MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK

GARCHING BEI MÜNCHEN

Untersuchungen zur Spinabhängigkeit der elektronischen Struktur von Eisen- und Nickel-Systemen mit reduzierter Dimension

Spin-Dependences of the Electronic Structure of Iron and Nickel Systems with Reduced Dimension

Friedrich Passek

IPP 9/99 März 1994

Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über die Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.

IPP 9/99 F. Passek

Untersuchungen zur Spinabhängigkeit der elektronischen Struktur von Eisen- und Nickel-Systemen mit reduzierter Dimension *

März 1994

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde mit Inverser Photoemission die Spinabhängigkeit von elektronischen Zuständen an der Ni(111)-Oberfläche und an dünnen Eisenfilmen auf W(110) untersucht. Erhöhte Aufmerksamkeit galt dabei Zuständen, die an Ober- und Grenzflächen lokalisiert sind und daher zweidimensionalen Charakter aufweisen.

An Ni(111) wurde ein Zustand beobachtet, der in der äußersten Atomlage lokalisiert ist. Dieser kristallinduzierte Oberflächenzustand ist austauschaufgespalten und teilweise besetzt. Daher liefert er an der sauberen Probe einen Beitrag zum magnetischen Moment der Oberfläche. Beim Aufbringen von Sauerstoff auf Ni(111) verändert sich die energetische Lage dieses Zustands. Er wird vollkommen unbesetzt und trägt daher nicht mehr zum magnetischen Moment bei.

An Ni(111) und Fe(110) wurden auch bildladungsinduzierte Oberflächenzustände spektroskopiert. Diese Zustände sind einige Angström vor der Oberfläche lokalisiert. Für ihre Bindungsenergie wurde ebenfalls eine Spinabhängigkeit gefunden. Die Größe der Austauschaufspaltung zeigt, daß hauptsächlich das Substratpotential und nicht das Potential vor der Oberfläche für die Spinaufspaltung verantwortlich ist.

Am System Fe/W(110) wurde ein elektronischer Zustand beobachtet, welcher zwischen der äußersten Wolfram- und der ersten Eisenatomlage lokalisiert ist. Dieser Grenzflächenzustand konnte nur für eine Spinrichtung gefunden werden. Die elektronischen Zustände des Eisens koppeln für beide Spinsorten unterschiedlich an Zustände des Substrats an. Bereits ein nur eine Atomlage dicker Eisenfilm weist ferromagnetisches Verhalten auf.

* Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im November 1993 bei der Universität Bayreuth eingereicht wurde.

IPP 9/99 F. Passek

Spin Dependences of the Electronic Structure of Iron and Nickel Systems with Reduced Dimension *

March 1994

Abstract

Spin-resolved inverse photoemission was used to study the spin dependence of electronic states of the Ni(111) surface and of ultrathin iron films on W(110). Interest was focused on states localized on surfaces and interfaces, which are therefore of two-dimensional character.

On Ni(111) an electronic state localized in the topmost atomic layer was found. This crystal-induced surface state is spin split and partly occupied. On clean nickel it therefore contributes to the surface magnetic moment. With the adsorption of oxygen on Ni(111) the surface state shifts to higher energy, thereby becoming totally unoccupied and no longer contributing to the magnetic moment.

On Ni(111) and Fe(110) image-potential-induced surface states were observed. The wave-functions of these states have their maximum a few Å outside of the topmost atomic layer. Even these states show a spin-dependent binding energy. The size of the energetic splitting can be understood primarily as a consequence of the spin-split band gap boundaries, while a spin dependence of the surface potential plays only a minor role.

On Fe/W(110) an electronic state localized between the topmost tungsten and the first iron layer was found. This interface state was only observed for one spin direction. The spin-up and spin-down states of Fe interact differently with the electronic states of the substrate. Even a one monolayer thick iron film shows ferromagnetic behaviour.

* This report is identical with a dissertation of the same title which was submitted to the Universität Bayreuth in November 1993.

Vielleicht sollten wir uns von dem
Aberglauben lossagen
alles verstehen zu müssen
und uns zu der Einsicht bekehren
im Höchstfall imstande zu sein
mit unserem Unverständnis verständnisvoll
umgehen zu können

Margot Bickel, aus: *Pflücke den Tag*

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Magnetismus von Festkörpern 3

2.1 Erscheinungsformen des Magnetismus 3

2.2 Ursache des Magnetismus 4

2.3 Modelle zum Ferromagnetismus 7

2.4 Magnetische Anisotropie und Domänen 9

2.5 Magnetismus in Systemen reduzierter Dimension 11

3 Experimentelles 14

3.1 Meßmethoden 14

3.1.1 Inverse Photoemission 14

3.1.2 Probenstromspektroskopie 16

3.2 Apparatives 17

3.2.1 Erzeugung spinpolarisierter Elektronen 18

3.2.2 Meßvorgang 20

3.2.3 Apparative Auflösung und Asymmetrie 20

3.3 Probenpräparation und -charakterisierung 23

3.3.1 Ni(111) 23

3.3.2 Eisenfilme auf W(110) 24

3.4 Magnetisierungsverhalten der Proben 29

3.4.1 Ni(111) 29

3.4.2 Eisenfilme auf W(110) 30

4 Unbesetzte elektronische Volumenzustände 33

4.1 Volumenzustände an Ni(111) 33

4.1.1 Wellenvektorabhängigkeit der Austauschaufspaltung eines sp-Bands . 37

4.1.2 Effekte der Strahlungscharakteristik von Übergängen 39

4.2 Volumenzustände an Fe(110) 45

5 **Kristallinduzierter Oberflächenzustand auf Ni(111)** **51**

5.1 Magnetischer Oberflächenzustand auf sauberem Ni(111) 52

5.2 Nichtmagnetischer Oberflächenzustand bei O-Adsorption 58

6 **Bildladungsinduzierte Zustände auf Ni(111) und Fe(110)** **67**

6.1 Spinabhängigkeit der Bindungsenergie 68

6.2 Effektive Masse 74

6.3 Spinabhängige Lebensdauer 76

7 **Elektronische Zustände an dünnen Eisenfilmen auf W(110)** **83**

7.1 Schichtdickenabhängigkeit der elektronischen Struktur 83

7.2 Spinabhängige Eindringtiefe von Elektronen 89

8 **Zusammenfassung** **93**

9 **Literaturverzeichnis** **95**

1 Einleitung

Der Magnetismus ist ein seit dem Altertum bekanntes Phänomen. Große Bedeutung haben magnetische Materialien jedoch erst im technischen Zeitalter erlangt. Wir nutzen täglich magnetische Effekte, sind uns dessen häufig aber nicht bewußt. Permanentmagnete treiben Elektromotoren an, magnetische Joche lassen den Elektronenstrahl über die Bildröhre von Fernseher und Computermonitor rastern, und so mancher Schalter wird durch eine Spule mit magnetischem Kern betätigt. Ein weiteres bedeutendes Anwendungsgebiet von magnetischen Materialien ist die Datenspeicherung. Beispiele dafür sind der magnetische Streifen auf der Kreditkarte, das Videoband und die Computerdisketten. In den letzten Jahren hat eine rasante Entwicklung auf diesem Gebiet stattgefunden. Laufend wird versucht, die Informationsdichte der Datenspeicher zu erhöhen. Dies führt zu einer zunehmenden Miniaturisierung der magnetischen Systeme. Dabei gewinnen Effekte an Oberflächen und dünnen Schichten, d.h. Effekte an Systemen reduzierter Dimension, immer mehr an Bedeutung.

Aber nicht nur unter technologischen, sondern auch unter wissenschaftlichen Gesichtspunkten ist der Magnetismus solcher Systeme ein wichtiges Forschungsgebiet. Aus makroskopischer Sicht sind die Eigenschaften von ferro-, ferri- und antiferromagnetischen Materialien relativ gut verstanden. Die mikroskopische Beschreibung des Magnetismus erweist sich dagegen immer wieder als unzulänglich. Volumen-, Oberflächen- und Dünnschichtmagnetismus unterscheiden sich zwar in ihren magnetischen Eigenschaften, sie haben jedoch denselben Ursprung. Daher scheint detailliertes Wissen über Oberflächen und Dünnschichteffekte geeignet, das umfassende mikroskopische Verständnis des Magnetismus zu fördern.

Die Entwicklung einer mikroskopischen Beschreibung des Ferromagnetismus wird dadurch erschwert, daß er ein kollektives Phänomen ist. Er wird durch das Zusammenspiel der Elektronen im Festkörper hervorgerufen und läßt sich nicht durch die Eigenschaften der einzelnen Atome erklären. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen und das Pauliprinzip sind für diesen kollektiven Ordnungszustand verantwortlich. Ferromagnetismus kann daher nicht im Einteilchenbild, sondern muß im Rahmen einer Vielteilchentheorie beschrieben werden. Bei den klassischen 3d-Ferromagneten (Fe, Co, Ni) sind die 3d-Elektronen die Valenzelektronen und gleichzeitig die Träger des magnetischen Moments. Deren bandartiger Charakter erschwert die Beschreibung zusätzlich. In Kap. 2 werden unterschiedliche theoretische Modelle des Bandmagnetismus diskutiert.

Mehrere theoretische und experimentelle Arbeiten erbrachten, daß die Oberfläche von 3d-Ferromagneten magnetisch aktiv sind. Untersuchungen zum Einfluß von nichtmagnetischen

Fremdatomen auf diesen Oberflächen lieferten teilweise widersprüchliche Ergebnisse. Zum einen wurde eine drastische Reduktion des magnetischen Moments an der Oberfläche, zum anderen starke magnetische Effekte an den Fremdatomen beobachtet. Um zur Klärung dieses scheinbaren Widerspruchs beizutragen, beschäftigt sich ein Teil der durchgeführten Untersuchungen mit adsorbatinduzierten Veränderungen der magnetischen Eigenschaften. Ein weiterer Komplex der vorliegenden Arbeit behandelt die Frage, ob nicht nur an, sondern auch vor der Oberfläche von ferromagnetischen Materialien magnetische Effekte auftreten. Ein dritter Schwerpunkt liegt auf der Untersuchung von dünnen ferromagnetischen Filmen. Insbesondere wurde dabei der Übergang von dreidimensionalen auf zweidimensionale magnetische Systeme studiert.

Die Messungen wurden an der Ni(111)-Oberfläche und an dünnen Eisenfilmen auf W(110) durchgeführt. Um einen mikroskopischen Einblick in die magnetischen Eigenschaften zu gewinnen, wird die elektronische Struktur der untersuchten Materialien vermessen. Besonderes Interesse gilt dabei elektronischen Zuständen, die hauptsächlich an der Oberfläche bzw. an einer Atomlage lokalisiert sind. Diese Zustände können als Sensoren für die magnetischen Eigenschaften der jeweiligen Atomlage genutzt werden. Als Untersuchungsmethode wird die spinaufgelöste Inverse Photoemission (IPE) verwendet. Dieser Spektroskopie sind die unbesetzten elektronischen Zustände oberhalb der Fermienergie zugänglich. Die Informationstiefe der IPE ist auf wenige Atomlagen beschränkt. Daher eignet sich diese Methode insbesondere für Messungen an Systemen reduzierter Dimension, d.h. zur Untersuchung von Oberflächen und dünnen Schichten. In Kap. 3 wird die Funktionsweise der IPE beschrieben. Außerdem wird in diesem Kapitel auf die Präparation und die chemische, strukturelle und magnetische Charakterisierung der Proben eingegangen.

Um die magnetischen Eigenschaften der Oberfläche bzw. einer dünnen Schicht mit denen des Volumens vergleichen und somit auch bewerten zu können, wurde auch die elektronische Struktur des Volumens von Ni(111) und Fe(110) mit IPE untersucht. Die Ergebnisse sind in Kap. 4 zu finden. Kap. 5 behandelt einen elektronischen Zustand, der in der Oberfläche von Ni(111) lokalisiert ist. Es wird beschrieben, wie sich dieser Zustand bei Sauerstoffadsorption verändert. Kap. 6 ist der Spinabhängigkeit von elektronischen Zuständen gewidmet, die vor der Oberfläche liegen. Kap. 7 schließlich beschäftigt sich mit der Schichtdicken- und Spinabhängigkeit der elektronischen Struktur von dünnen Fe-Filmen auf W(110). Neben dem Einfluß des Wolfram-Substrats auf die elekronischen Zustände wird die unterschiedliche freie Weglänge für die Elektronen beider Spinsorten in magnetischem Material demonstriert. In Kap. 8 sind alle Ergebnisse zusammengefaßt.

2 Magnetismus von Festkörpern

2.1 Erscheinungsformen des Magnetismus

Magnetismus ist verknüpft mit den Elektronen bzw. mit der elektronischen Struktur des betrachteten Materials. Grundsätzlich sind zwei Ausgangssituationen möglich:

a) Das System enthält bereits permanente magnetische Momente. Diese können entweder von nicht vollständig gefüllten Elektronenschalen der Ionenrümpfe oder von frei beweglichen Leitungselektronen herrühren. Zeigen sie ohne ein von außen angelegtes Magnetfeld eine spontane Ordnung, so liegt Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus oder Antiferromagnetismus vor. Ist dies nicht der Fall, so spricht man von Paramagnetismus.

b) Erst durch ein äußeres Magnetfeld werden magnetische Momente induziert. Dieser Diamagnetismus tritt bei allen Materialien auf. Im Vergleich zu den in a) genannten Formen des Magnetismus handelt es sich jedoch um einen kleinen Effekt. Daher kann man Diamagnetismus nur beobachten, falls keine permanenten Momente vorhanden sind.

Die magnetische Suszeptibilität χ ermöglicht eine Unterscheidung dieser Varianten des Magnetismus [Nolting (1986a)]. Diese Responsegröße beschreibt die Reaktion der Magnetisierung M des Systems auf eine Änderung des magnetischen Feldes H bei konstanter Temperatur T.

$$\chi(T,H) = \frac{\partial M}{\partial H}_{T=const.} \tag{1}$$

- Der Diamagnetismus ist ein Induktionseffekt, bei welchem die Magnetisierung entgegen dem verursachenden Feld H gerichtet ist. Es gilt:

$$\chi^{dia} = const. < 0 \tag{2}$$

- Beim Paramagnetismus sind permanente magnetische Momente vorhanden. Diese werden jedoch erst durch ein äußeres Feld parallel zu demselben ausgerichtet. Für die Suszeptibilität ergibt sich:

$$\chi^{para} > 0 \tag{3}$$

- Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus und Antiferromagnetismus können unter dem Begriff kollektiver Magnetismus zusammengefaßt werden. Bei diesen drei Formen des Magnetismus sind permanente Momente vorhanden, die jedoch - im Unterschied zum Paramagnetismus - unter gewissen Voraussetzungen bereits ohne äußeres Magnetfeld

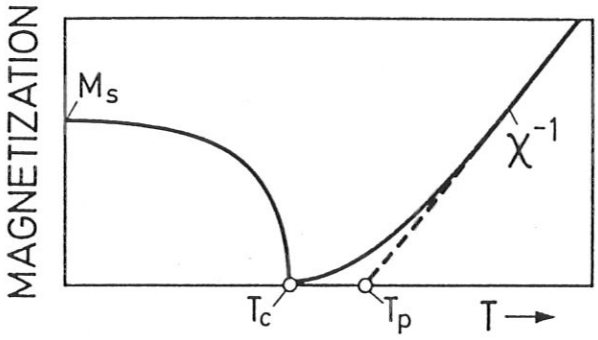


Abb. 1: *Charakterisierung des ferromagnetischen Verhaltens*

eine spontane Ordnung aufweisen. Das Verschwinden dieser spontanen Magnetisierung oberhalb einer kritischen Temperatur T^* ist ein Merkmal des kollektiven Magnetismus.

Für den in dieser Arbeit untersuchten Ferromagnetismus ist das magnetische Verhalten in Abb. 1 gezeigt. Bei $T = 0$ K sind alle permanenten Momente ausgerichtet. Die spontane Magnetisierung hat den Sättigungswert M_s. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Magnetisierung bis auf den Wert 0 bei der Curietemperatur T_c ab. Oberhalb T_c zeigt sich dann paramagnetisches Verhalten. Nur noch mit äußerem Magnetfeld ist eine Magnetisierung zu beobachten. Für hohe Temperaturen gilt das Curie-Weiß-Gesetz:

$$\chi = \frac{C}{T - T_p} \tag{4}$$

C ist die Curiekonstante und $T_p > T_c$ die paramagnetische Curietemperatur, die sich aus der Hochtemperaturasymptote von χ^{-1} ergibt. Die Abweichung der Suszeptibilität vom Curie-Weiß-Gesetz knapp oberhalb von T_c wird darauf zurückgeführt, daß zwar der ferromagnetische (Fern-) Ordnungszustand zerstört ist, daß jedoch eine gewisse Nahordnung weiterhin vorliegt [Jelitto (1983)].

2.2 Ursache des Magnetismus

Alle Formen des Magnetismus, insbesondere der Ferromagnetismus, beruhen gemäß dem Bohr-van-Leeuwen-Theorem auf quantenmechanischen Effekten. Streng klassisch kann man weder den Dia-, noch den Para- oder kollektiven Magnetismus erklären [Nolting (1986a)]. Dennoch gibt es klassische Modelle, die in der Lage sind, den Magnetismus phänomenologisch zu beschreiben.

Die erste Theorie eines Ferromagneten stammt von P. Weiß (1907). Er postulierte ein mittleres, inneres Magnetfeld (Austauschfeld, Molekularfeld), in welchem sich die vorhandenen

magnetischen Momente ausrichten. Dieses Austauschfeld ist selbst proportional zur makroskopischen Magnetisierung. Mit dieser Molekularfeld-Theorie ist P. Weiß in der Lage, den Phasenübergang zwischen Ferromagnetismus und Paramagnetismus und das Hochtemperaturverhalten der Suszeptibilität zu beschreiben. Der Ursprung des Austauschfeldes bleibt jedoch ungeklärt. Eine Abschätzung der Größe dieses inneren Feldes B_i läßt sich aus der Überlegung gewinnen, daß beim Phasenübergang von Ferro- zu Paramagnetismus ($T = T_c$) die Feldenergie etwa der thermischen Energie entsprechen sollte: $\mu_B \cdot B_i \approx k_B \cdot T_c$. μ_B ist das Bohrsche Magneton und k_B die Boltzmannkonstante. Für Eisen mit $T_c = 1043$ K ergibt sich ein B_i von ca. 1500 Tesla, wogegen die klassische Dipolwechselwirkung lediglich ein Feld kleiner 2 Tesla erklären kann. Die Ursache der spontanen Magnetisierung ist klassisch nicht verständlich, sie ist quantenmechanischen Ursprungs.

Verantwortlich für den Ferromagnetismus ist das Pauliprinzip. Wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen muß die Gesamtwellenfunktion $\mid \Psi >$ gegenüber Teilchenvertauschung antisymmetrisch sein. Dies kann dazu führen, daß sich, obwohl der Hamiltonoperator H selbst spinunabhängig ist, scheinbar spinabhängige Energieeigenwerte ergeben. Betrachten wir zum Beispiel ein Zwei-Elektronen-System, dessen Hamiltonoperator H sich aus der kinetischen Energie der beiden Elektronen $\frac{P_i^2}{2m}$ (i=1,2) und der Wechselwirkungsenergie (Coulombenergie) $H_{WW1,2}$ zwischen den Elektronen zusammensetzt:

$$H = \frac{P_1^2}{2m} + \frac{P_2^2}{2m} + H_{WW1,2} \tag{5}$$

Der Hamiltonoperator H ist spinunabhängig. Wir können daher die Gesamtwellenfunktion $\mid \Psi >$ in einen Ortsanteil $\mid \Phi >$ und Spinanteil $\mid S >$ zerlegen. Es gilt:

$$\mid \Psi > = \mid \Phi^{\pm} > \cdot \mid S^{\pm} > \tag{6}$$

Liegt ein symmetrischer Spinanteil $\mid S^{+} >$ (Gesamtspin gleich 1) vor, so muß aufgrund des Pauliprinzips die Ortsfunktion antisymmetrisch ($\mid \Phi^{-} >$) sein und umgekehrt. Der Hamiltonoperator vertauscht zwar mit der Spinwellenfunktion, wirkt jedoch auf die Ortswellenfunktion:

$$(\frac{P_1^2}{2m} + \frac{P_2^2}{2m} + H_{WW1,2}) \mid \Phi^{+} > = \mid \Phi^{+} > \cdot (E_{kin1} + E_{kin2} + E_{WW1,2}) \tag{7}$$

$$(\frac{P_1^2}{2m} + \frac{P_2^2}{2m} + H_{WW1,2}) \mid \Phi^{-} > = \mid \Phi^{-} > \cdot (E_{kin2} + E_{kin1} + E_{WW2,1}) \tag{8}$$

Die kinetische Gesamtenergie $E_{kin2} + E_{kin1}$ bleibt bei Teilchenaustausch erhalten. Dies gilt jedoch nicht unbedingt für die Wechselwirkungsenergie (z.B. Wasserstoffmolekül) [Davydov (1965)]. Ist bei Teilchenaustausch $E_{WW1,2} \neq E_{WW2,1}$ (Austauschwechselwirkung), so wird

eine Spinanordnung energetisch bevorzugt. Die spinunabhängige Coulombwechselwirkung kann also als elektrostatische Wechselwirkung aufgrund des Pauliprinzips zu makroskopisch beobachtbaren magnetischen Effekten führen.

Am Beispiel von Bandferromagneten kann dieses Phänomen anschaulich erläutert werden. An diesen Materialien wird der Magnetismus durch Leitungselektronen getragen. Wenn Elektronen mit parallelem Spin zu einem Energieband gehören und in allen anderen Quantenzahlen übereinstimmen, halten sie aufgrund des Pauliprinzips einen möglichst großen Abstand voneinander. Dies bewirkt eine Verringerung der Coulombabstoßung der Elektronen untereinander und damit auch einen Gewinn an potentieller Energie. Würde nur die potentielle Energie eine Rolle spielen, wären demnach alle Metalle ferromagnetisch. Jedes Elektron, welches von einem Spinsubband in das andere Subband übergehen soll, muß jedoch höhere kinetische Energie besitzen als die bereits vorhandenen Elektronen. Eine Ausrichtung der Spins der Elektronen eines Energiebands ist also mit einer Zunahme an kinetischer Energie verbunden. Das Wechselspiel zwischen kinetischer und potentieller Energie entscheidet, ob Ferromagnetismus vorliegt oder nicht. Alle Bandferromagnete bestätigen dieses qualitative Modell. Sie besitzen nahe der Fermienergie E_F hohe Elektronenzustandsdichten n(E) (Abb. 2). Um die Elektronen einer Spinsorte in Energiezustände der anderen *anzuregen*, ist daher nur wenig kinetische Energie nötig. Ein Ensemble von Elektronen mit parallelem Spin ist energetisch bevorzugt.

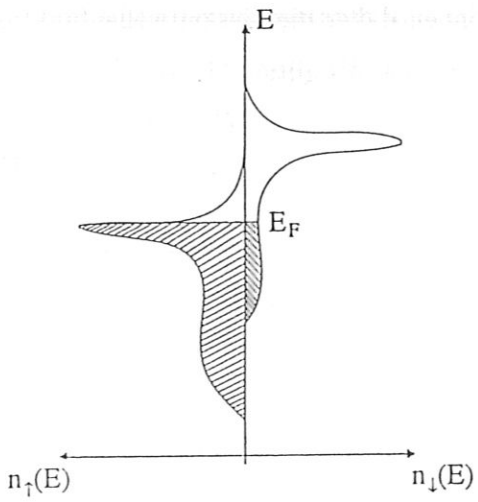


Abb. 2: *Schematische Zustandsdichte eines Bandferromagneten.*

2.3 Modelle zum Ferromagnetismus

Zur theoretischen Beschreibung werden die Ferromagnetika in zwei Gruppen unterteilt. Man unterscheidet zwischen den Bandmagneten (Fe, Ni, Co), bei denen der Magnetismus von Leitungsband-Elektronen getragen wird (itineranter Magnetismus) und den Materialien (EuO, Gd,...), deren permanente Momente an den Ionenrümpfen lokalisiert sind (lokalisierter Magnetismus).

Das Heisenbergmodell [Heisenberg (1928)] hat sich als gute Theorie zur Beschreibung des lokalisierten Ferromagnetismus erwiesen. In diesem Modell haben Heisenberg und Dirac den an sich spinunabhängigen Hamiltonoperator (vergleiche Gl. 5) durch einen effektiven Operator H ersetzt, der ausschließlich im Spinraum wirkt:

$$H = -\sum_{i,j} J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \tag{9}$$

Die Indizes i und j stehen für den jeweiligen Gitterplatz und deuten somit den lokalen Charakter des Modells an. $\vec{S}_i$ bzw. $\vec{S}_j$ sind die Spinoperatoren und $J_{i,j}$ die zugehörigen Kopplungskonstanten, hinter welchen sich die spinunabhängige Austauschwechselwirkung verbirgt [Nolting (1986a)].

Zur Beschreibung des itineranten Magnetismus greift man meist auf das Hubbardmodell [Hubbard (1963), (1964a), (1964b)] zurück. Es ist das einfachste Modell des Bandferromagnetismus, kann aber dennoch aufgrund seines Vielteilchencharakters nicht exakt gelöst werden. In zweiter Quantisierung lautet der Hamiltonoperator:

$$H = \sum_{i,j,\sigma} T_{i,j}\ c^+_{i,\sigma} c_{j,\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} \tag{10}$$

$c^+_{i,\sigma}$ und $c_{j,\sigma}$ stehen für den Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperator eines Elektrons am Gitterplatz i bzw. j. $T_{i,j}$ sind die sogenannten Hoppingintegrale, mit welchen die kinetische Energie und der Einfluß des Gitterpotentials beschrieben werden. Der zweite Summand beschreibt die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen. Er enthält Teilchenzahloperatoren $n_{i,\sigma} = c^+_{i,\sigma} c_{i,\sigma}$ und das intraatomare Coulomb-Matrixelement U. Das Hubbardmodell vernachlässigt den weitreichenden Teil der Coulombkraft. Zwei Elektronen sollen nur dann wechselwirken, wenn sie beide um denselben Gitterplatz lokalisiert sind (intraatomar). Ein Vergleich zwischen der Größenordnung des intraatomaren Coulomb-Matrixelements und den vernachlässigten Anteilen [Hubbard (1963)] zeigt, daß diese Einschränkung nicht unproblematisch ist. Kishore und Joshi (1969) haben daher in einem erweiterten Hubbard-Hamiltonoperator die nächste Nachbar-Wechselwirkung berücksichtigt. Das Hubbardmodell

beschränkt sich lediglich auf ein einzelnes Band. Speziell bei den d-Band-Magnetika Fe, Co, Ni kann jedoch erst eine Berücksichtigung der Unterteilung des Leitungsbands in Subbänder quantitativ vernünftige Ergebnisse liefern. Daher muß das Modell diesbezüglich verallgemeinert werden (verallgemeinertes Hubbardmodell) [Nolting (1986b), Nolting et al. (1992)].

Gleichung 10 ist trotz der erwähnten Vereinfachungen nur mit Approximationen lösbar. Die einfachste Näherung stellt das Stonermodell [Stoner (1936), (1938)] dar. Hier wird der Teilchenzahloperator $n_{i,-\sigma}$ durch eine mittlere Teilchendichte ersetzt. Das einzelne Elektron bewegt sich in einem gemittelten Coulombfeld. Das Stonermodell ist ein Einteilchenmodell. Aufgrund des gemittelten Potentials bezeichnet man das Stonermodell analog zur Weißschen Theorie als Molekularfeld-Näherung des Hubbardmodells. Das wichtigste Ergebnis dieser Näherung ist das Stonerkriterium:

$$U \cdot \rho(E_F) > 1 \tag{11}$$

Ist das Produkt aus dem intraatomaren Coulombpotential U und der Elektronenzustandsdichte ρ an der Fermienergie E_F größer als 1, wird der ferromagnetische Zustand bevorzugt. Diese Aussage ist konform zu den qualitativen Überlegungen des letzten Kapitels.

Genauere Aussagen darüber, unter welchen Bedingungen (Elektronendichte $n_{i,\sigma}$, Coulombwechselwirkung U, Temperatur T) Ferromagnetismus, Paramagnetismus oder auch Antiferromagnetismus überhaupt auftreten, ergeben sich erst aus der numerischen Auswertung von Gl. 10 [Nolting und Borgiel (1989)]. Sowohl mit dem Stoner- als auch mit dem Hubbardmodell wird das Temperaturverhalten der d-Band-Magnetika qualitativ gut beschrieben. Die berechneten Curietemperaturen sind jedoch viel zu hoch. Erst die Berücksichtigung der Bandentartung (verallgemeinertes Hubbardmodell) [Nolting et al. (1989)] führt zu einer realistischen Vorhersage über die Curietemperatur.

Zwei weitere theoretische Ansätze versuchen, durch zusätzliche Annahmen vernünftige Werte für die Curietemperatur zu erhalten. In diesen Spinfluktuations-Modellen wird das Stonermodell um eine lokale Richtungsfluktuation der magnetischen Momente erweitert. Größere räumliche Bereiche mit einer Korrelationslänge von ca. 20-50 Å sind magnetisch gekoppelt. In der lokalen Band-Theorie (LBT) [Capellmann (1974), (1979), Korenman et al. (1977a), (1977b), (1977c), Prange und Korenman (1979a), (1979b)] wird die Kopplung zwischen diesen Bereichen mit zunehmender Temperatur abgeschwächt, so daß bei T_c keine Fernordnung mehr vorliegt. Die Nahordnung bleibt jedoch solange bestehen, bis die mit dem Stonermodell berechnete Phasenübergangstemperatur erreicht ist [Jelitto (1983)]. Im Gegensatz dazu nimmt das Modell der ungeordneten magnetischen Momente (DLM, disordered local mo-

ments) [Hubbard (1979a), (1979b), (1981), Hasegawa (1983), Oguchi et al. (1983), Pindor et al. (1983)] an, daß oberhalb T_c die lokale Ordnung vollkommen aufgehoben ist und somit auch keine (Stonersche) Fernordnung mehr existiert.

Die beiden letztgenannten Modelle liefern ähnlich realistische Werte für T_c wie das verallgemeinerte Hubbardmodell.

2.4 Magnetische Anisotropie und Domänen

Berücksichtigt man ausschließlich die Austauschwechselwirkung, so sollte in ferromagnetischen Kristallen eine spontane Magnetisierung auftreten, die über den gesamten Kristall hinweg isotrop verläuft und deren Richtung unabhängig von der Orientierung des Kristallgitters ist. An realen Ferromagneten zeigt die Magnetisierung jedoch Abhängigkeiten von der Gitterstruktur. Ursache für diese magnetische Anisotropie ist die Spin-Bahn-Kopplung [Darby und Isaac (1974)]. Die Ladungsverteilung und damit die Bahnmomente der Elektronen sind im Kristallfeld entlang gewisser Kristallachsen orientiert. Über die Spin-Bahn-Kopplung führt dies zu Vorzugsrichtungen des Spins. Die Anisotropie bedingt, daß sich der Kristall in Abhängigkeit von der Kristallorientierung unterschiedlich leicht magnetisieren läßt. Die magnetisch bevorzugte Richtung wird als *leichte* Richtung bezeichnet. Abb. 3 zeigt die Volumenmagnetisierung von Nickel. Die Sättigungsmagnetisierung wird in ⟨111⟩-Richtung bei kleineren Feldstärken (geringerer Energie) erreicht als in ⟨110⟩- und in ⟨100⟩-Orientierung.

Neben dieser Kristallanisotropie beeinflussen noch die Spannungs-, Oberflächen- und Formanisotropie das Erscheinungsbild des Magnetismus. Die Spannungsanisotropie entsteht durch eine Dehnung oder Stauchung des Kristallgitters. Einwirkungen von außen oder Gitterdefekte rufen solche Verspannungen hervor. Bei Schichtsystemen sind unterschiedliche Gitterkonstanten von Substrat und aufgebrachter Schicht für diese Art der Anisotropie verantwortlich.

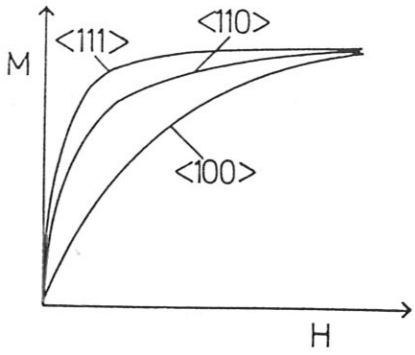


Abb. 3: *Magnetisierung M eines Nickel-Einkristalls als Funktion des Magnetfeldes H und in Abhängigkeit von der Kristallorientierung (⟨100⟩, ⟨110⟩, ⟨111⟩) [nach Honda und Kaya (1926) aus: Bergmann-Schaefer (1987)].*

Oberflächenanisotropie wird durch das Fehlen magnetischer Nachbaratome verursacht, die Oberflächenatome zeigen gegenüber Atomen im Kristallinneren ein verändertes Bindungsverhalten. Die Formanisotropie wird durch eine von der Kugelform abweichende Geometrie des ferromagnetischen Körpers hervorgerufen, denn im Fall eines nicht symmetrischen Körpers ist der Verlauf der Feldlinien außerhalb des Materials und die damit verknüpfte (Streu-) Feldenergie abhängig von der Magnetisierungsrichtung.

Die drei letztgenannten Arten von Anisotropie können in Schichtsystemen bewirken, daß die leichte Magnetisierungsrichtung eines dünnen Films nicht mit der des Volumens identisch ist. Zum Beispiel verläuft die leichte Richtung von Eisenkristallen entlang der ⟨100⟩-Achse, wogegen am Schichtsystem Fe/W(110) bis zu einer Filmdicke von ca. 30 Lagen die ⟨110⟩-Achsen die magnetisch bevorzugten Richtungen sind [Kurzawa et al. (1986), Gradmann et al. (1986)].

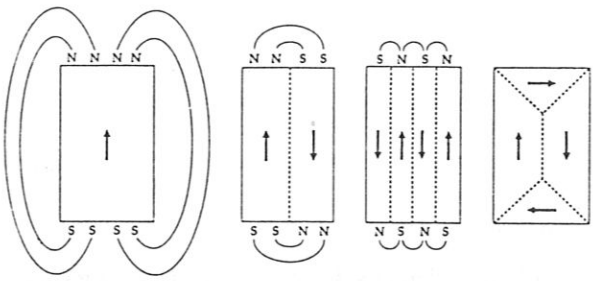


Abb. 4: *Unterteilung eines ferromagnetischen Körpers in Domänen [nach: Kittel (1949)].*

Die Anisotropie bestimmt die leichten Richtungen der Magnetisierung. Da es in einem Kristall jedoch mehrere gleichberechtigte Achsen gibt, ist nicht festgelegt, ob die gesamte Probe entlang einer solchen Achse oder ob einzelne Bereiche (Domänen) entlang verschiedener leichter Richtungen magnetisiert sind. Diese Unterteilung des Kristalls wird durch die Minimierung der Gesamtenergie (Austausch-, Anisotropie-, Streufeldenergie) bestimmt. Liegt eine einzige Domäne vor, so verlaufen die Feldlinien dieses magnetischen Dipols zum Großteil im Außenbereich der Probe (siehe Abb. 4). Dies führt zu einer hohen (Streu-)Feldenergie. Bei der Aufteilung in mehrere Domänen unterschiedlicher Magnetisierungsrichtung wird das Streufeld verkleinert und beim Vorhandensein von Abschlußdomänen sogar ganz unterdrückt. Allerdings wird dort, wo verschieden gerichtete Domänen aufeinandertreffen, aufgrund der Austauschwechselwirkung die Energie erhöht. Um diese Wandenergie zu minimieren, entstehen Bereiche (Blochwände), in denen ein allmählicher Übergang ($\approx$ 1000 Å) von einer zur anderen Magnetisierungsrichtung stattfindet. Das Wechselspiel zwischen dieser Wand- und der Streufeldenergie beeinflußt die Unterteilung des ferromagnetischen Körpers in Domänen.

2.5 Magnetismus in Systemen reduzierter Dimension

Unter Systemen reduzierter Dimension versteht man Oberflächen und dünne Schichten. Bei den erstgenannten ist die dreidimensionale Symmetrie des Volumens gebrochen, die zweitgenannten können im Idealfall ein zweidimensionales System realisieren.

In Kap. 2.2 haben wir gesehen, daß Magnetismus sowohl mit der geometrischen als auch mit der elektronischen Struktur des Materials verbunden ist. Da an Oberflächen- und Dünnschichtsystemen diese Strukturen gegenüber dem Volumen verändert sein können, scheint die Untersuchung dieser Systeme zum umfassenden mikroskopischen Verständnis des Magnetismus beitragen zu können. Es ergibt sich hier die Möglichkeit, unter Beibehaltung der Atomsorte (z.B. Fe, Ni) die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von veränderten geometrischen und elektronischen Parametern zu beobachten.

An der Oberfläche eines Kristalls ist die Translationssymmetrie gebrochen, die Koordinationszahl der Atome ist verändert. Dies kann zu einer modifizierten Gitterstruktur (z.B. durch Rekonstruktion) und zu neuartigen elektronischen Zuständen (Oberflächenzuständen) führen [Shockley (1939), Forstmann und Pendry (1970), Pendry und Forstmann (1970)]. Bei dünnen Schichten kann man sogar durch geeignete Wahl des Substrats die Gitterstruktur des Films vorgeben. Gibt man Fe auf Cu(100), weist das Eisen eine kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur auf [Liu et al. (1988), Chambers et al. (1987), Daum et al. (1988), Macedo und Keune (1988), Pappas et al. (1990)]; verwendet man dagegen Ag(100) als Substrat, liegt das Adsorbat in kubisch raumzentrierter Form vor [Heinrich et al. (1987), Stampanoni et al. (1987), Li et al. (1990)]. Auch kann man über die elektronische Wechselwirkung der aufgebrachten Atome mit den Substratatomen die elektronische Struktur beeinflussen. Cu, Ag und Au besitzen gefüllte d-Schalen. Bringt man Fe, Ni oder Co auf diese Materialien auf, so werden die d-Bänder der Übergangsmetalle kaum mit Zuständen des Substrats wechselwirken. Ersetzt man die Edelmetalle jedoch durch W, Ru, oder Pd, so ist mit starker Hybridisierung zwischen Substrat- und Adsorbat-d-Bändern zu rechnen.

Einen ähnlichen Einfluß wie das Substrat auf einen aufgebrachten magnetischen Film kann ein nichtmagnetisches Adsorbat auf eine magnetische Oberfläche ausüben. Zum einen können elektronische Zustände des Adsorbats an Substratbänder ankoppeln, was bei unterschiedlicher Elektronennegativität eine Entleerung oder ein Auffüllen der für den Magnetismus verantwortlichen Bänder bewirken kann. Zum anderen kann eine durch Rekonstruktion veränderte geometrische Struktur der Oberfläche vorliegen [Memmel et al. (1991), Chubb und Pickett (1987)].

Erste experimentelle Untersuchungen von Liebermann et al. [(1969), (1970)] zum Magnetismus an Oberflächen berichteten von magnetisch *toten* Lagen auf Fe, Ni und Co. Dagegen konnten nachfolgende experimentelle und theoretische Arbeiten [Brookes et al. (1990), Landolt und Campagna (1977b), Rau (1982), Plummer (1982), Feder et al. (1983)] demonstrieren, daß Oberflächen von Ferromagnetika im allgemeinen magnetisch aktiv sind und die *toten* Lagen von Liebermann durch Verunreinigungen an der Probenoberfläche verursacht wurden.

Neuere Slabrechnungen sagen an unterschiedlichen Ferromagnetika ein erhöhtes magnetisches Moment an der Oberfläche voraus [Fu et al. (1985), Richter et al. (1985), Jepsen et al. (1982), Victora und Falicov (1985)]. Sogar einige nichtmagnetische Materialien sollen an der Oberfläche ein magnetisches Moment aufweisen [Wang et al. (1983)]. Eine Erhöhung der magnetischen Momente an der Oberfläche scheint zumindest für Fe, Co und Ni plausibel. Denn entsprechend der Hundschen Regel ergibt sich aus der Besetzung der 3d-Schale ein magnetisches Moment von 4, 3 bzw. 2 μ_B pro Atom. Im Festkörper betragen die Momente dagegen lediglich 2.2 [Danan et al. (1968)], 1.7 [Bozorth (1951)] und 0.6 μ_B [Danan et al. (1968)]. Im Gitterverband führt die Hybridisierung der Wellenfunktionen zu einer Delokalisierung der d-Elektronen, was eine Reduktion des magnetischen Moments bewirkt. Betrachten wir nun ein Oberflächenatom, so ist dessen Koordinationszahl geringer als die eines Atoms im Kristallinneren. Die elektronischen Zustände eines Oberflächenatoms sollten daher mehr atomaren Charakter aufweisen. Dies spiegelt sich in einem erhöhten Moment wieder.

Beim Aufbringen von nichtmagnetischen Adsorbaten auf ferromagnetische Oberflächen wurde mehrfach eine Abschwächung des Oberflächenmagnetismus beobachtet. Feldemissionsmessungen und Elektroneneinfangspektroskopie an Ni(100) berichten von einer Reduktion der Spinpolarisation der Elektronen bei Wasserstoffadsorption [Landolt und Campagna (1977a), Eichner et al. (1977), Rau (1982)]. Messungen des magnetischen Moments an dünnen Eisen- und Nickelfilmen zeigten das Vorhandensein von magnetisch toten Lagen bei Wasserstoff- und CO-Kontamination [Göpel (1979)]. Ein reduziertes Oberflächenmoment wurde auch noch bei den Systemen O/Ni(110) [Abraham und Hopster (1987)] und O/Ni(111) [Elmers und Gradmann (1988)] gefunden. Diese experimentellen Befunde stimmen mit theoretischen Arbeiten von M. Weinert und J.W. Davenport (1985), C.L. Fu und A.J. Freeman (1989), H. Kasai et al. (1983) sowie S.R. Chubb und W.E. Pickett (1988a), (1988b) überein. Dagegen lassen andere Untersuchungen darauf schließen, daß an den Adsorbatatomen ein magnetisches Moment induziert wird. So zeigten Messungen mit spinpolarisierter Photoemission an den Systemen S/Fe(100), O/Fe(100) [Johnson et al. (1988), Clarke et al. (1990)], S/Fe(110),

O/Fe(110), CO/Fe(110) [Schönhense et al. (1988a), Getzlaff et al. (1992), Vescovo (1993)] und Untersuchungen mit spinaufgelöster Inverser Photoemission an O/Ni(110) sowie an S/Ni(110) [Donath (1989), Schönhense et al. (1988b)] austauschaufgespaltene adsorbatinduzierte elektronische Zustände.

· Dünne Schichten im Monolagenbereich stellen quasi zweidimensionale Systeme dar, für welche mit unterschiedlichen theoretischen Ansätzen magnetische Ordnung vorhergesagt [Mattis (1965), Yang (1952)], aber auch ausgeschlossen [Toda et al. (1983), Stanley (1971), Kosterlitz und Thouless (1978)] wurde. Experimentelle Untersuchungen von Eisen auf Au(100) [Bader et al. (1985), Dürr et al. (1989), Paul et al. (1989), Heinen et al. (1990)], auf Cu(100) [Pescia et al. (1987b), Stampanoni et al. (1988)], auf GaAs(110) [Prinz et al. (1982)], auf W(100) [Fink et al. (1991), Chen und Erskine (1992)], auf W(110) [Kurzawa et al. (1986), Przybylski und Gradmann (1987), Gradmann et al. (1988)], und von Kobalt auf Cu(100) [Pescia et al. (1987a), Beier et al. (1988), Miguel et al. (1989), (1991), Schneider et al. (1990)] sowie auf Pd bzw. W(110) [Baumgart et al. (1991)] erbrachten, daß fast alle Systeme bereits im Monolagenbereich ferromagnetisch sind. Allerdings sind die magnetischen Eigenschaften von dünnen Filmen gegenüber denen des Volumens verändert. Besonders deutlich zeigt sich dies in einer Schichtdickenabhängigkeit der Curietemperatur T_c. Mit abnehmender Schichtdicke wurde zum Beispiel an Fe/W(100) [Mulhollan et al. (1991)], Fe/Cu(100) [Stampanoni et al. (1988)], Co/Cu(100) [Miguel et al. (1989), Schneider et al. (1990)], Fe/Ag(100) [Stampanoni et al. (1987)] und Fe/W(110) [Przybylski und Gradmann (1987)] eine deutliche Reduzierung von T_c beobachtet. Anschaulich erklärbar ist dieses Verhalten wiederum im Stonermodell bzw. in der Molekularfeldnäherung. Durch die geringere Anzahl an benachbarten magnetischen Atomen ist die Dichte der Elektronen bzw. das Molekularfeld und damit auch T_c verkleinert.

3 Experimentelles

3.1 Meßmethoden

3.1.1 Inverse Photoemission

Die Hauptuntersuchungsmethode der vorliegenden Arbeit ist die Inverse Photoemission (IPE). Mit Hilfe der IPE werden die unbesetzten elektronischen Zustände von Festkörpern vermessen. Der zugrundeliegende Prozeß ist die Emission von Strahlung bei Elektronenbeschuß eines Festkörpers. Dieses Phänomen ist unter der Bezeichnung *Röntgenstrahlung* [Röntgen (1895)] bekannt. In der IPE werden niederenergetische Elektronen auf die Oberfläche eines Kristalls eingestrahlt. Diese können unbesetzte (Anfangs-) Zustände $| i >$ oberhalb der Vakuumenergie besetzen und von diesen unter Emission von Strahlung in energetisch tiefer liegende, ebenfalls unbesetzte (End-) Zustände $| f >$ übergehen (siehe Abb. 5). Die emittierten Photonen werden detektiert. Der Photonennachweis kann dabei energieselektiv mit Hilfe eines Gitterspektrometers oder - wie in unserem Fall - bei einer festen Energie (Isochromaten-Modus) erfolgen. Als Variable verwenden wir die kinetische Energie der Elektronen, Parameter sind der Elektronenspin, der Elektroneneinfallswinkel Θ, und der Photonennachweiswinkel α .
Ist der Impuls der eingeschossenen Elektronen nach Betrag und Richtung definiert und die Photonenenergie $\hbar\omega$ bekannt, so kann aufgrund der Energie- und Impulserhaltung die Energie-Impuls-Relation $E(\vec{k})$ der beteiligten elektronischen Zustände ermittelt werden.

$$E_i = E_f + \hbar\omega \tag{12}$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f + \vec{G} + \vec{q} \tag{13}$$

Die Indizes i und f stehen für Anfangs- und Endzustand, $\vec{k}$ und $\vec{q}$ bezeichnen den Impuls des Elektrons bzw. Photons und $\vec{G}$ ist ein reziproker Gittervektor, der den vom Kristallgitter aufgenommenen Impuls kennzeichnet. Der Impuls der detektierten Photonen ist klein im Vergleich zu einem reziproken Gittervektor ($\hbar\omega \approx 10$ eV, $q \approx 5 \cdot 10^{-3}$ Å^{-1}, $G \approx 2$ Å^{-1}) und kann

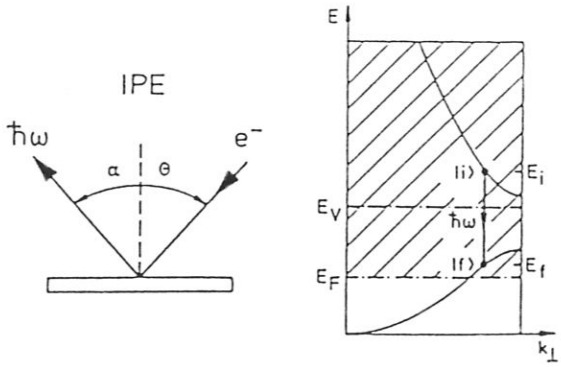


Abb. 5: *Schematische Darstellung von direkten Übergängen in der IPE. Θ ist der Elektroneneinfallswinkel und α der Photonennachweiswinkel.*

daher in Gl. 13 vernachlässigt werden. Im reduzierten Zonenschema ist der mögliche Austausch von Gittervektoren bereits berücksichtigt, daher kann der IPE-Prozeß als senkrechter, direkter Übergang [Gobeli et al. (1964)] behandelt werden:

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f \tag{14}$$

Bei der Bestimmung der Energie-Impuls-Relation $E(\vec{k})$ muß berücksichtigt werden, daß $\vec{k}$ vor dem Eindringen der Elektronen in den Festkörper, also im Vakuum, festgelegt wird. Beim Eintritt in den Kristall wirkt das Kristallpotential auf die Elektronen und bedingt eine Zunahme der Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche $k_\perp$. Parallel zur Oberfläche verläuft das Kristallpotential periodisch, daher bleibt die Parallelkomponente $k_\parallel$ bis auf reziproke Gittervektoren der Oberfläche $\vec{G}_\parallel$ erhalten [Kane (1964)].

$$k_\perp > k_{\perp,Vakuum} \tag{15}$$

$$k_\parallel = k_{\parallel,Vakuum} + G_\parallel \tag{16}$$

Oberflächen-Umklapp-Prozesse, d.h. $G_\parallel \neq 0$, sind bei geringen Anfangsenergien stark eingeschränkt. Im Fall $G_\parallel = 0$ ergibt sich $k_\parallel$ aus der kinetischen Energie im Vakuum $E_{kin,Vakuum}$ und dem Elektronen-Einfallswinkel Θ zu:

$$k_\parallel = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin,Vakuum}}\, sin\Theta = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E_f + \hbar\omega - \Phi_P)}\, sin\Theta \tag{17}$$

E_f ist dabei die Endzustandsenergie, bezogen auf das Ferminiveau, und Φ_P die Austrittsarbeit der Probe. Aussagen über die Senkrecht-Komponente $k_\perp$ sind mit der beschriebenen Meßmethode nicht möglich, daher erfolgt die Auswertung der Daten meist in einer $E(k_\parallel)$-Darstellung. Zu diesem Zweck werden auch berechnete Bandstrukturen *projiziert* dargestellt, d.h. alle Energiewerte von nichtäquivalenten $k_\perp$ bei ein und demselben $k_\parallel$ werden auf dieses $k_\parallel$ projiziert.

Von den bisher gemachten Überlegungen zur IPE lassen sich die Voraussetzungen ableiten, unter welchen (Elektronenenergie, -einfallswinkel) ein direkter Übergang im Isochromaten-Modus überhaupt beobachtet werden kann. Die Intensität eines Übergangs wird allerdings auch durch die Ankopplungswahrscheinlichkeit der einfallenden Elektronenwelle an den Anfangszustand $\mid i >$ und durch das Matrixelement für den strahlenden Übergang M_{fi} bestimmt. Je stärker die Wellenfunktion des einfallenden (freien) Elektrons mit der Wellenfunktion des Zustands $\mid i >$ überlappt, umso höher ist die Ankopplungswahrscheinlichkeit. An frei-elektronenartige Bänder des Kristalls wird daher bevorzugt angekoppelt. Für das

Übergangsmatrixelement ergibt sich in der hier anwendbaren Dipolnäherung [Plummer und Eberhardt (1982)]:

$$M_{fi} = \vec{A} < f \mid \vec{p} \mid i > \tag{18}$$

$\vec{A}$ ist das Vektorpotential und $\vec{p}$ der Impulsoperator.

Ohne das Matrixelement zu berechnen, können unter Berücksichtigung der Kristallsymmetrie bereits Schlüsse auf die Symmetrie der beteiligten elektronischen Zustände gezogen werden [Goldmann (1982)]. Das auftreffende freie Elektron kann mit einer ebenen Welle beschrieben werden. Liegt die Ausbreitungsrichtung dieser Welle nun in einer Spiegelebene des Kristalls, so hat die Welle bezüglich dieser Ebene gerade Parität und kann demnach nur an Anfangszustände $\mid i >$ derselben Parität ankoppeln. Damit das Matrixelement also nicht verschwindet, müssen $\mid f >$ und $\vec{p}$ dieselbe Parität aufweisen. Die Komponenten des Impulsoperators parallel und senkrecht zur Spiegelebene sind von gerader bzw. ungerader Parität. Dies bedeutet, daß bei Übergängen in gerade bzw. ungerade Endzustände lediglich Strahlung zu beobachten ist, die parallel bzw. senkrecht zur Spiegelebene polarisiert ist. Aus der Abstrahlcharakteristik der emittierten Photonen kann daher die Richtung von $\vec{p}$ und damit die Endzustandssymmetrie bestimmt werden [Donath et al. (1986), Fauster et al. (1989)].

Teilweise werden Photonen beobachtet, die von Elektronen herrühren, welche vor dem Übergang gestreut wurden. Der dominierende Streuprozeß ist die Elektronen-Loch-Paarbildung. Die Strahlungsübergänge dieser gestreuten Elektronen verursachen in den IPE-Spektren meist einen energieabhängigen, aber strukturlosen Untergrund [Dose und Reusing (1980)].

3.1.2 Probenstromspektroskopie

Neben den IPE-Messungen wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch die Probenstromspektroskopie (Target Current Spectroscopy, TCS) eingesetzt. Treffen Elektronen auf einen Festkörper, so können sie erst in den Kristall eindringen, wenn sie genug Energie besitzen, um die Austrittsarbeit des Materials zu überwinden. Bei der TCS wird bei festgehaltener Anzahl von eingestrahlten Elektronen der Probenstrom als Funktion der Energie der auftreffenden Elektronen gemessen. Der Verlauf des Probenstroms wird durch die Reflektivität des Kristalls und diese wiederum durch die elektronische Struktur der Oberfläche bestimmt. Sind die verwendeten Elektronen spinpolarisiert und ist die äußerste Lage magnetisch, so sind auch im TCS-Spektrum Unterschiede zwischen den beiden Spinorientierungen zu beobachten [Schneider et al. (1992)]. Die Spinabhängigkeit in TCS-Daten kann daher Informationen über die magnetischen Eigenschaften der Oberfläche liefern.

3.2 Apparatives

Die Apparatur besteht aus zwei Ultra-Hoch-Vakuum-Kammern. Eine enthält die Quelle für spinpolarisierte Elektronen, die zweite dient als Präparations- und Meßkammer. Während der Messung sind beide miteinander verbunden, zur Präparation von Probe und Quelle werden sie jedoch vakuummäßig getrennt. Schematisch ist der Aufbau in Abb. 6 gezeigt.Bei der Bestrahlung eines GaAs-Kristalls mit zirkular polarisiertem Laserlicht werden spinpo-

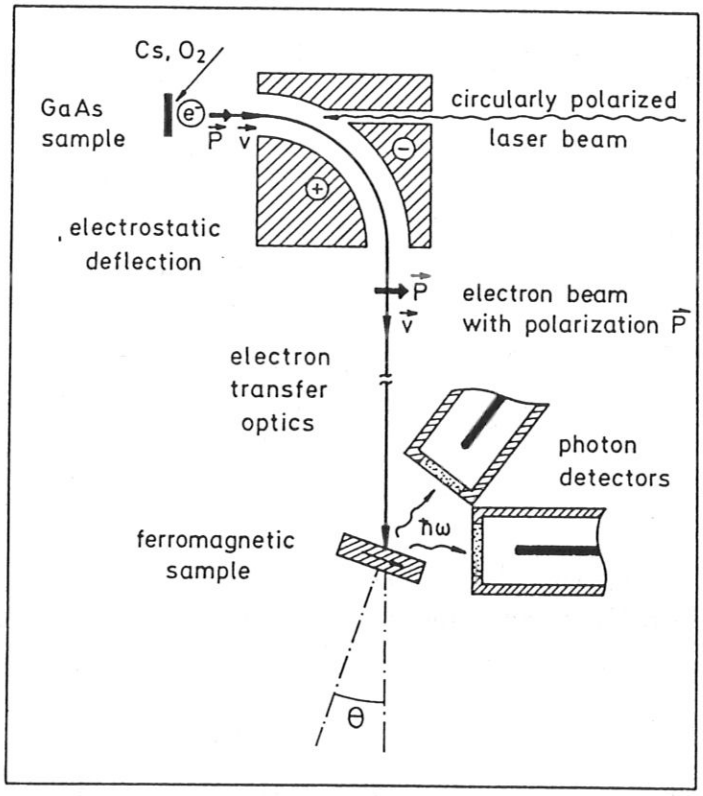


Abb. 6: *Schematische Darstellung der Apparatur*

larisierte Elektronen emittiert. Nach elektrostatischer Umlenkung um 90° sind diese Elektronen transversal polarisiert. Sie werden mit Hilfe einer Transferoptik zur magnetisierten Probe geführt. Die beim IPE-Prozeß emittierten Photonen können in zwei Zählrohren unter verschiedenen Winkeln (37° und 90° relativ zur Elektroneneinfallsrichtung) nachgewiesen werden. Durch Drehen der Probe werden der Elektroneneinfallswinkel Θ und damit auch die Photonennachweiswinkel α variiert. Falls Θ und $-\Theta$ bezüglich der Kristallsymmetrie äquivalente Winkel darstellen, ergeben sich bei einem Elektroneneinfallswinkel mehrere Photonennachweisrichtungen. Intensitätsunterschiede in den unter diesen verschiedenen Winkeln gewonnenen Spektren liefern Information über die Strahlungscharakteristik des beobachteten Übergangs [Donath et al. (1990a)] und können so zur Bestimmung der Symmetrie des zugehörigen Zustands führen.

3.2.1 Erzeugung spinpolarisierter Elektronen

Die Funktionsweise der Quelle für spinpolarisierte Elektronen ist anhand der Bandstruktur von GaAs am Γ-Punkt erklärbar (Abb. 7). Aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung ist das p-Band am Γ-Punkt in ein vierfach entartetes ($p_{\frac{3}{2}}$) und ein zweifach entartetes ($p_{\frac{1}{2}}$) Subband aufgespalten. Die Bindungsenergien dieser Subbänder unterscheiden sich um 0.34 eV. Regt man Elektronen mit zirkular polarisiertem Licht an, dessen Energie nur geringfügig größer

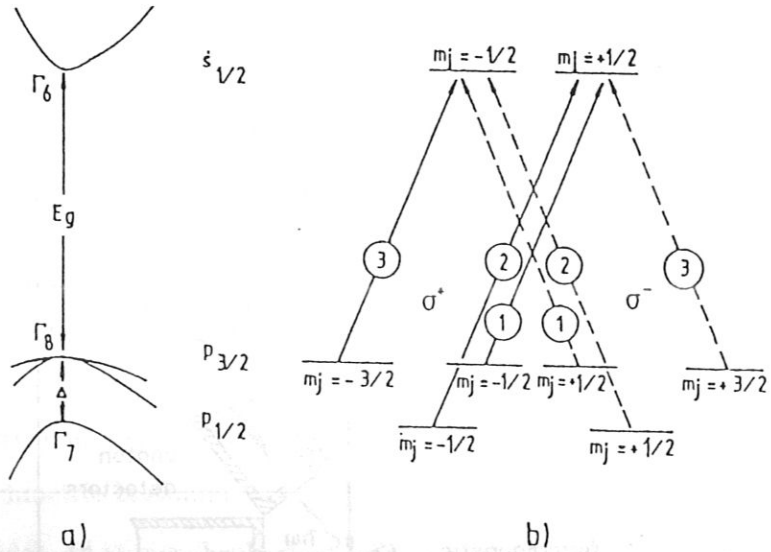


Abb. 7: *a: Bandstruktur von GaAs in der Umgebung des Γ-Punkts; b: mögliche Elektronenanregungen mit zirkular polarisiertem Licht ($\sigma^{\pm}$), die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten sind in Kreisen angegeben [Pierce und Meier (1976)].*

ist als die direkte Bandlücke (E_g = 1.52 eV bei T = 0 K), so sind nur Elektronen aus dem $p_{\frac{3}{2}}$-Niveau erreichbar [Pierce und Meier (1976), Pierce et al. (1980)]. Die Auswahlregel für rechts σ^+ (links σ^-) zirkular polarisiertes Licht erlaubt nur Übergänge mit $\Delta m = +1$ (-1). Entsprechend den Übergangswahrscheinlichkeiten werden bei Bestrahlung mit σ^+-Laserlicht dreimal mehr Elektronen in den $m_j = -\frac{1}{2}$- als in den $m_j = +\frac{1}{2}$-Zustand des s-Bandes angeregt. Umgekehrt verhält es sich bei σ^--Photonen (Abb. 7). Für den Polarisationsgrad der Elektronen bei rechtszirkularem Licht ergibt sich daraus:

$$P = \frac{N_{e\uparrow} - N_{e\downarrow}}{N_{e\uparrow} + N_{e\downarrow}} = \frac{3-1}{3+1} = 50\% \tag{19}$$

$N_{e\uparrow}$ ($N_{e\downarrow}$) ist die Zahl der Elektronen parallel (antiparallel) zur Quantisierungsachse, die durch den Drehimpuls der Photonen festgelegt ist. Geht man zu linkszirkularem Licht über, ergibt sich $P = -50\%$.

Die Austrittsarbeit des GaAs beträgt ca. 4 eV. Bei dieser Austrittsarbeit können die angeregten Elektronen den Kristall nicht verlassen. Erst nach einer Erniedrigung der Austritts-

arbeit durch Adsorption von Sauerstoff und Cäsium werden die Ladungsträger emittiert.

Der vorhergesagte Polarisationsgrad der Elektronen wird experimentell nicht erreicht. M. Donath (1989) ermittelte einen Polarisationsgrad von $33 \pm 3\%$. Dieser Wert konnte mit Hilfe der *Maximum-Entropie-Methode* bestätigt werden [von der Linden et al. (1993)]. Ursache für die Abweichung vom theoretisch erwarteten Wert von 50% dürften Austausch-Streuprozesse im Kristall und an der mit Cs und O bedeckten Oberfläche sein. Bei der von Donath und Dose (1989) durchgeführten Bestimmung des Polarisationsgrades betrug die Zirkularpolarisation des einfallenden Lichts 98%. Für die Messungen der vorliegenden Arbeit konnte hingegen lediglich ein Wert von ca. 94% erreicht werden. Dies führt zu einer Erniedrigung des Polarisationsgrades der Elektronen auf $30 \pm 3\%$. Detailliertere Angaben zur GaAs-Quellenpräparation und -spezifikation findet man bei Kolac et al. (1988).

Die unvollständige Elektronenpolarisation $P < 1$ bedingt, daß die gemessenen Zählraten ($n_{\uparrow,\downarrow}$) nicht direkt zur Auswertung herangezogen werden können. Sie müssen erst auf Zählraten ($N_{\uparrow,\downarrow}$) hochgerechnet werden, welche dem hypothetischen Fall eines 100% polarisierten Elektronenstrahls entsprechen. Der *effektive* Polarisationsgrad wird durch die Elektronenpolarisation P und den Winkel zwischen der Magnetisierungsrichtung der Probe und der Spinpolarisationsrichtung der Elektronen bestimmt. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen (siehe Kap. 3.4) liegt die Probenmagnetisierung in der Elektroneneinfallsebene und verläuft parallel zur Probenoberfläche, d.h. der für die *effektive* Polarisation entscheidende Winkel ist der Elektroneneinfallswinkel Θ. Für die Asymmetrie A ergibt sich daraus:

$$A = \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow} = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n_\uparrow + n_\downarrow} \cdot \frac{1}{P \cdot cos\Theta} \tag{20}$$

Für die hochgerechneten Zählraten gilt demnach:

$$N_{\uparrow,\downarrow} = \frac{N}{2} \cdot (1 \pm A) \tag{21}$$

Dabei gilt: $N = N_\uparrow + N_\downarrow = n_\uparrow + n_\downarrow$.

Der Elektronenstrahl, der nach der Transferoptik in der Meßkammer auf die magnetisierte Probe trifft, weist einen Strahldurchmesser von ca. 2.5 mm und eine Divergenz von unter 2° auf. Der Einfallswinkel Θ der Elektronen relativ zur Probennormalen kann mit Hilfe eines Faraday-Cups bis auf ca. $\pm 2°$ genau justiert werden. Da sich die Energieverteilung der Elektronen aufgrund von Raumladungseffekten bei Emissionsströmen über 8 μA deutlich verbreitert, wurden alle Messungen bei 7 μA Strom aus der Quelle durchgeführt. Ungefähr 50% dieser Elektronen erreichen nach der Transferoptik noch die Probe.

3.2.2 Meßvorgang

Die Aufzeichnung der spinaufgelösten IPE-Daten erfolgt bei schrittweisem Ändern der Energie der einfallenden Elektronen. Beide Spinrichtungen werden quasi gleichzeitig gemessen; bei jeder Energie wird nach dem Messen einer Spinrichtung die Polarisation des Elektronenstrahls umgekehrt und die Photonen der Strahlungsübergänge von Elektronen der anderen Spinrichtung detektiert, erst anschließend wird der nächste Energiewert eingestellt. Die Meßdauer bei einer Spinrichtung bzw. einem Energiewert wird über den Probenstrom geregelt. Ist eine voreingestellte Ladungsmenge absorbiert, wird auf die zweite Spinpolarisation bzw. auf die nächste Energie umgestellt; die Datenpunkte sind auf gleiche Ladung normiert. Die typische Verweildauer an einem Meßpunkt liegt bei fünf Sekunden. Ein Spektrum mit 50 Energiewerten wird also in ca. zehn Minuten aufgezeichnet. Um dennoch ausreichend gute Statistik zu erhalten, werden teilweise mehrere hundert Spektren akkumuliert.

Die kurze Meßzeit pro Spektrum soll bewirken, daß Veränderungen der Probe (Verunreinigung) oder der Elektronenquelle direkt an den IPE-Spektren beobachtet werden. Bei einem Basisdruck von unter 10^{-8} Pa in der Meßkammer wurden typischerweise eine Stunde nach Präparation der Probe erste Veränderungen in den Spektren beobachtet. Pro Präparation konnten also ca. fünf Spektren aufgezeichnet werden. Die GaAs-Quelle hat Standzeiten von ca. 150 Stunden. In dieser Zeit verändert sich allerdings die Austrittsarbeit der Quelle um ca. 100 meV. Anhand der Verschiebung der Einsatzkante der IPE-Spektren kann eine Austrittsarbeitsänderung von einer Größe von 10 meV beobachtet und mit einem entsprechenden Offset der Strahlenergie ausgeglichen werden. Die Genauigkeit von 10 meV bei der Festlegung der Austrittsarbeit stellt keine obere Grenze für die Festlegung einer Austauschaufspaltung dar. Da die Änderung der Austrittsarbeit im Zeitraum von Stunden, die Aufzeichnung der Daten beider Spinrichtungen jedoch quasi gleichzeitig (fünf Sekunden) erfolgt, führt diese Ungenauigkeit lediglich zu einer gleichgroßen Unschärfe der absoluten, jedoch nicht der relativen Energiepositionen. Die kurze Meßzeit pro Meßpunkt und Spektrum verhindert somit, daß durch Veränderungen der Probe oder der Quelle Spinasymmetrien vorgetäuscht werden.

3.2.3 Apparative Auflösung und Asymmetrie

Die von der Probe emittierten Photonen werden in energieselektiven Geiger-Müller-Zählrohren nachgewiesen [Dose (1977)]. Der Schwerpunkt der Photonennachweisenergie liegt bei 9.43 eV und die Varianz beträgt $(118 \pm 8 \text{ meV})^2$ [Dose et al. (1986)]. Dieses An-

sprechverhalten der Detektoren wird zum einen durch die Transmissionseigenschaften der SrF_2-Eintrittsfenster [Goldmann et al. (1985a)] und zum anderen durch die Photoionisationsschwelle des Jod-Füllgases bestimmt.

Zur experimentellen Auflösung (Apparatefunktion) trägt neben dem Ansprechverhalten der Zählrohre auch die Energieverteilung der auftreffenden Elektronen bei. Diese Energieverteilung kann mit Hilfe der Gegenfeldmethode abgeschätzt werden. Dazu wird bei festgehaltener Einstellung der Elektronenquelle und Transferoptik der Probenstrom als Funktion eines an der Probe anliegenden elektrischen Feldes beobachtet. Der Strom setzt ein, wenn die Elektronen genug Energie besitzen, um die Austrittsarbeit des jeweiligen Metalls zu überwinden. Aus der Steilheit des Anstiegs des Probenstroms kann auf die Energieverteilung der Elektronen rückgeschlossen werden. Allerdings wird der Probenstrom auch durch die Bandstruktur des jeweiligen Materials beeinflußt, so daß man lediglich eine Abschätzung erhält. Die mit der Gegenfeldmethode ermittelte Halbwertsbreite der Energieverteilung liegt bei 350 meV [Starke et al. (1992)]. Bei zusätzlicher Berücksichtigung der Zählrohreigenschaften ergibt sich daraus für die experimentelle Auflösung ein Wert von ca. 400 meV.

Genauere Aussagen über die Apparatefunktion lassen sich aus den IPE-Daten selbst gewinnen. Beobachtet man im IPE-Spektrum einen Übergang, der direkt erfolgt, d.h. die eingestrahlten Elektronen gehen ohne Zwischen- in den Endzustand über, so ist die Linienform und -breite der zugehörigen Struktur im IPE-Spektrum lediglich durch die intrinsische Linienbreite des Zustands und durch die Apparatefunktion bestimmt. Ist nun die intrinsische Linienbreite bekannt, kann auf die Apparatefunktion rückgeschlossen werden.

An Ni(111) und Fe(110) wurden Bildkraftzustände beobachtet, welche die obigen Bedingungen erfüllen. Diese Zustände treten nicht einzeln, sondern in einer Serie (n = 1,2,...) auf (siehe Kap. 6). Die untere Figur in Abb. 8 zeigt die ersten drei Bildkraftzustände an Ni(111), deren intrinsische Lebensdauer und energetische Position mit Zwei-Photonen-Photoemission bestimmt wurde [Fischer et al. (1990)]. Im oberen Teil von Abb. 8 ist das entsprechende IPE-Spektrum zu sehen. Der erste (n = 1)-Zustand kann identifiziert werden, alle weiteren (n = 2,3,...) erscheinen aufgrund der begrenzten apparativen Auflösung lediglich als stufenartiger Intensitätsanstieg. Es wurde versucht, aus den im unteren Bild gezeigten Zuständen durch Faltung mit einer Gaußfunktion das IPE-Spektrum zu erhalten. Dazu wurde zu den lorentzförmigen Intensitäten der drei Bildkraftzustände ein linearer Untergrund und an der Vakuumenergie E_V ein stufenartiger Intensitätsanstieg addiert. Mit dem linearen Untergrund wird berücksichtigt, daß in jedem IPE-Spektrum mit zunehmender Energie vermehrt

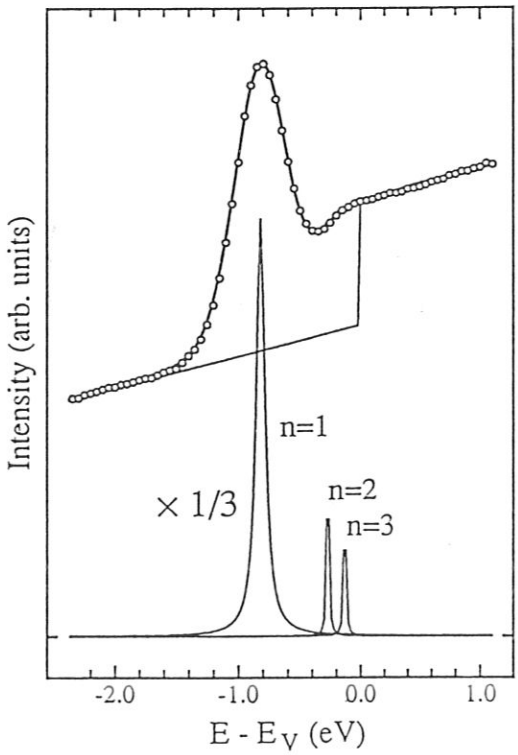


Abb. 8: *Spinintegriertes IPE-Spektrum des Bildkraftzustands an Ni(111) bei senkrechtem Elektroneneinfall (Kreise). Die Faltung einer als Gaußfunktion (σ = 195 meV) angenommenen Apparatefunktion über die ersten drei Bildkraftzustände (n=1,2,3) plus Untergrund (durchgezogene Linie) stimmt gut mit den Meßdaten überein (Linie durch die Meßpunkte).*

Übergänge von elastisch gestreuten Elektronen zu beobachten sind. Die stufenartige Intensität bei E_V wurde des öfteren sowohl experimentell [Goldmann et al. (1985a), Himpsel (1991)] als auch theoretisch [Borstel und Thörner (1988)] beobachtet. Sie wird zum einen durch höhere Bildkraftzustände (n = 4,5,...), zum anderen durch Kontinuumszustände verursacht [Nekovee und Inglesfield (1992)]. Bei der Faltung wurde die Breite σ der Gaußfunktion variiert. Die beste Übereinstimmung zwischen Meßdaten (Kreise in Abb. 8) und Simulation (durchgezogene Linie) wurde bei σ = 195 meV erzielt. Dies entspricht einer Halbwertsbreite (FWHM) von 460 meV. Aus den Daten des Bildkraftzustands an Fe(110) (Kap. 6.1) ergab sich bei selber Vorgehensweise ebenfalls ein Wert von FWHM = 460 meV. Die Übereinstimmung sowohl zwischen den beiden ermittelten Werten als auch zwischen Simulation und Messung (Abb. 8) demonstriert, daß die Apparatefunktion sehr genau durch eine Gaußfunktion mit einer Varianz von ca. 195 meV angenähert werden kann.

Die apparative Auflösung und die intrinsische Lebensdauer der Zustände bestimmen, bei welchem minimalen Abstand zwei benachbarte Strukturen in einem Spektrum noch getrennt beobachtbar sind. Bei spinaufgelösten Messungen werden spin-up- und spin-down-Spektren getrennt aufgezeichnet. Daher ist die Nachweisgrenze einer Spinaufspaltung nicht durch die Apparatefunktion oder die Halbwertsbreite der Strukturen begrenzt [Meier (1985)]. Lediglich die Statistik in den beiden Teilspektren beschränkt die Festlegung von Peakpositionen.

Der Bildkraftzustand an Ni(111) wurde auch dazu verwendet, um eine mögliche Asymmetrie der Apparatur festzustellen. Für Spineffekte ist lediglich die relative Orientierung zwischen Elektronenpolarisation und Quantisierungsachse, d.h. die Richtung der Probenmagnetisierung, von Bedeutung. Bei einer Umkehr der Magnetisierungsrichtung der Probe sollten also - falls keine apparativen Asymmetrien vorhanden sind - die beobachteten Spinasymmetrien zwar ihr Vorzeichen, jedoch nicht ihre Größe ändern. Genaue Untersuchungen zur Spinabhängigkeit der Bindungsenergie des Bildkraftszustands an Ni(111) ergeben für entgegengesetzte Magnetisierungsrichtungen um 8 meV differierende Werte für die Spinaufspaltungen. Wegen dieser kleinen, aber dennoch vorhandenen apparativen Asymmetrie wurde bei allen Messungen darauf geachtet, daß nach jedem Meßzyklus die Magnetisierungsrichtung umgekehrt wurde. Jeweils die Hälfte der Daten einer Meßreihe wurde so bei entgegengesetzter Magnetisierungsrichtung aufgezeichnet. Durch Akkumulation dieser beiden Datensätze wird in erster Näherung die apparative Unsymmetrie eliminiert.

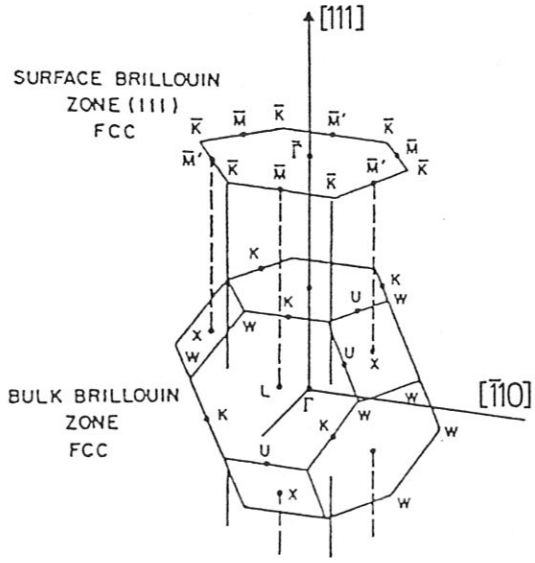
3.3 Probenpräparation und -charakterisierung

Um die Proben zu präparieren und zu charakterisieren, enthält die Meßkammer zusätzlich zu den für die IPE- und TCS-Messungen nötigen Einbauten ein Quadrupol-Massenspektrometer, eine Sputterkanone zur Probenreinigung, ein LEED- (Low-Energy-Electron-Diffraction) und AES- (Auger-Elektronen-Spektroskopie) System, eine Elektronenstoßheizung, einen Aufdampfofen und mehrere Gaseinlässe, um gezielt Adsorbate anbieten zu können.

3.3.1 Ni(111)

Nickel weist eine kubisch flächenzentrierte (fcc) Gitterstruktur auf. Die zugehörige Volumen-Brillouinzone ist zusammen mit der Oberflächen-Brillouinzone der (111)-Oberfläche in Abb. 9 gezeigt. Als Elektroneneinfallsebene wurde die von den [111]- und [$\bar{1}$10]-Achsen aufgespannte Ebene gewählt. Die Elektronen-Impuls-Komponente parallel zur Oberfläche ($k_{||}$) zeigt also in $\overline{\Gamma}\,\overline{K}$-Richtung. Diese Orientierung des Kristalls konnte mit Hilfe des LEED-Systems auf $\pm 1°$ genau einjustiert werden.

Der Einkristall selbst ist ein sechseckiger Rahmenkristall, dessen Kanten parallel zur (110)-Richtung verlaufen (Abb. 10). Um einen der Schenkel ist eine freitragende Magnetisierungsspule gewickelt. Gereinigt wurde der Kristall durch Beschuß mit Ar-Ionen einer Energie von 1.2 keV, die unter streifendem Einfall auf die Probe trafen. Anschließend wurde der Kristall



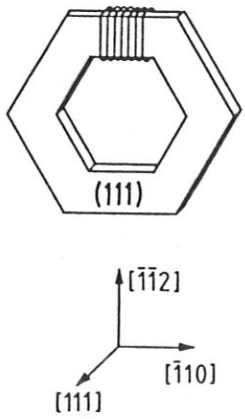


Abb. 9: *Volumen-Brillouinzone eines fcc-Kristalls und zugehörige Oberflächen-Brillouinzone der (111)-Fläche.*

Abb. 10: *Geometrie des verwendeten Ni(111)-Rahmenkristalls.*

zum Ausheilen mittels Elektronenbeschuß auf 950 K erwärmt. Zur Kontrolle der Temperatur war an der Rückseite der Probe ein NiCr-Ni-Thermoelement angebracht. Die Reinheit der Probe wurde mit Auger-Elektronen-Spektroskopie überprüft. Nachdem in den AES-Daten keine Fremdatome mehr nachgewiesen werden konnten, erwiesen sich Intensität und Linienform eines bildladungs- (Kap. 6.1) und eines kristallinduzierten Oberflächenzustands (Kap. 5.1) im IPE-Spektrum als noch empfindlichere Indikatoren für Verunreinigungen. Der Basisdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ Pa in der Meßkammer erlaubte Meßzeiten von ca. einer Stunde, danach mußte die Probe erneut gereinigt werden.

Bei den Adsorbat-Experimenten wurde nach Reinigung der Probe das gewünschte Gas über ein Feindosierventil eingelassen. Die Menge des angebotenen Gases wird in der Einheit Langmuir ($1L = 1.33 \cdot 10^{-4} Pa \cdot s$) angegeben.

3.3.2 Eisenfilme auf W(110)

Zur Untersuchung von Eisen wurden dünne Fe-Filme auf einen W(110)-Kristall aufgebracht. Vor Beginn der Messungen wurde der Wolfram-Kristall gereinigt. Als Hauptverunreinigung erwies sich Kohlenstoff, welcher aus dem Kristallvolumen an die Oberfläche segregiert [Musket et al. (1982)]. Zur Erzeugung einer an der Oberfläche an C verarmten Zone wurde der Kristall in Sauerstoffatmosphäre ($5 \cdot 10^{-5}$ Pa) geglüht. Unter diesen Bedingungen diffundiert

Kohlenstoff verstärkt an die Oberfläche und kann nach Oxidation zu CO desorbieren. Als effektivste Ausheiztemperatur werden in der Literatur Werte zwischen 1100 K bis 3000 K angegeben [Joyner et al. (1973), Bas und Bänninger (1974)]. Bei systematischen Untersuchungen an unserem Kristall wurde der größte Erfolg bei ca. 1800 K erzielt. Nach etwa zehnstündigem Ausheizen in Sauerstoff und anschließendem kurzem Hochheizen auf 2500 K [Zuber et al. (1979)] konnte in den AES-Daten kein Kohlenstoff mehr nachgewiesen werden. Das zur Herstellung der Fe-Filme nötige wiederholte Hochheizen der Probe führte erneut zu C an der Oberfläche. Dieser konnte jetzt jedoch durch zehnminütiges Ausheizen in Sauerstoff für die Dauer mehrerer Präparationszyklen von der Oberfläche entfernt werden. Wie an Ni(111) konnte auch an W(110) mit Hilfe der IPE-Daten die Reinheit der Oberfläche überprüft werden. Die IPE-Spektren an sauberem W(110) zeigen einen Oberflächenzustand, der bereits bei einer mit AES noch nicht nachweisbaren Menge an Verunreinigungen starke Intensitätsverluste aufweist und daher ein Sensor für die Reinheit der Wolframoberfläche ist.

Zur Herstellung der Fe-Filme wurde ein Aufdampfofen verwendet. In ihm wird das aufzubringende Material über Elektronenstoßheizung bis zur Weißglut erhitzt, so daß es zu sublimieren beginnt. Das Verdampfungsmaterial ist in einen wassergekühlten Kupferblock eingeschlossen, um eine Erwärmung der Umgebung und somit eine Desorption von Restgasen zu verhindern. Der Kammerdruck wurde so während des Aufdampfens auf $3 \cdot 10^{-8}$ Pa gehalten. Die sublimierten Atome verlassen den Kupferblock durch eine Öffnung, die mit einem schwenkbaren Blech abgedeckt werden kann. Anschließend erzeugt ein Röhrchen einen gerichteten Atomstrahl, der auf das Substrat trifft.

Der Verdampferofen ist mit einem Fluxmeter ausgestattet, um die Aufdampfrate zu kontrollieren. Beim Verdampfen entstehen neben neutralen Atomen auch Ionen. Diese sind ein direktes Maß für die Menge des verdampften Materials. Durch Beobachtung dieses Ionenstroms an dem als Kollimator benutzten Röhrchen wird über die Regelung der Elektronenstoßheizung die Aufdampfrate auf ca. 5% [Getzlaff (1993)] konstant gehalten. Nach einer einmaligen Eichung der Aufdampfrate kann somit ohne zusätzliche Untersuchungen die Dicke der hergestellten Schichten angegeben werden.

Das System Fe auf W(110) ist bereits gut untersucht. Obwohl Eisen und Wolfram um fast 10% unterschiedliche Gitterkonstanten ($a_W = 3.165$ Å, $a_{Fe} = 2.866$ Å) aufweisen, beobachtet man bei geeigneter Wahl der Substrattemperatur lagenweises Aufwachsen der Fe-Filme. Grund dafür sind die hohe Oberflächenenergie des Wolframs und die dicht gepackte, nicht rekonstruierte (110)-Oberfläche, welche eine hohe Beweglichkeit der Fe-Atome ermöglicht.

Das vorliegende Wachstumsverhalten wird als *pseudomorphes* Wachstum bezeichnet. Die ersten zwei Eisenlagen zeigen die gleiche Gitterkonstante wie Wolfram. In den folgenden Lagen wird durch periodische Versetzungen die Gitter-Fehlanpassung ausgeglichen, bis ab etwa der achten Lage das Eisen mit seiner Volumengitterkonstante aufwächst. Die periodischen Versetzungen stellen ein Übergitter dar und werden im LEED-Bild als Satellitenstrukturen um die jeweiligen Hauptreflexe beobachtet [Gradmann und Waller (1982), Gardiner (1983)].

Pseudomorphes Wachstum der ersten Lagen findet bei Substrattemperaturen von ca. 270 K bis ca. 570 K statt [Przybylski et al. (1989)]. Sobald die Substrattemperatur ca. 600 K überschreitet, tritt Inselwachstum auf. Ist andererseits die Substrattemperatur zu gering, können sich die Atome nicht mehr zu glatten Filmen ordnen. Für bis zu sechs Lagen dicke Filme wurde für die hier beschriebenen Messungen das Substrat auf 270 K gehalten und zum Ordnen des Systems nach dem Aufdampfen auf ca. 350 K erwärmt. Bei dickeren Filmen wurde die Probe bereits nach der sechsten Lage langsam bis auf 550 K aufgeheizt. Mit dieser Präparationstechnik wurden die schärfsten LEED-Reflexe beobachtet.

Die Schichtdickenbestimmung wurde mittels AES, LEED und Rutherford-Rückstreuung vorgenommen.

Bringt man auf eine Probe einen Film eines anderen Elements auf, so nimmt mit zunehmender Schichtdicke die Anzahl der nachgewiesenen Augerelektronen der Probenatome ab und die der Adsorbatatome zu. Verantwortlich für dieses Verhalten ist die element- und energiespezifische endliche Eindringtiefe der Elektronen. Die Schichtdickenabhängigkeit der AES-Intensitäten gehorcht dabei einem exponentiellen Gesetz. Tritt Lagenwachstum auf, so beobachtet man lineare Bereiche in den Anstiegs- bzw. Abfallskurven der AES-Signale. Während des Auffüllens einer Lage ändert sich die Zahl der nachgewiesenen Elektronen linear. Erst mit Beginn der nächsten Lage ändert sich der Anstieg bzw. Abfall der AES-Intensität. Abb. 11 zeigt den zeitlichen Verlauf der 47 eV-Augerelektronen-Intensität des Eisens bei konstant gehaltener Aufdampfrate. Jede *Knickstelle* in der Kurve repräsentiert eine abgeschlossene Eisenlage. Die durchgezogenen Linien stellen einen Polygonzug dar, der mit Hilfe eines *Least-Squares*-Fits ermittelt wurde. Ähnliche Verläufe der AES-Intensitäten des Fe/W(110) Systems wurden auch von Gradmann und Waller (1982) beobachtet.

Die *Augerknicke* wurden verwendet, um das Fluxmeter des verwendeten Verdampfers zu eichen. Es wurde eine Aufdampfrate von etwa einer Atomlage pro Minute eingestellt. Diese Eichung wurde des öfteren durch erneute AES-Untersuchungen überprüft. Die dabei beobachteten Abweichungen lagen unter 10%.

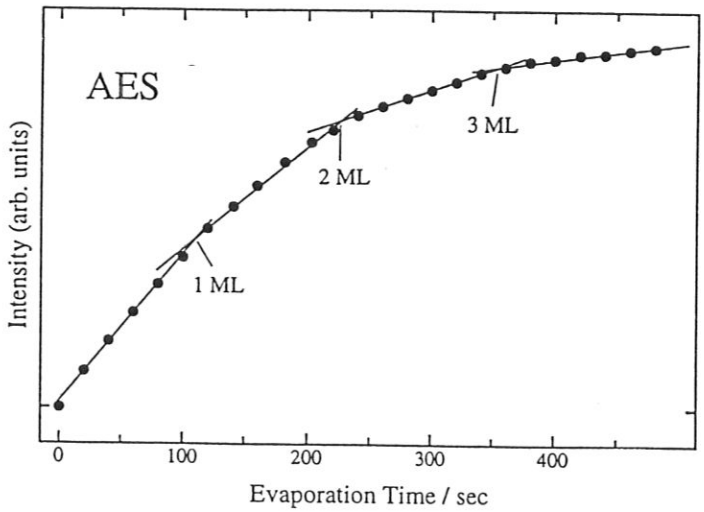


Abb. 11: *Zeitlicher Verlauf der Intensität der 47 eV-Augerelektronen von Eisen bei konstant gehaltener Aufdampfrate.*

Zusätzlich wurden die AES-Schichtdickeneichungen auch mit LEED-Messungen kontrolliert. Die LEED-Bilder von Filmen unterschiedlicher Dicke zeigen schichtdickenabhängige Strukturen. Durch Vergleich mit LEED-Ergebnissen von Gardiner (1983) konnte die AES-Dickeneichung bestätigt werden.

Eine weitere Dickeneichung wurde mit Rutherford-Rückstreuspektroskopie (RBS) durchgeführt. Auf einen zu diesem Zweck in die Meßkammer eingebauten Si-Einkristall wurde eine Eisenschicht aufgebracht. Anschließend wurde in einer zweiten Apparatur unter Hochvakuumbedingungen eine RBS-Messung durchgeführt. Ein 1 meV-Strahl von He^+-Ionen wurde unter einem Winkel von 10° relativ zur Probennormalen auf die Probe geschossen. Um 165° rückgestreute Ionen wurden energieselektiv in einem Silizium-Oberflächensperrschichtdetektor nachgewiesen. Geometrie des Meßaufbaus und RBS-Spektrum sind in Abb. 12 gezeigt. Die Auswertung der Daten ergab eine 18 ± 2 Atomlagen dicke Eisenschicht. Gemäß der AES-Eichung sollte es sich um einen 20 ± 2 Lagen dicken Eisenfilm handeln. Die zwei voneinander unabhängigen Dickeneichungen stimmen also ebenfalls im Rahmen ihres 10%-Fehlers überein.

Neben dem erwarteten Eisen wurde auch eine Atomlage Jod auf der Siliziumprobe festgestellt. Anscheinend wurde die Probe mit dem für die Geiger-Müller-Zählrohre verwendeten Jod kontaminiert. Der Transport des Siliziums von der IPE-Meßkammer zur RBS-Kammer erfolgte unter Luft, dabei ist das Jod auf die Probe gelangt.

Eine weitere ständige Kontrolle der relativen Schichtdicke stellen - speziell für die dünneren Schichten - die IPE-Spektren selbst dar, da die beobachteten Strukturen deutliche Abhängigkeiten von der Anzahl der Eisenatomlagen aufweisen (siehe Kap. 7). Insgesamt ergibt sich aus

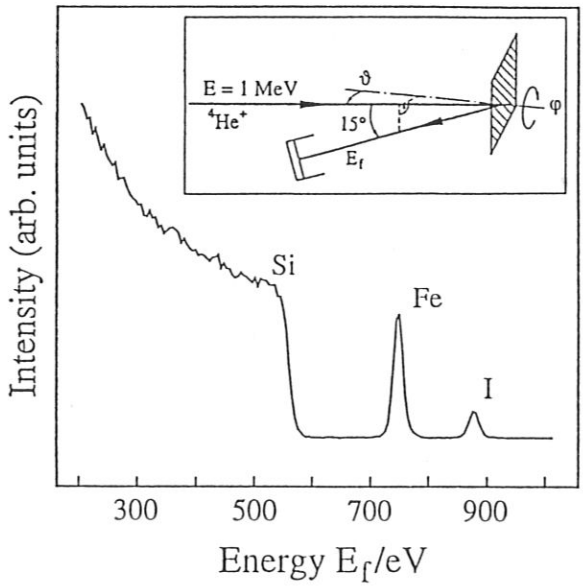


Abb. 12: *Rutherford-Rückstreuspektrum von 1 meV He^+-Ionen an einer ca. 20-atomlagigen Eisenschicht auf Silizium. Der Meßaufbau ist in der oberen rechten Ecke skizziert.*

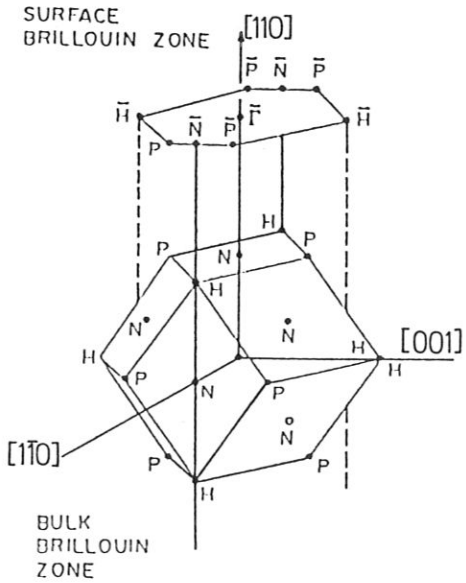


Abb. 13: *Volumen-Brillouinzone eines bcc-Kristalls und zugehörige Oberflächen-Brillouinzone der (110)-Fläche.*

den beschriebenen Untersuchungen zur Schichtdickenbestimmung, daß die in dieser Arbeit angegebenen Schichtdicken mit einem Fehler von maximal 10% behaftet sein können.

Eisen weist ebenso wie Wolfram eine kubisch raumzentrierte (bcc) Gitterstruktur auf. Die zugehörige Volumen-Brillouinzone ist zusammen mit der Oberflächen-Brillouinzone der (110)-Oberfläche in Abb. 13 gezeigt. Als Elektroneneinfallsebene wurde die von zwei [110]-Achsen aufgespannte Ebene gewählt. Die Elektronenimpuls-Komponente parallel zur Oberfläche $k_{||}$ zeigt also in $\overline{\Gamma}\,\overline{N}$-Richtung.

Durch den Einbau einer Kühlfalle konnte der Basisdruck der Meßkammer auf $5 \cdot 10^{-9}$ Pa reduziert werden. Dies erlaubte - obwohl Eisen wesentlich reaktiver ist als Nickel - ebenfalls Meßdauern von etwa einer Stunde, bevor die Probe neu präpariert werden mußte. Um einen neuen Eisenfilm herzustellen, wurde der Wolframkristall für eine Minute auf 2500 K erhitzt. Bei dieser Temperatur dampft das vorhandene Eisen vom Wolfram ab. Nach Abkühlen der Probe wurde dann erneut Eisen aufgebracht. Es wurden sowohl bei 300 K als auch bei 150 K Probentemperatur Messungen durchgeführt. Zur Kontrolle der Temperatur war am Wolfram-Kristall ein W-3%Re/W-25%Re Thermoelement angebracht [Sandstrom und Withrow (1977)].

3.4 Magnetisierungsverhalten der Proben

Wie in Kap. 3.2.1 dargelegt, muß zur Auswertung der IPE-Daten der Winkel zwischen Magnetisierungsrichtung der Probe und Spinpolarisationsrichtung der Elektronen bekannt sein. Das Festlegen der Magnetisierungsrichtung mit Hilfe eines starken äußeren Magnetfeldes ist während der IPE-Messungen nicht möglich. Die eingestrahlten Elektronen würden aufgrund ihrer geringen kinetischen Energie von 7 – 20 eV in diesem Feld zu stark abgelenkt werden. Daher wird die Probe zwar durch das kurzzeitige Anlegen eines Feldes magnetisiert, die IPE-Messungen werden jedoch ohne externes Feld, d.h. an der in Remanenz magnetisierten Probe durchgeführt. Zur Klärung der Domänenstruktur der in Remanenz magnetisierten Probe wird der magneto-optische Kerreffekt verwendet. Dieser Effekt beruht auf der Drehung der Polarisationsrichtung von Licht bei der Reflexion an magnetischen Oberflächen. Die Informationstiefe dieser Methode ist durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts bestimmt. Bei der Kerrmikroskopie wird die Abhängigkeit des Kerreffekts von der Magnetisierungsrichtung ausgenutzt, um ein mikroskopisches Bild der Domänenstruktur der Probe zu erhalten [Schmidt et al. (1985)].

3.4.1 Ni(111)

Zur Magnetisierung des Ni(111)-Kristalls ist um einen Schenkel des Kristalls eine freitragende und aus fünf Windungen bestehende Spule gewickelt (Abb. 10). In der (111)-Oberfläche liegen keine leichten ⟨111⟩-Richtungen. Daher ist unklar, welche Domänenstruktur zu erwarten ist. Nach einer Magnetisierung mit 25 Amperewindungen entwickelt sich ein Streifenmuster aus Domänen (Abb. 14 links). Die Breite eines Bereichs ist ca. 100 μm. Magnetisiert man den

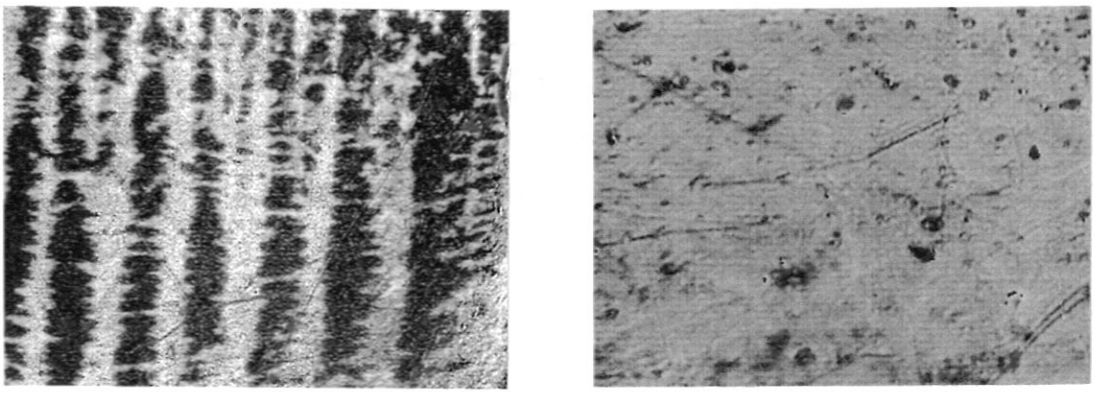


Abb. 14: *Kerrmikroskopie-Aufnahmen des Ni(111)-Kristalls. links: remanente Domänenstruktur nach Magnetisierung mit 25 Amperewindungen Strom; rechts: remanent eindomänig magnetisiert entlang der [110]-Achse nach 300 Amperewindungen.*

Kristall jedoch mit Pulsen größer 300 Amperewindungen, so bleibt jeweils ein Kristallschenkel entlang einer [110]-Achse in einer einzigen Domäne remanent magnetisiert (Abb. 14 rechts). Diese Domäne beginnt wieder in Streifen zu zerfallen, wenn man mit Strömen größer 0.5 A versucht, die Magnetisierung umzukehren.

Das beobachtete Magnetisierungsverhalten läßt auf große Verspannungen im Kristall schließen [Hubert (1991)]. Sie verhindern, daß der eindomänige Zustand nach Abschalten des äußeren Magnetfelds zerfällt. Erst ein kleines Gegenfeld bewirkt den Übergang zur energetisch günstigeren Vieldomänenstruktur.

Für die IPE-Messungen wurde der Kristall in den eindomänigen Zustand versetzt, da so die Magnetisierungsrichtung parallel bzw. antiparallel zur Polarisationsrichtung der Elektronen verläuft.

3.4.2 Eisenfilme auf W(110)

Um die dünnen Fe-Filme zu magnetisieren, wird der W(110)-Kristall zwischen zwei hintereinanderliegende Spulen positioniert. Jede Spule besteht aus ca. 300 Windungen eines mit Kapton ummantelten 0.1 mm dicken Kupferdrahts. Die hohe Anzahl der Windungen erlaubt keine Magnetisierungspulse. Bei einem Strom von 2 A wird am Ort der Probe ein Feld von über 100 Gauß erreicht. Die Magnetisierung der Fe-Schicht erfolgt in der Filmebene entlang der [110]-Achse.

Unter UHV-Bedingungen wurden mit Hilfe des Kerreffekts Magnetisierungskurven von unterschiedlich dicken Eisenfilmen aufgezeichnet. Dazu wird die Probe durch ein Quarzfenster mit linear polarisiertem Licht bestrahlt und das reflektierte Licht analysiert. Allerdings wird bei dieser Methode das Licht nicht ortsaufgelöst in einem Mikroskop nachgewiesen, sondern lediglich die Intensitätsschwankungen des zurückgestreuten Lichts nach Durchgang durch einen Linearanalysator beobachtet. Diese Intensitätsschwankungen spiegeln die Abhängigkeit der Probenmagnetisierung vom angelegten Magnetfeld wieder. Abb. 15 zeigt die Magnetisierungskurven als Funktion der Fe-Filmdicke. Da die IPE-Messungen an den 12 und 15 Lagen dicken Filmen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, wurde die Probe auch für die Kerruntersuchungen auf dieser Temperatur gehalten. Die dünneren Filme wurden dagegen - wie auch bei deren IPE-Messungen - auf 150 K gekühlt. Wie zu erwarten, skaliert die Kerrintensität mit der Dicke der Eisenfilme. Alle Hysteresekurven zeigen, daß die Eisenfilme im äußeren Magnetfeld bis zu einer Sättigung magnetisiert werden können und daß diese Sättigungsmagnetisierung auch beim Abschalten des externen Feldes erhalten bleibt.

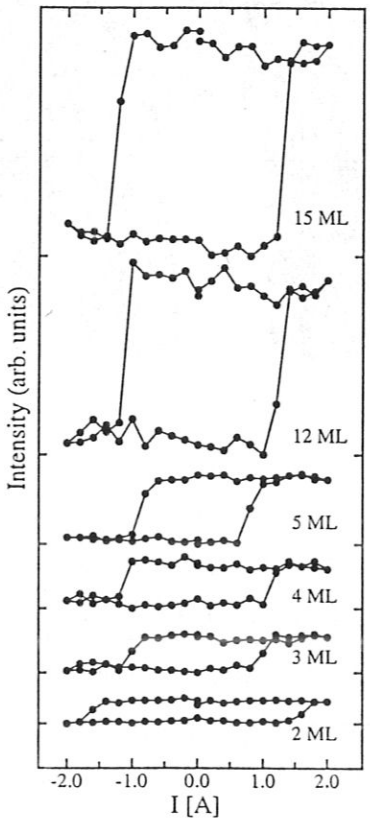


Abb. 15: *Magnetisierungskurven von Eisenfilmen verschiedener Dicke (in Monolagen ML). Die dicken Filme (15 und 12 Lagen) wurden bei Raumtemperatur, die dünneren Filme bei* 150 *K entlang der [110]-Richtung magnetisiert.*

Bei den dünnen Schichten (fünf bis zwei Lagen) ist mit abnehmender Schichtdicke ein höherer Strom, d.h. ein größeres Koerzitivfeld, nötig, um die Magnetisierung umzukehren. Zurückzuführen ist dies auf die mit abnehmender Dicke zunehmende Anisotropie der Filme (siehe auch Kap. 2.4). Bei einlagigen Filmen konnte keine Kerrhysterese beobachtet werden. Die angelegten Felder erreichen nicht die zur Umkehr der Magnetisierung nötige Koerzitivfeldstärke.

Um die Probe für die Kerrmessungen mit linear polarisiertem Licht zu bestrahlen, kann sie nicht im Zentrum der Magnetisierungsspule positioniert werden. Die für die Kerruntersuchungen zur Verfügung stehende Magnetfeldstärke ist daher auf unter 50% (ca. 50 Gauß) der ansonsten zur Magnetisierung verwendeten Feldstärke beschränkt. Mit Hilfe von spinaufgelösten IPE-Messungen konnte nachgewiesen werden, daß im Zentrum der Spule auch die Magnetisierungsrichtung von einlagigen Filmen umgekehrt werden kann, d.h. die Koerzitivfeldstärke erreicht wird.

In den Hysteresekurven ist eine Sättigung der Probenmagnetisierung zu beobachten. Dieses Verhalten ist zwar ein Hinweis, jedoch kein eindeutiger Beweis dafür, daß alle Momente parallel ausgerichtet sind, daß sich die Probe also in einem eindomänigen Zustand befindet. Erst Kerrmikroskopie-Untersuchungen können eindeutig Aufschluß über die Domänenstruktur der Filme geben. Aus diesem Grund wurde an einem 15 Lagen dicken Eisenfilm Kerrmikroskopie

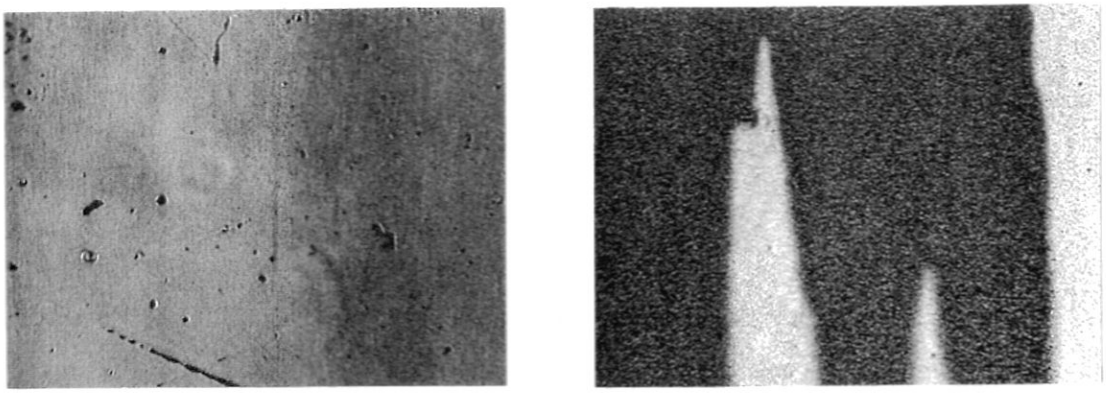


Abb. 16: *Kerrmikroskopie-Aufnahmen eines 15 Lagen dicken Eisenfilms. links: eindomäniger Zustand in Remanenz, rechts: Beginn der Ummagnetisierung bei einem Feld von ca. 50 Gauß.*

betrieben. Da diese Untersuchungen an Luft stattfinden, wurde nach dem Herstellen der Schicht das Ultrahochvakuum gebrochen und die Probe in möglichst kurzer Zeit (ca. 15 Minuten) auf den Probenträger des Mikroskops montiert. Zur Magnetisierung wurde die Probe - wie in der Meßkammer - zwischen zwei Magnetspulen positioniert. Ebenso wie der Ni(111)-Kristall zerfiel der Eisenfilm nach einem Magnetisierungspuls nicht in mehrere Domänen, sondern blieb eindomänig (Abb. 16 links). Die Magnetisierungsrichtung verlief wiederum parallel zur Oberfläche entlang der [110]-Richtung. Die Umkehr der Magnetisierungsrichtung begann bei einem Koerzitivfeld von ca. 50 Gauß (Abb. 16 rechts). Innerhalb von 0.5 Gauß war die Ummagnetisierung dann abgeschlossen.

Auch bei den Hysteresekurven (Abb. 15) betrug die Koerzitivfeldstärke ca. 50 Gauß. Dies ist ein Indiz dafür, daß das Sättigungsverhalten der Magnetisierungskurven durch den eindomänigen Zustand der Probe verursacht wird. Aufgrund der beschriebenen Beobachtungen wird im weiteren sowohl für den Ni(111)-Kristall als auch für alle Eisenschichten auf W(110) davon ausgegangen, daß die Proben in Remanenz eindomänig entlang der jeweiligen (110)-Achse magnetisiert sind.

4 Unbesetzte elektronische Volumenzustände

4.1 Volumenzustände an Ni(111)

Nickel ist ein starker d-Band-Ferromagnet. Ein starker Ferromagnet ist per definitionem dadurch gekennzeichnet, daß bei T = 0 K alle Majoritäts-d-Zustände besetzt sind und lediglich ein Teil der zugehörigen Minoritätszustände energetisch oberhalb der Fermienergie E_F liegen. Das Ungleichgewicht von unbesetzten Majoritäts- und Minoritätszuständen bedingt ein magnetisches Moment von 0.6 μ_B (μ_B: Bohrsches Magneton) pro Nickelatom.

Untersuchungen der besetzten Zustände mit Hilfe der Photoemission (PES) erbrachten für die Austauschaufspaltung der d-Bänder zwei unterschiedliche Werte von ca. 300 meV [Himpsel et al. (1979), Eberhardt und Plummer (1980), Dietz et al. (1978), Eastman et al. (1978)] bzw. 180 meV [Heimann et al. (1981), Heimann und Neddermeyer (1980), Raue et al. (1983)]. Es hat sich gezeigt, daß die unterschiedliche Größe dieser Werte mit dem Symmetriecharakter des jeweiligen Zustands verknüpft ist. An Ni(111) konnten Kämper et al. (1990) sogar beobachten, wie die Spinaufspaltung eines d-Bands mit der Variation des Wellenvektors kontinuierlich von ca. 250 meV auf 160 meV abnimmt. In Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen [Marschall und Bross (1978), Liebsch (1979)] konnte dieser Effekt auf einen mit der Änderung des Wellenvektors verbundenen Wechsel der Symmetrie des d-Bands zurückgeführt werden.

Die theoretisch berechneten Werte für die Aufspaltung der d-Bänder sind meist um einen Faktor zwei bis drei zu groß. In den verwendeten Einteilchen-Formalismen wird nicht berücksichtigt, daß die 3d-Elektronen einen Charakter zwischen frei beweglich und stark lokalisiert aufweisen [Eberhardt und Plummer (1980)]. Erst eine Berücksichtigung der Korrelation der d-Elektronen untereinander in einem Vielteilchenbild liefert realistische Werte für die Austauschaufspaltung der d-Zustände [Nolting et al. (1989)]. Dagegen werden s- und p-artige Elektronen aufgrund ihres frei-elektronenartigen Charakters bereits im Einteilchenbild gut beschrieben.

Spinaufgelöste IPE ist nicht in der Lage, die Austauschaufspaltung der d-Zustände von Nickel zu beobachten, da bei T = 0 nur Minoritäts-d-Zustände unbesetzt sind. Von Unguris et al. (1982) wurde experimentell demonstriert, daß auch bei Zimmertemperatur die d-Bänder oberhalb E_F hauptsächlich Minoritätscharakter aufweisen. Donath und Dose (1989) konnten zeigen, daß bei höheren Temperaturen, d.h. mit Annähern an die Curietemperatur, vermehrt unbesetzte Majoritäts-d-Zustände existieren.

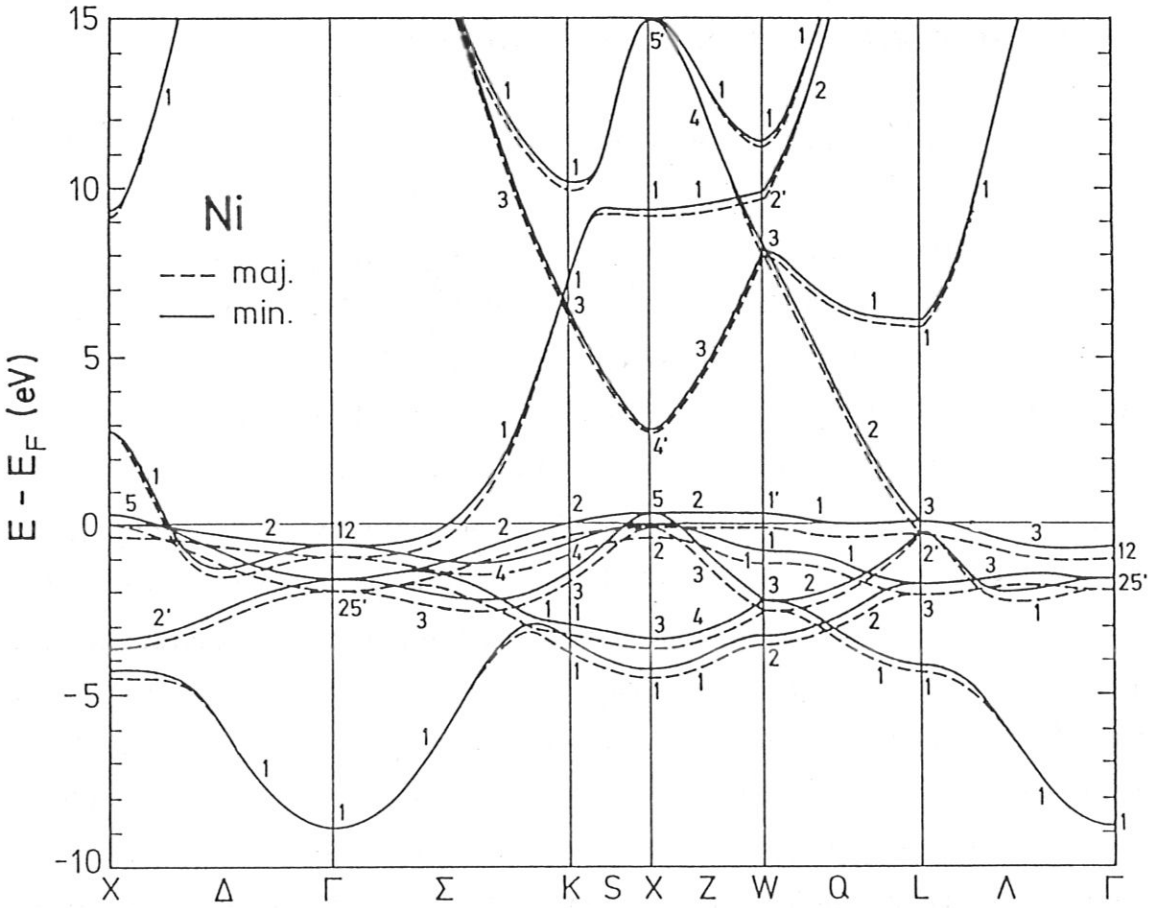


Abb. 17: *Spinabhängige Bandstruktur $E(\vec{k})$ von Nickel entlang einiger Hauptsymmetrierichtungen. Die durchgezogenen (unterbrochenen) Linien beziehen sich auf Minoritäts- (Majoritäts-) Elektronen.*

Für sp-artige Zustände wird erwartet, daß durch die Wechselwirkung der sp-Elektronen mit den für den Magnetismus verantwortlichen d-Elektronen eine Spinaufspaltung hervorgerufen wird. Experimentell wurde eine Spinaufspaltung von sp-artigen Zuständen bisher nur mit IPE gemessen. An Ni(110) [Donath et al. (1990b)] und Ni(001) [Starke et al. (1992)] wurden sp-Zustände mit einer Aufspaltung von ca. 150 meV bzw. 90 meV gefunden. Die Größe der Aufspaltungen entspricht dem von Eckardt und Fritsche (1987) vorhergesagten Wert. Die Spinabhängigkeit der Energie der sp-Bänder wurde allerdings nur für jeweils einen Elektronenimpuls $\vec{k}$ bestimmt, so daß die Abhängigkeit der Aufspaltung vom Wellenvektor ungeklärt ist. Bei der Untersuchung von Volumenzuständen an Nickel wurde daher dem spinabhängigen $E(\vec{k})$ Verhalten eines sp-Bands besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Abb. 17 zeigt die gerechnete ferromagnetische Bandstruktur $E(\vec{k})$ für Nickel [Eckardt und Fritsche (1987)]. Für diese Rechnungen wurden zwar Einteilchen-Gleichungen verwendet, ein zusätzliches Korrelationspotential führt jedoch zu realistischen Werten für die Austauschauf-

spaltung der d-Bänder. Die flach verlaufenden d-Bänder liegen hauptsächlich im Energiebereich von 0 bis −5 eV unter der Fermienergie. Dagegen treten die stark dispergierenden sp-artigen Zustände vornehmlich bei tieferen bzw. höheren Energien auf. Die Hauptsymmetrierichtungen sind mit den üblichen Symbolen gekennzeichnet. Senkrechter Elektroneneinfall auf Ni(111) entspricht der $\Gamma - L$-Linie. In diesem Bereich sind nur am L-Punkt Minoritäts-d-Zustände unbesetzt und erst ca. 5 eV oberhalb E_F treten sp-artige Zustände auf. Da entlang der $\Gamma - L$-Linie im gezeigten Energiebereich keine unbesetzten Volumenzustände existieren, die bei gleichem Wellenvektor um 9.4 eV gegeneinander verschoben sind, ist bei senkrechtem Elektroneneinfall kein direkter Übergang in einen Volumenzustand mit $\hbar\omega = 9.4$ eV zu erwarten.

Abb. 18 zeigt spingemittelte (links) und spinaufgelöste (rechts) IPE-Daten an Ni(111) als Funktion des Elektroneneinfallswinkels. Wie auch an anderen Ni-Oberflächen ist in allen Spektren, insbesondere bei $\Theta = 0°$ (senkrechte Elektroneninzidenz), knapp oberhalb der Fermienergie eine Struktur zu erkennen. Bei nicht-spinaufgelösten Messungen wurde diese Intensität unbesetzten Minoritäts-d-Zuständen zugeschrieben [Jepsen et al. (1984)]. Da direkte Übergänge in d-Zustände (siehe Bandstruktur) jedoch nicht möglich sind, müßte es sich, falls die obige Interpretation richtig ist, um indirekte, nicht $k_{\|}$-erhaltende Volumenübergänge handeln. Diese verursachen allerdings nur dann eine vom Untergrund unterscheidbare IPE-Struktur, wenn die zugehörigen Endzustände eine hohe Zustandsdichte aufweisen. Bei den Übergangsmetallen erfüllen lediglich die d-Bänder nahe der Fermikante diese Voraussetzung. Da jedoch an Nickel nur leere Minoritäts-d-Zustände existieren, kann zumindest die hohe Intensität im Majoritätsspektrum bei $\Theta = 0°$ nicht mit indirekten Übergängen erklärt werden. Ein weiterer Zustand muß zur Intensität nahe E_F beitragen. Wie in Kap. 5.1 gezeigt, wird die Struktur bei $\Theta = 0°$ hauptsächlich von einem Oberflächenzustand S1 hervorgerufen.

Für positive Einfallswinkel ab $\Theta = 5°$ nimmt die Intensität knapp oberhalb E_F zu. Ein sp-artiges Band (B2) dispergiert über die Fermikante. Zuerst erscheinen dessen Minoritätszustände ($\Theta = 8°$), während das zugehörige Majoritätsband ab $\Theta = 15°$ folgt und erst bei $\Theta = 24°$ vollständig oberhalb E_F ist. Mit weiter zunehmendem Θ dispergiert B2 zu noch höheren Energien, wobei die Struktur zusehends breiter wird. Bei negativen Elektroneneinfallswinkeln werden aufgrund der Abstrahlcharakteristik kaum Photonen von Übergängen in dieses sp-Band im Detektor nachgewiesen. Die hier beobachtete Intensität stammt hauptsächlich von Übergängen in d- und Oberflächenzustände.

Ab $\Theta = 35°$ sind knapp über der Fermikante die Beiträge der d-Bänder (B1) separiert.

Hohen Photonen-Zählraten im Minoritätsspektrum stehen wie erwartet [Donath und Dose (1989)] sehr geringe in den Majoritätsdaten gegenüber. Bis $\Theta \approx 50°$ beobachtet man nur indirekte Übergänge. Für größere Einfallswinkel können die auftreffenden Elektronen direkt d-Zustände erreichen, so daß die Intensität im Spektrum zunimmt.

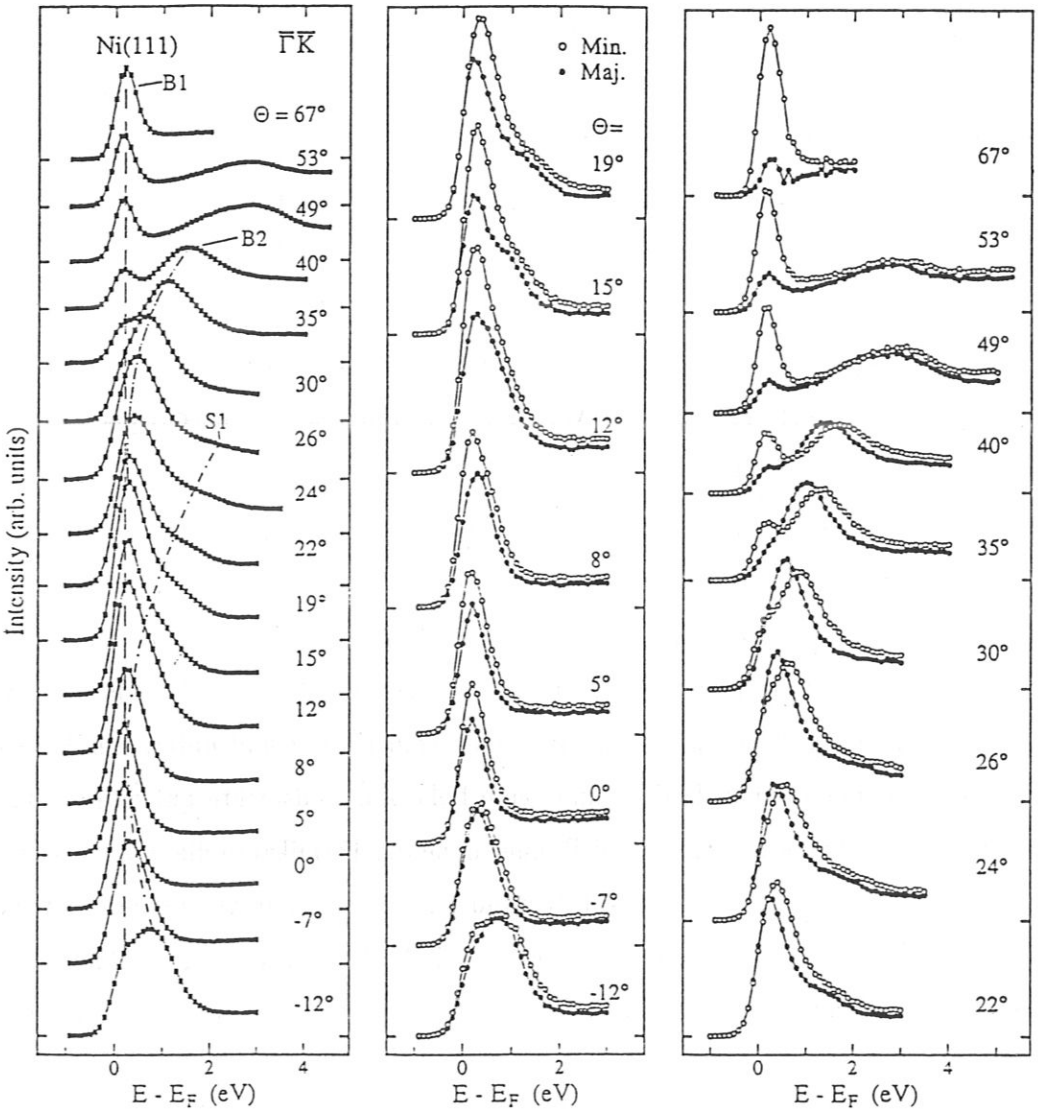


Abb. 18: *Spinintegrierte (links) und spinaufgelöste (rechts) IPE-Spektren von Ni(111) als Funktion des Elektroneneinfallswinkels im $\overline{\Gamma}\overline{K}$-Azimut. Alle Spektren sind auf gleichen Untergrund normiert. Der Photonennachweiswinkel beträgt 37° relativ zur Einfallsrichtung der Elektronen.*

Die aus nicht spinaufgelösten Daten ermittelten Peaklagen von B1, B2, S1 sind in einem $E(k_{||})$-Diagramm (Abb. 19) zusammengefaßt. Zusätzlich ist ein weiterer Zustand S2 eingezeichnet, auf den in Kap. 6.1 näher eingegangen wird. Mit einer Combined-Interpolation-Scheme-Rechnung von Th. Fauster nach Smith und Mattheiss (1974) konnte aus den Bandstrukturdaten von Eckardt und Fritsche (1987) die projizierte Bandstruktur für Ni(111) im

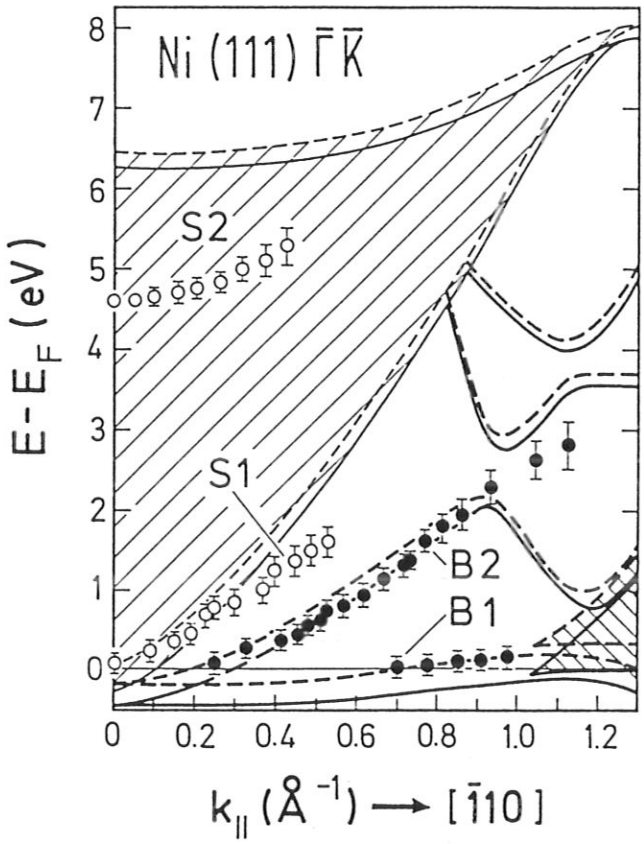


Abb. 19: *Projizierte Volumen-Bandstruktur für Ni(111) im $\overline{\Gamma}\,\overline{K}$-Azimut. Die Energielücken sind schraffiert dargestellt. Durchgezogene Linien beziehen sich auf die Majoritäts-, unterbrochene auf die Minoritätsbandstruktur. Eingezeichnet sind neben den nicht-spinaufgelösten experimentellen Daten auch die berechneten Übergänge in Volumenzustände (dicke durchgezogene bzw. unterbrochene Linien).*

$\overline{\Gamma}\,\overline{K}$ Azimut bestimmt werden. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abb. 19 eingetragen. Die schraffierten Bereiche markieren die Energielücken der projizierten Volumen-Bandstruktur. Kinematisch mögliche direkte Übergänge in Volumenzustände sind als Linien dargestellt. Die durchgezogenen (unterbrochenen) Linien kennzeichnen Strukturen der Majoritäts- (Minoritäts-) Ladungsträger. Wie in den Messungen beobachtet, sagt auch die Theorie erst für $k_{||} > 0.7$ Å^{-1} direkte Übergänge in Minoritäts-d-Zustände (B1) voraus. Ebenso stimmen der theoretisch berechnete und experimentell gefundene Verlauf von B2 weitgehend überein. Der sp-Zustand liegt für $k_{||} < 0.2$ Å^{-1} unter der Fermienergie.

4.1.1 Wellenvektorabhängigkeit der Austauschaufspaltung eines sp-Bands

Der sp-artige Zustand B2 zeigt eine deutliche Spinaufspaltung. In Abb. 20 ist neben den spinaufgelösten und spinintegrierten IPE-Spektren für $\Theta = 30°$ auch die zugehörige Spinasymmetrie (Gl. 20) eingetragen. Die Asymmetrie liefert zwar keine Information über die Quantität einer Aufspaltung, jedoch kann sie als eindeutiger Beweis für die Existenz einer solchen genutzt werden. Nur wenn eine Verschiebung der Struktur in der Asymmetriekurve gegenüber der zugehörigen im spinintegrierten IPE-Spektrum auftritt, liegt auch eine Spin-

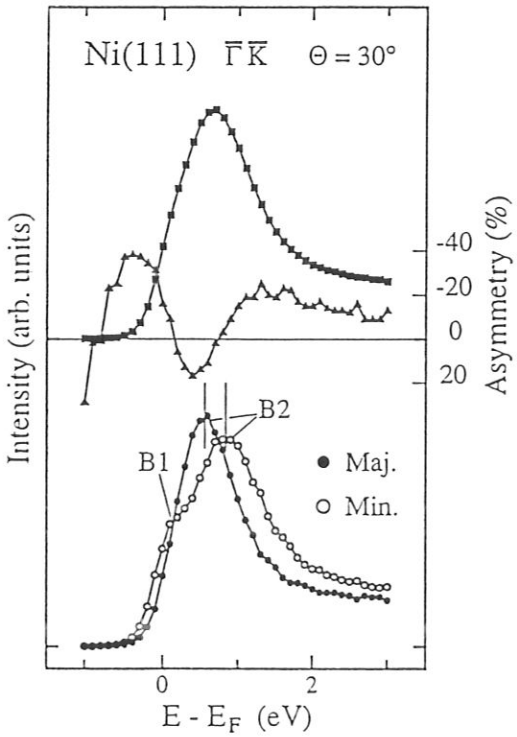


Abb. 20: *Spinintegrierte und -aufgelöste IPE-Spektren für $\Theta = 30°$ mit Asymmetriekurve. Die Austauschaufspaltung von B2 beträgt ca. 250 meV.*

aufspaltung vor [Donath (1988)]. Dieses Verhalten ist in den gezeigten Kurven für B2 zu beobachten. Das Maximum der Intensität des spinintegrierten IPE-Spektrums fällt mit dem Nulldurchgang der Spinasymmetrie zusammen.

Eine Austauschaufspaltung von sp-artigen Zuständen wurde bisher nur an Ni(110) [Donath et al. (1990b)] und Ni(001) [Starke et al. (1992)] beobachtet. In beiden Fällen waren die sp-Bänder vollkommen unbesetzt, lagen also oberhalb E_F. An Ni(111) liegen für $\Theta = 8°$ bis 23° (Abb. 18) die Majoritätszustände teilweise unter, die zugehörigen Minoritätszustände aber über E_F. Das sp-Band an Ni(111) trägt daher direkt zum magnetischen Moment von Nickel bei.

Die gemessene Spinaufspaltung zeigt Abhängigkeiten vom Elektroneneinfallswinkel, d.h. vom Wellenvektor. Für Elektroneneinfallswinkel um $\Theta = 26°$ wurde eine Aufspaltung von 240 ± 20 meV und für $\Theta = 40°$ ein Wert von ca. 320 meV ermittelt. Diese Werte entsprechen jedoch nicht der wirklichen Austauschaufspaltung des sp-Bands. Zum einen beeinflußt eine mögliche Aufspaltung des Anfangszustands den ermittelten Wert, zum zweiten gehören bei $\Theta \neq 0°$ die beobachteten spinaufgespaltenen Zustände aufgrund ihrer unterschiedlichen Endzustandsenergie zu verschiedenen $k_{||}$-Werten (vergleiche Abb. 21). Der Effekt der Aufspaltung des Anfangszustands ist dabei meist von untergeordneter Bedeutung, da dessen Spinaufspaltung wegen des großen Abstands zur Fermienergie i.a. wesentlich kleiner als die des Endzustands ist. Eine Interpolation zwischen den Meßwerten (durchgezogene Linien in Abb. 21) erbringt,

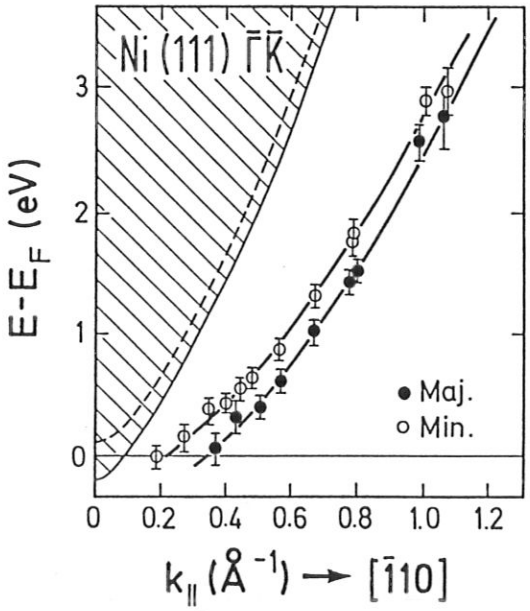


Abb. 21: *Spinaufgelöstes $E(k_{\parallel})$-Verhalten des Übergangs B2. Die Energielücke der projizierten Volumenbandstruktur ist schraffiert dargestellt.*

daß die Austauschaufspaltung bei gleichem $k_{\parallel}$-Wert für beide Spinorientierungen mit zunehmendem Wellenvektor nicht zu-, sondern von 235 meV für $k_{\parallel} = 0.5$ Å^{-1} (entspricht etwa $\Theta = 30°$) auf 215 meV für $k_{\parallel} = 0.8$ Å^{-1} (entspricht etwa $\Theta = 40°$) abnimmt. Sowohl dieses Verhalten als auch die Größe der Aufspaltung stimmen mit den berechneten Werten von 230 bzw. 200 meV sehr gut überein.

An Ni(111) existiert also ein austauschaufgespaltenes sp-Band. Dieses Band ist teilweise besetzt und trägt somit zum magnetischen Moment von Nickel bei. Mit zunehmender Entfernung von der Fermienergie nimmt die Austauschaufspaltung dieses Volumenzustands ab.

4.1.2 Effekte der Strahlungscharakteristik von Übergängen

Die Winkelverteilung der bei einem Übergang emittierten Strahlung ist nicht isotrop, sondern entspricht im Idealfall der Strahlungscharakteristik eines Dipols. Die Orientierung der Dipolachse hängt dabei von der Symmetrie der beteiligten elektronischen Zustände ab. Weist man die emittierten Photonen unter verschiedenen Winkeln nach, so sind Unterschiede zwischen den jeweiligen IPE-Spektren zu erwarten. Im folgenden wird auf solche durch die Strahlungscharakteristik hervorgerufene Effekte in den IPE-Daten von Ni(111) eingegangen. Es wird gezeigt, daß nicht nur die Intensität, sondern auch die energetische Position einzelner Strukturen durch die Abstrahlcharakteristik beeinflußt werden kann. Eine solche Abhängigkeit der Energieposition einzelner Strukturen vom Photonennachweiswinkel wurde bereits mehrfach bei IPE-Untersuchungen an unterschiedlichen Systemen beobachtet [Donath (1992), Bertel (1992)].

In Abb. 22 sind für unterschiedliche Elektroneneinfallswinkel spinintegrierte IPE-Spektren von Ni(111) zu sehen. Die im linken Bild dargestellten Daten wurden mit einem - im weiteren als Detektor 1 bezeichneten - Zählrohr unter 37° relativ zum Elektronenstrahl aufgezeichnet. Die mittlere Figur zeigt die entsprechenden Spektren von Detektor 2. Dieser steht unter 90° relativ zur Einfallsrichtung der Elektronen. Die zwei Winkelserien wurden gleichzeitig mit beiden Zählrohren gemessen. Neben den bereits beschriebenen Strukturen B1, B2 und S1 ist im Energiebereich 4 – 5 eV über E_F ein weiterer Peak zu beobachten. Dieser rührt von

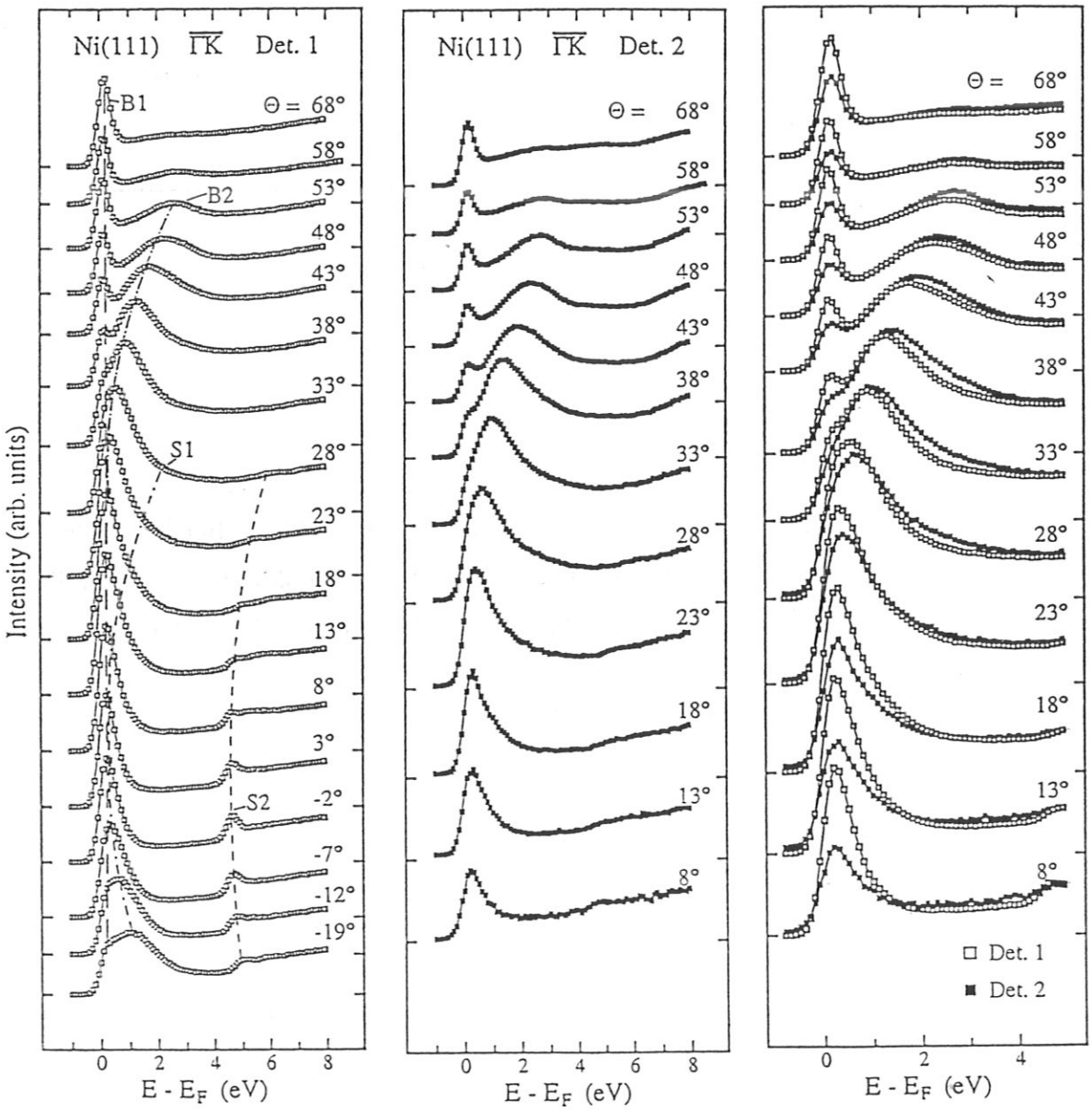


Abb. 22: *Spinintegrierte IPE-Spektren von Ni(111) als Funktion des Elektroneneinfallswinkels im $\overline{\Gamma}\,\overline{K}$-Azimut für verschiedene Photonennachweisgeometrien. Detektor 1 (links) steht unter 37°, Detektor 2 (Mitte) unter 90° relativ zur Einfallsrichtung der Elektronen. Die rechte Figur dient zum Vergleich der Datensätze von Detektor 1 und 2.*

einem bildladungsinduzierten Oberflächenzustand (S2) her (Kap. 6.1).

Die entsprechenden Spektren der beiden Detektoren weisen bis auf Intensitätsunterschiede dieselben Strukturen auf. Bei genauem Vergleich der Daten beider Zählrohre (Abb. 22 rechts) sind jedoch deutliche Unterschiede an der Struktur B2 zu beobachten. In den Spektren von Detektor 2 liegt B2 bei höheren Energien, auch ist die Linienform unsymmetrisch: die rechte Flanke fällt deutlich langsamer ab als die linke. Für $\Theta = 40°$ ist dieses Verhalten am deutlichsten ausgeprägt. Bei diesem Winkel differiert die Peakposition von B2 für die beiden Photonennachweiswinkel um 180 ± 20 meV (Abb. 23 links).

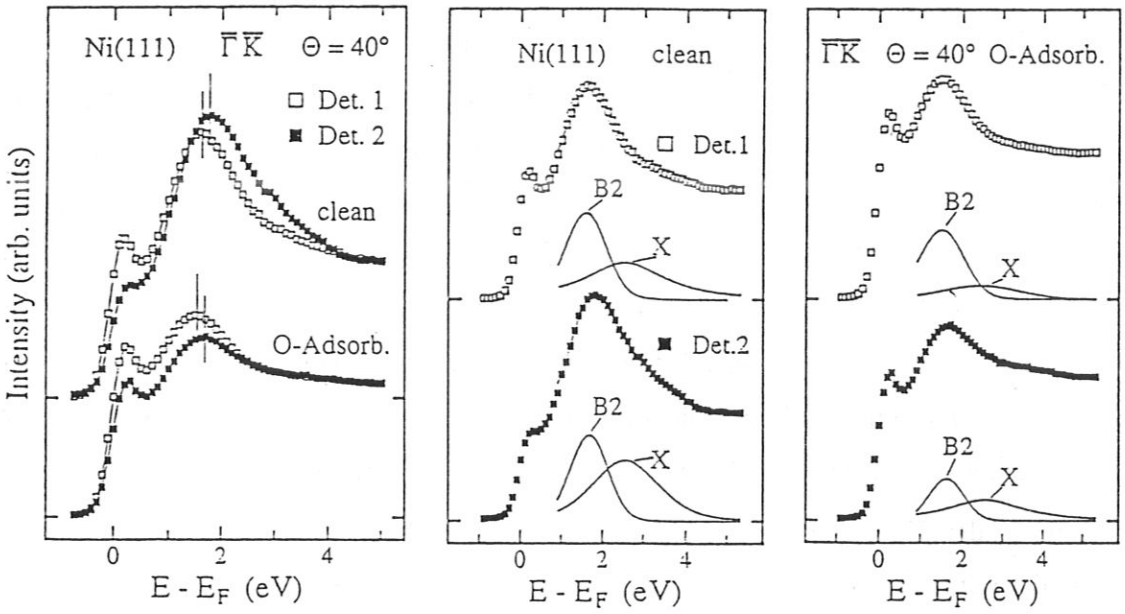


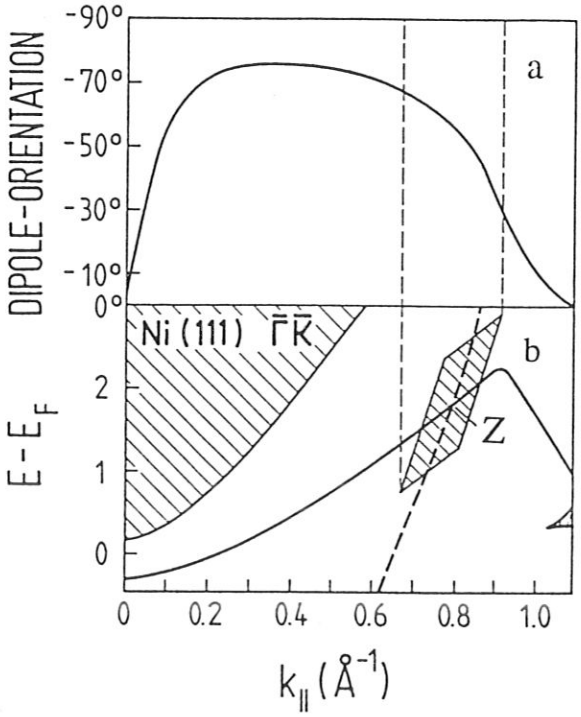
Abb. 23: *Spinintegrierte IPE-Spektren bei $\Theta = 40°$. Links: Vergleich der Meßdaten für unterschiedlichen Photonennachweiswinkel an der sauberen und sauerstoffbedeckten Oberfläche. Mitte und Rechts: Zerlegung des Peaks bei ca 1.7 eV in zwei Strukturen B2 und X.*

Dieser Effekt könnte zumindest teilweise durch Übergänge in einen weiteren Zustand X verursacht werden. Die Identität dieses Zustands ist unklar. Aufgrund der Volumenbandstruktur kann ausgeschlossen werden, daß es sich bei X um einen Volumenzustand handelt. Um die beobachtete Energiedifferenz hervorzurufen, muß die Dipolachse der Strahlenemission von X so orientiert sein, daß in Richtung von Detektor 2 mehr Photonen emittiert werden als in Richtung von Zählrohr 1. Ein Least-Squares-Fit unter der Annahme des Vorhandenseins zweier Strukturen bestätigt dies (Abb. 23 Mitte). X und B2 werden dabei jeweils mit einer Gauß- bzw. Lorentzfunktion oder einer Kombination aus beiden dargestellt (Kurven unter den Meßdaten in Abb. 23). Durch Addition der beiden Fitkurven und eines konstanten Untergrunds werden die Meßdaten gut reproduziert. Die resultierende Kurve wird in Abb. 23 (Mitte und rechts) von den Meßdaten fast völlig verdeckt. Die in der Fitprozedur frei be-

stimmten Peaklagen stimmen an der sauberen Oberfläche für X bis auf 5 meV für beide Zählrohre überein und liegen bei 2.50 ± 0.02 eV. Für die Peakpositionen von B2 ergaben sich Werte von 1.58 ± 0.02 eV (Detektor1) und 1.68 ± 0.02 eV (Detektor 2). Fitkurven, bei welchen keine Energieverschiebung von B2 in den beiden Nachweiswinkeln zugelassen wurde, zeigten ungenügende Übereinstimmung mit den Messungen. Die verbleibende Energiedifferenz der Peakpositionen von B2 scheint daher ein realer, nicht von X verursachter Effekt zu sein. Dies wird auch bei Adsorbat-Untersuchungen bestätigt.

X reagiert wesentlich empfindlicher auf Adsorbate als B2. Beim Aufbringen einer viertel Monolage Sauerstoff (siehe Kap. 5.2) auf die Nickeloberfläche wird für beide Photonennachweiswinkel die Intensität von X um ca. 40% stärker reduziert als die von B2 (Abb. 23 rechts). Der Sauerstoff bewirkt aufgrund der Änderung der Austrittsarbeit eine Verschiebung der absoluten Energiepositionen um ca. -100 meV. Die relativen, mit Hilfe der Fitprozedur ermittelten energetischen Lagen von X und B2 in den jeweiligen Spektren sind gegenüber der sauberen Probe jedoch im Rahmen ihrer Fehler unverändert. Da das spektrale Gewicht von B2 gegenüber X zugenommen hat, geht die energetische Differenz der Gesamtstruktur zwar auf 155 ± 20 meV zurück, der Abstand der Peakpositionen von B2 bleibt dagegen mit 110 ± 25 meV weiterhin erhalten. Die Energiedifferenz von B2 in den Spektren der zwei Detektoren kann mit einem zusätzlichen Zustand alleine nicht erklärt werden.

Was könnte der Ursprung der Energieverschiebung sein? In Abb. 24b ist das $E(k_{||})$-Verhalten des mit Combined-Interpolation-Scheme-Rechnungen vorhergesagten sp-Übergangs (durchgezogene Linie) und die $E(k_{||})$-Abhängigkeit von Elektronen dargestellt, die unter $\Theta = 40°$ auf die Nickeloberfläche treffen (unterbrochene Linie). Der Schnittpunkt Z dieser zwei Kurven kennzeichnet die Impuls- und Energiewerte, bei welchen im zugehörigen IPE-Spektrum der Übergang ins sp-Band zu erwarten ist. Da der Zustand eine endliche Lebensdauer besitzt und auch der Elektronenstrahl energetisch verbreitert ist, werden auch in der Umgebung von Z Übergänge beobachtet. Bei einer Gesamtenergieunschärfe mit einer Halbwertsbreite von 1 eV markiert die schraffierte Raute in Abb. 24b den $E(k_{||})$-Bereich, bis zu dessen Grenzen die maximale Übergangsrate von Z auf die Hälfte abgesunken ist. In Abb. 24a ist die berechnete Orientierung der Dipolachse der zugehörigen Strahlenemission aufgetragen. Diese Orientierung verändert sich in dem zum Übergang bei $\Theta = 40°$ beitragenden $k_{||}$-Intervall sehr stark. Bei kleinen $k_{||}$-Werten liegt die Richtung maximaler Emission zwischen beiden Zählrohren. Mit zunehmendem $k_{||}$ wird verstärkt in Richtung von Detektor 2 abgestrahlt. Dieses Verhalten ist auch in den IPE-Daten zu beobachten.



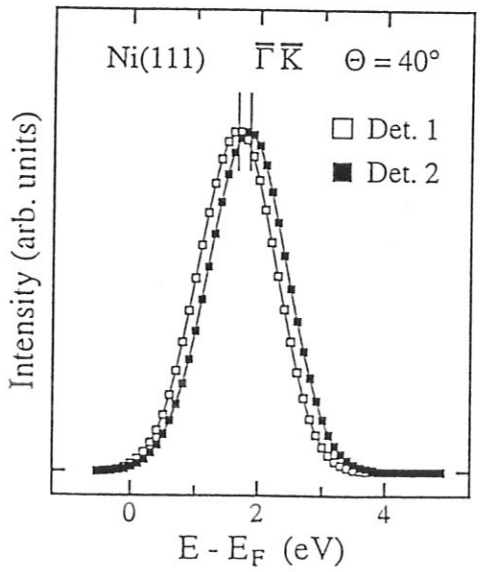


Abb. 24: *a: Berechnete Dipolorientierung der Strahlenemission für den in b eingezeichneten Übergang in ein sp-Band. b: Projizierte Volumen-Bandstruktur von paramagnetischem Ni(111) entlang des $\overline{\Gamma}\overline{K}$-Azimuts. Der schraffierte Bereich markiert Energielücken. Eingetragen sind: Der berechnete Übergang in ein sp-Band (durchgezogene Linie), der Energieverlauf für unter $\Theta = 40°$ einfallende Elektronen (unterbrochene Linie) und der Bereich, in dem für diesen Einfallswinkel Übergänge im IPE-Spektrum zu beobachten sind (schraffiert).*

Abb. 25: *Simulierte IPE-Spektren des Übergangs in den sp-Zustand bei $\Theta = 40°$ für unterschiedliche Photonennachweiswinkel unter Berücksichtigung der Dipolorientierung.*

Simuliert man die unter Berücksichtigung der Abstrahlcharakteristik zu erwartenden IPE-Spektren für die beiden verwendeten Photonennachweiswinkel, so erhält man die in Abb. 25 dargestellten Kurven. Zur Simulation wurde die als gaußartig angenommene Energieunschärfe des Übergangs mit einer der Apparatefunktion (Kap. 3.2.3) entsprechenden Energieverteilung der Elektronen gefaltet. Die Halbwertsbreite des Übergangs wurde so gewählt ($FWHM$ = 1 eV), daß die Breite der simulierten Kurve etwa der der gemessenen Daten entspricht. Die Simulation weist analog zu den gemessenen Spektren eine energetische Peakverschiebung für die zwei Nachweiswinkel auf. Bei der Berechnung der Spektren wurden sowohl die Übergangs- und Ankopplungswahrscheinlichkeit als auch die Energieunschärfe des Übergangs als konstant, d.h. unabhängig vom Wellenvektor $\vec{k}_{\parallel}$ angenommen. Ebenso wurde die Reflexion und Brechung des Lichts beim Übergang vom Kristall ins Vakuum und eine dadurch verursachte

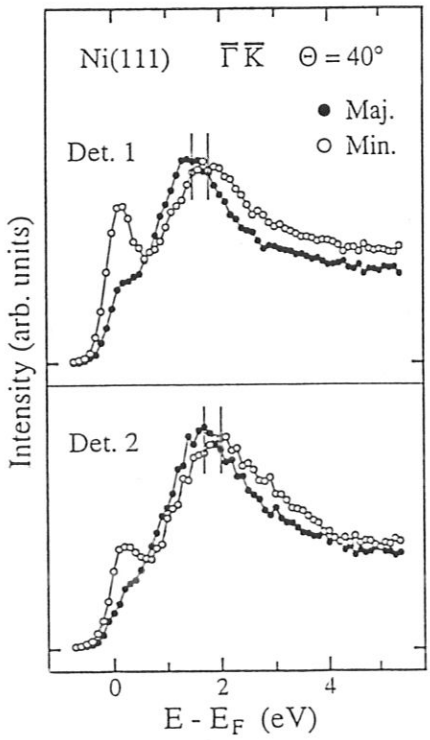


Abb. 26: *Spinaufgelöste IPE-Spektren für beide Zählrohre bei $\Theta = 40°$. Die Spinaufspaltung ist im Rahmen der Fehler unabhängig vom Photonennachweiswinkel (316 ± 20 meV bei Detektor 1, 307 ± 28 meV bei Detektor 2).*

Änderung der Abstrahlcharakteristik nicht berücksichtigt. Da diese Effekte die berechneten IPE-Spektren erheblich verändern können, wird den quantitativen Aussagen der Simulation weniger Wert zugemessen. Von entscheidender Bedeutung ist vielmehr die prinzipielle Erkenntnis, daß Polarisationseffekte der emittierten Photonen zusammen mit einer energetischen Verbreiterung des Zustands zu den beschriebenen Energiedifferenzen in den Meßdaten führen können.

Auf die aus den spinaufgelösten Daten ermittelte Austauschaufspaltung hat der oben diskutierte Effekt einen vernachlässigbaren Einfluß. Denn der Wert dieser Größe wird zum einen aus Datensätzen ermittelt, die unter demselben Photonennachweiswinkel gewonnen werden, zum anderen sind nur relative Energiepositionen von Bedeutung. Abb. 26 zeigt für $\Theta = 40°$ die spinaufgelösten Spektren von beiden Zählrohren. Aus den Peakpositionen der Gesamtstruktur (B2 + X) ergibt sich eine Spinaufspaltung von 316 ± 20 meV (Detektor1) beziehungsweise 307 ± 28 meV (Detektor 2).

Wir haben in den IPE-Spektren von Ni(111) Abhängigkeiten der Linienform und der Energieposition einer Struktur vom Photonennachweiswinkel beobachtet. Beide Effekte werden auch im Rahmen des Einstufenmodells, welches aus Bandstrukturdaten IPE-Spektren berechnet, vorhergesagt [Braun (1993)]. Bisher konnte nicht eindeutig geklärt werden, worauf die Phänomene zurückzuführen sind. Es deutet sich allerdings an, daß die Lebensdauer des zu-

gehörigen Zustands von Bedeutung ist. In den oben durchgeführten Überlegungen haben wir gezeigt, daß die Lebensdauer eines Zustands zusammen mit der Abstrahlcharakteristik der Photonen zu einer vom Nachweiswinkel abhängigen energetischen Lage einer IPE-Struktur führen kann.

4.2 Volumenzustände an Fe(110)

Volumen-Eisen besitzt zwar ein magnetisches Moment von 2.22 μ_B pro Atom [Tebble und Craik (1969)], im Gegensatz zu Nickel wird Eisen jedoch nicht als starker Ferromagnet bezeichnet. Es existieren nicht nur unbesetzte Minoritäts-, sondern auch Majoritäts-d-Bänder.

Für die Untersuchungen der Volumenzustände von Eisen wurden 15 Atomlagen dicke Filme auf W(110) hergestellt (siehe Kap. 3.3). Wie Messungen an unterschiedlichen Systemen [Himpsel (1991), Mankey et al. (1993)] zeigen, weisen Filme dieser Dicke bereits die elektronische Struktur von Volumenkristallen auf. Dies kann auch anhand der IPE-Spektren von unterschiedlich dicken Fe-Filmen (Kap. 7) bestätigt werden.

Die Austauschaufspaltung besetzter Zustände wurde an verschiedenen Fe-Oberflächen sowohl mit nicht-spinaufgelöster [Eastman et al. (1980), Turner et al. (1984), Sakisaka et al. (1985)] als auch mit spinaufgelöster [Feder et al. (1983), Gudat (1985)] Photoemission untersucht. Die dabei ermittelte Größe für die Spinaufspaltung liegt zwischen 1.3 eV am H_{12}-Punkt der Bandstruktur (Abb. 27) und 2.0 eV bei $\Gamma_{25'}$. Rechnungen mit dem Einstufenmodell [Redinger et al. (1988)] und selbstkonsistente Rechnungen mit einem spinabhängigen Korrelationspotential [Callaway und Wang (1977)] zeigen gute Übereinstimmung mit diesen Meßresultaten.

Unbesetzte elektronische Zustände an Eisen wurden an der (110)- und (001)-Oberfläche mit spinaufgelöster IPE [Scheidt et al. (1983), Kirschner (1984)] vermessen. An Fe(001) existiert knapp über E_F ein Majoritäts-d-Band, dessen zugehörige Minoritätszustände um 1.6 ± 0.2 eV zu höheren Energien verschoben sind. Dagegen wurde an Fe(110) lediglich ein Minoritätsband 1.6 ± 0.1 eV über der Fermienergie beobachtet. Dessen Partner wurde mit Hilfe der Photoemission 0.5 eV unterhalb E_F entdeckt [Eastman et al. 1980)].

Im Unterschied zu den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen an Fe(110) wurde die Dispersion der Zustände in den oben erwähnten Messungen nicht entlang dem $\overline{\Gamma}\,\overline{N}$- Azimut, sondern in Richtung $\overline{\Gamma}\,\overline{H}$ vermessen. Auch waren die einfallenden Elektronen longitudinal polarisiert, so daß bei senkrechtem Elektroneneinfall - also am $\overline{\Gamma}$-Punkt - keine spinaufgelösten Spektren gewonnen werden konnten.

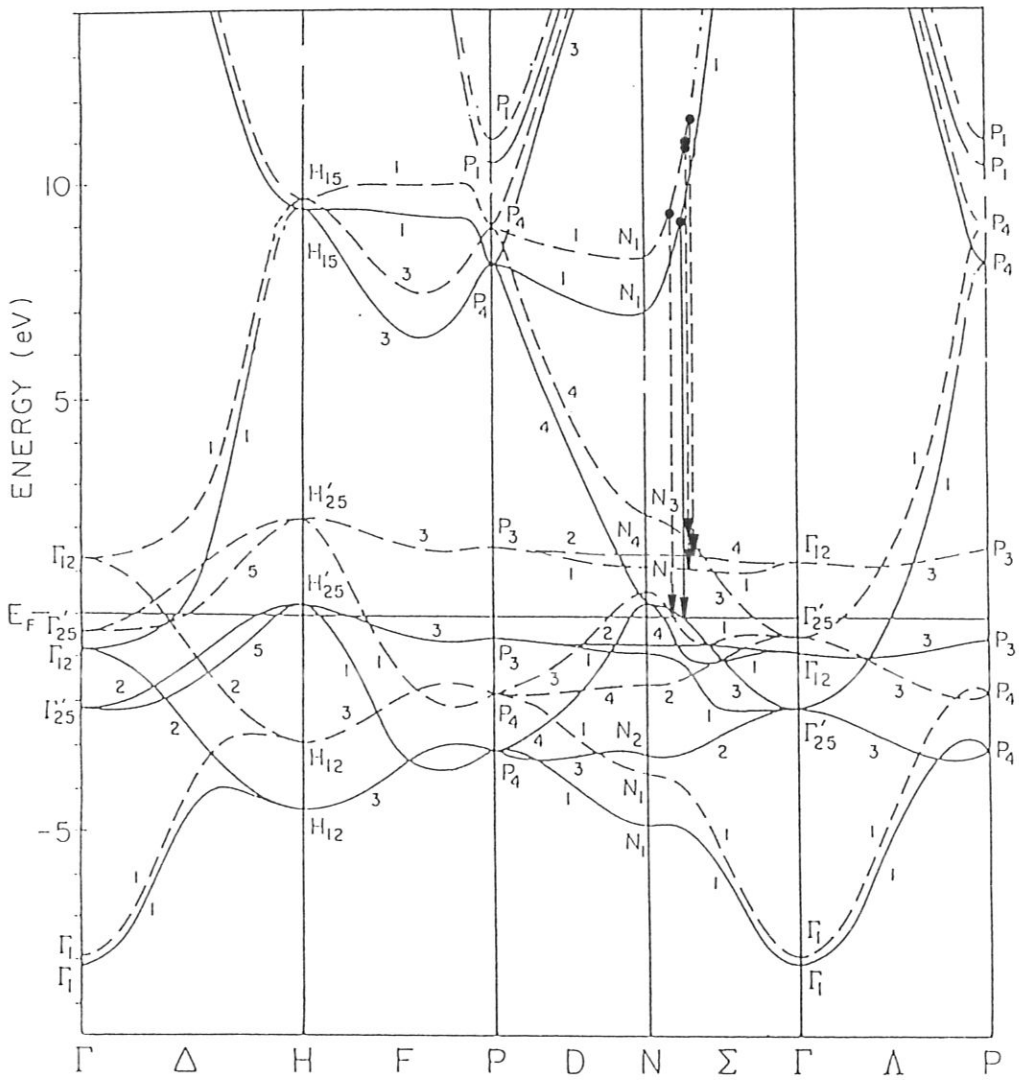


Abb. 27: *Ferromagnetische Bandstruktur von Eisen nach Callaway und Wang (1977). Durchgezogene Linien stehen für Majoritäts-, unterbrochene für Minoritätsbänder. Die eingezeichneten Pfeile markieren mögliche Übergänge mit $\hbar\omega = 9.4$ eV für senkrechte Elektroneninzidenz auf Fe(110).*

Bei senkrechter Elektroneninzidenz auf (110) wird die elektronische Struktur entlang der $\Gamma - N$-Linie untersucht. Die dabei möglichen direkten Übergänge mit $\hbar\omega = 9.4$ eV sind in Abb. 27 durch Pfeile gekennzeichnet. Für Majoritätselektronen ist ein Übergang in ein d-artiges Σ_3-Band an der Fermienergie möglich. Dagegen können prinzipiell vier Übergänge in Minoritätszustände beobachtet werden, nämlich in Endzustände mit:

Σ_1-Symmetrie ($E_f \approx 0.0$ eV)

Σ_1-Symmetrie ($E_f \approx 1.1$ eV)

Σ_4-Symmetrie ($E_f \approx 1.4$ eV)

Σ_3-Symmetrie ($E_f \approx 2.0$ eV)

E_f ist die Energie des jeweiligen Zustands über E_F.

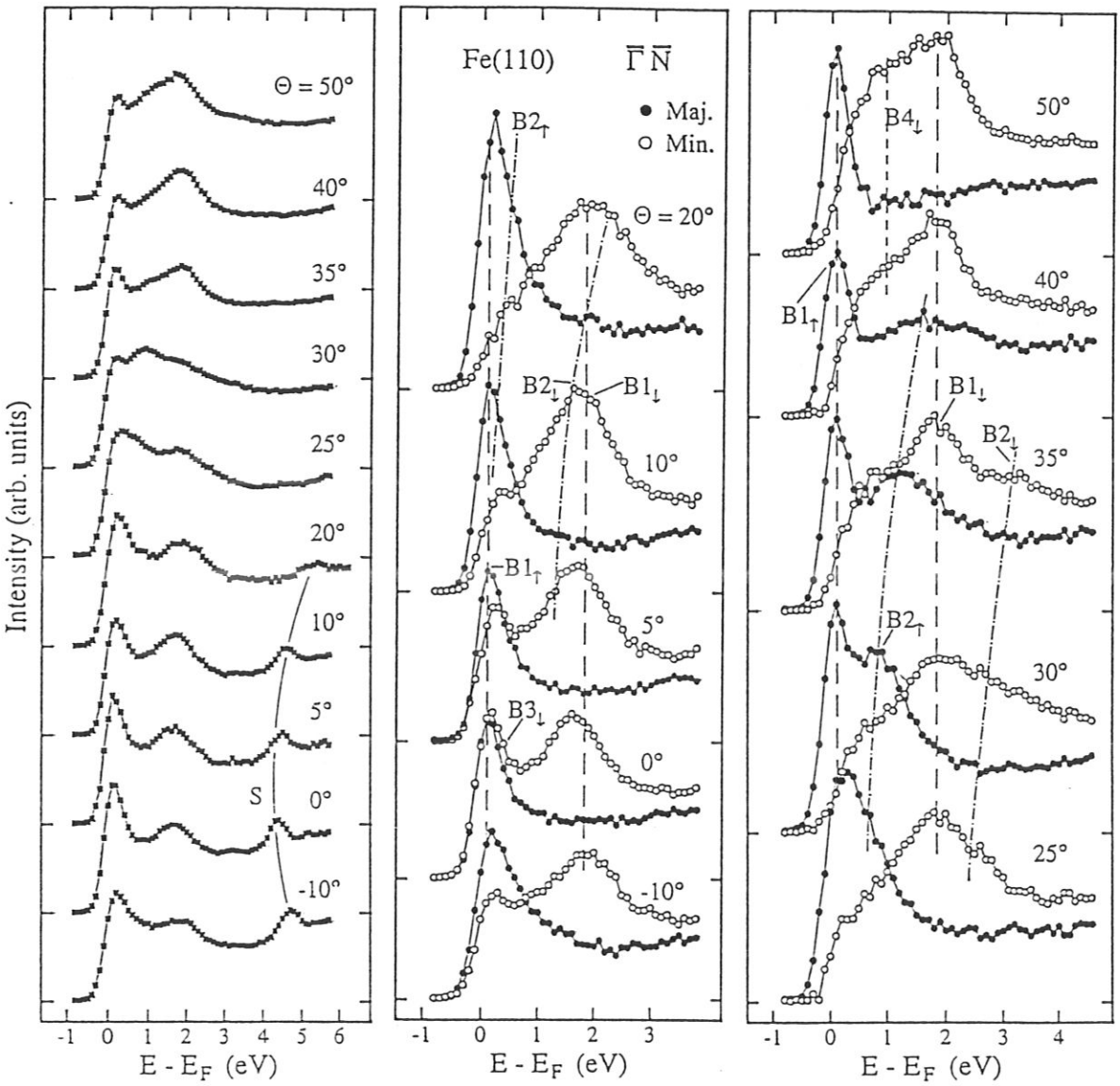


Abb. 28: *Spinintegrierte (links) und spinaufgelöste (rechts) IPE-Spektren von Fe(110) im $\overline{\Gamma}\,\overline{N}$-Azimut in Abhängigkeit des Elektroneneinfallswinkels. Alle Spektren sind auf gleichen Untergrund bei hohen Energien normiert. Der Detektor steht unter 37° relativ zur Einfallsrichtung der Elektronen.*

In Abb. 28 sind spinintegrierte und spinaufgelöste IPE-Spektren als Funktion des Elektroneneinfallswinkels gezeigt. In den Majoritätsdaten ist bei $\Theta = 0°$ lediglich knapp oberhalb E_F eine Struktur $B1_\uparrow$ vorhanden. Mit zunehmendem Elektroneneinfallswinkel nimmt die Intensität bei E_F zu, da Übergänge in einen zweiten Majoritätszustand $B2_\uparrow$ über der Fermikante aufreten. Ab $\Theta = 30°$ kann diese Struktur getrennt von $B1_\uparrow$ beobachtet werden. Sie dispergiert für größere Θ zu höheren Energien, wird dabei breiter und ist bei $\Theta = 50°$ ganz verschwunden. Im Gegensatz dazu verändert $B1_\uparrow$ in den einzelnen Spektren weder seine energetische Lage noch seine Intensität.

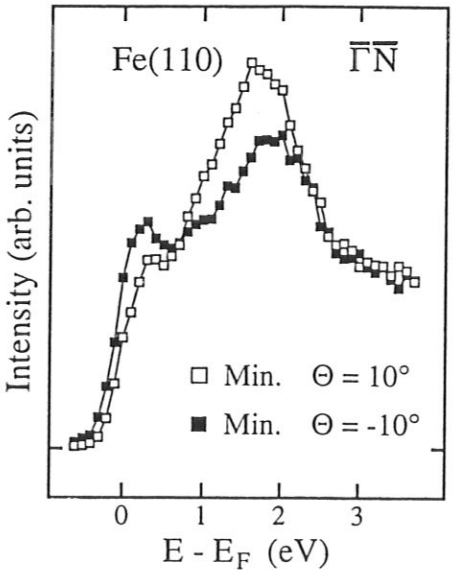


Abb. 29: *Minoritäts-IPE-Spektren an Fe(110) für äquivalente Elektroneneinfallswinkel* $\Theta = 10°$ *und* $-10°$.

Bei senkrechter Elektroneninzidenz ist auch im Minoritätsspektrum knapp oberhalb E_F ein Peak ($B3_\downarrow$) vorhanden. Mit zunehmendem Θ verliert diese Struktur an Intensität und verlagert sich gleichzeitig zu etwas höheren Energien, bis sie für $\Theta > 10°$ bzw. $< -10°$ nicht mehr zu beobachten ist. Wie von M. Donath (1989) gezeigt wurde, ist dieses Verhalten damit zu erklären, daß $B3_\downarrow$ von einem Zustand herrührt, der für $\Theta = 0°$ knapp oberhalb E_F liegt und dann für größere Einfallswinkel unter die Fermikante dispergiert.

Drei weitere Strukturen $B1_\downarrow, B2_\downarrow$ und $B4_\downarrow$ sind in den Minoritätsspektren zu erkennen. Für einige Elektroneneinfallswinkel überlagern sich diese Strukturen. Relativ deutlich separiert sind sie bei $\Theta = 35°$. $B4_\downarrow$ liegt hier bei ca. 1 eV, $B1_\downarrow$ bei 1.9 eV und $B2_\downarrow$ bei 3.2 eV. $B1_\downarrow$ behält für alle Θ seine Energieposition bei. Da $B2_\downarrow$ mit abnehmendem Winkel zu kleineren Energien dispergiert, wird $B1_\downarrow$ von dieser Struktur überlagert, so daß $B1_\downarrow$ und $B2_\downarrow$ insbesondere für die Winkel $\Theta = 20°, 10°, 5°$ und $0°$ nicht mehr getrennt werden können. Die asymmetrische Linienform des Gesamtpeaks bei ca. 1.8 eV und der Vergleich der Spektren von $\Theta = 10°$ und $-10°$ (Abb. 29) demonstrieren jedoch das Vorhandensein zweier Strukturen. $\Theta = 10°$ und $-10°$ sind zwar äquivalente Winkel, aufgrund der Orientierung der Dipolachse der zu $B2_\downarrow$ gehörenden Strahlenemission wird jedoch unter $\Theta = -10°$ dieser Übergang kaum beobachtet. Die Peakposition der Gesamtstruktur in dem entsprechenden Spektrum wird daher von $B1_\downarrow$ bestimmt und liegt so bei 1.9 eV. In den Datensätzen, in welchen sich $B1_\downarrow$ und $B2_\downarrow$ überlagern, wurde die jeweilige Peakposition mit der weiter oben geschilderten Fitprozedur bestimmt. Die Struktur $B4_\downarrow$ ist besonders deutlich in den Spektren für $\Theta > 35°$ zu erkennen.

Neben den gerade diskutierten Übergängen ist ca. 4 eV über E_F ein weiterer Übergang zu beobachten (spinintegrierte Spektren in Abb. 28). Es handelt sich um einen bildladungsin-

duzierten Oberflächenzustand (S), auf den in Kap. 6.1 näher eingegangen wird .

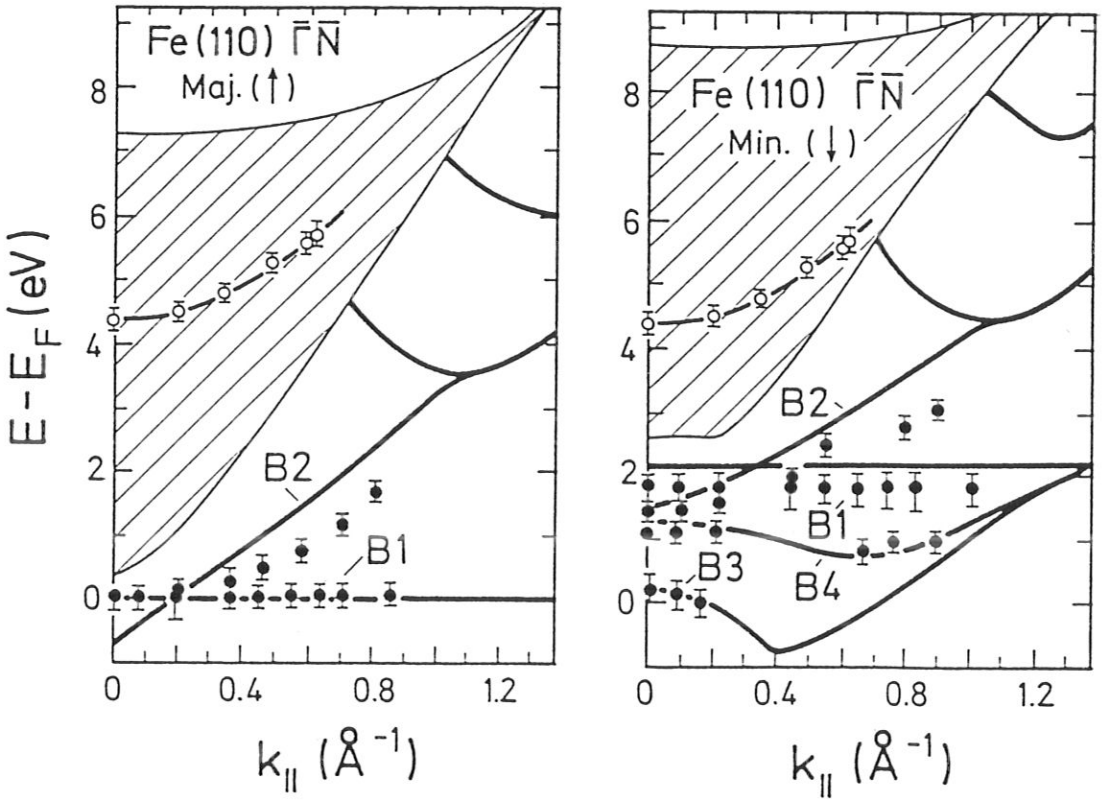


Abb. 30: *Projizierte Volumen-Bandstrukturen für Fe(110) im $\overline{\Gamma}\,\overline{N}$-Azimut für Majoritäts- (links) und Minoritätselektronen (rechts). Die Energielücken sind schraffiert dargestellt. Neben den experimentellen Daten sind auch die berechneten Übergänge zwischen Volumenzuständen eingezeichnet (durchgezogene Linien). Bei den $E(k_{||})$-Werten des Bildkraftzustands S handelt es sich um spinintegrierte Daten.*

Alle beschriebenen Übergänge sind - nach Spinorientierung getrennt - in $E(k_{||})$-Diagrammen zusammengefaßt (Abb. 30). Zusätzlich sind die projizierte Volumenbandstruktur und mit Rechnungen vorhergesagte direkte Übergänge zwischen Volumenzuständen mit $\hbar\omega = 9.4$ eV eingetragen. Die schraffierten Flächen markieren Bereiche, in welchen keine Volumenzustände existieren. Den beiden letztgenannten Strukturen liegen Daten von J. Noffke (1993) zugrunde. Die beobachteten Volumenübergänge können berechneten Übergängen zugewiesen werden. Bei $B1_\uparrow$ und $B1_\downarrow$ handelt es sich um Übergänge in ein flach verlaufendes, um ca. 1.9 eV aufgespaltenes d-Band, welches bei $k_{||} = 0$ Σ_3-Charakter aufweist. Für das Minoritätsband werden allerdings in den Rechnungen um 0.2 eV zu große Energiewerte vorhergesagt. $B2_\uparrow$ und $B2_\downarrow$ entsprechen relativ stark dispergierenden (sp-artigen) Endzuständen, deren Spinaufspaltung von ca. 1.6 eV bei $k_{||} = 0.2$ Å^{-1} auf ca. 1.2 eV bei $k_{||} = 0.8$ Å^{-1} zurückgeht. Die berechnete Dispersion für diese Zustände verläuft steiler als die aus den Meßdaten ermittelte. Am $\overline{\Gamma}$-Punkt besitzt der Endzustand des Übergangs B2 Σ_4-Charakter; dort trägt der Zustand

auch zum magnetischen Moment vom Eisen bei, denn das Majoritätsband ist besetzt. Die Struktur $B3_{\downarrow}$ rührt von einem flach verlaufenden Band mit Σ_1-Symmetrie bei $k_{\|} = 0$ her. Und $B4_{\downarrow}$ ist einem Minoritätszustand mit Σ_1-Charakter zuzuschreiben.

5 Kristallinduzierter Oberflächenzustand auf Ni(111)

Elektronische Oberflächenzustände sind dadurch gekennzeichnet, daß sie an der Oberfläche lokalisiert sind, d.h. ihre Wellenfunktion fällt sowohl zum Kristallinneren als auch zum Vakuum hin exponentiell ab. Oberflächenzustände sind also zweidimensionale elektronische Strukturen. Dies zeigt sich direkt in der Unabhängigkeit ihres $E(\vec{k})$-Verhaltens von $k_\perp$. Aufgrund ihrer reduzierten Dimension können sie als Sensor für die magnetischen Eigenschaften der Oberfläche genutzt werden. Man unterscheidet zwischen zwei Typen von Oberflächenzuständen, den Bildkraft- und den kristallinduzierten Zuständen. Im vorliegenden Kapitel wird ein kristallinduzierter Zustand behandelt, auf Bildkraftzustände wird in Kap. 6 eingegangen.

Kristallinduzierte Oberflächenzustände werden durch die an der Oberfläche gebrochene Kristallsymmetrie hevorgerufen. Durch das Fehlen der nächsten Nachbarn sind die Potentialverhältnisse an der Oberfläche verändert. Volumenzustände werden daher an der Oberfläche modifiziert, so daß neuartige elektronische Zustände auftreten, die im Kristallinneren nicht existieren. Oberflächenzustände, die als Bandverschiebung von stark lokalisierten d-Bändern aufgefaßt werden können, bezeichnet man als Tamm-Zustände [Tamm (1932)]. Kommt der Zustand aber durch Hybridisierung von sich kreuzenden sp-Bändern zustande, spricht man von Shockley-Zuständen [Shockley (1939), Forstmann und Pendry (1970), Pendry und Forstmann (1970)]. Beide Arten von kristallinduzierten Oberflächenzuständen finden sich nur in $E(\vec{k})$-Bereichen, in denen keine Volumenbänder gleicher Symmetrie existieren.

Im Gegensatz zu Oberflächenzuständen überlappen sog. Oberflächenresonanzen mit Volumenzuständen. Oberflächenresonanzen sind zwar auch hauptsächlich an der Oberfläche lokalisiert, ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit fällt aber zum Kristallinneren hin langsamer ab als die echter Oberflächenzustände. Oberflächenresonanzen hybridisieren mit Volumenzuständen, sie erscheinen daher nicht in Energielücken der projizierten Volumenbandstruktur.

Neben den oben beschriebenen Eigenschaften ist allen an der Oberfläche lokalisierten Zuständen gemein, daß sie sehr empfindlich auf Veränderungen der Oberfläche reagieren. Bereits eine geringfügige Menge von Fremdatomen führt zu deutlichen Veränderungen bei diesen Zuständen. Adsorbate werden daher häufig dazu verwendet, Oberflächenzustände als solche zu identifizieren.

5.1 Magnetischer Oberflächenzustand auf sauberem Ni(111)

Spinabhängige Rechnungen haben für verschiedene Nickeloberflächen austauschaufgespaltene Oberflächenzustände vorhergesagt [Dempsey et al. (1978), Tersoff und Falicov (1982), Jepsen et al. (1982)]. Mit nicht-spinaufgelöster PES wurden an Ni(001) Strukturen beobachtet, die als magnetische Oberflächenzustände interpretiert wurden [Plummer und Eberhardt (1979), Erskine (1980)]. Spinaufgelöste Messungen belegen jedoch, daß es sich bei einer als Majoritäts-Oberflächenzustand gedeuteten Struktur [Erskine (1980)] um einen Minoritäts-Volumenzustand handelt [Clauberg et al. (1984)]. Auch an Ni(110) wurde in PES-Spektren ein Peak beobachtet, der aufgrund seiner energetischen Lage und seiner Linienform als ein um 300 ± 20 meV spinaufgespaltener Oberflächenzustand interpretiert wurde [Eberhardt et al. (1980)]. An Ni(111) wurde ein sp-artiger Oberflächenzustand entdeckt [Himpsel und Eastman (1978)], der bei $\overline{\Gamma}$ 0.25 eV unter E_F liegt und mit zunehmendem $k_{||}$ stärker gebunden ist. Über die magnetischen Eigenschaften dieses Zustands konnten keine Aussagen gemacht werden.

Die ersten spinaufgelösten Messungen an einem austauschaufgespaltenen Oberflächenzustand wurden mit spinaufgelöster IPE an Ni(110) [Donath (1989), Donath et al. (1990b)] und Ni(001) [Starke et al. (1992), Schneider et al. (1992)] durchgeführt. Nahe dem $\overline{X}$-Punkt zeigt der Oberflächenzustand auf Ni(110) eine Spinaufspaltung von 170 ± 30 meV. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der Austauschaufspaltung, welche für die Volumenzustände berechnet wurde, die die Grenzen der jeweiligen Energielücke bilden. Für den Oberflächenzustand an Ni(001) wurde im Rahmen eines Vielfachreflexionsmodells die zu erwartende Aufspaltung auf ca. 200 meV abgeschätzt. Experimentell wurde eine Spinaufspaltung von 180 ± 60 meV beobachtet.

Die elektronische Struktur an (111)-Oberflächen von kubisch-flächenzentrierten Kristallen weist eine Bandlücke auf, die durch sp-artige Bänder am $L_{2'}$- und L_1-Punkt begrenzt wird. Abhängig vom Material wurden in dieser Bandlücke bei $\overline{\Gamma}$ besetzte (Cu, Ag, Au) [Kevan und Gaylord (1987)] und unbesetzte (Pd) [Hulbert et al. (1986)] kristallinduzierte Oberflächenzustände ermittelt. Mit zunehmendem $k_{||}$ dispergieren diese Zustände zu höheren Energien, wobei sie mit Volumenzuständen derselben Symmetrie überlappen und so zu Oberflächenresonanzen werden [Goldmann et al. (1985b)].

An Ni(111) verläuft innerhalb der $L_{2'}$ - L_1 Bandlücke (-0.9 → +6.0 eV) das oberste d-Band ($L_{3\uparrow}$: -0.15 eV; $L_{3\downarrow}$: +0.16 eV). Daher ist auch die Situation für Oberflächenzustände etwas undurchsichtig. In den letzten Jahren wurden an Ni(111) unterschiedliche experi-

mentelle und theoretische Ergebnisse gewonnen. 1978 wurde von Himpsel und Eastman ein sp-artiger Oberflächenzustand ca. 0.25 eV unter E_F beobachtet. 1981 sagten Larsson und Nilsson bei $\overline{\Gamma}$ einen Oberflächenzustand oberhalb E_F voraus. Dieser wurde experimentell jedoch nicht gefunden [Jepsen (1984)]. IPE-Messungen von 1985 ermittelten eine unbesetzte Oberflächenresonanz, die mit wachsendem $k_{||}$ (in Richtung $\overline{M}$, $\overline{M'}$) zu höheren Energien dispergiert [Goldmann et al. (1985a)]. Es blieb jedoch ungeklärt, ob dieser Zustand auch in der Umgebung von $\overline{\Gamma}$ existiert. Zwar trat bei senkrechter Elektroneninzidenz nahe bei E_F eine starke Photonenemission auf, diese wurde jedoch mehrfach nicht dieser Oberflächenresonanz, sondern einem Minoritäts-d-Band zugeschrieben [Tang und Heskett (1993), Jepsen et al. (1984)]. Rechnungen von Borstel et al. (1985) erbrachten, daß an Ni(111) sowohl ein Oberflächenzustand unter E_F als auch eine Resonanz über E_F existiert. Am $\overline{\Gamma}$-Punkt sollte es entsprechend dieser Vorhersage jedoch nur einen Zustand unterhalb von E_F geben. Borstels Berechnungen liegt ein stufenförmiges Oberflächenpotential zugrunde. Die Verwendung eines realistischeren Potentials erbrachte erst kürzlich [Braun (1993)], daß bei $\overline{\Gamma}$ zwar nur ein Oberflächenzustand existiert; dieser liegt jedoch nicht unter, sondern knapp oberhalb E_F. Der Zustand sollte Λ_1-Symmetrie aufweisen. Mit Hilfe der spinaufgelösten IPE konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Existenz dieses Oberflächenzustands bei $\overline{\Gamma}$ nahe der Fermikante nachgewiesen werden [Donath et al. (1993)].

Viele IPE-Spektren von Nickeloberflächen zeigen nahe der Fermienergie eine ausgeprägte Struktur, von der man annahm, daß sie von direkten oder indirekten Übergängen in unbesetzte Minoritäts-d-Zustände herrührt. Spinaufgelöste Messungen bestätigten diese Annahme, denn die beobachteten Emissionen weisen fast reinen Minoritätscharakter auf. In Abb. 31a ist ein solches an Ni(110) gewonnenes Spektrum [Donath (1989)] zu sehen. Vergleicht man damit die Messungen an Ni(111) für $k_{||} = 0$ (Abb. 31b), so lassen sich deutliche Unterschiede erkennen. Die spinintegrierten Spektren (durchgezogene Linie) sind sich zwar sehr ähnlich, die spinaufgelösten Daten zeigen für Ni(111) jedoch eine deutlich geringere Spinasymmetrie als für Ni(110). Da Nickel bei T = 0 K nur besetzte Majoritäts-d-Zustände aufweist, kann zumindest die Intensität in den Majoritätsspektren nicht von Übergängen in d-Bänder herrühren. Welche Zustände sind aber dann für die beobachtete Emission verantwortlich? Handelt es sich um sp-artige Volumenbänder oder um einen Oberflächenzustand?

Um diese Frage zu klären, haben wir winkelaufgelöste Messungen im $\overline{\Gamma}\,\overline{K}$-Azimut durchgeführt. Die elektronische Struktur wurde dabei nicht nur am sauberen Nickel, sondern auch an der mit etwas CO verunreinigten Oberfläche untersucht. Falls ein Oberflächenzustand für Strukturen in den Spektren der sauberen Probe verantwortlich ist, sollten diese Emissionen

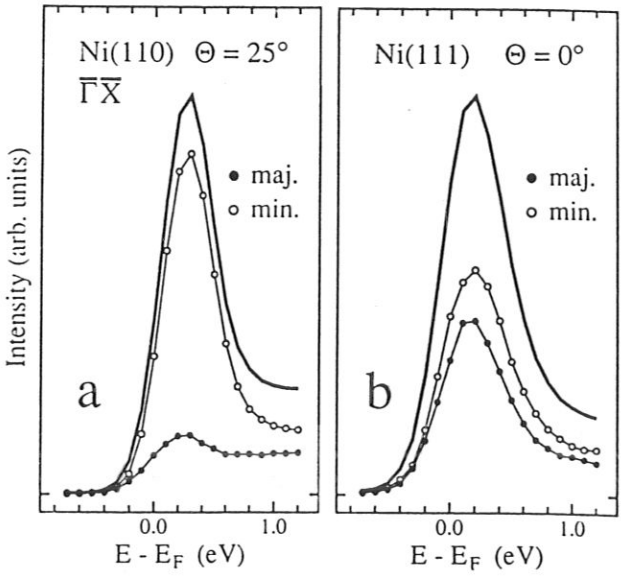


Abb. 31: *Spinintegrierte (durchgezogene Linie) und spinaufgelöste IPE-Spektren von Ni(110) [Donath (1989)] und Ni(111).*

durch das Adsorbat besonders stark beeinflußt werden.

In Abb. 32 sind für unterschiedliche Elektroneneinfallswinkel die an der sauberen und an der CO-kontaminierten Oberfläche gemessenen Daten dargestellt. Die Spektren sind auf gleichen Untergrund normiert. Im unteren Teil der einzelnen Figuren ist die Intensitätsdifferenz zwischen den Daten der sauberen und verunreinigten Probe - wiederum spinaufgelöst - zu sehen. Wie bereits in Kap. 4.1 diskutiert, ist in den Spektren ein Übergang in ein sp-Band zu beobachten. Bei $k_{||} = 0$ liegt dieser Zustand allerdings noch unter der Fermienergie. Das sp-Minoritätsband erscheint ab $\Theta > 8°$ und das zugehörige Majoritätsband erst ab $\Theta > 14°$ oberhalb E_F. Die Majoritätsstruktur bei senkrechtem Elektroneneinfall wird also auch nicht durch dieses Volumenband verursacht.

Da aufgrund theoretischer Vorhersagen beobachtbare Übergänge in andere Volumenbänder auszuschließen sind, kann zumindest die Majoritätsemission bei $\Theta = 0°$ nur von einem Oberflächenzustand oder einer -resonanz herrühren. Diese Interpretation wird durch die Messungen an der CO-bedeckten Probe gestützt. Ein CO-Angebot von 0.9 Langmuir führt bei $\Theta = 0°$ zu einer starken Reduktion der Intensität. Die verbleibende Struktur nahe E_F zeigt eine ähnlich hohe Spinasymmetrie wie die Spektren für Ni(110) (Abb. 31a). Es ist daher anzunehmen, daß die noch vorhandene Intensität durch indirekte Übergänge in Minoritäts-d-Zustände verursacht wird, von welchen bekannt ist, daß sie aufgrund ihrer starken Lokalisierung an den Nickelatomen durch Adatome kaum beeinflußt werden. Dagegen repräsentieren die Differenzdaten bei $\Theta = 0°$ Übergänge in einen adsorbatempfindlichen (Oberflächen-) Zustand. Die spinaufgespaltene rechte und die identische linke Flanke von Minoritäts- und

Majoritätsstruktur demonstrieren, daß dieser Zustand zum einen austauschaufgespalten ist, zum anderen von der Fermifunktion abgeschnitten wird, also teilweise besetzt ist. Mit zunehmendem Elektroneneinfallswinkel dispergiert die Struktur S1 zu höherer Energie und wird breiter. Bei $\Theta = 14°, 20°$ und $24°$ ist S1 in den Spektren der sauberen Probe als hochenergetische Schulter neben den Übergängen in das sp-Band zu erkennen.

Auch in den zugehörigen Differenzdaten kann S1 nicht mehr separat beobachtet werden, denn die sp-Zustände werden ebenfalls durch das Adsorbat beeinflußt. Allerdings zeigen die Spektren der verunreinigten Oberfläche, daß die Übergänge in das Volumenband weniger stark reduziert werden als die Übergänge in den Oberflächenzustand. Bei negativen Elektro-

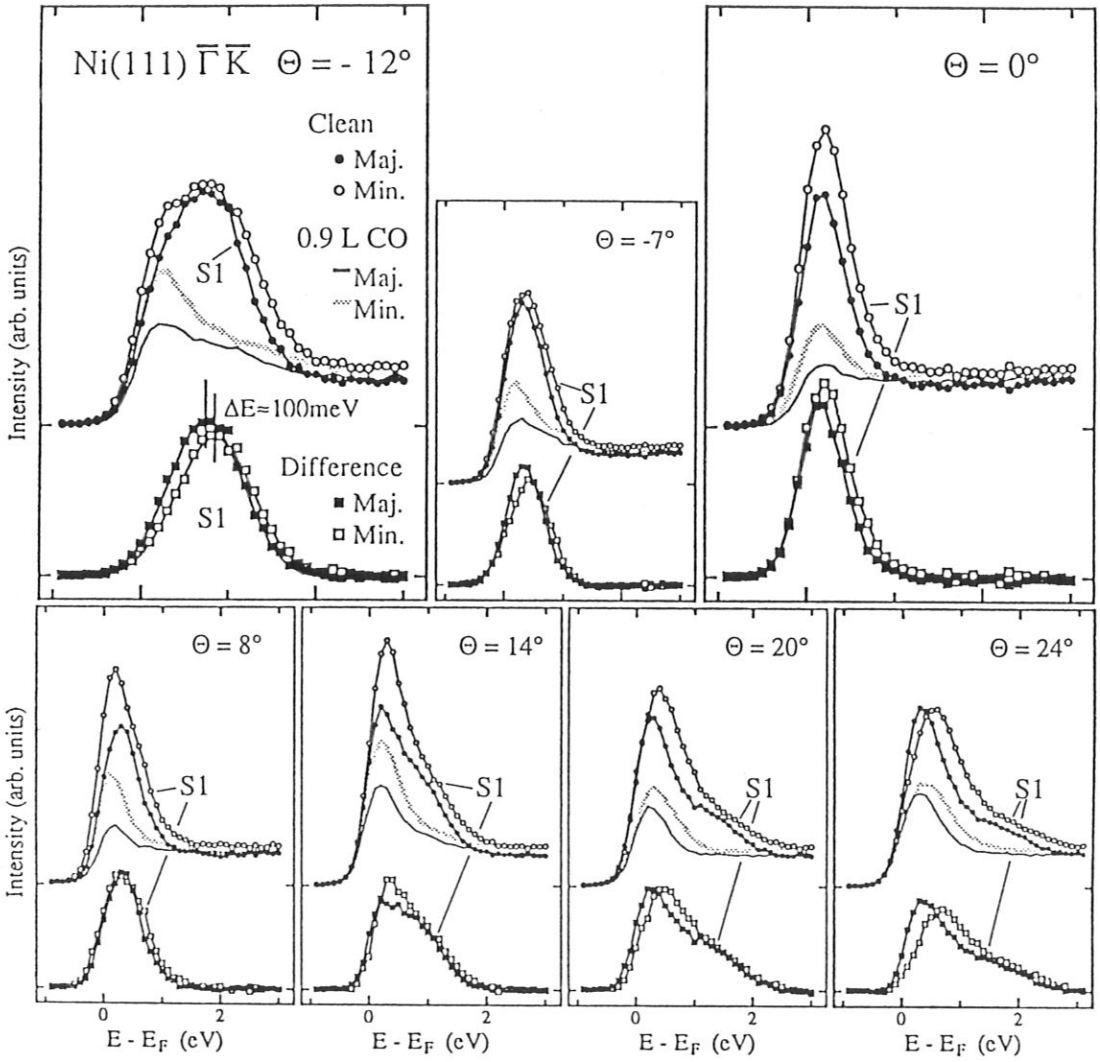


Abb. 32: *Winkel- und spinaufgelöste IPE-Spektren an sauberem und mit CO bedecktem Ni(111). Im unteren Teil der einzelnen Bilder ist jeweils die Differenzintensität zwischen den Daten der sauberen und der verunreinigten Probe gezeigt. Die Linien durch die Punkte des Differenzspektrums bei $\Theta = -12°$ stellen die Fitkurven dar, mit deren Hilfe die Spinaufspaltung ermittelt wurde.*

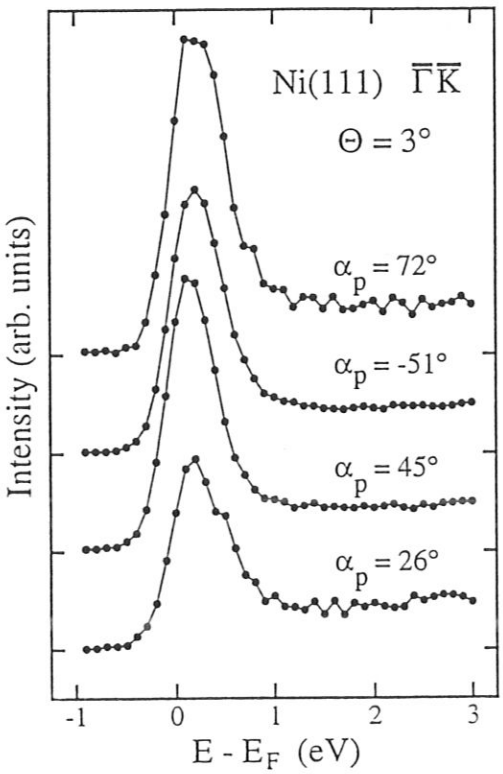


Abb. 33: *Majoritäts-IPE Spektren für $\Theta = 3°$ bei unterschiedlichen Photonennachweiswinkeln α_p.*

neneinfallswinkeln werden im Detektor kaum Übergänge in das sp-Band beobachtet, da die Dipolachse der zugehörigen Strahlungsemission entsprechend orientiert ist. Für diese Winkel tragen daher Übergänge in Volumenbänder kaum zu der Intensität in den Differenzspektren bei, S1 liegt separat vor. Bei $\Theta = -12°$ ist der Oberflächenzustand ganz über E_F. Dies ermöglicht die Bestimmung seiner Austauschaufspaltung. Mit Hilfe der bereits in Kap. 4.1 beschriebenen Fitprozedur wurden im Differenzspektrum von $\Theta = -12°$ die Peakpositionen auf 0.744 ± 0.015 eV für Majoritäts- und 0.850 ± 0.015 eV für Minoritätselektronen festgelegt. Dies bedeutet eine magnetische Austauschaufspaltung von 106 ± 22 meV.

Um den Symmetriecharakter des Oberflächenzustands nahe $\overline{\Gamma}$ zu ermitteln, wurden für $\Theta = 3°$ unter unterschiedlichen Photonennachweiswinkeln Spektren aufgezeichnet. Da für diesen Elektroneneinfallswinkel im Majoritätskanal keine Übergänge in Volumenbänder zur beobachteten Intensität beitragen, werden bei der Auswertung nur Daten dieser Spinsorte verwendet. Mit zunehmendem Nachweiswinkel (relativ zur Probennormalen) nimmt die Photonenzählrate zu (Abb. 33). An diesem Verhalten läßt sich die z-Polarisation der Strahlenemission eindeutig erkennen. Die Intensitätsverteilung gehorcht allerdings nicht dem für einen Dipolübergang erwarteten $(sin\alpha)^2$-Gesetz, was wohl auf Effekte der Lichtbrechung und Reflexion an der Oberfläche zurückzuführen ist. Der Oberflächenzustand weist entsprechend der Strahlenemission bei $\overline{\Gamma}$ Λ_1-Symmetrie auf und ist daher vom p-artigen $L_{2'}$-Punkt abgespal-

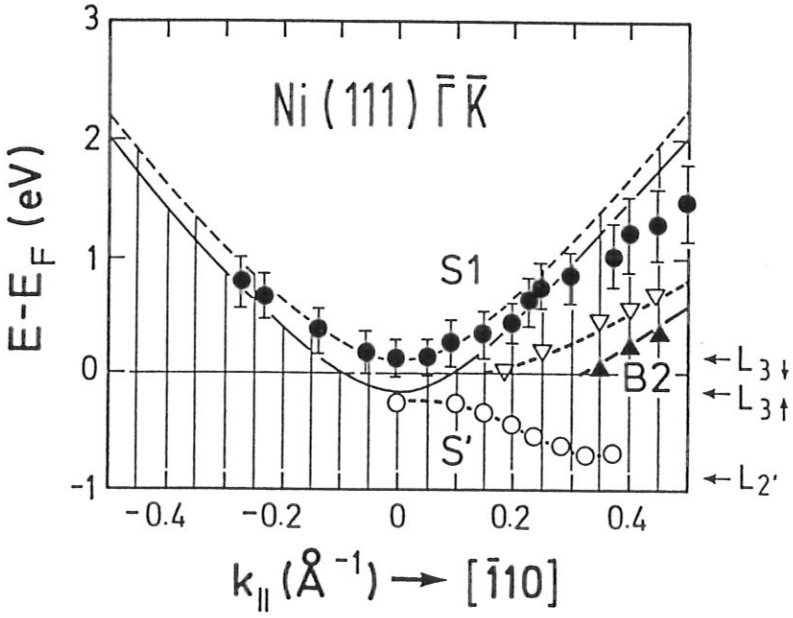


Abb. 34: *$E(k_{\parallel})$-Diagramm für Ni(111) im $\overline{\Gamma}\,\overline{K}$-Azimut. Nicht schraffiert ist der Bereich der Bandlücke. Die unterbrochene bzw. durchgezogene Linie stellt die Grenze der Minoritäts- bzw. Majoritätsbandlücke dar. Eingezeichnet sind im weiteren: ein besetzter Oberflächenzustand S' (offene Kreise) [Himpsel und Eastman (1978)], ein unbesetzter Oberflächenzustand (Resonanz) S1 (ausgefüllte Kreise), spinaufgelöste experimentelle (Dreiecke) und theoretische (Linien) Daten eines sp-Bands B2. Die offenen Dreiecke kennzeichnen die Minoritäts- und die ausgefüllten die Majoritätsdaten.*

ten, der 0.9 eV unter der Fermienergie liegt. Für die Volumenbänder an diesem kritischen Punkt wird von der Theorie eine Austauschaufspaltung in der Größenordnung von 100 meV vorhergesagt [Noffke (1993)].

In Abb. 34 ist das $E(k_{\parallel})$-Verhalten von S1 dargestellt. Die schraffierte Fläche kennzeichnet den Bereich, in dem Volumenbänder existieren. Die unterbrochene (durchgezogene) Linie stellt die Grenze der Bandlücke für die projizierte Minoritäts- (Majoritäts-) Bandstruktur dar. Im weiteren sind der mit PES beobachtete Oberflächenzustand S' [Himpsel und Eastman (1978)] und die spinaufgelösten Daten des sp-Zustands (B2) eingetragen. Bei $k_{\parallel} = 0$ liegt S1 an der Kante der Bandlücke. Da diese durch den L_3-Punkt gebildet wird und daher keine Überschneidung mit Volumenzuständen gleicher Symmetrie vorliegt, ist S1 am $\overline{\Gamma}$-Punkt ein echter Oberflächenzustand. Mit zunehmendem $k_{\parallel}$ überlappt S1 immer stärker mit Volumenzuständen und entspricht dort der Oberflächenresonanz, die bereits von Goldmann et al. (1985a) beobachtet wurde.

Bei $\overline{\Gamma}$ ist der Oberflächenzustand teilweise besetzt. Da gleichzeitig eine Spinaufspaltung von ca. 100 meV vorliegt, trägt S1 zum magnetischen Moment der Ni(111)-Oberfläche bei. Im Gegensatz zu den bisher an anderen Flächen beobachteten, vollkommen besetzten bzw. unbesetz-

ten Oberflächenzuständen handelt es sich bei S1 um einen wirklich magnetischen Oberflächenzustand. Über die Größe des von S1 verursachten magnetischen Moments und eine damit eventuell verbundene Erhöhung des Gesamtmoments der Oberfläche kann leider nichts ausgesagt werden, da das Experiment nur für definierte Punkte im $\vec{k}$-Raum Informationen liefert und nicht über die gesamte Brillouin-Zone mittelt.

5.2 Nichtmagnetischer Oberflächenzustand bei O-Adsorption

Die Spinabhängigkeit des Oberflächenzustands an Ni(111) demonstriert, daß die saubere Nickeloberfläche magnetisch aktiv ist. Wie verändern sich aber die magnetischen Eigenschaften bei Adsorption von unmagnetischen Fremdatomen? Theoretische und experimentelle Untersuchungen haben für verschiedene Adsorbate an unterschiedlichen magnetischen Oberflächen eine Reduktion des magnetischen Moments beobachtet (siehe Kap. 2.5). Zum Beispiel wird in Messungen zur Ferromagnetischen Resonanz bei H- und CO-Adsorption auf Eisen und Nickelschichten von magnetisch *toten* Lagen berichtet [Göpel (1979)].

Ein reduziertes magnetisches Moment muß sich in der spinabhängigen elektronischen Struktur wiederspiegeln. Da an Nickel und Eisen die d-Bänder für das magnetische Moment verantwortlich sind, wurden mit spinaufgelöster PES und IPE speziell die adsorbatinduzierten Änderungen dieser Zustände spektroskopiert.

Mit PES wurde beim Aufbringen von O und CO auf Ni(110) ein deutlicher Rückgang in der Intensität der d-Band-Emission und eine Verkleinerung der Austauschaufspaltung beobachtet [Schmitt et al. (1985)]. Theoretisch konnten diese Erscheinungen nur mit drei bis vier magnetisch *toten* Atomlagen an Ni(110) erklärt werden [Feder und Hopster (1985)]. Bei späteren Untersuchungen am System O/Ni(110) fand man zwar ebenfalls eine Intensitätsabnahme, eine Änderung der Spinaufspaltung konnte jedoch nicht bestätigt werden [Schmitt et al. (1987)]. Eine Reduktion der d-Band-Emissionen wurde auch an S/Ni(110) entdeckt, die Austauschaufspaltung wurde allerdings auch an diesem System vom Adsorbat nicht beeinflußt. Spinaufgelöste IPE-Messungen an O/Ni(110) [Seiler et al. (1985)] und CO/Ni(110) [Feigerle et al. (1986)] zeigten beim Aufbringen der Fremdatome ebenfalls eine deutlich geringere Emission aus unbesetzten d-artigen Minoritätszuständen. Man glaubte, daß die unbesetzten Zustände des Substrats teilweise mit Adsorbatelektronen aufgefüllt werden und die reduzierte Intensität daher ein Zeichen für ein verkleinertes magnetisches Moment sei.

Fremdatome auf der Oberfläche führen zu veränderten Transmissions- und Reflexionsbedingungen für die Elektronen. Im Fall der IPE verändert das Adsorbat die Ankopplungswahr-

scheinlichkeit zwischen den Wellenfunktionen der auftreffenden Elektronen und der Zustände im Kristall. Daher kann eine Intensitätsreduktion der Emission von d-Zuständen nicht als Beweis für ein verkleinertes magnetisches Moment der Oberfläche angesehen werden. Vielmehr deutet die vom Adsorbat unbeeinflußte Spinaufspaltung der Zustände an, daß die magnetischen Eigenschaften des Volumens unverändert sind. Diese Überlegung gilt nicht nur für die Ergebnisse der IPE, sondern auch für die der PES. Will man etwas über den Adsorbateinfluß auf den Magnetismus der Oberfläche erfahren, müssen nicht Volumenbänder, sondern Zustände untersucht werden, die an der äußersten Atomlage lokalisiert sind.

Mit PES wurden an den Systemen O/Fe(110), CO/Fe(100), Xe/Fe(110) [Getzlaff et al. (1992)], S/Fe(110) [Schönhense et al. (1988a)], O/Fe(001) und S/Fe(001) [Johnson et al. (1988), Clarke et al. (1990)] solche adsorbatinduzierte Oberflächenzustände entdeckt. Sie wiesen alle eine Spinaufspaltung auf. Unbesetzte adsorbatinduzierte Zustände mit ähnlichem Verhalten wurden auf O/Ni(110) [Schönhense et al. (1988b)] und S/Ni(110) [Donath (1989)] beobachtet. Die Spinaufspaltung dieser Zustände schließt magnetisch *tote* Oberflächen offensichtlich aus. Vielmehr weist sie auf ein substratinduziertes magnetisches Moment an den Fremdatomen hin. Dies scheint jedoch den weiter oben erwähnten Messungen zu widersprechen, in denen von reduzierten magnetischen Momenten an der Oberfläche berichtet wird.

Die genannten adsorbatinduzierten Zustände sind an der sauberen Oberfläche nicht vorhanden. Sie bilden sich erst bei der Anlagerung der Fremdatome aus. Daher beschreibt ihr Verhalten nicht die Entwicklung der adsorbatinduzierten Veränderung der magnetischen Eigenschaften, sondern lediglich den Status beim Vorhandensein des Adsorbats. Auch ist die Existenz einer Spinaufspaltung alleine kein Maß für die Größe des magnetischen Moments. Die beobachteten Zustände waren entweder vollkommen besetzt oder unbesetzt. Sie tragen also nicht zum magnetischen Moment der Oberfläche bei. Die Spinabhängigkeit dieser Zustände erlaubt daher keine Rückschlüsse auf adsorbatinduzierte Modifikationen des magnetischen Moments der Oberfläche. Anders ist die Situation am System O/Ni(111). Hier konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Veränderung eines magnetischen Oberflächenzustands bei Adsorption und damit auch die Entwicklung der magnetischen Eigenschaften beobachtet werden [Passek und Donath (1993)].

Die geometrische Struktur des Systems O/Ni(111) ist mit unterschiedlichen Methoden untersucht worden [Mitchell und Graham (1982)]. Bei Raumtemperatur bildet sich mit zunehmendem O-Angebot eine p(2x2)- und eine $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30°$- Überstruktur aus, bevor die Bildung von NiO einsetzt. Die p(2x2)-Struktur entspricht einer viertel, die $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30°$-

Struktur einer drittel Monolage Sauerstoff. Die ($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R30°-Struktur wird meist als schwach ausgeprägt oder auch als gar nicht vorhanden beschrieben. Auch wir konnten diese Struktur nicht beobachten. Die p(2x2)-Überstruktur war dagegen nach einem O-Angebot von 6 L sehr deutlich im LEED-Bild zu erkennen. Untersuchungen mit LEED [Grimsby et al. (1990)], Ionen- [Narusawa et al. (1981)] und Elektronenstreuung [Haase et al. (1992)] zeigen, daß die O-Atome in der p(2x2)-Phase auf dreifach koordinierten fcc-Gitterplätzen sitzen. Die Substratoberfläche ist dabei leicht relaxiert. Die drei nächsten Nachbar-Nickelatome des Sauerstoffs sind um ca. 0.15 Å nach außen und 0.07 Å seitlich verschoben.

Die elektronische Struktur des Systems O/Ni(111) wurde bereits mit nicht-spinaufgelöster IPE untersucht [Dose et al. (1983), Altmann et al. (1985)]. Für die p(2x2)-Phase wurde ein adsorbatinduzierter Zustand ca. 1 eV über E_F entdeckt. Messungen mit einem Torsions-Oszillations-Magnetometer berichten für dasselbe System von einer deutlichen Reduktion des magnetischen Moments [Elmers und Gradmann (1988)]. Ein Sauerstoff-Atom vernichtet ca. vier Nickel-Momente. Die O-Bedeckung von 0.25 Monolagen führt also zu einer magnetisch *toten* Nickel-Atomlage.

In Abb. 35 sind spinintegrierte und spinaufgelöste IPE-Spektren des Systems O/Ni(111) bei senkrechtem Elektroneneinfall für unterschiedlich hohe O-Dosierung gezeigt. Im Spektrum der sauberen Oberfläche sind die Strukturen S1 und S2 deutlich ausgeprägt. S1 stammt von dem im vorangegangenen Kapitel besprochenen, teilweise besetzten kristallinduzierten Oberflächenzustand (Kap. 5.1), und S2 entspricht einem Bildkraftzustand (Kap. 6.1). Mit zunehmender O-Bedeckung verliert dieser Bildkraftzustand an Intensität. Gleichzeitig verschiebt sich seine energetische Lage zu höheren Energien. An Ni(111)-p(2x2)-O hat diese Verschiebung einen Wert von ca. 0.9 eV erreicht.

In ähnlicher Weise wandert auch die Struktur S1 mit zunehmender O-Dosierung zu höheren Energien. Für die p(2x2)-Überstruktur liegt S1 1.1 eV über E_F. Der Zustand ist nun vollkommen unbesetzt und trägt somit nicht mehr zum magnetischen Moment bei. Besonders deutlich ist der kontinuierliche Übergang vom teilweise besetzten zum unbesetzten Zustand beim Vergleich des spinintegrierten Spektrums von 2.3 L mit den Daten der sauberen Oberfläche (durchgezogene Linie in Abb. 35) zu sehen. Der Übergang erscheint bereits bei geringer O-Bedeckung vollständig über E_F, daher wird eine verstärkte Emission von S1 beobachtet. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den spinaufgelösten Daten wieder. Die niederenergetische Majoritätsflanke von S1 ist für 2.3 L weiter von der Fermikante entfernt als für das saubere Nickel. Während S1 für beide Spinorientierungen mit zunehmendem Sauerstoffan-

gebot zu höheren Energien wandert, bleibt nahe E_F eine Struktur mit hauptsächlich Minoritätscharakter zurück. Diese Emission kann indirekten Übergängen in Minoritäts-d-Bänder zugeordnet werden. Bei höherer O-Dosierung ist im selben Energiebereich allerdings auch im Majoritätskanal Intensität vorhanden. Diese wird eventuell durch Spin-Flip-Prozesse am Sauerstoff hervorgerufen [Schmitt et al. (1987)]. Bei O-Bedeckungen über 0.25 Atomlagen wird die p(2x2)-Überstruktur im LEED-Bild undeutlicher und verschwindet schließlich völlig. Auch die elektronische Struktur verändert sich weiter (Abb. 35, 6.8 L). Auf dieses Verhalten wird hier jedoch nicht näher eingegangen.

Um den Symmetriecharakter des Oberflächenzustands an Ni(111)-p(2x2)-O zu ermitteln,

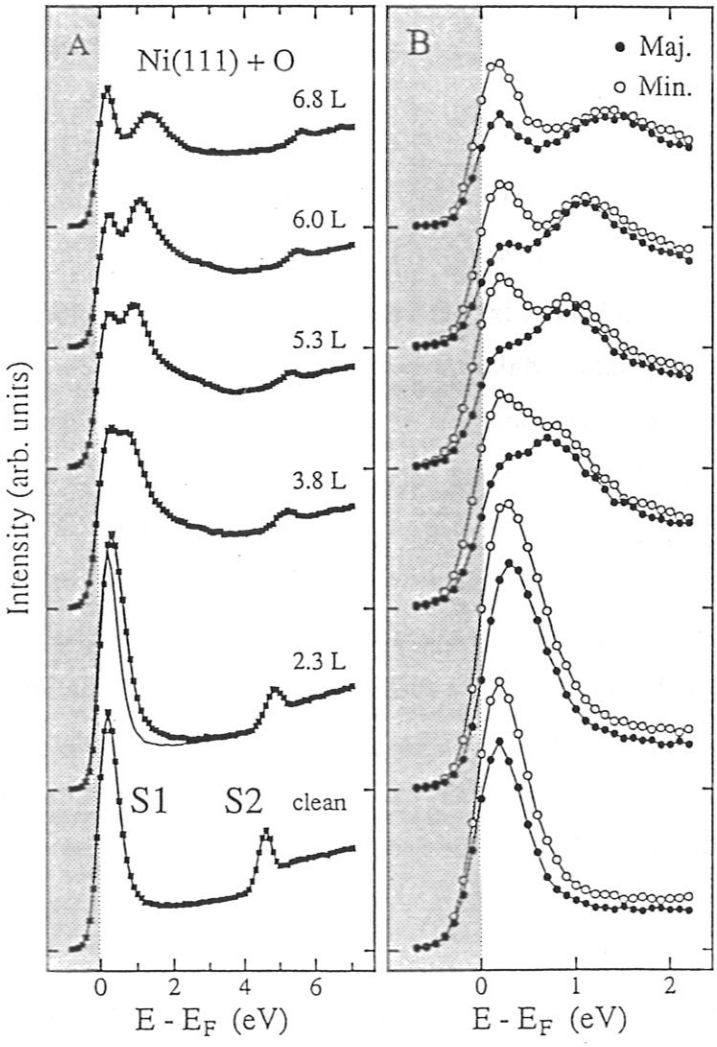


Abb. 35: *Spinintegrierte (links) und spinaufgelöste (rechts) IPE-Spektren von Ni(111) bei senkrechter Elektroneninzidenz für unterschiedliche O-Dosierungen. S1 und S2 werden durch Übergänge in einen kristallinduzierten bzw. einen bildladungsinduzierten Oberflächenzustand verursacht. Im Spektrum von 2.3 L Sauerstoff sind zum Vergleich die Daten der sauberen Oberfläche als durchgezogene Linie mit eingezeichnet.*

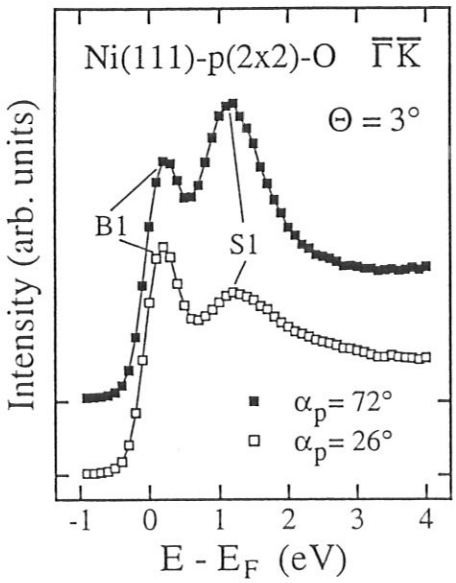


Abb. 36: *Spinintegrierte IPE-Spektren an Ni(111)-p(2x2)-O für fast senkrechten Elektroneneinfall bei unterschiedlichen Photonennachweiswinkeln α_p.*

wurden bei einem Elektroneneinfall von $\Theta = 3°$ unter verschiedenen Photonennachweiswinkeln IPE-Spektren aufgezeichnet (Abb. 36). Für größere Nachweiswinkel sind höhere Photonenintensitäten zu beobachten. Dieses Verhalten weist auf die Λ_1-Symmetrie von S1 hin.

In Abb. 37 sind für Ni(111)-p(2x2)-O spinintegrierte und -aufgelöste IPE-Spektren als Funktion des Elektroneneinfallswinkels gezeigt. S1 dispergiert für die unterschiedlichen O-Dosierungen ähnlich wie an der sauberen Oberfläche mit zunehmendem Elektroneneinfallswinkel zu höheren Energien, gleichzeitig wird die Struktur breiter und verliert an Intensität. Über 5 eV ist der nur noch schwach ausgeprägte Bildkraftzustand (S2) zu sehen, der ebenfalls mit größeren Θ zu höheren Energien wandert. Bei $\Theta = 0°$ sind nahe E_F hauptsächlich Übergänge in Minoritäts-d-Zustände zu beobachten. Ab $\Theta = 10°$ erscheint ein Minoritäts- und ab ca. 15° das zugehörige Majoritäts-sp-Band (B2) über E_F. Diese Volumenzustände zeigen an der O-bedeckten Probe dasselbe Dispersionsverhalten wie an der sauberen Oberfläche (Kap. 4.1). Die energetischen Positionen dieser Zustände sind gegenüber den Spektren der sauberen Probe etwas verschoben, da die geänderte Austrittsarbeit bei gleichem Elektroneneinfallswinkel zu anderen $k_{||}$-Werten führt. Auch die Intensität ist gegenüber den Messungen am sauberen Nickel reduziert.

In Abb. 38a ist das E($k_{||}$)-Verhalten des Oberflächenzustands für die saubere Oberfläche und für eine O-Dosierung von 3.8 L und 6 L gezeigt. Die Zustände sind für kleine $k_{||}$-Werte mit zunehmender O-Bedeckung weiter von der unteren Kante der Bandlücke der projizierten Volumenbandstruktur entfernt. Für große Wellenvektoren nähern sie sich der Grenze der Bandlücke an. S1 liegt in einer Bandlücke; dies demonstriert, daß es sich bei S1 um einen

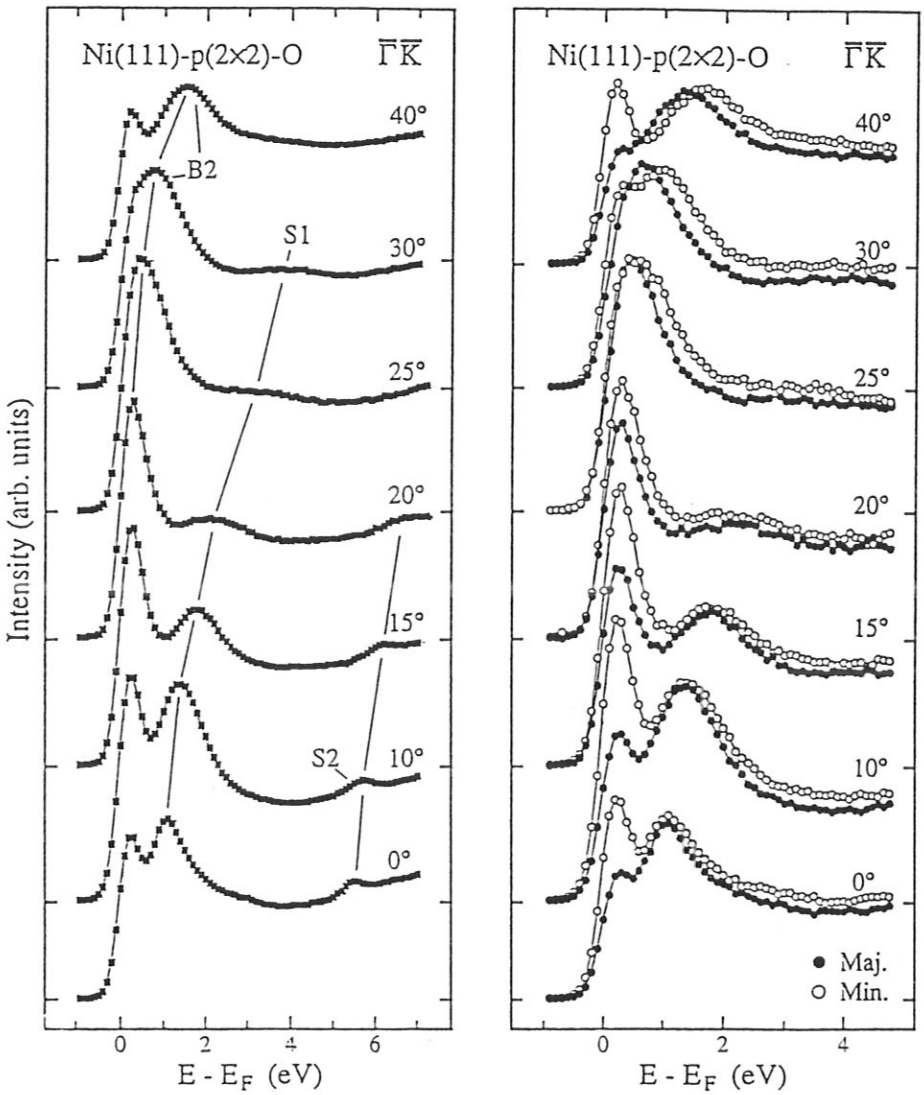


Abb. 37: *Spinintegrierte (links) und spinaufgelöste (rechts) IPE-Spektren an Ni(111)-p(2x2)-O als Funktion des Elektroneneinfallswinkels. B2 rührt von sp-Volumenbändern her. S1 und S2 werden von Übergängen in kristallinduzierte und bildladungsinduzierte Oberflächenzustände verursacht. Die Oberflächenzustände weisen am System O/Ni(111) gegenüber der sauberen Oberfläche adsorbatinduzierte Veränderungen auf.*

Oberflächenzustand handelt. Der Oberflächen-, d.h. der zweidimensionale Charakter von S1 wurde auch in IPE-Messungen bestätigt, in welchen die Energie der nachgewiesenen Photonen variiert wurde [Desinger (1988)]. Das E($\vec{k}$)-Verhalten von S1 zeigte bei diesen Untersuchungen keine Abhängigkeit von $k_\perp$.

Die energetische Verschiebung des Oberflächenzustands S1 und des Bildkraftzustands S2 als Funktion der O-Bedeckung ist in Abb. 38b dargestellt. Der parallele Verlauf beider Kurven ist allerdings eher zufällig. Die energetische Lage von Bildkraftzuständen hängt von der Vakuumenergie ab (Kap. 6). Daher wird die energetische Verschiebung von S2 durch die

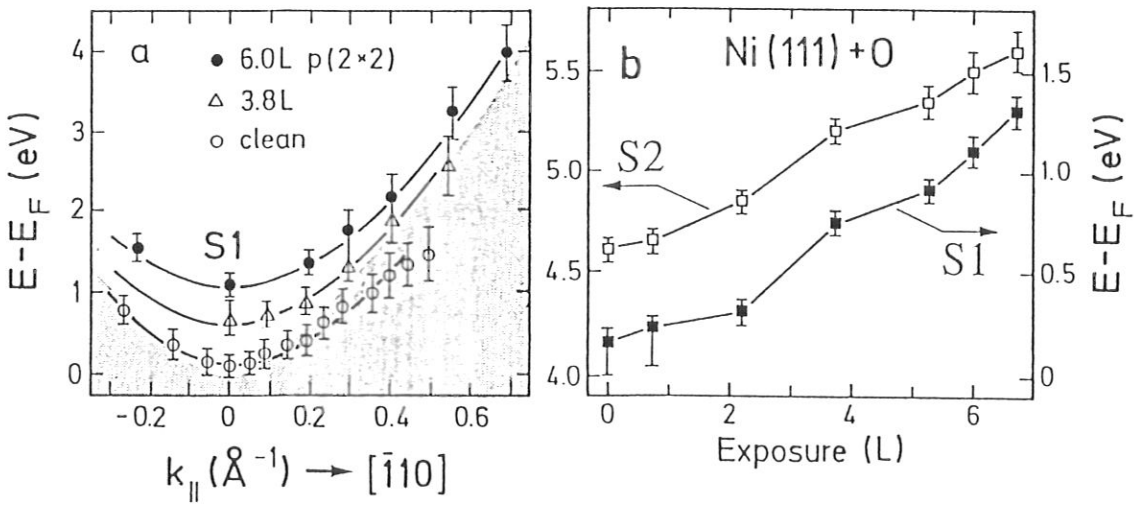


Abb. 38: *a: $E(k_{\parallel})$-Verhalten von S1 in $\overline{\Gamma}\,\overline{K}$-Richtung. Der nicht-schraffierte Bereich kennzeichnet die Bandlücke. Es sind die Dispersionen von S1 an der sauberen Oberfläche und für 3.8 L und 6 L O-Dosierung eingetragen. b: Energetische Lage von S1 und S2 bei senkrechtem Elektroneneinfall als Funktion des Sauerstoffangebots.*

O-induzierte Änderung der Austrittsarbeit hervorgerufen [Mitchell und Graham (1982)]. Die Veränderung der Energieposition von S1 ist dagegen auf den mit wachsender O-Bedeckung zunehmenden antibindenden Charakter des Oberflächenzustands zurückzuführen.

Die kontinuierliche energetische Verschiebung und die Λ_1-Symmetrie des Oberflächenzustands S1 lassen darauf schließen, daß S1 am System Ni(111)-p(2x2)-O eher einen durch das Adsorbat modifizierten kristallinduzierten als einen rein adsorbatinduzierten Oberflächenzustand darstellt. Direkte Sauerstoff-Sauerstoff-Wechselwirkung kann aufgrund des Abstands von ca. 5 Å zwischen den O-Atomen ausgeschlossen werden. Im Fall eines hauptsächlich adsorbatinduzierten Zustands würde man das Auftauchen einer neuen Struktur bei einer festen Energie erwarten. Die Intensität dieser Struktur sollte mit zunehmender O-Bedeckung, d.h. mit dem Wachsen von p(2x2)-Sauerstoff-Inseln zwar zunehmen, die energetische Lage sollte sich jedoch kaum ändern. Der Zustand S1 reagiert dagegen nicht sensitiv auf die lokale Bindung des Adsorbats, er scheint eher von langreichweitigen elektronischen Effekten beeinflußt zu werden. S1 entwickelt sich kontinuierlich aus dem p-artigen kristallinduzierten Oberflächenzustand der sauberen Oberfläche.

Da der Zustand an der obersten Atomlage lokalisiert ist, kann er uns Information über die magnetischen Eigenschaften der Oberfläche geben. An der sauberen Probe wurde für $\Theta = -12°$ eine Austauschaufspaltung von 106 ± 22 meV ermittelt. Die Spinaufspaltung von S1 bei einem nahezu äquivalenten Elektroneneinfallswinkel von $\Theta = 10°$ beträgt lediglich 22 ± 10 meV (Abb. 39 links) und ist somit fünfmal kleiner als an der sauberen Oberfläche.

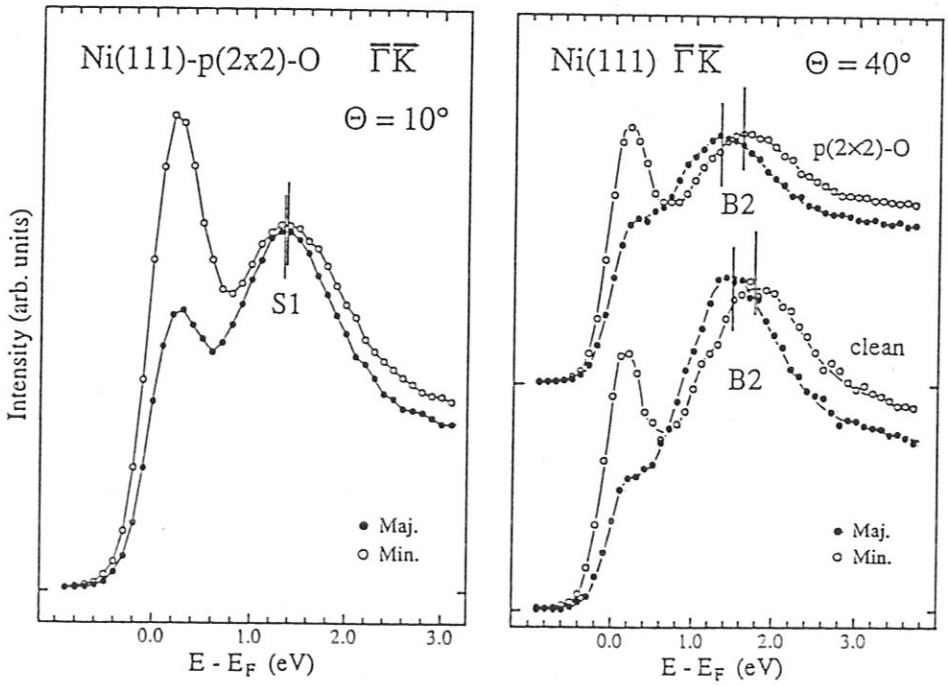


Abb. 39: *Links: Spinaufgelöstes IPE-Spektrum für Ni(111)-p(2x2)-O bei* $\Theta = 10°$. *Rechts: Spinaufgelöste IPE-Spektren bei* $\Theta = 40°$. *Die Austauschaufspaltung des sp-Volumenbands (B2) an der sauberen Oberfläche bleibt auch am System Ni(111)-p(2x2)-O erhalten.*

Für andere Θ wurden ebenfalls Werte zwischen 10 und 25 meV gefunden. Im Gegensatz dazu wird die Aufspaltung der Volumenzustände an Ni(111) kaum beeinflußt. Abb. 39 rechts zeigt die spinaufgelösten IPE-Spektren bei $\Theta = 40°$ im $\overline{\Gamma}\overline{K}$-Azimut. Der Übergang in das sp-Volumenband liegt ca. 1.5 eV über E_F. Die Intensität dieser Struktur ist in den Daten der O-kontaminierten Probe zwar deutlich reduziert, die Austauschaufspaltung von ca. 300 meV bleibt jedoch unverändert. Die leichte Energieverschiebung der sp-Band-Emission rührt von einer O-induzierten Änderung der Austrittsarbeit her. Da mit IPE nur die obersten Atomlagen untersucht werden können (siehe Kap. 7.2), zeigt die unveränderte Spinaufspaltung des Volumenzustands B2, daß der Sauerstoff hauptsächlich den Magnetismus der äußersten Atomlage abschwächt. Dies bestätigen auch spinabhängige Messungen des Probenstroms (TCS).

Bei senkrechter Elektroneninzidenz sind am sauberen Nickel deutliche Unterschiede von Minoritäts- und Majoritätselektronenstrom zu erkennen (Abb. 40a). Für Ni(111)-p(2x2)-O fallen die Kurven beider Spinorientierungen dagegen fast zusammen (Abb. 40b). Da der Probenstrom hauptsächlich durch die Reflektivität der Probe, d.h. durch die elektronische Struktur der äußersten Atomlage bestimmt wird [Schneider (1992)], deutet dies an, daß nicht nur der Zustand S1, sondern alle an der Oberfläche lokalisierten Zustände beim Vorhandensein von Sauerstoff geringere Spinabhängigkeiten aufweisen.

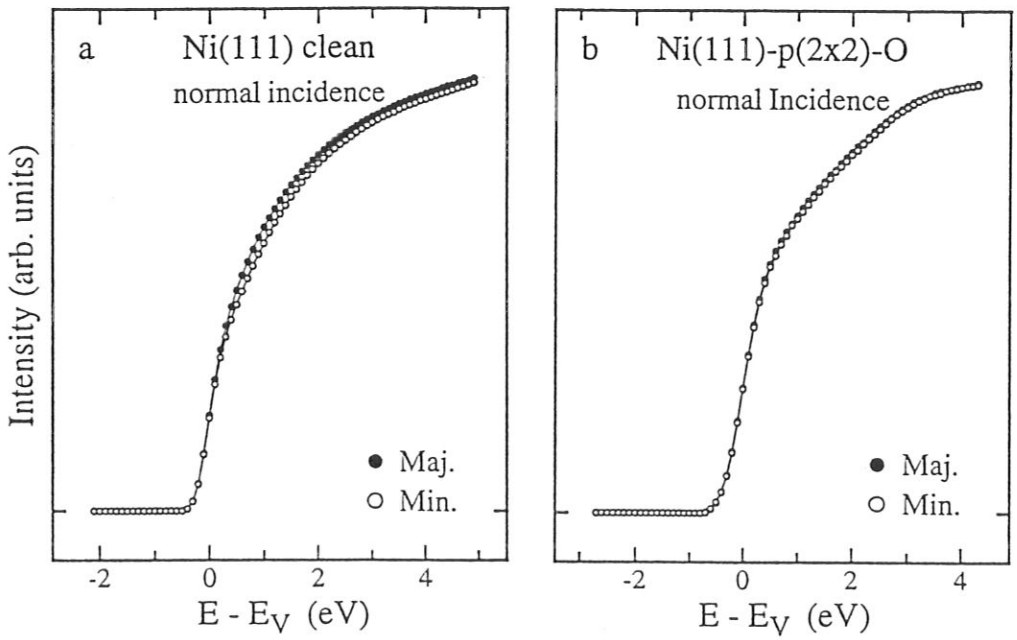


Abb. 40: *Spinaufgelöste TCS-Daten für senkrechte Elektroneninzidenz. a: an der sauberen Ni-Oberfläche; b: an Ni(111)-p(2x2)-O.*

Die Untersuchungen des Systems O/Ni(111) zeigen, wie sich eine adsorbatinduzierte Änderung der magnetischen Eigenschaften einer Oberfläche auf deren elektronische Struktur auswirken kann. Ein wirklich magnetischer Oberflächenzustand wird unmagnetisch, er trägt nicht mehr zum magnetischen Moment bei. Die Austauschaufspaltung von Volumenbändern bleibt dagegen unverändert. Der O-Einfluß ist auf die Oberfläche beschränkt.

6 Bildladungsinduzierte Zustände auf Ni(111) und Fe(110)

Bildladungsinduzierte Zustände (Bildkraftzustände) sind ebenso wie kristallinduzierte Zustände zweidimensionale Strukturen. Sie sind allerdings nicht an, sondern vor der äußersten Atomlage lokalisiert. Verantwortlich für diese Art von Oberflächenzustand ist der Bildladungseffekt. Nähert sich ein Elektron einer Metalloberfläche, so induziert es eine Bildladung, die für das Elektron ein attraktives Potential darstellt. Kann das Elektron nun nicht in den Kristall eindringen, sondern wird es an der Oberfläche reflektiert, so kann es in diesem Bildkraftpotential vor der Oberfläche eingefangen werden. Die notwendige hohe Reflektivität der Oberfläche ist dann gegeben, wenn das einfallende Elektron nicht an andere Zustände des Kristalls ankoppeln kann. Existiert bei der entsprechenden Energie eine Lücke in der Volumenbandstruktur, ist diese Voraussetzung erfüllt.

Das wasserstoffähnliche Bildladungspotential $V(z) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o}\frac{1}{4z}$ (z = Abstand von der Oberfläche) führt zu einer Rydbergserie von gebundenen Bildkraftzuständen. Die Bindungsenergie dieser Zustände liegt weniger als 1 eV unterhalb der Vakuumenergie E_V. Parallel zur Oberfläche zeigen die Zustände (n=1,2,...) ein frei-elektronenartiges $E(k_{||})$-Verhalten:

$$E(k_{||}) = E(n) + \frac{\hbar^2 {k_{||}}^2}{2m^*} \tag{22}$$

Dabei liegt der Wert für die effektive Masse $\frac{m^*}{m}$ meist nahe bei 1.

Theoretisch lassen sich die Zustände gut im Rahmen von Vielfachreflexionsmodellen beschreiben [Echenique et al. (1985), McRae (1979), Echenique und Uranga (1991)]. Diese Rechnungen ergeben, daß Bildkraftzustände nicht an, sondern ca. 4 Å vor der Oberfläche lokalisiert sind. Der daraus resultierende geringe Überlapp mit Volumenbändern führt zu sehr geringen Lebensdauerbreiten von einigen 10 meV [Schoenlein et al. (1988)].

Da die Energie der Bildkraftzustände zwischen E_F und der Vakuumenergie liegt, können diese Zustände nicht mit herkömmlicher Photoemission beobachtet werden. Lediglich der IPE und der Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) ist dieser Energiebereich zugänglich. Die Existenz von Bildkraftzuständen wurde erstmals mit IPE nachgewiesen [Dose et al. (1984), Straub und Himpsel (1984)]. Seitdem haben systematische Untersuchungen dieser Zustände stattgefunden [Echenique und Pendry (1990)]. Insbesondere ist es der 2PPE aufgrund ihrer hervorragenden Energieauflösung gelungen, an mehreren Metallen bis zu drei Zustände der Rydbergserie aufzulösen und deren Lebensdauerverbreiterung zu bestimmen.

6.1 Spinabhängigkeit der Bindungsenergie

Bildkraftzustände haben nur geringen Überlapp mit Volumenbändern. Dementsprechend ist zu erwarten, daß die Austauschaufspaltung dieser Zustände deutlich kleiner ist als die von kristallinduzierten Oberflächenzuständen und Volumenzuständen. Wodurch kann eine mögliche Austauschaufspaltung von Bildkraftzuständen hervorgerufen werden? Rechnungen im Vielfachreflexionsmodell ergeben eine umso höhere Bindungsenergie für Bildkraftzustände, je näher diese an der Oberkante der Bandlücke liegen. Die Kanten von Bandlücken sind in Ferromagnetika für die beiden Spinorientierungen energetisch aufgespalten (Abb. 41), die Oberkante von Majoritätsbandlücken ist gegenüber der der anderen Spinsorte nach unten verschoben. Bei gegebener Energie liegt ein Zustand in einer Bandlücke näher an der Majoritäts- als an der Minoritätsoberkante. Daher ist der Majoritäts-Bildkraftzustand stärker als der Minoritätszustand gebunden. Die aus dem diskutierten Verhalten resultierende Spinaufspaltung sollte eine Abhängigkeit vom $k_{||}$-Vektor aufweisen, da sich der Abstand zur Bandkante als Funktion von $k_{||}$ ändert. In Abb. 41 sind schematisch die Potentialverhältnisse des (n = 1) Bildkraftzustands an Ni(111) und Fe(110) dargestellt. An Ni(111) beträgt die Spinaufspaltung der Bandkanten ca. 300 meV, an Fe(110) dagegen ca. 2 eV. Die Bindungsenergie der Bildkraftzustände sollte daher für Fe(110) eine stärkere Spinabhängigkeit als für Ni(111) aufweisen.

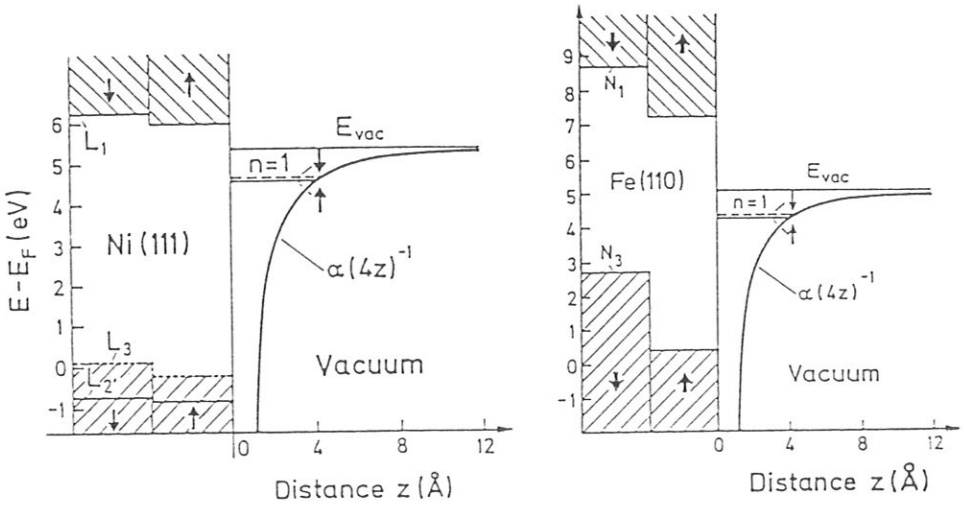


Abb. 41: *Schematische Potentialverhältnisse für den Bildkraftzustand an Ni(111) und Fe(110). Die dicke durchgezogene Linie kennzeichnet das Bildladungspotential außerhalb des Kristalls. Links davon ist die spinabhängige Energielücke dargestellt. An Ni(111) wird die Bandlücke durch sp-artige Zustände an den $L_{2'}$- und L_1-Punkten gebildet. Zwischen diesen Zuständen verläuft das oberste d-Band, welches L_3-Symmetrie aufweist. An Fe(110) wird die Bandlücke durch den N_1- und N_3-Punkt begrenzt.*

Im Rahmen des obigen Modells wurden für den (n = 1)-Zustand an Ni(111) in Abhängigkeit von der verwendeten Volumenbandstruktur Spinaufspaltungen zwischen 11 und 20 meV vorhergesagt [Himpsel (1991)]. Rechnungen im Rahmen des Einstufen-Modells ergaben für $k_{||} = 0$ eine Aufspaltung von 27 meV an Ni(111) [Schneider (1992)] und von 100 meV an Fe(110) [Borstel und Thörner (1988)].

Die bisher diskutierte Spinaufspaltung wird durch die Spinabhängigkeit des Substratpotentials hervorgerufen. Zusätzlich zu diesem Effekt kann aber auch das eventuell spinabhängige Oberflächenpotential zur Austauschaufspaltung des Bildkraftzustands beitragen. Erstmals wurde dies in Rechnungen für Fe(110) [Nekovee et al. (1993)] berücksichtigt. Für die Austauschaufspaltung des (n = 1)-Zustands werden 55 meV vorhergesagt. Der Spineffekt des Oberflächenpotentials ist entsprechend dieser Rechnung deutlich kleiner als der des Substratpotentials. Auch soll der erste Effekt dem zweiten entgegenwirken. Die durch den Bandkanteneffekt verursachte Aufspaltung wird durch die Spinabhängigkeit des Oberflächenpotentials verkleinert. Dieses Verhalten wird durch die negative Spindichte bei E_F vor der Fe(110)-Oberfläche verursacht [Wu und Freeman (1992)].

Da die zu erwartende Spinaufspaltung von Bildkraftzuständen relativ klein ist, scheint die 2PPE mit ihrer Energieauflösung von ca. 25 meV [Schuppler et al. (1990)] am ehesten in der Lage, solch kleine Aufspaltungen noch beobachten zu können. 2 PPE-Untersuchungen zeigten jedoch, daß die relativ große intrinsische Linienbreite von Bildkraftzuständen an 3d-Metallen und eine fehlende Spinanalyse für die emittierten Elektronen eine Bestimmung der Austauschaufspaltung verhindern. Der (n = 1)-Zustand an Ni(111) weist eine intrinsische Linienbreite von 84 ± 10 meV auf [Fischer et al. (1990)] und der an Fe(110) eine Breite von ca. 130 meV [Fischer et al. (1992)]. Diese Werte sind wesentlich größer als die zu erwartenden Spinaufspaltungen. Mit Hilfe von Fitprozeduren konnte dennoch eine obere Grenze von 40 meV bzw. von 80 meV für die Austauschaufspaltung des (n = 1)-Zustands an Ni(111) bzw. Fe(110) angegeben werden.

Die Energieauflösung der IPE beträgt zwar nur 300 bis 450 meV, durch das Verwenden von spinpolarisierten Elektronen ist die Bestimmung einer Spinaufspaltung jedoch nicht durch die apparative Auflösung oder die Linienbreite eines Zustands eingeschränkt. Übergänge in die Zustände werden nach Spinsorten getrennt aufgezeichnet und müssen nicht nachträglich mit Hilfe von Fitprozeduren aus einem gemeinsamen Spektrum extrahiert werden. Bildkraftzustände wurden bisher in zwei spinaufgelösten IPE-Experimenten untersucht. An Ni(110) wurde an der sauberen Probe nur eine sehr schwache Emission des Bildkraftzustands beob-

achtet, da durch das Fehlen einer Bandlücke der Reflexionsgrad der Oberfläche für Elektronen gering ist. Bei der Adsorption von Schwefel auf Ni(110) erscheint jedoch eine deutlich ausgeprägte Bildkraftstruktur in den Spektren. Sie weist eine Spinaufspaltung ΔE_{ex}von 32 $\pm$ 13 meV auf [Donath und Ertl, (1992)]. Allerdings existieren für das System S/Ni keine Rechnungen, so daß eine Bewertung dieses Ergebnisses nicht möglich ist. Eine weitere spinaufgelöste IPE-Studie an Ni(001) ergab für den (n = 1)-Zustand einen Wert von ΔE_{ex}= 13 $\pm$ 13 meV [Starke et al. (1992)]. Dies ist ein erster Hinweis auf eine von Null verschiedene Austauschaufspaltung. An Fe(110) wurden von Himpsel (1991) nicht-spinaufgelöste IPE-Messungen durchgeführt. Er schätzte im Rahmen eines einfachen Modells und unter Verwendung seiner Daten den Wert der Spinaufspaltung des Bildkraftzustands auf 30 meV ab.

Die spinaufgelösten IPE-Spektren des Bildkraftzustands an Ni(111) [Passek und Donath (1992)] und an einem 15 Atomlagen dicken Fe(110)-Film auf W(110) sind in Abb. 42a gezeigt. Für $k_{||} = 0$ ist der Übergang in den (n = 1)-Bildkraftzustand an Ni(111) bei ca. 4.6 eV und an Fe(110) bei 4.4 eV über E_F zu beobachten (eingesetzte Figur in Abb. 42a). Die spinaufgelösten IPE-Daten (Abb. 42a) weisen für Ni(111) eine kleine, für Fe(110) eine wesentlich größere Spinaufspaltung auf. Die Struktur des Bildkraftzustands ist unterlegt mit einem linear zunehmenden Untergrund, der an der hochenergetischen Seite des Peaks einen stufenartigen Anstieg zeigt. Diese Stufe wird - wie in Kap. 3.2.3 näher ausgeführt - durch die weiteren Mitglieder n = 2,3,... der Rydbergserie und durch Kontinuumszustände oberhalb E_V verursacht. Der linear ansteigende Untergrund ist auf Übergänge von gestreuten Elektronen zurückzuführen. Im gezeigten Energieintervall ist der Untergrund der Minoritätsgegenüber dem der Majoritätsdaten um einen nahezu konstanten Wert erhöht. Es finden häufiger Übergänge von gestreuten Minoritäts- als von von Majoritätselektronen statt, da oberhalb E_F mehr Minoritäts- als Majoritätszustände existieren.

Die Spektren von Ni(111) weisen für beide Spinkanäle eine nahezu identische Linienform auf. Im Gegensatz dazu ist an Fe(110) die Minoritäts- gegenüber der Majoritätsstruktur verbreitert und deren Peak zu Untergrundverhältnis reduziert. Dieses Verhalten wird durch eine Spinabhängigkeit der Lebensdauer der Bildkraftzustände an Eisen hervorgerufen (siehe Kap. 6.3). In Abb. 42b sind jeweils die spinaufgelösten Daten in einem vergrößerten Energiemaßstab gezeigt. Der Untergrund-Offset wurde so verändert, daß das Peak-Maximum beider Spinrichtungen auf gleicher Höhe liegt. Der statistische Fehler der einzelnen Meßpunkte ist kleiner als die Größe der Symbole. Die Spinaufspaltungen sind in dieser Darstellung deutlicher zu erkennen.

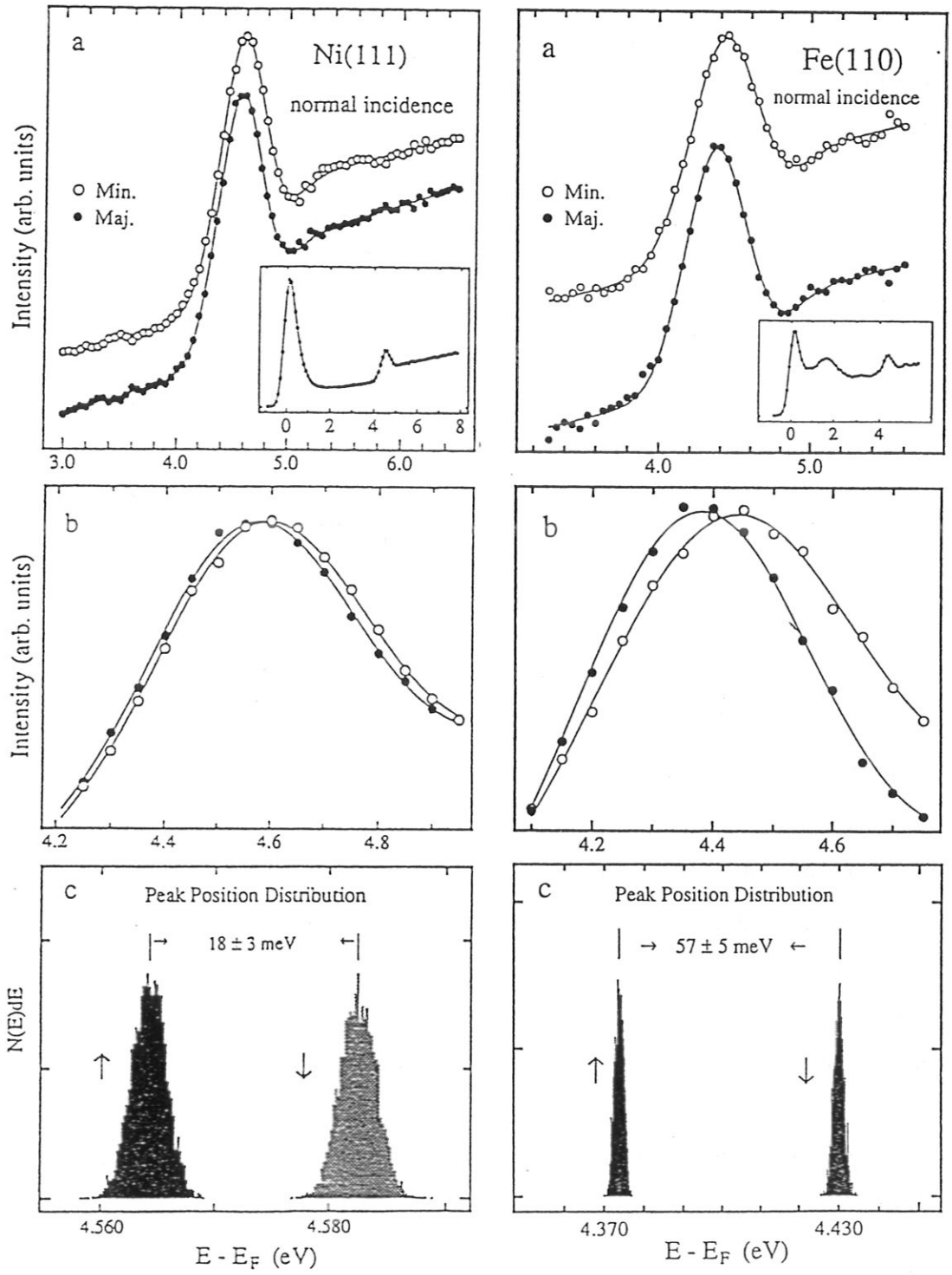


Abb. 42: *a: Spinaufgelöstes IPE-Spektrum des (n = 1)-Bildkraftzustands an Ni(111) (links) und Fe(110) (rechts) für senkrechte Elektroneninzidenz. Zusätzlich ist ein spinintegriertes Spektrum eingeblendet. b: Spinaufgelöste Daten von (a) in einem vergrößerten Energiemaßstab. Der Untergrund wurde so verschoben, daß die Peak-Maxima beider Spinrichtungen auf gleicher Höhe liegen. c: Peaklagen-Verteilung für Minoritäts- und Majoritäts-Bildkraftemission. Weitere Erläuterungen im Text.*

Um den exakten Wert der Aufspaltung zu ermitteln, wurden mit Hilfe eines Least-Squares-Fits die Peakpositionen der Bildkraftemission für beide Spinorientierungen festgelegt. Der Peak der Bildkraftemission wurde mit einer Gauß- und/oder einer Lorentzfunktion angenähert. Der stufenförmige Anstieg im Untergrund wurde durch eine Stufenfunktion simuliert, die mit der Apparatefunktion gefaltet wurde. Die Fitfunktion setzte sich also aus einer Gauß- bzw. Lorentz-, einer Stufenfunktion, einem konstanten und einem linear ansteigenden Untergrund zusammen. Als freie Fitparameter standen die Höhe und die energetische Lage der Stufe, die Steigung des Untergrunds, die Amplitude, die Breite und die Lage der Gauß- und der Lorentzfunktion zur Verfügung. Da sich für Nickel die Linienform der Minoritäts- und Majoritätsstruktur nicht unterscheidet, ist es sinnvoll, bei der Fitprozedur für beide Spinrichtungen jeweils nur dieselben Funktionen zuzulassen. Daher wurde für beide Spinsorten das Verhältnis der Amplituden von Gauß- und Lorentzfunktion festgehalten. Im Fall von Eisen wurde diese Einschränkung nicht getroffen. Die besten Fitresultate sind in Abb. 42a und b als Linien durch die Meßpunkte dargestellt. Für Ni(111) ergeben sich Peakpositionen von 4.5640 $\pm$ 0.0018 eV für das Majoritäts- und von 4.5822 $\pm$ 0.0018 eV für das Minoritätsspektrum. Die resultierende Austauschaufspaltung ist 18.2 $\pm$ 2.5 meV. Die Peakpositionen für Fe(110) liegen bei 4.373 $\pm$ 0.003 eV im Majoritäts- und bei 4.430 $\pm$ 0.004 eV im Minoritätsspektrum, woraus sich eine Aufspaltung von 57 $\pm$ 5 meV ergibt. Die hohe Genauigkeit dieser Werte kommt dadurch zustande, daß alle Meßpunkte mit einer Einzelzählrate von bis zu 135000 Ereignissen pro Spinkanal zur Bestimmung der Energieposition beitragen.

Um die Richtigkeit des Fehlers von lediglich 2.5 meV bzw. 5 meV für die Spinaufspaltung zu demonstrieren, wurde jeweils eine Serie von 3000 Pseudospektren erzeugt. Dazu wurde jeder einzelne Meßpunkt mit Hilfe eines Zufallsgenerators entsprechend der Gaußverteilung seines eigenen statistischen Fehlers variiert. Die Peakposition der so erzeugten Pseudospektren wurde mit der oben beschriebenen Fitmethode festgelegt. In Abb. 42c sind die Peakverteilungen dieser 3000 Pseudospektren aufgetragen. Die vollkommen getrennten Verteilungen von Majoritäts- und Minoritätsspektren illustrieren insbesondere auch für Nickel auf beeindruckende Art und Weise die Signifikanz der ermittelten Spinaufspaltung. Es wird deutlich, daß bei spinpolarisierter IPE das Auflösevermögen bezüglich der Spinaufspaltung einer Struktur weder von der Apparatefunktion noch von der intrinsischen Linienbreite, sondern vornehmlich von der Zählstatistik begrenzt wird.

Auch die Spinasymmetrie (Gl. 20) kann die Existenz einer Spinaufspaltung des Bildkraftzustands belegen. Abb. 43 zeigt spinintegrierte IPE-Spektren (obere Figur) und die zugehörige Spinasymmetrie A (Kreuze). Wie bereits erwähnt, wird im Falle einer Spinaufspaltung ein

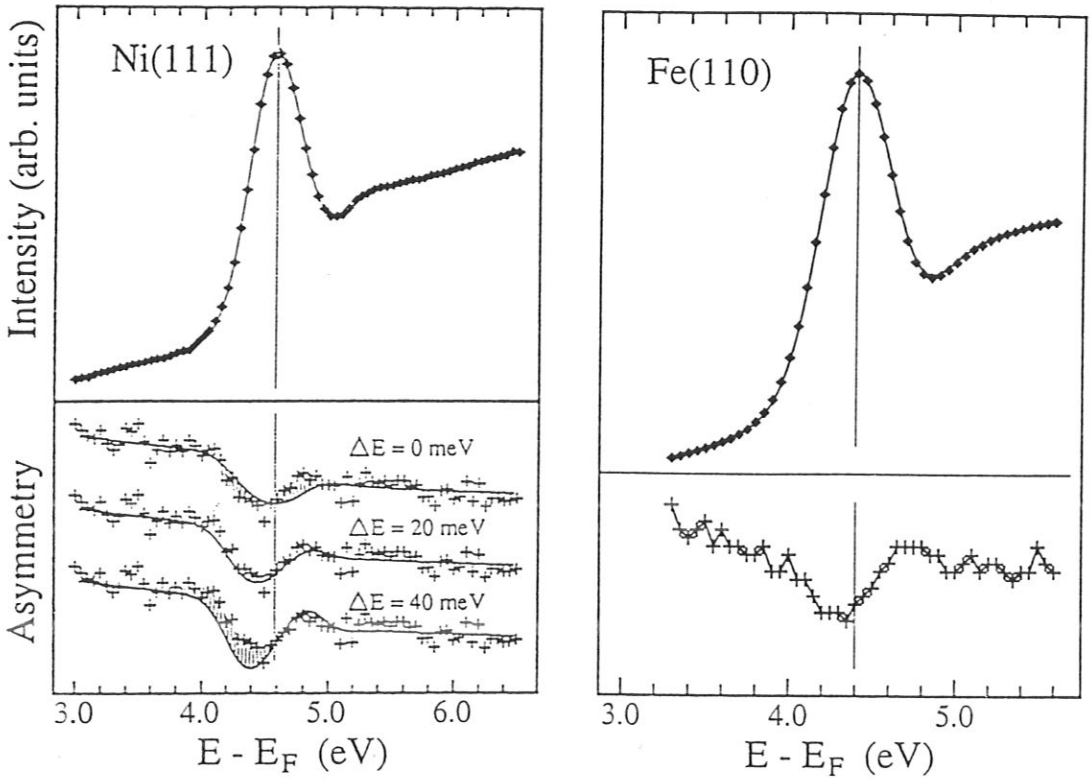


Abb. 43: *Oben: Spinintegrierte IPE-Spektren des Bildkraftzustands an Ni(111) (links) und Fe(110) (rechts). Unten: Spinasymmetrie (Kreuze). Für Ni(111) wird die experimentell ermittelte Asymmetrie mit simulierten Asymmetriekurven für drei unterschiedliche Spinaufspaltungen verglichen. Weitere Erläuterungen im Text.*

Vorzeichenwechsel der Asymmetrie erwartet. Der stark spinabhängige Untergrund unter der Emission des Bildkraftzustands verhindert dies jedoch. A nimmt im dargestellten Energieintervall Werte zwischen -13.7% und -7.5% für Ni(111) und zwischen −20% und −7% für Fe(110) an. Im Falle eines nicht-spinaufgespaltenen Zustands auf spinpolarisiertem Untergrund sollte das Minimum der Asymmetrie mit der Peakposition der IPE-Struktur zusammenfallen [Donath (1989)]. Die in Abb. 43 erkennbaren Verschiebungen zwischen diesen zwei Strukturen sind ein eindeutiges Indiz für die Existenz einer Spinaufspaltung des Bildkraftzustands an Ni(111) und Fe(110). Jedoch kann direkt aus der Asymmetrie kein Wert für die Aufspaltung gewonnen werden.

Für Ni(111) ergibt sich allerdings die Möglichkeit, mit Hilfe einer Simulation auch aus den Asymmetriedaten die Größenordnung der Austauschaufspaltung abzuschätzen. Dazu wird die Fitkurve der spinintegrierten Daten von Ni(111) (Linie durch die Meßpunkte) einmal als Quasi-Minoritäts- und einmal als Quasi-Majoritätsspektrum verwendet. Durch Addition bzw. Subtraktion eines Offsets zu diesem Minoritäts- bzw. Majoritätsspektrum wird ein realistischer spinabhängiger Untergrund erzeugt. Verschiebt man die so gewonnenen Spektren

energetisch gegeneinander, kann man einen Bildkraftzustand und dessen Spinasymmetrie bei variabler Aufspaltung simulieren. Im unteren Teil von Abb. 43 sind für Ni(111) die entsprechenden Asymmetriekurven (durchgezogene Linien) für drei angenommene Werte von $\Delta E_{\mathrm{ex}} =$ 0, 20, 40 meV dargestellt. Die gemessenen Daten (Kreuze) werden am besten mit einer angenommenen Aufspaltung von 20 meV reproduziert. Dieser Wert stimmt mit dem direkt aus den IPE-Spektren gewonnenen Resultat überein. Die beschriebene Simulationsmethode ist nur sinnvoll, wenn die Minoritäts- und Majoritätsspektren eine nahezu identische Linienform aufweisen, so daß die Quasi-Spektren gut mit den wirklichen Spektren übereinstimmen. Für den (n = 1)-Zustand an Ni(111) ist diese Voraussetzung erfüllt, für den Zustand an Fe(110) jedoch nicht.

Die beobachtete Spinaufspaltung von 18 ± 3 meV an Ni(111) bzw. 57 ± 5 meV an Fe(110) stimmen mit den theoretisch vorhergesagten Werten überein. Bildkraftzustände sind tatsächlich austauschaufgespalten. Die Aufspaltung ist hauptsächlich ein Effekt der energetischen Lage der Bandkanten, d.h. ein Effekt des Substratpotentials. Eine Spinabhängigkeit des Oberflächenpotentials ist, wie von Nekovee et al. (1993) vorhergesagt, von untergeordneter Bedeutung.

6.2 Effektive Masse

Bildkraftzustände zeigen ein frei-elektronenartiges Dispersionsverhalten (Gl. 22). Für kleine $k_{||}$ wird unabhängig von der Metalloberfläche eine effektive Masse $\frac{m^*}{m}$ nahe 1 vorhergesagt [Echenique und Pendry (1990)]. Erst wenn der Bildkraftzustand am Rand der Bandlücke liegt, werden deutliche Abweichungen von diesem Wert erwartet, da das Kristallpotential dann an Einfluß gewinnt [Giesen et al. (1987)].

An Ni(001) wurden Werte von 1.2 ± 0.2 [Goldmann et al. (1985a)] und 0.95 ± 0.15 [Starke et al. (1992)] ermittelt. Erste Messungen an Ni(111) im $\overline{\Gamma}\,\overline{M}$-Azimut berichten von einer effektiven Masse von $\frac{m^*}{m} = 1.6 \pm 0.3$ [Goldmann et al. (1985a)]. In neueren Untersuchungen wurde dieser relativ hohe Wert nicht bestätigt. Es wurden effektive Massen von 1.0 ± 0.1 [Hamza und Kubiak (1990)], 1.12 ± 0.06 [Schuppler et al. (1990)] und 1.05 ± 0.05 [Yang et al. (1991)] gefunden. Die Ursache für die Diskrepanz zwischen diesen Ergebnissen und dem Resultat der ersten Messung konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden. Für den (n = 1) Zustand an Fe(110) wird von Glöbl (1985) eine effektive Masse von 1.7 angegeben.

In Abb. 44 sind spinintegrierte IPE-Spektren von Ni(111) und Fe(110) gezeigt, welche die Dispersion des Bildkraftzustands in $\overline{\Gamma}\,\overline{K}$- bzw. in $\overline{\Gamma}\,\overline{N}$-Richtung dokumentieren. Nach Ermitt-

lung der Peakpositionen in den einzelnen Spektren wurde mit Hilfe eines Least-Squares-Fits die effektive Masse des (n = 1)-Bildkraftzustands an Ni(111) für den $\overline{\Gamma}\overline{K}$-Azimut auf 1.14 ± 0.1 bestimmt. Die oben zitierten Ergebnisse für Ni(111) beziehen sich auf andere Dispersionsrichtungen, dennoch sind die ermittelten Werte für die effektive Masse sehr ähnlich. Da sich der Verlauf der Bandlücke an Ni(111) für unterschiedliche Kristallorientierungen nur geringfügig verändert und somit auch der Einfluß des Kristallpotentials auf den Bildkraftzustand relativ richtungsunabhängig ist, ist dieses Verhalten verständlich.

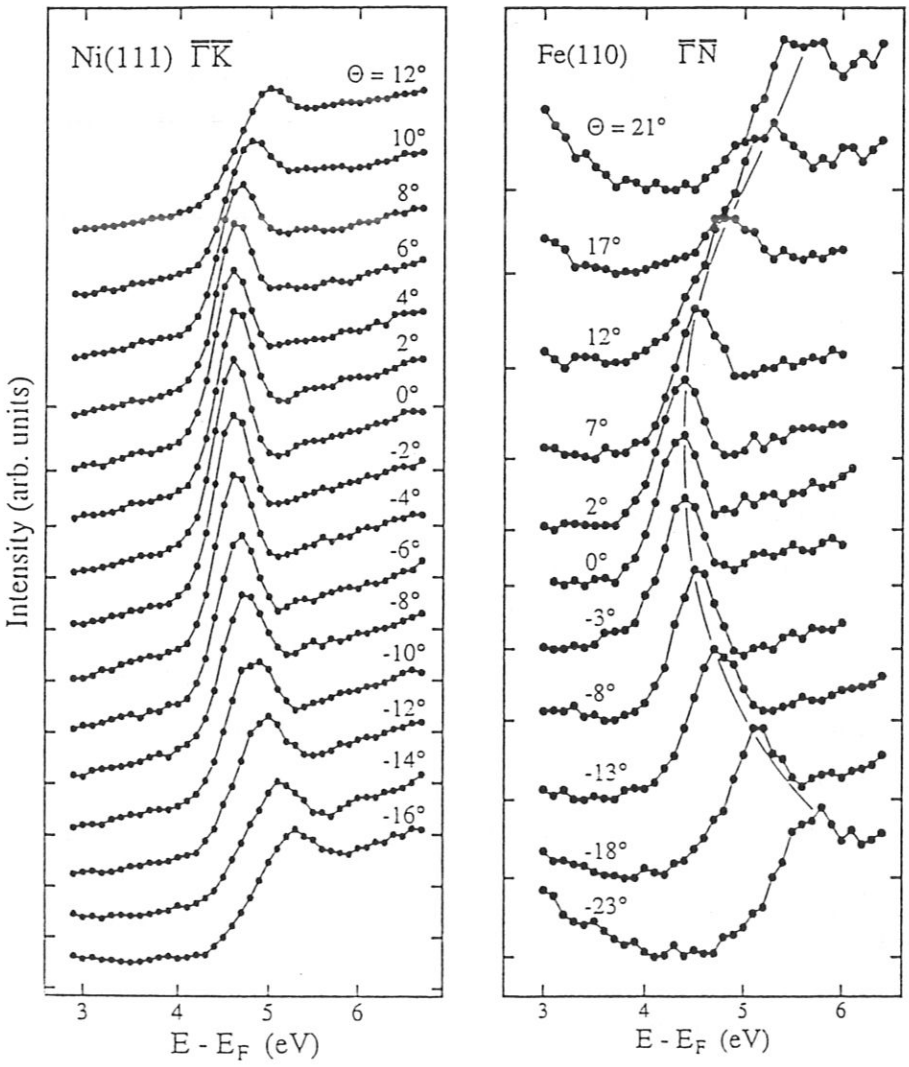


Abb. 44: *Spinintegrierte IPE-Spektren als Funktion des Elektroneneinfallswinkels, in denen die Emission des (n = 1)-Bildkraftzustands an Ni(111) (links) und Fe(110) (rechts) zu sehen ist.*

Die effektive Masse des Bildkraftzustands an Fe(110) entlang dem $\overline{\Gamma}\overline{N}$-Azimut wurde zu 1.06 ± 0.1 bestimmt. Dieser Wert weicht deutlich von der von Glöbl (1985) angegebenen effektiven Masse von 1.7 ab. Allerdings ermittelte Glöbl seinen Wert aus der Dispersion entlang der $\overline{\Gamma}\overline{H}$-Richtung. Die Bandkanten der Energielücke an Fe(110) zeigen entlang verschiede-

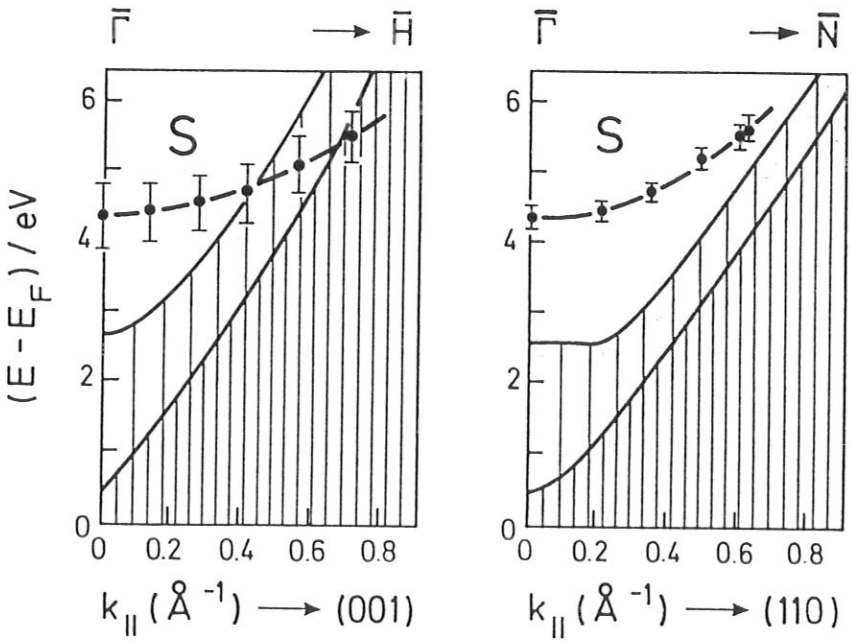


Abb. 45: *Projizierte Bandstruktur für Fe(110) mit Dispersion des Bildkraftzustands S. Doppelt (einfach) schraffiert ist der Bereich der Majoritäts- (Minoritäts-) Volumenbänder. Links: Für $k_{||}$ entlang der [001]-Richtung [M. Glöbl (1985)]; Rechts: Für $k_{||}$ entlang der [110]-Richtung.*

ner Kristallorientierungen deutlich unterschiedliches Verhalten. In $\overline{\Gamma}\,\overline{H}$ = [001]-Richtung (Abb. 45 links) verläuft die Bandlücke wesentlich steiler als im $\overline{\Gamma}\,\overline{N}$ = [110]-Azimut (Abb. 45 rechts). Der Bildkraftzustand kommt entlang der [001]-Richtung schon bei relativ kleinen $k_{||}$-Werten an den Rand der Bandlücke und überlappt schließlich mit Volumenzuständen. In diesem Bereich gewinnt das Kristallpotential an Bedeutung, weshalb für die effektive Masse deutliche Abweichungen vom Wert 1 zu erwarten sind [Giesen et al. (1987)]. Entlang [110] ist die Situation völlig anders. Die Bandlücke verläuft flach, so daß der Bildkraftzustand auch bei großen $k_{||}$ noch über 1 eV von der Bandkante entfernt ist. Die Werte von 1.06 und 1.7 für die effektive Masse an Fe(110) werden wohl durch den unterschiedlichen Verlauf der Bandkanten verursacht.

6.3 Spinabhängige Lebensdauer

Da Bildkraftzustände hauptsächlich vor der Oberfläche lokalisiert sind und somit der Überlapp zwischen ihren Wellenfunktionen und denen der Volumenzustände gering ist, sollten sie lange Lebensdauern aufweisen. Rechnungen sagen für Bildkraftzustände an Kupfer und Silber Lebensdauerverbreiterungen mit einer Halbwertsbreite von 10 bis 40 meV voraus [Echenique et al. (1985), de Andres et al. (1987), (1989)]. Diese Werte basieren auf einem Modell, in dem die spezielle Bandstruktur des Materials vernachlässigt wird. Die Elektronen des Me-

talls werden als ein homogener Elektronensee betrachtet, dessen Reaktion auf ein Elektron vor der Oberfläche mit Hilfe einer dielektrischen Funktion beschrieben wird. Die Wellenfunktion des Bildkraftzustands wird zum Vakuum hin als wasserstoffähnlich angenommen und innerhalb des Kristalls im Rahmen des Zweiband-Modells angenähert. Je höher die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Kristall ist, d.h. je weiter seine Wellenfunktion in das Kristallinnere reicht, umso kürzer ist die Lebensdauer des Zustands. Diese *Eindringtiefe* des Bildkraftzustands wird hauptsächlich durch die energetische Lage in der Bandlücke bestimmt. Liegt der Zustand in der Mitte der Bandlücke, ist die Eindringtiefe gering und damit die Lebensdauer groß. Befindet er sich jedoch nahe einer Bandkante, sollte der Zustand schnell zerfallen. Dieses Verhalten der Lebensdauer muß sich in der intrinsischen Linienbreite der beobachteten IPE-Struktur wiederspiegeln.

Experimentell kann die Lebensdauerverbreiterung von Bildkraftzuständen aufgrund der erforderlichen Energieauflösung direkt nur mit 2PPE ermittelt werden. Untersuchungen an verschiedenen Silber- und Kupferoberflächen erbrachten - in Übereinstimmung mit den Vorhersagen - Linienbreiten zwischen 20 und 40 meV [Steinmann und Fauster (1993)]. An Ni(111) und Ni(001) sind die (n = 1)-Bildkraftzustände weit von den Rändern der Bandlücke entfernt. Daher werden im Rahmen des obigen Modells ebenfalls relativ kleine Linienbreiten von ca. 15 meV [Schuppler et al. (1992)] erwartet. Bei 2PPE-Messungen wurden jedoch Linienbreiten von 84 ± 10 meV für Ni(111) [Fischer et al. (1990)] bzw. 70 ± 8 meV für Ni(001) [Schuppler et al. (1992)] ermittelt. Die verschiedenen Eindringtiefen der Bildkraftzustände an den beiden Flächen erklären zwar den Unterschied zwischen den zwei Werten, aber nicht deren Absolutbetrag. Auch an Co(0001) und Fe(110) wurden unerwartet große Linienbreiten von 95 bzw. 130 meV für die (n = 1)-Zustände beobachtet.

Dieses einheitliche Verhalten der 3d-Band-Ferromagnetika läßt vermuten, daß die spezielle Bandstruktur dieser Materialien die Lebensdauer des Bildkraftzustands stark beeinflußt. Fe, Co und Ni weisen eine hohe Elektronenzustandsdichte (DOS) nahe der Fermikante auf, so daß ein Bildkraftelektron viele Möglichkeiten zum Zerfall in unbesetzte Volumenzustände hat. Es wird auch diskutiert, ob unbesetzte kristallinduzierte Oberflächenzustände als Zerfallskanäle dienen können [Schuppler et al. 1992)]. Aufgrund ihres hohen Überlapps mit den Bildkraftzuständen wird sogar angenommen, daß sie hauptsächlich für die große Linienbreite verantwortlich sind [Gao und Lundqvist (1991), (1992)]. Dieser Vermutung widersprechen allerdings experimentelle Ergebnisse: An Ni(111) gibt es in der Nähe von $\overline{\Gamma}$ einen teilweise unbesetzten Oberflächenzustand, an Ni(001) und Fe(110) aber werden unbesetzte kristallinduzierte Oberflächenzustände bzw. -resonanzen zwar vorhergesagt [Garrett und Smith (1986)],

sie wurden experimentell jedoch nie beobachtet.

Da die elektronischen Zustände an Nickel und Eisen spinabhängig sind und die Lebensdauer des Bildkraftzustands durch diese Zustände beeinflußt wird, ist auch eine Spinabhängigkeit der Linienbreite zu erwarten. Die Emission des Bildkraftzustands in den spinaufgelösten Spektren von Ni(111) (Abb. 42a) zeigt keine unterschiedliche Linienbreite für die beiden Spinsorten, wogegen an Fe(110) eine deutlich breitere Minoritäts- als Majoritätsstruktur zu beobachten ist. Der exakte Wert der Lebensdauerverbreiterung kann aufgrund der mäßigen Energieauflösung der IPE nicht direkt bestimmt werden. Ist jedoch die apparative Auflösung bekannt, so kann auf die intrinsische Linienbreite der einzelnen Zustände geschlossen werden.

Unter Verwendung der mit 2PPE gefundenen intrinsischen spinintegrierten Linienbreiten des (n = 1)-Zustands an Ni(111) und Fe(110) konnte aus den spinintegrierten Daten die experimentelle Auflösung (Apparatefunktion) ermittelt werden (Kap. 3.2.3). Um nun aus den spinaufgelösten Spektren die Lebensdauerverbreiterung von Minoritäts- und Majoritäts-Bildkraftzustand zu gewinnen, werden die spinaufgelösten Spektren simuliert. Der Untergrund wird mit einer Konstanten, einer linear ansteigenden und einer Stufenfunktion, die Bildkraftemission mit einer Lorentzfunktion beschrieben. Das so erhaltene Rohspektrum wird anschließend mit der Apparatefunktion gefaltet. Die energetischen Positionen der einzelnen Strukturen sind bereits bekannt (Kap. 6.1) und werden daher festgehalten. Die Halbwertsbreite der Lorentzfunktion und deren Amplitude werden dagegen so variiert, daß eine möglichst gute Übereinstimmung mit den Meßdaten erzielt wird.

In Abb. 46 sind die Ergebnisse der Simulation für Fe(110) dargestellt. Abb. 46a zeigt die spinaufgelösten und -integrierten Meßdaten zusammen mit den simulierten Kurven (Linien durch die Meßpunkte). In Abb. 46b sind die aus der Simulation ermittelten Bildkraftemissionen separat, aber noch mit der Apparatefunktion gefaltet, zu sehen, wogegen in Abb. 46c nur noch die zugehörigen Lorentzfunktionen dargestellt sind. Die spinintegrierten Spektren setzen sich in allen drei Figuren aus der Summe der spinaufgelösten Daten zusammen. Für die Halbwertsbreite der Majoritäts- bzw. Minoritätsemission ergibt sich ein Wert von 70 $\pm$ 10 bzw. 140 $\pm$ 10 meV. Zusammen mit der Spinaufspaltung von 57 meV stimmt die resultierende spinintegrierte Linienbreite von ca. 125 meV gut mit dem 2PPE-Wert überein. Die Flächen unter der Minoritäts- und Majoritäts-Lorentzkurve sind bis auf 3% gleich. Da die Übergangswahrscheinlichkeit in den Bildkraftzustand in erster Ordnung spinunabhängig ist, deutet dieses Verhalten an, daß die Simulation die wirkliche Situation richtig beschreibt. Für Ni(111) konnte mit derselben Simulationsmethode kein signifikanter Unterschied in den Lini-

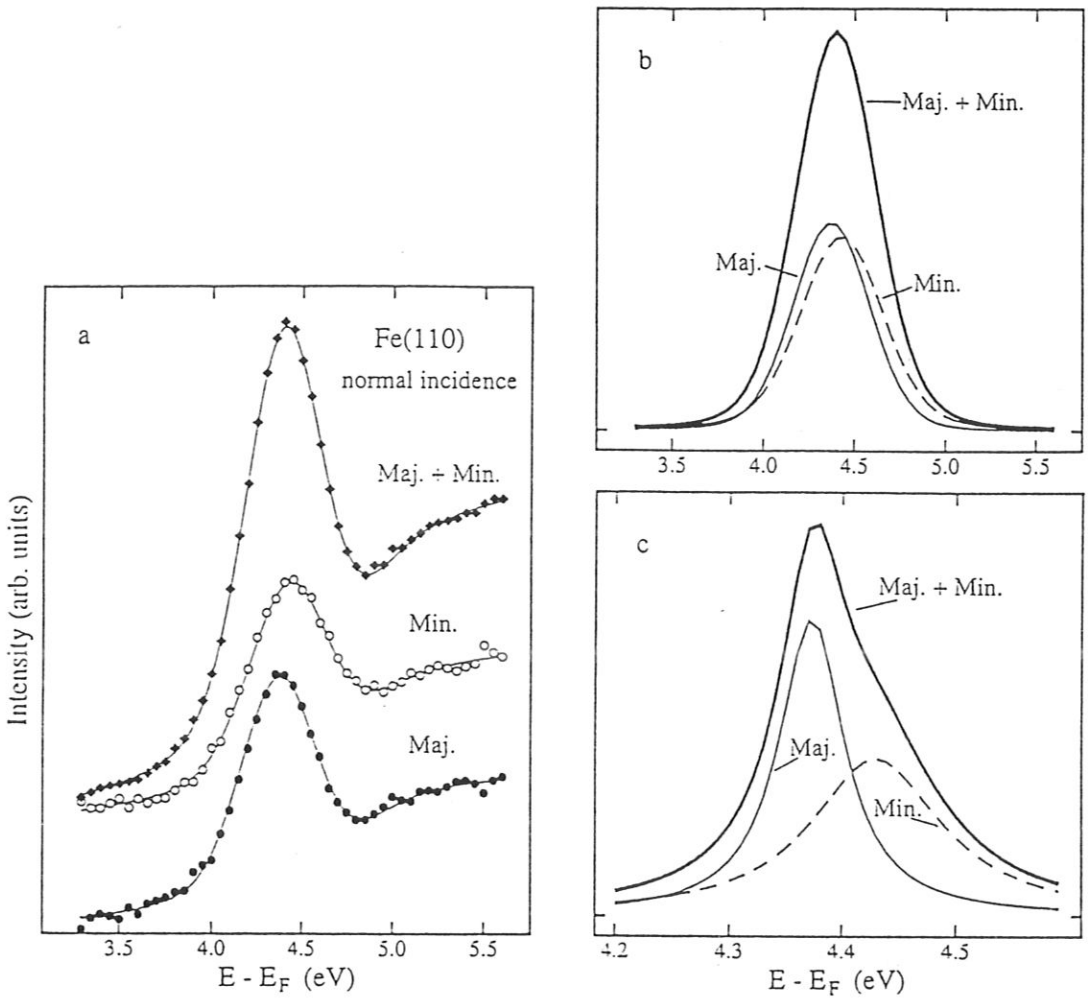


Abb. 46: *a: Spinaufgelöste und -integrierte IPE-Spektren des (n = 1)-Bildkraftzustands an Fe(110). Die Linien durch die Meßpunkte wurden mit der im Text erläuterten Simulationsmethode erzeugt. b: Simulierte Emission des Bildkraftzustands ohne Untergrund, jedoch noch mit Apparatefunktion gefaltet. c: Simulierte Emission ohne Apparatefunktion in einem vergrößerten Energiemaßstab. Die dicke durchgezogene Linie in b und c stellt die spinintegrierte Kurve, die dünne durchgezogene (unterbrochene) Linie die simulierten Majoritäts- (Minoritäts-) Daten dar.*

enbreiten beider Spinsorten festgestellt werden. Die ermittelten Halbwertsbreiten lagen bei ca. 80 meV.

Warum ist die Lebensdauer des(n = 1)-Bildkraftzustands an Fe(110) spinabhängig, an Ni(111) aber nicht? Qualitativ kann dies im Rahmen des oben diskutierten Modells erklärt werden. Der Majoritäts- (Minoritäts-) Bildkraftzustand an Ni(111) ist bei $\overline{\Gamma}$ vom unteren Rand der Majoritäts- (Minoritäts-) Bandlücke ca. 4.8 eV bzw. 4.5 eV und vom oberen 1.6 eV bzw. 1.8 eV entfernt. Für Fe(110) ist die Situation vollkommen anders, die entsprechenden Abstände zur unteren Bandkante betragen ca. 4.0 eV und 1.7 eV und zur oberen 2.8 eV und 4.3 eV. Bei Ni(111) ist die energetische Lage des Majoritäts- und Minoritäts-

Bildkraftzustands bezüglich der Bandlücke also relativ ähnlich. Der Überlapp der Wellenfunktionen von Bildkraft- und Volumenzuständen und damit auch die Lebensdauern sollten sich daher für beide Spinorientierungen nur wenig unterscheiden. Dagegen sollte an Fe(110) der Minoritäts- gegenüber dem Majoritätszustand verbreitert sein.

Vergleicht man die Linienbreiten lediglich hinsichtlich ihres geringsten Abstands zu den Rändern der Energielücke, so würde man für die Bildkraftzustände an Ni(111) und den Minoritätszustand an Fe(110) ähnliche Lebensdauerverbreiterungen erwarten. Die Meßergebnisse zeigen, daß diese Überlegung falsch ist. Entweder haben obere und untere Bandkante unterschiedlich starken Einfluß auf die Lebensdauer oder es sind Effekte von Bedeutung, die bei den durchgeführten Überlegungen nicht berücksichtigt werden.

Wie bereits erwähnt, wird die Linienbreite von Bildkraftzuständen an 3d-Band-Metallen eventuell auch durch die hohe Elektronenzustandsdichte nahe der Fermienergie beeinflußt. Kann man mit einfachen Überlegungen den Einfluß der spinabhängigen Zustandsdichte auf die Linienbreiten abschätzen? Beim Zerfall geht das Bildkraftelektron von seinem Anfangszustand $| i >$ in einen unbesetzten Zustand $| f >$ über. Die dabei freigesetzte Energie $E_i - E_f$ dient zur Elektronen-Loch-Paarbildung (siehe Abb. 47). Da bei diesem Prozeß neben der Energie auch Impuls übertragen wird, kann das Bildkraftelektron nach dem Übergang auch andere $k_{||}$-Werte aufweisen. Für eine erste Abschätzung nehmen wir daher im folgenden an, daß das Bildkraftelektron alle zu einer Endenergie E_f gehörenden $\vec{k}$-Werte erreicht. Auch sollen die Übergangs-Matrixelemente für alle Endzustände gleich sein. Unter diesen Prämissen ist die Lebensdauer von der k-integrierten Zustandsdichte n(E) des Materials abhängig. Die Übergangsrate ist proportional zur Zustandsdichte der Endenergie n(E_f), der Energie des Lochs n(E_h) und der Energie des angeregten Elektrons n(E_h+E_i − E_f). Dabei kann E_h Werte von 0 bis -(E_i-E_f) annehmen. Durch Integration über alle möglichen Loch- und

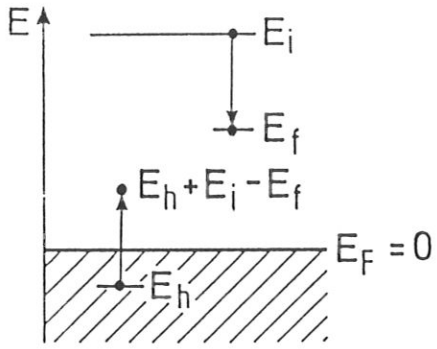


Abb. 47: *Schematische Darstellung des Zerfalls des Bildkraftzustands unter Elektronen-Loch-Paarbildung. E_i und E_f sind die Anfangs- bzw. Endenergie des Bildkraftelektrons und E_h bezeichnet die energetische Position des erzeugten Lochs. E_h kann Werte zwischen $-(E_i - E_f)$ und Null annehmen.*

Endenergien ergibt sich eine zur Gesamt-Übergangswahrscheinlichkeit proportionale Größe:

$$W(E_i) = \int_0^{E_i} n(E_f) \cdot \left(\int_0^{\epsilon} n(E_h) \cdot n(E_h + \epsilon)\, dE_h \right) dE_f \tag{23}$$

Dabei gilt $\epsilon = E_i - E_f$.

Bei den bisherigen Überlegungen wurden der Spin der beteiligten Elektronen und eine mögliche Spinabhängigkeit der Zustandsdichte außer acht gelassen. Beim Übergang des Elektrons in den Zustand $| f >$ bleibt sein Spin erhalten. Die Spinorientierung des angeregten Elektrons kann parallel oder antiparallel zu der des Bildkraftelektrons sein. Für den Majoritäts-Bildkraftzustand lautet Gl. 23:

$$W_{\uparrow}(E_i) = \int_0^{E_i} n_{\uparrow}(E_f) \cdot \left(\int_0^{\epsilon} n_{\uparrow}(E_h) \cdot n_{\uparrow}(E_h + \epsilon) + n_{\downarrow}(E_h) \cdot n_{\downarrow}(E_h + \epsilon)\, dE_h \right) dE_f \tag{24}$$

Im Falle eines Minoritätselektrons ist lediglich die Majoritäts-Zustandsdichte $n_{\uparrow}(E_f)$ durch die Minoritäts-Zustandsdichte $n_{\downarrow}(E_f)$ zu ersetzen.

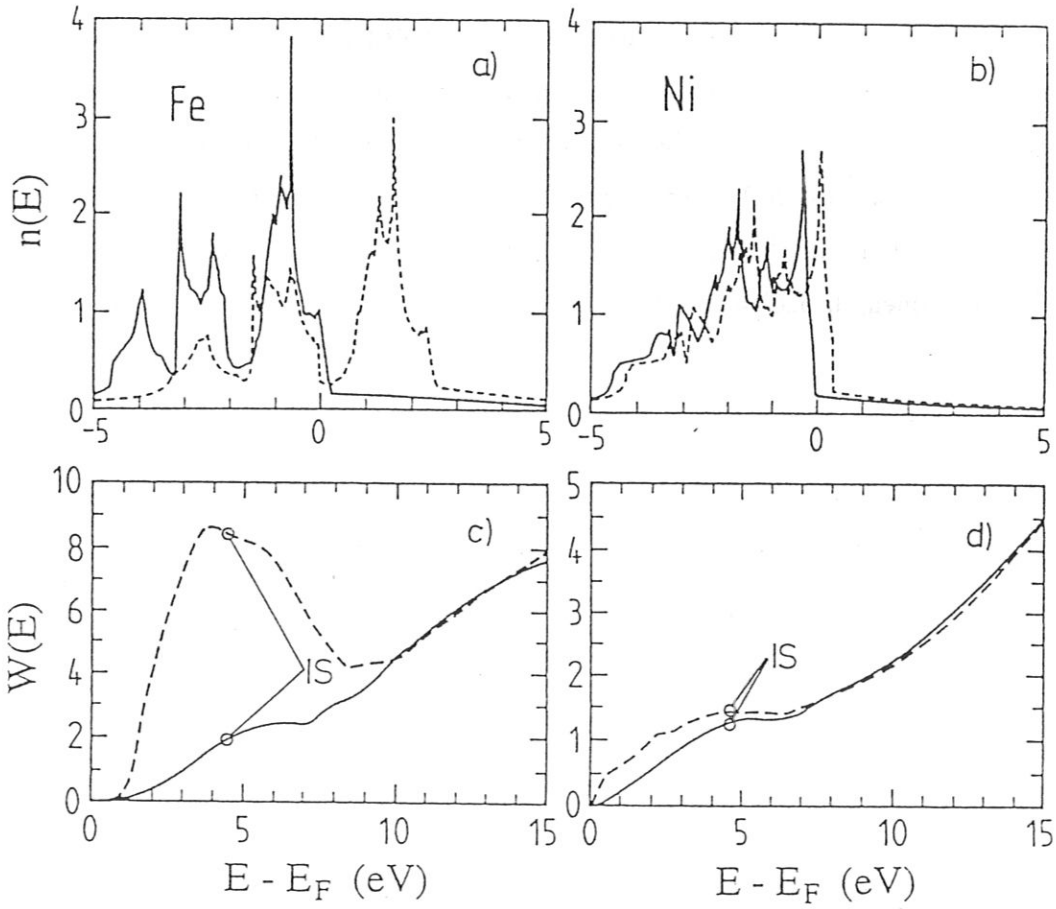


Abb. 48: *Oben: Spinaufgelöste Zustandsdichten; a: für Eisen; b: für Nickel. Unten: W(E) (siehe Text); c: für Eisen; d: für Nickel. Die Majoritäts- (Minoritäts-) Daten sind mit durchgezogenen (unterbrochenen) Linien dargestellt. IS kennzeichnet die Energie des jeweiligen Bildkraftzustands.*

Im oberen Teil von Abb. 48 sind die spinaufgelösten k-integrierten Zustandsdichten von Eisen und Nickel gezeigt. Darunter ist die zugehörige Größe $W_{\uparrow}(E_i)$ (durchgezogene Linie) bzw. $W_{\downarrow}(E_i)$ (unterbrochene Linie) aufgetragen. Für Eisen ergeben sich bei der Bildkraftenergie von 4.4 eV ca. viermal höhere Werte für die Übergangsraten von Minoritäts- als von Majoritätselektronen. Dagegen ist W(E_i) für Nickel bei 4.6 eV in beiden Spinrichtungen nahezu identisch. Die Spinabhängigkeit der Linienbreiten des (n = 1)-Bildkraftzustands läßt sich qualitativ durch Berücksichtigung aller beim Zerfall beteiligten Zustände erklären. Auch die Verhältnisse der Linienbreiten zwischen Eisen und Nickel werden durch die Größe W(E_i) richtig beschrieben. Ebenso wie die Lebensdauern sind die Absolutbeträge von W(E_i) für den Bildkraftzustand an Ni(111) und den Majoritätszustand an Fe(110) relativ ähnlich. Dagegen ist der Wert für den Minoritätszustand an Fe(110) um ein Vielfaches größer.

Mit Hilfe der Größe W(E_i) kann man unter Vernachlässigung der speziellen Wellenfunktion des Bildkraftzustands den Einfluß der Bandstruktur auf die Lebensdauer untersuchen. Umgekehrt wird im weiter oben diskutierten Modell zwar die Wellenfunktion des Bildkraftzustands, aber nicht die spezielle Bandstruktur des Substrats berücksichtigt. In beiden Näherungen wird das Verhalten der Linienbreite qualitativ richtig beschrieben. Da das letztgenannte Modell aber zu kleine Linienbreiten vorhersagt (ca. 15 meV für Ni(111) [Schuppler et al. (1992)]), sind vernünftige quantitative Vorhersagen nur bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Bandstruktur zu erwarten. Im Rahmen bereits existierender Modelle kann daher die absolute Größe der experimentell beobachteten Linienbreiten nicht bewertet werden.

7 Elektronische Zustände an dünnen Eisenfilmen auf W(110)

Neben Oberflächen stellen insbesondere ultradünne Filme Systeme mit reduzierter Dimension dar. Bringt man eine wenige Atomlagen dicke Schicht eines magnetischen Materials auf ein nichtmagnetisches Substrat auf, so kann dieser Film ein zweidimensionales magnetisches System realisieren.

Mermin und Wagner (1966) prognostizierten, daß ein zweidimensionaler isotroper Heisenbergmagnet nicht existiert. Besitzen dünne magnetische Filme also überhaupt magnetische Eigenschaften? Voraussetzung für das Theorem von Mermin und Wagner ist ein isotropes zweidimensionales System. Dies ist in der Realität jedoch nie gegeben, da zum einen das magnetische Material einseitig an das Substrat ankoppelt und zum zweiten aufgrund der Gitterstruktur meist räumliche Anisotropien existieren.

Experimentelle Untersuchungen an vielen Systemen zeigten, daß bereits im Monolagenbereich magnetische Erscheinungen zu beobachten sind (siehe Kap. 2.5). Allerdings weisen die zweidimensionalen Systeme gegenüber den zugehörigen Volumenkristallen deutliche Unterschiede in ihren magnetischen Eigenschaften auf. Die Curietemperatur ist meist erniedrigt, das magnetische Moment dagegen erhöht. Diese beiden Größen sind allerdings nicht nur von der Schichtdicke, sondern auch vom Substratmaterial abhängig. Unterschiedliche Gitterkonstanten, vor allem aber die elementspezifischen Hybridisierungen zwischen den Wellenfunktionen des Substrats und des Adatoms sind dabei von Bedeutung. So werden z.B. die 3d-Zustände der ferromagnetischen Übergangsmetalle mit W und Pd aufgrund deren unvollständig gefüllten 5d-Schalen wesentlich stärker wechselwirken als mit den Edelmetallen (Cu, Ag, Au).

Im folgenden werden schichtdickenabhängige Untersuchungen der spinabhängigen, unbesetzten elektronischen Struktur am System Fe/W(110) vorgestellt. Es werden insbesondere die Veränderungen der elektronischen Struktur beim Übergang vom dreidimensionalen zum zweidimensionalen System untersucht.

7.1 Schichtdickenabhängigkeit der elektronischen Struktur

Mit den magnetischen Eigenschaften von dünnen Eisenfilmen auf W(110) haben sich bereits mehrere theoretische und experimentelle Arbeiten beschäftigt. Hong und Freeman (1988) berechneten ein magnetisches Moment einer Fe-Monolage auf W(110) von 2.18 μ_B. Dieser Wert ist gegenüber dem für eine freie Atomlage Eisen (2.98 μ_B) deutlich reduziert. Verantwortlich dafür ist die starke Hybridisierung zwischen den Fe-3d- und den W-5d-Bändern.

Mit Mössbauer-Spektroskopie wurde gezeigt, daß eine Lage Fe auf W(110) magnetisch aktiv ist und eine Curietemperatur von 210 K aufweist [Przybylski und Gradmann (1987)]. Spinaufgelöstes LEED erbrachte für 1.3 Atomlagen Eisen eine kritische Temperatur von 300 K [Weber et al. (1990)]. Spinaufgelöste PES-Untersuchungen haben ebenfalls ergeben, daß eine Lage Fe auf W(110) ferromagnetisch ist [Kurzawa et al. (1986)]. Die Spinpolarisation der emittierten Elektronen ist gegenüber Volumeneisen allerdings um 50 % reduziert. Die Volumenbandstruktur von Eisen bildet sich erst ab einer Filmdicke von drei Lagen aus.

Aufgrund der reduzierten Curietemperatur dünner Filme wurden alle im folgenden beschriebenen Messungen bei 150 K durchgeführt. Die Präparation der Filme erfolgte gemäß dem in Kap. 3.3.2 beschriebenen Verfahren. Insbesondere soll darauf hingewiesen werden, daß zur Verbesserung der kristallinen Struktur Filme bis zu einer Dicke von sechs Atomlagen bei einer Temperatur von 350 K, dickere Eisenschichten jedoch bei 550 K ausgeheilt wurden. Bei der höheren Temperatur beginnen die dünnen Filme zu dreidimensionalen Inseln zusammenzulaufen. Dieses Verhalten wurde bei 350 K nicht beobachtet. In Abb. 49 sind spinintegrierte (links) und -aufgelöste (rechts) IPE-Spektren von unterschiedlich dicken Fe-Filmen auf W(110) bei senkrechtem Elektroneneinfall gezeigt.

Das Spektrum von sauberem W(110) stimmt mit den Messungen von Funnemann und Merz (1987) überein. Die Struktur WO nahe E_F rührt von einem Oberflächenzustand her, W1, W2 und W3 werden durch direkte und indirekte Übergänge in Volumenbänder verursacht. Mit zunehmender Eisendicke nimmt die Intensität der W-Volumenemissionen ab, denn aufgrund ihrer endlichen Eindringtiefe erreichen immer weniger Elektronen das Wolframsubstrat (siehe Kap. 7.2). In den Daten für acht Lagen Eisen ist W2 nur noch schwach ausgeprägt. Bei dieser Schichtstärke sind die in Kap. 4.2 diskutierten Übergänge in die Volumenzustände von Fe(110) bereits vollständig ausgebildet. $B1_\uparrow$ und $B1_\downarrow$ entsprechen Majoritäts- und Minoritäts-Σ_3-Zuständen, $B3_\downarrow$ stammt von einem Σ_1-Band. Zusätzlich ist über 4 eV der Bildkraftzustand S zu erkennen. Das Spektrum für sechs Fe-Atomlagen ähnelt dem von acht Lagen. Allerdings ist an der hochenergetischen Flanke von $B1_\uparrow$ eine zusätzliche Schulter zu sehen, auch ist die Bildkraftemission reduziert. Diese Abwandlungen sind auf eine geringere kristalline Ordnung zurückzuführen. Der dickere Film wurde bei höherer Temperatur ausgeheilt.

Mit abnehmender Eisenbedeckung treten die deutlichsten Veränderungen an $B1_\downarrow$ auf. Die Intensität dieser Struktur wird immer geringer, bei zwei Atomlagen ist sie fast verschwunden. Für diese Filmdicke scheint $B1_\downarrow$ auch bei einer tieferen Energie zu liegen. Die zugehörige Majoritätsstruktur $B1_\uparrow$ ändert sich weit weniger, ihre Intensität nimmt für dünnere Eisenfilme

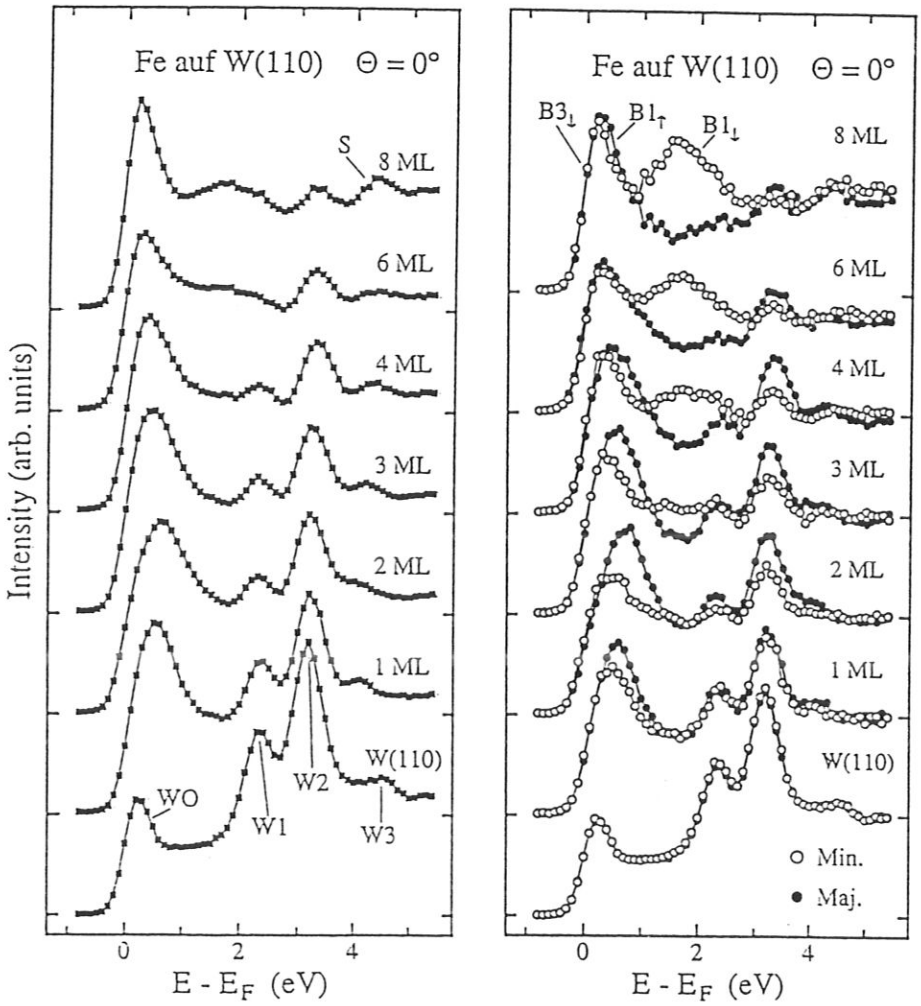


Abb. 49: *Spinintegrierte (links) und -aufgespaltene (rechts) IPE-Spektren von W(110) mit unterschiedlichen Eisenbedeckungen bei senkrechtem Elektroneneinfall. Bei dem acht Monolagen (ML) dicken Fe-Film sind die Eisen-Volumenzustände ($B1_\uparrow$, $B1_\downarrow$, $B3_\downarrow$) und der Bildkraftzustand (S1) bereits ausgebildet. W0, W1, W2 und W3 kennzeichnen Übergänge in Wolframzustände (weitere Erläuterungen im Text).*

sogar etwas zu. Auch wandert $B1_\uparrow$ von E_F weg zu etwas höheren Energien und wird dabei etwas breiter. Die Struktur $B3_\downarrow$ zeigt ebenfalls kaum Abhängigkeiten von der Schichtdicke, sie liegt bei gleichbleibender Intensität immer an der Fermienergie. Auch bei einem Elektronenwinkel von $\Theta = 8°$ (Abb. 50) verhält sich $B3_\downarrow$ für eine Monolage Eisen ebenso wie für 6 und 15 Lagen. Der zugehörige p-artige Zustand scheint weder vom Substrat noch von der Schichtdicke beeinflußt zu werden.

Für $B1_\uparrow$ ist bei $\Theta = 8°$ die Situation anders. Für eine Monolage Eisen ist die Intensität gegenüber senkrechter Elektroneninzidenz deutlich reduziert. Dieses Verhalten ist für 6 und 15 Fe-Atomlagen nicht zu beobachten. Sowohl die erhöhte Intensität und die leichte energetische Verschiebung in den Daten bei $\Theta = 0°$ als auch die reduzierte Intensität bei

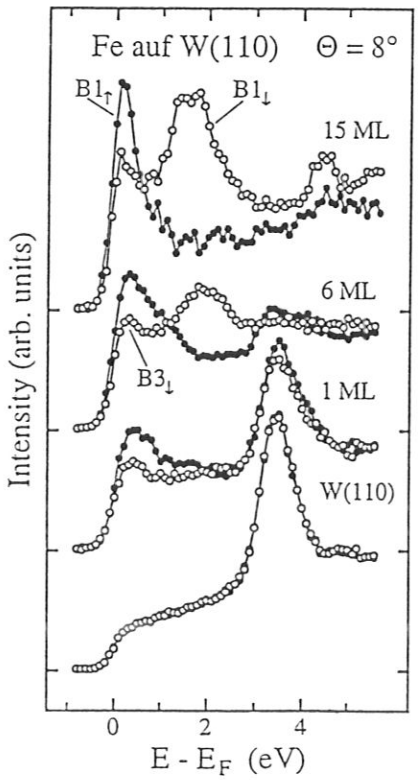


Abb. 50: *Spinaufgespaltene IPE-Spektren an W(110) mit unterschiedlichen Eisenbedeckungen bei* $\Theta = 8°$.

$\Theta = 8°$ deuten an, daß $B1_\uparrow$ für ein bis drei Lagen dicke Filme einen veränderten elektronischen Charakter aufweist. $B1_\uparrow$ wird an Volumeneisen durch Übergänge in d-artige Zustände hervorgerufen. Es wird erwartet, daß diese Bänder besonders stark mit dem W-Substrat wechselwirken. Knapp oberhalb der Fermienergie liegt der Oberflächenzustand WO. Er weist eine hohe Zustandsdichte an der Oberfläche auf und erscheint daher als Kopplungspartner für den Majoritäts-3d-Zustand des Eisens besonders wahrscheinlich. Da WO hauptsächlich an der W-Oberfläche lokalisiert ist, sollte der Hybridzustand zwischen der obersten Wolfram- und der ersten Eisenatomlage liegen. Solch einen Zustand bezeichnet man als Grenzflächenzustand. Der Minoritäts-3d-Zustand am Eisen liegt ca. 2 eV über E_F. Er kann somit nicht an den Oberflächenzustand WO ankoppeln und zeigt daher ein vollkommen anderes Verhalten. Erst ab der dritten Atomlage, wenn sich die Volumen-d-Bänder von Eisen ausbilden, ist $B1_\downarrow$ zu beobachten.

Rechnungen von Hong und Freeman (1988) für eine Lage Eisen auf W(110) bestätigen die Interpretation von $B1_\uparrow$ als Grenzflächenzustand. Die Majoritäts-Zustandsdichten der Fe- und der obersten W-Lage W(I) sind knapp über E_F erhöht (schraffiert in Abb. 51). In den tieferen W-Lagen und an Volumeneisen ist dies nicht zu beobachten. Die erhöhte Zustandsdichte (DOS) läßt auf einen zwischen dem Eisen und dem Wolfram lokalisierten Zustand schließen. Für die Minoritäts-DOS ist die Situation anders. Die Zustandsdichte der

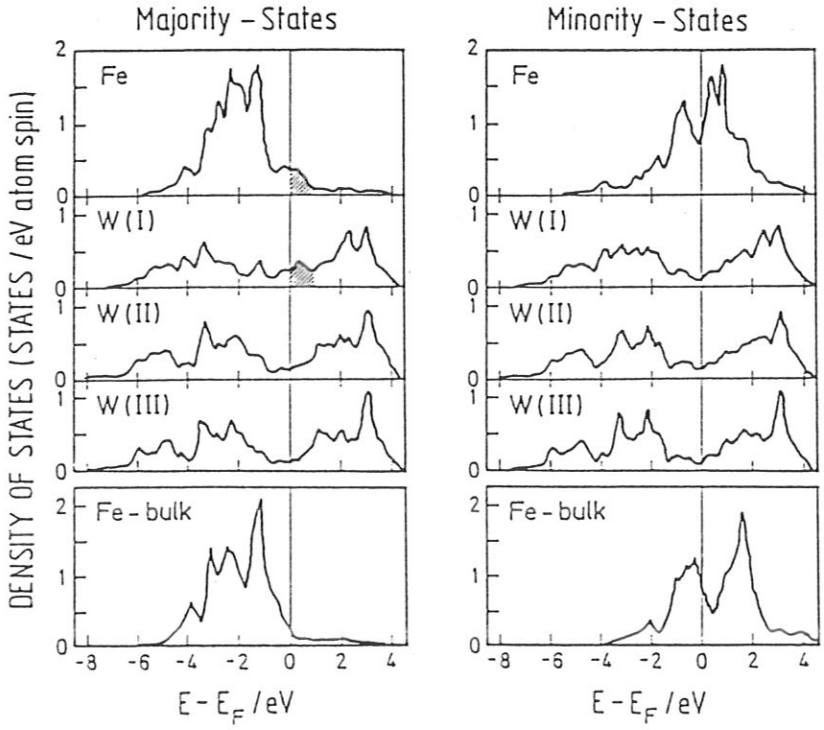


Abb. 51: *Lagenabhängige Majoritäts- und Minoritäts-Zustandsdichte für eine Monolage Fe auf W(110) (oben) und für die Oberfläche von Volumeneisen (unten) nach Hong und Freeman (1988).*

obersten W-Lage unterscheidet sich zwischen 0 und 2 eV kaum von der der tieferen Lagen. Ein Grenzflächenzustand erscheint daher als unwahrscheinlich. Es existieren an der Monolage Eisen zwischen 0 und 1 eV über E_F mehr Minoritätszustände als am Volumeneisen. Bei der energetischen Lage von $B1_\downarrow$ (1.9 eV über E_F) ist die Zustandsdichte dagegen stark reduziert. $B1_\downarrow$ ist noch nicht ausgebildet.

Die Entwicklung der Volumenbandstruktur ist auch in den TCS-Spektren zu beobachten (Abb. 52). Für ein bis vier Atomlagen dicke Eisenfilme sind mit zunehmender Schichtdicke deutliche Unterschiede in den TCS-Daten zu erkennen. Ab der vierten Fe-Lage reflektiert der Verlauf der TCS-Kurven die Volumenbandstruktur. An der Vakuumenergie E_V existiert an Fe(110) für $\Theta = 0°$ eine Bandlücke. Aufgrund des geringeren Abstands zur unteren Minoritätskante können mehr Minoritäts- als Majoritätselektronen in den Kristall eindringen. Ca. 2.5 eV über E_V wird die obere Majoritätsbandkante erreicht, das Intensitätsverhältnis zwischen Majoritäts- und Minoritätselektronen wechselt. Der obere Rand der Minoritäts-Bandlücke liegt ca. 4 eV über E_V. Oberhalb dieser Energie verliert die Bandlücke und damit auch die spinabhängige Reflexion der Elektronen an Bedeutung. Majoritäts- und Minoritätsprobenstrom gleichen sich an. Auch für 6 und 12 Fe-Lagen zeigen die TCS-Spektren einen ähnlichen Verlauf. Noch beobachtbare geringfügige Veränderungen zwischen den TCS-

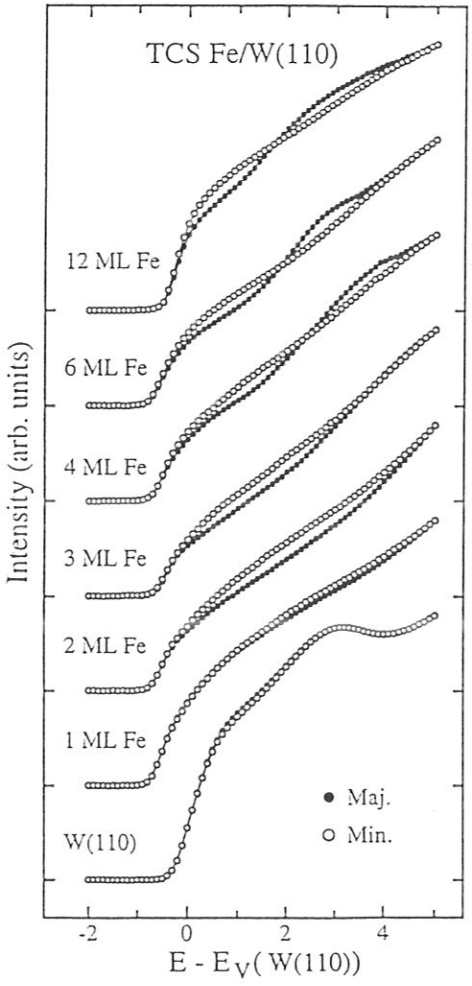


Abb. 52: *Spinabhängige TCS-Spektren für unterschiedlich dicke Fe-Filme auf W(110) bei senkrechtem Elektroneneinfall. Der Energienullpunkt liegt bei der Vakuumenergie von W(110).*

Daten dieser Fe-Filme sind auf Unterschiede in der kristallinen Ordnung zurückzuführen.

Sowohl in den IPE- als auch in den TCS-Daten ist bereits bei einer Atomlage Eisen auf W(110) eine Spinabhängigkeit zu erkennen. Eine Fe-Monolage ist also bereits ferromagnetisch, obwohl sich die elektronische Struktur dieses zweidimensionalen Systems deutlich von der des Volumens unterscheidet.

Die Substrat-Adsorbat-Kopplung ist von der Spinorientierung der Zustände abhängig. Es bildet sich ein Majoritäts-Grenzflächenzustand aus, der zugehörige Minoritätszustand wird nicht beobachtet. Die Volumenzustände des Wolframs werden durch diese spinabhängige Kopplung nicht beeinflußt. In den IPE-Spektren von Abb.49 ist keine Austauschaufspaltung der Zustände des Substrats zu erkennen. Allerdings zeigen die Übergänge in diese Zustände mit zunehmender Eisenbedeckung unterschiedliche Intensitäten für die beiden Spinorientierungen. Dieser Intensitätsunterschied ist auf die spinabhängige Eindringtiefe der Elektronen zurückzuführen.

7.2 Spinabhängige Eindringtiefe von Elektronen

Die Eindringtiefe von Elektronen ist bei einigen Meßmethoden, wie z.B. PES, IPE, AES und Sekundär-Elektronen-Spektroskopie von großer Wichtigkeit. Sie entscheidet, wie oberflächenspezifisch eine Probe untersucht werden kann. Die dominanten Prozesse, durch welche die Eindringtiefe niederenergetischer Elektronen (ca. 10 eV) bestimmt wird, sind die Elektron-Elektron-Streuung und eventuell die Elektron-Plasmonen-Wechselwirkung. Beim erstgenannten Prozeß kommt es zur Elektronen-Loch-Paarbildung. Wie in Kap. 6.3 diskutiert, wird die Lebensdauer eines Elektrons, d.h. die Häufigkeit von Streuprozessen, durch die Zustandsdichte des Materials bestimmt. Diese Überlegung zeigt, daß die Eindringtiefe von niederenergetischen Elektronen nicht - wie häufig angenommen - mit der *universellen Kurve* beschrieben werden kann, sondern materialabhängig ist [Tanuma et al. (1991)]. Schönhense und Siegmann (1993) fanden für einige Übergangsmetalle einen einfachen empirischen Zusammenhang zwischen der Eindringtiefe und der Anzahl der unbesetzten d-Zustände.

Im Fall von ferromagnetischem Material muß zusätzlich der Spincharakter der Elektronen beachtet werden. Die mittlere freie Weglänge λ ist für Majoritäts- und Minoritätselektronen unterschiedlich. Erste Hinweise für eine Spinabhängigkeit der Eindringtiefe an ferromagnetischem Material wurden mit spinaufgelöster Sekundär-Elektronen-Spektroskopie gefunden [Landolt (1986)]. Eine erhöhte Spinpolarisation der Sekundärelektronen konnte nur mit unterschiedlichen Weglängen von Majoritäts- und Minoritätselektronen erklärt werden. Exakte Werte für die Majoritäts- ($\lambda_\uparrow$) und Minoritätseindringtiefe ($\lambda_\downarrow$) wurden erstmals mit spinaufgelöster PES am System Fe/Cu(100) ermittelt [Pappas et al. (1991)]. Aus der spinabhängigen Intensitätsabnahme einer Cu-Linie bei zunehmender Dicke des Fe-Films wurden für Elektronenenergien um 12 eV über E_F Weglängen von $\lambda_\uparrow = 3.3$ und $\lambda_\downarrow = 2.6$ Atomlagen ermittelt. Dabei wurde eine exponentielle Abhängigkeit der beobachteten Intensität (I) von der Schichtdicke (d) angenommen:

$$I = I_0 e^{-d/\lambda} \tag{25}$$

I_0 ist die Intensität der Linie an der sauberen Oberfläche. Die Größe λ ist entsprechend der Spinrichtung durch $\lambda_\uparrow$ bzw. $\lambda_\downarrow$ zu ersetzen. Für spinintegrierte Messungen gilt $\lambda_{(\uparrow+\downarrow)} = 1/2\ (\lambda_\uparrow + \lambda_\downarrow)$, solange die Differenz zwischen $\lambda_\uparrow$ und $\lambda_\downarrow$ nicht zu groß ist. Am System Fe/W(110) wurden erst kürzlich ähnliche Messungen durchgeführt [Getzlaff et al. (1993)]. Für Elektronenenergien von ca. 14 eV über E_F ergaben sich Eindringtiefen von $\lambda_\uparrow = 4.6$ und $\lambda_\downarrow = 3.2$ Monolagen.

Mit IPE kann auf ähnliche Weise die freie Weglänge der Elektronen bestimmt werden. In

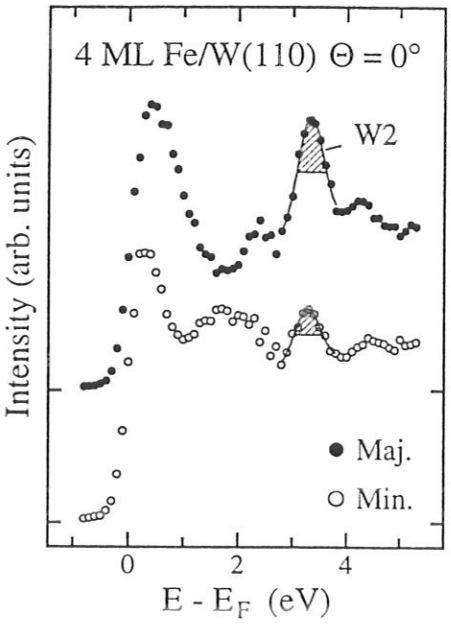


Abb. 53: *Majoritäts- und Minoritäts-IPE-Spektrum eines vier Atomlagen (ML) dicken Fe-Films auf W(110) bei senkrechter Elektroneninzidenz. Zur Bestimmung der Eindringtiefe der Elektronen wird die Fläche (schraffiert) der Wolfram-induzierten Struktur W2 bis zu einer energetischen Breite von 0.5 eV verwendet. Die Größe der Fläche wird durch Anpassen einer Gaußfunktion (durchgezogene Linie) und anschließende Integration ermittelt.*

Abb. 49 ist zu beobachten, wie die Intensität von Übergängen in Wolfram-Volumenzustände mit zunehmender Fe-Schichtdicke abnimmt, da immer weniger eingestrahlte Elektronen das Substrat erreichen. Aufgrund der höheren Minoritätszustandsdichte oberhalb E_F werden im Eisen mehr Elektronen dieser Spinsorte gestreut. Die Intensität der Wolframlinien ist daher im Minoritätsspektrum zunehmend geringer als in den Majoritätsdaten.

Für eine quantitative Auswertung der Daten wurden die Intensitätsveränderungen der W2-Struktur in Abhängigkeit von der Eisenschichtdicke bestimmt. Dazu wurden die Datensätze für die unterschiedlichen Fe-Filme zuerst auf gleichen Untergrund bei hohen Energien normiert. Der hochenergetische Untergrund ist in erster Näherung unabhängig vom Material. Da W2, W1, W3 und $B1_{\downarrow}$ nahe beieinander liegen, ist es schwierig, die einzelnen Strukturen zu trennen. Um dennoch ein Maß für die Intensität von W2 zu erhalten, wurde lediglich die Fläche unter dem Peak berücksichtigt, bei welcher die energetische Breite der Struktur unter 0.5 eV liegt (schraffierter Bereich in Abb. 53). Zu dieser Intensität trägt nur W2 bei.

Die Größe dieser Teilfläche wurde ermittelt, indem mit Hilfe eines Least-Squares-Fits eine Gaußfunktion (durchgezogene Linie in Abb. 53) durch die Meßpunkte gelegt und über die entsprechende Kurve integriert wurde. Da die energetische Breite des Wolfram-Zustands unabhängig von der Eisenbedeckung ist, stellt die so bestimmte Teilintensität einen für alle Fe-Filme konstanten Anteil der jeweiligen Gesamtintensität von W2 dar. In der schichtdickenabhängigen Veränderung der Teilfläche unter W2 spiegelt sich also die Eindringtiefe der Elektronen wieder. Normiert man die Intensitäten von W2 auf die Zählrate an der sau-

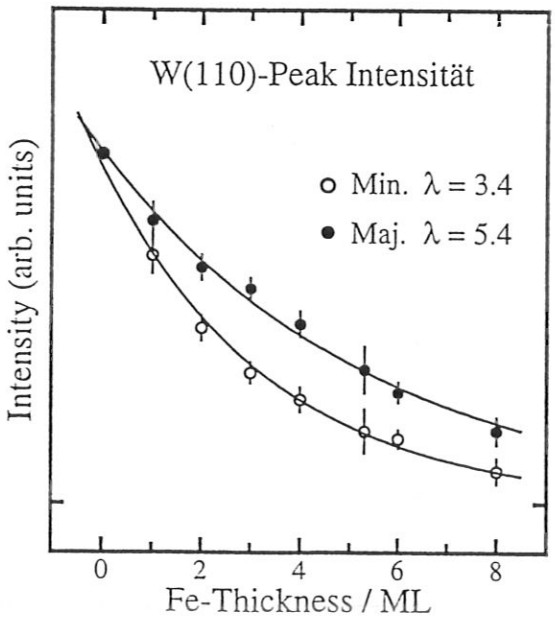


Abb. 54: *Spinabhängiger Intensitätsverlauf der Wolfram-induzierten W2-Struktur als Funktion der Fe-Schichtdicke. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen den Intensitätsverlauf für die mit Hilfe eines Least-Squares-Fits ermittelten Eindringtiefen.*

beren W(110)-Fläche, ergibt sich der in Abb. 54 gezeigte Verlauf.

Ein Least-Squares-Fit (durchgezogene Linien in Abb. 54) erbrachte gemäß Gl. 25 Eindringtiefen von $\lambda_\uparrow = 5.4 \pm 0.5$ Monolagen für Majoritäts- und $\lambda_\downarrow = 3.4 \pm 0.3$ Monolagen für Minoritätselektronen. Daraus ergibt sich eine spinintegrierte Reichweite von $\lambda_{(\uparrow+\downarrow)} = 4.4 \pm 0.6$ Monolagen. Aus der Energieposition von ca. 3 eV über E_F für W2 und der Nachweisenergie von $\hbar\omega = 9.4$ eV ergibt sich für die Energie der auftreffenden Elektronen ein Wert von ca. 12.5 eV. Die ermittelten Eindringtiefen sind etwas größer als die, welche von Getzlaff et al. (1993) mit PES ebenfalls am System Fe/W(110) gefunden wurden. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf die um 1.5 eV differierenden Elektronenenergien zurückzuführen. Die Werte von $\lambda_\uparrow = 3.3$ und $\lambda_\downarrow = 2.6$ Monolagen für das System Fe/Cu(100) sind dagegen deutlich geringer. Am System Fe/Cu(100) wächst das Eisen allerdings nicht in der bcc-, sondern in der dichter gepackten fcc-Struktur auf. Der Abstand zwischen den Fe-Lagen beträgt für Fe/Cu(100) 1.8 Åund für Fe/W(110) 2.0 Å. Die erhöhte Atomdichte scheint Auswirkungen auf die Eindringtiefe der Elektronen zu haben.

An allen Systemen werden Minoritätselektronen stärker gestreut. Dünne ferromagnetische Filme wirken also als Spinfilter. Für die Polarisation P eines anfangs unpolarisierten Elektronenstrahls gilt nach Transmission durch eine Schicht der Dicke d:

$$P = \frac{e^{-d/\lambda_\uparrow} - e^{-d/\lambda_\downarrow}}{e^{-d/\lambda_\uparrow} + e^{-d/\lambda_\downarrow}} \tag{26}$$

Für zehn Atomlagen Eisen ergibt sich ein Wert von ca. 50%. Dieser starke Filtereffekt könnte beim Nachweis und bei der Erzeugung von spinpolarisierten Elektronen ausgenutzt werden.

Schönhense und Siegmann (1993) diskutieren die Funktionsweise eines solchen Spindetektors. Sie erwarten gegenüber herkömmlichen Detektoren, die auf spinabhängiger Reflexion oder auf Spin-Bahn-Kopplungseffekten beruhen, eine um ein bis zwei Größenordnungen verbesserte Nachweiswahrscheinlichkeit.

8 Zusammenfassung

Makroskopisch beobachtbare magnetische Eigenschaften von Festkörpern spiegeln sich in einer Spinabhängigkeit der elektronischen Zustände der Materialien wieder. Daher trägt die Kenntnis der elektronischen Struktur zum *mikroskopischen* Verständnis des Magnetismus bei.

In der vorliegenden Arbeit wurden unbesetzte elektronische Zustände an der Ni(111)-Oberfläche und an unterschiedlich dicken Eisenfilmen auf W(110) vermessen. Das Hauptinteresse galt Zuständen, welche lediglich in der Oberfläche oder in ultradünnen Schichten, also an Systemen *reduzierter Dimension* existieren. Als Meßmethoden wurden die spinaufgelöste Inverse Photoemission und die Probenstrom-Spektroskopie verwendet. Die Domänenstruktur der untersuchten Proben wurde mit dem magnetooptischen Kerreffekt untersucht.

Neben zweidimensionalen elektronischen Zuständen wurden auch Volumenzustände beobachtet. An Ni(111) wurde die Austauschaufspaltung eines sp-artigen Volumenzustands in Abhängigkeit vom Wellenvektor untersucht. Mit zunehmendem $k_{\|}$ dispergiert der Zustand zu höheren Energien; dabei nimmt die Größe der Austauschaufspaltung etwas ab. Da dieses sp-Band bei kleinen $k_{\|}$ teilweise unter der Fermienergie liegt und gleichzeitig austauschaufgespalten ist, trägt es zum magnetischen Moment an Ni(111) bei. An dicken Fe-Filmen auf W(110) wurden vier Minoritäts- und zwei Majoritäts-Volumenzustände beobachtet. Die Austauschaufspaltung dieser Bänder beträgt ca. 2 eV. Für Ni(111) und für Fe(110) stimmen die beobachteten Volumenzustände mit Bandstrukturrechnungen überein.

An Ni(111) konnte ein häufig als d-Band interpretierter Zustand eindeutig als kristallinduzierter Oberflächenzustand identifiziert werden. Dieser Zustand zeigt an sauberem Ni(111) eine Aufspaltung von 100 meV und liegt bei $\overline{\Gamma}$ teilweise unter der Fermienergie. Damit trägt dieser Zustand zum magnetischen Moment der Ni(111)-Oberfläche bei. Bringt man Sauerstoff auf Ni(111) auf, so ist mit zunehmender Sauerstoffbedeckung eine kontinuierliche energetische Verschiebung dieses Zustands (S1) zu beobachten. Bei einer viertel Monolage Sauerstoff auf Ni(111) liegt S1 bei $\overline{\Gamma}$ ca. 1.1 eV über E_F. S1 trägt nicht mehr zum magnetischen Moment bei. Gleichzeitig ist die Aufspaltung des Zustands auf ca. 20% reduziert. Dieses Verhalten von S1 demonstriert, wie sich eine adsorbatinduzierte Reduktion des magnetischen Moments in der elektronischen Struktur wiederspiegeln kann. Der Einfluß des Sauerstoffs ist auf die oberste Nickelatomlage beschränkt, denn die Austauschaufspaltung von Volumenzuständen wird durch das Adsorbat nicht verändert.

Sowohl an Fe(110) als auch an Ni(111) konnte ein Bildkraftzustand spektroskopiert werden. Die Bindungsenergie dieser Zustände zeigt eine Spinabhängigkeit. Die gefundene Spin-

aufspaltung beträgt 57 ± 5 meV für Fe(110) und 18 ± 3 meV für Ni(111). Die Größe der Aufspaltungen demonstriert, daß das Potential vor der Oberfläche eine vernachlässigbare Spinabhängigkeit aufweist. Die Aufspaltung der Bildkraftzustände wird hauptsächlich durch die Reflexion der Elektronen am spinabhängigen Volumenpotential verursacht. Auch die Lebensdauer der Bildkraftzustände ist spinabhängig. Die intrinsische Linienbreite des Minoritäts-Bildkraftzustands an Fe(110) ist doppelt so breit wie die seines Spinpartners. Die Zustände an Ni(111) weisen dagegen gleiche Lebensdauern auf. Dieses Verhalten der Linienbreiten läßt sich qualitativ mit den spinabhängigen Zustandsdichten nahe der Fermienergie erklären. Für quantitative Bewertungen sind detaillierte Rechnungen wünschenswert.

Bei der Untersuchung zur Schichtdickenabhängigkeit der elektronischen Zustände von Eisen auf W(110) wurde gezeigt, daß sich die Volumenbandstruktur von Eisen zwar erst ab einer Filmdicke von drei Monolagen auszubilden beginnt, daß aber bereits eine Monolage Eisen ferromagnetisch ist. Die elektronischen Zustände dieser zweidimensionalen Struktur werden durch die Kopplung an das Wolframsubstrat beeinflußt. Majoritäts- und Minoritäts-d-Zustände der Eisenatome hybridisieren aufgrund ihrer unterschiedlichen energetischen Lage mit unterschiedlichen Wolframzuständen. Es entwickelt sich ein Majoritäts-Grenzflächenzustand, der zugehörige Minoritätszustand wird jedoch nicht beobachtet.

Im weiteren wurde am System Fe/W(110) die Spinabhängigkeit der Eindringtiefe von Elektronen untersucht. Majoritätselektronen haben eine größere mittlere Reichweite als Minoritätselektronen. Ferromagnetische Materialien stellen daher Spinfilter dar. Ist bei einer Elektronenspektroskopie die Spinpolarisation der Elektronen ein experimenteller Parameter, so müssen Einflüsse dieses Effekts berücksichtigt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden an einzelnen elektronischen Zuständen die magnetischen Eigenschaften von Systemen reduzierter Dimension untersucht. Die Resultate demonstrieren insbesondere, daß die Kenntnis der elektronischen Struktur Einblick in die Art der Wechselwirkung von ferromagnetischen mit nichtmagnetischen Materialien vermitteln kann. Die spinaufgelöste Inverse Photoemission sollte daher genutzt werden, um den mikroskopischen Ursprung von neuartigen magnetischen Phänomenen zu ergründen, welche an Systemen von magnetischen-nichtmagnetischen Schichten beobachtet wurden [Falicov et al. (1990)].

9 Literaturverzeichnis

Abraham D. L., Hopster H.,
(1987), Phys. Rev. Lett. 58, 1352

Altmann W., Desinger K., Donath M., Dose V., Goldmann A., Scheidt H.,
(1985), Surf. Sci. 151, L185

de Andres P., Echenique P. M., Flores F.,
(1987), Phys. Rev. B 35, 4529

de Andres P., Echenique P. M., Flores F.,
(1989), Phys. Rev. B 39, 10356

Bader S. D., Moog E. R., Grünberg P.,
(1985), J. Magn. Magn. Mat. 53, L295

Bas E. B., Bänninger U.,
(1974), Surf. Sci. 41, 1

Baumgart P., Hillebrands B., Güntherodt G.,
(1991), J. Magn. Magn. Mat. 93, 225

Beier T., Jahrreiss H., Pescia D., Woike T., Gudat W.,
(1988), Phys. Rev. Lett. 61, 1875

Bergmann-Schaefer,
(1987), Lehrbuch der Experimentalphysik, Band II,
Elektrizität und Magnetismus, 7. Aufl., (Walter de Gruyter, Berlin)

Bertel E.,
(1992), Persönliche Mitteilung

Borstel G., Thörner G., Donath M., Dose V., Goldmann A.,
(1985), Solid State Commun. 55, 469

Borstel G., Thörner G.,
(1988), Surf. Sci. Rep. 8, 1

Bozorth R. M.,
(1951), Ferromagnetism, (D. van Nostrand Comp., Princeton)

Braun J.,
(1993), Persönliche Mitteilung

Brookes N. B., Clarke A., Johnson P. D., Weinert M.,
(1990), Phys. Rev. B 41, 2643

Callaway J., Wang C. S.,
(1977), Phys. Rev. B 16, 2095

Capellmann H.,
(1974), J. Phys. F 4, 1466

Capellmann H.,
(1979), Z. Phys. B 34, 29

Chambers S. A., Wagener T. J., Weaver J. H.,
(1987), Phys. Rev. B 36, 8992
Chen J., Erskine J. L.,
(1992), Phys. Rev. Lett. 68, 1212
Chubb S. R., Pickett W. E.,
(1987), Phys. Rev. Lett. 58, 1248
Chubb S. R., Pickett W. E.,
(1988a), Phys. Rev. B 38, 10227
Chubb S. R., Pickett W. E.,
(1988b), Phys. Rev. B 38, 12700
Clarke A., Brookes N. B., Johnson P. D., Weinert M., Sinkovic B., Smith N. V.,
(1990), Phys. Rev. B 41, 9659
Clauberg R., Hopster H., Raue R.,
(1984), Phys. Rev. B 29, 4395

Danan H., Herr A., Meyer A. J. P.,
(1968), J. Appl. Phys. 39, 669
Darby M. I., Isaac E. D.,
(1974), IEEE Trans. Magn. MAG-10, 259
Daum W., Stuhlmann C., Ibach H.,
(1988), Phys. Rev. Lett. 60, 2741
Davydov A. S.,
(1965), Quantum Mechanics (Addison-Wesley, Reading)
Dempsey D. G., Grise W. R., Kleinmann L.,
(1978), Phys. Rev. B 18, 1270
Desinger K.,
(1988), Dissertation, Universität Würzburg
Dietz E., Gerhardt U., Maetz C. J.,
(1978), Phys. Rev. Lett. 40, 892
Donath M., Glöbl M., Senftinger B., Dose V.,
(1986), Solid State Commun. 60, 237
Donath M.,
(1988), Dissertation, Universität Würzburg
Donath M.,
(1989), Appl. Phys. A 49, 351
Donath M., Dose V.,
(1989), Europhys. Lett. 9, 821
Donath M., Schönhense G., Ertl K., Dose V.,
(1990a), Appl. Phys. A 50, 49
Donath M., Dose V., Ertl K., Kolac U.,
(1990b), Phys. Rev. B 41, 5509

Donath M.,
(1992), Persönliche Mitteilung
Donath M., Ertl K.,
(1992), Surf. Sci. 262, L49
Donath M., Passek F., Dose V.,
(1993), Phys. Rev. Lett. 70, 2802
Dose V.,
(1977), Adv. Phys. 14, 117
Dose V., Reusing G.,
(1980), Adv. Phys. 23, 131
Dose V., Glöbl M., Scheidt H.,
(1983), J. Vac. Sci. Technol. A1, 1115
Dose V., Altmann W., Goldmann A., Kolac U., Rogozik J.,
(1984), Phys. Rev. Lett. 52, 1919
Dose V., Fauster Th., Schneider R.,
(1986), Appl. Phys. A 40, 203
Dürr W., Taborelli M., Paul O., Germar R., Gudat W., Pescia D., Landolt M.,
(1989), Phys. Rev. Lett. 62, 206

Eastman D. E., Himpsel F. J., Knapp J. A.,
(1978), Phys. Rev. Lett. 40, 1514
Eastman D. E., Himpsel F. J., Knapp J. A.,
(1980), Phys. Rev. Lett. 44, 95
Eberhardt W., Plummer E. W.,
(1980), Phys. Rev. B 21, 3245
Eberhardt W., Plummer E. W., Horn K., Erskine J.,
(1980), Phys. Rev. Lett. 45, 273
Echenique P. M., Flores F., Sols F.,
(1985), Phys. Rev. Lett. 55, 2348
Echenique P. M., Pendry J. B.,
(1990), Prog. Surf. Sci. 32, 111
Echenique P. M., Uranga M. E.,
(1991), Surf. Sci. 247, 125
Eckardt H., Fritsche L.,
(1987), J. Phys. F 17, 925
Eichner S., Rau C., Sizmann R.,
(1977), J. Magn. Magn. Mat. 6, 208
Elmers H. J., Gradmann U.,
(1988), Surf. Sci. 193, 94
Erskine J. L.,
(1980), Phys. Rev. Lett. 45, 1446

Falicov L. M., Pierce D. T., Bader S. D., Gronsky R., Hathaway K. B., Hopster H. J., Lambeth D. N., Parkin S. S. P., Prinz G., Salamon M., Schuller I. K., Victora R. H., (1990), J. Mat. Res. 5, 1299

Fauster Th., Schneider R., Dürr H., (1989), Phys. Rev. B 40, 7981

Feder R., Alvarado S. F., Tamura E., Kisker E., (1983), Surf. Sci. 127, 83

Feder R., Hopster H., (1985), Solid State Commun. 55, 1043

Feigerle C. S., Seiler A., Pena J. L., Celotta R. J., Pierce D. T., (1986), Phys. Rev. Lett. 56, 2207

Fink R. L., Mulhollan G. A., Andrews A. B., Erskine J. L., Walters G. K., (1991), J. Appl. Phys. 69, 4986

Fischer N., Schuppler S., Fauster Th., Steinmann W., (1990), Phys. Rev. B 42, 9717

Fischer R., Fischer N., Schuppler S., Fauster Th., Himpsel F. J., (1992), Phys. Rev. B 46, 9691

Forstmann F., Pendry J. B., (1970), Z. Phys. 235, 75

Fu C. L., Freeman A. J., Oguchi T., (1985), Phys. Rev. Lett. 54, 2700

Fu C. L., Freeman A. J., (1989), Phys. Rev. B 40, 5359

Funnemann D., Merz H., (1987), J. Vac. Sci. Technol. A5, 657

Gao S., Lundqvist B. I., (1991), Prog. Theoret. Phys. Suppl. 106, 405

Gao S., Lundqvist B. I., (1992), Solid State Commun. 84, 147

Gardiner T. M., (1983), Thin Solid Films 105, 213

Garrett R. F., Smith N. V., (1986), Phys. Rev. B 33, 3740

Gerhardt U., Maetz C. J., Schütz A., Dietz E., (1980), J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 1141

Getzlaff M., Bansmann J., Westphal C., Schönhense G., (1992), J. Magn. Magn. Mat. 104-107, 1781

Getzlaff M., (1993), Dissertation, Universität Bielefeld

Getzlaff M., Bansmann J., Schönhense G., (1993), Solid State Commun. 87, 467

Giesen K., Hage F., Himpsel F. J., Riess H. J., Steinmann W., Smith N. V.,
(1987), Phys. Rev. B 35, 975
Glöbl M.,
(1985), Dissertation, Universität Würzburg
Gobeli G. W., Allen F. G., Kane E. O.,
(1964), Phys. Rev. Lett. 12, 94
Göpel W.,
(1979), Surf. Sci. 85, 400
Goldmann A.,
(1982), Vakuum-Technik 31, 204
Goldmann A., Donath M., Altmann W., Dose V.,
(1985a), Phys. Rev. B 32, 837
Goldmann A., Dose V., Borstel G.,
(1985b), Phys. Rev. B 32, 1971
Gradmann U., Waller G.,
(1982), Surf. Sci. 116, 539
Gradmann U., Korecki J., Waller G.,
(1986), Appl. Phys. A 39, 101
Gradmann U., Elmers H. J., Przybylski M.,
(1988), J. de Phys. 49, C8-1665
Vu Grimsby D. T., Wu Y. K., Mitchell K. A. R.,
(1990), Surf. Sci. 232, 51
Gudat W.,
(1985), J. Appl. Phys. 57, 3609

Haase J., Hillert B., Becker L., Pedio M.,
(1992), Surf. Sci. 262, 8
Hamza A. V., Kubiak G. D.,
(1990), J. Vac. Sci. Technol. A8, 2687
Hasegawa H.,
(1983), J. Phys. F 13, 1915
Heimann P., Neddermeyer H.,
(1980), J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 1143
Heimann P., Himpsel F. J., Eastman D. E.,
(1981), Solid State Commun. 39, 219
Heinen W., Carbone C., Kachel T., Gudat W.,
(1990), Vacuum 41, 493
Heinrich B., Urquhart K. B., Arrott A. S., Cochran J. F., Myrtle K., Purcell S. T.,
(1987), Phys. Rev. Lett. 59, 1756
Heisenberg W.,
(1928), Z. Phys. 49, 619

Himpsel F. J., Eastman D. E.,
(1978), Phys. Rev. Lett. 41, 507
Himpsel F. J., Knapp J. A., Eastman D. E.,
(1979), Phys. Rev. B 19, 2919
Himpsel F. J.,
(1991a), Phys. Rev. Lett. 67, 2363
Himpsel F. J.,
(1991b), Phys. Rev. B 43, 13394
Hong Soon C., Freeman A. J.,
(1988), Phys. Rev. B 38, 12156
Hubbard J.,
(1963), Proc. R. Soc. London, Ser. A: 276, 238
Hubbard J.,
(1964a), Proc. R. Soc. London, Ser. A: 277, 237
Hubbard J.,
(1964b), Proc. R. Soc. London, Ser. A: 281, 401
Hubbard J.,
(1979a), Phys. Rev. B 19, 2629
Hubbard J.,
(1979b), Phys. Rev. B 20, 4584
Hubbard J.,
(1981), Phys. Rev. B 23, 5974
Hubert J.,
(1991), Persönliche Mitteilung
Hulbert S. L., Johnson P. D., Weinert M.,
(1986), Phys. Rev. B 34, 3670

Jelitto R. J.,
(1983), Phys. Bl. 39, 95
Jepsen O., Madsen J., Andersen O. K.,
(1982), Phys. Rev. B 26, 2790
Jepsen O., Fauster Th., Himpsel F. J.,
(1984), Phys. Rev. B 29, 1078
Johnson P. D., Clarke A., Brookes N. B., Hulbert S. L., Sinkovic B., Smith N. V.,
(1988), Phys. Rev. Lett. 61, 2257
Joyner R. W., Rickman J., Roberts M. W.,
(1973), Surf. Sci. 39, 445

Kämper K.-P., Schmitt W., Güntherodt G.,
(1990), Phys. Rev. B 42, 10696
Kane E. O.,
(1964), Phys. Rev. Lett. 12, 97

Kasai H., Okiji A., Yoshimori A.,
(1983), J. Magn. Magn. Mat. 35, 22
Kevan S. D., Gaylord R.,
(1987), Phys. Rev. B 36, 5809
Kirschner J.,
(1984), Solid State Commun. 49, 39
Kishore R., Joshi S.,
(1969), Phys. Rev. 186, 484
Kittel Ch.,
(1949), Rev. Mod. Phys. 21, 541
Kolac U., Donath M., Ertl K., Liebl H., Dose V.,
(1988), Rev. Sci. Instrum. 59, 1931
Korenman V., Murray J., Prange R. E.,
(1977a), Phys. Rev. B 16, 4032
Korenman V., Murray J., Prange R. E.,
(1977b), Phys. Rev. B 16, 4048
Korenman V., Murray J., Prange R. E.,
(1977c), Phys. Rev. B 16, 4058
Kosterlitz J. M., Thouless D. J.,
(1978), in: Brewer D. F. (Ed.), Progress in Low Temperature Physics, Vol. VII B,
(North Holland, Amsterdam)
Kurzawa R., Kämper K.-P., Schmitt W., Güntherodt G.,
(1986), Solid State Commun. 60, 777

Landolt M., Campagna M.,
(1977a), Phys. Rev. Lett. 38, 663
Landolt M., Campagna M.,
(1977b), Phys. Rev. Lett. 39, 568
Landolt M.,
(1986), Appl. Phys. A 41, 83
Larsson C. G., Nilsson P. O.,
(1981), Phys. Lett. 85A, 393
Li H., Li Y. S., Quinn J., Tian D., Sokolov J., Jona F., Marcus P. M.,
(1990), Phys. Rev. B 42, 9195
Liebermann L., Fredkin D. R., Shore H. B.,
(1969), Phys. Rev. Lett. 22, 539
Liebermann L., Clinton J., Edwards D. M., Mathon J.,
(1970), Phys. Rev. Lett. 25, 232
Liebsch A.,
(1979), Phys. Rev. Lett. 43, 1431
von der Linden W., Donath M., Dose V.,
(1993), Phys. Rev. Lett. 71, 899

Liu C., Moog E. R., Bader S. D.,
(1988), Phys. Rev. Lett. 60, 2422

Macedo W. A. A., Keune W.,
(1988), Phys. Rev. Lett. 61, 475
Mankey G. J., Willis R. F., Himpsel F. J.,
(1993), Phys. Rev. B 47, 190
Marschall E., Bross H.,
(1978), Phys. Status Solidi B 90, 241
Mattis D. C.,
(1965), The Theory of Magnetism, (Harper and Row, New York)
McRae E. G.,
(1979), Rev. Mod. Phys. 51, 541
Meier F.,
(1985), in: Feder R. (Ed.), Polarized Electrons in Surface Physics,
Advanced Series in Surface Science, 423, (World Scientific, Singapore)
Memmel N., Rangelov G., Bertel E., Dose V.,
(1991), Surf. Sci. 251/252, 503
Mermin N. D., Wagner H.,
(1966), Phys. Rev. Lett. 17, 1133
Mielczarek S. R.,
(1980), Rev. Sci. Instrum. 51, 478
de Miguel J. J., Cebollada A., Gallego J. M., Ferrer S., Schneider C. M., Bressler P.,
Garbe J.,Bethge K., Kirschner J.,
(1989), Surf. Sci. 211/212, 732
de Miguel J. J., Cebollada A., Gallego J. M., Miranda R., Schneider C. M., Schuster P.,
Kirschner J.,
(1991), J. Magn. Magn. Mat. 93, 1
Mitchell D. F., Graham M. J.,
(1982), Surf. Sci. 114, 546
Mulhollan G. A., Fink R. L., Erskine J. L., Walters G. K.,
(1991), Phys. Rev. B 43, 13645
Musket R. G., McLean W., Colmenares C. A., Makowiecki D. M., Siekhaus W. J.,
(1982), Appl. Surf. Sci. 10, 143

Narusawa T., Gibson W. M., Törnqvist E.,
(1981), Phys. Rev. Lett. 47, 417
Nekovee M., Inglesfield J. E.,
(1992), Europhys. Lett. 19, 535
Nekovee M., Crampin S., Inglesfield J. E.,
(1993), Phys. Rev. Lett. 70, 3099

Noffke J.,
(1993), Persönliche Mitteilung
Nolting W.,
(1986a), Quantentheorie des Magnetismus 1, (Teubner, Stuttgart)
Nolting W.,
(1986b), Quantentheorie des Magnetismus 2, (Teubner, Stuttgart)
Nolting W., Borgiel W.,
(1989), Phys. Rev. B 39, 6962
Nolting W., Borgiel W., Dose V., Fauster Th.,
(1989), Phys. Rev. B 40, 5015
Nolting W., Geipel G., Ertl K.,
(1992), Phys. Rev. B 45, 5790

Oguchi T., Terakura K., Hamada N.,
(1983), J. Phys. F 13, 145

Pappas D. P., Kämper K.-P., Hopster H.,
(1990), Phys. Rev. Lett. 64, 3179
Pappas D. P., Kämper K.-P., Miller B. P., Hopster H., Fowler D. E., Brundle C. R., Luntz A. C., Shen Z.-X.,
(1991), Phys. Rev. Lett. 66, 504
Passek F., Donath M.,
(1992), Phys. Rev. Lett. 69, 1101
Passek F., Donath M.,
(1993), Phys. Rev. Lett. 71, 2122
Paul O., Taborelli M., Landolt M.,
(1989), Surf. Sci. 211/212, 724
Pendry J. B., Forstmann F.,
(1970), J. Phys. C 3, 59
Pescia D., Zampieri G., Stampanoni M., Bona G. L., Willis R. F., Meier F.,
(1987a), Phys. Rev. Lett. 58, 933
Pescia D., Stampanoni M., Bona G. L., Vaterlaus A., Willis R. F., Meier F.,
(1987b), Phys. Rev. Lett. 58, 2126
Pierce D. T., Meier F.,
(1976), Phys. Rev. B 13, 5484
Pierce D. T., Celotta R. J., Wang G.-C., Unertl W. N., Galejs A., Kuyatt C. E., Pindor A. J., Staunton J., Stocks G. M., Winter H.,
(1983), J. Phys. F 13, 979
Plummer E. W., Eberhardt W.,
(1979), Phys. Rev. B 20, 1444

Plummer E. W.,
(1982), J. Appl. Phys. 53, 2002
Plummer E. W., Eberhardt W.,
(1982), Adv. Chem. Phys. 49, 533
Prange R. E., Korenman V.,
(1979a), Phys. Rev. B 19, 4691
Prange R. E., Korenman V.,
(1979b), Phys. Rev. B 19, 4698
Prinz G. A., Rado G. T., Krebs J. J.,
(1982), Appl. Phys. 53, 2087
Przybylski M., Gradmann U.,
(1987), Phys. Rev. Lett. 59, 1152
Przybylski M., Kaufmann I., Gradmann U.,
(1989), Phys. Rev. B 40, 8631

Rau C.,
(1982), J. Magn. Magn. Mat. 30, 141
Raue R., Hopster H., Clauberg R.,
(1983), Phys. Rev. Lett. 50, 1623
Redinger J., Fu C. L., Freeman A. J.,
(1988), Phys. Rev. B 38, 5203
Richter R., Gay J. G., Smith J. R.,
(1985), Phys. Rev. Lett. 54, 2704
Röntgen W. C.,
(1895), Sitz. Ber. Med. Phys. Ges. Würzburg, 137

Sakisaka Y., Rhodin Thor, Mueller D.,
(1985), Solid State Commun. 53, 793
Sandstrom D. R., Withrow S. P.,
(1977), J. Vac. Sci. Technol. 14, 748
Scheidt H., Glöbl M., Dose V., Kirschner J.,
(1983), Phys. Rev. Lett. 51, 1688
Schmidt F., Rave W., Hubert A.,
(1985), IEEE Trans. Magn. MAG-21, 1596
Schmitt W., Hopster H., Güntherodt G.,
(1985), Phys. Rev. B 31, 4035
Schmitt W., Kämper K.-P., Güntherodt G.,
(1987), Phys. Rev. B 36, 3763
Schneider C. M., Bressler P., Schuster P., Kirschner J., de Miguel J. J., Miranda R.,
(1990), Phys. Rev. Lett. 64, 1059

Schneider R.,
(1992), Persönliche Mitteilung
Schneider R., Starke K., Ertl K., Donath M., Dose V., Braun J., Grass M., Borstel G.,
(1992), J. Phys. Condensed Matter 4, 4293
Schoenlein R. W., Fujimoto J. G., Eesley G. L., Capehart T. W.,
(1988), Phys. Rev. Lett. 61, 2596
Schönhense G., Getzlaff M., Westphal C., Heidemann B., Bansmann J.,
(1988a), J. de Phys. 49, C8-1643
Schönhense G., Donath M., Kolac U., Dose V.,
(1988b), Surf. Sci. 206, L888
Schönhense G., Siegmann H. C.,
(1993), Ann. Phys. 2, 465
Schuppler S., Fischer N., Steinmann W., Schneider R., Bertel E.,
(1990), Phys. Rev. B 42, 9403
Schuppler S., Fischer N., Fauster Th., Steinmann W.,
(1993), Phys. Rev. B 46, 13539. erratum, Phys. Rev. B 47, 10058
Seiler A., Feigerle C. S., Pena J. L., Celotta R. J., Pierce D. T.,
(1985), Phys. Rev. B 32, 7776
Shockley W.,
(1939), Phys. Rev. 56, 317
Smith N. V., Mattheiss L. F.,
(1974), Phys. Rev. B 9, 1341
Stampanoni M., Vaterlaus A., Aeschlimann M., Meier F.,
(1987), Phys. Rev. Lett. 59, 2483
Stampanoni M., Vaterlaus A., Aeschlimann M., Meier F., Pescia D.,
(1988), J. Appl. Phys. 64, 5321
Stanley H. E.,
(1971), Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena,
(Oxford University Press, Oxford)
Starke K., Ertl K., Dose V.,
(1992), Phys. Rev. B 45, 6154
Steinmann W., Fauster Th.,
(1993), in: Dai H.-L., Ho W. (Eds.),
Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces,
(World Scientific, Singapore), in press
Stoner E. C.,
(1936), Proc. R. Soc. London, Ser. A: 154, 656
Stoner E. C.,
(1938), Proc. R. Soc. London, Ser. A: 165, 372
Straub D., Himpsel F. J.,
(1984), Phys. Rev. Lett. 52, 1922

Tamm I.,
(1932), Phys. Z. Soviet. 1, 732
Tang D., Heskett D.,
(1993), Phys. Rev. B 47, 10695
Tanuma S., Powell C. J., Penn D. R.,
(1991), Surface and Interface Anal. 17, 911
Tebble R. S., Craik D. J.,
(1969), Magnetic Materials (Wiley, London)
Tersoff J., Falicov L. M.,
(1982), Phys. Rev. B 26, 6186
Toda M., Kubo R., Saito N.,
(1983), Statistical Physics I,
(Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo)
Turner A. M., Donoho A. W., Erskine J. L.,
(1984), Phys. Rev. B 29, 2986

Unguris J., Seiler A., Celotta R. J., Pierce D. T., Johnson P. D., Smith N. V.,
(1982), Phys. Rev. Lett. 49, 1047

Vescovo E., Carbone C., Eberhardt W., Rader O., Kachel T., Gudat W.,
(1993), Phys. Rev. B 48, 285
Victora R. H., Falicov L. M.,
(1985), Phys. Rev. Lett. 55, 1140

Wang C. S., Freeman A. J., Weinert M.,
(1983), J. Magn. Magn. Mat. 31-34, 891
Weber W., Kerkmann D., Pescia D., Wesner D. A., Güntherodt G.,
(1990), Phys. Rev. Lett. 65, 2058
Weinert M., Davenport J. W.,
(1985), Phys. Rev. Lett. 54, 1547
Weiß P.,
(1907), J. de Phys. 6, 661
Wu R., Freeman A. J.,
(1992), Phys. Rev. Lett. 69, 2867

Yang C. N.,
(1952), Phys. Rev. 85, 809
Yang S., Garrison K., Bartynski R. A.,
(1991), Phys. Rev. B 43, 2025

Zuber S., Sidorski Z., Polanski J.,
(1979), Surf. Sci. 87, 375

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die direkt oder indirekt einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben. Mein besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. V. Dose für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit in seiner Arbeitsgruppe am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in Garching durchführen zu können, für sein stetes Interesse und für manch anspornende Anregung.
- Herrn Dr. M. Donath für seine intensive Betreuung, seine nicht enden wollende Geduld bei den ersten Gehversuchen seines Schützlings und für manch heiße Diskussion bei der Interpretation der Daten. Sein freundschaftlicher Beistand hat aus so manchem Tief geholfen und eine besonders angenehme Atmosphäre geschaffen.
- Herrn Dr. K. Ertl für seine Hilfestellung bei nicht nur technischen Problemen, für seine Diskussionsbereitschaft und für seine Berechnungen zur Lebensdauer der Bildkraftzustände. Mit seinem bayerischen Charme und manch freundschaftlichem Zuspruch gelang es ihm immer, düstere Situationen aufzuheitern.
- Prof. Dr. E. Bertel, der nie müde wurde, meine Fragen bezüglich der Hybridisierung von Wellenfunktionen zu beantworten und mir so erste Einblicke in die Gruppentheorie verschaffte.
- Dr. J. Noffke für die Berechnung von Bandstrukturen.
- Prof. Dr. G. Güntherodt für die Leihgabe des Ni(111)-Rahmenkristalls.
- Prof. Dr. A. Hubert und M. Rührig für die Möglichkeit, mit dem Kerrmikroskop die Domänenstruktur des Ni(111)-Kristalls untersuchen zu können.
- B. Gubanka für die Kerrmikroskopie-Untersuchungen an den Eisenfilmen.
- Dr. R. Drube für seine Hilfe beim Programmieren von Auswerteprogrammen.
- Dr. B. M. U. Scherzer für die Unterstützung bei den Rutherford-Rückstreumessungen.
- Dr. N. Memmel und Dr. W. Jacob für das sorgfältige Korrekturlesen des Manuskripts.
- Prof. Dr. W. Nolting, Prof. A. Goldmann, Dr. R. Schneider und Dr. N. Müller. Sie halfen mir durch Diskussionen beim Verstehen der Meßergebnisse weiter.
- den Mitarbeitern der Werkstatt der Abteilung Oberflächenphysik, besonders G. Nagleder und F. Holzer für die fachkundige und rasche Durchführung von mechanischen Arbeiten.
- Frau Sombach für ihre prompte und sorgfältige Zeichenarbeit.
- allen Mitgliedern der Abteilung Oberflächenphysik für die gute Aufnahme, ihre Hilfsbereitschaft und für das gute Arbeitsklima.