

**MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK**  
**GARCHING BEI MÜNCHEN**

**Geometrische und elektronische Struktur  
dünner Eisen-Filme auf Cu(100)**

Geometric and Electronic Structure  
of Thin Iron Films on Cu(100)

**Holger Glatzel**

IPP 9/86

August 1991

*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.*

August 1991

## ABSTRACT

The geometric and electronic structure of thin magnetic iron films was investigated. The lattice structure of the films is slightly tetragonal distorted face-centered cubic (fcc).

The mode of film growth was determined by Auger electron and Rutherford backscattering spectroscopy. Two layers form sequentially (Frank-van der Merwe growth mode), whereby each layer is two atomic layers thick.

The bandstructure of unoccupied electronic states of fcc iron layers on Cu(100) could be determined by using inverse photoemission. While increasing the film thickness the bands shift continuously from the bands of the copper substrate to the ones predicted by theory for an infinite fcc iron lattice. The life times of the 3d volume states are roughly a factor of three shorter than the ones of metals with occupied 3d bands.

With increasing film thickness the exchange splitting of the 3d bands increases continuously. In a volume-like layer the exchange splitting is only half as large as in body-centered cubic iron.

The exchange splitting is not temperature dependant, whereas other studies showed a strong temperature dependance of the macroscopic magnetisation. This behavior is predicted by the model of short range magnetic order.

\*This report is identical to a thesis of the same title which was submitted to the Universität Bayreuth in January 1991.

August 1991

## ZUSAMMENFASSUNG

Die geometrische und elektronische Struktur dünner magnetischer Eisen-Schichten auf einer Cu(100)-Unterlage wurde untersucht.

Bis zu einer Schichtdicke von 8 Atomlagen liegen die Schichten in einer leicht tetragonal verzerrten kubisch-flächenzentrierten (fcc) Gitterstruktur vor. Der Wachstumsmechanismus der Schichten wurde durch Auger-Elektronen- und Rutherford'scher Rückstreu-Spektroskopie aufgeklärt. Es bilden sich nacheinander zwei Lagen aus (Frank-van der Merwe-Wachstumsmode), die jeweils zwei Atomlagen dick sind.

Mit Hilfe der Inversen Photoemission wurden die unbesetzten elektronischen Zustände von fcc-Eisen-Schichten auf Cu(100) als Funktion der Schichtdicke und Proben temperatur untersucht. Eine Erhöhung der Schichtdicke bewirkt einen kontinuierlichen Übergang von der Bandstruktur der Kupfer-Unterlage zu einer von der Theorie für ein unendlich ausgedehntes fcc-Eisen-Gitter vorhergesagten Bandstruktur. Die Lebensdauern der 3d-artigen Volumenzustände sind etwa um einen Faktor drei kürzer als bei Metallen mit vollständig besetzten d-Bändern.

Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Austauschspaltung der 3d-Bänder kontinuierlich zu und ist in einer volumenartigen Schicht halb so groß wie in kubisch-raumzentriertem Volumen-Eisen. Die Austauschspaltung ändert sich nicht als Funktion der Temperatur, obgleich Messungen anderer Gruppen belegen, daß die makroskopische Magnetisierung stark temperaturabhängig ist. Ein solches Verhalten wird von dem Modell kurzreichweitiger magnetischer Ordnung vorhergesagt.

\*Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im Januar 1991 bei der Universität Bayreuth eingereicht wurde.

## **INHALTSVERZEICHNIS:**

<b>1</b>	<b>MOTIVATION UND PROBLEMSTELLUNG</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>APPARATUR UND MESSMETHODEN</b>	<b>6</b>
2.1	Apparatur	6
2.2	Meßmethoden	7
<b>3</b>	<b>GEOMETRISCHE STRUKTUR VON EISEN-SCHICHTEN AUF Cu(100)</b>	<b>11</b>
3.1	Präparation der Eisen-Schichten	11
3.2	Wachstumsmechanismus von Fe auf Cu(100)	12
3.3	Kristallographische Struktur der Schichten	21
3.4	Segregation von Substratatomten	25
<b>4</b>	<b>UNBESETZTE ELEKTRONISCHE ZUSTÄNDE UND MAGNETISMUS</b>	<b>30</b>
4.1	Inverse Photoemission (IPE)	30
4.2	Informationstiefe niederenergetischer Elektronen	34
4.3	Ferromagnetismus und Austauschspaltung	36
4.4	Unbesetzte elektronische Zustände der Cu(100)-Fläche	41
4.5	Entwicklung der Zustände als Funktion der Schichtdicke	47
4.6	Bandstruktur eines "volumen-ähnlichen" Films	55
4.7	Temperaturabhängigkeit der Zustände	65
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>69</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>71</b>

## 1 MOTIVATION UND PROBLEMSTELLUNG

Werden Filme von wenigen Atomlagen Dicke auf einkristalline Substrate im Ultrahochvakuum deponiert, so können Gitter realisiert werden, die in dem entsprechendem Volumenmaterial bei gleichem Druck und gleicher Temperatur nicht stabil sind. Stehen die Größen der Film- und Substrat-Atome in einem günstigen Verhältnis, so ordnen sich die Atome des Films in einer Gitterstruktur an, welche sich an der Gitterstruktur der Unterlage orientiert (Epitaxie).

Kontrolliert man den Aufdampfprozeß mit geeigneten oberflächenanalytischen Messungen, so ist man in der Lage, Materialien mit neuartigen Eigenschaften maßzuschneidern. Zum Beispiel wurden Sandwich-Strukturen, in denen sich magnetische und unmagnetische Schichten abwechseln, hergestellt. Die magnetische Kopplung zwischen den magnetischen Schichten als Funktion der Dicke der unmagnetischen Zwischenschicht oszilliert zwischen ferromagnetisch und antiferromagnetisch. Beispiele solcher Sandwich-Strukturen sind: Fe / Cu / Fe (*Bennett* 1990), Fe / Cr / Fe (*Parkin* 1990), Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> / Cr / Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> (*Donath* 1990a), Co / Cr / Co (*Parkin* 1990), Co / Cu / Co (*Pescia* 1990, *de Miguel* 1990) und auch Co / Ru / Co (*Parkin* 1990). Ähnliche Sandwich-Strukturen werden auch schon industriell zur magneto-optischen Informationsspeicherung in Serie hergestellt, da sich ihre magnetischen Eigenschaften durch Wahl geeigneter Elemente und Schichtstärken den jeweiligen Anforderungen anpassen lassen.

Aber auch für die Grundlagenforschung bieten magnetische Filme sehr interessante Aspekte. Ferromagnetische Materialien zeigen als ultradünne Filme magnetische Eigenschaften, die im kristallinen Volumenmaterial nicht gefunden werden. Wenige Atomlagen dicke Filme bieten die Möglichkeit, die Eigenschaften quasi-zweidimensionaler magnetischer Systeme zu untersuchen und damit das mikroskopische Verständnis des Ferromagnetismus zu verbessern. Beispielsweise wurde beobachtet, daß die remanente Magnetisierung von Eisenfilmen, welche dünner als drei Atomlagen auf Cu(100) sind, bei tiefen Temperaturen senkrecht zur Oberfläche gerichtet ist, während sie bei Filmen dicker als drei Atomlagen parallel zur Oberfläche liegt (*Pappas* 1990).

Das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Schichtsystem Fe / Cu(100) ist aus zwei Gründen interessant: Zum einen zeigt Eisen als Volumenmaterial einen starken

Ferromagnetismus und zum anderen wächst Eisen auf Cu(100) bei Zimmertemperatur in einem nahezu perfekten kubisch-flächenzentriertem (face-centered cubic fcc) Gitter auf; eine Struktur, welche Eisen als Volumenmaterial nur bei einer Temperatur von 1183 K - weit über seiner Curie-Temperatur (Temperatur, bei welcher die ferromagnetische Ordnung verschwindet) - einnimmt. Da die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Fe-Schichten sehr eng mit deren geometrischer Struktur verknüpft sind, wurde im ersten Teil der vorliegenden Arbeit (Kap. 3), unter Einbeziehung schon existierender Arbeiten, diese geometrische Struktur in Abhängigkeit von Schichtdicke und Temperatur untersucht.

Trotz der zahlreichen kristallographischen Studien, welche am System Fe/Cu(100) durchgeführt wurden, herrscht noch Unklarheit über den Wachstumsmechanismus der Fe-Schichten auf einer Cu(100)-Fläche bei Raumtemperatur und somit auch über deren topologische Gestalt. Einige Arbeiten liefern deutliche Hinweise dafür, daß sich Inseln, welche zwei Atomlagen hoch sind, ausbilden (*Steigerwald* 1987 und 1988b, *Chambers* 1987), während andere Studien die sequentielle Ausbildung von Atomlagen (layer-by-layer) beobachten (*Stampanoni* 1988, *Germa* 1988, *Daum* 1988).

Ein Hauptproblem für die Deutung von experimentellen Ergebnissen an fast allen Schichtsystemen stellt die Bestimmung der Schichtdicken dar. Je nach verwendeter Methode können sich die ermittelten Schichtdicken um bis zu einen Faktor drei unterscheiden. Zum Beispiel schwanken die Angaben über die Dicken wohlgeordneter *epitaktischer* Fe-Filme auf Cu(100), welche bei Zimmertemperatur maximal erzielt werden können, zwischen 5 und 18 Atomlagen (Monolagen ML) (*Pescia* 1987a, *Lu* 1989). Da die magnetische Struktur der Schichten stark schichtdickenabhängig ist, äußern sich die Probleme bei den Schichtdickenmessungen auch in den Beobachtungen der magnetischen Phänomene. *Schneider et al.* (1990a) wiesen nach, daß die Curie-Temperaturen epitaktischer fcc Cobalt-Schichten eng mit den Dicken der Schichten korreliert sind. Die Probleme bei der Schichtdickenbestimmung äußerten sich in drastisch unterschiedlichen Ergebnissen für die Curie-Temperaturen der Cobalt-Schichten zwischen Messungen verschiedener Gruppen (*Schneider* 1990a, *Beier* 1988).

Ein Ziel dieser Arbeit (Kap. 3) ist es durch die Kombination der Meßmethoden Auger-Elektronenspektroskopie (AES) und Rutherford'scher Rückstreuungsspektroskopie (RBS) den Mechanismus des Wachstums von Eisen auf Cu(100) bei

Raumtemperatur aufzuklären und die Dicke der Schichten zu bestimmen. Da die hochenergetischen Auger-Elektronen des Eisens (705 eV) und des Kupfers (920 eV) schon in wenigen Atomlagen absorbiert (*Seah* 1979) werden, liefern diese Elektronen Informationen über das Wachstum der ersten Atomlagen des Films. Dampft man kontinuierlich Fe auf die Kupfer-Unterlage und beobachtet die Zunahme des Eisen-Signals, so läßt sich aus der Form der Anstiegskurve der Wachstumsmechanismus bestimmen (*Argile* 1989). Seit über zwei Jahrzehnten wird diese Methode erfolgreich angewandt (*Bauer* 1972), jedoch ist die exakte quantitative Auswertung dadurch erschwert, daß die Austrittstiefe der Auger-Elektronen mit nur geringer Genauigkeit bekannt ist (*Powell* 1974). Zur zweifelsfreien Interpretation der Auger-Anstiegskurven ist es deshalb nötig parallel zu den Auger-Signalen die Dicke der Schichten zu messen. Hierzu wählten wir die Rutherford'sche Rückstreu-spektroskopie, bei der hochenergetische He-Ionen am Coulomb-Potential der Targetkerne elastisch rückgestreut werden. Die Energien der Primärteilchen sind so hoch (2 MeV), daß Mehrfachstreuungsprozesse der Projektilen vernachlässigt werden können. Da die Wirkungsquerschnitte der Coulomb-Streuung sehr gut bekannt sind, können mit dieser Methode die Dicken ultradünner Schichten auf eine dritte Atomlage genau gemessen werden.

Aus der Abhängigkeit des Auger-Signals von der Filmdicke werden in Kap. 4.2 Austrittstiefen, bzw. mittlere freie Weglängen (inelastic mean free path IMFP) der Auger-Elektronen berechnet. Diese Größe ist von hoher Wichtigkeit zur Interpretation von oberflächenempfindlichen Meßmethoden, welche niederenergetische Elektronen verwenden (z. B. Inverse-Photoemissions-Spektroskopie IPE und Photoemissionsspektroskopie im UV-Bereich UPS)

Die elektronische Struktur epitaktischer Eisen-Schichten auf Cu(100) ist nur sehr unzureichend erforscht. In zwei Arbeiten wurden *besetzte* elektronische Zustände vermessen. *Onellion et al.* (1986) brachten die Schichten allerdings bei 450 K auf, einer Temperatur, bei der -wie später gezeigt wurde (*Steigerwald* 1988b)- Atome des Kupfer-Substrates auf der Eisen-Schicht segregieren. *Amiri-Hezaveh et al.* (1986) führten ihre Messungen nur für eine einzige Schichtdicke aus. Die Bedeckung wird mit 8 Monolagen angegeben, wobei allerdings nicht erwähnt wird, wie die Bedeckung bestimmt wurde. Bei diesen Messungen zeigte sich, daß sich im wesentlichen eine Bandstruktur ausbildet, wie man sie für ein fcc Übergangsmetall erwarten würde.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit (Kap. 4) ist es erstmals die Abhängigkeit der Bandstruktur der *unbesetzten* elektronischen Zustände von fcc Fe-Schichten auf Cu(100) von *Schichtdicke und Substrattemperatur* mit Hilfe der Inversen Photoemission zu untersuchen und die experimentellen Ergebnisse mit selbstkonsistenten Bandstruktur-Rechnungen zu vergleichen. Folgende interessante Fragen stellen sich: Wie sieht die Bandstruktur einer quasi-zweidimensionalen Schicht aus? Wie verändert sich die Bandstruktur mit zunehmender Schichtdicke? Wieviel Atomlagen sind nötig, damit sich eine volumenartige Bandstruktur ausbildet? Haben leichte geometrische Veränderungen in der Schichtstruktur, wie sie bei Temperaturänderung stattfinden, Auswirkungen auf die elektronische Struktur der Schichten? Wie werden sich Oberflächenzustände verhalten, deren Wellenfunktionen in den ersten Atomlagen der Oberfläche lokalisiert sind und somit besonders empfindlich auf Schichten von wenigen Atomlagen Dicke reagieren?

Im Gegensatz zu den elektronischen Zuständen war der Magnetismus der fcc Eisen-Schichten Gegenstand zahlreicher Untersuchungen in den letzten Jahren. Dennoch herrscht immer noch Unklarheit über die Art der magnetischen Ordnung: Während Messungen mit spinpolarisierter Sekundär-Elektronenspektroskopie (Pescia 1987a, Stampanoni 1988, Montano 1987), magneto-optischem Kerr-Effekt (Liu 1988, Montano 1987) und spinpolarisierter Neutronenreflektion (Schwarzacher 1989) bei Temperaturen unter 150 K Ferromagnetismus beobachteten, fanden Macedo und Keune (1988) mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie eine antiferromagnetische Ordnung bei diesen Temperaturen.

Auch Rechnungen sagen die Art der magnetischen Ordnung nicht eindeutig voraus. Pinski *et al.* (1986) erhalten einen Übergang von ferro- zu antiferromagnetisch, wenn die Gitterkonstante des fcc Eisen-Kristalls von 3.5 Å auf 3.7 Å erhöht wird. Für die Gitterkonstante von fcc Fe auf Cu(100), 3.61 Å, kann die Theorie keine eindeutige Voraussage anbieten.

Alle Messungen stimmen darin überein, daß der Magnetismus der Schichten mit zunehmender Temperatur im Bereich zwischen 100 K und 300 K abnimmt. Über den Magnetismus bei Raumtemperatur liegen widersprüchliche Ergebnisse vor. Einige Experimente (Schwarzacher 1989, Macedo 1988) messen nur mehr eine paramagnetische Ordnung bei Zimmertemperatur, während andere abgeschwächte ferromagnetische Signale detektieren (Pescia 1987a). Das Experiment von Pescia *et al.* zeigt neben der Temperaturabhängigkeit auch eine starke Schichtdickenabhängigkeit



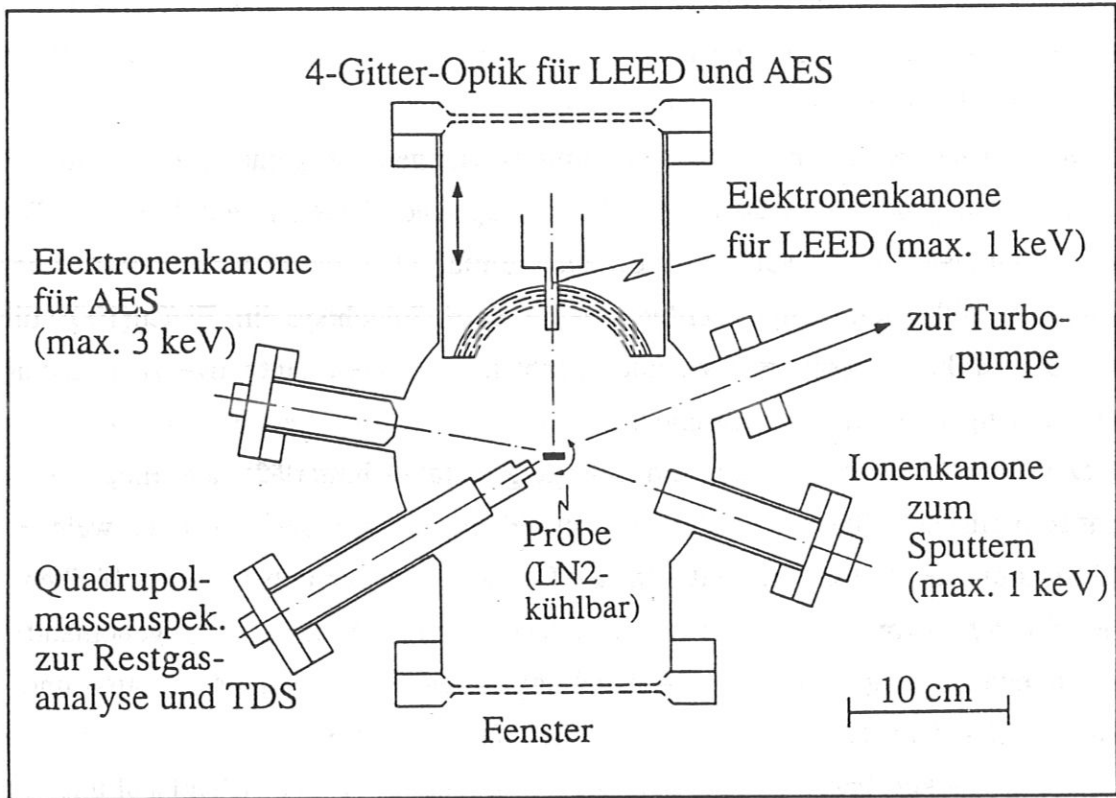
des Magnetismus: Eine einzelne Atomlage besitzt eine Curie-Temperatur ( $T_c$ ) von  $(230 \pm 30)$  K, bei einem 5-ML-Film hingegen verschwindet der Ferromagnetismus erst bei  $T_c = (390 \pm 30)$  K. Da, wie oben schon erwähnt wurde, die Schichtdickenbestimmung mit einer sehr hohen Unsicherheit behaftet ist, führt vermutlich die starke Schichtdickenabhängigkeit des Magnetismus zu den oben beschriebenen widersprüchlichen Ergebnissen der Experimente von *Schwarzacher et al.* (1989), *Macedo et al.* (1988) und *Pescia et al.* (1987a).

Den bisher beschriebenen Magnetismusmessungen ist gemeinsam, daß die Magnetisierung der Probe über einen makroskopischen Bereich gemittelt wird. Bei der quantitativen Interpretation der Ergebnisse muß also die Domänenstruktur des Materials mitberücksichtigt werden. Da in dem Schichtsystem Fe/Cu(100) die Domänenstruktur allerdings noch unerforscht ist, ist eine quantitative Auswertung der Messungen nur begrenzt möglich.

Der Ferromagnetismus der 3d-Übergangsmetalle hinterläßt allerdings auch charakteristische Spuren in der elektronischen Struktur der Kristalle, welche mikroskopischer Natur sind und von der Domänenstruktur unbeeinflußt bleiben. Die Bänder von Elektronen verschiedener Spinrichtung sind gegeneinander verschoben. Die spininduzierte Aufspaltung eines Bandes in Majoritäts- und Minoritätsband wird auch als Austauschaufspaltung bezeichnet.

In dem starken Ferromagneten bcc Eisen beträgt die Austauschaufspaltung der 3d-Bänder 1.8 eV (*Santoni* 1990). Es ist deshalb zu erwarten, daß auch die 3d-Bänder der ultradünnen fcc Eisen-Filme eine Austauschaufspaltung zeigen, welche in der Inversen Photoemission auch ohne Spinpolarisation der Primärelektronen noch beobachtet werden kann. Da derzeit apparative Auflösungen von 0.4 eV erreicht werden, kann mit einem bezüglich des Spins unpolarisierten Elektronenstrahl eine Aufspaltung von etwa 0.6 eV noch beobachtet werden.

Die oben erwähnten nicht-spinaufgelösten Photoemissionsmessungen von *Amiri-Hezaveh et al.* (1986) an Fe/Cu(100) zeigen keine Hinweise auf eine Austauschaufspaltung der besetzten Zustände. Als obere Grenze für eine mögliche Aufspaltung geben die Autoren 0.3 eV an.



**Abb. 2.1**

*Schematische Darstellung der obersten Ebene der Meßapparatur.*

## 2 APPARATUR UND MESSMETHODEN

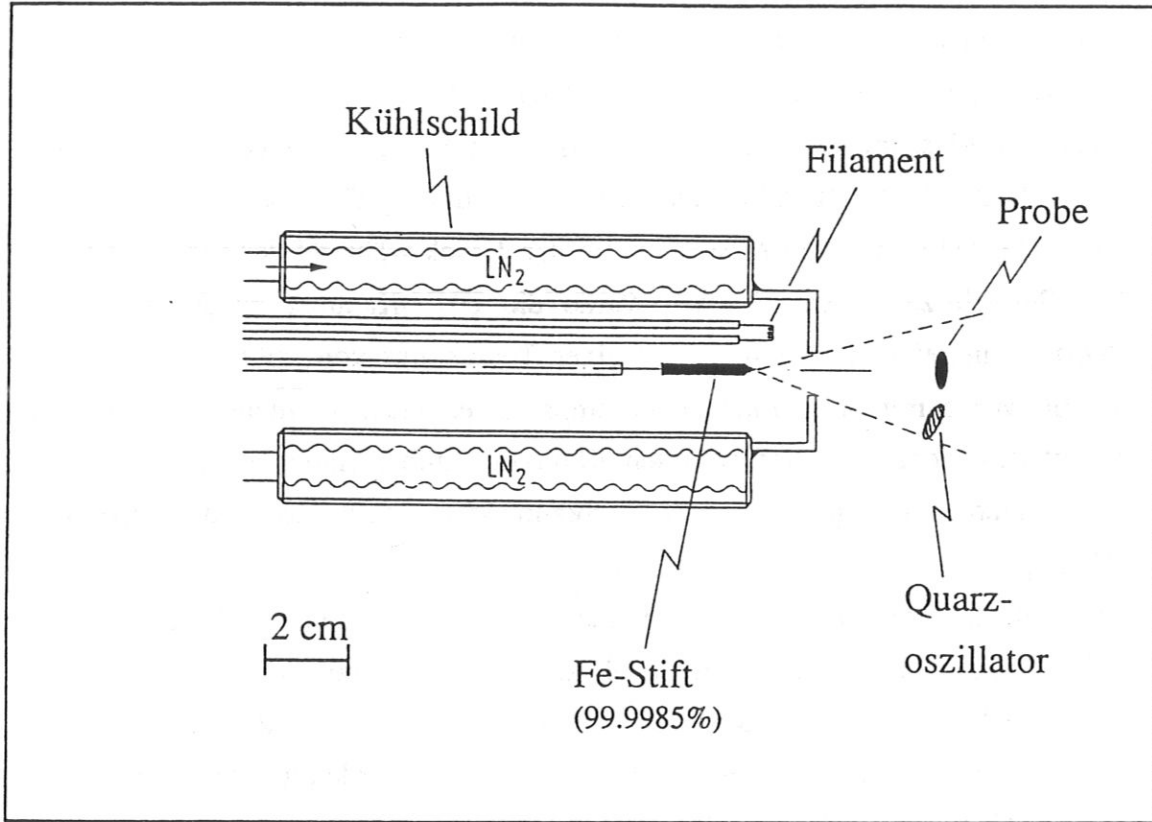
### 2.1 APPARATUR

Fast alle Meßmethoden, welche in dieser Arbeit angewandt wurden, sind auf nur wenige Atomlagen der Oberfläche empfindlich. Um die Adsorption von Restgas während der Messung zu verhindern, müssen die Experimente bei Drücken von weniger als  $3 \cdot 10^{-8}$  Pa (Ultrahochvakuum UHV) durchgeführt werden. Da Eisen chemisch sehr aktiv ist, war es sogar nötig den Druck während der Messungen im  $10^{-9}$ -Pa-Bereich zu halten. Deshalb wurde die UHV-Kammer zu Beginn einer Meßperiode ungefähr 24 Stunden auf einer Temperatur von  $250^\circ$  C ausgeheizt. Gepumpt wurde mit einer Ionengetterpumpe, einer Titansublimationspumpe und einer mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühlfalle. Zum Abpumpen größerer Gas-mengen stand ein Pumpstand mit Turbomolekular- und Rotationspumpe zur Verfügung.

Die Probe konnte in x-, y-, und z-Richtung bewegt und um eine Achse, welche in der Oberfläche lag, gedreht werden. Ihre Temperatur konnte durch ohmsche Heizung der Haltedrähte auf über 1100 K erhöht und durch flüssigen Stickstoff auf  $(100 \pm 15)$  K gekühlt werden. Zur Temperaturmessung wurde die Thermospannung eines NiCr/CuNi-Elementes, welches zwischen Probe und Haltedraht geklemmt war, gemessen.

Die Experimente wurden in drei Meßebenen durchgeführt. Die oberste Ebene (siehe Abb. 2.1) war mit folgenden Instrumenten bestückt:

- Eine Ionenkanone zur Reinigung der Proben durch Beschuß mit Edelgasionen (sputtern).
- Eine 4-Gitter-Optik mit eingebauter Elektronenkanone zur Beugung langsamer Elektronen (LEED). Mit LEED erhält man Informationen über die kristalline Ordnung der Probenoberfläche.
- Eine weitere Elektronenkanone und die 4-Gitter-Optik als Gegenfeldanalysator zur Auger-Elektronenspektroskopie (AES). Mit AES kann die chemische Zusammensetzung der obersten Atomlagen bestimmt werden.
- Ein Quadrupol-Massenspektrometer zur Analyse des Restgases und Thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS), welche Aussagen über die



**Abb. 2.2**

*Schematische Darstellung des Verdampferquelle. Die Spitze des Eisen-Stifts wird durch Elektronenstoß geheizt. Die Quelle ist mit einem Kühlschild ummantelt, das mit flüssigem Stickstoff (LN<sub>2</sub>) gekühlt wird. Unmittelbar neben der Probe befindet sich zur Kontrolle der Aufdampfraten ein wassergekühlter Schwingquarz-Oszillator.*

chemische Zusammensetzung der *obersten* Atomlage ermöglicht .

In der mittleren Ebene befand sich eine Verdampferquelle zur Präparation der Eisen-Schichten (siehe Abb. 2.2) (ausführliche Beschreibung in Kap. 3.1).

In der untersten Ebene befanden sich eine Elektronenkanone und zwei Photonen-detektoren zur Bestimmung der unbesetzten elektronischen Zustände der Probe durch Inverse Photoemission (IPE) (siehe Abb. 4.2) (ausführlichere Beschreibung in Kap. 4.1).

## 2.2 MESSMETHODEN

### NIEDERENERGETISCHE ELEKTRONEN-BEUGUNG

(low-energy electron diffraction LEED)

Da Elektronen mit Energien zwischen 50 eV und 300 eV nur wenige Atomlagen tief in den Festkörper eindringen (*Seah* 1979), erzeugen sie ein Beugungsbild von einer kristallinen Oberfläche, welches von den obersten Atomlagen bestimmt ist. Die de-Broglie-Wellenlänge dieser Elektronen liegt in der Größenordnung der Gitterkonstanten des Kristalls. Aus diesen Gründen eignet sich LEED gut zur Bestimmung der zweidimensionalen lateralen periodischen Ordnung der Oberfläche (*Van Hove* 1979).

Die Winkelverteilung der gebeugten Elektronen wurde mit einer Optik bestehend aus vier sphärischen Gittern und einem dahinterliegendem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht (siehe Abb. 2.1). Diese Anordnung wird in der Oberflächenphysik standardmäßig eingesetzt. Diese Meßanordnung ist bei Ertl und Küppers (1985) beschrieben.

Mißt man die Intensitäten einzelner LEED-Reflexe als Funktion der Energie der Primärelektronen ( $I(E)$ -LEED), so kann Information über die kristallographische Struktur der obersten Atomlagen gewonnen werden.

Die Auswertung der  $I(E)$ -Kurven erfordert allerdings einen immensen Rechenaufwand, da Mehrfachstreuprozesse der Elektronen berücksichtigt werden müssen (*Van Hove* 1979). Außerdem ist es nicht möglich, direkt aus einer experimentell bestimmten  $I(E)$ -Kurve die Struktur zu berechnen. Es ist deshalb nötig, sehr viele mögliche geometrischen Strukturen "durchzuprobieren", bis die  $I(E)$ -Kurven gefunden sind, welche gut mit den gemessenen Kurven überein-

stimmen.

### AUGER-ELEKTRONENSPEKTROSKOPIE (AES)

Aus den inneren Schalen der zu untersuchenden Atome wird z. B. durch Elektronenbeschuß ein Elektron entfernt. Das Loch in der inneren Schale wird durch ein Elektron aus einer äußeren Schale oder durch ein Valenzelektron aufgefüllt. In einem strahlungslosen Prozess wird die zur Verfügung stehende Energie auf ein zweites Elektron übertragen, welches das Atom mit einer für das Atom charakteristischen kinetischen Energie verläßt. Analysiert man die Energien der emittierten Auger-Elektronen, so läßt sich die chemische Zusammensetzung der Probe bestimmen.

Die Ionisationswahrscheinlichkeit ist dann maximal, wenn die kinetische Energie der Primärelektronen etwa doppelt so groß ist wie die Ionisationsenergie der inneren Schalen der Probenatome, also zwischen 2 keV und 5 keV. Da die Energien der in dieser Arbeit verwendeten Auger-Elektronen hingegen 1 keV nicht überschreiten, ist die Eindringtiefe der Primärelektronen um ein vielfaches größer als die Austrittstiefe der Auger-Elektronen, welche nur wenige Atomlagen beträgt (*Seah* 1979). Um die Zahl der Auger-Prozesse in diesen ersten Atomlagen zu erhöhen, wurde ein streifender Einfallswinkel der Auger-Elektronen von  $10^\circ$  zur Probenoberfläche gewählt (siehe Abb. 2.1).

Mit Hilfe der 4-Gitter-Optik als Gegenfeld-Analysator wurden die Energien der Auger-Elektronen gemessen (siehe Abb. 2.1). Auch diese standardmäßige Anordnung wird von Ertl und Küppers (1985) beschrieben.

### THERMISCHE DESORPTIONSSPEKTROSKOPIE (TDS)

Mit Hilfe der Thermischen Desorptionsspektroskopie an adsorbatbedeckten Oberflächen können Aussagen über die Bindungen der Adsorbate getroffen werden. Hierzu werden während der langsamen Erwärmung der adsorbatbedeckten Oberfläche Probentemperatur und desorbierte Gasmenge gemessen. Üblicherweise wird zur Messung der Gasmenge ein Quadrupol-Massenspektrometer verwendet. Es zeigt sich in vielen Fällen, daß das Gas bei bestimmten diskreten Temperaturen desorbiert. Aus diesen Desorptionstemperaturen lassen sich Aussagen über die

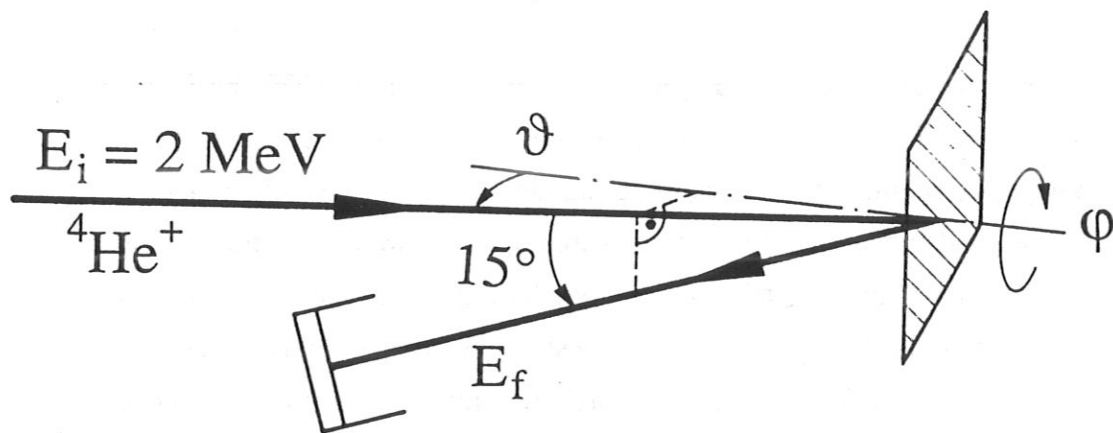
Bindungskräfte zwischen Adsorbat und Substrat, beziehungsweise zwischen Adsorbatschichten treffen. Für jede Kombination von Adsorbat und Substrat ergeben sich charakteristische Desorptionsspektren. Besteht die oberste Lage des Substrates aus verschiedenen Elementen, welche einzeln gut unterscheidbare Desorptionsspektren zeigen, so kann auch Information über die Zusammensetzung der obersten Lage des Substrates gewonnen werden.

## RUTHERFORDSCHE RÜCKSTREUSPEKTROSKOPIE

(Rutherford backscattering spectroscopy RBS)

Ionen mit kinetischen Energien zwischen 60 und 6000 keV werden am Coulomb-Potential der Targetkerne elastisch rückgestreut. Bei diesen Energien sind Wirkungsquerschnitte für Mehrfachstreuungen so klein, daß die Ionen tief in das Volumen eindringen (einige tausend Atomlagen), dort einen einzigen elastischen Zweierstoß durchführen, und ungestört wieder aus der Probe austreten können. Auf Grund ihrer hohen Energie können die gestreuten Teilchen ohne Rücksicht auf ihre Ladung mit einem Festkörperzähler auf ihre kinetischen Energie hin analysiert werden (*Chu* 1978). Da die Coulomb-Streuquerschnitte mit hoher Genauigkeit bekannt sind, kann aus den Zählraten der rückgestreuten Ionen direkt die Zusammensetzung der Probe mit geringem Fehler berechnet werden.

Um die Zahl der Eisen-Atome pro Flächeneinheit der dünnen Eisen-Filme zu bestimmen, wurden RBS-Messungen in einer zweiten Apparatur unter Hochvakuum-Bedingungen durchgeführt. Die Geometrie dieser RBS-Messung ist in Abb. 2.3 schematisch dargestellt. Ein 2-MeV-Strahl von  $\text{He}^+$ -Ionen mit bekanntem Brennfleck traf unter einem Winkel  $\vartheta$  von  $10^\circ$  relativ zur Probenormalen auf die Probe. Der Streuwinkel betrug  $165^\circ$ . Zur Bestimmung der kinetischen Energie der elastisch rückgestreuten Teilchen wurden diese mit einem Silizium-Oberflächensperrschichtzähler detektiert. Seine Energieauflösung betrug  $(16 \pm 2)$  keV. Das Rückstreupektrum eines zwei Atomlagen dicken Eisen-Films auf einer Cu(100)-Fläche ist in Abb. 3.4 gezeigt. Da die Primärionen tief in das Volumen eindringen und dabei kontinuierlich Energie durch elektronische Anregungen verlieren, setzt sich das Spektrum, der an Kupfer-Atomen gestreuten Ionen, zu niederen Energien fort (*Chu* 1978). Die Breite des Eisen-Peaks entspricht gerade der Auflösung des Detektors. Dies hat zwei Gründe: Erstens war der Energieverlust der



**Abb. 2.3**

*Meßgeometrie der Rutherford'schen Rückstreuungsspektroskopie.*

*Ein 2-MeV-Strahl von  $\text{He}^+$ -Ionen traf unter einem Winkel  $\vartheta$  von  $10^\circ$  relativ zur Probennormalen auf die Probe. Der Streuwinkel betrug  $165^\circ$ . Die kinetischen Energie  $E_f$  der elastisch rückgestreuten Teilchen wurde mit einem Silizium-Oberflächen-Sperrschichtzähler gemessen.*



Helium-Ionen im Eisen-Film wesentlich kleiner als die Energieauflösung des Detektors, da der Eisen-Film nur aus einigen Atomlagen bestand. Zweitens besteht natürliches Eisen, welches beim Aufdampfen verwendet wurde, zu 92 % aus dem Isotop  $\text{Fe}^{56}$  (Weast 1985). Eine Verbreiterung des Eisen-Peaks durch die Präsenz verschiedener Isotope im Film kann deshalb ausgeschlossen werden. Unglücklicherweise liegt der Eisen-Peak energetisch unterhalb der Rückstreakante des Kupfers, da die Eisenkerne leichter als die des Kupfers sind.

Um das statistische Rauschen an der Rückstreakante des Kupfers klein im Vergleich zur Höhe des Eisen-Peaks zu halten, wurde eine Dosis von  $2 \cdot 10^{15}$  Primärteilchen benötigt. Ein Eisen-Kern, welcher von einem He-Ion zentral getroffen wird, wird aus der Schicht heraus in das Substrat befördert. Deshalb ist es nötig die Dosis an He-Ionen pro Fläche niedrig zu halten. Indem die Probenposition des Strahl vielfach geändert wurde, betrug sie unter  $3 \cdot 10^{15}$  Ionen pro  $\text{cm}^2$ . Daraus konnte eine obere Grenze von 0.5 % für die relative Anzahl der Eisen-Kerne, welche an einem Streuprozess beteiligt waren, abgeschätzt werden (Chu 1978, Eckstein 1990).

Ein tiefes Eindringen der Primärionen entlang Kanälen im Kristall (channeling) konnte durch Variation des Ioneneinfallswinkels zwischen  $8^\circ$  und  $12^\circ$  und Rotation der Probe um seine Normale ( $\varphi$ ) vermieden werden.

Da während des Transfers zur RBS-Meßapparatur sich die Probe circa 15 Minuten an Luft befand, ist anzunehmen, daß die Eisen-Atome des Films mit Molekülen der Laboratmosphäre reagieren. Ein Entweichen der neugebildeten Moleküle von der Probe kann jedoch ausgeschlossen werden, da die Sublimationsenergie möglicher Reaktionsprodukte hoch genug ist (Stull 1971). Eine Änderung des Tiefenprofils der Eisen-Atome, hervorgerufen durch eine chemische Reaktion von Oberflächenatomen mit Molekülen der Laborluft, hat keinen Einfluß auf die gemessene Zahl der Eisenkerne pro Fläche, da die Tiefenauflösung der RBS-Messung etwa 70 Atomlagen beträgt.

### 3 GEOMETRISCHE STRUKTUR DER Fe-SCHICHTEN

Zum Verständnis und zur Interpretation der elektronischen Struktur der epitaktischen Eisen-Schichten ist die genaue Kenntnis der kristallographischen Struktur und der Topologie der Schichten erforderlich. In dem folgenden Kapitel werden Untersuchungen mit Auger-Elektronen (AES) und hochenergetischen Ionen (RBS) beschrieben, welche den Wachstumsprozess der epitaktischen Eisen-Filme auf Cu(100) aufklären. Die Kenntnis des Wachstumsmechanismus gibt Aufschluß über die Topologie der Schichten. Die Gitterstruktur wurde durch niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) unter Einbeziehung von Ergebnissen anderer Autoren bestimmt. Zunächst wird beschrieben unter welchen Bedingungen die epitaktischen Eisen-Schichten auf das Cu(100)-Substrat deponiert wurden.

#### 3.1 PRÄPARATION DER SCHICHTEN

Die Orientierung des verwendeten Kupfer-Einkristalls relativ zur nominalen (100)-Richtung war mit einer Genauigkeit von  $0.3^\circ$  festgelegt. Die Kristalloberfläche war mit  $0.1 \mu\text{m}$  Korn mechanisch poliert. Im Vakuum wurde die Oberfläche durch Zyklen von Argon-Ionen-Beschuß (700 eV Ionenenergie,  $7 \mu\text{A}$  Probenstrom) und anschließendem Ausheilen bei 800 K solange gereinigt, bis keine Verunreinigungen mit AES mehr festgestellt werden konnten. Die Nachweisgrenze für häufige Verunreinigungen durch leichte Elemente (C, O, S, N, ...) und deren Verbindungen kann mit 5% einer Atomlage grob abgeschätzt werden. Verunreinigungen durch Elemente schwerer als Fe konnten mit einer Empfindlichkeit von etwa 0.3 ML mit RBS ausgeschlossen werden. Ein zusätzliches Indiz für eine saubere und gutgeordnete einkristalline Oberfläche waren scharfe LEED-Reflexe mit geringem Hintergrund.

Um wenige Atomlagen Eisen auf die Probe aufzubringen, wurde die Spitze eines Eisen-Stiftes, dessen Reinheit mit 99.9985% spezifiziert war, durch Beschuß mit Elektronen erhitzt. Hierzu wurden die von einem Wolfram-Filament thermisch emittierten Elektronen durch ein elektrisches Feld auf die Eisen-Spitze beschleunigt (siehe Abb. 2.2). Die Heizleistung betrug circa 15 W. Um den Wärmeverlust über die Halterung möglichst gering zu halten, war das der Spitze gegenüber liegende

Ende des Eisen-Stiftes auf ein dünnes Tantal-Blech punktgeschweißt. Um von der Quelle produzierte, verunreinigende Gase abzupumpen, wurde die Quelle von einem Schild umschlossen, welches mit flüssigem Stickstoff gekühlt war. Durch dieses Schild wurde auch die Temperatur der gesamten Quelle niedrig gehalten und so die Produktion von verunreinigenden Gasen minimiert. Dennoch war es nötig vor der Präparation von Schichten die gesamte Quelle mehrmals hochzuheizen, um verunreinigende Gase aus dem Volumen und von den Wänden der Quelle zu entfernen. Während des Aufdampfens überstieg der Druck gemessen in der direkt darunterliegenden Ebene niemals  $2 \cdot 10^{-8}$  Pa. Die Analyse des Restgases mit dem Quadrupol-Massenspektrometer ergab, daß dieser leichte Druckanstieg beim Aufdampfen im wesentlichen auf eine Zunahme von  $H_2$ -Wasserstoff-Molekülen im Restgas zurückzuführen ist.

Nach Beendigung des Aufdampfvorgangs stellte sich sofort wieder der Basisdruck von  $< 10^{-9}$  Pa ein. Schon drei Stunden nach Präparation eines Eisen-Films waren Veränderungen der kristall-induzierten Oberflächenzustände (mit Inverser Photoemission (vgl. Kap. 4) gemessen) zu beobachten, obgleich mit AES noch keine Verunreinigungen detektiert werden konnten. Die Wellenfunktionen dieser elektronischen Zustände sind in den ersten beiden Atomlagen der Oberfläche konzentriert und reagieren deshalb empfindlich auf adsorbierte Restgasmoleküle. Diese Adsorption von Restgasatomen und -molekülen nach kurzer Zeit im Vergleich zu anderen Materialien belegt die hohe chemische Aktivität des Eisens.

### 3.2 WACHSTUMSMECHANISMUS VON EISEN AUF Cu(100)

#### VERSCHIEDENE FORMEN DES EPITAKTISCHEN FILMWACHSTUMS

Setzt sich im epitaktischen Film die Gitterstruktur des Substrates im wesentlichen fort, wobei lediglich vertikale Änderungen der Atomlagenabstände (sogenannte Relaxationen) stattfinden, so spricht man von pseudomorphem Wachstum. Voraussetzung für ein solches Wachstum ist eine gute Übereinstimmung der Gitterkonstanten von Film und Substrat. Ein Beispiel hierfür ist fcc-Kobalt auf Cu(100) (Pescia 1987b, Clarke 1987b).

Der Film kann aber auch eine andere Gitterstruktur einnehmen, die mit dem Substrat kommensurabel ist. So wächst bcc-Eisen als  $2^{1/2} \times 2^{1/2}$  R45°-Struktur auf

Ag(100) auf (Jonker 1986).

Sind das Verhältnis der Gitterkonstanten von Film und Substrat so ungünstig, daß keine kommensurable Struktur möglich ist, so wächst der Film oft in der dichtgepacktesten Orientierung seiner Volumenstruktur auf, bei fcc-Metallen also in der (111)-Orientierung. Die Koinzidenz mit dem Substrat ist dann oft erst nach einer größeren Zahl von Substrat-Gitterperioden gegeben, wie z. B. bei der  $c(10 \times 2)$ -Struktur von Silber auf Cu(100) (Palmborg 1968).

Die verschiedenen topologischen Formen des Wachstums aufgedampfter dünner Filme können in fünf verschiedene Klassen aufgeteilt werden (Bauer 1958, Argile 1989) (siehe Abb. 3.1):

- Frank-van der Merwe oder Lagenwachstum:

Die Unterlage wird hintereinander von vollständig benetzenden Lagen belegt.

- Volmer-Weber:

Formation dreidimensionaler Kristallite.

- Stranski-Krastanov:

Wachstum einer vollständig benetzenden Lage, anschließend Formation dreidimensionaler Kristallite.

- Simultane Multilagen:

die energetischen Voraussetzungen für Lagenwachstum (FM) sind gegeben, jedoch, wegen einer verringerten Mobilität der Oberflächenatome, bilden sich neue Lagen schon bevor die untere Lage sich vollständig ausbilden konnte.

- Lage plus simultane Multilagen:

Ausbildung einer vollständig benetzenden Lage, anschließend Formation von simultanen Multilagen.

Sind die freien Oberflächen-Energien von Substrat  $\gamma_s$  und Adsorbat  $\gamma_A$  und die freie Energie des Interfaces  $\gamma_i$  bekannt, so kann vorausgesagt werden, ob die Unterlage vom Substrat vollständig benetzt wird (Lagenwachstum, Stranski-Krastanov oder Lage-plus-simultane-Multilagen), oder ob sich Inseln ausbilden (Volmer-Weber) (Bauer 1982). Ist  $\gamma_A + \gamma_i > \gamma_s$ , so ist die freie Energie des Systems dann minimiert, wenn das Adsorbat eine möglichst geringe Substratfläche belegt, also Inseln bildet. Im Fall  $\gamma_A + \gamma_i < \gamma_s$  ist die freie Energie dann minimal, wenn das Adsorbat das Substrat vollständig benetzt.

Die freie Energie des Interfaces  $\gamma_i$  setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen. Der erste Beitrag kann aus der Mischungswärme von Adsorbat und Substrat abgeschätzt

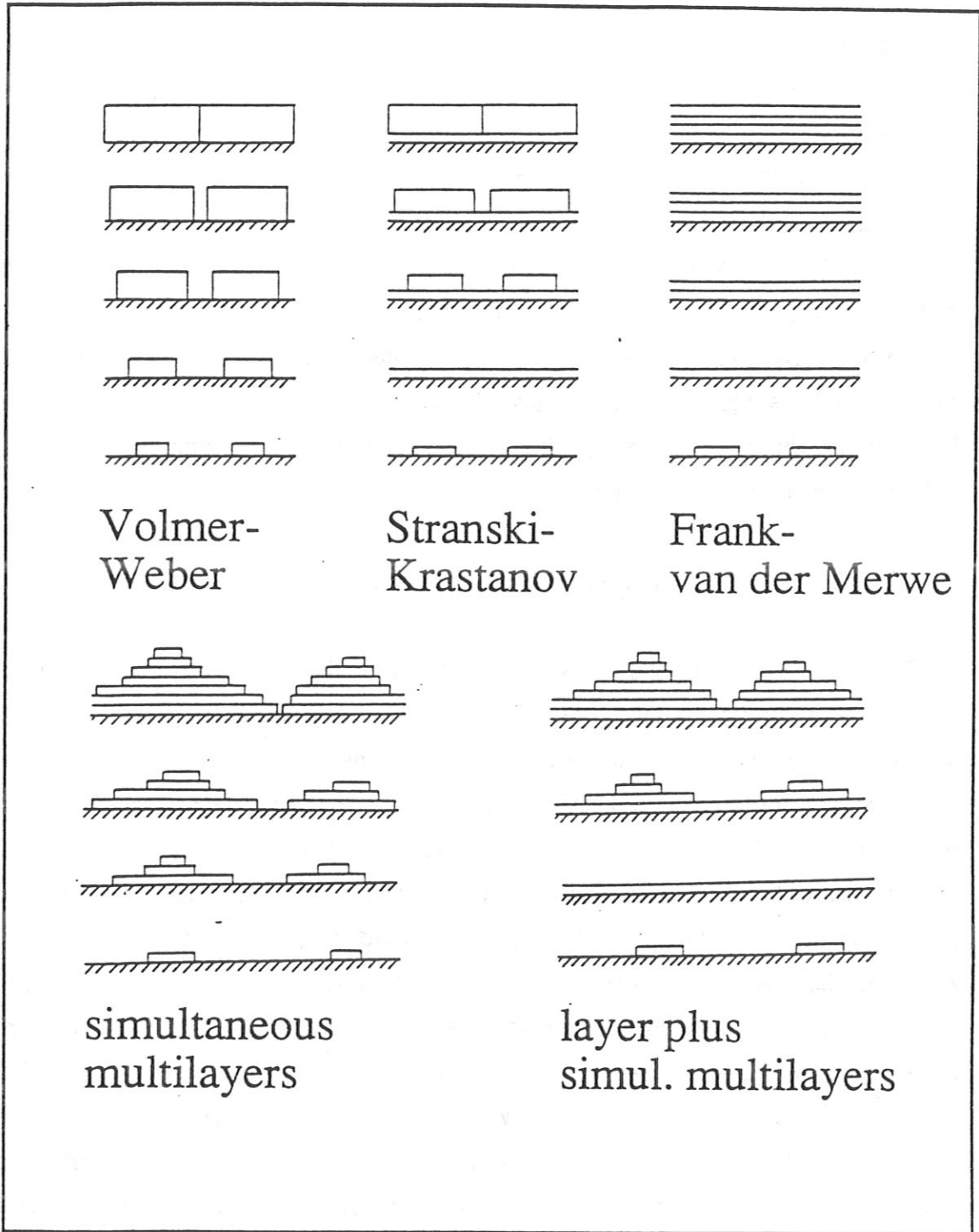


Abb. 3.1

Schematische Darstellung der verschiedenen Formen epitaktischen Wachstums (nach Argile 1989).

werden. Falls die Gitter nicht gut "zusammenpassen" können Spannungen zwischen Film und Substrat auftreten, welche  $\gamma_1$  erhöhen. Dieser Beitrag ist experimentell nicht zu bestimmen und nur komplexe Rechnungen können Aussagen liefern.

Die freien Oberflächenenergien des Volumenmaterials sind für die meisten Elemente zumindest ungefähr bekannt (Mezey 1982). Für eine einzelne Atomlage können sich diese Werte jedoch stark ändern, da die elektronische Struktur der Monolage durch die Wechselwirkung mit dem Substrat beeinflusst wird.

Für viele Systeme konnte die Betrachtung der freien Energie der Oberfläche richtige Voraussagen bezüglich des Wachstumsmechanismus liefern. Da die benötigten Größen jedoch mit großen Unsicherheiten behaftet sind, ist dies keine universell anwendbare Methode.

#### BESTIMMUNG DES WACHSTUMSMECHANISMUS VON Fe AUF Cu(100)

Die Auger-Elektronenspektroskopie (AES, siehe Kap. 2.3) wird unter anderem routinemäßig zur Bestimmung von Wachstumsformen ultradünner Filme eingesetzt (Argile 1989). Während die Aufdampfrate konstant gehalten wird, werden Auger-Signale in kurzen Zeitabständen gemessen. Bei Lagenwachstum (Frank-van der Merwe FM) besteht die Anstiegskurve des Adsorbatsignals aus linearen Abschnitten mit abnehmender Steigung. Baut sich eine einzelne Lage auf, so nimmt das Auger-Signal linear zu. Während der Ausbildung der nächsten Lage ist der Zuwachs des Signals geringer, da die Auger-Elektronen der darunter liegenden Schicht zum Teil in der neuen Schicht absorbiert werden. Auch bei dem System Fe/Cu(100) wurden diese charakteristischen Auger-Anstiegskurven (AS-t) beobachtet (Stampanoni 1988, Germar 1988, Daum 1988). Eine Schwierigkeit dieser Methode liegt darin, daß die Abweichung der Kurve mit linearen Segmenten von einer glatten Kurve, welche man bei Inselwachstum erwarten würde, nur sehr gering ist. Bei den obigen Arbeiten ist diese Abweichung annähernd so groß wie die Ungenauigkeit der einzelnen Meßpunkte. Außerdem werden die Meßdaten mit nur einer Fitkurve präsentiert, sodaß sich der Leser kein Urteil über die Güte des Fits im Vergleich mit Fitkurven, welche anderen Wachstumsmoden entsprechen, bilden kann (Steigerwald 1988, Pescia 1988).

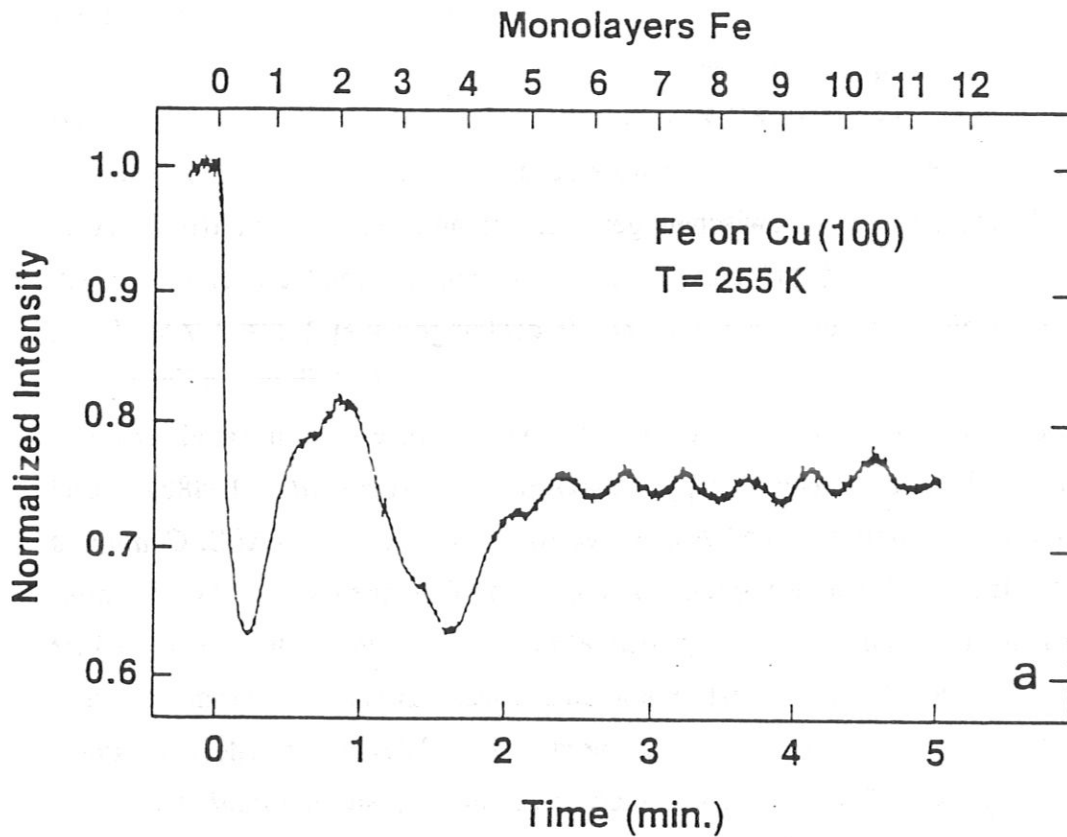
Zeigen die Auger-Anstiegskurven, die für Lagenwachstum charakteristische Form, so wurde in den vorangegangenen Studien angenommen, jedoch ohne dies zu

belegen, daß sich eine Lage aus einer einzigen *Atomlage* zusammensetzt. Diese Annahme kann durch Auger-Messungen alleine nicht begründet werden, und zusätzliche Messungen zur Bestimmung der Dicke einer Lage sind erforderlich. In dieser Arbeit konnte die Dicke einer Lage mit Hilfe der Rutherford'schen Rückstreuungsspektroskopie eindeutig ermittelt werden.

Die Aussagen der I(E)-LEED-Studien (siehe Kap. 2) über die Form des Wachstums der ersten Atomlagen sind widersprüchlich: *Clarke et al.* (1987) fanden die beste Übereinstimmung zwischen gerechneten und gemessenen I(E)-Kurven, wenn sie vollständig ausgebildete Lagen annahmen, während *Lu et al.* (1989) indirekte Hinweise auf Inselwachstum bei Bedeckungen von 1 bis 3 Atomlagen fanden.

Die Messungen der Winkelverteilungen von Photoelektronen (angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy ARXPS, *Steigerwald* 1988b) und Auger-Elektronen (angle-resolved Auger-electron spectroscopy ARAES, *Chambers* 1987) der Eisen-Schicht ermöglichen ebenfalls Aussagen über Wachstumsmechanismen: die Winkelverteilung der Photo- bzw. Auger-Elektronen einer einzelnen, flachen Atomlage ist homogen. Beim Durchtritt durch mehrere Atomlagen, mit definierter Gitterstruktur werden diese Elektronen jedoch verstärkt in kristallographische Richtungen mit niedrigem Index gestreut (*Siegbahn* 1970). Aus der charakteristischen Strukturierung der Elektronen-Winkelverteilung kann abgeleitet werden aus wievielen Atomlagen die Schicht besteht. Sowohl *Steigerwald et al.* (1988) als auch *Chambers et al.* (1987) beobachteten unmittelbar nach Beginn des Aufdampfens zwei Atomlagen hohe Fe-Inseln auf einer Cu(100)-Oberfläche.

Die Beobachtung gebeugter hochenergetischer Elektronen in Reflektion (reflection high-energy electron diffraction RHEED) ermöglicht es ebenfalls Aussagen über das Auftreten von Lagenwachstum (Frank-van der Merwe FM) zu treffen. Die Elektronenenergie wird so abgestimmt, daß sich die beiden Teile der Elektronenwelle, welche durch die Stufe einer sich aufbauenden Lage getrennt wurden, durch Interferenz auslöschen. Dadurch liefert das RHEED-Signal Informationen über die Stufendichte an der Oberfläche (*Purcell* 1987, *Kawamura* 1986, *van Hove* 1983, *Cohen* 1986). *Steigerwald und Egelhoff* (1987) untersuchten das System Fe/Cu(100) und fanden Maxima in der Intensität der reflektierten Elektronen-Welle bei Bedeckungen von 2 ML und 4.5 ML (siehe Abb. 3.2). Ein Maximum in der reflektierten Intensität entspricht einem Minimum in der



**Abb. 3.2**

*Intensität der reflektierten Elektronenwelle bei der Beugung hochenergetischer Elektronen (RHEED) während des epitaktischen Wachstums von Eisen auf einer Cu(100)-Oberfläche. Die untere Skala zeigt die Aufdampfzeit. Auf der oberen Skala ist die Eisen-Bedeckung in Atomlagen abzulesen (Steigerwald 1987).*



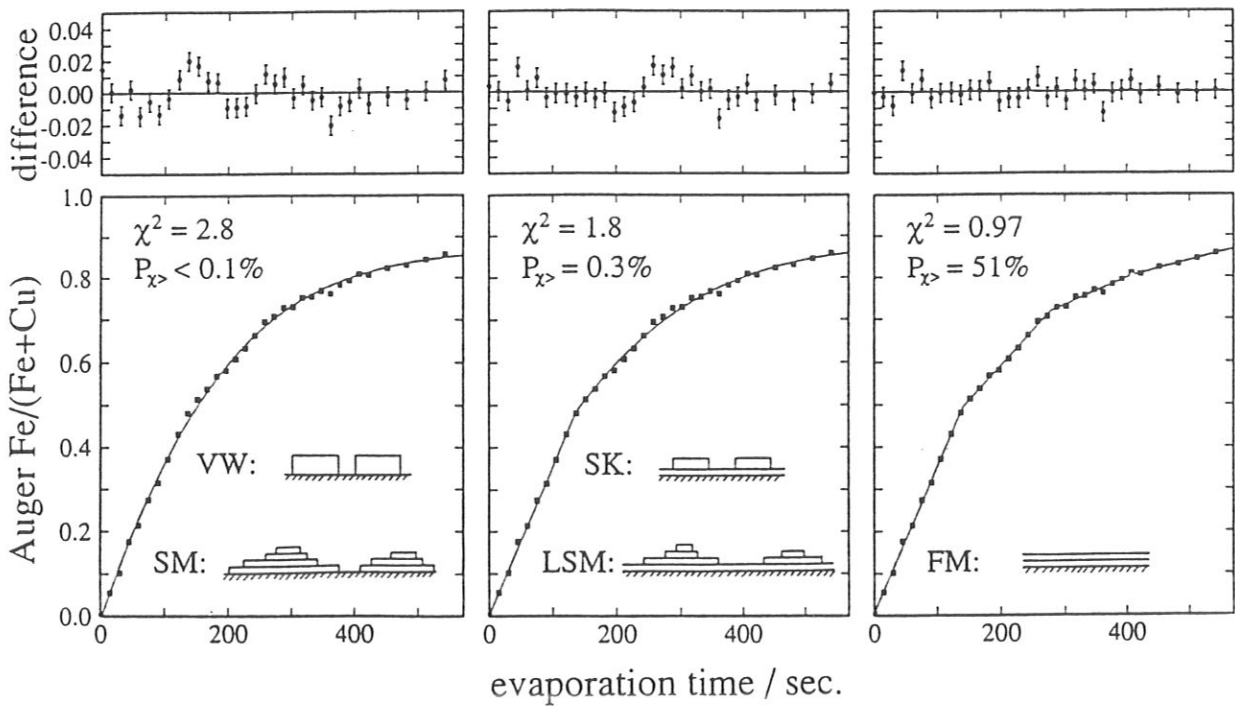
Stufendichte des Films. Dies könnte ein Hinweis dafür sein, daß sich bei diesen Bedeckungen komplette Lagen ausgebildet haben. Bei höheren Bedeckungen oszilliert die Stufendichte mit einer Periode von einer Monolage.

Vergleicht man die bisherigen Untersuchungen so ergibt sich ein scheinbarer Widerspruch: Während ARXPS-, ARAES- und RHEED-Experimente starke Hinweise für die Ausbildung von 2 ML hohen Inseln finden, zeigen Auger-Anstiegskurven (AS-t) die charakteristische Form für Lagenwachstum.

In der vorliegenden Arbeit wurden Auger-Anstiegskurven wie folgt aufgenommen: Die Probe wurde in regelmäßigen Abständen aus dem Eisen-Atomstrahl des Verdampfers (siehe Abb. 2.2) heraus und in die obere Meßebene gefahren, um den Anstieg der Intensität der 705-eV-Eisen-Augerlinie  $I_{\text{Fe}}$  zu messen. Das Verhältnis  $I_{\text{Fe}} / (I_{\text{Fe}} + I_{\text{Cu}})$  wurde gebildet, wobei  $I_{\text{Cu}}$  der Intensität der 920-eV-Kupfer-Augerlinie entspricht, um Schwankungen in der Intensität des Primärstrahls zu kompensieren (siehe Abb. 3.3). Um eine konstante Aufdampftrate von ungefähr 1 Atomlage/Minute zu gewährleisten, wurde die Verdampferquelle während den Auger-Messungen nicht abgeschaltet. Die Konstanz der Aufdampftrate konnte laufend mit einer Schwingquarzwage, welche in etwa 15 mm Abstand zur Probe positioniert war (siehe Abb. 2.2), überprüft werden. Die Fitkurven, die den verschiedenen Wachstumsformen entsprechen, unterscheiden sich, nachdem sie an denselben Datensatz angepaßt wurden, um nur ca. 5%. Der Wachstumsmodus kann also nur dann zweifelsfrei ermittelt werden, wenn der relative Fehler der gemessenen Auger-Verhältnisse geringer ist als 5%.

Dies wurde durch die folgende numerische Aufbereitung der Spektren erreicht: Um den sehr starken Untergrund an Sekundärelektronen und Störungen des Auger-Signals zu unterdrücken, wurden die Spektren in Modulationstechnik aufgenommen (Ertl 1985). Deshalb lagen die Auger-Spektren in differenzierter Form vor. In der Umgebung der Auger-Linien wurden diese differenzierten Spektren durch numerische Integration in ihre ursprüngliche Form zurückgeführt. Nach Abzug des Untergrundes konnte dann die Peakfläche bestimmt werden. Zusätzlich konnte der Fehler der Einzelmessung durch wiederholtes Aufnehmen der Auger-Intensitäten und anschließende Mittelung verkleinert werden.

Die Meßwerte wurden mit verschiedenen Funktionen durch Minimierung des  $\chi^2$  angefitet (Bevington 1969). Zur Berechnung von  $\chi^2$  werden die Abweichungen der Meßwerte von der Fitfunktion quadriert, mit dem Fehler der Einzelmessung



**Abb. 3.3**

unterer Teil: Das normierte Auger-Signal von Eisen,  $I_{Fe} / [I_{Fe} + I_{Cu}]$ , als Funktion der Zeit während des epitaktischen Wachstums von Eisen auf Cu(100). Die Höhen der Symbole entsprechen den statistischen Fehlern der Meßdaten. Drei verschiedene Funktionen sind an denselben Datensatz angepaßt. Die Funktionen testen verschiedene Wachstumsformen, welche unter den Kurven schematisch dargestellt sind.

oberer Teil: Differenz zwischen den Meßdaten und den angepaßten Funktionen.

Knickpunkt	diese Arbeit	Daum (1988b)	Stampanoni (1988)
1.	$(49 \pm 2)\%$	$(43 \pm 3)\%$	47%
2.	$(72 \pm 3)\%$	$(70 \pm 3)\%$	---
3.	$(81 \pm 3)\%$	$(82 \pm 2)\%$	---

**Tab. 3.1**

Vergleich, der an den Knickpunkten bestimmten Auger-Verhältnisse mit Werten von Daum (1988b) und Stampanoni(1988).

normiert, aufsummiert und durch die Anzahl der Freiheitsgrade dividiert. Eine Funktion, welche im wesentlichen aus einer Exponentialfunktion besteht, ist die angemessene Testfunktion für das Wachstum von 3D-Kristalliten (VW) und simultanen Multilagen (SM) (linker Teil von Abb. 3.3). Ein Geradenstück, gefolgt von einer exponentialähnlichen Funktion, überprüft auf die Wachstumsmoden: Lage plus 3D-Kristallite (SK) und Lage plus simultane Multilagen (LSM) (mittlerer Teil von Abb. 3.3). Beide Funktionen konnten nur sehr schlecht an die Meßdaten angepaßt werden. Die Wahrscheinlichkeit ( $P_{\chi^2}$ ) für einen Fit mit noch größerem  $\chi^2$  liegt in beiden Fällen unter 0.3% (Bevington 1969).

Hingegen konnte eine Sequenz von Geradenstücken, die bei Lagenwachstum (FM) zu erwarten wäre, den Daten gut angepaßt werden. Es war nicht möglich mehr als drei Geradenstücke zu identifizieren, da die Unterschiede der Geradensteigungen für weitere Segmente zu gering waren. Zunächst wurde die Länge der Segmente variabel gehalten. Dies resultierte in ein  $P_{\chi^2}$  von 51% ( $\chi^2=0.97$ ). Wie es für Lagenwachstum zu erwarten war, waren alle Segmente innerhalb der Fehler gleich lang. Deshalb konnte die Anzahl der Fitparameter reduziert werden, indem die Längen aller Segmente gleich gehalten wurden. Die damit verbundene Erhöhung der Freiheitsgrade bewirkte eine geringfügige Erniedrigung des  $\chi^2$  auf 0.92 und eine leichte Erhöhung des  $P_{\chi^2}$  auf 58%. Beim Betrachten der Differenzkurven im oberen Teil von Abb. 3.3 kann man qualitativ die Unterschiede der durchgeführten Fitprozeduren erkennen. Bei den Aufdampfzeiten 140 Sek. und 280 Sek. sind beim exponentialähnlichen Fit zwei Gruppen von vier und drei Meßpunkten zu sehen, welche in signifikantem Abstand zur Fitkurve liegen. Bei diesen Aufdampfzeiten liegen auch die Knickpunkte des Segmentfits.

Die an den Knickpunkten bestimmten Auger-Verhältnisse stimmen innerhalb der Fehler mit den Werten, welche von Daum (1988) angegeben werden, überein (siehe Tab. 3.1). Es ist zu erwähnen, daß Daum einen zylindrischen Spiegel-Analysator (cylindrical mirror analyser CMA) zur Bestimmung der Elektronen-Energien verwendete. Da der effektive Nachweiswinkel unseres Bremsfeldanalysators (retarding field analyser RFA) mit dem des CMA übereinstimmt (Seah 1972), können die Auger-Verhältnisse dennoch direkt verglichen werden. Eine Auger-Anstiegskurve, welche von *Stampanoni et al.*(1988) veröffentlicht wurde, zeigt ein Auger-Verhältnis von 47% am ersten Knickpunkt, in Übereinstimmung mit dieser Arbeit (siehe Tab. 3.1). Leider wird der verwendete Energieanalysator in dieser Ver-

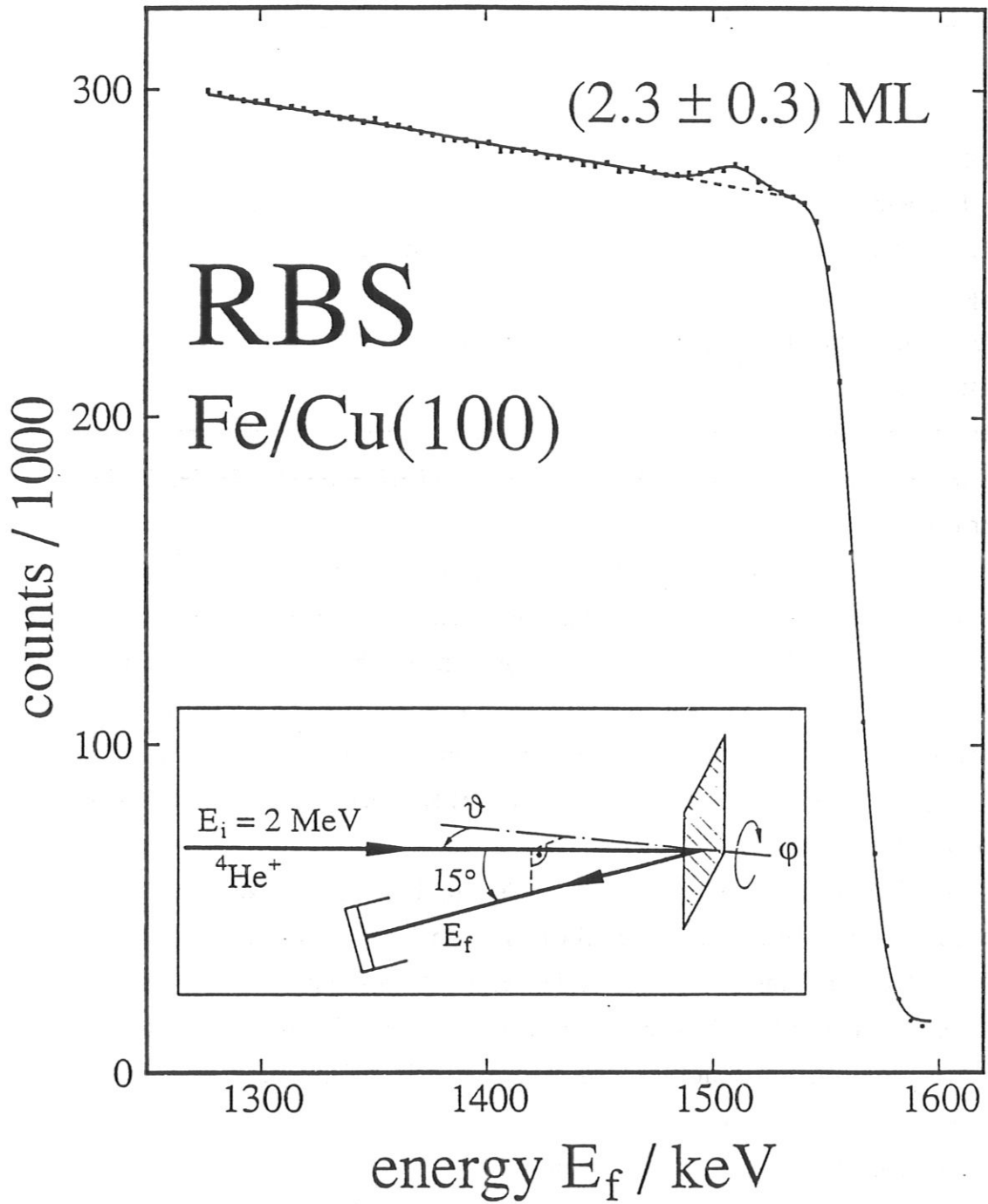
öffentlichung nicht beschrieben; es ist jedoch anzunehmen, daß es sich um einen konventionellen RFA oder CMA handelt.

Obgleich der dritte Knickpunkt auch von Daum beobachtet worden war und er äquidistant zu den vorangehenden liegt, ist er mittels statistischer Analyse nicht nachweisbar: Eine Testfunktion, welche aus nur zwei Geradenstücken und eine exponential-ähnlichen Funktion besteht, liefert ebenfalls einen guten Fit ( $P_{\chi^2} = 46\%$ ,  $\chi^2 = 1.00$ ).

Zusammenfassend lassen sich folgende Aussagen treffen: Mit Hilfe der Auger-Elektronenspektroskopie in Verbindung mit einer sorgfältigen statistischen Analyse war es möglich, die sequentielle Ausbildung von zwei Eisen-Lagen auf Cu(100) bei Zimmertemperatur nachzuweisen. Die aufgenommenen Auger-Anstiegskurven sind mit denen anderer Labors identisch. Durch Auger-Messungen in kurzen Zeitabständen während des Aufdampfens lassen sich ein- und zweilagige Filme mit einer Bedeckungsgenauigkeit von grob 10% herstellen.

Aus wieviel *Atomlagen* besteht eine Lage des Films? Zur vollständigen Aufklärung des Wachstumsprozesses muß diese Frage beantwortet werden. Wie in Kap. 2 begründet, können Filmdicken mit Hilfe der Rutherford'schen Rückstreuungsspektroskopie (RBS) mit hoher Genauigkeit ermittelt werden. RBS-Spektren eines ein- und zweilagigen Films wurden aufgenommen. Zur Auswertung wurden die Summe der folgenden Funktionen an die Spektren angepasst (siehe Abb. 3.4): einer linearen Funktion, die bei der Einsatzkante des Kupfer-Rückstreuungsspektrums auf Null abfällt und einer Delta-Funktion verursacht durch die an Eisen-Kernen rückgestreuten He-Ionen. Eine Delta-Funktion konnte gewählt werden, da die von der nur wenige Atomlagen dünnen Eisenschicht gestreuten He-Ionen nahezu monoenergetisch sind. Um die endliche Auflösung des Detektors zu berücksichtigen, wurde diese Funktion mit einer Gauss-Kurve gefaltet.

Die folgenden Größen, welche zur Bestimmung der Eisen-Bedeckung notwendig waren, konnten direkt aus den Fitparametern berechnet werden (Mayer 1977): Die Energie pro Zählkanal (Energieeichung), die Höhe der Rückstreuungskante des Kupfer-Substrats (bulk edge yield) und die Zahl der Ereignisse im Eisen-Peak. Der differentielle Wirkungsquerschnitt für den Stoßprozess sowie der Energieverlust  $dE$  der He-Ionen in Cu pro Weglänge  $dx$  (stopping power  $dE/dx$ ) sind der Literatur zu entnehmen (Ziegler 1977). Man beachte, daß weder die Dosis an Primärionen noch



**Abb. 3.4**

Energiespektrum, der von einem  $(2.3 \pm 0.3)$  ML dicken Eisen-Film auf einer Cu(100)-Unterlage elastisch rückgestreuten He-Ionen. Die Geometrie der Messung ist links unten im Bild skizziert.

der Raumwinkel des Detektors bestimmt werden mußte, da das Produkt aus beiden Werten aus der Höhe der Rückstreukante, der stopping power  $dE/dx$ , der Energieeichung und der Zahl der Atomkerne pro Volumeneinheit des Kupfer-Substrates abgeleitet werden kann (Mayer 1977).

Da, wie wir im nächsten Abschnitt noch sehen werden, die Gitterstruktur der Schichten bekannt ist, kann die atomare Flächendichte in eine Anzahl von Atomlagen umgerechnet werden. Die Ungenauigkeit bei der Bedeckungsbestimmung wurde durch eine Fehler-Fortpflanzungsrechnung mit den oben aufgelisteten Größen bestimmt. Die statistischen Fehler der obigen Fitparameter waren numerisch zu berechnen (Bevington 1969), da die Varianz jedes einzelnen Meßpunktes des Rückstreupektrums aus der Zählstatistik bekannt ist. Der relative Fehler des Energieverlustes beträgt grob 5% (Ziegler 1977).

Wurde der Film einige Stunden der Laborluft ausgesetzt, so veränderten sich die Spektren leicht. Die Zahl der Ereignisse in drei Kanälen nahe der Kupfer-Kante nahm um etwa 1% ab. Diese Messdaten bewegten sich dann von der Fitkurve weg. Der Eisen-Peak war hingegen gut von diesen Kanälen abgetrennt und die bestimmte Eisen-Bedeckung änderte sich innerhalb ihren Fehlers ( $\pm 0.3$  ML) nicht. Es ist anzunehmen, daß eine chemische Reaktion des Kupfer-Substrats mit Molekülen der Laboratmosphäre hierfür die Ursache ist.

Zur Überprüfung der Ergebnisse wurde eine hochreine Aluminium-Folie direkt neben der Cu(100)-Probe angebracht und beide Proben gleichzeitig mit derselben Eisen-Menge bedampft. Die Isotropie des Fe-Atomstrahls im relevanten Raumwinkel konnte durch Bedeckungsmessungen an verschiedenen Probenorten überprüft werden. Frühere Messungen an anderen Metall-Metall-Systemen (Shelton 1966, Pound 1962, Schwoebel 1964), sowie energetische Überlegungen (Hirth 1963), lassen einen Haftkoeffizienten von eins sowohl für das System Fe/Cu als auch Fe/Al erwarten. Die Rückstreupektren des Schichtsystems Fe/Al sind wesentlich einfacher auszuwerten, da in Folge des geringeren Gewichtes der Aluminium-Atomkerne der Eisen-Peak sauber von der Aluminium-Stufe getrennt ist. Innerhalb der Meßungenauigkeiten bestätigen diese Messungen für beide Bedeckungen die Fe/Cu-Ergebnisse (siehe Abb. 3.5).

Die Ergebnisse sind im unteren Teil der Abb. 3.5 dargestellt. Die Messungen mit der Rutherford'schen Rückstreupektroskopie liefern die Flächendichten der Eisen-Atomkerne. Da, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, die Gitterstruktur der

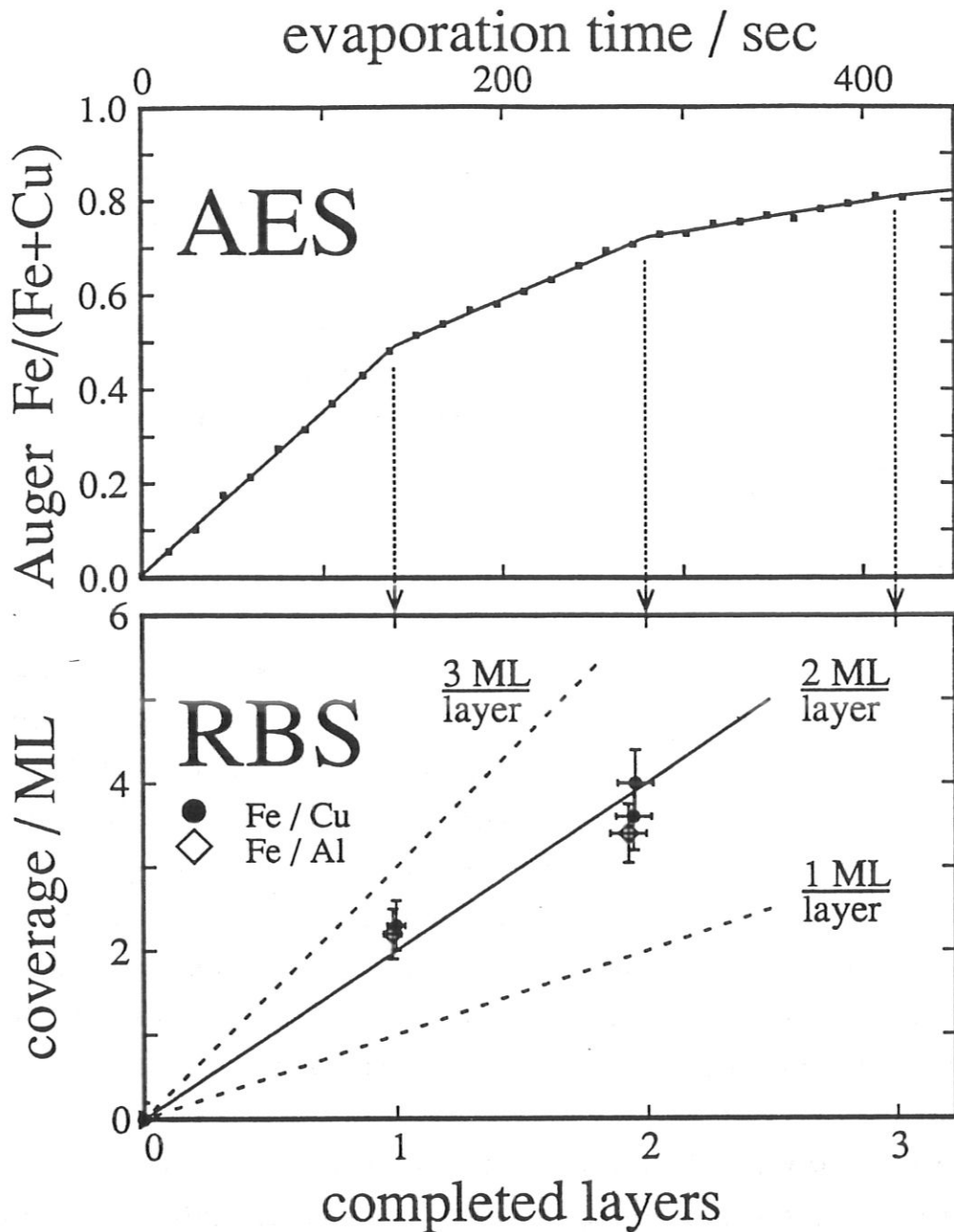


Abb. 3.5

oberer Teil: Das normierte Auger-Signal von Eisen,  $I_{Fe} / [I_{Fe} + I_{Cu}]$  als Funktion der Zeit während des epitaktischen Wachstums von Eisen auf Cu(100) angepaßt mit einer Sequenz von linearen Geradenstücken. Diese Funktion beschreibt ein Lagenwachstum (Frank-van der Merwe FM). Die Höhen der Symbole entsprechen den statistischen Fehlern der Meßdaten.

unterer Teil: Die Bedeckungen der Eisen-Filme auf Cu(100) wurden am ersten (einlagiger Film) und zweiten (zweilagiger Film) Knickpunkt mit Rutherfordischer Rückstreuungsspektroskopie bestimmt (ausgefüllte Kreise). Unmittelbar neben der Kupfer-Probe wurde auch eine Aluminium-Probe bedampft. Die Eisen-Bedeckungen auf der Aluminium-Probe wurden ebenfalls mit RBS ermittelt (offene Rauten). Die durchgezogene Linie repräsentiert ein Lagenwachstum, bei dem eine Lage aus zwei Atomlagen besteht. Bei den gestrichelten Linien besteht eine Lage aus einer bzw. drei Atomlagen.

Schichten bekannt ist, kann aus einer gemessenen Flächendichte die Anzahl der Atomlagen (monolayer ML), aus der die Schicht besteht, berechnet werden. Die durchgezogene Linie in Abb. 3.5 repräsentiert ein Lage-für-Lage-Wachstum, bei dem eine Lage aus zwei Atomlagen besteht. Die gestrichelten Linien würden Formen des Lagenwachstums entsprechen, bei denen eine Lage aus einer oder drei Atomlagen besteht. Die Meßdaten sprechen eindeutig für einen Doppellagen-Wachstumsmodus. Die Genauigkeiten der Messungen ist hoch genug, um Lagendicken von einer und drei Monolagen auszuschließen.

## DISKUSSION

Zum zweiten Mal wurde ein Doppellagen-Wachstum an einem metallischen System entdeckt. Im vorangegangenen Jahr fanden *Fenter und Gustafsson* (1990) das sequentielle Wachstum von mindestens drei Doppellagen Gold auf Ag(110), indem sie die Winkelverteilung von gestreuten Ionen mittlerer Energie betrachteten.

In der vorliegenden Arbeit konnte die sequentielle Ausbildung von zwei Doppellagen Eisen auf Cu(100) nachgewiesen werden. Die Ergebnisse früherer Studien, welche sich mit der geometrischen Struktur dieses Systems beschäftigten, lieferten unter der Annahme eines Monolagen-Wachstumsmodus widersprüchliche Ergebnisse. Hingegen stehen sie mit einem Doppellagen-Wachstumsmodus im Einklang.

Die Ausbildung von 2 ML hohen Eisen-Inseln, welche dann die erste Doppellage bilden, kann durch eine Betrachtung der freien Energie des Systems erklärt werden. Die freie Oberflächen-Energie von Cu ( $\gamma_S$ ) beträgt  $1850 \text{ mJ/m}^2$ , die von fcc Fe ( $\gamma_A$ )  $2150 \text{ mJ/m}^2$  (*Steigerwald 1988b, Mezey 1982*). Die Mischungswärme in der Fe/Cu-Legierung ist positiv und beträgt  $+2.1 \text{ kcal/mol}$  für flüssiges Fe<sub>50</sub>/Cu<sub>50</sub> bei 1823 K (*Hultgren 1973*). Dieser positive Wert bedeutet, daß die Ausbildung von Cu-Cu- und Fe-Fe-Bindungen energetisch günstiger als die Ausbildung von Fe-Cu-Bindungen ist, folglich ist die freie Energie des Interfaces  $\gamma_I$  positiv und die Bedingung für Inselwachstum,  $\gamma_A + \gamma_I > \gamma_S$  (siehe oben), ist erfüllt.

Die Ursache für die Ausbildung der zweiten Doppellage kann jedoch nicht durch einfache energetische Betrachtungen gefunden werden. Sie zeigt jedoch, daß durch die Wechselwirkung der vierten Eisen-Atomlage mit dem Kupfer-Substrat die Gesamtenergie des Systems erniedrigt wird.



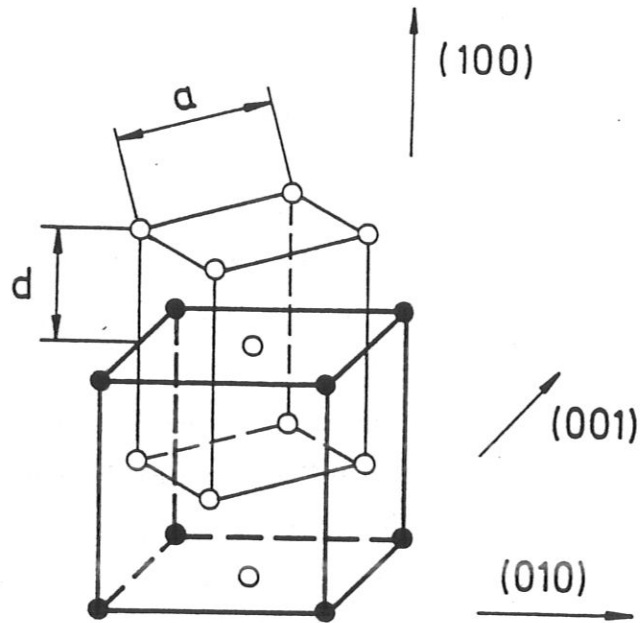
### 3.3 KRISTALLOGRAPHISCHE STRUKTUR DER SCHICHTEN

Bei Zimmertemperatur liegt Eisen als Volumen-Material in einer kubisch-raumzentrierten Gitterstruktur (body centered cubic bcc,  $\alpha$ -Fe) vor. Bei einer Temperatur von 1183 K findet ein Phasenübergang zu einem kubisch-flächenzentriertem Gitter (face centered cubic fcc,  $\gamma$ -Fe) statt.

Um zu veranschaulichen, wie sich das Gitter bei diesem Phasenübergang verändert, ist in Abb. 3.6 die Einheitszelle eines kubisch-flächenzentrierten Gitters in skizziert. Sie besteht aus den Eckpunkten eines Würfels (gefüllte Kreise) und den Mittelpunkten der Würfelflächen (offene Kreise). Nimmt man noch die Flächenmitten der darüberliegenden Einheitszelle hinzu, so bilden alle Flächenmitten die *verzerrte* Einheitszelle eines kubisch-raumzentrierten Gitters (durch schwache Linien verbunden). Würde man das fcc-Gitter in (100)-Richtung zusammenpressen, so erhielte man ein bcc-Gitter. Die Gitterstrukturen unterscheiden sich lediglich im Verhältnis von Lagenabstand  $d$  in (100)-Richtung zu Abstand  $a$  der nächsten Nachbarn in der (100)-Ebene. Für ein fcc Gitter ergibt sich  $d/a = 2^{1/2}/2 = 0.71$  und für ein bcc Gitter  $d/a = 1/2 = 0.5$ .

In Tab. 3.2 sind die Werte von  $d$  und  $a$  für die beiden Phasen von Fe aufgeführt (*Donnay* 1963), wobei die Werte für fcc Fe aus denen von  $\gamma$ -Fe bei 1189 K durch Extrapolation auf 293 K mit Hilfe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten gewonnen wurden (*Pearson* 1958). Die Korrektur der thermischen Ausdehnung beträgt nur etwa 2%. Man beachte, daß beim Übergang vom fcc- zum bcc-Gitter durch die Verringerung des Lagenabstandes  $d$  die Atome der (100)-Fläche auseinandergedrückt werden, d. h. der Abstand  $a$  nächster Nachbarn wird vergrößert.

Wie eingangs erwähnt kann man durch Temperaturerhöhung des Eisen-Kristalls einen Phasenübergang von einer bcc- zu einer fcc-Gitterstruktur herbeiführen. Bringt man Eisen-Atome auf eine geeignete einkristalline Unterlage auf, so ist es auch bei Raumtempertur möglich ein fcc Gitter aus Eisen-Atomen herzustellen. Dafür eignet sich hervorragend das fcc Gitter des Kupfers. Die Geometrie der (100)-Fläche des Kupfers ist nahezu identisch mit der des fcc-Eisens bei 293 K. Der Unterschied in  $a$  zwischen fcc-Cu und fcc-Fe beträgt weniger als 1% (vgl. Tab. 3.2), während er zwischen bcc- und fcc-Eisen 12% beträgt. Eine Reihe von Untersuchungen belegten tatsächlich, daß Fe auf einer Cu(100)-Oberfläche in fcc Gitter-



**Abb. 3.6**

Einheitszelle eines kubisch-flächenzentrierten Gitters. Die Eckpunkte sind als gefüllte Kreise und die Mittelpunkte der Flächen als offene Kreise dargestellt. Der Abstand  $d$  der Atomlagen sowie der Abstand  $a$  nächster Nachbarn sind eingezeichnet.

Material	Lagenabstand $d$	Abstand nächster Nachbarn $a$	$d/a$	Gitterkonstante
bcc Fe	1.43 Å	2.87 Å	0.5	2.87 Å
fcc Fe	1.80 Å	2.54 Å	0.71	3.59 Å
fcc Cu	1.81 Å	2.56 Å	0.71	3.61 Å

**Tab. 3.2**

Werte von Lagenabstand  $d$  und Abstand nächster Nachbarn  $a$  für die bcc und fcc Phase von Eisen, sowie fcc Kupfer bei 293 K. Die Werte für fcc Fe wurden aus denen von  $\gamma$ -Eisen bei 1189 K durch Extrapolation auf 293 K mit Hilfe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten gewonnen.

struktur bis zu einer Dicke von 8 Atomlagen mit geringfügigen vertikalen Relaxationen (pseudomorph) wächst.

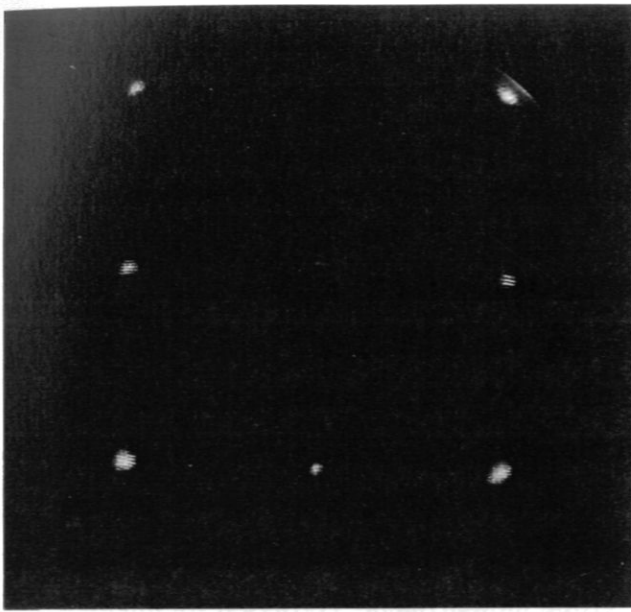
Die Beugungsbilder niederenergetischer Elektronen (LEED) (siehe Kap 2) von epitaktischen Eisen-Filmen bis zu Schichtdicke von 8 ML sind visuell nicht von denen einer reinen und gutgeordneten Cu(100)-Fläche zu unterscheiden und deuten somit auf eine gutgeordnete Filmoberfläche hin (siehe Abb. 3.7).

Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop (scanning tunneling microscope STM) an ultradünnen epitaktischen fcc-Cobalt-Schichten auf Cu(100) zeigen zwischen 500 Å und mehreren tausend Å große atomarflache Terrassen (Schneider 1990). Da Cobalt und Eisen sich in ihrer Kernladungszahl nur um eins unterscheiden, ist zu erwarten, daß sich die Schichtsysteme Fe/Cu(100) und Co/Cu(100) ähnlich verhalten. Die Ähnlichkeit der Systeme wurde auch in verschiedenen Studien (Hong Li 1990, Clarke 1987, de Miguel 1990) bestätigt.

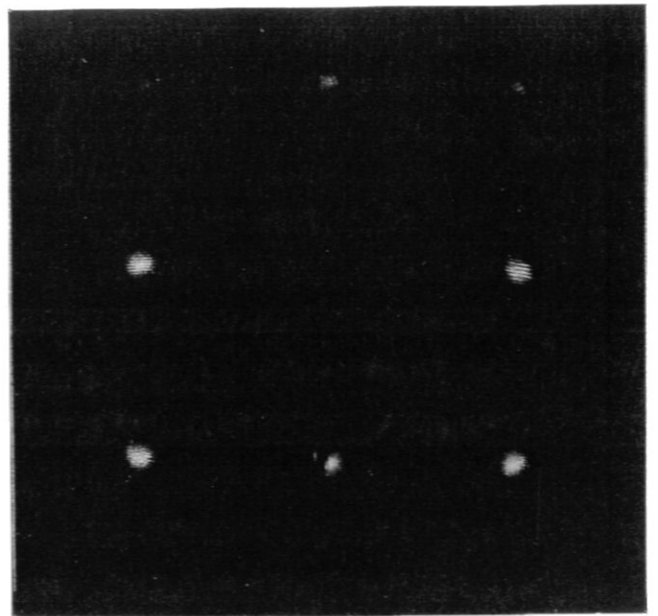
Pescia et al. (1987a) beobachteten eine Verbreiterung der LEED-Reflexe ab einer Schichtdicke von 5 Atomlagen, allerdings nach ihrer Schichtdickenbestimmung. Die Autoren fanden lineare Geradenstücke in den Auger-Anstiegskurven und setzten ein Wachstum einzelner Atomlagen voraus. In Kap. 3.2 konnte allerdings gezeigt werden, daß es sich tatsächlich um ein Doppellagenwachstum handelt. Das bedeutet, daß Pescia et al. tatsächlich eine Verbreiterung der LEED-Reflexe oberhalb von 10 ML beobachteten. Dies ist im Rahmen der Meßgenauigkeit in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen.

Zahlreiche I(E)-LEED-Analysen (vgl. Kap. 2.2) anderer Gruppen ergaben im wesentlichen Lagenabstände  $d$  der Schichten, wie sie auch im Kupfer-Einkristall vorliegen (1.81 Å). In den durchgeführten Studien wurden Abweichungen von diesem Lagenabstand bis zu 6% beobachtet (Clarke 1987, Darici 1987, Onellion 1987, Jona 1989, Lu 1989). Da der Unterschied in  $d$  zwischen fcc- und bcc-Eisen 26% beträgt, kann man die Gitterstruktur der epitaktische Eisen-Schichten auf Cu(100) als ein leicht tetragonal verzerrtes fcc-Gitter bezeichnen. In den oben aufgeführten Studien wird außerdem festgestellt, daß die Oberflächen-Gitterkonstante der Eisen-Schichten mit dem der Kupfer-Unterlage innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmt.

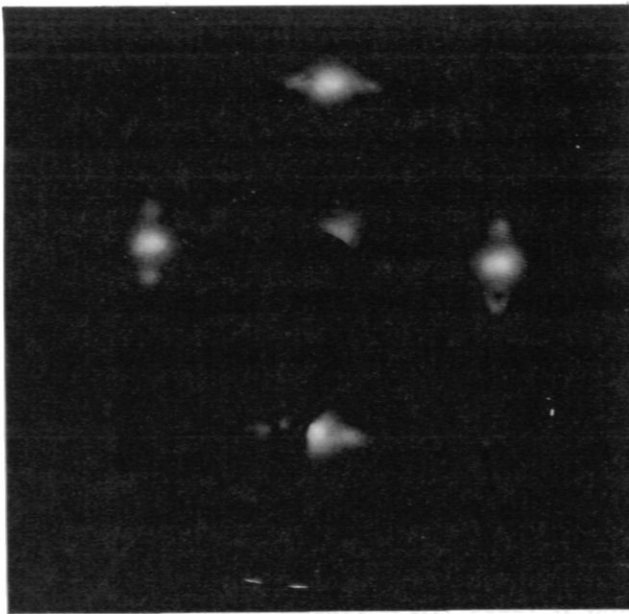
Auch die I(E)-LEED-Kurven zeigen bis zu bestimmten Schichtdicken kaum Veränderungen. Jedoch geben die Autoren für diese maximal erreichbaren Schichtdicken Werte zwischen 4 ML (Onellion 1987) und 18 ML (Lu 1989) an. Die



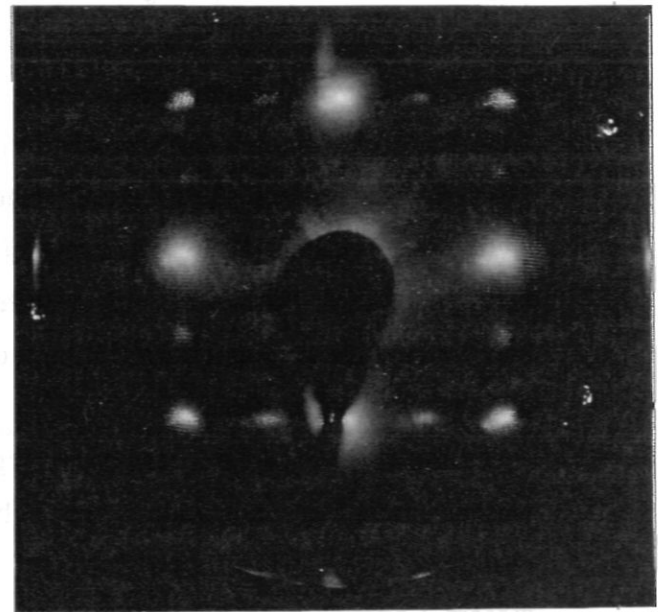
reines Cu(100)  
293 K,  $E = 126$  eV



8 ML Fe/Cu(100)  
293 K,  $E = 126$  eV



2 ML Fe/Cu(100)  
100 K,  $E = 138$  eV



6 ML Fe/Cu(100)  
100 K,  $E = 147$  eV

**Abb. 3.7**

*Beugungsbilder niederenergetischer Elektronen. Unter den Bildern sind die jeweils beobachtete Oberfläche, die Proben­temperatur, sowie die Energien  $E$  der Primärelektronen aufgeführt. Die Bilder, die bei Proben­temperatur von 100 K aufgenommen wurden, zeigen (1x5)- (links unten) und (1x2)-Überstruktur­reflexe (rechts unten). Um die schwachen Überstruktur­reflexe besser sichtbar zu machen, wurde die Intensität des Elektronenstrahls auf Kosten seiner Fokussierung erhöht.*

Ursache für diese Unterschiede liegt vermutlich ebenfalls in unterschiedlichen Methoden der Schichtdickenbestimmung.

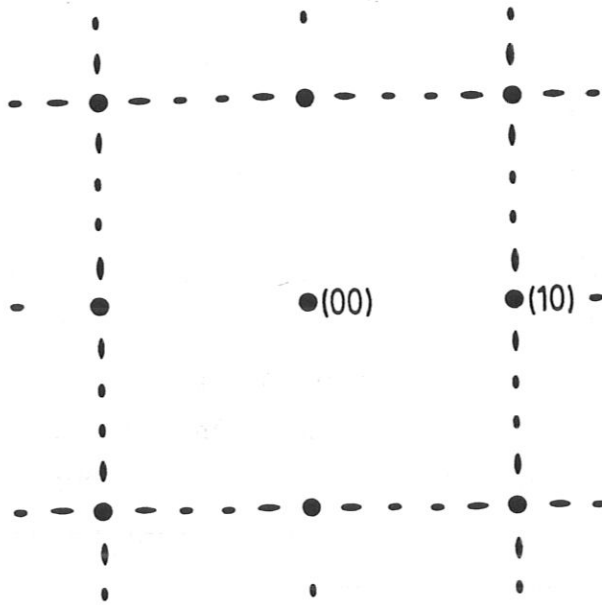
Kühlt man eine einlagige (d.h. zwei Atomlagen dicke) Schicht, welche bei Raumtemperatur aufgebracht wurde, unter 200 K, so treten zusätzlich zu den (1x1)-LEED-Reflexen (1x5)-Reflexe auf (siehe Abb. 3.8). Diese wurde erstmals 1988 von *Daum et al.* (1988) beobachtet. Die Autoren sehen die Ursachen für diese Elektronenbeugungsbilder in lateralen Rekonstruktionen der obersten Atomlagen, wie sie in Abb. 3.9 für eine 2-ML-Film schematisch dargestellt sind. Die Atome entfernen sich in einer lateralen Richtung "sinus-förmig" aus ihrer ursprünglichen Lage, wobei die Periode dieser Auslenkungen fünf mal so groß ist, wie die primitive Einheitszelle der unrekonstruierten Oberfläche

Ein zweilagiger Film (4 ML dick) zeigt statt der (1x5)-Reflexe zusätzliche (1x2)-Reflexe. Die Periode der Auslenkungen ist nun doppelt so groß ist wie die primitive Einheitszelle der Oberfläche.

Oberflächen-Phononendispersionskurven (*Daum* 1988a und 1988b) zeigen, daß die Schichten unter einer lateralen, kompressiven Spannung stehen. Diese Spannung ist auch bei Raumtemperatur vorhanden und nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Vermutlich sind die Eisen-Atome bestrebt in ihre "natürliche" bcc Gitterstruktur zurückzugelangen. Wie im vorangegangenen dargelegt wurde, muß dazu der Lagenabstand verringert und der laterale Abstand von Nachbaratomen erhöht werden. Dieses Bestreben der Fe-Atome führt zu einer lateralen Kompression der Atomlagen, welche möglicherweise die Ursache für die von *Daum et al.* vorgeschlagene Rekonstruktion ist.

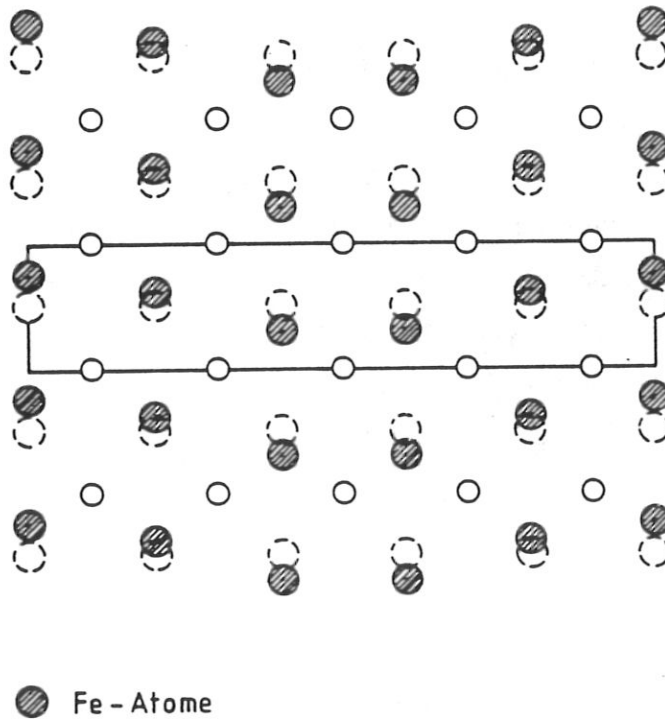
*Egawa et al.* (1989) beobachteten die gleichen LEED-Bilder nach einem Angebot von Wasserstoff bei 180 K. In einer sorgfältigen Analyse konnten jedoch *Stuhlmann et al.* (1990b) zeigen, daß die zusätzlichen Reflexe zwar durch das H<sub>2</sub>-Angebot verstärkt würden, aber auch existent sind, wenn kein H<sub>2</sub> angeboten wird.

In der Studie von *Stuhlmann et al.* wird außerdem festgestellt, daß die Intensitäten der zusätzlichen LEED-Reflexe exponentiell ab- und die Flächen der Reflexe zunehmen, wenn man die Temperatur der Schichten von 100 K auf 293 K erhöht. Wird zum Nachweis der Elektronen ein Fluoreszenzschirm eingesetzt, so sind bei *Raumtemperatur* die zusätzlichen Spots in den Beugungsbildern mit dem Auge nicht mehr erkennbar. *Stuhlmann et al.* konnten jedoch unter Verwendung eines Channeltrons die Rekonstruktionsreflexe auch bei Raumtemperatur noch



**Abb. 3.8**

Schematische Darstellung der beobachteten Beugungsreflexe niederenergetischer Elektronen eines 2 ML dicken Eisen-Film auf Cu(100) bei einer Temperatur von 100 K (aus Daum 1988).



**Abb. 3.9**

Ein möglicher Strukturvorschlag für einen zwei Atomlagen dicken Eisen-Film auf Cu(100) bei einer Temperatur von 100 K. Die Eisen-Atome sind in einer sinusförmigen Welle aus den pseudomorphen Positionen (unterbrochene Kreise) verschoben. Eine primitive Einheitszelle ist eingezeichnet (aus Daum 1988).

deutlich nachweisen. Den Grund für die geringe Intensität bei Raumtemperatur sehen die Autoren darin, daß sich die Rekonstruktionen nur noch in Bereichen ausbilden, die wenige Gitter-Einheitszellen groß und damit kleiner als die Kohärenzlänge des primären Elektronenstrahls sind.

Dieser Befund der Verzerrung des fcc-Gitters der epitaktischen Fe-Schichten auch noch bei Raumtemperatur wird in einer EXAFS-Studie (extended X-ray absorption fine structure) (Magnan 1990) bestätigt. Bei Schichten dicker als 5 Atomlagen liegt allerdings wieder eine ungestörte fcc Gitterstruktur vor. Unabhängig von der Schichtdicke stimmt die Gitterkonstante der Schicht mit der der Cu-Unterlage überein. Ist die Temperatur der Probe leicht erhöht (350 K), so nehmen - gemäß der Studie von Magnan et al. - auch Filme dünner als 5 Atomlagen die ungestörte fcc Gitterstruktur ein. Eine Erhöhung der Proben temperatur auf 350 K birgt allerdings auch die Gefahr einer Segregation in sich (vgl. Kap. 3.4).

Daum et al. (1988a und 1988b) beobachteten scharfe Überstruktur-Reflexe bei 90 K mit LEED nur bei ein- und zweilagigen (entspricht zwei und vier Atomlagen) Eisen-Schichten. Bei Bedeckungen zwischen 4 und 8 ML (auf die korrekte Schichtdickeneichung umgerechnet) sind bei Daum et al. zwischen den (1x1)-Hauptreflexen schwache Streifen zu erkennen - scharfe Nebenreflexe sind nicht auszumachen.

In der vorliegenden Arbeit wurden auch bei Bedeckungen von mehr als 4 ML deutliche Überstrukturreflexe beobachtet. Eine Übersicht der beobachteten zusätzlichen LEED-Reflexe als Funktion der Bedeckung und des Intensitätsverhältnisses  $I_{Fe} / (I_{Fe} + I_{Cu})$  der Augerlinien von Fe und Cu ist in Abb. 3.10 gegeben.

Die unteren beiden Bilder in der Abb. 3.7 zeigen Beugungsbilder niederenergetischer Elektronen (LEED) eines 2-ML- und 6-ML-Films bei einer Proben temperatur von 100 K.

Bei einer Bedeckung von  $(0.8 \pm 0.1)$  ML wurde noch das (1x1)-LEED-Bild der Cu(100)-Fläche beobachtet. Bei etwas höherer Bedeckung  $(1.0 \pm 0.1)$  ML sind zusätzliche (1x5)-Reflexe deutlich zu erkennen, ebenso bei Bedeckungen von  $(1.9 \pm 0.15)$  ML,  $(2.3 \pm 0.2)$  ML und  $(3.1 \pm 0.2)$  ML. Zwischen  $(4.0 \pm 0.3)$  ML und  $(8.6 \pm 0.4)$  ML wurden die zusätzlichen (1x2)-Reflexe beobachtet.

Im LEED-Bild des 3-ML-Films traten außer den (1x5)-Reflexen keine weiteren Reflexe auf. Dies ist überraschend, da aufgrund des Doppellagen-Wachstumsmechanismus eine Hälfte der Proben-Oberfläche mit zwei Atomlagen Eisen und die

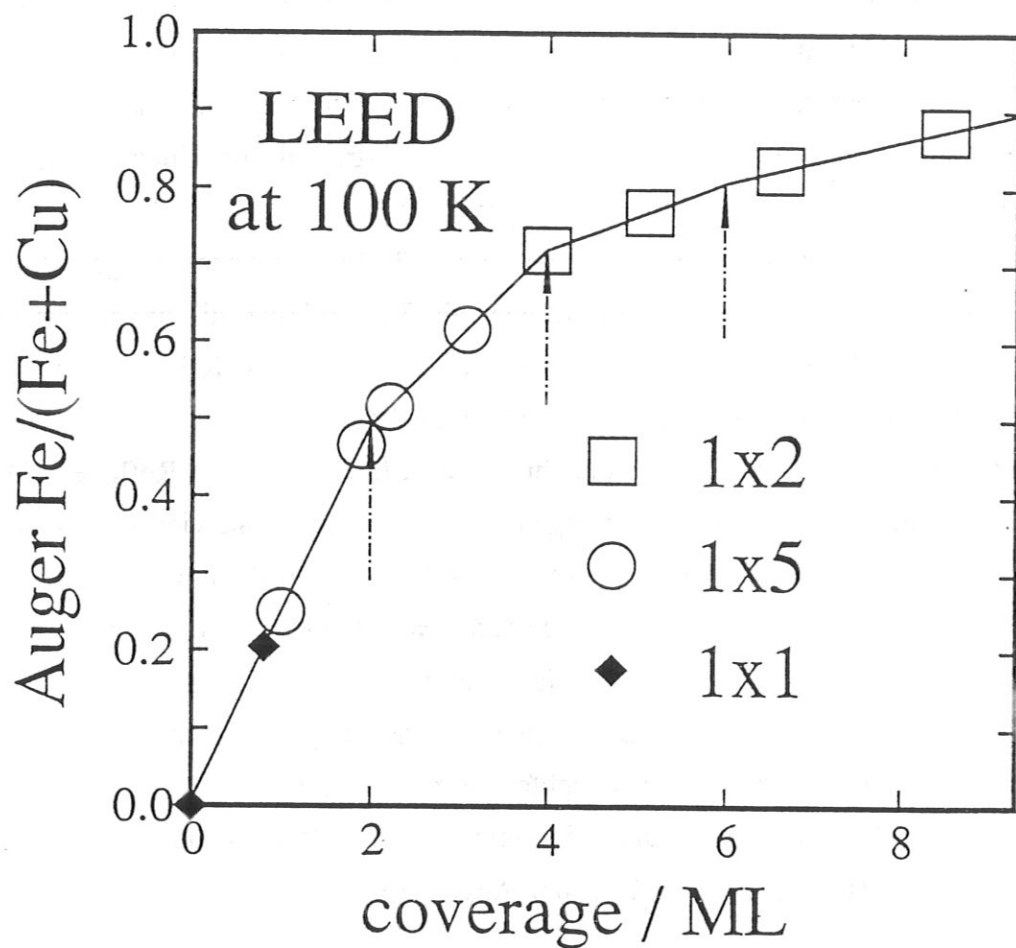


Abb. 3.10

Übersicht der beobachteten Überstrukturen in LEED bei 100 K als Funktion der Bedeckung und des normierten Eisen-Auger-Signals  $I_{Fe} / [I_{Fe} + I_{Cu}]$ .



andere Hälfte mit vier Atomlagen belegt und das LEED-Bild sowohl (1x2)- als auch (1x5)-Reflexe zeigen sollte. Es bieten sich zwei mögliche Erklärungen an: Sind die Inseln über nur wenige Gitterperioden ausgedehnt, so erzeugen sie kein scharfes Beugungsbild. Zum anderen wäre es auch möglich, daß die 2 Atomlagen hohen Inseln bei tieferen Temperaturen sich über die gesamte Oberfläche verteilen und sich drei flache Atomlagen mit einer (1x5)-Rekonstruktion ausbilden.

Zusammenfassend läßt sich also folgendes feststellen:

Bei Raumtemperatur liegen die Schichten bis zu einer Dicke von 8 ML in einer in Richtung senkrecht zur Oberfläche leicht tetragonal verzerrten fcc Gitterstruktur vor. Die Schichten stehen unter einer lateralen, kompressiven Spannung. Die Gitterkonstante stimmt mit der Gitterkonstante des Kupfer-Substrates überein.

Bei Temperaturen um 100 K hat sich die laterale kompressive Spannung in den Schichten erhöht. Die Atome "weichen" der lateralen Spannung aus, indem sie in einer lateralen Richtung sich "sinus-förmig" aus ihrer ursprünglichen Lage entfernen. Diese Rekonstruktionen zeigen folgende Abhängigkeit von der Bedeckung: Bis zu 4 ML erstreckt sich die Rekonstruktion über fünf primitive Einheitszellen der unrekonstruierten Oberfläche ((1x5)-Überstruktur). Bei 4 ML findet ein Übergang zu einer etwas anderen Rekonstruktion statt. Die Periode der Auslenkungen ist nun doppelt so groß ist wie die primitive Einheitszelle der Oberfläche ((1x2)-Überstruktur). Diese Rekonstruktion ist stabil bis zu einer Bedeckung von 8 ML. Oberhalb von 8 ML nimmt die Ordnung in den Schichten stark ab.

### 3.4 SEGREGATION VON SUBSTRATATOMEN

Die kristalline Ordnung epitaktischer Schichten kann durch eine vorübergehende Erhöhung der Proben temperatur - sogenanntes Ausheilen - verbessert werden. Bei dem Schichtsystem Fe/Cu ist dies leider nur begrenzt möglich, da schon bei Temperaturen wenig über Raumtemperatur Kupfer-Substratome sich auf der Eisen-Schicht anlagern (Segregation) (*Steigerwald* 1988b). Wie in Kapitel 3.2 schon dargelegt wurde, bevorzugt die Bilanz der freien Energie des Schichtsystems Fe / Cu(100) Prozesse, welche die Oberfläche des Fe-Adsorbates erniedrigen und die des Cu-Substrates erhöhen. Neben der Inselbildung ist auch die Segregation ein solcher Prozess.

*Steigerwald et al.* (1988b) untersuchten die chemische Zusammensetzung der ersten Atomlage von Eisen-Schichten auf Cu(100) mit Bedeckungen zwischen 1 und 5 Atomlagen für verschiedene Ausheiltemperaturen mit Hilfe der Röntgen-Photoemissionsspektroskopie. Die Autoren sättigten die Oberfläche mit Kohlenmonoxid-Molekülen ab und beobachteten leichte CO-induzierte Veränderungen in den Energien der Photoelektronen. Es wurden Schichten mit Dicken zwischen 0.4 und 5 ML untersucht. Eine Ausheiltemperatur von über 425 K hatte für sämtliche Schichten eine starke Segregation zur Folge. Bei Ausheiltemperaturen um Raumtemperatur wurde eine starke Abhängigkeit des Segregationseffekts von der Schichtdicke beobachtet: Die Oberfläche eines 2-ML-Film, welcher bis 250 K ausgeheilt wurde, bestand noch zu etwa 6 % aus Cu-Atomen. Ein 3-ML-dicker Film hingegen konnte bis 350 K ausgeheilt werden, ohne daß Segregation beobachtet wurde. Die Nachweisgrenze für Cu-Atome in der ersten Lage betrug in den Messungen von Steigerwald et al. 5%.

Wie im vorangegangenen Kap. 3.2 diskutiert, belegen zahlreiche Experimente an Schichtsystemen, daß große systematische Fehler bei der Bestimmung von Schichtdicken aufgetreten sind. Die Schichtdicken wurde von Steigerwald et al. ohne Verwendung der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) bestimmt. Daher konnten diese Schichtdickenmessung nicht mit derjenigen der vorliegenden Arbeit verglichen werden. Aus diesem Grund wurden auch in der vorliegenden Arbeit in situ Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der obersten Lage in Abhängigkeit von Schichtdicke und Ausheiltemperatur durchgeführt, um sicherzustellen, daß unter den gewählten Präparationsbedingungen eine Kupfer-Segregation nicht stattfinden kann.

Es wurde die in Kap. 2 erläuterte Methode der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) verwendet, wobei der auf  $(100 \pm 15)$  K gekühlten Probe 2.7 L (1 Langmuir =  $10^{-6}$  Torr \* Sekunde) Kohlenmonoxid-Gas angeboten wurde. Bei diesem Gasangebot zeigt die reine Cu(100)-Fläche im Beugungsbild niederenergetischer Elektronen (LEED, vgl. Kap. 2.2) eine schon bekannte (*Pritchard* 1979)  $(2^{1/2} \times 2^{1/2})$  R45°-Überstruktur. Die Bedeckung mit CO-Molekülen entspricht der Hälfte einer Atomlage der Cu(100)-Fläche, also  $0.77 \cdot 10^{15}$  Atome pro  $\text{cm}^2$ . Diese Bedeckung entspricht nahezu der Bedeckung von 0.57 ML bei vollständiger Absättigung der Cu(100)-Oberfläche mit CO, welche allerdings erst bei viel höherem CO-Gasangebot zu erreichen ist (*Pritchard* 1979). Das

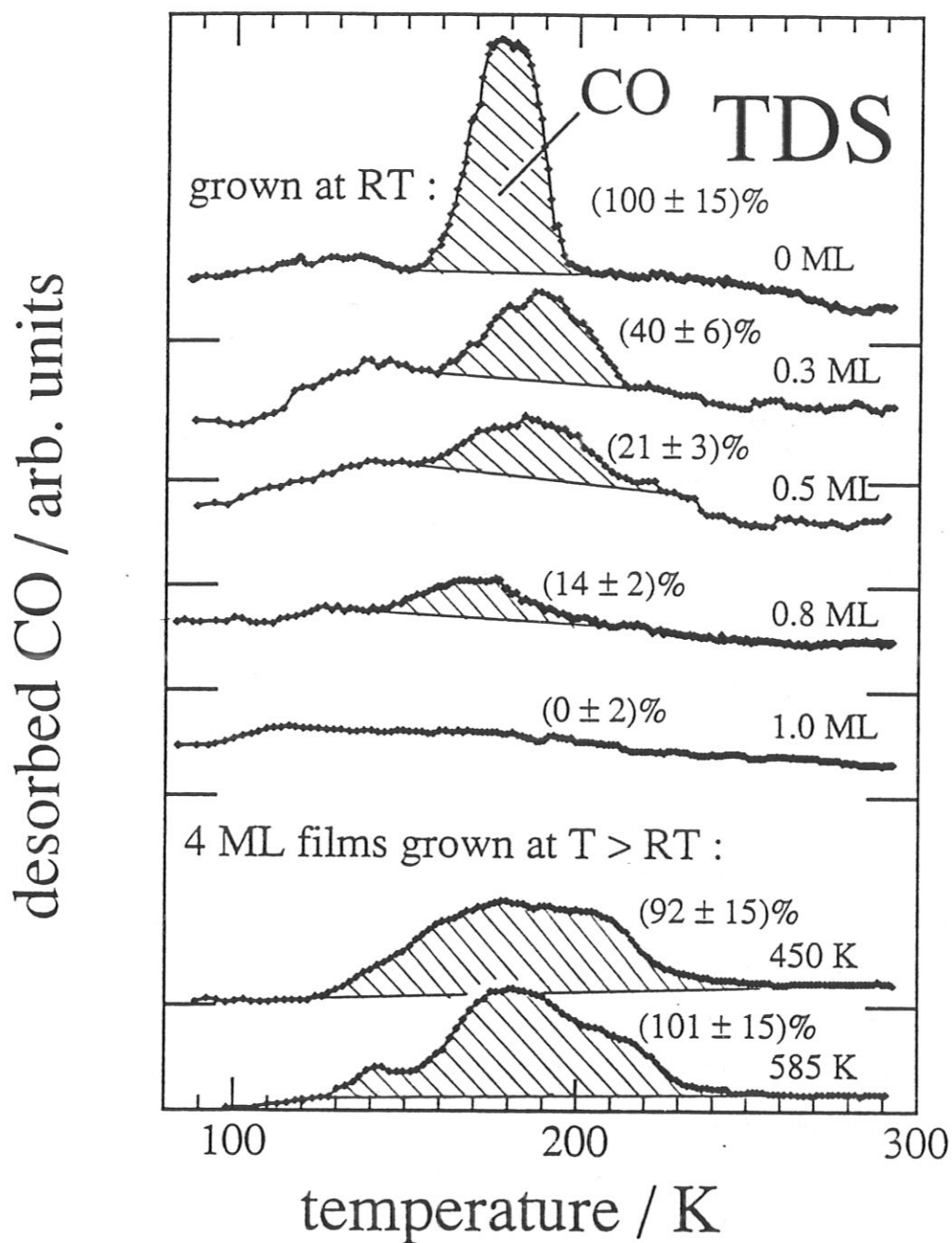
Kohlenmonoxid-Gas eignet sich gut zur chemischen Analyse der obersten Atomlage des Fe/Cu-Schichtsystems: Bei einem Gasangebot von 2.7 L desorbieren sämtliche CO-Moleküle bei einer Temperatur von 170 K von einer reinen Kupfer-Oberfläche (Rogozik 1986) (siehe oberstes Spektrum in Abb. 3.11), während die CO-Moleküle -infolge größerer Bindungskräfte- von einer Eisen-Fläche erst oberhalb Raumtemperatur desorbieren (Benzinger 1980).

Zum Nachweis der CO-Moleküle wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer verwendet, dessen Eintrittsöffnung während der Messung nur 10 mm Abstand zur Probe hatte und durch Bleche so abgeschirmt war, daß von den Haltestäben desorbierende CO-Moleküle nicht direkt ins Spektrometer gelangen konnten. Durch ohmsche Heizung der Halteedrähte wurde die Probertemperatur langsam hochgefahren ( zwischen 0.5 und 1 K / Sekunde ). Zwischen Halteedraht und Probe war ein NiCr/NiCu-Thermoelement geklemmt. Die Spannung dieses Thermoelementes sowie das CO-Signal des Massenspektrometers wurden in Abständen von etwa 0.5 Sekunden von einem Personal Computer ausgelesen.

In Abb. 3.11 ist eine Serie von Desorptionsspektren dargestellt. Mit einer reinen Kupfer-Oberfläche beginnend, wurde die Eisen-Bedeckung gesteigert. Die Fläche des Desorptionsspeaks nimmt dabei mit zunehmender Fe-Bedeckung ab. Die Peakflächen relativ zur Peakfläche der unbedeckten Kupfer-Unterlage sind rechts neben den Peaks eingetragen. Die Verschiebungen der Peakmitten zwischen 175 K und 195 K sind darauf zurückzuführen, daß sich das Thermoelement nicht in thermischem Gleichgewicht mit der Probe befunden hatte.

Bei einer Bedeckung von einer ML ist der Desorptionsspeak bei 180 K, welcher von einer CO-Cu-Bindung verursacht wird, vollständig verschwunden. In Kap. 3.2 wurde gezeigt, daß das Schichtwachstum in Doppellagen erfolgt. Bei einer Fe-Bedeckung, welche einer Atomlage entspricht, ist nur die Hälfte der Oberfläche des Cu-Substrates mit Fe-Atomen bedeckt. Demzufolge sollte eine Desorption der CO-Moleküle von den unbedeckten Cu-Flächen erfolgen. Es bieten sich drei mögliche Erklärungen an

1. Auf Grund höherer Bindungskräfte lagern sich mehr CO-Atome an Fe-Flächen als an Cu-Flächen an. Es ist jedoch anzunehmen, daß dieser Effekt begrenzt ist: Die Sättigungsbedeckungen von CO auf anderen Übergangsmetallen liegen unter  $1.1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (Chesters 1985, Bradshaw 1982). Dies entspricht 71% einer Cu(100)-Atomlage (0.71 ML). Bei den durchgeführten TDS-Messungen



**Abb. 3.11**

*Fluß der desorbierten CO-Moleküle als Funktion der Proben­temperatur nach einem Gasangebot von 2.7 L. In den oberen fünf Spektren wurde während des Aufdampfens die Proben­temperatur auf Zimmertemperatur gehalten und der Eisen-Bedeckungsgrad variiert. In den beiden unteren Spektren wurden bei verschiedenen Proben­temperaturen ein 4 ML dicker Eisen-Film aufgedampft. Neben den Desorptionspeaks sind die schattierten Peakflächen relativ zu der Peakfläche der reinen Cu(100) Fläche angegeben.*

wurde die reine Cu(100)-Fläche mit 0.5 ML CO bedeckt.

2. Sind die zwei Atomlagen hohen Eisen-Inseln klein, so ist die Eisen-Oberfläche groß ist, und auf dieser stehen genügend Adsorptionsplätze für alle CO-Moleküle zur Verfügung.
3. Bestehen die Inseln aus nur wenigen Eisen-Atomen, so würden die Eisen-freien Kupfer-Flächen von den "CO-Kappen" der Eisen-Inseln abgeschattet.

Im TDS-Spektrum einer 2-ML-Schicht (nicht in Abb. 3.11 dargestellt), welche die Kupfer-Unterlage vollständig bedeckt, ist ebenfalls kein Desorptionspeak bei 170 K zu erkennen. Bei dieser Schichtdicke beobachten Steigerwald et al. eine leichte Segregation (6%) (siehe oben), bei einer Ausheiltemperatur von nur 250 K. Diese Diskrepanz könnte durch eine unkorrekte Schichtdickenbestimmung von Steigerwald et al. verursacht sein. Es wäre auch denkbar, daß Kupfer-Atome nur vereinzelt an die Oberfläche gelangen und deshalb diese Kupfer-Atome die Kräfte, mit der die Fe-Atome an den Film gebunden sind, nicht genügend vermindern. Bei Bedeckungen oberhalb 2 ML wurde ebenfalls keine Desorption von CO-Molekülen unterhalb von Zimmertemperatur beobachtet. Bei diesen Bedeckungen wird in Steigerwalds Studie ebenfalls keine Segregation bei Zimmertemperatur beobachtet.

Ein 4-ML-dicker Eisen-Film wurde bei Raumtemperatur aufgedampft und anschließend etwa 10 Minuten lang auf 450 K bzw. 585 K erhitzt. Beide Spektren zeigen eine Überlagerung von zwei Peaks mit Desorptionstemperaturen bei 180 K und 210 K. Der erste Peak wurde vermutlich von einer reinen CO-Cu-Bindung verursacht und zeigt, daß große Teile der obersten Atomlage vollständig mit Cu-Atomen besetzt ist. Der zweite Peak deutet darauf hin, daß an anderen Teilen der Oberfläche die CO-Moleküle etwas stärker an die Unterlage gebunden sind. Möglicherweise liegt an diesen Stellen ein Gemisch aus Fe- und Cu-Atomen vor. Die Tatsache, daß dieser zweite Peak nach Erhitzen der Probe auf 585 K kleiner ist als nach Erhitzen auf 450 K, spricht ebenfalls für diese Hypothese, da bei höherer Temperatur die Atome mobiler sind und deshalb mehr Kupfer-Atome in der Lage sind, Eisen-Atome aus der obersten Atomlage zu verdrängen.

Die Fläche unter beiden Peaks entspricht innerhalb des Meßfehlers der Peakfläche des Desorptionsspektrums, welches von dem unbedeckten Cu-Substrat stammt. Daraus kann gefolgert werden, daß alle CO-Moleküle unterhalb Zimmertemperatur desorbiert sind, und daß in der obersten Atomlage keine größeren Flächen mehr existierten, welche sich vollständig aus Fe-Atomen zusammensetzten.

Trotz dieser Schwierigkeiten zeigen die Spektren bei Ausheiltemperaturen von 450 K und 585 K, daß die durchgeführten Messungen in der Lage sind großflächige Segregationen von Cu bei Raumtemperatur nachzuweisen. Schichten, welche bei Raumtemperatur aufgedampft wurden, und nicht ausgeheilt wurden, zeigen keine Spuren einer solchen großflächigen Segregation.

## 4 UNBESETZTE ELEKTRONISCHE ZUSTÄNDE UND MAGNETISMUS

Nach der Untersuchung der geometrischen Struktur und des Wachstums von Fe-Schichten auf Cu(100) wird im folgenden Kapitel die elektronische und magnetische Struktur der epitaktischen Fe-Schichten auf Cu(100) untersucht. Zunächst wird die Meßmethode der inversen Photoemission beschrieben.

### 4.1 INVERSE PHOTOEMISSION (IPE)

Vor fast einhundert Jahren entdeckte *Röntgen* (1895) das dieser Methode zugrundeliegende Phänomen, die Emission von Photonen bei Beschuß eines Festkörpers mit Elektronen. Seit über 10 Jahren wird unter Verwendung niederenergetischer ( $E_{\text{kin}} < 30 \text{ eV}$ ) Elektronen die Energie-Impuls-Relation unbesetzter elektronischer Zustände von einkristallinen Festkörpern gemessen. Die Methode soll hier nur kurz vorgestellt werden, da sie an anderen Stellen bereits ausführlich beschrieben wurde (*Dose* 1983, 1985a).

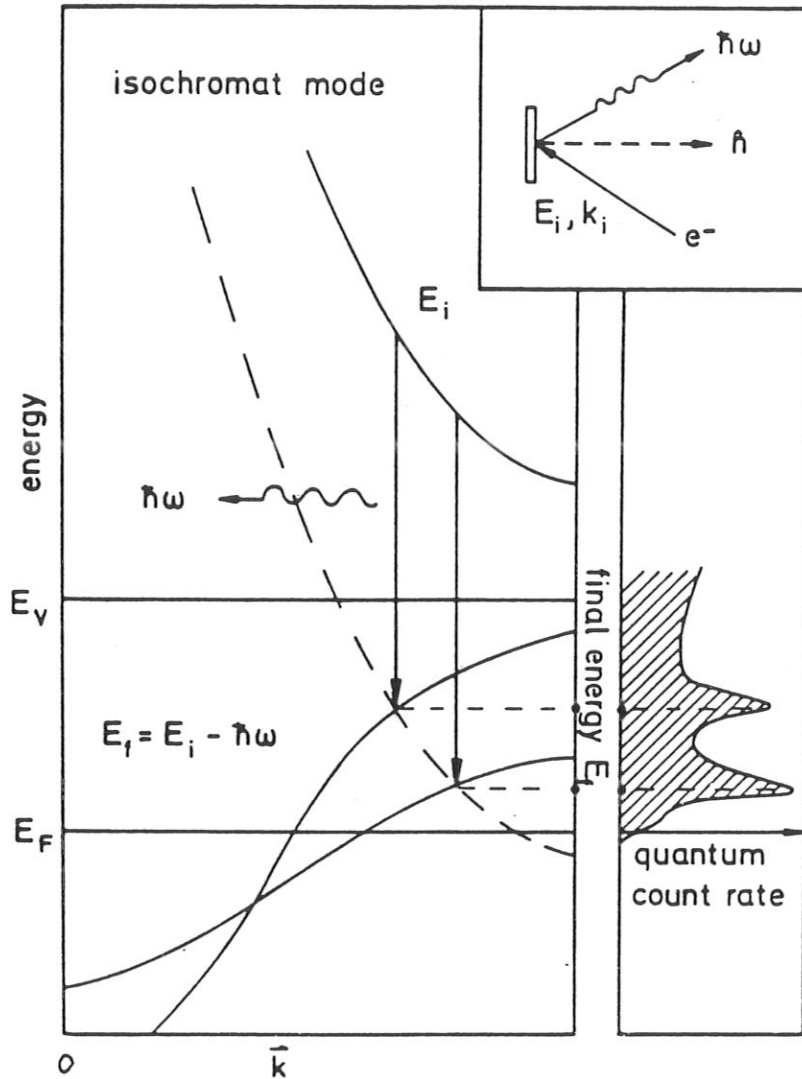
Werden einkristalline Proben mit Elektronen beschossen, deren Impuls nach Betrag und Richtung definiert ist, so können die Elektronen unbesetzte Zustände der Energie  $E_i$  oberhalb des Vakuumniveaus besetzen. Diese angeregten Zustände zerfallen unter Strahlungsemission in energetisch tiefer liegende, vorher unbesetzte Zustände der Energie  $E_f$ . Die emittierten Photonen werden entweder bei konstanter Quantenenergie  $\hbar\omega$  nachgewiesen (Isochromatenmodus) (siehe Abb. 4.1) oder von einem Gitterspektrometer energiewahlweise detektiert. Beim Isochromatenmodus, welcher in dieser Arbeit verwendet wurde, dient die kinetische Energie der Elektronen als Variable, Elektronen-Einfallswinkel  $\theta$  und Photonen-Nachweiswinkel  $\alpha$  stehen als Parameter zur Verfügung.

Aus dem Gesetz der Energie- und Impulserhaltung ergibt sich (skalare Größen werden durch normale, Vektorgrößen durch fette Buchstaben dargestellt):

$$\begin{aligned} E_i &= E_f + \hbar\omega & (4.1) \\ \mathbf{k}_i &= \mathbf{k}_f + \mathbf{G} + \mathbf{q} \end{aligned}$$

wobei  $\mathbf{k}_i$  ( $\mathbf{k}_f$ ) den Wellenvektor des Elektrons vor (nach) dem optischen Übergang

## inverse photoemission



**Abb. 4.1**

*Das Prinzip der Inversen Photoemission.*

*Im linken Teil ist eine Bandstruktur  $E(k)$  mit direkten Übergängen der Energie  $\hbar\omega$  dargestellt. Im Isochromatenmodus können an den Punkten im  $k$ -Raum Übergänge beobachtet werden, wo zwei Bänder gerade um die Nachweisenergie  $\hbar\omega$  verschiedene Energie haben. Das Vakuumniveau  $E_V$  der Probe sowie die Fermi-Energie  $E_F$  sind eingezeichnet.*

*Im rechten Teil ist ein Spektrum dargestellt. Die Einsatzkante des Spektrums liegt an der Fermi-Energie  $E_F$  (aus Dose 1985a).*



und  $E_i(E_f)$  die Energie des Zustands, in welchem sich das Elektron vor (nach) dem Übergang befindet, symbolisiert. Der Betrag des Wellenvektors  $\mathbf{q}$  der Photonen ist für die benutzte Photonen-Energie  $\hbar\omega = 9.4 \text{ eV}$  vernachlässigbar klein ( $\approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ ) im Vergleich zur Impulsunschärfe des einfallenden Elektronenstrahls ( $\approx 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ). Damit ein optischer Übergang möglich wird, muß der Festkörper den Impuls  $\hbar\mathbf{G}$  aufnehmen, wobei  $\mathbf{G}$  ein Vektor des reziproken Gitters ist (Ashcroft 1976). Im reduzierten Zonenschema, das bereits den Austausch möglicher reziproker Gittervektoren  $\mathbf{G}$  enthält, können die Übergänge daher als direkte, d. h.  $\mathbf{k}$ -erhaltende, Übergänge behandelt werden:

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f =: \mathbf{k} \quad (4.2)$$

Um die Bandstruktur  $E_f(\mathbf{k})$  des Festkörpers zu vermessen wird die Energie  $E_i$  der einfallenden Elektronen und somit auch  $E_f$  variiert. In Isochromatenspektren wird üblicherweise die Zählrate gegen die Endzustandsenergie  $E_f$  aufgetragen (siehe Abb. 4.1). Für Endzustandsenergien, bei denen ein direkter Übergang mit der Energie  $\hbar\omega$  möglich ist, tritt eine deutliche Zunahme der Zählrate auf.

Die Wahrscheinlichkeit für einen direkten Übergang vom Anfangszustand  $|i\rangle$  zum Endzustand  $|f\rangle$  ist proportional zum Betragsquadrat des Übergangsmatrixelements  $M_{fi}$

$$M_{fi} = \langle f | \mathbf{A} \nabla V | i \rangle, \quad (4.3)$$

wobei  $\mathbf{A}$  das Vektorpotential der emittierten Strahlung und  $V$  das Potential des Festkörpers symbolisiert. Die Wellenlänge der emittierten Strahlung ist sehr groß im Vergleich zu der Gitterkonstanten der Probe. Deshalb kann in guter Näherung  $\mathbf{A}$  vor das Integral gezogen werden (Dipolnäherung):

$$M_{fi} = \mathbf{A} \langle f | \nabla V | i \rangle \quad (4.4)$$

Es handelt sich also um einen elektrischen Dipol-Übergang. Seine Strahlungscharakteristik stimmt mit der eines Hertzschen Dipols überein. Die Dipolachse liegt in Richtung des Vektors  $\langle f | \nabla V | i \rangle$ .

Der Impuls der Elektronen vor Eintritt in den Festkörper ist wohl definiert. Durch

den Einfluß des Kristallpotentials nimmt die Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche  $k_{\perp}$  beim Eintritt in den Festkörper zu. Der Wellenvektor der Elektronen parallel zur Oberfläche  $k_{\parallel}$  hingegen bleibt beim Eintritt in den Festkörper bis auf reziproke Gittervektoren der Oberfläche  $G_{\parallel}$  (Kane 1964) erhalten:

$$\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel \text{Vakuum}} + \mathbf{G}_{\parallel} . \quad (4.5)$$

Die Addition eines  $G_{\parallel}$  nennt man Oberflächen-Umklapp-Prozess. In den Spektren, die mit epitaktischem Eisen belegten und reinen Cu(100)-Flächen, weisen keine Strukturen auf das Auftreten eines solchen Prozesses hin.

Die Auswertung der Meßergebnisse wird in einem  $E(k_{\parallel})$ -Diagramm vorgenommen. Für die kinetische Energie des Elektrons  $E_{\text{kin}}$  gilt:

$$E_{\text{kin}} = E_i - E_V = E_f + \hbar\omega - E_V , \quad (4.6)$$

wobei  $E_V$  das Vakuumniveau symbolisiert. Bezieht man alle Energien auf das Fermi-niveau  $E_F$ , so ist die Vakuumenergie  $E_V$  gleich der Austrittsarbeit  $\phi_P$  der Probe und der Betrag von  $k_{\parallel}$  läßt sich nach

$$k_{\parallel} = ( 2m \hbar^{-2} E_{\text{kin}} )^{1/2} \sin\theta \quad (4.7)$$

berechnen, wobei  $\theta$  den Einfallswinkel der Elektronen relativ zur Probennormalen symbolisiert. Die Richtung von  $k_{\parallel}$  ist durch die azimuthale Orientierung der Probe festgelegt.

Durch Variation des Einfallswinkels  $\theta$  können nun die Dispersionsrelationen  $E(k_{\parallel})$  gewonnen werden. Um die Meßkurven  $E(k_{\parallel})$  mit gerechneten Bandstrukturen  $E(\mathbf{k})$  vergleichen zu können, wird die Einfallsebene, nach  $\mathbf{k}$ -Punkten, an denen Übergänge mit  $E_i - E_f = \hbar\omega = 9.4 \text{ eV}$  möglich sind, abgesucht. Die Endzustandsenergien dieser Übergänge werden nun gegen die Komponente von  $\mathbf{k}$  parallel zur Oberfläche ( $k_{\parallel}$ ) aufgetragen. Auf Grund der festen Photonennachweisenergie im Isochromatenmodus ist es also leider nicht möglich, die elektronischen Zustände an beliebigen Punkten im  $\mathbf{k}$ -Raum zu vermessen.

Die Spektren zeigen einen energieabhängigen, weitgehend strukturlosen Untergrund, der im wesentlichen durch die Elektron-Loch-Paarbildung

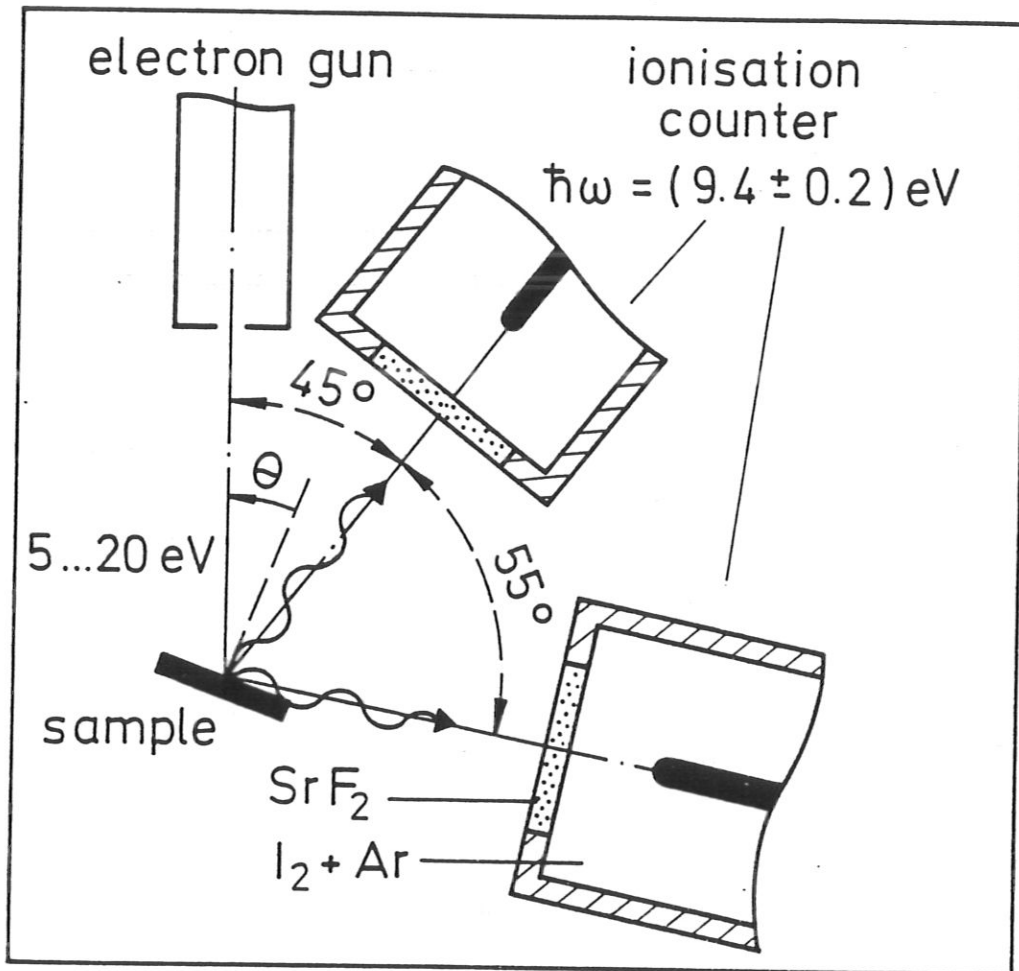
nachfolgende Strahlungsübergänge bestimmt ist (Dose 1980). Da nur Übergänge in unbesetzte Zustände möglich sind, setzen die Spektren erst an der Fermi-Energie  $E_F$  ein. Da der strukturlose Untergrund in allen Spektren vorhanden ist, läßt sich die Position des Fermi-Niveaus  $E_F$  in den Spektren und die Energie der Endzustände  $E_f$  relativ zum Fermi-Niveau mit hoher Genauigkeit festlegen.

Als Photonendetektor wurde ein Geiger-Müller-Zählrohr verwendet, dessen Eintrittsfenster aus einem  $\text{SrF}_2$ -Kristall bestand (Dose 1977, Goldmann 1985) (siehe Abb. 4.2). Das Zählrohr war mit Jod-Gas gefüllt. Als Puffergas wurde zusätzlich ein Edelgas (Ar) eingelassen. Die Transmission des  $\text{SrF}_2$ -Fensters verschwindet bei einer Photonenenergie von 9.9 eV, während die Photoionisation des Jod-Gases bei 9.2 eV einsetzt. Insgesamt ergibt sich ein Bandpaß mit einem Energieschwerpunkt bei 9.43 eV und einer Varianz  $\sigma_{\text{opt}}^2$  von  $(113 \pm 8)^2 \text{ meV}^2$  (Dose 1986).

Bei einigen Messungen wurde statt des  $\text{SrF}_2$ - ein  $\text{CaF}_2$ -Fenster verwendet. Die Empfindlichkeit des Detektors konnte so auf Kosten einer verschlechterten Energieauflösung erhöht werden. Die Varianz  $\sigma_{\text{opt}}^2$  des Bandpaßes betrug bei einem solchen Zählrohraufbau  $(240 \pm 18)^2 \text{ meV}^2$  (Dose 1986). Um die Richtung der Dipolachse eines direkten Überganges grob abschätzen zu können, wurden zwei Zähler unter verschiedenen Nachweiswinkeln betrieben.

Die Primärelektronen wurden thermisch von einer BaO-Kathode emittiert. Aufgrund der geringen Austrittsarbeit des BaO kann eine ausreichende Emission schon bei Kathodentemperaturen um 1200 K erzielt werden. Die Varianz  $\sigma_{\text{elec}}^2$  der Energieverteilung der Primär-Elektronen beträgt nur  $(129 \pm 33)^2 \text{ meV}^2$  (Dose 1986) und somit die Varianz der gesamten Apparatefunktion  $\sigma_{\text{tot}}^2$  für ein Zählrohr mit  $\text{SrF}_2(\text{CaF}_2)$ -Fenster  $(187 \pm 6)^2 \text{ meV}^2$  ( $(272 \pm 9)^2 \text{ meV}^2$ ). Die volle Halbwertsbreite (FWHM) einer Gauß-Funktion mit dieser Varianz würde  $(440 \pm 14) \text{ meV}$  ( $(640 \pm 21) \text{ meV}$ ) betragen.

Über welchen Tiefenbereich der Oberfläche liefert die Inverse Photoemission Informationen? Zur Beantwortung dieser Frage wird im folgenden Abschnitt die Tiefe, in die niederenergetische (0 bis 30 eV) Elektronen ungestört eindringen können, abgeschätzt.



**Abb. 4.2**

*Schematischer Aufbau des Inversen Photoemissionsspektrometers, das aus einer Elektronenkanone und zwei energieselektiven Geiger-Müller-Zählrohren besteht.*

## 4.2 INFORMATIONSTIEFE NIEDERENERGETISCHER ELEKTRONEN

Eine mit der Informationstiefe eng korrelierte Größe ist die mittlere freie Weglänge zwischen zwei inelastischen Streueignissen (inelastic mean free path IMFP). *Seah und Dench* (1979) haben sämtliche IMFP-Messungen vor 1979 zusammengestellt. Die Ergebnisse verschiedener Arbeiten zeigen elementspezifische Streuungen um einen Faktor zwei bis drei.

*Powell* (1974) listet in einem Übersichtsartikel die möglichen Fehlerquellen bei den Bestimmungen der IMFP auf. Meist werden die Messungen an Schichten im Monolagenbereich bestimmt. Schwingquarz-Mikrowaagen werden zur Bedeckungsmessung verwendet, wobei Temperaturdrifts und Eichung problematisch sind. Auch wird die topologische und kristallographische Struktur der ultradünnen Filme meist nicht oder nur ungenügend untersucht. Inselbildung oder Interdiffusion können die Ergebnisse erheblich verfälschen.

*Seah und Dench* fanden, daß die folgende "universelle" Formel, die als Variable nur die Elektronenenergie  $E$  (in eV) und die Dicke einer Atomlage  $a$  (in nm) enthält, die Daten am besten anpaßt und schlagen sie zur einfachen Abschätzung der mittleren freien Weglängen (in Atomlagen) vor:

$$\text{IMFP} = 538 * E^{-2} + 0.41 * (a * E)^{1/2} \quad (4.8)$$

Auch theoretische Vorhersagen sind mit einer großen Unsicherheit behaftet, da die elektronischen Streuprozesse bei niederen Energien nur ungenügend bekannt sind (*Penn* 1987).

Durch exakte Schichtdickenbestimmung mit der quantitativen Methode RBS und dem eindeutigen Nachweis eines Lage-für-Lage-Wachstums (Frank-van der Merwe FM) mit Hilfe von Auger-Anstiegskurven, konnten in dieser Arbeit systematische Fehler bei der Bestimmung der IMFP ausgeschlossen werden (vgl. Kap. 3.2). Mit geringem rechnerischem Aufwand wurden aus den Auger-Verhältnissen  $I_{\text{Fe}} / (I_{\text{Fe}} + I_{\text{Cu}})$  eines 2-ML- und 4-ML-Fe-Films (siehe Tab. 3.1 und Abb. 3.5) die IMFPs der 705-eV- und 920-eV-Auger-Elektronen in Eisen ermittelt.  $I_{\text{Fe}} / (I_{\text{Cu}})$  bezeichnet die Intensität der 705-eV-(920-eV-)Auger-Linie von Eisen-(Kupfer-)Atomen. Zur

Reduzierung der Zahl der unbekanntenen Größen war es nötig das Verhältnis der IMFP von 920-eV- zu 705-eV-Elektronen in Fe als bekannt vorauszusetzen. Sowohl den Rechnungen von *Penn* (1987) als auch der Formel (4.8) ist zu entnehmen, daß  $\text{IMFP}(920\text{eV}) / \text{IMFP}(705\text{eV}) = 1.1$ . Da für jede Schichtdicke eine Gleichung aufgestellt wurde, konnte das Verhältnis der unbekanntenen Auger-Emissionswirkungsquerschnitte von Eisen und Kupfer eliminiert werden. Aus den statistischen Fehlern der Fitparameter (siehe Kap. 3.2) wurde der Fehler des IMFP bestimmt. Das Ergebnis,  $(4.8 \pm 1.1)$  ML bei 920 eV, stimmt überraschend gut mit dem Wert, den die Formel von Seah und Dench liefert,  $(5.2 \pm 1.0)$  ML, überein.

Durch Vergleich der Anstiegskurven der hoch- (705 eV, 920 eV) und niederenergetischen (47 eV, 60 eV) Auger-Elektronen konnte nun die IMFP in Eisen, bei der für die Inverse Photoemission interessanten Energie von ca. 50 eV, abgeschätzt werden. Das Ergebnis,  $(2.4 \pm 0.5)$  ML, liegt über dem von Seah und Dench,  $(1.5 \pm 0.3)$  ML.

Die Informationstiefe von Elektronen in dem Übergangsmetall Tantal mit kinetischen Energien unter 10 eV schätzten *Donath et al.* (1990a) mit zwei Atomlagen ab, indem die Abschwächung der Spinpolarisation der Kaskadenelektronen einer magnetisierten Fe / Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>-Probe durch eine Tantal-Schicht variabler Dicke vermessen wurde. Da in der universellen Formel von *Seah und Dench* die Werte für die inelastische mittlere freie Weglänge unter 25 eV stark mit einer  $E^{-2}$  Abhängigkeit ansteigen, liefert sie einen Wert, der einen Faktor 5 über dem Wert von *Donath et al.* für die Informationstiefe polarisierter Elektronen liegt.

Daß die Informationstiefe *unpolarisierter* Elektronen zwischen 5 eV und 30 eV ebenfalls nur wenige Atomlagen beträgt, belegen Inverse-Photoemissions-Messungen, welche eine starke Beeinflussung der Emissionen von elektronischen Volumenzuständen in Übergangsmetallen durch Adsorbate beobachten (*Desinger* 1989, *Altmann* 1985, *Donath* 1989).

Die Ursache für den großen Unterschied zwischen den inelastischen mittleren freien Weglängen, welche Seah und Dench angeben, und den Informationstiefen, welche in Inversen-Photoemissions- und spinpolarisierten Photoemissions-Messungen festgestellt wurden, liegt vermutlich darin, daß diese Experimente empfindlich auf Elektron-Loch-Paar- und Phononen-Anregungen (*Kirschner* 1988) sind. Solche Prozesse spielen bei niedrigen Energien eine dominante Rolle und werden, da sie zu *quasikontinuierlichen* Energieverlusten der Elektronen führen, in

der Größe elektronisches Abbremsvermögen (electronic stopping power) berücksichtigt. In der Größe IMFP bleiben sie jedoch unberücksichtigt, da zur Bestimmung dieser Größe nur *diskrete* inelastische Streuereignisse relevant sind.

Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß die inelastische mittlere freie Weglänge (IMFP) für 50-eV-Elektronen in Fe, mit  $(2.4 \pm 0.5)$  ML bestimmt wurde - etwas oberhalb des Wertes, welchen die "universelle" Kurve von *Seah und Dench* liefert. Die Informationstiefen von Elektronen in Übergangsmetallen mit Energien  $<50$  eV sind jedoch wesentlich geringer als die Werte für die inelastischen mittleren freien Weglängen von *Seah und Dench* (1979). Die Informationstiefen in Inverse-Photoemissions-Messungen und Messungen mit polarisierten Kaskaden-Elektronen betragen nur wenige Atomlagen. Wegen ihrer ähnlichen elektronischen Struktur ist zu erwarten, daß diese Ergebnisse innerhalb der Gruppe der Übergangsmetalle gültig sind.

Bei der Inversen Photoemission handelt es sich also um eine extrem oberflächen-empfindliche Methode, welche sich gut zur Untersuchung von wenigen Atomlagen dicken Schichten eignet.

#### 4.3 FERROMAGNETISMUS UND AUSTAUSCHAUFSPALTUNG

Kubisch-raumzentriertes Eisen besitzt einen starken Ferromagnetismus, der auch in seiner elektronischen Struktur zu beobachten ist. Die elektronischen Zustände sind aufgespalten. In dem folgenden Abschnitt wird die Ursache für diese sogenannte Austauschspaltung und einige Modelle des Ferromagnetismus beschrieben. Zunächst soll jedoch in einem kurzen Überblick dargestellt werden, wie sich der Ferromagnetismus von anderen Formen des Magnetismus in Materie unterscheidet.

#### KLASSIFIKATION DER MAGNETISCHEN EIGENSCHAFTEN VON MATERIE

Die magnetischen Eigenschaften von Materie lassen sich in drei Klassen einteilen: Dia-, Paramagnetismus und kollektiver Magnetismus. Beim Diamagnetismus werden durch ein äußeres Feld magnetische Dipole induziert, welche nach der Lenz'schen Regel dem äußeren Feld entgegengerichtet sind. Alle Stoffe besitzen die Eigenschaft des Diamagnetismus. Bei paramagnetischen Materialien richten sich

vorhandene permanente magnetische Momente in einem von außen angelegten Magnetfeld aus.

Voraussetzung für eine Magnetisierung der Probe bei Dia- und Paramagnetismus ist ein magnetisches Feld, welches von außen angelegt ist. Beim kollektiven Magnetismus hingegen tritt die Magnetisierung der Probe unterhalb einer kritischen Temperatur spontan *ohne* Anlegen eines äußeren Feldes auf. Kollektiver Magnetismus ist nur bei Festkörpern zu beobachten.

Es treten zwei Formen des kollektiven Magnetismus auf: Beim Ferromagnetismus richten sich alle magnetischen Momente in *eine* Richtung aus, während beim Ferrimagnetismus im Kristallgitter *zwei* ferromagnetische Untergitter mit unterschiedlichen Magnetisierungsrichtungen existieren. Als Antiferromagnetismus bezeichnet man den Fall des Ferrimagnetismus, bei dem sich die Magnetisierungen der Untergitter gerade aufheben (*Nolting* 1986). Da Eisen als Volumenmaterial ferromagnetisch ist, ist zu vermuten, daß auch fcc Eisen-Schichten ferromagnetisch sind. Im folgenden Abschnitt wollen wir einige Modelle zur Beschreibung des Ferromagnetismus diskutieren.

## MODELLE ZUR BESCHREIBUNG DES FERROMAGNETISMUS

Worin liegt die Ursache für die spontane Magnetisierung beim Ferromagnetismus? Eine mögliche Ursache könnte die magnetische Wechselwirkung zwischen den permanenten magnetischen Momenten sein (klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung). Diese magnetische Wechselwirkung ist jedoch so schwach, daß schon bei Temperaturen von wenigen Kelvin die ferromagnetische Ordnung zerstört wäre. Die kritischen Temperaturen, bei welchen ein Phasenübergang von Ferromagnetismus zu Paramagnetismus stattfindet (Curie-Temperatur), liegen jedoch bei den meisten ferromagnetischen Materialien bei einigen hundert Kelvin.

Die Wechselwirkung, welche Ferromagnetismus verursacht, ist elektrostatischer Natur. Das Pauli-Prinzip besagt, daß sich zwei Elektronen nur in Zuständen aufhalten können, die sich mindestens in einer Quantenzahl unterscheiden. Elektronen, die sich im gleichen Zustand befinden und deren Spins parallel sind, halten sich deshalb niemals zur gleichen Zeit an demselben Ort auf. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich zwei Elektronen in geringem Abstand zueinander



befinden, ist für Elektronen parallelen Spins deshalb geringer als für Elektronen mit entgegengesetztem Spin. Für Elektronen mit parallelem Spin führt dies zu einer Reduktion der Coulomb-Wechselwirkung und damit zu einer Abnahme der potentiellen Energie. Eine Gleichbesetzung eines Energiebandes mit 'spin-up'- und 'spin-down'-Elektronen ist daher energetisch ungünstig aus der Sicht der potentiellen Energie. Eine Anregung von Elektronen des einen Spin-Subbandes in Energiezustände des anderen oberhalb der Fermi-Energie erniedrigt die potentielle Energie des Systems, ist jedoch mit einer Erhöhung der kinetischen Energie verbunden. Aus diesem Grund sind nicht alle Metalle ferromagnetisch. Ist die Abnahme an potentieller Energie größer als die Zunahme an kinetischer Energie, so ist eine ungleiche Besetzung des Bandes mit 'spin-up'- und 'spin-down'-Elektronen energetisch günstiger und es bildet sich ein magnetisches Moment aus.

Sind die Elektronen, welche den kollektiven Magnetismus verursachen, an Gitterplätzen lokalisiert, so können die magnetischen Eigenschaften des Festkörpers in den meisten Fällen gut durch das Heisenberg-Modell beschrieben werden. Eine Darstellung dieses Modells ist bei *Nolting* (1986) zu finden.

In den ferromagnetischen Übergangsmetallen Fe, Co und Ni sind die 3d-Bänder nicht vollständig besetzt. Da die Elektronen dieser Bänder den Ferromagnetismus bewirken und nicht lokalisiert sind, ist das Heisenberg-Modell zur Beschreibung des Ferromagnetismus nicht geeignet. Für diese sogenannten Bandmagneten existieren eine Vielzahl von Modellen mit unterschiedlichen Voraussagen. Im folgenden werden drei dieser Modelle kurz vorgestellt.

Beim Hubbard-Modell handelt es sich um einen Vielteilchenformalismus, welcher nur näherungsweise lösbar ist (*Nolting* 1989).

Das Stoner-Modell ist eine Näherungslösung des Hubbard-Modells. Das Vielteilchenproblem wird auf das Problem eines einzelnen Teilchens in dem mittlerem magnetischem Feld der übrigen Elektronen (Molekularfeld) reduziert. Das Stoner-Modell liefert ein einfaches Kriterium für das Auftreten von Ferromagnetismus bei 3d-Übergangsmetallen. Die Zustandsdichte  $\rho$  am Fermi-Niveau  $E_F$  und die intraatomare Coulomb-Wechselwirkung  $U$  müssen die Bedingung

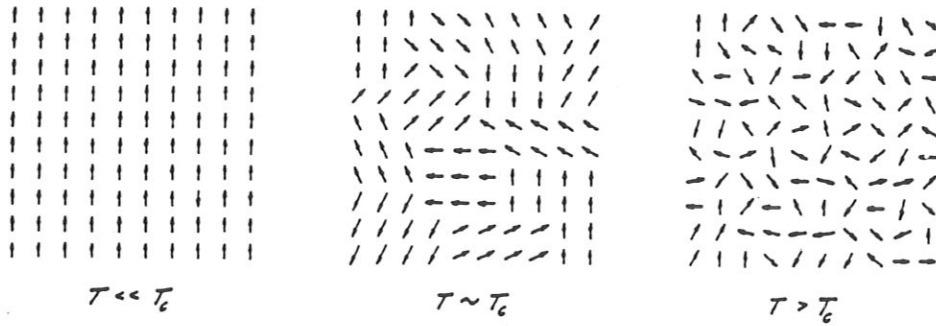
$$\rho(E_F) * U > 1 \quad (4.9)$$

erfüllen. In Beziehung 4.9 (sogenanntes Stoner-Kriterium) spiegelt sich das

Pauli-Prinzip wieder: Eine hohe Zustandsdichte an  $E_F$  ermöglicht ohne große Zunahme an kinetischer Energie eine Anregung von Elektronen der einen Spinrichtung in Energiezustände der anderen. Eine hohe intraatomare Coulomb-Wechselwirkung  $U$  der Elektronen hat eine starke Abnahme an potentieller Energie zur Folge, für den Fall, daß die Elektronen die gleiche Spinrichtung einnehmen. Das Stoner-Modell sagt außerdem voraus, daß die 'spin up'- und 'spin down'-Subbänder starr gegeneinander verschoben sind. Die Verschiebung der Subbänder  $\Delta E_{ex}$ , welche auch als Austauschaufspaltung bezeichnet wird, ist im Stoner-Modell proportional zur Magnetisierung.  $\Delta E_{ex}$  nimmt also mit zunehmender Temperatur ab und verschwindet für Temperaturen höher als die Curie-Temperatur  $T_C$  völlig. Allerdings ist das Stoner-Modell nicht in der Lage, die Curie-Temperaturen der Übergangsmetalle auch nur annähernd realistisch vorherzusagen. Für die Curie-Temperatur  $T_C$  von Ni, welche bei 631 K liegt, liefert das Stoner-Modell einen Wert von ungefähr 6000 K.

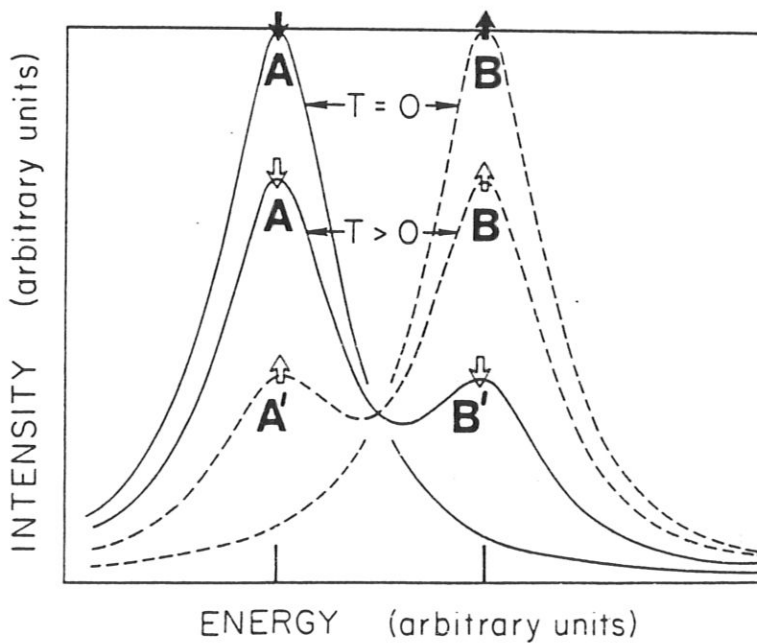
Auch neuere Näherungsrechnungen zum Hubbard-Modell für Nickel, die im Gegensatz zum Stoner-Modell in einem Vielteilchenformalismus durchgeführt wurden (Nolting 1989), zeigen, daß für fcc Nickel Magnetisierung und Austauschaufspaltung eng korreliert sind. Die in dieser Näherung berechnete Curie-Temperatur  $T_C$  kommt dem experimentellen Wert sehr nahe.

In Spinfluktationsmodellen wird das Stoner-Modell modifiziert. Während im nicht modifizierten Stoner-Modell die Richtung der lokalen Spinmomente an allen Gitterplätzen gleich ist und sich der Betrag der lokalen Magnetisierung als Funktion der Temperatur ändert, können in Spinfluktationsmodellen die lokalen Spinmomente auch ihre Richtung ändern. In dem Modell der kurzreichweitigen magnetischen Ordnung (short range magnetic order SRMO) bleiben die lokalen Spinmomente innerhalb von Bereichen, welche nur wenige Gitterplätze groß sind, bei Temperaturänderung in Betrag und Richtung unverändert. Die makroskopische Magnetisierung nimmt mit zunehmender Temperatur ab, da die Ausrichtung der magnetischen Momente der einzelnen Bereiche zueinander abnimmt (siehe Abb. 4.3). Da sich die lokalen Bandstrukturen innerhalb der Bereiche nicht ändern, wird dieses Modell auch als Lokale-Band-Theorie bezeichnet (Capellmann 1979). Mit dieser Modifikation des Stoner-Modells werden realistische Curie-Temperaturen vorhergesagt. Da die Ortsauflösung von Photoemissions- und Inverse-Photoemissions-Experimenten wesentlich schlechter ist als die Größe dieser Bereiche



**Abb. 4.3**

Die mikromagnetische Struktur des Eisens bei verschiedenen Temperaturen, wie sie vom Modell der kurzreichweitigen magnetischen Ordnung (short range magnetic order SRMO) vorgeschlagen wird. Die Pfeile bedeuten an Gitterplätzen lokalisierte magnetische Momente.  $T_C$  bezeichnet die Curie-Temperatur (aus Kisker 1987).



**Abb. 4.4**

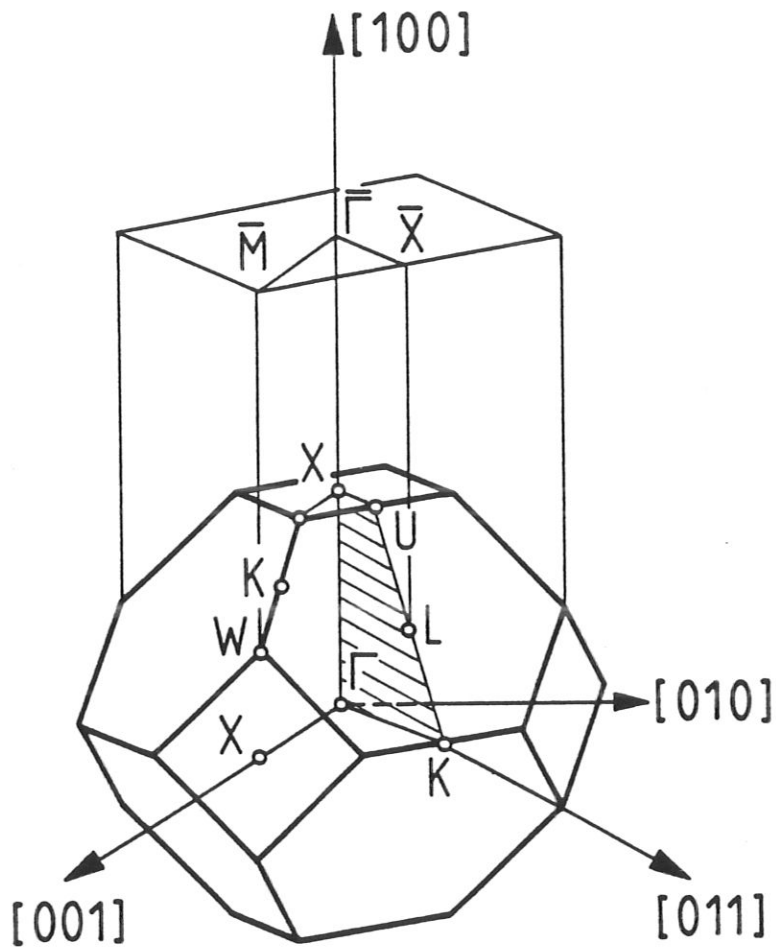
Modellrechnung für die Änderung von spinaufgelösten Energiespektren im Rahmen des Modells kurzreichweitiger magnetischer Ordnung bei Annäherung der Temperatur  $T$  an die Curie-Temperatur  $T_C$ . Für  $T = 0$  werden zwei spinaufgespaltene Spektren A und B mit Lorentz-Form angenommen (aus Kisker 1987).

kurzreichweitiger Ordnung, mitteln diese Experimente über eine Vielzahl von Bereichen. Deshalb würden spinaufgelöste Spektren auf Temperaturveränderungen, wie in Abb. 4.4 dargestellt, reagieren: Während sich der energetische Abstand zwischen 'spin up'- und 'spin down'-Zuständen nicht ändert, gleichen sich die Intensitäten dieser Zustände mit zunehmender Temperatur an.

Spinaufgelöste Photoemissionsexperimente (Kisker 1985) und spinaufgelöste Inverse-Photoemissions-Experimente (Kirschner 1984) ermitteln für bcc Eisen eine maximale Austauschspaltung der 3d-Bänder von etwa 2 eV und eine Temperaturabhängigkeit der Spektren, wie sie die Lokale-Band-Theorie voraussagt. Entsprechende Experimente an fcc Nickel-Einkristallen (Hopster 1983, Donath 1989) zeigen eine maximale Austauschspaltung von etwa 0.3 eV und das von Hubbard- und Stoner-Modell vorhergesagte Temperaturverhalten: die Austauschspaltung der unbesetzten 3d-Bänder nimmt mit wachsender Temperatur ab und verschwindet bei Annäherung an die Curie-Temperatur.

Es läßt sich also zusammenfassend feststellen, daß, obgleich die prinzipielle Ursache des Ferromagnetismus (das Pauli-Prinzip) geklärt ist, noch keine abgeschlossene Theorie existiert, welche sämtliche beobachteten magnetischen Phänomene beschreiben könnte.

Wie oben berichtet, war der Magnetismus von bcc Eisen Gegenstand von intensiven Untersuchungen. Epitaktische Eisen-Filme auf Cu(100) bieten nun zusätzlich die Möglichkeit den Magnetismus von fcc Eisen in dem Temperaturbereich unter 300 K zu untersuchen (vgl. Kap. 3). Frühere Untersuchungen an epitaktischen fcc Eisen-Filmen zeigten, daß diese Filme ferromagnetisch sind (Pescia 1987a, Liu 1988). Es stellt sich nun die Frage, ob der Ferromagnetismus der fcc Eisen-Schichten das Temperaturverhalten des Modells kurzreichweitiger magnetischer Ordnung oder des Stoner-Modells zeigt.



**Abb. 4.5**

Volumen-Brillouin-Zone eines kubisch-flächenzentrierten Gitters und Oberflächen-Brillouin-Zone der  $(100)$ -Fläche von diesem Gitter. Die Punkte hoher Symmetrie sind in der üblichen Notation von Bouckaert et al. (1936) gekennzeichnet. Die Inverse-Photoemissions-Messungen wurden in der schraffiert dargestellten  $\bar{\Gamma}XUL$ -Ebene durchgeführt.

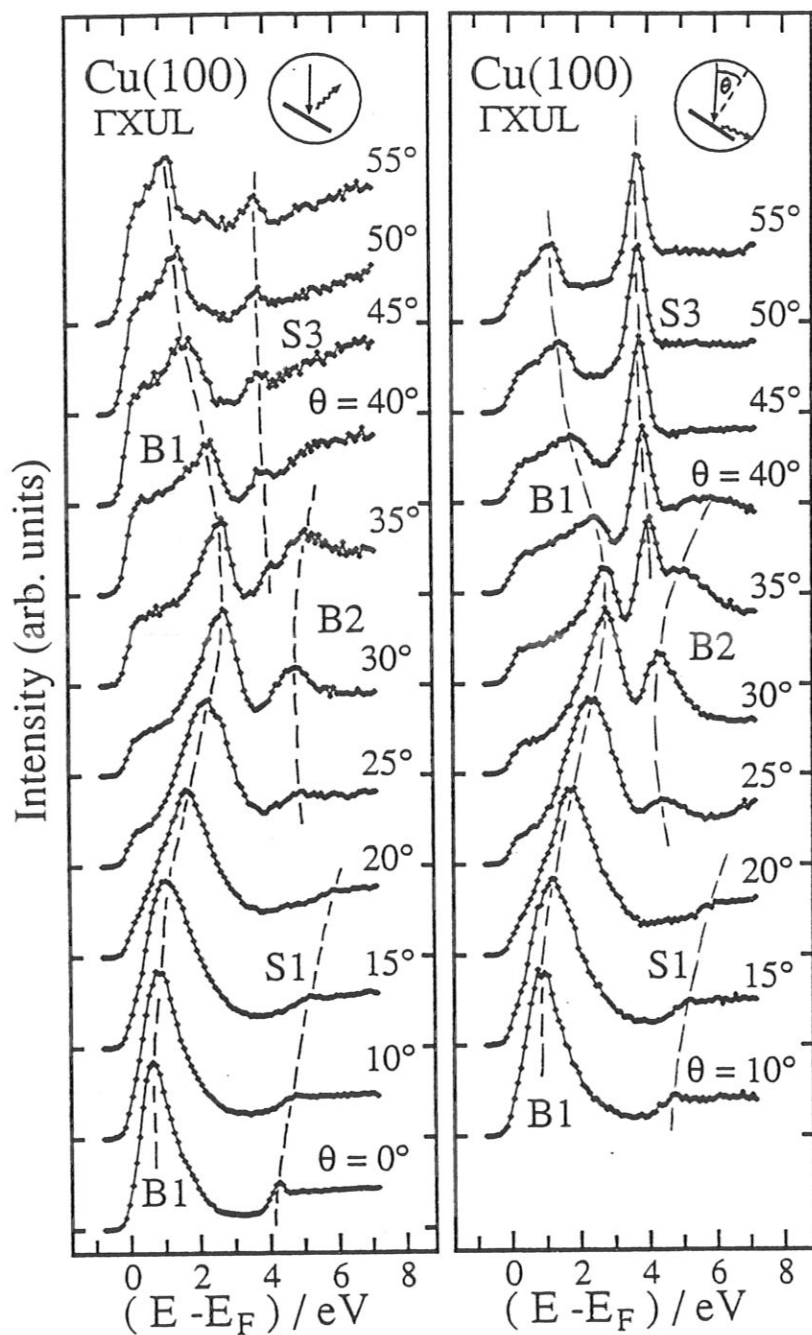
#### 4.4 UNBESETZTE ELEKTRONISCHE ZUSTÄNDE DER Cu(100)-FLÄCHE

Da die elektronischen Zustände epitaktischer Schichten im Monolagenbereich stark von dem Cu-Substrat geprägt sind, werden in diesem Abschnitt die mit IPE messbaren Volumen- und Oberflächenzustände der Cu(100)-Fläche kurz beschrieben. Ausführlichere Diskussionen sind bei *Jacob et al.* (1986), *Altmann* (1988) und *Schneider* (1989) zu finden.

In den durchgeführten Messungen wurde die kinetische Energie der einfallenden Elektronen und deren Einfallswinkel  $\theta$  variiert, wobei die azimuthale Positionierung der Probe unverändert blieb. Im Verlauf einer solchen Meßserie verbleibt der Impuls der Elektronen in einer Ebene senkrecht zur Kristalloberfläche (siehe Kap. 4.1).

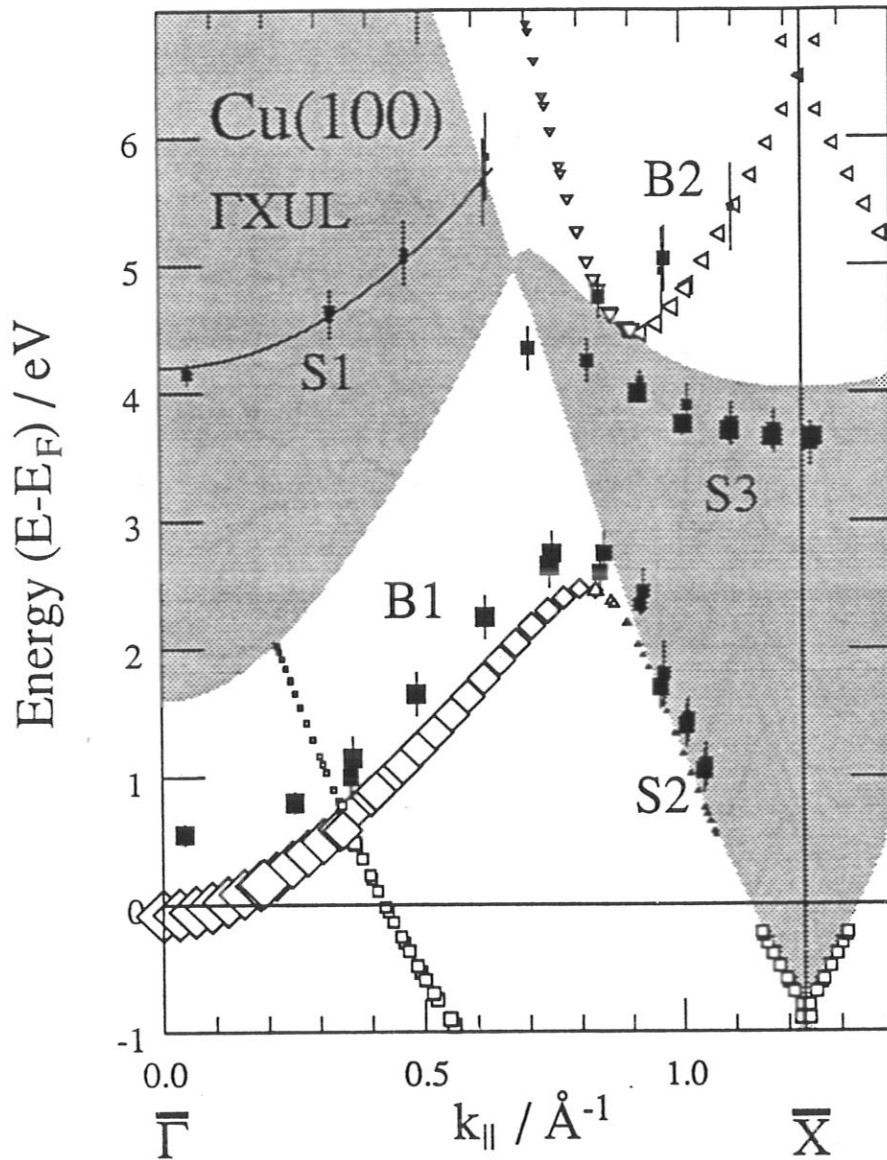
In Abb. 4.5 ist die Volumen-Brillouin-Zone und Oberflächen-Brillouin-Zone der (100)-Fläche eines fcc Gitters dargestellt (*Ashcroft* 1976). Die Punkte hoher Symmetrie sind in der üblichen Notation (*Bouckaert* 1936, *Cornwell* 1969) gekennzeichnet. Wegen ihrer Symmetrie treten in der  $\Gamma$ XWK- oder der  $\Gamma$ XUL-Ebene Entartungen von Zuständen auf und es bietet sich an, die Messungen in einer dieser Spiegelebenen durchzuführen. Aus zwei Gründen wurde die  $\Gamma$ XUL-Ebene ausgewählt: In der  $\Gamma$ XUL-Ebene ist die Ausdehnung der Oberflächen-Brillouin-Zone  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{X}$  um einen Faktor  $2^{1/2}$  geringer als in der  $\Gamma$ XWK-Ebene ( $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ ) (vgl. Abb. 4.5). Da die Übergangsenergie festgelegt ist ( $\hbar\omega = 9.4$  eV) und der Einfallswinkel nicht beliebig erhöht werden kann, ist für die interessanten Endzustandsenergien nahe dem Fermi-Niveau der Bereich, in dem die Parallelkomponente  $k_{\parallel}$  des Wellenvektors  $k$  des einfallenden Elektrons variiert werden kann, begrenzt. In der  $\Gamma$ XUL-Ebene konnte -im Gegensatz zur  $\Gamma$ XWK-Ebene- die gesamte Oberflächen-Brillouin-Zone vermessen werden. Zum anderen ist die Vielfalt der beobachtbaren Zustände in der  $\Gamma$ XWK-Ebene geringer. Die Bandlücke am Zonenrand  $\bar{M}$  der Oberflächen-Brillouin-Zone ist für bei einer Photonennachweisenergie  $\hbar\omega$  von 9.4 eV nicht erreichbar.

In Abb. 4.6 sind Isochromatenspektren beider Zählrohre der reinen Cu(100)-Fläche für verschiedene Elektronen-Einfallswinkel  $\theta$  gezeigt. In Abb. 4.7 sind die Endzustandsenergien ( $E-E_F$ ) der beobachteten Übergänge gegen die Parallelkomponenten des Wellenvektors  $k_{\parallel}$  der einfallenden Elektronen (vgl. Kap. 4.1) aufgetragen (ausgefüllte Rauten) (Zur Vereinfachung werden von nun an



**Abb. 4.6**

Winkelaufgelöste IPE-Messungen von Cu(100) in der  $\Gamma$ XUL-Ebene für zwei Photonen-Nachweisgeometrien. Die Photonen-Nachweisenergie  $\hbar\omega$  betrug  $(9.4 \pm 0.2)$  eV. Die Photonen-Zählrate in willkürlichen Einheiten ist gegen die Endzustandsenergie  $E$  relativ zum Fermi-Niveau  $E_F$  aufgetragen. Der Elektronen-Einfallswinkel  $\theta$  wurde in  $5^\circ$  Schritten verändert. Um das Auge zu führen, wurden die Peaks eines Bandes mit gestrichelten Linien verbunden.



**Abb. 4.7**

$E(k_{\parallel})$ -Darstellung von Theorie (offene Symbole) und Experiment (gefüllte Symbole) der reinen Cu(100)-Fläche in der  $\bar{\Gamma}\bar{X}\bar{U}\bar{L}$ -Ebene. Bereiche der projizierten Volumenbandstruktur mit erlaubten Zuständen sind weiß gezeichnet, Bandlücken sind grau unterlegt. Die Flächen der offenen Symbole entsprechen den nach dem combined interpolation scheme berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten. Die Flächen der gefüllten Symbole entsprechen den abgeschätzten Intensitäten der gemessenen Übergänge. Die durchgezogene Linie zeigt den Dispersionsverlauf eines parallel zur Oberfläche freien Elektrons.



Endzustandsenergien statt mit  $E_f$  mit  $E$  bezeichnet). Die Größe der Symbole entspricht der grob abgeschätzten Intensität des beobachteten Übergangs.

Zum Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen wurde eine selbstkonsistent gerechnete Bandstruktur von *Bross und Schiek* (1982) an Hochsymmetriepunkten benutzt, um die Parameter einer combined-interpolation-scheme-Rechnung ((*Fauster* 1989), *Smith* 1974 und 1979) anzufitten, die dann die Berechnung der möglichen direkten Übergänge zur Quantenenergie  $\hbar\omega = 9.4$  eV und deren Übergangswahrscheinlichkeiten erlaubt (offene Symbole). Die Fläche der Symbole ist proportional zu den berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten. Zusätzlich wurden sämtliche Zustände in der  $\Gamma$ XUL-Ebene auf die  $k_{\parallel}$ -Richtung ((011)-Richtung) projiziert. Die Bereiche, in denen keine projizierten Zustände existieren (Bandlücken), sind schattiert dargestellt.

In großem Abstand zur Oberfläche ist die Wellenfunktion des einfallenden Elektrons eine ebene Welle, welche eine gerade Symmetrie bezüglich der Spiegelebene besitzt. Bedingung für die Ankopplung an einen Zustand im Kristall ist ein stetiger Übergang der beiden Wellenfunktionen. Aus diesem Grund kann das einfallende Elektron nur an einen Zustand mit gerader Symmetrie bezüglich der Spiegelebene ankoppeln. Es sind Übergänge in Zustände sowohl gerader und als auch ungerader Symmetrie möglich. Im folgenden werden die in der  $\Gamma$ XUL-Ebene beobachtbaren Zustände diskutiert.

## DIE FREI-ELEKTRONEN-ARTIGEN VOLUMENZUSTÄNDE B1 UND B2

Für kleine Einfallswinkel  $\theta$  des Elektronenstrahls dominiert der Zustand B1. Da seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit über den gesamten Kristall verteilt ist, spricht man von einem Volumenzustand. Dieser Zustand zeigt eine starke  $E(k_{\parallel})$ -Abhängigkeit, d. h. seine Dispersion  $\partial E/\partial k_{\parallel}$  ist hoch. Im LCAO-Modell (linear combination of atomic orbitals), welches die Elektronen-Wellenfunktionen im Kristall als Linearkombinationen atomarer Wellenfunktionen darstellt, spricht man auch von einem 4sp-Zustand, da er sich zum überwiegenden Teil aus 4s- und 4p-Orbitalen der freien Cu-Atome zusammensetzt. Im Kristallgitter überlappen diese Wellenfunktionen benachbarter Atomrümpfe so stark, daß sich die Elektronen wie nahezu freie Elektronen verhalten. Die Dispersion dieses Zustands für  $k_{\parallel} < 0.8$   $\text{\AA}^{-1}$  entspricht tatsächlich der eines freien Elektrons. Man spricht deshalb auch von

einem frei-elektronen-artigen Zustand.

Bei  $k_{\parallel} = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$  kreuzt das aufwärts-dispergierende 4sp-Band ein anderes abwärts-dispergierendes 4sp-Band. Die Bänder hybridisieren und spalten in die beiden Äste B1 und B2 auf.

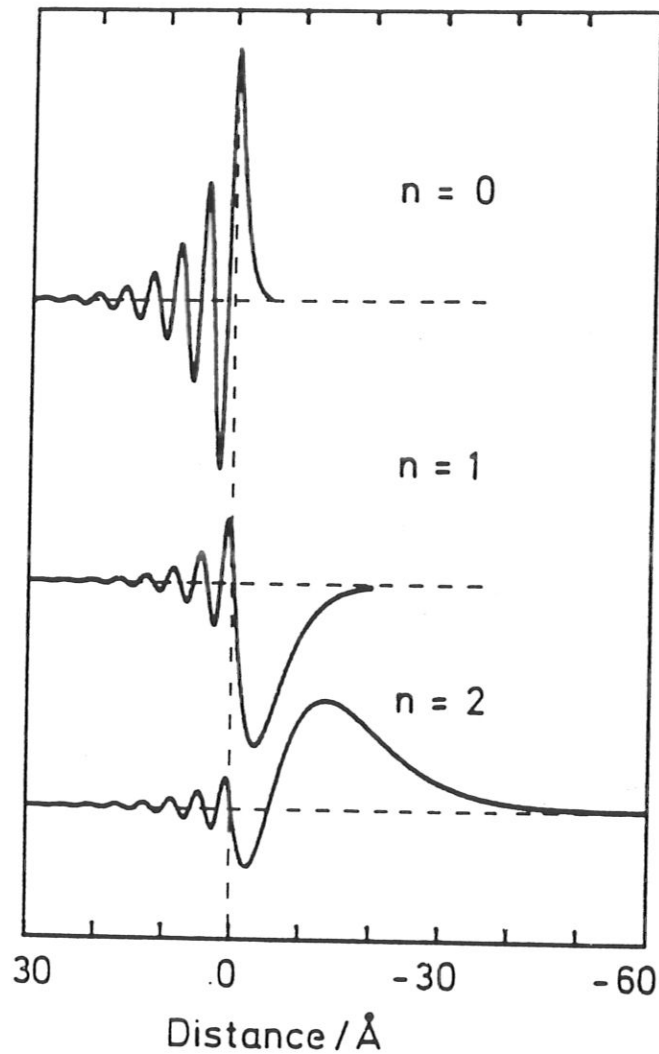
### DIE OBERFLÄCHENZUSTÄNDE S1, S2 UND S3

In den Lücken, der projizierten Bandstruktur, können gebundene Zustände auftreten, da hier die Elektronen nicht in den Kristall eindringen können und durch die Oberflächenbarriere auch daran gehindert werden sich wieder vom Kristall zu entfernen. Die Wellenfunktionen dieser gebundenen Zustände konzentrieren sich an der Oberfläche und zeigen im Kristall mit zunehmender Entfernung zur Oberfläche einen exponentiellen Abfall. *Echenique und Pendry (1978)* führten die Unterscheidung zwischen bildkraft- und kristall-induzierten Oberflächenzuständen ein.

Bei einem bildkraft-induzierten Oberflächenzustand befindet sich das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit einige  $\text{\AA}$  außerhalb des Kristalls, während bei einem kristall-induzierten Oberflächenzustand die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im wesentlichen in den beiden ersten Atomlagen konzentriert ist (siehe Abb. 4.8) (*Pendry und Gurman 1975*)

Für  $k_{\parallel} > 0.8 \text{ \AA}^{-1}$  dispergiert der Volumenzustand B1 in die Bandlücke am  $\bar{X}$ -Punkt und gewinnt zunehmend den Charakter eines Oberflächenzustandes. Am Rand der Brillouin-Zone  $\bar{X}$  liegt ein reiner kristall-induzierter Oberflächenzustand (S2) vor (*Kevan 1983*). Durch die Begrenzung des Einfallswinkels konnte dieses  $k_{\parallel}$  allerdings nicht erreicht werden. Neben dem Zustand S2 befindet sich in der Bandlücke am  $\bar{X}$ -Punkt noch ein zweiter kristall-induzierter Oberflächenzustand S3 nahe der oberen Kante der Bandlücke.

Ein bildkraft-induzierter Oberflächenzustand ist in der Bandlücke am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt zu beobachten. Schon in einem einfachen Bild lassen sich die Eigenschaften eines bildkraft-induzierten Oberflächenzustandes gut beschreiben: Da sich das Elektron außerhalb des Kristalls befindet, induziert es in dem elektrisch leitenden Kristall eine positive Bildladung und wird von dieser angezogen. Aus dem Coulombschen Gesetz läßt sich der Verlauf des Bildkraftpotentials als Funktion vom Abstand  $z$  zur Oberfläche ableiten:



**Abb. 4.8**

Wellenfunktionen eines kristall-induzierten ( $n=0$ ) und zweier bildkraft-induzierter ( $n=1, n=2$ ) Oberflächenzustände für eine Bildladungsbarriere (aus Dose 1985). Auf der horizontalen Achse ist der Abstand zur Kristalloberfläche aufgetragen. Ein negativer Wert bedeutet einen Ort außerhalb des Kristalls.

$$V(z) = E_V - (4\pi\epsilon_0)^{-1} (4z)^{-1} \quad \text{für } z > 0. \quad (4.10)$$

Der Nullpunkt der Energie soll sich im folgenden am Fermi-Niveau  $E_F$  befinden. Dann entspricht die Vakuumenergie  $E_V$  der Austrittsarbeit der Probe  $\Phi_p$ . Die  $(1/4z)$ -Abhängigkeit liegt darin begründet, daß der Abstand des Elektrons zu seiner Bildladung doppelt so groß ist wie sein Abstand  $z$  zur Oberfläche.

Nimmt man an, daß die Oberfläche die einfallende Elektronenwelle perfekt reflektiert, das Potential bei  $z = 0$  also unendlich groß ist, so ist das Problem dem eines eindimensionalen Wasserstoff-Atoms mit einer Ladung von  $1/4$  der Elektronenladung äquivalent. Die gebundene Zustände bilden eine Rydberg-Serie mit den Energien  $E_V - E_n$  mit  $n = 1, 2, \dots$ , wobei

$$E_n = R_\infty/16 n^{-2} \quad (4.11)$$

mit 1 Rydberg ( $R_\infty$ ) = 13.6 eV.

Auf Grund des schwächeren Bildkraftpotentials sind die Bindungsenergien der Oberflächenzustände also um einen Faktor 16 geringer als bei einem Wasserstoff-Atom.

Die Annahme, daß das Potential bei  $z=0$  eine Singularität und die Wellenfunktion bei  $z=0$  eine Nullstelle besitzt, entspricht nicht der Realität. Die Wellenfunktion führt vielmehr noch einige Oszillationen mit exponentiell abnehmenden Amplituden im Kristall aus (vgl. Abb. 4.8).

Zur näherungsweisen Lösung des Problems wird die Schrödinger-Gleichung innerhalb und außerhalb des Kristalls getrennt gelöst und der stetige Anschluß der beiden Wellenfunktionen liefert dann die diskreten Lösungen des quantenmechanischen Problems. Eine Umformulierung dieses Problems im Rahmen der Streutheorie führt auf das sogenannte Phasenakkumulationsmodell (*Echenique* 1978). Im Streuformalismus erhält man Oberflächenzustände als Pole in der Streuamplitude einer zwischen Kristall und Vakuumbarriere (Bildkraftpotential) vielfach reflektierten Welle. Entsprechend der Stetigkeitsbedingung der beiden Wellenfunktionen ergibt sich eine Bedingung für die Streuphasen von einfallenden und reflektierten Wellen (Pol in der Streuamplitude bei konstruktiver Interferenz). Eine ausführliche Beschreibung des Phasenakkumulationsmodells ist bei *Smith*

(1985) zu finden. Für die meisten Übergangsmetalle genügt es in dem relevanten Energiebereich die Bandstruktur auf zwei Bänder zu reduzieren (Zwei-Band-Näherung). Der Verlauf des Bildkraftpotentials im Übergangsbereich zum Kristallpotential ist leider nicht genau bekannt, so daß hier gewisse Annahmen gemacht werden müssen. Dennoch zeigen die Ergebnisse von *Smith* (1985), daß für den Verlauf der Wellenfunktionen im Kristall und somit auch für die Bindungsenergien  $E_n$  die Lage des Vakuumniveaus  $E_V$  relativ zur Bandlücke entscheidend ist. *Smith* (1985) findet eine modifizierte Rydberg-Formel mit folgender Gestalt:

$$E_n = R_\infty/16 (n+a)^{-2} . \quad (4.12)$$

Der sogenannte Quantendefekt  $a$  kann abhängig von der relativen Position des Vakuumniveaus  $E_V$  in der Bandlücke Werte zwischen 0 ( $E_V$  liegt an der Oberkante der Bandlücke) und  $1/2$  ( $E_V$  liegt an der Unterkante der Bandlücke) einnehmen. Falls  $E_V$  in der Mitte der Bandlücke liegt, ist  $a=1/4$ . Wie bei anderen (100)-Flächen der Übergangsmetalle ist bei der Cu(100)-Fläche  $E_V$  etwa in der Mitte der Bandlücke in (100)-Richtung positioniert. Die Bindungsenergie  $E_1$  für den ( $n=1$ )-Zustand beträgt also nach dem Phasenakkumulationsmodells in Verbindung mit der Zwei-Band-Näherung  $E_1 = 0.54$  eV, für den ( $n=2$ )-Zustand  $E_2 = 0.17$  eV.

Zwei-Photonen-Photoemissionsmessungen sind in der Lage mit einer Genauigkeit von  $\pm 20$  meV langlebige elektronische Zustände zwischen Fermi- und Vakuumenergie zu vermessen. In einem zweistufigen Prozeß wird der zu untersuchende Zustand unterhalb des Vakuumniveaus durch Photonenanregung bevölkert. Durch nochmalige monochromatische Photonenanregung gelangt das Elektron in einen Zustand oberhalb des Vakuum-Niveaus. Die kinetische Energie des Elektrons kann nun mit hoher Auflösung analysiert werden (*Steinmann* 1989). *Giesen et al.* (1989) bestimmten u. a. die Energien der bildkraft-induzierten Oberflächenzustände der Cu(100)-Fläche. Mit  $E_1 = (0.57 \pm 0.02)$  eV und  $E_2 = (0.18 \pm 0.02)$  eV bestätigen diese Messungen die vom Phasenakkumulationsmodell vorhergesagten Werte.

Mit geringerer Auflösung wurde der bildkraft-induzierte Oberflächenzustand der Cu(100)-Fläche mit Hilfe der Inversen Photoemission vermessen (*Straub* 1984, *Hulbert* 1985, *Dose* 1986). Die Ergebnisse dieser IPE-Messungen stimmen mit

denen der Zwei-Photonen-Photoemission überein.

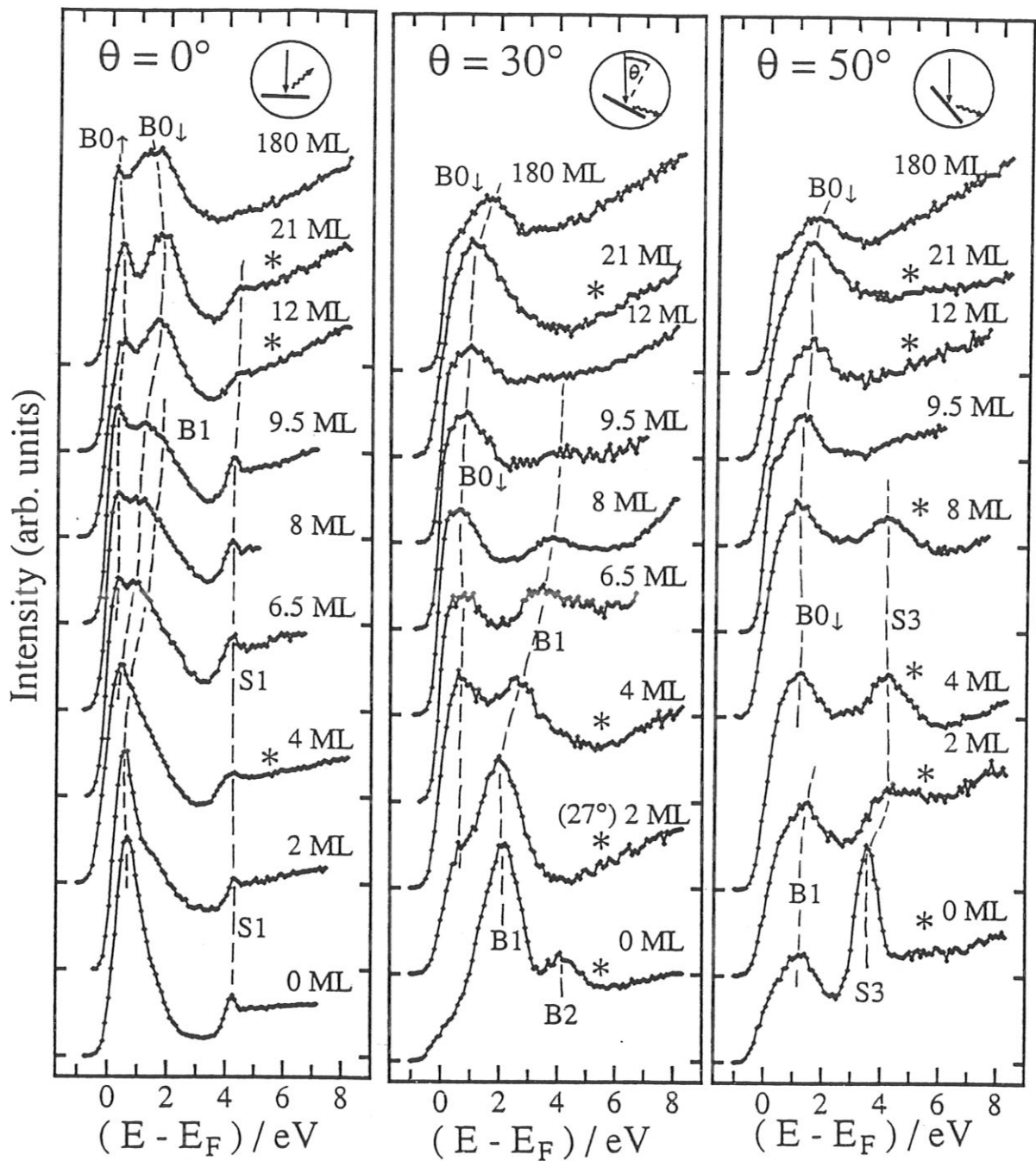
In Abb. 4.6 ist der Bildkraftzustand S1 ( $n = 1$ ) im  $0^\circ$ -Spektrum zu sehen. Er liegt ( $4.2 \pm 0.1$ ) eV oberhalb des Fermi-Niveaus. Die Bindungsenergie beträgt in Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen ( $0.43 \pm 0.1$ ) eV, wobei die Austrittsarbeit  $\Phi_P$  der Cu(100)-Fläche zu ( $4.63 \pm 0.02$ ) eV (Giesen 1987, Gartland 1973) bestimmt wurde. Da die Bindung eines Bildkraftzustandes ja nur senkrecht zur Oberfläche existiert, können sich die Elektronen parallel zur Oberfläche frei bewegen; die Zustände zeigen die  $k_{\parallel}$ -Dispersion eines freien Elektrons der Masse  $m$ :

$$E(k_{\parallel}) = E_V - E_n + \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m \quad (4.13)$$

Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß der Zustand sich energetisch in ausreichendem Abstand zu den Rändern der Bandlücke befindet, und somit nicht in Wechselwirkung mit Volumenzuständen treten kann. Die durchgezogene Linie in Abb. 4.7 entspricht der Dispersion eines parallel zur Oberfläche freien Elektrons wie sie von Gleichung 4.13 für ( $n=1$ ) beschrieben wird.

Bildkraft-induzierte Oberflächenzustände besitzen auf Grund ihres geringen Überlapps mit Volumenzuständen eine hohe Lebensdauer und somit eine natürliche Energieunschärfe von nur einigen 10 meV (Schoenlein 1988, Schuppler 1990). Die in der vorliegenden Arbeit vermessene Linie des ( $n=1$ )-Bildkraft-Zustandes bei  $\theta = 0^\circ$  zeigt deshalb die Breite der Apparatefunktion (0.4 eV FWHM) (vgl. Abb. 4.6). Die höheren Bildkraftzustände ( $n > 1$ ) liegen energetisch so dicht, daß sie vom Detektor nicht mehr aufgelöst werden können und nur noch eine Erhöhung des Untergrunds bewirken. Da für  $\theta > 0^\circ$  (und  $k_{\parallel} > 0^\circ$ ) eine Dispersion von S1 einsetzt, werden die Linien von S1 durch die Divergenz des einfallenden Elektronenstrahls zusätzlich verbreitert.

Im weiteren wird sich zeigen, daß Oberflächenzustände ideale Sonden zur Untersuchung von Veränderungen der Oberfläche sind. Volumenzustände hingegen zeigen Eigenschaften und Veränderungen des tiefer gelegenen Materials.



**Abb. 4.9**

Inverse Photemissionsspektren für drei Elektronen-Einfallswinkel  $\theta$  von fcc Eisen-Filmen auf Cu(100) mit verschiedenen Bedeckungen. Die Energieauflösung der Ionisationszähler betrug 0.4 eV. Mit \* gekennzeichnete Spektren wurden mit einer schlechteren Energieauflösung von 0.6 eV aufgenommen. Die Peaks eines Bandes sind mit gestrichelten Linien verbunden.

#### 4.5 ENTWICKLUNG DER ZUSTÄNDE UND DES MAGNETISMUS MIT ZUNEHMENDER DICKE DER Fe-SCHICHTEN

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die unbesetzten elektronischen Zustände der reinen Cu(100)-Fläche diskutiert wurden, wird in diesem Abschnitt untersucht wie sich diese Zustände durch Aufbringen weniger Eisen-Atomlagen verändern. In Abb. 4.9 sind IPE-Serien von Spektren bei festen Elektronen-Einfallswinkeln  $\theta$  von  $0^\circ$ ,  $30^\circ$  und  $40^\circ$  und zunehmender Fe-Bedeckung (zwischen 0 ML und 180 ML) dargestellt. Die mit \* markierten Spektren wurden mit einer apparativen Energieauflösung von 0.6 eV aufgenommen. Bei den restlichen Spektren betrug diese 0.4 eV (vgl. Kap. 4.1). Im folgenden wird das Verhalten der verschiedenen Zustände mit zunehmender Bedeckung diskutiert.

##### DER FREI-ELEKTRONEN-ARTIGE VOLUMENZUSTAND B1

Der frei-elektronen-artigen Volumenzustand B1 setzt sich im LCAO-Bild (vgl. Kap. 4.4) im wesentlichen aus 4s- und 4p-Orbitalen der freien Atome zusammen. In der  $30^\circ$ -Serie der Abb. 4.9 ist zu beobachten, wie der Zustand mit zunehmender Bedeckung relativ zum Fermi-Niveau  $E_F$  höhere Energien einnimmt. Ab einer Bedeckung von 2 ML nimmt die Intensität des 4sp-artigen Zustandes B1 mit zunehmender Schichtdicke ab. Bei Bedeckungen zwischen 8 ML und 12 ML verschwindet B1 vollständig. Parallel mit diesem Verschwinden des Volumenzustandes B1 ist auch eine deutliche Vergrößerung der LEED-Reflexe zu beobachten, wie sie schon in Kap. 3.3 berichtet wurde. Dies ist ein Indiz dafür, daß die Größe der geordneten Bereiche in dem Film abnimmt.

In Abb. 4.10 ist die  $E(k_{||})$ -Abhängigkeit von B1 für Bedeckungen bis 8 ML dargestellt. Das Band wird zu höheren Energien verschoben, während sich die Dispersion im wesentlichen nicht ändert. Die Verschiebung der Maxima der  $E(k_{||})$ -Kurven von B1 relativ zur unbedeckten Cu(100)-Fläche ist in Abb. 4.11 gezeigt. Bis zu einer Bedeckung von 8 ML ändert sich die Verschiebung annähernd linear mit der Bedeckung. Im Bereich zwischen 8 und 12 ML ist die Energiezunahme wesentlich geringer als im Bereich bis 8 ML. Der Einfluß der Cu-Unterlage ist oberhalb 8 ML nur noch schwach. Da die kristallographische



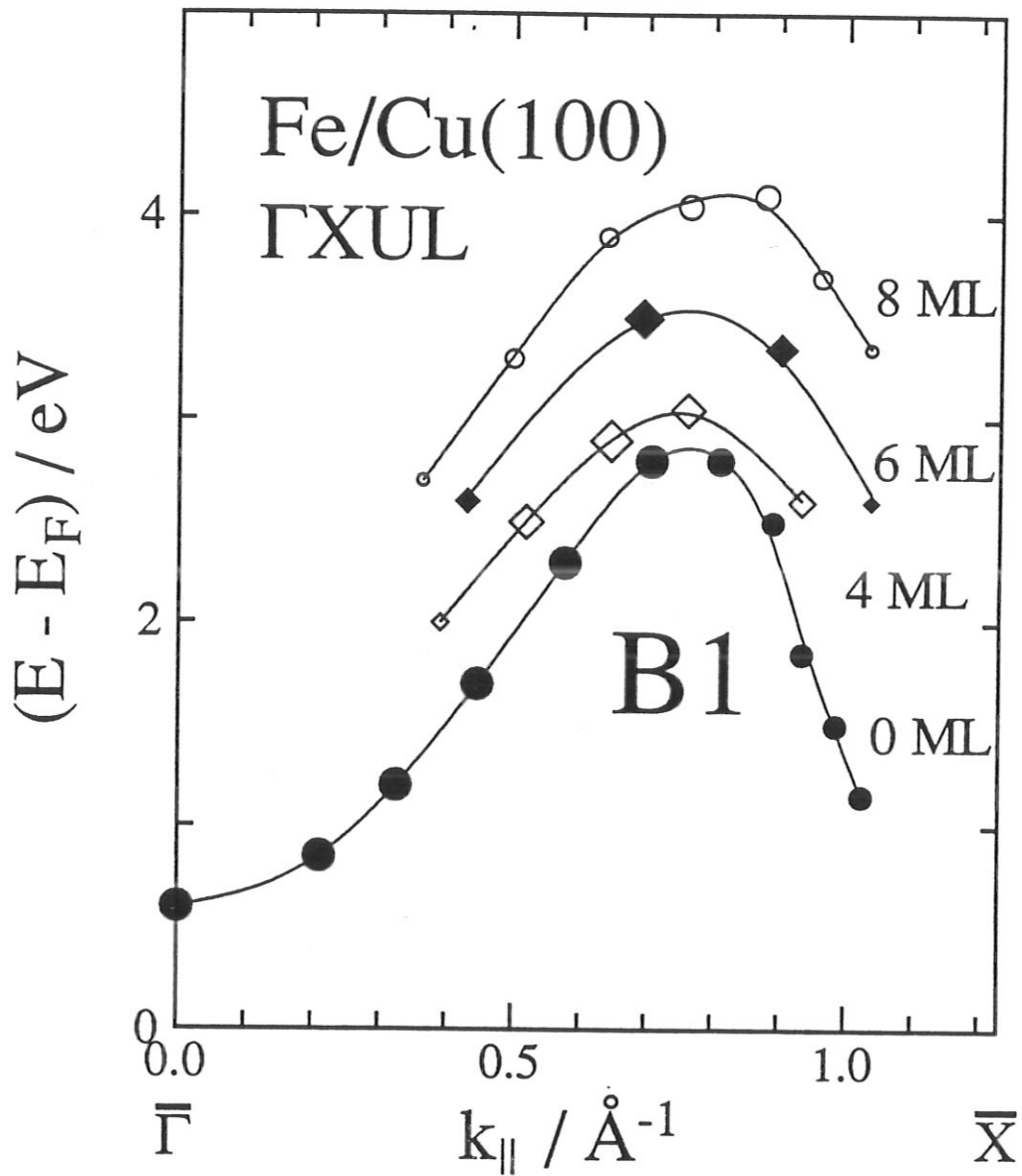


Abb. 4.10

Energie  $E$  relativ zum Fermi-Niveau  $E_F$  des frei-elektronen-artigen Zustandes B1 von Eisen-Filmen mit verschiedenen Bedeckungen auf Cu(100) als Funktion der Parallelkomponente der einfallenden Elektronen  $k_{\parallel}$ .

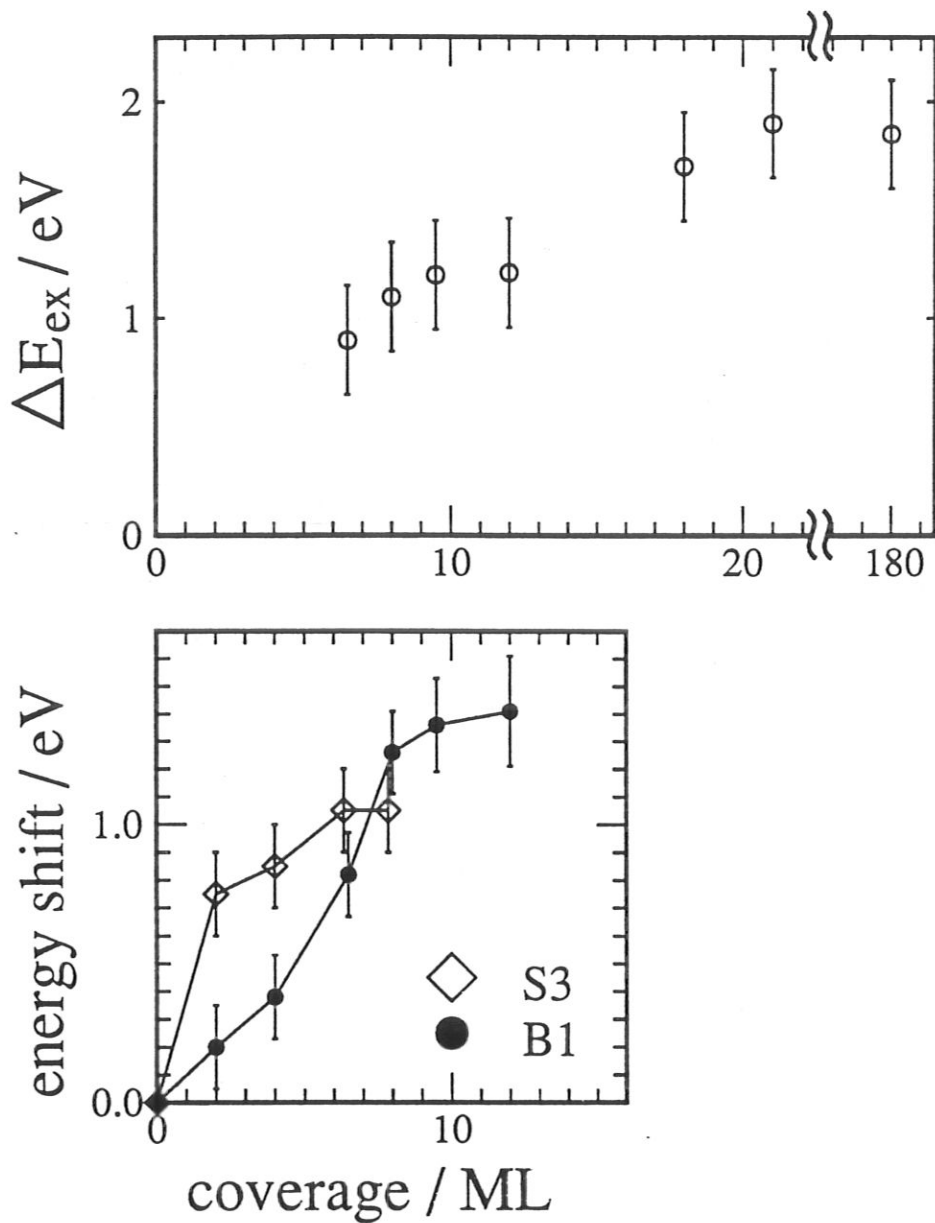


Abb. 4.11

unterer Teil: Energieverschiebung des frei-elektronen-artigen Volumenzustandes B1 und des kristall-induzierten Oberflächenzustandes S3 von fcc Eisen-Filmen auf Cu(100) gegenüber den entsprechenden Zuständen der Cu(100)-Fläche als Funktion der Eisen-Bedeckung.

oberer Teil: Beobachtete Austauschspaltung  $\Delta E_{ex}$  eines 3d-Bandes am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt als Funktion der Eisen-Bedeckung. Ab einer Bedeckung von 8 ML nimmt die Ordnung der fcc Eisen-Schichten kontinuierlich ab.

Struktur eines 8-ML-Films bis auf eine leichte tetragonale Verzerrung (siehe Kap. 3.3) der des Cu-Substrates entspricht, ist zu erwarten, daß sich die Bandstruktur einer 8 ML dicken Schicht von der Volumen-Bandstruktur von fcc Eisen nur noch wenig unterscheidet. Der Vergleich mit einer Bandstrukturrechnung im nächsten Abschnitt bestätigt tatsächlich, daß sich bei 8 Atomlagen im wesentlichen die Bandstruktur von fcc Eisen ausgebildet hat. Man kann eine solche Schicht deshalb auch als "volumen-artig" bezeichnen. Die B1-Bänder eines 8-ML-Films und der reinen Cu(100)-Fläche sind um  $(1.3 \pm 0.1)$  eV gegeneinander verschoben.

In Kap. 4.2 wurde gezeigt, daß die Eindringtiefe der Primärelektronen nur etwa zwei bis drei Atomlagen beträgt. Die Inverse-Photoemissions-Messungen sind also im wesentlichen auf die elektronischen Zustände in den ersten zwei bis drei Atomlagen empfindlich. Das bedeckungsabhängige Verhalten von B1 zeigt somit, daß erst nachdem eine 8 ML dicke Eisen-Schicht aufgebracht war, die Volumenbandstruktur des fcc Eisens nahezu vollständig ausgebildet war. Bei Bedeckungen unterhalb 8 ML beeinflußt die Kupfer-Unterlage die elektronische Struktur des Schichtsystems stark.

### DER KRISTALL-INDUZIERTER OBERFLÄCHENZUSTAND S3

Der ( $\theta=50^\circ$ )-Serie in Abb. 4.9 ist zu entnehmen, daß der kristall-induzierte Oberflächenzustand S3 durch das Aufbringen einer 2-ML-dicken Eisen-Schicht seine Energie relativ zum Fermi-Niveau  $E_F$  um 0.8 eV drastisch erhöht. Bei noch höheren Bedeckungen ändert der Zustand seine energetische Lage nicht mehr wesentlich (vgl. Abb. 4.11). Die Dispersionskurven  $E(k_{||})$  des Zustands S3 können für verschiedene Bedeckungen durch energetische Verschiebungen ineinander übergeführt werden.

Im Gegensatz zum Volumenzustand B1, welcher erst nach einer Bedeckung von 8 ML eine "Sättigung" erreicht (vgl. Abb. 4.11), hat die Zustandsenergie des kristall-induzierten Oberflächenzustandes S3 schon nach einer Bedeckung von 2 ML einen Wert erreicht, der sich mit zunehmender Bedeckung nur noch geringfügig ändert. Dies ist verständlich, da die Wellenfunktion eines kristall-induzierten Oberflächenzustandes in den ersten beiden Atomlagen konzentriert ist (vgl. Abb. 4.8) und somit der Energieeigenwert des Zustandes im wesentlichen durch die Form

des Gitterpotentials der ersten beiden Atomlagen festgelegt wird. In Schichten, die zwischen 2 ML und 8 ML dick sind, bleibt die Energie und die Linienform des kristall-induzierten Oberflächenzustandes unverändert (Abb. 4.9). Dies zeigt, daß das Kristallpotential und damit die Struktur in den beiden ersten Atomlagen der Oberfläche sich nicht verändert.

#### DER BILDKRAFT-INDUZIERTER OBERFLÄCHENZUSTAND S1

In der Spektrenserie der Abb. 4.9, welche Spektren für den festen Elektroneneinfallswinkel  $\theta = 0^\circ$  und verschiedene Bedeckungen darstellt, zeigt der bildkraft-induzierte Oberflächenzustand S1 keine Verschiebung als Funktion der Bedeckung. Die Unsicherheit bei der Energiebestimmung von S1 kann mit  $\pm 0.1$  eV abgeschätzt werden.

Wie in Kap. 4.4 diskutiert, kann sich in einer Bandlücke eine Serie von bildkraft-induzierten Oberflächenzuständen mit den Energien  $E_V - E_n$  mit  $n = 1, 2, \dots$  ausbilden. Da der Nullpunkt der Energie sich am Fermi-Niveau befindet, entspricht die Vakuumenergie  $E_V$  der Austrittsarbeit der Probe  $\phi_P$ . Die Bindungsenergien  $E_n$  können mit guter Genauigkeit nach dem Phasenakkumulationsmodell berechnet werden (vgl. Kap. 4.4).

Die Austrittsarbeit der fcc-Eisen-Schichten konnte mit der Gegenfeldmethode bestimmt werden. Die Probe wurde mit Elektronen konstanter Energie (30 eV) senkrecht zur Probenoberfläche beschossen. Zunächst wird das Probenpotential so hoch eingestellt, daß die Vakuumenergie der Probe  $E_{V,P}$  oberhalb der Vakuumenergie der Kathode  $E_{V,K}$  liegt und die Elektronen nicht in die Probe eindringen können. Wird das Probenpotential soweit erniedrigt, daß  $E_{V,P} > E_{V,K}$  ist, so werden die Elektronen auf die Probe beschleunigt und es fließt ein Probenstrom. Es zeigte sich, daß die Einsatzkanten der Stromkurven der reinen Cu(100)-Fläche und des 8 ML dicken Eisen-Films bei demselben Probenpotential lagen. Die Austrittsarbeit einer 8 ML dicken Eisen-Schicht auf Cu(100) und der reinen Cu(100)-Fläche, welche 4.63 eV beträgt (Giesen 1987, Gartland 1973) sind also gleich. Der Fehler bei der Bestimmung der Austrittsarbeit kann mit  $\pm 0.15$  eV abgeschätzt werden.

Nachdem die Austrittsarbeit  $\phi_P$  der fcc-Eisenschicht ermittelt ist, gilt es nun zur Vorhersage der Energie des bildkraft-induzierten Oberflächenzustandes mit  $n=1$  die

Bindungsenergie  $E_1$  zu ermitteln. Da die Ergebnisse des Phasenakkumulationsmodell in Verbindung mit einer Zwei-Band-Näherung (Echenique 1978, Smith 1985) (siehe Kap. 4.4) gute Übereinstimmungen mit Zwei-Photonen-Photoemissionsexperimenten (Steinmann 1989, Schuppler 1990) zeigen, wurden solche Rechnungen durchgeführt. Die Ober- und Unterkanten der Bandlücken am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt von Cu(100) und fcc-Fe(100) wurden den jeweiligen Bandstrukturrechnungen (Bross 1982, Noffke 1988) entnommen. Als Lösung der Schrödinger-Gleichung außerhalb des Kristalls wurde die Näherung von McRae (1979) verwendet. Obgleich die berechnete Oberkante der Bandlücke bei fcc Fe 2.5 eV höher als bei Cu(100) liegt, ergibt sich aus dieser Rechnung, daß die Bindungsenergie  $E_1$  von fcc Eisen nur 23 meV höher liegt als bei Kupfer. Im Vergleich mit den Meßgenauigkeiten ist dieser Unterschied zu vernachlässigen.

Da durch Gegenfeld-Messungen kein Unterschied in den Austrittsarbeiten  $\Phi_P$  festgestellt werden konnte, ist also zu erwarten, daß die Zustandsenergien  $E = E_V - E_1$  der bildkraft-induzierten Oberflächenzustände mit  $n=1$  der reinen Cu(100)-Fläche und der epitaktischen Eisen-Filme gleich sind. Abb. 4.9 ist zu entnehmen, daß dies im Rahmen der Meßgenauigkeit ( $\pm 0.1$  eV) tatsächlich der Fall ist. Die Inverse-Photoemissions-Messungen bestätigen also das Ergebnis der Austrittsarbeitsmessung.

Es ist bemerkenswert, daß in Abb. 4.9 S1 bis zu einer Schichtstärke von 21 ML deutlich ausgeprägt ist. Das bedeutet, daß bis zu dieser Schichtdicke immer noch eine Bandlücke am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt existiert, obgleich die Beugungsbilder niederenergetischer Elektronen zeigen, daß die Ordnung der Schichten schon zurückgeht. Erst bei einem 180-ML-Film kann sich kein Oberflächenzustand mehr ausbilden. Das Maß der Unordnung ist offensichtlich so groß, daß die Bandlücke an  $\bar{\Gamma}$  verschwunden ist. Man beachte, daß der 21 ML, 14 ML und 4 ML dicke Film mit einer schlechteren apparativen Auflösung als die restlichen Spektren aufgenommen wurden, daher *erscheinen* die Intensitäten von S1 bei diesen Filmen geringer. Da Bandstruktur-Rechnungen (Noffke 1989) zeigen, daß für bcc Fe am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt keine Bandlücke existiert, kann ein Übergang zum kubisch-raumzentrierten Gitter durch Änderung des Lagenabstandes bis zu Bedeckungen von 21 ML ausgeschlossen werden.

## DER 3d-ARTIGE VOLUMENZUSTAND B0

In der Serie der Abb. 4.9, welche Spektren für einen Elektronen-Einfallswinkel  $\theta$  von  $0^\circ$  und verschiedene Bedeckungen darstellt, taucht bei einer Bedeckung von 4 ML ein neuer Zustand  $B0_{\downarrow}$  am Fermi-Niveau auf, welcher mit zunehmender Bedeckung an Energie zunimmt. Diese Energiezunahme als Funktion der Bedeckung ist etwa so groß wie bei dem Volumenzustand B1.

Es handelt es sich um einen 3d-artigen Volumenzustand. Beschreibt man  $B0_{\downarrow}$  im LCAO-Modell als Linearkombination von Wellenfunktionen freier Atome, so dominieren die stark lokalisierten 3d-Wellenfunktionen. Diese Wellenfunktionen sind stark an den Rumpfen der Gitteratome lokalisiert und überlappen nur gering mit den Wellenfunktionen der Nachbaratome. Somit dispergieren die 3d-artigen Zustände auch nur wenig (*Ashcroft* 1976). In freien Kupfer-Atomen sind die 3d-Orbitale vollständig mit Elektronen besetzt. Im Kupfer-Kristall sind die 3d-Bänder vollständig besetzt und liegen somit energetisch unterhalb des Fermi-Niveaus. Sie sind also mit Hilfe der Inversen Photoemission nicht zu beobachten (Abb. 4.7). Da in freien Eisen-Atomen hingegen die 3d-Orbitale nicht vollständig besetzt sind, liegen die 3d-Bänder des Eisen-Kristalls oberhalb des Fermi-Niveaus (Abb. 4.14).

Bei einer Bedeckung von 6.5 ML kreuzt eine weitere Struktur  $B0_{\uparrow}$  das Fermi-Niveau  $E_F$ . Der Peak behält seine Lage, 0.3 eV oberhalb von  $E_F$ , auch bei dickeren Eisen-Schichten bei. Im nachfolgenden Abschnitt 4.6 kann durch Vergleich von  $E(k_{\parallel})$ -Messungen mit Bandstrukturrechnungen belegt werden, daß es sich bei  $B0_{\uparrow}$  und  $B0_{\downarrow}$  um 'spin up'- und 'spin down'-Zustände (vgl. Kap. 4.3) eines 3d-artigen Volumenzustandes handelt. Die "kritische" Schichtstärke, bei welcher die Aufspaltung einsetzt, läßt sich leider nicht festlegen, da der Majoritätszustand für Belegungen unter 4 ML unterhalb der Fermi-Kante liegt.

Da der Zustand  $B0_{\uparrow}$  sehr nahe an der Fermi-Kante liegt, bereitet die exakte Bestimmung seiner Energie Schwierigkeiten. Dies wird in Abb. 4.12 deutlich, welche eine Reihe von simulierten Spektren, darstellt: Eine Lorentzfunktion  $L$  mit Maximum bei  $E = E_L$  und Halbwertsbreite von 0.1 eV auf einem konstanten Untergrund wurde mit der Fermi-Funktion  $f$  für 300 K multipliziert und mit einer Gauß-Funktion  $A$  (FWHM = 0.4 eV) gefaltet. Die Gauß-Funktion  $A$  simuliert die Apparatefunktion für eine Messung mit  $SrF_2$  als Zählrohrfenster. In Abb. 4.12

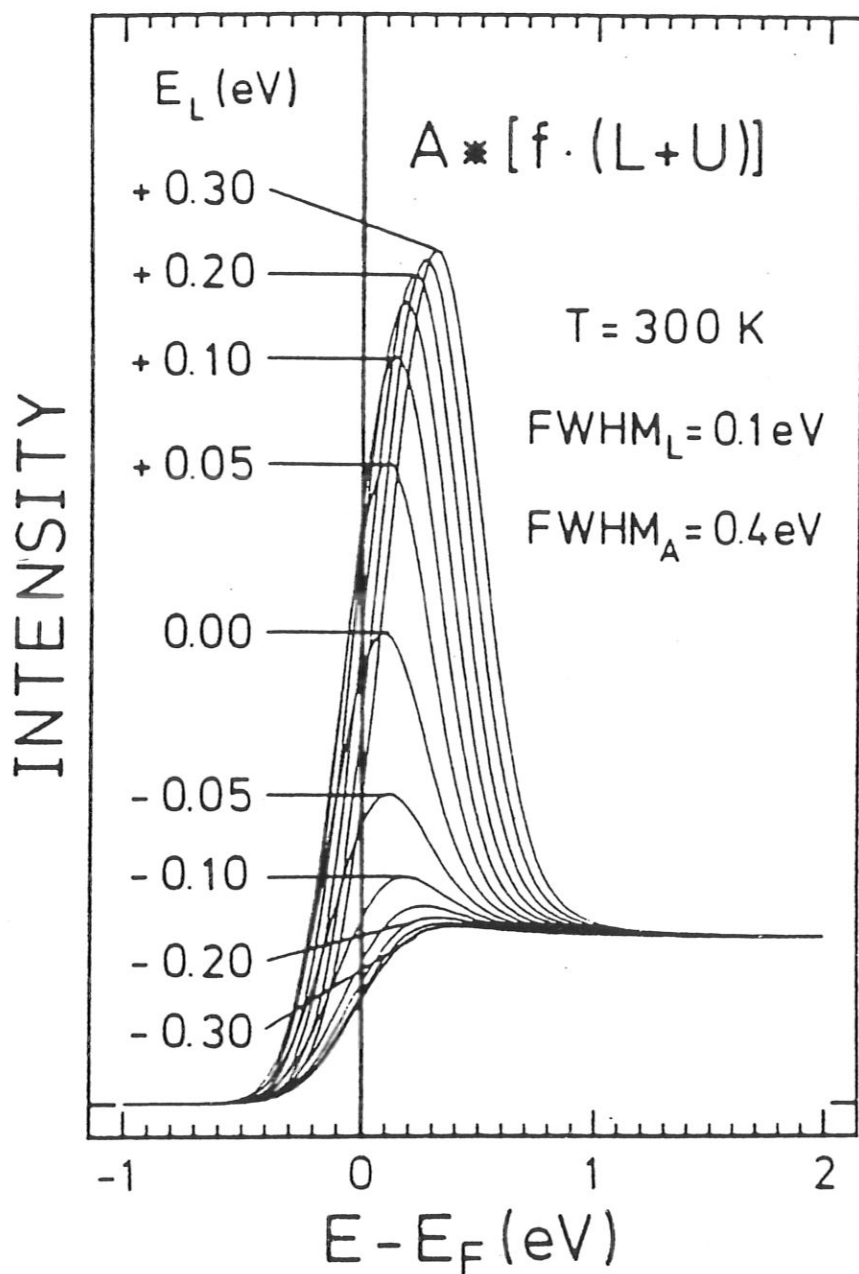


Abb. 4.12

Simulation von Inversen Photoemissionsspektren für einen Peak, der die Fermi-Energie kreuzt (Erläuterungen siehe Text) (aus Donath 1989).

wurde  $E_L$  bezogen auf  $E_F$  variiert. Die Kurvenschar simuliert die Situation, daß eine lorentzförmige Linie der Breite 0.4 eV (FWHM) die Fermi-Energie kreuzt. Da die natürliche Linienbreite eines Zustandes proportional zu seiner Zustandsenergie relativ zum Fermi-Niveau ( $E - E_F$ ) ist (Altmann 1988, Santoni 1990), ist anzunehmen, daß die Linienbreite von  $B0\uparrow$  der Breite der Apparatefunktion (0.4 eV FWHM) gleich ist. Auch die Verhältnisse von Peakhöhe von  $B0\uparrow$  zu Untergrund stimmen in den simulierten und gemessenen Spektren etwa überein.

Die Messungen wurden derart durchgeführt, daß für jede präparierte Schicht eine Serie von Spektren bei verschiedenen Elektronen-Einfallswinkeln  $\theta$  aufgenommen wurde. Da alle Inverse-Photoemissions-Spektren einen starken strukturlosen Untergrund besitzen, kann an den Spektren, welche in der Nähe des Fermi-Niveaus keine Zustände zeigen (z. B. Cu(100),  $\theta = 30^\circ$ ), die Lage des Fermi-Niveaus eindeutig festgelegt werden. Das Fermi-Niveau liegt dann auf der halben Höhe der Anstiegskante (vgl. Abb. 4.12). Da eine Änderung der Austrittsarbeit der Kathode im Verlauf einer Meßserie eine Verschiebung der Fermi-Kante in den Inverse-Photoemissions-Spektren verursachen könnte, wurde die Lage der Fermi-Kante vor und nach einer Meßserie überprüft.

Bei dem  $0^\circ$ -Spektrum des 8-ML-Film in Abb. 4.9 liegt das Fermi-Niveau etwa auf  $2/3$  der Höhe der Anstiegskante. Durch Vergleich mit der simulierten Kurvenschar (Abb. 4.12) folgt daraus, wenn eine Unsicherheit von  $\pm 0.1$  eV bei der Festlegung der Fermi-Energie mitberücksichtigt wird, daß die tatsächliche Energieposition von  $B0\uparrow$  zwischen 0.2 eV unterhalb und 0.2 eV oberhalb der Fermi-Energie  $E_F$  liegen kann. Da  $B0\downarrow$  ( $1.1 \pm 0.15$ ) eV über  $E_F$  liegt, beträgt die Aufspaltung dieses 3d-Bandes also, ( $1.1 \pm 0.25$ ) eV.

Die Austauschaufspaltung  $\Delta E_{ex}$  des 3d-artigen Zustandes  $B0$  für senkrechte Inzidenz ( $k_{\parallel} = 0$ ) ist in Abb. 4.11 in Abhängigkeit von der Bedeckung aufgetragen.  $\Delta E_{ex}$  vergrößert sich mit zunehmender Schichtdicke und beträgt ( $1.1 \pm 0.25$ ) eV für einen 8 ML dicken Eisen-Film. Die Beugungsbilder niederenergetischer Elektronen (LEED) zeigen, daß die Ordnung der Schichten ab einer Schichtdicke von 8 ML abnimmt. Mit zunehmender Schichtdicke vergrößern sich die Beugungsreflexe kontinuierlich. Trotz dieser Zunahme an Unordnung nimmt die Austauschaufspaltung  $\Delta E_{ex}$  weiter zu. Ein Film von ( $21 \pm 2$ ) ML zeigt eine Aufspaltung von  $\Delta E_{ex} = (1.8 \pm 0.25)$  eV. Zwischen 21 ML und 180 ML findet keine weitere Erhöhung der Austauschaufspaltung mehr statt. Die 3d-Austausch-



aufspaltung am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt ab einer Schichtdicke von 18 ML entspricht auch der gemessenen Austauschaufspaltung des obersten 3d-Bandes am H-Punkt von bcc Eisen (Santoni 1990). Man könnte annehmen, daß oberhalb von 8 ML die Magnetisierung des Eisen-Films sich dem bcc Volumenwert annähert, da der Film allmählich in eine bcc Struktur übergeht. Inverse-Photoemissions-Spektren zeigen jedoch, daß dies nicht der Fall sein kann. Der 0°-Serie der Abb. 4.9 ist zu entnehmen, daß der bildkraft-induzierte Oberflächenzustand S1 bis zu einer Schichtdicke von 21 ML stark ausgeprägt ist. Bandstrukturrechnungen für bcc Eisen schließen die Existenz eines Oberflächenzustandes in (100)-Richtung aus (vgl. vorhergehenden Abschnitt über bildkraft-induzierten Oberflächenzustand)

Erst bei einer Bedeckung von 180 ML sind die LEED-Reflexe und der bildkraft-induzierte Oberflächenzustand S1 vollständig verschwunden. Die Isochromatenspektren zeigen bei dieser Bedeckung von 180 ML keine Winkeldispersionen mehr und stimmen mit Inverse-Photoemissions-Messungen an polykristallinem Eisen (Dose 1981) überein. Diese Messungen zeigen also die über sämtliche Kristallrichtungen gemittelte Zustandsdichte von Eisen, die von seinen d-Bänder dominiert wird. Vermutlich liegt bei einer Bedeckung von 180 ML der Eisen-Film in polykristalliner Form vor.

Das Verhalten der unbesetzten elektronischen Zustände von epitaktischen Eisen-Filmen auf Cu(100) in Abhängigkeit von der Bedeckung läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

Die Volumenzustände verschieben sich mit zunehmender Bedeckung kontinuierlich zu höheren Energien. Oberhalb einer Schichtdicke von 8 ML ist diese Verschiebung nur noch geringfügig.

Der kristall-induzierte Oberflächenzustand in der Bandlücke am  $\bar{X}$ -Punkt hat jedoch schon nach einer Bedeckung von 2 ML nahezu seinen endgültigen Energiewert erreicht. Diese "Empfindlichkeit" des kristall-induzierten Oberflächenzustandes auf geringe Bedeckungen ist verständlich, da seine Wellenfunktion in den ersten beiden Atomlagen lokalisiert ist. In Schichten, die zwischen 2 ML und 8 ML dick sind, bleibt die Energie und die Linienform des kristall-induzierten Oberflächenzustandes unverändert (Abb. 4.9). Dies zeigt, daß das Kristallpotential und damit die Struktur sich in den beiden ersten Atomlagen der Oberfläche nicht verändert.

Direkte Messungen der Austrittsarbeit sowie die Position des bildkraft-induzierten

Oberflächenzustandes zeigen, daß die Austrittsarbeiten der Eisen-Schichten für Bedeckungen bis 21 ML mit der Austrittsarbeit von Cu(100) übereinstimmen.

Die Austauschspaltung  $\Delta E_{\text{ex}}$  eines 3d-Bandes, welche erstmals bei einer Schichtdicke von 6.5 ML zu beobachten ist, erhöht sich kontinuierlich mit zunehmender Schichtdicke. Bei einem gut-geordneten Film größter Dicke (8 ML) beträgt  $\Delta E_{\text{ex}}$   $(1.1 \pm 0.25)$  eV.

Erst bei einer Schichtdicke von 21 ML erreicht die Austauschspaltung  $\Delta E_{\text{ex}}$  eine "Sättigung". Bei dieser Schichtdicke herrscht zwar ein gewisses Maß an Unordnung, die Existenz des bildkraft-induzierten Oberflächenzustandes belegt jedoch, daß die Schichten noch fcc-artig sind.

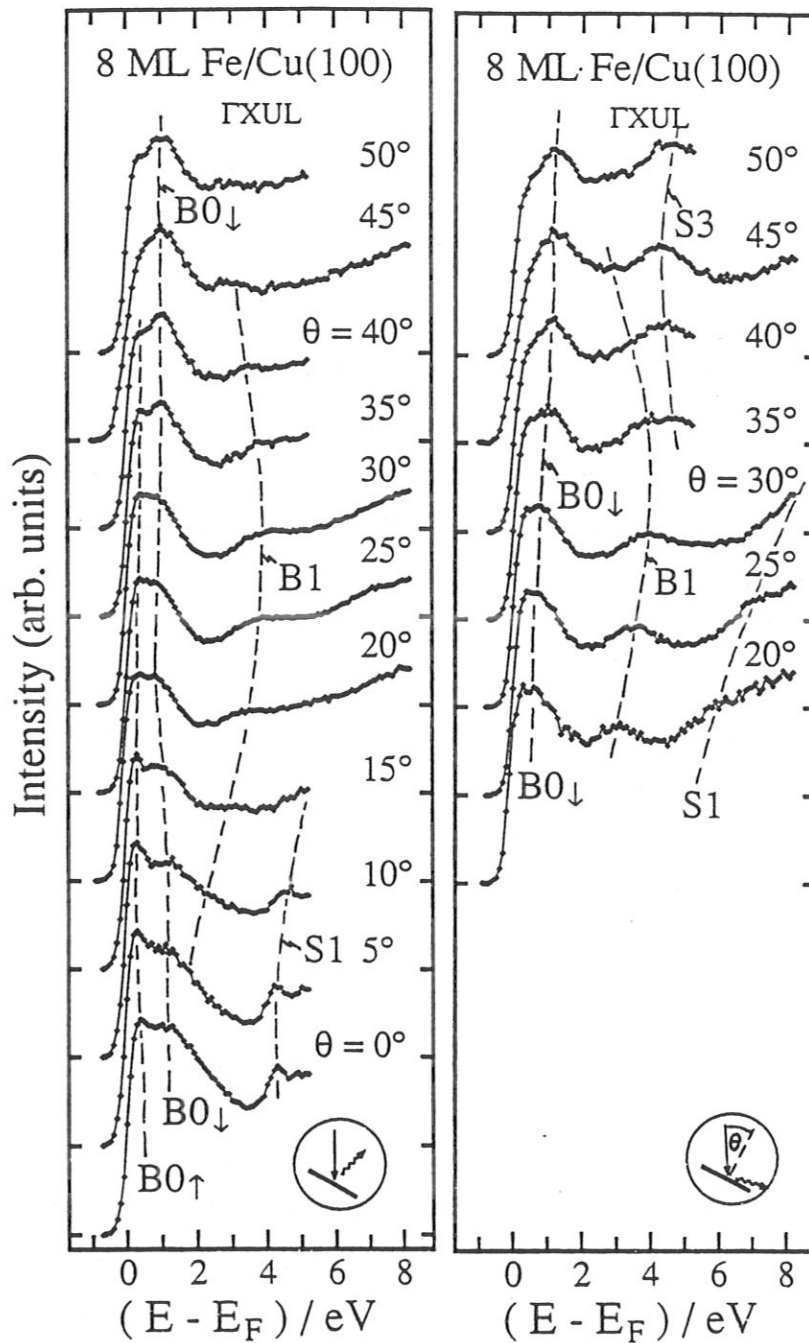


Abb. 4.13

Winkelaufgelöste Inverse Photoemissionsmessungen eines 8 ML dicken Eisen-Films auf einem Cu(100)-Substrat in der  $\Gamma$ XUL-Ebene für zwei Photonen-Nachweisgeometrien. Die Photonen-Zählrate in willkürlichen Einheiten ist gegen die Endzustandsenergie  $E$  relativ zum Fermi-Niveau  $E_F$  aufgetragen. Die Photonen-Nachweisenergie  $\hbar\omega$  betrug  $(9.4 \pm 0.2)$  eV. Der Elektronen-Einfallswinkel  $\theta$  wurde in  $5^\circ$  Schritten verändert. Um das Auge zu führen, wurden die Peaks eines Bandes mit gestrichelten Linien verbunden.

#### 4.6 BANDSTRUKTUR EINES "VOLUMEN-ÄHNLICHEN" FILMS

Wie schon in Kap. 3.3 dargelegt wurde, zeigen die Filme bis zu einer Stärke von 8 Atomlagen ein leicht tetragonal verzerrtes fcc Gitter, bei dickeren Schichten setzt in zunehmendem Maß Unordnung ein. Die Ergebnisse des vorhergehenden Kapitels 4.5 lassen erwarten, daß die Bandstruktur einer 8-ML-Schicht nahezu volumenartig ist. Im folgenden wollen wir die gemessene Bandstruktur dieses fcc-Eisen-Films größter Dicke mit Messungen an anderen fcc Metallen, sowie mit gerechneten Volumen-Bandstrukturen für para- und ferromagnetisches fcc Eisen vergleichen.

Abb. 4.13 zeigt die Serien von Inverse-Photoemissions-Spektren eines 8 ML dicken Films, wie sie mit den beiden Zählrohren (siehe Abb. 4.2) aufgenommen wurden. In den Serien wurde der Einfallswinkel  $\theta$  der Elektronen relativ zur Probenormalen variiert. In Abb. 4.14 sind die Endzustandsenergien  $E_f$  der beobachteten Zustände als Funktion der Komponente des Elektronen-Wellenvektors parallel zur Oberfläche  $k_{\parallel}$  aufgetragen.

Die dicken Linien stellen die Ergebnisse einer selbstkonsistenten Volumen-Bandstrukturrechnung für paramagnetisches fcc Fe von *Noffke* (1988) dar. Die in der Rechnung verwendete Gitterkonstante von 3.61 Å stimmt mit der des Cu-Gitters überein.

Ein Anfitten der Energieeigenwerte dieser Rechnung an den Hochsymmetriepunkten nach dem combined interpolation scheme führte nur zu unbefriedigenden Ergebnissen, da die 4sp- und 3d-Zustände am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt energetisch zu dicht lagen. Deshalb wurde ein anderes Verfahren gewählt, um die berechneten Energieeigenwerte, die nur an diskreten, äquidistanten Punkten im k-Raum vorlagen, mit den Meßdaten vergleichen zu können. Für ein festes  $k_{\parallel}$  wurden die für diskrete  $k_{\perp}$  vorliegenden Energieeigenwerte  $E(k_{\perp})$  durch Spline-Funktionen interpoliert (*Drube* 1989). Aus den gewonnenen Funktionen  $E(k_{\perp})$  konnten für die diskreten  $k_{\parallel}$ -Werte die Übergänge mit  $E_i - E_f = \hbar\omega = 9.4$  eV und deren Endzustandsenergien  $E(k_{\parallel})$  bestimmt werden. Aus diesen Werten  $E(k_{\parallel})$  wurden nun wiederum durch Spline-Interpolation die in Abb. 4.14 dargestellten kontinuierlichen Kurven  $E(k_{\parallel})$  gewonnen. Der Fehler, welcher durch die durchgeführten Interpolationen von exakt gerechneten Energieeigenwerten maximal entstehen kann, wird mit  $\pm 0.15$  eV abgeschätzt.

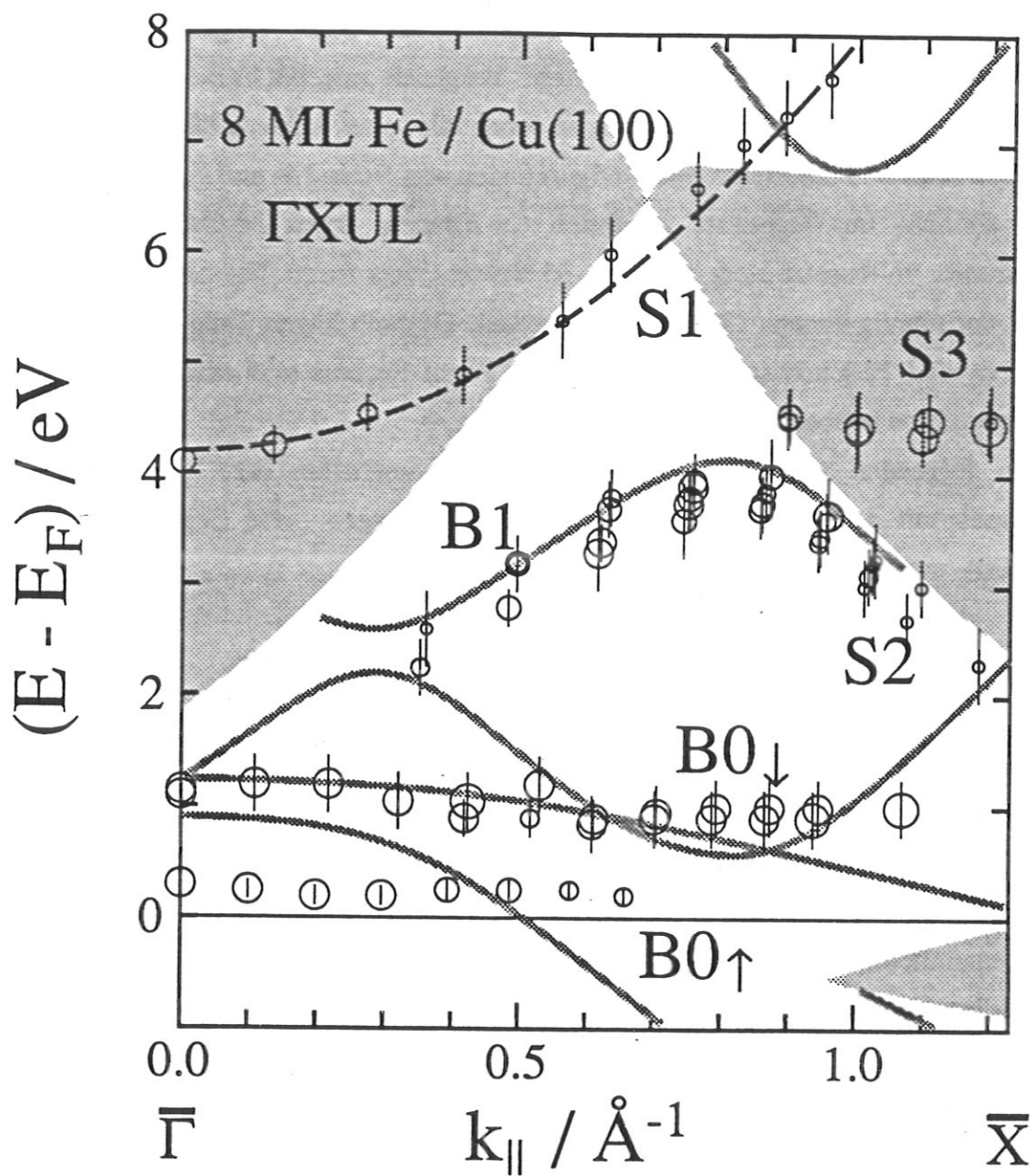


Abb. 4.14

Energie  $E - E_F$  der beobachteten Zustände eines 8-ML-Films als Funktion der Parallelkomponente der einfallenden Elektronen  $k_{||}$ . Die durchgezogenen Linien stellen Ergebnisse einer selbstkonsistenten Bandstrukturrechnung (Noffke 1988) dar. Die gestrichelte Linie repräsentiert die Dispersion eines parallel zur Oberfläche freien Elektrons. Die auf die  $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Richtung projizierten Bandlücken, welche errechnet wurden, sind als graue Flächen dargestellt.

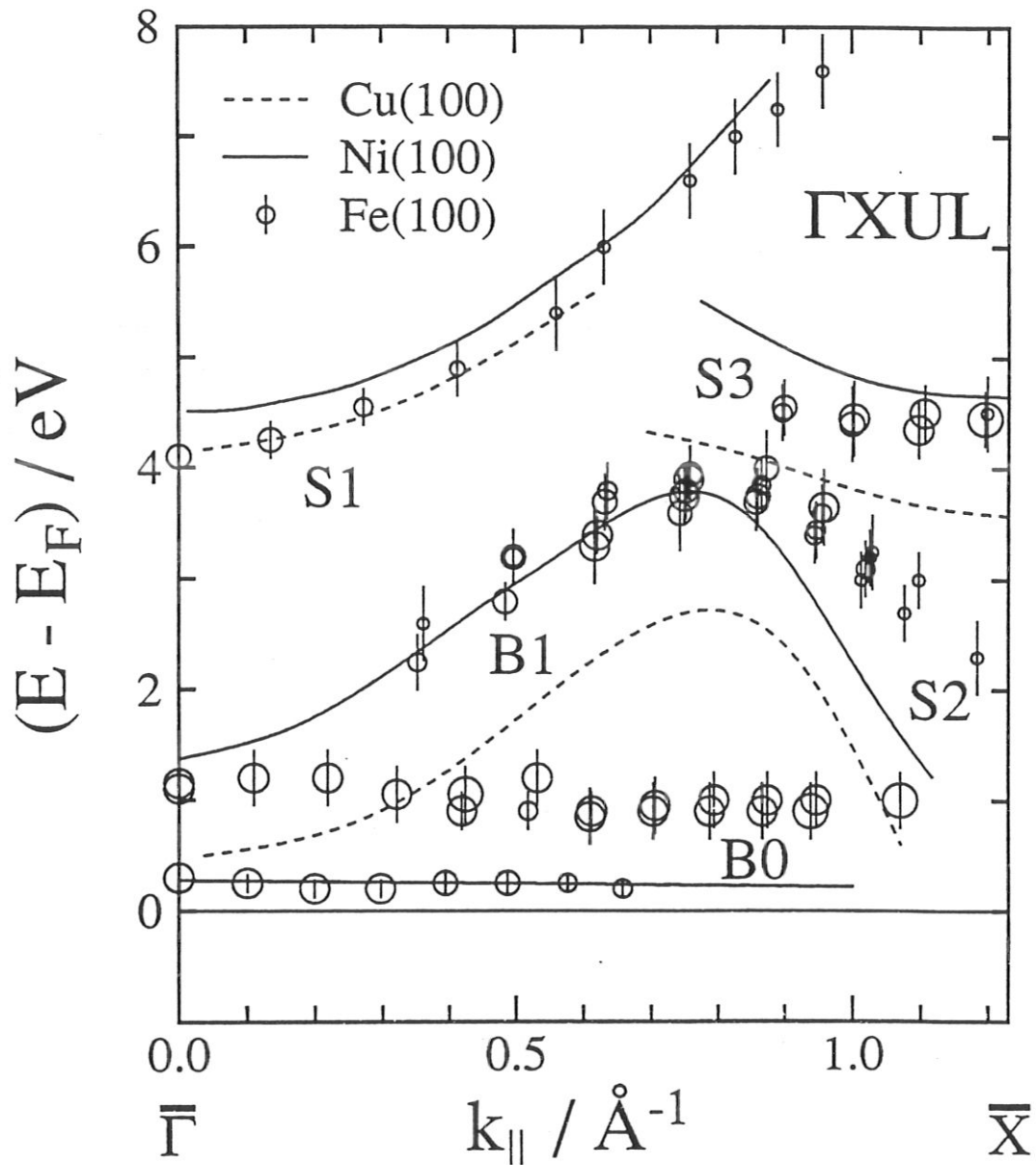
Bis auf den Zustand B0 sind sämtliche Zustände, welche auch an der reinen Cu-Fläche beobachtet wurden, vertreten. Neben dem Vergleich mit den Cu(100)-Messungen bietet sich auch ein Vergleich mit Ni(100)-Messungen an (Starke 1990). Ni-Einkristalle besitzen ebenfalls eine kubisch-flächenzentrierte Gitterstruktur und die Elektronenkonfigurationen von freien Ni- und Fe-Atomen sind sehr ähnlich: Im Gegensatz zu freien Cu-Atomen, deren 3d-Orbitale mit 10 Elektronen vollbesetzt sind, sind die 3d-Niveaus von freien Ni- und Fe-Atomen nicht vollständig besetzt (8 und 6 Elektronen). Deshalb liegen Teile der d-Bänder von Ni- und Fe-Einkristallen oberhalb des Fermi-Niveaus und sind mit Inverser Photoemission beobachtbar (vgl. Kap. 4.1).

Im folgenden werden die beobachteten Eigenschaften der verschiedenen Zustände mit selbstkonsistenten Bandstrukturrechnungen und Ergebnissen von Cu(100)- und Ni(100)-Flächen verglichen.

#### DER FREI-ELEKTRONEN-ARTIGE VOLUMENZUSTAND B1

Es fällt auf, daß die Intensität des frei-elektronen-artigen und 4sp-artigen Volumenzustandes B1 im Vergleich zur reinen Cu(100)- (vgl. Abb. 4.6) und Ni(100)-Fläche (Starke 1990) deutlich schwächer ist. Verschlechterte Ankopplungsbedingungen für das einfallende Elektron, niedrigere Übergangswahrscheinlichkeiten für den beobachteten Übergang mit  $\hbar\omega = 9.4$  eV, die Hybridisierung des 4sp-Bandes mit den sehr nahen 3d-Bändern oder auch die in einigen Arbeiten beobachtete leichte tetragonale Verzerrung des fcc-Gitters bei Raumtemperatur (vgl. Kap. 3.3) könnten mögliche Ursachen sein. B1 verschwindet fast vollständig für  $k_{\parallel} < 0.3 \text{ \AA}^{-1}$  in der Schulter des sehr intensiven 3d-Zustandes B0.

In Abb. 4.15 werden die Bandstrukturen  $E(k_{\parallel})$  von Cu(100), Ni(100) (Starke 1990) und eines 8-ML-Films auf Cu(100) verglichen. Für  $k_{\parallel} < 0.7 \text{ \AA}^{-1}$  zeigt der frei-elektronen-artige Zustand B1 des Eisen-Films nahezu dasselbe Dispersionsverhalten wie B1 der reinen fcc-Cu(100)- und fcc-Ni(100)-Fläche (Starke 1990) (Abb. 4.15). Die Energieverschiebung gegenüber Cu(100) beträgt  $(1.3 \pm 0.1)$  eV (vgl. Abb. 4.10). Innerhalb ihrer Fehler von  $\pm 0.1$  eV stimmen für  $k_{\parallel} < 0.7 \text{ \AA}^{-1}$  die Energien des frei-elektronen-artigen Zustandes B1 von fcc Ni(100) mit denen von fcc Fe(100) überein. Es ist anzunehmen, daß für  $k_{\parallel} > 0.7 \text{ \AA}^{-1}$  der Volumenzustand B1 wie bei Cu(100) und Ni(100) sich kontinuierlich in einen



**Abb. 4.15**

$E(k_{\parallel})$ -Darstellung von Inverse-Photoemissions-Messungen in der  $\Gamma XUL$ -Ebene an einer reinen Cu(100)-Fläche (gestrichelte Linien), einer reinen Ni(100)-Fläche (Starke 1990), und einem 8-ML-Eisen-Film auf Cu(100) (offene Symbole). Zum Zwecke einer übersichtlichen Darstellung sind die Messwerte von Cu(100) und Ni(100) durch Spline-Funktionen angenähert und nur diese dargestellt.

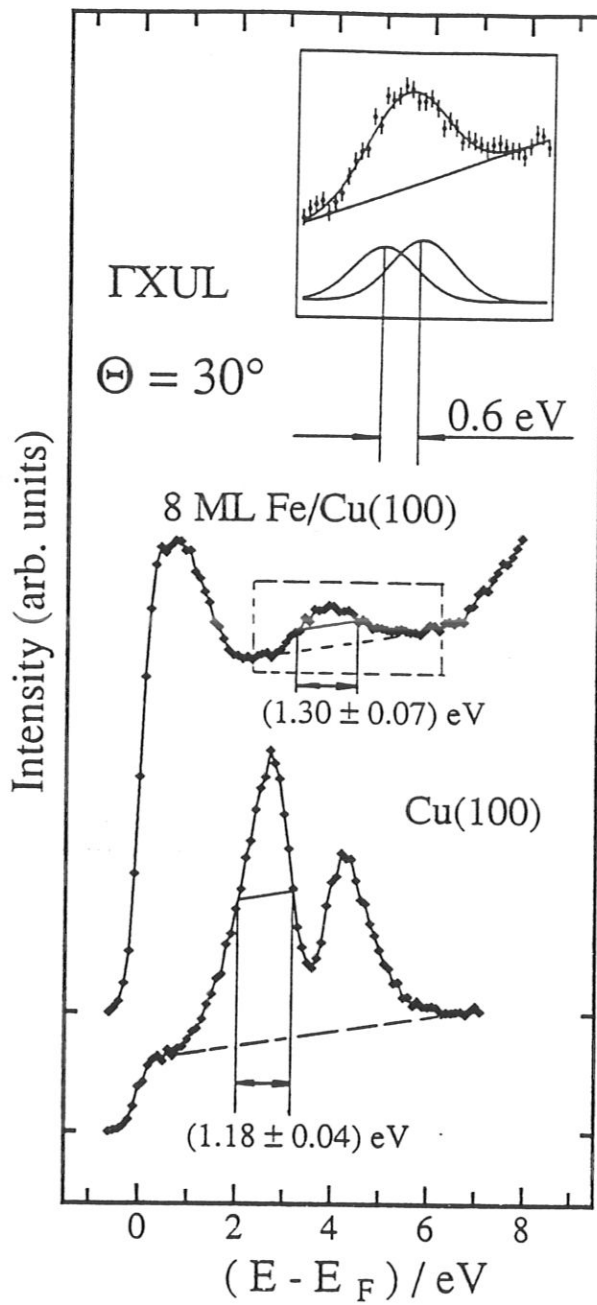
kristall-induzierten Oberflächenzustand S2 umwandelt (vgl. Kap. 4.4), welcher in die Bandlücke am  $\bar{X}$ -Punkt dispergiert. Die Position dieses Oberflächenzustandes ist stark von der Lage der Bandlücke am  $\bar{X}$ -Punkt beeinflusst. Der unterschiedliche Verlauf von S2 ( $k_{\parallel} > 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ ) bei den Ni(100)- und 8-ML-Fe/Cu(100)-Flächen deutet auf verschiedene Lagen der Bandlücken der beiden Flächen hin. Auch die Volumen-Bandstrukturrechnungen ergeben unterschiedliche Formen und Lagen der Bandlücken am  $\bar{X}$ -Punkt für Ni(100) und fcc Fe(100) (vgl. *Starke* 1990 und Abb. 4.14).

In Abb. 4.14 liegen die Meßdaten des frei-elektronen-artigen Zustandes B1 etwa 0.3 eV unterhalb der für paramagnetisches fcc Eisen gerechneten Werte (vgl. Abb. 4.14). Wie schon in Kap. 4.5 diskutiert, war in einem 8 ML dicken Eisen-Film die Volumenbandstruktur noch nicht wirklich vollständig ausgebildet. Mit zunehmender Bedeckung zeigte der frei-elektronen-artige Zustand B1 noch eine geringfügige Verschiebung zu höheren Energien. Möglicherweise ist dies die Ursache dafür, daß die Meßdaten des 8-ML-Films noch etwas unterhalb der theoretisch vorhergesagten Werte liegen.

Die selbstkonsistente Bandstrukturrechnung für ferromagnetisches fcc-Eisen (*Noffke* 1988) sagt eine Austauschaufspaltung des 4sp-artigen bzw. frei-elektronen-artigen Bandes B1 von 1.3 eV in der gesamten  $\Gamma$ XUL-Ebene voraus. Was kann man aus den aufgenommenen Isochromatenspektren über die Austauschaufspaltung dieses Zustandes lernen? In Abb. 4.16 sind Spektren der reinen Cu(100)-Fläche und eines 8-ML-Eisen-Films für einen Einfallswinkel  $\theta$  von  $30^\circ$  gezeigt. Da die Messungen *nicht* spin-aufgelöst durchgeführt wurden, kann nur über eine Analyse der Linienform eine Aussage über eine mögliche Austauschaufspaltung getroffen werden. Eine Gauss-Kurve konnte gut an den B1-Peak des 8-ML-Films angepaßt werden. In der Differenzkurve zwischen angepaßter Kurve und Meßdaten sind Anzeichen für die Ausbildung zweier getrennter Maxima nicht zu erkennen. Die Breite des B1-Peaks der 8-ML-Schicht für  $\theta = 30^\circ$  ist um  $(0.12 \pm 0.08) \text{ eV}$  breiter als der entsprechende Peak der reinen Cu(100)-Fläche (siehe Abb. 4.16). Ist diese Verbreiterung von B1 möglicherweise einer Aufspaltung dieses Zustandes zuzuschreiben?

Zunächst wollen wir anhand der reinen Cu-Spektren (Abb. 4.6) die verschiedenen Einflüsse auf die Linienbreite  $\Gamma_{\text{tot}}$  des frei-elektronen-artigen Zustandes B1 diskutieren. Neben der natürlichen Linienbreite  $\Gamma_{\tau}$  auf Grund der endlichen





**Abb. 4.16**

*Abschätzung einer Obergrenze für eine mögliche Austauschspaltung des frei-elektronenartigen Volumenzustandes B1 (Erläuterungen siehe Text).*

Lebensdauer des Zustandes und der apparativen Auflösung  $\Gamma_{\text{app}}$  (0.4 eV) trägt auch noch die Divergenz  $\Delta\theta$  des einfallenden Elektronenstrahls zur Verbreiterung des Peaks bei. Diese Divergenz führt zu einer "Verschmierung" des Elektronenimpulses  $\hbar k$  und damit zu einer zusätzlichen Linienverbreiterung  $\Gamma_{\Delta k}$  von Zuständen, welche stark dispergieren, d. h. deren Betrag von  $\partial E/\partial k_{\parallel}$  groß ist. Zwischen  $\Gamma_{\text{tot}}$ ,  $\Gamma_{\tau}$ ,  $\Gamma_{\Delta k}$  und  $\Gamma_{\text{app}}$  besteht die Beziehung (Dose 1986):

$$\Gamma_{\text{tot}}^2 = \Gamma_{\tau}^2 + \Gamma_{\Delta k}^2 + \Gamma_{\text{app}}^2 \quad (4.14)$$

Der Einfluß der Impulsunschärfe  $\Delta k$  ist im Vergleich der Cu-Spektrenserien von Abb. 4.6 und dem  $E(k_{\parallel})$ -Diagramm für Cu(100) (Abb. 4.7) zu verfolgen. Die Linienbreite  $\Gamma_{\text{tot}}$  von B1 ist mit der Dispersion  $\partial E/\partial k_{\parallel}$  eng korreliert: bei  $\theta = 0^\circ$  beträgt  $\Gamma_{\text{tot}}$  0.9 eV, vergrößert sich zu 1.5 eV bei  $\theta = 20^\circ$  und geht wieder auf 1.2 eV bei  $\theta = 30^\circ$  zurück. Im  $0^\circ$ -Spektrum ist die Verbreiterung  $\Gamma_{\Delta k}$  auf Grund der Divergenz des Elektronenstrahls zu vernachlässigen, da die Dispersion von B1 im Bereich  $k_{\parallel} = 0$  sehr gering ist. Berücksichtigt man die apparative Auflösung (0.4 eV), so ergibt sich aus dem  $0^\circ$ -Spektrum eine natürliche Breite  $\Gamma_{\tau}$  der B1-Linie von Cu von 0.8 eV.

Aus einem Vergleich von Messungen an verschiedenen Oberflächen kam Altmann (1988) zu dem Ergebnis, daß die natürliche Linienbreite unbesetzter Zustände linear mit ihren Energien über dem Fermi-Niveau zunehmen. Mit Hilfe dieser Gesetzmäßigkeit läßt sich aus der Spektrenserie in Abb. 4.6 durch einfache Rechnung die Winkeldivergenz des Elektronenstrahls und die Zunahme der natürlichen Linienbreite  $\Gamma_{\tau}$  mit zunehmender Energie relativ zum Fermi-Niveau ( $E-E_F$ ) bestimmen. Das Ergebnis: Nimmt ( $E-E_F$ ) um 1 eV zu, so nimmt die natürliche Linienbreite um  $(0.10 \pm 0.02)$  eV zu. Die Winkeldivergenz  $\Delta\theta$  des Elektronenstrahls beträgt  $\pm 5^\circ$ .

Mit diesen Werten kann nun die zu erwartende Linienbreite des frei-elektronen-artigen Zustandes B1 bei  $\theta = 30^\circ$  ( $k_{\parallel} = 0.76 \text{ \AA}^{-1}$ ) eines 8-ML-Eisen-Films abgeschätzt werden. Aus dem Verlauf von B1 im  $E(k_{\parallel})$ -Diagramm (Abb. 4.10) ergibt sich eine Linienverbreiterung auf Grund der Winkeldivergenz des Elektronenstrahls von 0.3 eV. Nimmt man an, daß die natürliche Linienbreite von B1 des fcc-Fe-Films derselben Gesetzmäßigkeit folgt wie diejenige der reinen Cu(100)-Fläche, so ergibt sich aus der Beziehung (4.14) für

die gesamte Linienbreite  $\Gamma_{\text{tot}}$  ein Wert von 1.2 eV.

Diese zu erwartende Linienbreite von 1.2 eV ist also etwas kleiner als die gemessene von  $(1.30 \pm 0.07)$  eV. Paßt man die Meßdaten durch Überlagerung zweier Gauss-Kurven der Breite 1.2 eV (FWHM) (Fenster rechts oben in Abb. 4.16) an, wobei Abstand und Höhe der Kurve freie Parameter sind, so ist die Anpassung bei einem Abstand der Gauss-Kurven von 0.6 eV optimiert. Die Höhen der angepaßten Gauss-Kurven unterscheiden sich nur um 15%.

Bei Eisen kreuzen die flachen 3d-Bänder das Fermi-Niveau, während sie bei Kupfer etwa 2 eV unter dem Fermi-Niveau liegen. Die Zustandsdichte am Fermi-Niveau und somit auch die Wahrscheinlichkeit für Anregungen von Elektron-Loch-Paaren ist bei Eisen also wesentlich höher als bei Kupfer. Deshalb ist zu erwarten, daß die Lebensdauern der Volumenzustände von fcc Eisen kürzer sind als diejenigen von Kupfer, und somit die natürlichen Linienbreiten bei Eisen größer sind als bei Kupfer. Neben einer Austauschspaltung könnte auch dies die Ursache dafür sein, daß der B1-Peak von fcc Eisen gegenüber dem B1-Peak von Kupfer verbreitert ist. Die obige Wert von 0.6 eV ist also als obere Schranke für eine mögliche Austauschspaltung  $\Delta E_{\text{ex}}$  des 4sp-artigen Zustandes einer 8 ML dicken Eisen-Schicht auf Cu(100) zu sehen.

Die Austauschspaltung des 4sp-Bandes in der  $\Gamma\text{XUL}$ -Ebene bei  $k_{\parallel} = 0.76 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\Delta E_{\text{ex}} < 0.6 \text{ eV}$ ) und des beobachtbaren 3d-Bandes bei  $k_{\parallel} = 0^{\circ}$  ( $\Delta E_{\text{ex}} = (1.1 \pm 0.25) \text{ eV}$ ) unterscheiden sich also um mehr als einen Faktor 2. Eine derartig starke Abschwächung der Austauschspaltung der 4sp-Bänder gegenüber den 3d-Bändern wurde auch im ferromagnetischen Übergangsmetall Ni beobachtet (*Donath* 1989b und 1990c, *Starke* 1990). Im LCAO-Modell, welches die Kristall-Wellenfunktionen als Überlagerung von Atomorbitalen beschreibt, liegt die Ursache für diese verminderte Austauschspaltung darin, daß die frei-elektronen-artigen Zustände sich im wesentlichen aus unpolarisierten 4s- und 4p-Zuständen, und nur zu einem geringen Teil aus spin-polarisierten 3d-Zuständen zusammensetzen.

## DER KRISTALL-INDUZIERTER OBERFLÄCHENZUSTAND S3

Bei dem Zustand S3, welcher in Abb. 4.14 etwa 4.4 eV über dem Fermi-Niveau liegt, lassen folgende Gründe vermuten, daß es sich um einen kristall-induzierten Oberflächenzustand handelt:

1. Wie in Abb. 4.15 zu erkennen ist, zeigen die kristall-induzierten Oberflächenzustände S3 der Ni(100)- und Cu(100)-Flächen in der Bandlücke am  $\bar{X}$ -Punkt nur sehr geringe Dispersionen. Der Zustand des 8-ML-Eisen-Films, welcher zwischen S3 von Ni und Cu liegt, zeigt im Rahmen der Meßgenauigkeiten die gleiche Dispersion wie bei Ni und Cu.
2. Rechnungen im Phasenakkumulationsmodell von *Smith* (1985) ist zu entnehmen, daß die Energie eines kristall-induzierten Oberflächenzustandes im wesentlichen durch die Lage der Bandlücke, in welcher er sich befindet, bestimmt wird. Anders als beim einem bildkraft-induzierten Oberflächenzustand hat die Lage des Vakuumniveaus nur geringen Einfluß auf die Energie eines kristall-induzierten Oberflächenzustandes. Die Bandlücke am  $\bar{X}$ -Punkt von fcc Fe(100) ist gegenüber der entsprechenden Bandlücke von Cu(100) um mehr als 2 eV zu höheren Energien verschoben. Die Energie von S3 liegt bei einem 8-ML-Film ( $1.2 \pm 0.1$ ) eV höher als bei der reinen Cu(100)-Fläche (vgl. Abb. 4.15)

Die Linienbreite des Zustandes S3 (FWHM) der 8 ML dicken Eisen-Schicht beträgt ( $1.3 \pm 0.1$ ) eV, während an der Cu(100)-Fläche die Breite mit ( $0.60 \pm 0.05$ ) eV nur knapp über der apparativen Auflösung von 0.4 eV liegt. Diese Verbreiterung könnte drei mögliche Ursachen haben:

1. eine Unordnung in den ersten beiden Lagen des Films, da die Wellenfunktion eines kristall-induzierten Oberflächenzustandes auf die erste Atomlage konzentriert ist.
2. eine verkürzte Lebensdauer des Oberflächenzustandes.

Wie im Zusammenhang mit dem frei-elektronen-artigen Zustand B1 schon diskutiert, ist die Zustandsdichte nahe dem Fermi-Niveau bei Eisen sehr hoch und somit auch die Wahrscheinlichkeit für Erzeugungen von Elektron-Loch-Paaren. Auch bei Nickel ist die Zustandsdichte am Fermi-Niveau sehr hoch. Tatsächlich ergaben Inverse-Photoemissions-Mess-

ungen an der Ni(100)-Fläche (Starke 1990) eine Linienbreite des kristall-induzierten Oberflächenzustandes am  $\bar{X}$ -Punkt von 1.1 eV, ebenfalls deutlich höher als bei Kupfer. Die Vermessung der Linienform des bildkraft-induzierten Oberflächenzustandes der Ni(100)-Fläche mit Hilfe der Zwei-Photonen-Photoemission (Schuppler 1990) ergab eine natürliche Linienbreite, welche über einen Faktor 2 höher ist als die des bildkraft-induzierten Oberflächenzustandes der Ag(100)-Fläche. In der Bandstruktur des Silbers liegen die d-Bänder wie bei Kupfer weit unter dem Fermi-Niveau.

### 3. magnetische Aufspaltung

An der Ni(110)-Fläche stellten Donath *et al.* (1990c) fest, daß die magnetische Aufspaltung eines kristall-induzierten Oberflächenzustandes mit  $(170 \pm 30)$  meV etwa so groß ist wie die Austauschspaltung des sp-Bandes von  $(140 \pm 20)$  meV und etwa halb so groß wie die Austauschspaltung des 3d-Bandes. Da die d-Bänder einer 8-ML-Fe-Schicht auf Cu(100) ein  $\Delta E_{\text{ex}}$  von  $(1.1 \pm 0.25)$  eV aufweisen, könnte zumindest ein Teil der Verbreiterung von S3 auf eine spin-induzierte Aufspaltung zurückzuführen sein.

Da es nicht möglich ist, die Linienbreite des kristall-induzierten Oberflächenzustandes S3 am  $\bar{X}$ -Punkt vorherzusagen, kann die Austauschspaltung dieses Zustandes nur durch spin-aufgelöste Messungen bestimmt werden.

## DER BILDKRAFT-INDUZIERTER OBERFLÄCHENZUSTAND S1

Der bildkraft-induzierte Oberflächenzustand S1 zeigt, da seine  $E(k_{\parallel})$ -Funktion etwa in der Mitte der Bandlücke verläuft, die  $k_{\parallel}$ -Dispersion des freien Elektrons (vgl. Kap. 4.4). Wie schon im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, ist seine Energieposition identisch mit der von S1 der Cu(100)-Fläche. Die  $E(k_{\parallel})$ -Kurve von S1 verläßt die Lücke der projizierten Bandstruktur. Es existieren zwar Volumenzustände mit "passendem"  $k_{\parallel}$ , eine Ankoppelung an diese Zustände ist allerdings nicht möglich. Das Elektron kann also nicht in das Volumen eindringen. Auch in der  $\Gamma$ XUL-Ebene der Ni(100)-Fläche (Starke 1990) wandert S1 aus der projizierten Bandlücke heraus (vgl. Abb. 4.15). Da die Austrittsarbeit der Ni(100)-Fläche größer

als die der Cu(100)- und fcc-Fe(100)-Fläche ist, verläuft S1 von Ni(100) energetisch höher als S1 von Cu(100) und fcc Fe(100).

#### DER 3d-ARTIGE VOLUMENZUSTAND B0

Beide Äste des Zustandes B0 zeigen (vgl. Abb. 4.14) zwischen  $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$  und  $0.6 \text{ \AA}^{-1}$  eine leicht abwärts gerichtete Dispersion. Deshalb verschwindet der untere Ast  $B0_{\uparrow}$  unter das Fermi-Niveau. In diesem  $k_{\parallel}$ -Bereich sagt die Rechnung ebenfalls eine leicht abwärts gerichtete Dispersion voraus.

Da die in Abb. 4.14 dargestellte Rechnung für paramagnetisches fcc Fe ausgeführt wurde, ist B0 nicht austauschgespalten. Für größere  $k_{\parallel}$  allerdings ändert der gemessene Zustand seine Energieposition nicht, während in der Rechnung die Dispersion von B0 weiter nach unten gerichtet ist. Dasselbe Verhalten ist auch in den Ni(100)-Spektren (Starke 1990) zu erkennen (Abb. 4.15). Die Ursache sind möglicherweise nicht k-erhaltende Übergänge in Minoritäts-d-Bänder mit hoher Zustandsdichte.

Eine Rechnung für ferromagnetisches fcc Eisen (Noffke 1988) zeigt den gleichen qualitativen Verlauf der Bänder. Die berechnete Austausch-Aufspaltung von B0 beträgt allerdings  $(2.3 \pm 0.2) \text{ eV}$ ; Sie ist also mehr als doppelt so groß wie in den Messungen für fcc Eisen beobachtet  $(1.1 \pm 0.25) \text{ eV}$  (vgl. Kap. 4.5). Gleich den experimentell bestimmten Minoritäts- und Majoritätsbändern verlaufen auch die gerechneten über die gesamte Brillouinzone nahezu parallel. Da zum einen in den Rechnungen kein Zustand auftaucht, der auch nur annähernd mit dem unteren Ast von B0 in Zusammenhang gebracht werden kann, und zum anderen die "Parallelität" der Äste typisch für eine Austauschspaltung ist, besteht kaum ein Zweifel daran, daß es sich bei  $B0_{\uparrow}$  und  $B0_{\downarrow}$  um Minoritäts- und Majoritäts-Bänder desselben 3d-artigen Zustandes handelt.

Amiri-Hezaveh *et al.* (1986), welche nicht-spinaufgelöste Photoemissionsmessungen an 8 ML dicken Eisen-Filmen auf Cu(100) durchführten, beobachteten keine Austauschspaltung der besetzten 3d-Bänder. Als Obergrenze für eine mögliche Austauschspaltung geben die Autoren  $0.3 \text{ eV}$  an. In dieser Arbeit kann eine Rechnung für ferromagnetisches fcc Eisen an die Meßdaten angepasst werden, in dem die Majoritätsbänder der Rechnung zu höheren Energien verschoben werden. Die Methode, mit der die Dicken der Schichten bestimmt wurden, wird von

*Amiri-Hezaveh et al.* in der Veröffentlichung leider nicht angegeben. Die Tatsache, daß Schichten bis zu einer Dicke von 17 ML ein gut geordnetes Beugungsbild niederenergetischer Elektronen zeigten, läßt allerdings vermuten, daß die Bestimmungen der Schichtdicken in der vorliegenden Arbeit und in der von *Amiri-Hezaveh et al.* (1986) um einen einen Faktor 2 unterschiedliche Ergebnisse liefern. Dies könnte die Ursache für die widersprüchlichen Aussagen über die Austauschspaltung  $\Delta E_{\text{ex}}$  der 3d-Bänder sein.

Im folgenden wird die Verbreiterung der Minoritäts- und der Majoritätslinie des Zustandes  $B_0$  auf Grund seiner endlichen Lebensdauer diskutiert und mit den Ergebnissen von bcc Eisen und anderen Metallen verglichen.

Die Bestimmung der Breite des  $B_{0\uparrow}$ -Peaks ist durch seine Nähe zum Fermi-Niveau erschwert. Aus der relativen Lage der Anstiegskante zum Fermi-Niveau konnte im vorangegangenen Abschnitt geschlossen werden, daß sich das Maximum des Peaks im Bereich von -0.2 eV bis +0.2 eV relativ zum Fermi-Niveau befinden kann. Berücksichtigt man die Steilheit des  $B_{0\uparrow}$ -Peaks auf der höher-energetischen Seite (besonders gut sichtbar im  $(\theta=15^\circ)$ -Spektrum in Abb. 4.13), so wäre, in dem Fall, daß die tatsächliche Lage von  $B_{0\uparrow}$  weiter als 0.1 eV von dem zu beobachtendem Peak entfernt läge, die Intensität von  $B_{0\uparrow}$  um ein Vielfaches höher als die von  $B_{0\downarrow}$ . Die Näherungsrechnungen zum Hubbard-Modell von *Nolting et al.* (1989) für fcc Nickel, sowie Messungen an bcc Eisen (*Kirschner* 1984, *Santoni* 1990) ergeben jedoch, daß die Intensitätsverhältnisse von (spin up)- und (spin down)-3d-Zuständen etwa gleich sein sollten. Unter der Voraussetzung, daß die Intensitäten der Subbänder auch in fcc Eisen-Kristallen etwa gleich sind, läßt sich also die tatsächliche Lage von  $B_{0\uparrow}$  auf 0.1 eV festlegen. Wegen des steilen Abfalls des  $B_{0\uparrow}$ -Peaks, kann die Linienbreite von  $B_{0\uparrow}$  (FWHM) also maximal 0.5 eV betragen. Da die 3d-Bänder nur sehr schwach dispergieren, ist die Verbreiterung infolge der Divergenz des einfallenden Elektronenstrahls zu vernachlässigen. Die natürliche Linienbreite (FWHM) kann also maximal 0.3 eV betragen (Breite der Apparatefunktion : 0.4 eV).

Diese sehr geringe natürliche Linienbreite des Majoritätszustandes von  $B_0$  ist wegen seiner Nähe zum Fermi-Niveau zu erwarten: Zahlreiche Experimente an Metallen (*Altmann* 1988, *Santoni* 1990, *Eberhardt* 1980) und Supraleitern (*Olson* 1990) deuten darauf hin, daß die Lebensdauer eines Zustands umgekehrt proportional zu seiner Energie relativ zur Fermi-Energie  $E_F$  ist.

Die Peaks des Minoritätsbandes  $B_{0\downarrow}$  hingegen zeigen eine beträchtliche Verbreiterung auf Grund der endlichen Lebensdauer des Zustands. Da ebenfalls die Verbreiterung durch die  $k$ -Unschärfe vernachlässigt werden kann, muß nur noch der Einfluß der Apparatefunktion berücksichtigt werden. Es ergibt sich eine natürliche Linienbreite von  $(0.5 \pm 0.1)$  eV (FWHM) bei einer Zustandsenergie über  $E_F$  von  $(1.1 \pm 0.15)$  eV ( $\theta = 0^\circ$ ).

*Santoni und Himpsel* (1990) bestimmten die natürlichen Energieunschärfen der Minoritäts- und Majoritätszustände eines 3d-Bandes am H-Punkt von bcc Eisen. Der Majoritätszustand befand sich ebenfalls direkt am Fermi-Niveau und zeigt eine natürliche Linienbreite von nur 0.1 eV, während der Majoritätszustand  $(1.7 \pm 0.15)$  eV über  $E_F$  lag und seine natürliche Energieunschärfe  $(1.0 \pm 0.1)$  eV (FWHM) betrug. Das Verhältnis  $\alpha$  von Energieunschärfe und Zustandsenergie ( $E - E_F$ ) beträgt bei bcc Eisen also  $(0.6 \pm 0.1)$ , nur wenig über den obigen Messungen an fcc Eisen ( $\alpha = 0.4 \pm 0.1$ )

Durch Vergleich von Messungen an Metallen mit besetzten 3d-Bändern fand *Altmann* (1988) einen linearen Zusammenhang zwischen der Energie ( $E - E_F$ ) eines unbesetzten Zustandes und seiner natürlichen Energieunschärfe und bestimmte ein mittleres  $\alpha$  zu 0.13, welches einen Faktor 3 bis 4 unter den Werten von fcc und bcc Eisen liegt.

Es ist anzunehmen, daß die Ursache für die die kürzeren Lebensdauern bei fcc und bcc Fe gegenüber Metallen mit besetzten d-Bändern in den unterschiedlichen elektronischen Strukturen liegen: bei Eisen liegen die flachen d-Bänder am Fermi-Niveau und daher ist die Zustandsdichte am Fermi-Niveau und somit die Wahrscheinlichkeit für Elektron-Loch-Paar-Erzeugungen sehr hoch. Wie schon diskutiert, könnte dies auch die Ursache für die Verbreiterung des kristall-induzierten Zustandes sein, jedoch sind bei diesem Zustand andere mögliche Ursachen (Spin-Aufspaltung und Rauigkeit der Oberfläche) nicht auszuschließen.

Insgesamt ordnen sich Volumen- und Oberflächenzustände eines 8 ML dicken fcc-Eisen-Films auf Cu(100) in die Systematik der Bandstrukturen anderer fcc Metalle (Kupfer und Nickel) ein. Die Energieposition des gemessenen frei-elektronen-artigen Volumenzustandes zeigt eine gute Übereinstimmung mit einer selbstkonsistenten Volumen-Bandstrukturrechnung für paramagnetisches fcc



Eisen (Noffke 1988). Die beobachtete Austauschspaltung eines 3d-Bandes von  $(1.1 \pm 0.25)$  eV ist um einen Faktor 2 geringer als von einer ferromagnetischen Bandstrukturrechnung vorhergesagt und auch geringer als die Austauschspaltung von bcc Eisen am H-Punkt (Santoni 1990)  $((1.8 \pm 0.25)$  eV).

Aus den Linienbreiten der beobachteten 3d-artigen Zustände eines 8 ML dicken Eisen-Films auf Cu(100) ergibt sich, daß die Lebensdauern der Volumenzustände um etwa einen Faktor 3 kürzer sind als bei Übergangsmetallen mit besetzten d-Bändern. Auch die unbesetzten 3d-Zustände von kubisch-raumzentrierten Eisen-Einkristallen (Santoni 1990) zeigten sehr kurze Lebensdauern. Die Ursache ist vermutlich, daß Eisen eine sehr hohe Zustandsdichte am Fermi-Niveau und somit eine hohe Wahrscheinlichkeit für Elektron-Loch-Paar-Bildungen besitzt.

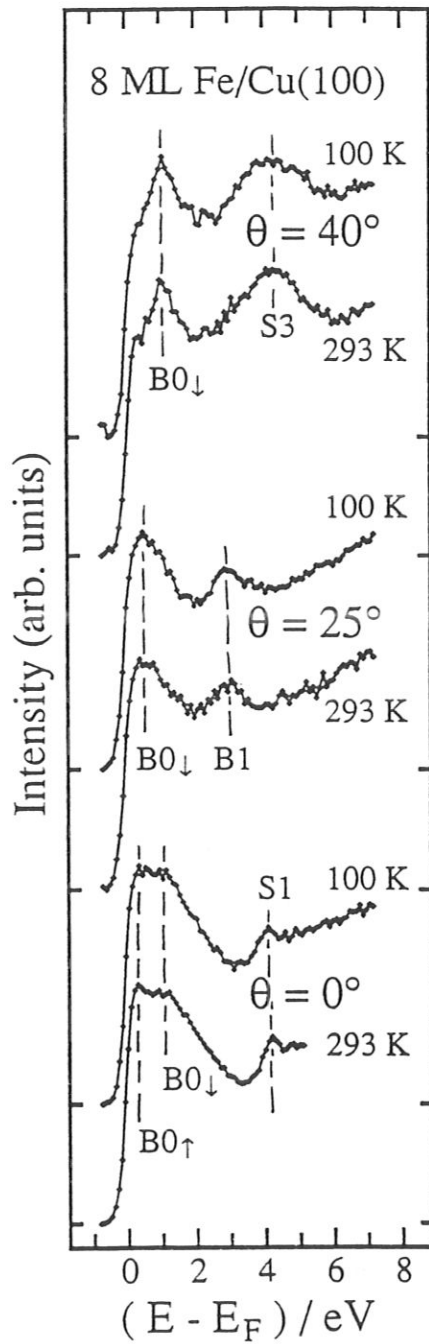
#### 4.7 TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER ELEKTRONISCHEN ZUSTÄNDE UND DES MAGNETISMUS

Kühlt man epitaktische Eisen-Filme von Zimmertemperatur auf Temperaturen unter 200 K ab, so verändern diese ihre Gitterstruktur (vgl. Kap. 3.3):

Die lateralen kompressiven Spannungen in den Schichten erhöhen sich und die Oberflächenatome entfernen sich aus ihren fcc Gitterpositionen und bilden schichtdickenabhängig (1x5)- und (1x2)-Rekonstruktionen. Wie werden sich diese geometrischen Veränderungen der Schichten auf deren elektronische Struktur auswirken? Ferromagnetismus zeigt generell eine Temperaturabhängigkeit (vgl. Kap. 4.3). Wird die Austauschspaltung des 3d-Bandes am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt sich temperaturabhängig verändern?

Es wurden Isochromatenspektren einer 8 ML dicken Eisen-Schicht aufgenommen. Bei dieser Schichtdicke hat sich -wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt- weitgehend die Volumen-Bandstruktur von fcc Eisen ausgebildet. In Abb. 4.17 sind Isochromatenspektren für die Einfallswinkel  $\theta = 0^\circ$ ,  $25^\circ$  und  $40^\circ$  dargestellt. Für jeden Einfallswinkel wurden Messungen bei Proben Temperaturen von 293 K und 100 K durchgeführt.

Durch die Rekonstruktionen wird sich die Brillouinzone der Oberfläche verändern, das heißt die Komponente des Elektronen-Wellenvektors parallel zur Oberfläche  $k_{\parallel}$  kann beim Eintritt in den Kristall reziproke Gittervektoren der Oberfläche  $G_{\parallel}$  aufnehmen (sogenannter Oberflächen-Umklapp-Prozess) und somit



**Abb. 4.17**

*Temperaturabhängigkeit von Inversen Photoemissionsspektren eines 8 ML dicken Fe-Films auf Cu(100) für drei verschiedene Elektronen-Einfallswinkel  $\theta$ . Die Photonen-Nachweisenergie  $\hbar\omega$  betrug  $(9.4 \pm 0.2)$  eV. Die Spektren wurden bei den Temperaturen 100 K und 293 K aufgenommen.*

an zusätzliche Zustände ankoppeln. Übergänge, welche durch die Rekonstruktionen zusätzlich induziert wurden, waren in den Isochromatenspektren allerdings nicht zu erkennen.

Im folgenden werden die Einflüsse der Rekonstruktion auf die verschiedenen unbesetzten elektronischen Zustände in der IXUL-Ebene diskutiert.

### DER KRISTALL-INDUZIERTER OBERFLÄCHENZUSTAND S3

In den Spektren für  $\theta = 40^\circ$  ist der kristall-induzierte Oberflächenzustand S3 zu beobachten. Seine Energie wird durch den Temperaturwechsel nicht verändert. Bei tiefer Temperatur hat sich die Breite von S3 von  $(1.8 \pm 0.1)$  eV auf  $(2.4 \pm 0.1)$  eV deutlich erhöht. Da die Wellenfunktionen der kristall-induzierten Oberflächenzustände in den ersten beiden Atomlagen lokalisiert sind, sind diese besonders empfindlich auf die stattfindenden Veränderungen in den beiden obersten Atomlagen der Schichten.

### DER BILDKRAFT-INDUZIERTER OBERFLÄCHENZUSTAND S1

Energie, Breite und Intensität von S1 zeigen keine Veränderungen beim Abkühlen der Probe von Zimmertemperatur auf 100 K (siehe  $0^\circ$ -Spektren). Durch Probenstrommessungen (siehe Kap. 4.5) konnte auch eine Änderung der Austrittsarbeit innerhalb des Fehlers der Messung ( $\pm 0.15$  eV) nicht festgestellt werden. Folglich hat sich auch die Bindungsenergie des Oberflächenzustands nicht verändert (vgl. Kap. 4.5).

### DER FREI-ELEKTRONEN-ARTIGER VOLUMENZUSTAND B1

In Abb. 4.17 ist durch Vergleich der  $25^\circ$ -Spektren zu erkennen, daß Intensität, Breite und energetische Lage von B1 bei Zimmertemperatur und 100 K gleich sind. Da die Wellenfunktion von B1 über den gesamten Kristall verteilt ist, ist dies ein Indiz dafür, daß sich die Gitterstruktur der Schichten mit Erniedrigung der Temperatur nicht wesentlich verändert.

## DER 3d-ARTIGE VOLUMENZUSTAND B0

Messungen des Magnetismus von fcc Eisen-Schichten auf Cu(100) ermitteln große Veränderungen in dem Temperaturbereich zwischen 100 K und 300 K:

*Pescia et al.* (1987a) beobachteten, daß die Polarisation der Photoelektronen von 6-ML- und 10-ML-Schichten (die Schichtdicken wurden mit unserer Eichung Neuberechnet) bei einer Erhöhung der Proben temperatur von 100 K auf 300 K um etwa einen Faktor 4 abnahm. Bei  $(390 \pm 30)$  K verschwand die Polarisation der Photoelektronen vollständig.

Kerr-Effekt-Messungen von *Liu et al.* (1988a und 1988b) zeigen eine Abnahme der Koerzitivfeldstärke in den Hysteresekurven eines 4-ML-Films um mehr als einen Faktor 2 bei Erhöhung der Temperatur von 110 K auf 293 K.

Die starken Änderungen in der makroskopischen Magnetisierung, welche *Pescia et al.* beobachteten, sollten den Majoritäts- und des Minoritätszustand des 3d-Bandes B0 verändern: Wie in Kap. 4.3 beschrieben, existieren in dem Modell kurzreichweitiger magnetischer Ordnung nur über wenige Gitterplätze ausgedehnte Bereiche, innerhalb derer die lokalen Spinnomente unabhängig von der Temperatur ausgerichtet sind und eine lokale Bandstruktur existiert. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Ausrichtung der magnetischen Momente der Bereiche ab (siehe Abb. 4.3), die lokalen Bandstrukturen bleiben jedoch erhalten. Deshalb ist zu erwarten, daß in spinaufgelösten Messungen, die über eine Vielzahl von Bereichen mitteln, im Modell der kurzreichweitigen magnetischen Ordnung die Austauschspaltung temperaturunabhängig ist und sich lediglich das Intensitätsverhältnis von Majoritäts- zu Minoritätszustand temperaturabhängig verändert. In Abb. 4.4 ist das Temperaturverhalten spin-aufgelöster Spektren im Modell kurzreichweitiger Ordnung simuliert. In einer *nicht*-spinaufgelösten Messung, in der die 'spin up'- und 'spin down'-Spektren addiert werden, ändert sich auch das Intensitätsverhältnis von Majoritäts- zu Minoritätspeak nicht.

Würde sich der Magnetismus jedoch wie vom Stoner-Modell vorausgesagt verhalten (vgl. Kap. 4.3), so sollte sich mit zunehmender Temperatur die Austauschspaltung verringern. Den  $0^\circ$ -Spektren in Abb. 4.17 ist zu entnehmen, daß sich die Austauschspaltung von  $(1.1 \pm 0.25)$  eV innerhalb der Meßgenauigkeit bei einem Temperaturwechsel zwischen 100 K und 293 K nicht

verändert und auch das Intensitätsverhältnis von Minoritäts- zu Majoritätspeak sich nicht verändert. Da die makroskopische Magnetisierung (*Pescia* 1987a, *Liu* 1988a und 1988b) sich jedoch um einen Faktor 2 bis 3 ändert (siehe oben), kann aus den Messungen abgeleitet werden, daß sich der Magnetismus einer 8 ML dicken fcc-Eisen-Schicht auf Cu(100) wie von dem Modell der kurzreichweitigen Ordnung vorhergesagt verhält.

## 5 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde die geometrische und elektronische Struktur ultradünner magnetischer Eisen-Schichten auf einer Cu(100)-Unterlage untersucht.

Eisen als Volumenmaterial nimmt bei Raumtemperatur eine kubisch-raumzentrierte Gitterstruktur ein. Epitaktische Eisen-Schichten auf einer Cu(100)-Fläche hingegen liegen bis zu einer Schichtdicke von 8 Atomlagen in einer leicht tetragonal verzerrten kubisch-flächenzentrierten (fcc) Gitterstruktur vor.

Der Wachstumsmechanismus der Schichten, der in früheren Arbeiten widersprüchlich diskutiert wird, konnte durch die Kombination von Auger-Elektronenspektroskopie und Rutherford'scher Rückstreuungsspektroskopie aufgeklärt werden. Zunächst bilden sich Inseln aus, welche zwei Atomlagen hoch sind. Diese Inseln wachsen zu einer, die Oberfläche benetzenden, Doppellage zusammen. Nach Ausbildung der ersten Doppellage konnte erneut die Ausbildung einer Doppellage nachgewiesen werden. Diese Wachstumsform wurde bisher nur einmal an dem System Au/Ag(110) (*Fenter 1990*) beobachtet.

Mit Hilfe der Inversen Photoemission wurden in der vorliegenden Arbeit erstmals die unbesetzten elektronischen Zustände von fcc-Eisen-Schichten auf Cu(100) untersucht. Eine Erhöhung der Schichtdicke bewirkt einen kontinuierlichen Übergang von der fcc-Kupfer-Bandstruktur zu einer Bandstruktur, wie sie von einer selbstkonsistenten Rechnung für fcc Eisen vorhergesagt wurde. Bei einer Schichtdicke von 8 Atomlagen hat sich die fcc Eisen-Bandstruktur nahezu vollständig ausgebildet. Die energetischen Verschiebungen der Oberflächenzustände in Abhängigkeit von der Schichtdicke lassen sich im Rahmen des Phasenakkumulationsmodells verstehen.

Aus den Linienbreiten der beobachteten 3d-artigen Zustände eines 8 Atomlagen dicken Eisen-Films auf Cu(100) ergibt sich, daß die Lebensdauern der Volumenzustände um etwa einen Faktor 3 kürzer sind als bei Metallen mit vollständig besetzten d-Bändern. Auch die unbesetzten 3d-Zustände von kubisch-raumzentrierten Eisen-Einkristallen (*Santoni 1990*) zeigen sehr kurze Lebensdauern. Die Ursache ist vermutlich, daß Eisen eine sehr hohe Zustandsdichte am Fermi-Niveau und somit eine hohe Wahrscheinlichkeit für Elektron-Loch-Paar-Bildungen besitzt.

Die Austauschspaltung der 3d-Bänder gibt Auskunft über die spontane Magnetisierung der Schichten. Sie nimmt mit zunehmender Schichtdicke kontinuierlich zu und beträgt  $(1.1 \pm 0.25)$  eV bei einer "volumen-artigen" Schicht von 8 Atomlagen Dicke. Diese Austauschspaltung liegt einen Faktor zwei unter der von einer selbstkonsistenten Bandstrukturrechnung für ferromagnetisches fcc Eisen vorhergesagten Austauschspaltung und ist ebenfalls geringer als die Austauschspaltung von kubisch-raumzentriertem (bcc) Eisen (Santoni 1990):  $(1.8 \pm 0.25)$  eV.

Obgleich die Ordnung der epitaktischen Schichten oberhalb einer Schichtdicke von 8 Atomlagen abnimmt, nimmt die spin-induzierte Aufspaltung des 3d-Zustandes weiter zu und erreicht bei einer Schichtdicke von 21 ML den Wert von bcc Eisen.

Werden die 8-ML-Filme auf 100 K abgekühlt, rekonstruieren die Filme auf Grund der zunehmenden lateralen Spannung. Dies äußert sich in einer Verbreiterung des kristall-induzierte Oberflächenzustandes, dessen Wellenfunktion in den beiden obersten Atomlagen lokalisiert ist.

Wie Messungen anderer Gruppen zeigen, nimmt bei Erniedrigung der Probertemperatur auf 100 K die über makroskopische Flächen gemittelten Magnetisierung um einen Faktor 2 bis 3 zu. Die Peak-Lagen und Intensitäten der 'spin up'- und 'spin down'-Zustände des 3d-Bandes ändern sich jedoch nicht bei einer solchen Temperaturänderung. Dieses Verhalten, welches sich auch bei bcc Eisen zeigt (Kisker 1985), wird von dem Modell kurzreichweitiger magnetischer Ordnung vorhergesagt. In diesem Modell bleiben die lokalen Spinmomente innerhalb von Bereichen, welche nur wenige Gitterplätze groß sind, bei Temperaturänderung in Betrag und Richtung unverändert. Mit zunehmender Temperatur nimmt jedoch die Ausrichtung der Gesamtmomente der Bereiche zueinander ab.

## LITERATURVERZEICHNIS:

Altmann W.,

(1988), Dissertation Universität Würzburg und Report 9/66 des  
Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik, W-8046 Garching.

Altmann W., Donath M., Dose V., Goldmann A.,

(1985), *Solid State Commun.* **53**, 209.

Amiri-Hezaveh A., Jennings G., Pescia D., Willis R. F.,

Prince K., Surman M., Bradshaw A.,

(1986), *Solid State Communication* **57**, 329.

Argile C., Rhead G. E.,

(1989) *Surf. Sci. Reports* **10**, 277.

Ashcroft N. W., Mermin N. D.,

(1976), *Solid State Physics* (Holt, Rinehart & Winston, New York).

Bauer E.,

(1958), *Z. Krist.* **110**, 372, 395.

Bauer E.,

(1982), *Appl. of Surf. Sci.* **11/12**, 479.

Bauer E.,

(1986), *Phys. Rev. B* **33**, 3657.

Bennett W. R., Schwarzacher W., Egelhoff Jr. W. F.,

(1990), *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3169.

Benzinger J., Madix R. J.,

(1980), *Surf. Sci.* **94**, 119.

Bevington P. R.,

(1969), *Data Reduction and Error Analysis for the physical sciences*  
(McGraw-Hill, New York).

Borstel G.,

(1985), *Appl. Phys. A* **38**, 193.

Bouckaert L. P., Smoluchowski R., Wigner E. P.,

(1936), *Phys. Rev.* **50**, 58.

Bradshaw A. M., Ortega A., Hoffmann F. M.,

(1982), *Surf. Sci.* **119**, 79.



- Bross H., Schiekel B.,  
(1982), priv. Mitteilung.
- Capellmann H.,  
(1979), Z. Phys. B **34**, 29.
- Chambers S. A., Wagener T. J., Weaver J. H.,  
(1987), Phys. Rev. B **36**, 8992.
- Chester M. A., McDougall G. S., Pemble M. E., Sheppard N.,  
(1985), Surf. Sci. **164**, 425, und darin angegebene Referenzen.
- Clarke A., Rous P. J., Arnott M., Jennings G., Willis R. F.,  
(1987a), Surface Sci. **192**, L843.
- Clarke A., Jennings G., Willis R. F., Rous P. J., Pendry J. B.,  
(1987b), Surface Sci. **187**, 327.
- Clarke L. J.,  
(1985), *Surface Crystallography* (Wiley & Sons, Chichester), 100.
- Chu W., Mayer J. W., Nicolet M.,  
(1978), *Backscattering spectroscopy* (Academic press, New York).
- Cornwell J. F.,  
(1969), *Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids*  
(J. Wiley & Sons, New York).
- Darici Y., Marcano J., Min H., Montano P. A.,  
(1989), Surf. Sci. **217**, 521.
- Daum W., Stuhlmann C., Ibach H.,  
(1988a), Phys. Rev. Lett. **60**, 2741.
- Daum W.,  
(1988b), dissertation T.H. Aachen and report No. 2221  
of the Kernforschungsanlage Jülich, W-5170 Jülich, FRG.
- De Miguel J. J., Cebollada A., Gallego J. M., Miranda R., Schneider C. M.,  
Schuster P., Kischner J.,  
(1990), *Influence of the Growth Conditions on the Magnetic Properties:  
from Monolayers to Superlattices*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- Desinger K.,  
(1989), Dissertation Universität Würzburg und Report 9/72 des  
Max-Planck-Institutes für Plasmaphysik, W-8046 Garching.
- Donath M.,

- (1989a), Appl. Phys. A **49**, 351.
- Donath M.,  
(1989b), Dissertation Universität Würzburg und Report 9/71 des  
Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik, W-8046 Garching.
- Donath M., Scholl D., Siegmann H. C., Kay E.,  
(1990a), *Probing Depth of the Low Energy Cascade Electrons from  
a Transition Metal*, Appl. Phys. A, im Druck.
- Donath M., Scholl D., Mauri D., Kay E.,  
(1990b), *Interlayer Magnetic Coupling in Ferromagnet/Cr  
Trilayer Structures*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- Donath M., Dose V., Ertl K., Kolac U.,  
(1990c), Phys. Rev. B **41**, 5509.
- Donnay J. D. H., Donnay G., *Crystal Data Determinative Tables*,  
(1963) (American Crystallographic Association).
- Dose V.,  
(1977), Appl. Phys. **14**, 117.
- Dose V., Reusing G.,  
(1980), Appl. Phys. **23**, 131.
- Dose V., Fauster Th., Scheidt H.,  
(1981), J. Phys. F: Metal Phys. **11**, 1801.
- Dose V.,  
(1983), Progress in Surf. Sci. **13**, 225.
- Dose V.,  
(1985a), Surf. Sci. Reports **5**, 337 und darin angegebene Referenzen.
- Dose V.,  
(1985b), Appl. Surf. Sci. **22/23**, 338.
- Dose V., Fauster Th., Schneider R.,  
(1986), Appl. Phys. A **40**, 203.
- Drube R.,  
(1989), Dissertation Universität Bayreuth und Report 9/78 des  
Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik.
- Eberhardt W., Plummer E. W.,  
(1980), Phys. Rev. B **21**, 3245.
- Echenique P. M., Pendry J. B.,

- (1978), *J. Phys. C* **11**, 2065.
- Eckardt H., Fritsche L.,  
(1987), *J. Phys. F* **17**, 925.
- Eckstein W.,  
(1990), private Mitteilung.
- Ertl G., Küppers J.,  
(1985), *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*  
(VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim).
- Egawa C., McCash E. M., Willis R. F.,  
(1989), *Surf. Sci.* **215**, L271.
- Fauster Th.,  
(1989), private Mitteilung.
- Fenter P., Gustafsson T.,  
(1990), *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1142.
- Fischer N., Schuppler S., Fauster Th., Steinmann W.,  
(1990), *Phys. Rev. B* **42**, 9717.
- Gartland P. O., Berge S., Slagsvold B. J.,  
(1973), *Phys. Norv.* **7**, 39.
- Germer R., Dürr W., Krewer J. W., Pescia D., Gudat W.,  
(1988), *Appl. Phys.* **A47**, 393.
- Giesen K., Hage F., Himpsel F. J., Riess H. J., Steinmann W.,  
(1987), *Phys. Rev. B* **35**, 971.
- Goldmann A., Donath M., Altmann W., Dose V.,  
(1985), *Phys. Rev. B* **32**, 837.
- Hohenberg P., Kohn W.,  
(1964), *Phys. Rev.* **136**, B864.
- Hopster H., Raue R., Güntherodt G., Kisker E., Clauberg R., Campagna M.,  
(1983), *Phys. Rev. Lett.* **51**, 829.
- Hong Li, Tonner B. P.,  
(1990), *Surf. Sci.* **237**, 141.
- Hulbert S. L., Johnson P. D., Stoffel N. G., Royer W. A., Smith N. V.,  
(1985), *Phys. Rev. B* **31**, 6815.
- Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T., Gleiser M., Kelley K. K.,  
(1973), *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*

- (American Society for Metals, Metals Park, OH).
- Jacob W., Dose V., Kolac U., Fauster Th. und Goldmann A.  
(1986), Z. Phys. B **63**, 459 und darin angegebene Referenzen.
- Jona F., Marcus P. M.,  
(1989), Surf. Sci. **223**, L897.
- Jonker B. T., Prinz G. A.,  
(1986), Surf. Sci. **172**, L568.
- Kane E. O.,  
(1964), Phys. Rev. Lett. **12**, 97.
- Kawamura T., Sakamoto T. and Ohta K.,  
(1986), Surf. Sci. **171**, L409.
- Kevan S. D.,  
(1983), Phys. Rev. Lett. **50**, 526.
- Kirschner J.,  
(1988), in: *Surface and Interface Characterization by Electron Optical Methods*, Eds.: Howie A., Valdre U., NATO ASI Series, Series B: Physics Vol. 191, 267 (Plenum Press, New York).
- Kirschner J., M. Glöbl, Dose V., Scheidt H.,  
(1984), Phys. Rev. Lett. **53**, 612.
- Kisker E., Clauberg R., Gudat W.,  
(1985), Z. Phys. B **61**, 453.
- Kisker E.,  
(1987), in: *18. IFF-Ferienkurs: Synchrotronstrahlung in der Festkörperforschung*, herausgegeben von der KFA-Jülich, D-5170 Jülich.
- Lee Y. C., Min H., Montano P.A.,  
(1986), Surf. Sci. **166**, 391.
- Liu C., Moog E. R., Bader S. D.,  
(1988a), J. Appl. Phys. **64**, 5325.
- Liu C., Moog E. R., Bader S. D.,  
(1988b), Phys. Rev. Lett. **60**, 2422.
- Lu S. H., Quinn J., Tian D., Jona F., Marcus P. M.,  
(1989), Surf. Sci. **209**, 364.
- Macedo W. A. A., Keune W.,  
(1988), Phys. Rev. Letters **61**, 475.

- Magnan H., Chandesris D., Villette B., Heckmann O., Lecante J.,  
 (1990), *EXAFS study of the local order in metastable fcc iron films*,  
 , eingereicht bei Surf. Sci. .
- Mayer J. W., Rimini E.,  
 (1977), *Ion Beam Handbook for Material Analysis* (Academic Press, New York).
- McRae E. G.,  
 (1979), Rev. Mod. Phys. **51**, 541.
- Mommel N.,  
 (1990), Dissertation Universität Bayreuth, erscheint demnächst als  
 Report des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik, W-8046 Garching.
- Mezey L. Z. und Giber J.,  
 (1982), Japan J. Appl. Phys. **21**, 1569.
- Montano P. A., Fernando G. W., Cooper B. R., Moog E. R.,  
 Naik H. M., Bader S. D.,  
 (1987), Phys. Rev. Lett. **59**, 1041.
- Noffke J.,  
 (1988), private Mitteilung.
- Nolting W.,  
 (1986), *Quantentheorie des Magnetismus*, Band 1 und 2 (Teubner, Stuttgart).
- Nolting W., Borgie W., Dose V., Fauster Th.,  
 (1989), Phys. Rev. B **40**, 5015.
- Olson C. G., Liu R., Lynch D. W.,  
 (1990), eingereicht bei Phys. Rev. B.
- Onellion M. F., Fu C. L., Thompson M. A., Erskine J. L., Freeman A. J.,  
 (1986), Phys. Rev. B **33**, 7322.
- Onellion M., Thompson M. A., Erskine J. L., Duke C. B., Paton A.,  
 (1987), Surface Sci. **179**, 219.
- Palmberg P. W., Rhodin T. N.,  
 (1968), J. Chem. Phys. **49**, 134 und 147.
- Pappas D. P., Kämper K.-P., Hopster H.,  
 (1990), Phys. Rev. Letters **64**, 3179.
- Parkin S. S. P., More N., Roche K. P.,  
 (1990), Phys. Rev. Lett. **64**, 2304.
- Pearson W. B.,

- (1958), *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, 627  
(Pergamon, New York).
- Pendry J. B., Gurman S. J.,  
(1975), *Surf. Sci.* **49**, 87.
- Pescia D., Stampanoni M., Bona G. L., Vaterlaus A., Willis R. F., Meier F.,  
(1987a), *Phys. Rev. Letters* **58**, 2126.
- Pescia D., Zampieri G., Stampanoni M., Bona G. L., Willis R. F., Meier F.,  
(1987b), *Phys. Rev. Letters* **58**, 933.
- Pescia D., Stampanoni M., Bona G. L., Vaterlaus D.,  
Meier F., Jennings G., Willis R. F.,  
(1988), *Phys. Rev. Letters* **60**, 2559.
- Pescia D., Kerkmann D., Schumann F., Gudat W.,  
(1990), *Z. Physik B* **78**, 475.
- Penn D. R.,  
(1987), *Phys. Rev. B* **35**, 482.
- Pinski F. J., Staunton J., Gyorffy B. L., Johnson D. D., Stocks G. M.,  
(1986), *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2096.
- Pound G. M., Hirth J. P.,  
(1962), in: *Condensation and Evaporation of Solids*, p. 475,  
Rutner E., Goldfinger P., Hirth J. P., Eds. (Gordon and Breach, New York).
- Powell C. J.,  
(1974), *Surf. Sci.* **44**, 29.
- Pritchard J.,  
(1979), *Surf. Sci.* **79**, 231.
- Röntgen W. C.,  
(1895), *Sitz. Ber. Med. Phys. Ges. Würzburg*, 137.
- Rogozik J.,  
(1986), Dissertation Universität Würzburg.
- Santoni A., Himpsel F. J.,  
(1991), *Phys. Rev. B* **43**, 1305.
- Schneider C. M., Bressler P., Schuster P.,  
Kirschner J., de Miguel J. J., Miranda R.,  
(1990a), *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1059.
- Schneider C. M.,

- (1990b), Dissertation Freie Universität Berlin.
- Schneider R.,  
 (1989), Dissertation der Uni Bayreuth und Report 9/75 des  
 Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik, W-8046 Garching.
- Schoenlein R. W., Fujimoto J. G., Eesley G. L., Capehart T. W.,  
 (1988), Phys. Rev. Lett. **61**, 2596.
- Schuppler S., Fischer N., Fauster Th., Steinmann W.,  
 (1990a), Appl. Phys. A **51**, 322.
- Schuppler S.,  
 (1990b), private Mitteilung.
- Schwoebel R. L.,  
 (1964), Surf. Sci. **2**, 356.
- Schwarzacher W., Allison W., Willis R. F., Penfold J., Ward R. C.,  
 Jacob I., Egelhoff W. F., Jr.,  
 (1989), Solid State Com. **71**, 563.
- Seah M. P.,  
 (1972), Surf. Sci. **32**, 703.
- Seah M. P., Dench W. A.,  
 (1979), Surface and Interface Analysis **1**, 2.
- Shelton H., Cho A. Y. H.,  
 (1966), J. Appl. Phys. **37**, 3544.
- Siegbahn K., Gelius U., Siegbahn H., Olsen E.,  
 (1970), Phys. Lett. A **32**, 221.
- Smith N. V. und Mattheis L. F.,  
 (1974), Phys. Rev. B **9**, 1341.
- Smith N. V.,  
 (1979), Phys. Rev. B **19**, 5019.
- Smith N. V.,  
 (1985), Phys. Rev. B **32**, 3549.
- Stampanoni M., Vaterlaus A., Aeschlimann M., Meier F., Pescia D.,  
 (1988), J. Appl. Phys. **64**, 5321.
- Starke K.,  
 (1990), Dissertation Universität Bayreuth.
- Steigerwald D. A., Egelhoff W. F., Jr.,

- (1987), *Surf. Sci.* **192**, L887.
- Steigerwald D. A., Egelhoff W. F. Jr.,  
(1988a), *Phys. Rev. Letters* **60**, 2558.
- Steigerwald D. A., Jacob I., Egelhoff W. F., Jr.,  
(1988b), *Surf. Sci.* **202**, 472.
- Steinmann W.,  
(1989), *Appl. Phys. A* **49**, 365.
- Straub D., Himpsel F. J.,  
(1984), *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1922.
- Stuhlmann C., Beckers U., Ibach H.,  
(1990a), *Surf. Sci. Lett.* **230**, L180.
- Stuhlmann C., Beckers U., Thomassen J., Wuttig M., Ibach H.,  
(1990b), *Order-Disorder Transition of 6 ML Fe Films on the Cu(100) Surface*,  
eingereicht bei Proceedings of the Third International Conference on the  
Structure of Surfaces (ICSOS-3), Eds.: Van Hove M. A. et al (Springer).
- Stull D. R., Prophet H.,  
(1971), *JANAF Thermochemical Tables*, NSRDS-NBS 37  
(National Bureau of Standards, Washington, D. C. 20234).
- Van Hove M. A., Tong S. Y.,  
(1979), *Surface Crystallography by LEED* (Springer, New York).
- Weast R. C., Astle M. J., Beyer W. H.,  
(1985), *Handbook of Chemistry and Physics*, B-243,  
(CRC Press, Boca Raton, Florida).
- Ziegler J. F.,  
(1977), *Helium : Stopping Powers and Ranges in All Elemental Matter*  
(Pergamon, New York).



## *DANKSAGUNGEN:*

*Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.*

*Herrn Prof. V. Dose für die Möglichkeit die Arbeit in der von Ihm geleiteten Abteilung durchzuführen, die interessante Themenstellung und etliche Anregungen.*

*Dr. K. Desinger, der mich mit nahezu unbegrenzter Geduld mit den Tücken der Apparatur 'Julia' vertraut machte und bei Hard- und Software-Problemen fast immer helfen konnte.*

*Dr. Th. Fauster für die zeitraubenden Kämpfe mit dem 'combined interpolation scheme' und die vielen hilfreichen wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen.*

*Dr. R. Schneider, der ein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit zeigte und mich immer wieder tatkräftig unterstützte.*

*Dr. N. Memmel, für die gemeinsamen Diskussionen interessanter physikalischer Zusammenhänge.*

*Dr. R. Drube, dessen Bemerkungen und Laute immer wieder erheiterten.*

*Dr. B. M. U. Scherzer, der mich geduldig in die Experimentiertechniken an den Ionen-Beschleunigern einführte.*

*Der Labormannschaft: Dr. K. Desinger, Dr. H. Dürr, Dr. Th. Fauster und Dr. R. Schneider für die inspirierende und aktivierende Laboratmosphäre.*

*Allen Technikern der Abteilung Oberflächenphysik und der Zentralen Werkstätten des Max-Planck-Institutes für Plasmaphysik.*

*Diplom-Physiker B. Senftinger für die kameradschaftliche und entspannende Atmosphäre im Büro.*

*Meinen Jogging-Partnern für die erfrischenden mittäglichen Ausflüge.*

*Schließlich möchte ich meiner Ehefrau Catherine McSharry für Ihre Unterstützung danken.*

Bayreuth, den 26. Januar 1991

*H. Glatzel*  
(Holger Glatzel)