan, S. D. (1998). Evolution of Fermi Level Crossings versus H Coverage on W(110). *Physical Review Letters*, 80(2905).
- [121] Sagurton, M., Bullock, E., und Fadley, C. (1987). The analysis of photoelectron diffraction data obtained with fixed geometry and scanned photon energy. *Surface Science*, 182(1-2):287 – 361.
- [122] Schiller, F., Heber, M., Servedio, V. D. P., und Laubschat, C. (2004). Electronic structure of Mg: From monolayers to bulk. *Physical Review B*, 70:125106.
- [123] Schiller, F., Keyling, R., Chulkov, E. V., und Ortega, J. E. (2005). Surface State Scattering at a Buried Interface. *Physical Review Letters*, 95:126402.
- [124] Schmiedeskampa, B., Kessler, B., Vogt, B., und Heinzmann, U. (1989). Coverage dependence of the spin-resolved photoemission from epitaxially grown Ag layers on Pt(111). *Surface Science*, 223:465–478.
- [125] Schwarz, K., Blaha, P., und Madsen, G. K. H. (2002). Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences. *Computer Physics Communications*, 147:71–76.
- [126] Scienta-Gamdata (2002). *User's Manual for SES-100*. Scienta Gamdata.
- [127] Seah, M. P. und Dench, W. A. (1979). A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids. *Surface and Interface Analysis*, 10:2–11.
- [128] Sham, L. J. und Kohn, W. (1966). One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas. *Physical Review*, 145:561–567.
- [129] Shikin, A. M. und Rader, O. (2007). Valence-band splitting in Mg/W(110) : Neither spin-orbit nor parity effect. *Physical Review B*, 76(7):073407.
- [130] Shikin, A. M., Visman, M. B., Vladimirov, G. G., Adamchuk, V. K., und Rader, O. (2006). Quantum-well states in Ag/W(1 0 0) and their symmetric evolution in the atomic limit of thickness. *Surface Science*, 600:2681–2687.
- [131] Shikin, A. M., Vyalikh, D. V., Dedkov, Y. S., Prudnikova, G. V., Adamchuk, V. K., Weschke, E., und Kaindl, G. (2000). Extended energy range of Ag quantum-well states in Ag(111)/Au(111)/W(110). *Physical Review B*, 62:2303–2306.

- [132] Shikin, A. M., Vyalikh, D. V., Prudnikova, G. V., und Adamchuk, V. K. (2001). Phase accumulation model analysis of quantum well resonances formed in ultra-thin Ag, Au films on W(110). *Surface Science*, 487:135–145.
- [133] Smith, N. V. (1985). Phase analysis of image states and surface states associated with nearly-free-electron band gaps. *Physical Review B*, 32:3549–3555.
- [134] Smith, N. V., Brookes, N. B., Chang, Y., und Johnson, P. D. (1994). Quantum-well and tight-binding analyses of spin-polarized photoemission from Ag/Fe(001) overlayers. *Physical Review B*, 46:332–338.
- [135] Stoppmanns, P., Heidemann, B., Irmer, N., Müller, N., Vogt, B., Schmiedeskamp, B., Heinzmann, U., Tamura, E., und Feder, R. (1991). Au-induced surface state on Pt(111) revealed by spin-resolved photoemission with linearly polarized light. *Physical Review Letters*, 66:2645–2648.
- [136] Suga, S. und Sekiyama, A. (2001). High-resolution soft X-ray bulk sensitive photoemission from strongly correlated systems. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 114-116:659–668.
- [137] Sugawara, K., Sato, T., Souma, S., Takahashi, T., Arai, M., und Sasaki, T. (2006). Fermi Surface and Anisotropic Spin-Orbit Coupling of Sb(111) Studied by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 96:046411–046415.
- [138] Takeuchi, N., Chan, C. T., und Ho, K. M. (1991). Au(111): A theoretical study of the surface reconstruction and the surface electronic structure. *Physical Review B*, 43:13899–13906.
- [139] Tanuma, S., Powell, C. J., und Penn, D. R. (1993). *Surface and Interface Analysis*, 21:165–214.
- [140] Thiry, P. (1979). *La photoémission angulaire dans les solides. Thèse d'état*. PhD thesis, Université Paris.
- [141] Tjeng, L. H. und Weinen, J. (2010). Harte Röntgen-Photoelektronenspektroskopie: neue Möglichkeiten für chemische und physikalische Analyse. *Tätigkeitsbericht*, pages 2–11.
- [142] Vinogradov, N. A., Marchenko, D. E., Shikin, A. M., Adamchuk, V. K., und Rader, O. (2009). Size effects in ultrathin Mg/W(110) films: Quantum electronic states. *Physics of the Solid State*, 51:179–188.
- [143] Vogt, B., Schmiedeskamp, B., und Heinzmann, U. (1990). Spin-resolved photoemission from epitaxial Au layers on Pt(111): Coverage dependence of the bandstructure and evidence of surface resonances. *Zeitschrift für Physik B*, 80:359–364.

- [144] Vyalikh, D. V., Kucherenko, Y., Schiller, F., Holder, M., Kade, A., Molodtsov, S. L., und Laubschat, C. (2007). Parity of substrate bands probed by quantum well states of an overlayer. *Physical Review B*, 76:153406.
- [145] Wassermann, G. (1933). *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 16:647.
- [146] Weinert, M., Hulbert, S. L., und Johnson, P. D. (55). *Image Planes and Surface States*, volume 1985. Physical Review Letters.
- [147] Wesner, D. A., Weber, W., Hartmann, D., Güntherodt, G., und Effner, U. A. (1993). Growth and electronic structure of ultrathin epitaxial Pd(111) films on Fe(110) and Co(0001) substrates. *Physical Review B*, 48:1806–1819.
- [148] Wiedemann, H. (2002). *Synchrotron Radiation*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, u.a.
- [149] Wilk, L., Fehlner, W. R., und Vosko, S. H. (1978). Calculations of the spin susceptibility and the electronic thermal effective mass of Be and Mg by spin density functional theory. *Canadian Journal of Physics*, 56:266–279.
- [150] Willis, R. F. und Christensen, N. E. (1978). Secondary-electron-emission spectroscopy of tungsten: Angular dependence and phenomenology. *Physical Review B*, 18:5140–5161.
- [151] Wollschläger, J. und Amer, N. M. (1992). Heterogeneous nucleation and epitaxial growth of Au on the Co decorated Au(111) surface investigated by scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 277:1–7.
- [152] Yeh, J. J. und Lindau, I. (1985). Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 32(1):1 – 155.
- [153] Zangwill, A. (1988). *Physics at Surfaces*. Cambridge University Press, Cambridge.
- [154] Zhang, Z., Niu, Q., und Shih, C.-K. (1998). Electronic Growth of Metallic Overlayers on Semiconductor Substrates. *Physical Review Letters*, 80:5381–5384.
- [155] Zimmer, H.-G., Goldmann, A., und Courths, R. (1986). Surface-atom valence-band photoemission from Au(111) and Au(100). *Surface Science*, 176:115–126.

Tabellenverzeichnis

1	Oberflächenzustände der Einkristalloberflächen	14
2	VUV Helium-Emissionslinien	36
3	Kristallparameter eingesetzter Metalle	36
4	Substrat-Oberflächenbänder Kenndaten	48
5	Kenndaten Mg(0001)	52
6	Kenndaten Mg $2p$	55
7	Kenndaten der Cu(111)-Oberflächenzustände	62
8	Kenndaten der Ag(111)-Oberflächenzustände	69
9	Ag-Parameter Phase-Accumulation-Modell	93
10	Cu-Parameter Phase-Accumulation-Modell	98
11	Au-Parameter Phase-Accumulation-Modell	101
12	Rashba-Aufspaltung am Au(111)-Oberflächenzustand	111

Abbildungsverzeichnis

1	Wellenfunktionen in der Oberflächenregion	12
2	Oberflächenzustände von Cu(111), Ag(111), Au(111) und Mg(0001)	13
3	Rechteckpotenzialtopf-Modell QTZ-Verlauf	16
4	Periodisches Brillouinzonenschema	17
5	Universelle Kurve	22
6	Beugung der Elektronen an der Festkörperoberfläche	23
7	Brillouinzonen relevanter Gitter	24
8	Projektion der Mg-Volumenbandstruktur auf die (0001)-Ebene	25
9	Ewaldkonstruktion bei der Beugung an einer einzelnen Atomlage	26
10	Winkelkalibrierung des Detektors	29
11	Scienta II, schematische Draufsicht	31
12	Scienta I und Scienta II	32
13	Strahlungsquellen, Vergleich	33
14	U125/2	35
15	Probenhalter	37
16	Substratreinigung LEED-Studie	39
17	Verdampfer	41
18	Mo und W theoretische Volumenbandstruktur	43
19	Mo(110) exp. Bandstruktur	44
20	W(110) exp. Bandstruktur	45
21	Mo(110)-Oberflächenvalenzbänder	46
22	W(110)-Oberflächenvalenzbänder	47
23	Mg(0001)/Mo(110), 8 ML, LEED-Aufnahme	49
24	Mg(0001)/W(110), 8 ML, LEED-Aufnahme	49
25	Mg(0001)/Mo(110), 1 ML, LEED-Aufnahme	50
26	Magnesium, LAPW-Bandstruktur	51

27	Mg experimentelle Bandstruktur	51
28	Mg/W(110) Valenzbandstruktur	52
29	Mg(0001)-Energieabhängigkeit	53
30	Mg $2p$ -Rumpfniveaus	54
31	Mögliche Geometrien beim Wachstum eines $(111)_{\text{fcc}}$ - auf einem $(110)_{\text{bcc}}$ - Oberflächengitter	56
32	theoretische Bandstruktur 10 ML Edelmetalle	57
33	Cu/Mo(110) LEED-Aufnahmen	58
34	Cu/W(110) experimentelle Valenzbandstruktur	59
35	Cu/W(110) Valenzbandstruktur	60
36	Cu(111)/W(110) k_{\perp} -Dispersion	61
37	LEED-Aufnahmen von Ag/W(110) unterschiedlicher Filmdicke	64
38	Ag/W(110) Gitterrelaxation	65
39	Ag/W(110) experimentelle Bandstruktur	66
40	Ag/W(110) Valenzbandstruktur	67
41	k_{\perp} -Dispersion der Ag(111)/W(110)-Oberflächenbänder	68
42	Au auf Mo(110) und W(110) LEED	70
43	Temperaturabhängigkeit des Wachstums Au/Mo(110)	71
44	Au $4f$ -Übergang	72
45	Au/W(110) experimentelle Bandstruktur	73
46	Au/W(110) Valenzbandstruktur	74
47	Au-Schicht 16 ML Valenzbandspektren	75
48	k_{\perp} -Dispersion der Au(111)/W(110)-Oberflächenbänder	76
49	Quantentrog in einem metallischen dünnen Film	81
50	Mg(0001)-Spektren	85
51	QWS-Verlauf von Mg(0001)/W(110)	87
52	Mg(0001) effektive Massen	88
53	Ag(111) QTZ-Spektren	89
54	Ag(111)-QTZ-Verlauf	91
55	Ag(111)/W(110) Phase-Accumulation-Modell	92
56	Cu(111) QTZ-Spektren	95
57	Cu(111) QTZ-Verlauf	96
58	Cu(111)/W(110) Phase-Accumulation-Modell	97
59	Au(111) QTZ-Spektren	99
60	Au(111) QTZ-Verlauf	100
61	Au grafische Lösung des PAM	102
62	Substratwechselwirkungen in ultradünnen Ag-Filmen	105
63	Substratwechselwirkungen in Ag-Filmen	106
64	Substratwechselwirkungen in Cu- und Au-Filmen	107
65	Hochaufgelöstes ARPES-Spektrum des Gold-L-Gap-Oberflächenzustandes einer 9 ML Schicht auf W(110)	110
66	Mg/W(110) Substratwechselwirkungen	113
67	Mg(0001)/W(110) und /Mo(110) Vergleich	114

68	Mg(0001)-Aufspaltungen Schichtdickenabhängigkeit	115
69	Mg(0001)-Oberflächenzustand auf W(110) Azimutalserie	117
70	Rechteckpotenzialtopf Energieeigenwerte	123
71	Rechteckpotenzial grafische Lösung	124
72	Rechteckpotenzial Phasenbestimmung	125
73	Brillouinzone	126
74	Volumenbandstrukturen Cu, Ag	127
75	Volumenbandstrukturen Au	128

Danksagung

Während meiner Promotionsphase überließ mir Prof. Dr. Dr. Günter Kaindl uneingeschränkte Freiheiten im wissenschaftlichen Arbeiten, die mir viel Raum für meine fachlichen Entwicklungen geboten haben. Neben den Forschungsanlagen, den Mitteln und der Infrastruktur seiner Arbeitsgruppe stellte Herr Prof. Kaindl mir seine enormen Erfahrungen zur Verfügung, was immer eine große Hilfe für mich war. Besonders dankbar bin ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Dipl. Phys. Alexander Helmke hat mich während der experimentellen Arbeiten oftmals geradezu aufopfernd unterstützt. Neben der ausgedehnten Hilfe im Labor und an der Synchrotronanlage war seine Freundschaft während der vergangenen Jahre von größter Bedeutung für mich. Priv. Doz. Dr. Eugen Weschke hat mich in den Vorbereitungen auf diese Arbeit und in den ersten Monaten meiner Promotionsphase an seiner Motivation teilhaben lassen und mich wissenschaftlich geprägt. Für spannende Diskussionen danke ich Dr. Ralph Püttner und für gemeinsame Experimente Prof. Dr. Hao Tjeng, Dr. Kristian Döbrich, Dipl. Phys. Stephan Putzke, Dr. Philipp Möhrke, Dipl. Phys. Victor Soltwisch, Dr. Daniel Wegner und Dr. Jan Gegner.

Meine Familie hat mir den Rückhalt gegeben, der mir ermöglicht hat, meine wissenschaftlichen Tätigkeiten unbelastet auszuüben. Ich bedanke mich bei meinen Eltern Ilona und Axel Gottberg für ihre bedingungslose Unterstützung in allen Belangen und bei meiner Partnerin Monika Stachura für viele interessante Aspekte, die sich aus häufigen Gesprächen über meine Dissertation ergaben.

Für die finanzielle Ausstattung im Rahmen der Vorhaben „Elektronische Struktur und Dynamik stark lokalisierter Oberflächenzustände“ und „Spin-Bahn-Effekte in magnetischen Systemen: Photoelektronen-Spektroskopie und ab initio Theorie“ bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft und für die Zuwendungen in den vergangenen Monaten bei der ISOLDE Collaboration des CERN sowie bei der University of Copenhagen, Faculty of Life-Science.

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.