

**Shockley-Oberflächenzustände unter dem  
Einfluss von Austausch- und  
Spin-Bahn-Wechselwirkung**

**Christian Eibl**

**2011**



**Experimentelle Physik**

**Shockley-Oberflächenzustände unter dem  
Einfluss von Austausch- und  
Spin-Bahn-Wechselwirkung**

**Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster**

**vorgelegt von**

**Christian Eibl**

**aus Münster**

**2011**

---

Dekan:	Prof. Dr. Tilman Kuhn
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Markus Donath
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Helmut Kohl
Tag der mündlichen Prüfung:	31.01.2012
Tag der Promotion:	31.01.2012

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Oberflächenzustände</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Inverse Photoemission</b>	<b>7</b>
<b>4</b>	<b>Experiment</b>	<b>11</b>
<b>5</b>	<b>Austausch-Wechselwirkung I: h-BN/Ni(111)</b>	<b>19</b>
5.1	Motivation . . . . .	19
5.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	20
<b>6</b>	<b>Austausch-Wechselwirkung II: Ni/GaAs(001)</b>	<b>33</b>
6.1	Motivation . . . . .	33
6.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	34
<b>7</b>	<b>Austausch-Wechselwirkung III: Fe(001) und O/Fe(001)</b>	<b>41</b>
7.1	Motivation . . . . .	41
7.2	Das Substrat Pd(001) . . . . .	42
7.3	Fe-Schichten auf Pd(001) . . . . .	52
7.4	p(1x1)O/Fe(001) . . . . .	57
7.5	Überoxidierte O/Fe(001)-Oberfläche . . . . .	62
7.6	Fazit . . . . .	66
<b>8</b>	<b>Spin-Bahn-Wechselwirkung: Au(111)</b>	<b>69</b>
8.1	Motivation . . . . .	69
8.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	72

<b>9 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>85</b>
---------------------------------------	-----------

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>i</b>
-----------------------------	----------

# 1 Einleitung

Vermutlich jeder Student der Quantenmechanik wurde in einer Vorlesung oder Übungsaufgabe mit dem Problem des „Elektrons in einem Potentialkasten“ konfrontiert. Man lernt, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons auf den Raum zwischen den zwei Potentialwänden lokalisiert ist, mit exponentiell abfallender Amplitude nach außen. Im Jahr 1932 zeigte der sowjetische Physiker Igor Tamm, dass sich ebenfalls eine solche lokalisierte Lösung ergibt, wenn eine der beiden Potentialwände „durch ein periodisches Potentialfeld ersetzt“ wird (Tamm 1932). Dann gibt es Lösungen, bei denen die „entsprechende Elektronenwelle an dem Potentialgitter total reflektiert sein wird“ und „das Elektron zwischen der Potentialwand [...] und dem Potentialgitter [...] eingesperrt“ ist.

Dieses eindimensionale Modell ist auf drei Dimensionen erweiterbar und ist die erste Beschreibung für elektronische Oberflächenzustände eines kristallinen Festkörpers. Oberflächenzustände sind Zustände, die an der Oberfläche eines Festkörpers lokalisiert sind und exponentiell sowohl in Richtung des periodischen Festkörpers als auch in Richtung des Vakuums abfallen. Heute gibt es genauere Modelle und Oberflächenzustände werden nach verschiedenen Arten klassifiziert. Da sie sich an der Oberfläche befinden, ist intuitiv einsichtig, dass sie zum Beispiel eine große Rolle bei chemischen Reaktionen spielen können. Zudem sind sie durch die Miniaturisierung elektronischer Bauteile nicht zu vernachlässigen, da bei einer Verkleinerung eines Körpers das Zahlenverhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen größer wird.

Da Elektronen zusätzlich einen Spin tragen, stellt sich ebenfalls die Frage nach der Spinabhängigkeit von Oberflächenzuständen. Eine Spinabhängigkeit kommt durch zwei verschiedene Arten zustande: Der Austausch-Wechselwirkung und der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die Austausch-Wechselwirkung führt in einem Festkörper zu kollektivem Magnetismus wie den Ferromagnetismus und ist nur quantenmechanisch beschreibbar. Ferromagnetismus kommt durch ein Zusammenspiel des Paulischen Ausschließungsprinzips und der Coulomb-Wechselwirkung zwischen

## 1 Einleitung

den Elektronen zustande. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist ebenfalls ein quantenmechanischer Effekt und koppelt den Bahndrehimpuls des Elektrons an dessen Spin. Auch dazu gibt es kein Analogon in der klassischen Mechanik.

In dieser Arbeit werden verschiedene Probensysteme vorgestellt, deren Gemeinsamkeit die Untersuchung ihrer Oberflächenzustände und deren Spinabhängigkeit ist. Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Nach einer Einführung in die Oberflächenzustände (Kapitel 2) und die Messmethode der Inversen Photoemission (Kapitel 3) geht es in Kapitel 4 um apparative Aspekte. Die folgenden drei Kapitel befassen sich mit ferromagnetischen Probensystemen: einer Monolage hexagonales Bornitrid auf Ni(111) (Kapitel 5), dünnen Nickelfilmen auf GaAs(001) (Kapitel 6) und schließlich sauberen sowie oxidierten Eisenfilmen auf Pd(001) (Kapitel 7). Das anschließende Kapitel 8 handelt von Untersuchungen an einem Probensystem mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung: der Au(111)-Oberfläche. Zum Schluß werden die wichtigsten Ergebnisse der einzelnen Kapitel zusammengefaßt sowie darauf aufbauend ein Ausblick für zukünftige Experimente gegeben (Kapitel 9).

## 2 Oberflächenzustände

Elektronische Oberflächenzustände sind Zustände, die nahe der Oberfläche eines Kristalls lokalisiert sind. Die zugehörigen Wellenfunktionen fallen sowohl in den Kristall als auch in das Vakuum exponentiell ab. Sie entstehen durch den Symmetriebruch des dreidimensionalen Kristallgitters an der Oberfläche. Dadurch entstehen neue Randbedingungen, wodurch an der Oberfläche Zustände erlaubt sein können, die im Volumen energetisch verboten sind. Es lassen sich zwei Arten von Oberflächenzuständen unterscheiden: Bildladungszustände und kristallinduzierte Oberflächenzustände.

### Bildladungszustände

Bildladungszustände lassen sich durch das Modell der Bildladung nachvollziehen (siehe zum Beispiel Fauster (2002)). Demnach wird durch ein Elektron im Abstand  $z$  vor der Oberfläche die Ladungsdichte der frei beweglichen Elektronen in einem Metall derart umkonfiguriert, dass sie durch eine positive Bildladung (Spiegelladung) im Metall beschrieben werden kann. Diese positive Ladung im Abstand  $-z$  und das negativ geladene Elektron erfahren daher eine anziehende Coulombkraft entlang der Oberflächennormalen. Das System ist das eindimensionale Pendant zum Wasserstoffproblem. Dementsprechend führt in einer quantenmechanischen Betrachtung die Schrödinger-Gleichung zu gebundenen Zuständen mit analogen Energieeigenwerten:

$$E_n = E_{Vak} - \frac{0,85}{(n + a)^2} eV. \quad (2.1)$$

$E_{Vak}$  stellt die Vakuumenergie dar. Der um den Faktor  $1/16$  reduzierte Wert der Rydbergenergie von  $0,85$  eV rührt von dem doppelt so großen Abstand  $2z$  zwischen Bildladung und Elektron her. Ein weiterer Unterschied ist der Quantendefekt  $a$ , durch den die Bindungsenergie herabgesetzt werden kann. Dies liegt am Eindringen der Wellenfunktionen in den Kristall, selbst bei Vorhandensein einer Energiebandlücke im entsprechenden Bereich. Bildladungszustände sind im Prinzip an jeder leitenden Probenoberfläche vorhanden, unabhängig von der Kristallstruktur.

## 2 Oberflächenzustände

Dennoch ist eine Energiebandlücke begünstigend, da dann die Bildladungszustände nicht an Volumenzustände ankoppeln können. Dadurch ist gewährleistet, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Oberfläche lokalisiert ist und daher der Charakter als echter Oberflächenzustand erhalten bleibt. Aufgrund der energetischen Lage sind Bildladungszustände im Grundzustand immer unbesetzt.

### Kristallinduzierte Oberflächenzustände

Eine weitere Klasse von Oberflächenzuständen stellen die kristallinduzierten Oberflächenzustände dar. Diese können im Gegensatz zu den Bildladungszuständen sowohl besetzt als auch unbesetzt sein.

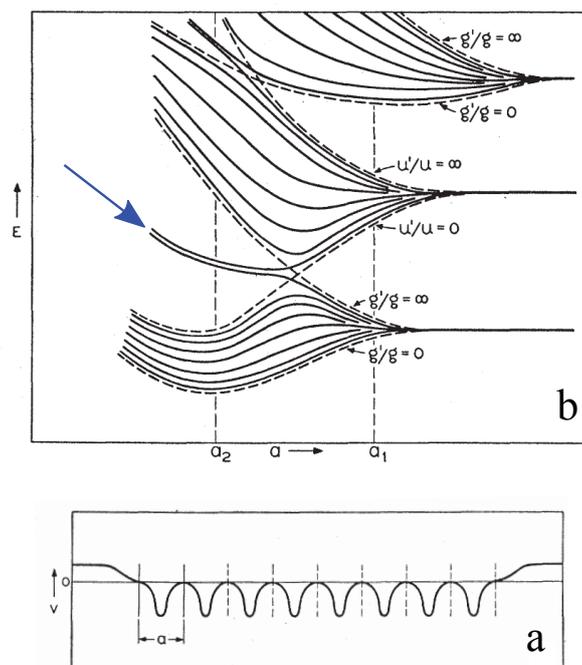


Abbildung 2.1: a) Atomare Kette mit der Periodizität  $a$ . Die Potentiale um die Atome sind symmetrisch. b) Energieniveaus in Abhängigkeit des Atomabstandes  $a$ . Der Pfeil zeigt auf die Zustände, die durch den Rand entstehen. Die gestrichelten Linien geben Grenzen an, die durch Randbedingungen der Kristallstruktur eingehalten werden müssen (Shockley 1939).

Die kristallinduzierten Oberflächenzustände lassen sich wiederum in sogenannte Shockley- und Tamm-Zustände unterteilen. Die Tamm-Zustände entstehen explizit durch eine Modifizierung

des Kristallpotentials der Oberflächenatome. Die Shockley-Zustände hingegen treten durch das Vorhandensein des Randes auf und sind ebenfalls vorhanden, wenn sich das Potential um die Oberflächenatome nicht ändert und es dieselbe Form hat wie innerhalb des Kristalls. Nach Shockley (1939) ist die notwendige Bedingung für die Existenz dieser Zustände eine Bandinvertierung. Dazu müssen die Atome des Kristalls genügend nah zusammen sein, bis sich die atomaren Zustände so sehr „stören“, dass die Reihenfolge der Energieniveaus vertauscht ist. Dies konnte Shockley schon 1939 anhand einer 8-atomigen linearen Kette zeigen (Abbildung 2.1). Ab einem bestimmten Atomabstand  $a$  sind die atomaren Niveaus invertiert und es spalten zwei Bänder ab, die in der Bandlücke lokalisiert sind. Bei einer unendlich langen Kette sind die beiden Bänder entartet und werden zum Oberflächenzustand.

Zak (1985) zeigte später, dass das eigentliche Existenzkriterium für einen Shockleyzustand in der Symmetrieänderung eines Volumenbandes liegt, die unter anderem mit einer Bandinvertierung einhergeht.

Als Beispiel dient die invertierte L-Bandlücke bei kubisch-flächenzentrierten Kristallen (L-gap). Diese ist mit dem reziproken Gittervektor der Form  $(1,1,1)$  verknüpft und ist am unteren  $L_{2'}$  - Rand p-artig und am oberen Rand  $L_1$  s-artig. Die Bandlücke taucht in den Projektionen auf die  $(111)$ -Oberfläche am  $\bar{\Gamma}$  - Punkt und auf die  $(001)$ -Oberfläche am  $\bar{X}$  - Punkt auf. Daher finden sich auf den  $(001)$ - und  $(111)$ -Oberflächen etlicher kubisch-flächenzentrierter Metalle Shockley-Zustände, wie sie auch in dieser Arbeit vorkommen (Ni(111), Au(111) und Pd(001)).

Wie obiges Beispiel zeigt, lassen sich die Shockley-Zustände wegen der engen Beziehung zu der Kristallstruktur als Fingerabdruck der kristallographischen Ordnung auffassen. Daher können sie als Qualitätsindikator für eine kristallographische Ordnung herangezogen werden. Darüber hinaus können sie sogar zur Identifikation der Kristallstruktur beitragen (Donath et al. 2009).

## Phasenakkumulationsmodell

Obwohl die Shockleyzustände im Gegensatz zu den Bildladungszuständen stark von der Kristallstruktur abhängig sind, lassen sich beide Arten zusammen mithilfe des Phasenakkumulationsmodells beschreiben (McRae 1971). Dieses Modell beschreibt einen Oberflächenzustand als eine stehende Welle, die zwischen der Bandlücke und der Vakuumbarriere hin- und her reflektiert wird. Durch die Reflektivität an der Bandlücke erfährt die Welle eine Änderung von

## 2 Oberflächenzustände

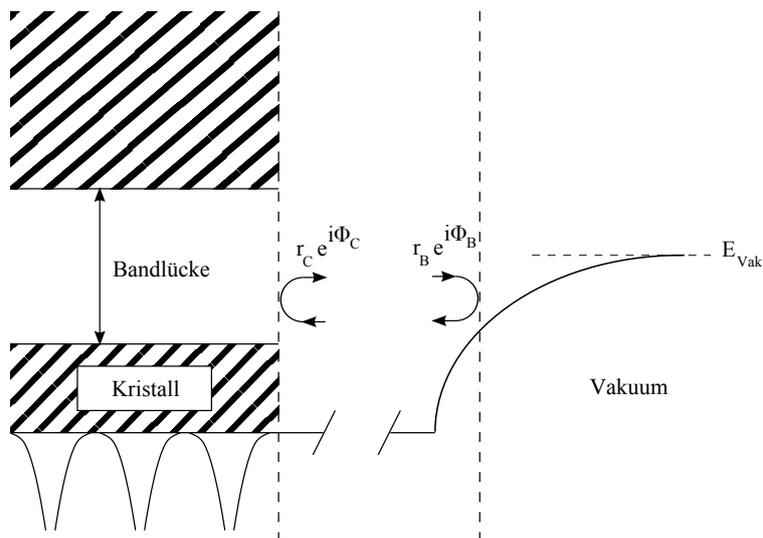


Abbildung 2.2: Phasenakkumulationsmodell zur Beschreibung von Bildladungs- und Shockleyzuständen nach Smith (1985).

$r_C \Phi_C$ , wobei  $r_C$  den Reflexionskoeffizienten und  $\Phi_C$  die Phasenänderung bei Reflexion darstellt (Abbildung 2.2). Bei einem Oberflächenzustand wird die Welle total reflektiert und  $r_C$  ist Eins. Das gleiche gilt für die Reflexion an der Vakuumbarriere, bei der sich die Welle um  $r_B \Phi_B$  ändert. Der exakte Wert für  $\Phi_B$  hängt von der Form der Vakuumbarriere ab,  $\Phi_C$  kann in einer Freien-Elektronen-Näherung abgeschätzt werden (Smith 1985). Die Bedingung für eine stehende Welle und damit die Existenz des Oberflächenzustandes ist, dass sich die gesamte Phase bei einem Durchlauf um ein Vielfaches von  $2\pi$  ändern muss:  $\Phi_C + \Phi_B = 2\pi n$ . Dabei zeigt sich - in Übereinstimmung mit Shockley (1939) - dass eine invertierte Bandlücke vorliegen muss, damit ein Shockleyzustand existieren kann.

### 3 Inverse Photoemission

Zur Detektion von unbesetzten elektronischen Zuständen lässt sich die Methode der Inversen Photoemission verwenden. Bei geeigneter Wahl der Photonenenergie wird die Methode zudem oberflächensensitiv und ist daher für die Detektion von Oberflächenzuständen geeignet. Dieses Kapitel ist als kurze Einführung mit den für diese Arbeit relevanten Aspekten zu verstehen. Eine ausführliche Beschreibung findet sich beispielsweise bei Dose (1985).

Pendry (1980) schlug als erster vor, den zeitumgekehrten Photoemissionsprozess zur Vermessung der unbesetzten elektronischen Bandstruktur  $E(\vec{k})$  zu nutzen. Dabei geht ein auf die Probe eingestrahktes Elektron aus dem Anfangszustand  $|i\rangle$  mit der Energie  $E_i$  unter Energieerhaltung in einen unbesetzten Endzustand  $|f\rangle$  mit der Energie  $E_f$  über. Die Energiedifferenz wird als Photon abgestrahlt (Abbildung 3.1).

Im sogenannten Isochromatenmodus wird ein IPE-Spektrum aufgenommen, indem  $E_i$  variiert und bei fester Photonenenergie  $\hbar\omega$  die Anzahl der Photonen gemessen wird. Ein IPE-Übergang ist durch eine erhöhte Photonenzahl gekennzeichnet, die sich als Struktur aus einem Untergrund hervorhebt. Aufgrund der Energieerhaltung beim IPE-Übergang lässt sich somit aus den bekannten Energien  $E_i$  und  $\hbar\omega$  die Zustandsenergie  $E_f$  ermitteln.

Zudem legt man durch Variation des Elektroneneinfallswinkels  $\theta$  die Komponente  $k_{||}$  parallel zur Oberfläche von  $E_f$  fest (Abbildung 3.2). Diese erhält man aus

$$k_{||} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \cdot \sqrt{E_f + \hbar\omega - \Phi_{Probe}} \cdot \sin(\theta). \quad (3.1)$$

$\Phi_{Probe}$  ist die Austrittsarbeit der Probe. Daher erhält man aus einer Winkelserie die Dispersion  $E_f(k_{||})$  von elektronischen Zuständen.

Es werden Photonen im UV-Bereich ( $\sim 10$  eV) detektiert. Daher kann der IPE-Übergang in sehr

### 3 Inverse Photoemission

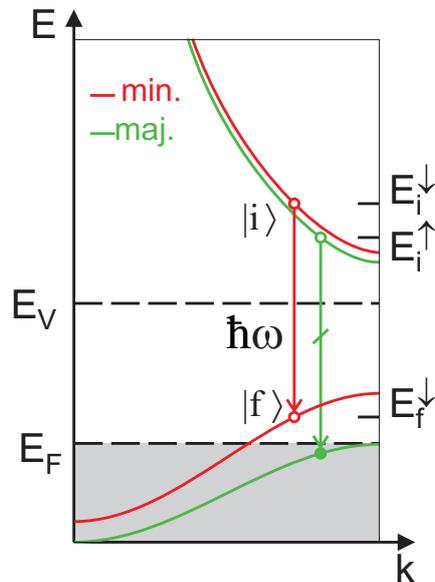


Abbildung 3.1: IPE-Übergang im reduzierten Zonenschema am Beispiel einer schematischen Bandstruktur mit austauschtaufgespaltenen Minoritäts- und Majoritätsbändern

guter Näherung als Dipolübergang beschrieben werden. Wie bei der Photoemission gibt es somit auch bei der Inversen Photoemission Dipol-Auswahlregeln. Somit hängt die Existenz von Übergängen sowie die Lichtpolarisation von der Symmetrie der beteiligten Zustände ab.

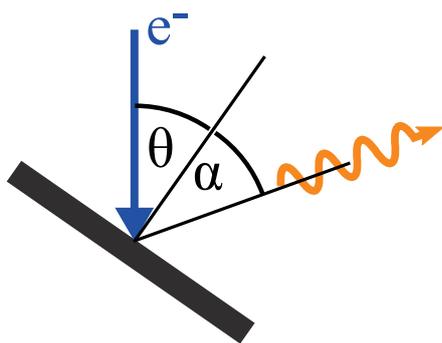


Abbildung 3.2: Zur Definition des Elektroneneinfallswinkels  $\theta$  und Photonennachweiswinkels  $\alpha$ .

Ein Überblick findet sich bei Eberhardt & Himpsel (1980). Zudem kann jedem IPE-Übergang eine entsprechende Dipolachse zugeordnet werden. Daher lässt sich ebenfalls aus der Abstrahlcharakteristik Information über die Symmetrie der detektierten Zustände gewinnen (Donath et al. 1986). Zu diesem Zweck wird der Photonennachweiswinkel  $\alpha$  zwischen der Oberflächennormalen und der Zählrohrachse definiert (Abbildung 3.2). Im vorliegenden Experiment werden zwei Zählrohre verwendet und man erhält damit pro Messung Daten für zwei Photonennachweiswinkel. Diese ergeben sich aus der Geometrie des Experiments zu  $\alpha = \theta - 35^\circ$  für das Zählrohr 1 und  $\alpha = \theta - 70^\circ$  für das Zählrohr 2 (siehe Kapitel 4).

Durch die Austausch- oder die Spin-Bahnwechselwirkung können auch elektronische Oberflächenzustände spinabhängig sein, so dass  $E(k_{||}, \uparrow) \neq E(k_{||}, \downarrow)$  gilt. Zur Untersuchung der Spinabhängigkeit von elektronischen Zuständen wird ein spinpolarisierter Elektronenstrahl verwendet. Dadurch erhält man zwei IPE-Spektren, für die  $\uparrow$ - und die  $\downarrow$ - Stellung des Spins. Es ergeben sich bei Spinabhängigkeit unterschiedliche Partialintensitäten  $i_{\uparrow}$  und  $i_{\downarrow}$  in den IPE-Spektren. Bei unvollständiger Polarisation  $P_{el}$  des einfallenden Elektronenstrahls sind die beiden Spinkanäle noch nicht vollständig voneinander getrennt. Die „wahren“ Spinintensitäten  $I_{\uparrow}$  und  $I_{\downarrow}$  lassen sich jedoch bei bekanntem  $P_{el}$  leicht berechnen<sup>1</sup>:

$$I_{\uparrow, \downarrow} = \frac{I}{2} \cdot (1 \pm A.) \quad (3.2)$$

$I$  ist die Summe der Intensitäten aus beiden Spinkanälen, und die Asymmetrie  $A$  ist gegeben durch

$$A = \frac{i_{\uparrow} - i_{\downarrow}}{i_{\uparrow} + i_{\downarrow}} \cdot \frac{1}{P_{el} \cdot \cos(\beta)}. \quad (3.3)$$

Der Winkel  $\beta$  wird durch die relative Lage des Spins der einfallenden Elektronen zu der natürlichen Quantisierungsachse des untersuchten Probensystems festgelegt. Bei einer ferromagnetischen Probe ist dies beispielsweise die Richtung der Magnetisierung (vergleiche Kapitel 4).

Ist bei einer magnetischen Probe keine eindomänige, remanente Magnetisierung  $M_0$  vorhanden, muss dies ebenfalls berücksichtigt werden. Dann wird in Gleichung 3.3 anstelle von  $P_{el}$  eine effektive Polarisation  $P_{eff}$  eingesetzt, die der unvollständigen Magnetisierung  $M$  Rechnung trägt:  $P_{eff} = P_{el} \cdot \frac{M}{M_0}$ . Dafür muss natürlich  $\frac{M}{M_0}$  bekannt sein. Die in dieser Arbeit gezeigten spinabhängigen Intensitäten sind nach Formel 3.2 auf 100% -ige Spinpolarisation normiert. Die Asymmetrie ist die normierte Differenz zwischen den beiden IPE-Spektren. Formel 3.3 ist auf andere spinabhängigen Signale wie beispielsweise den Probenstrom<sup>2</sup> übertragbar.

---

<sup>1</sup>Im vorliegenden Experiment ist  $P_{el}=0,33$ .

<sup>2</sup>Man denke nur an den Tunnel-Magnet-Widerstand.

### *3 Inverse Photoemission*

# 4 Experiment

## Überblick

Die Messapparatur besteht aus zwei Kammern. Die erste Kammer (Abbildung 4.1) dient der Erzeugung spinpolarisierter Elektronen für das SP(IPE)-Experiment (Kolac et al. 1988). Dazu wird ein zirkular polarisierter Laserstrahl geeigneter Energie auf einen GaAs(001) eingestrahlt (Pierce et al. 1975, Pierce & Meier 1976).

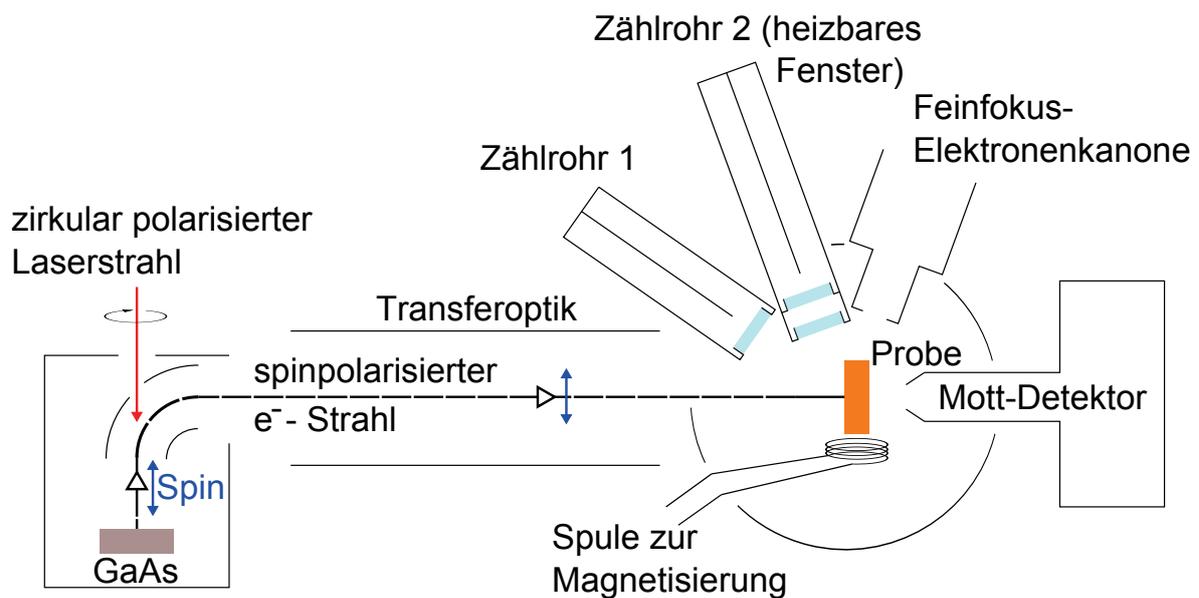


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der Apparatur in der Messebene

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung im GaAs und die Dipol-Auswahlregeln sorgen für eine Spinpolarisation der in das Leitungsband angeregten Elektronen. Durch Zugabe von Sauerstoff und

## 4 Experiment

Cäsium wird die Vakuumenergie unter das Niveau des Leitungsbandes herabgesenkt. Dadurch sind die angeregten Elektronen nicht mehr gebunden und für das Experiment nutzbar. Die Quantisierungsachse für die Spinpolarisation ist durch den Normalenvektor der Zirkularpolarisation gegeben. Da die Laserstrahlung senkrecht auf den Kristall trifft, sind die Elektronen zunächst longitudinal polarisiert. Eine anschließende Transferoptik, die einen elektrostatischen 90°-Umlenker beinhaltet, führt die Elektronen auf die Probe. Die Ablenkung der Elektronen geschieht ausschließlich durch elektrische Felder. Da elektrische Felder nicht auf magnetische Momente „wirken“, bleibt die Spinrichtung erhalten. Daher sind die Elektronen nach dem Passieren des Kugelkondensators transversal polarisiert.

Die zweite Kammer besteht aus drei Etagen. Die oberste Etage dient der Präparation sowie der Charakterisierung der untersuchten Systeme. Für die Präparation steht eine Sputterkanone sowie ein Clusterflansch mit drei MBE<sup>1</sup>-Verdampfern zur Verfügung. Eine LEED/AES<sup>2</sup>-Einheit dient der Charakterisierung der kristallographischen Struktur sowie der chemischen Zusammensetzung.

Die mittlere Ebene enthält die notwendigen Werkzeuge für das Inverse Photoemissionsexperiment. Hier treffen die Elektronen auf die Probe. Zwei energiesensitive Geiger-Müller-Zählrohre sind unter Winkeln von 35° (Zählrohr 1) und 70° (Zählrohr 2) relativ zum Elektronenstrahl angebracht. Für die Messungen an h-BN/Ni(111) und Ni/GaAs(001) wurde Iod als Zählgas und SrF<sub>2</sub> als Fenster verwendet (Goldmann et al. 1985). Bei den übrigen in dieser Arbeit gezeigten IPE - Daten fungierte Aceton als Zählgas in Kombination mit CaF<sub>2</sub> - Fenstern (Funnemann & Merz 1986). Dies entspricht Photonendetektionsenergien von 9,4 eV bzw. 9,9 eV<sup>3</sup>. Die jeweiligen Fenster von Zählrohr 2 sind zudem heizbar, um die Energieauflösung zu verbessern<sup>4</sup> (Dose et al. 1986, Budke et al. 2007).

Für eine definierte, möglichst in Sättigung remanente Magnetisierung der Probe dient eine Spule. Zudem enthält die mittlere Ebene eine weitere Elektronenkanone zur Anregung von Sekundärelektronen sowie einen Spinpolarisationsdetektor (Mott-Detektor). In der untersten Ebene befinden sich Flansche für den definierten Einlass von Gasen wie Sauerstoff und Argon für Adsor-

---

<sup>1</sup>Molecular Beam Epitaxy

<sup>2</sup>Low Energy Electron Diffraction, Auger Electron Spectroscopy

<sup>3</sup>Dies gilt bei Raumtemperatur der Zählrohrfenster.

<sup>4</sup>Dadurch ändert sich auch die Photonenenergie, bei den hier verwendeten Temperaturen auf 9,3 eV bzw. 9,8 eV.

batexperimente oder zum Sputtern. Zudem ist in dieser Ebene das Schleusensystem angebracht, welches im folgenden näher beschrieben wird.

## Das Schleusensystem

Das Schleusensystem wurde im Rahmen einer von mir betreuten Diplomarbeit (Berken 2010) neu installiert. Es dient der Lagerung sowie dem Ein- und Ausschleusen von Proben und besteht aus einem Probenmagazin, einem Flachschieberventil, einem Doppelkreuzstück mit sechs Flanschen und einer Transferstange (Abbildung 4.2).

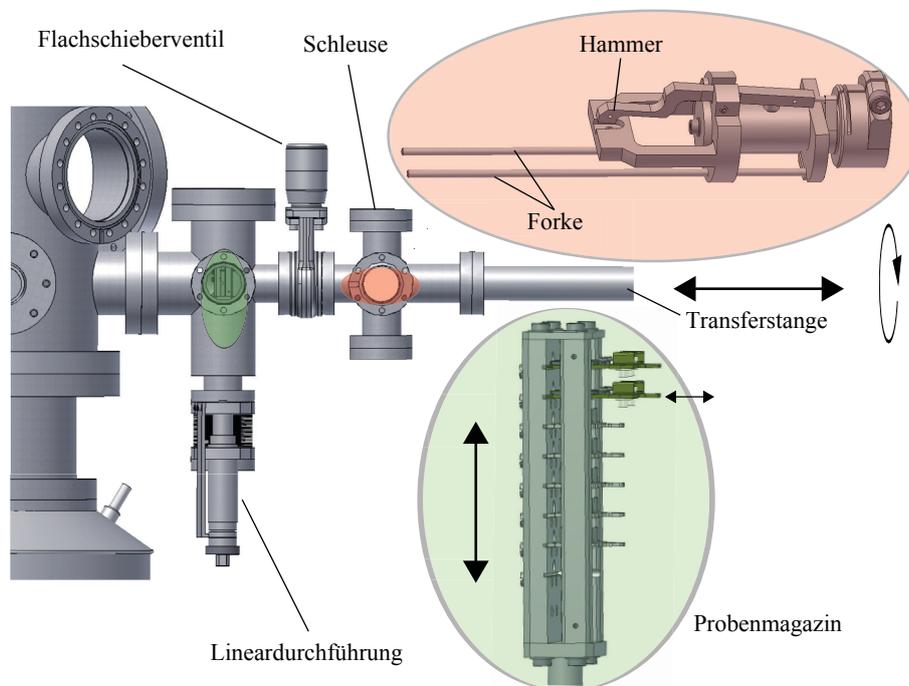


Abbildung 4.2: Seitenansicht des Schleusensystems

Das Probenmagazin besteht aus acht Regalen, in die die Probenhalter hinein -und herausgeschoben werden. Das Magazin befindet sich auf einer Lineardurchführung, wodurch die gewünschte Regalposition zum Transfer eingestellt oder das gesamte Magazin aus dem Transferringang herausgenommen wird. Dem Magazin folgt das Flachschieberventil, welches beim Belüften der Schleuse geschlossen ist. Nach dem Einbringen der Probe in die Schleuse wird diese wieder abgepumpt. Dadurch ist gewährleistet, dass die Probe in die Messkammer eingeführt werden kann,

## 4 Experiment

ohne das dortige UHV<sup>5</sup> zu brechen.

Das anschließende Doppelkreuzstück erfüllt die Funktion der Schleuse. Dazu wird der obere Fensterflansch geöffnet und die Probe mit Hilfe einer speziellen Haltevorrichtung am Kopf der Transferstange befestigt. Die restlichen Flansche dienen neben den Anschlüssen an die Messapparatur und der Transferstange zur Druckmessung sowie dem Anschluß an einen Pumpstand. Der Pumpstand besteht aus einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe sowie einer zwischengeschalteten Sorptionsfalle für Ölpartikel. Die Belüftung der Schleuse geschieht ebenfalls über den Pumpstand mit trockenem Stickstoff.

Die Transferstange ermöglicht einen Hub von 80cm, ausreichend für den Transfer von der Schleuse in den Manipulator, und wird von aussen über eine magnetische Kopplung mit einem Haltering bewegt. Zudem ist die Transferstange drehbar. Der Transferkopf besitzt einen Hammer, der sich bei Drehbewegung der Transferstange öffnet und schließt, wenn der Kopf während der Drehbewegung arretiert wird. Dies geschieht über eine zweigabelige Forke, welche zur Arretierung in entsprechende Bohrungen gesteckt werden muss. Daher sind an allen Stellen, wo eine Öffnung oder Schließung des Hammers notwendig ist, solche Bohrungen vorhanden (Manipulator, Probenmagazin, spezielle Haltevorrichtung zum Einschleusen).

### Der Manipulator

Der verwendete Manipulator in der Messapparatur besitzt in z-Richtung (Vertikale) einen 300mm-Hub sowie die Möglichkeit einer x,y-Ablenkung von  $\pm 12.5\text{mm}$ . Zudem ist der Manipulator um die vertikale Achse drehbar. Dadurch kann die Probe in jede benötigte Position gebracht werden. Außerdem sind dadurch winkelabhängige IPE-Messungen möglich.

Der Manipulatorkopf wurde ausgetauscht, um eine Probenaufnahme über das Schleusensystem zu gewährleisten. Zuvor waren die Proben ohne Probenhalter frei tragend aufgehängt, so dass zum Austausch von Proben eine Belüftung der gesamten Apparatur notwendig war<sup>6</sup>. In Abbildung 4.3 ist der Manipulatorkopf schematisch dargestellt.

---

<sup>5</sup>Ultrahochvakuum

<sup>6</sup>Die Messungen an dem Ni-Rahmenkristall wurden vor dem Aufbau des Schleusensystems durchgeführt. Der Kristall war frei tragend eingebaut (vgl. Kapitel 5).

Der Probenhalter wird seitlich eingeführt und durch zwei Bügel aus Molybdän gehalten. Der Manipulatorkopf enthält eine Heizwendel, die sich bei eingeführtem Probenhalter hinter der Probe befindet. Dadurch kann die Probe sowohl durch Wärmestrahlung als auch durch Elektronenstoß geheizt werden. Die Temperaturmessung geschieht über ein Thermoelement<sup>7</sup>.

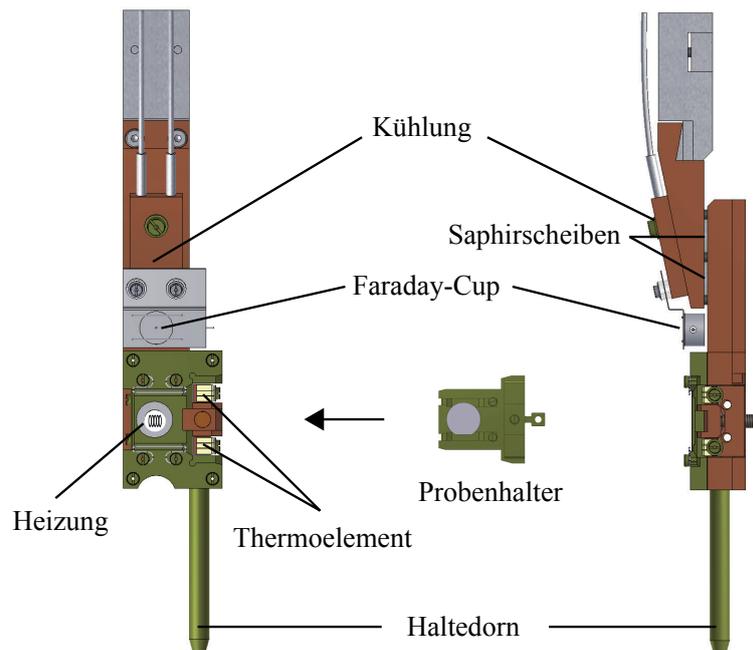


Abbildung 4.3: Vorder- und Seitenansicht des Manipulatorkopfes.

Eine Besonderheit ist, dass die Temperatur trotz des Transfers direkt an der Probe gemessen wird. Dazu wird das Thermoelement an der Probe montiert. Der elektrische Kontakt zur Durchführung wird durch das Einführen der Probe in den Manipulator erzeugt (Berken 2010). Die Kühlung geschieht über flüssigen Stickstoff, der durch zwei Kapillaren ein- und ausgeleitet wird. Die Kapillaren münden in einem Kupferreservoir, welches über dem Manipulatorkopf befestigt ist. Neben der Messung bei kalten Temperaturen ist die Kühlung notwendig, damit sich bei längerem Heizen der Probe nicht der gesamte Manipulator erwärmt. Zur Kontrolle ist daher ein weiteres Thermoelement am Manipulator angebracht. Zur elektrischen Entkopplung des Manipulatorkop-

<sup>7</sup>Typ D: WRe(3%)/WRe(25%)

## 4 Experiment

fes inklusive der Probe werden Saphirscheiben verwendet. Desweiteren ist ein Faraday-Cup zur Messung von Elektronenstrahlpositionen- und profilen eingebaut. Ein Haltedorn am unteren Ende des Manipulators dient der Kompensation von wirkenden Drehmomenten beim Transfer. Dazu ist in der Apparatur eine Aufnahme für den Dorn angebracht, in der er beim Probentransfer in Richtung der wirkenden Kraft arretiert ist.

### Quantisierungsachsen

Die Quantisierungsachse der verwendeten spinpolarisierten Elektronen muss in sinnvoller Weise zu der „natürlichen“ Quantisierungsachse des zu untersuchenden Probensystems stehen. Eine beliebige Verkippung beider Achsen um einen Winkel  $\beta$  reduziert die Spininformation um den Faktor  $\cos \beta$ . Insbesondere dürfen die beiden Achsen nicht senkrecht zueinander orientiert sein, da sonst die Projektion der eingestrahlten Elektronenspinkomponente auf die Quantisierungsachse des Probensystems Null ist und überhaupt kein spinabhängiges Signal gemessen wird.

Bei einer ferromagnetischen Probe (Austausch-Wechselwirkung) ist die Quantisierungsachse durch die Richtung der Magnetisierung gegeben (siehe 4.4). Daher ist es sinnvoll, die Magnetisierung der Probe parallel zum Spin der einfallenden Elektronen auszurichten. Die Elektronen, deren zum Spin gehöriges magnetisches Moment in Richtung der Magnetisierung liegt, werden als Majoritätselektronen bezeichnet. Entsprechend werden die Elektronen, deren Momente antiparallel zur Magnetsierung liegen, als Minoritätselektronen bezeichnet.

Bei der Untersuchung der Spin-Bahn-Wechselwirkung ist die Quantisierungsachse durch das Kreuzprodukt  $\vec{v} \times \vec{E}$  gegeben. Dabei sind  $\vec{v}$  die Geschwindigkeit des Elektrons und  $\vec{E}$  das elektrische Feld, in dem sich das Elektron bewegt. Das bedeutet, dass man eine Spinabhängigkeit erwartet, wenn die Elektronengeschwindigkeit und das elektrische Feld senkrecht zueinander stehen oder wenigstens eine nicht-parallele Komponente vorhanden ist. Der Spin des Elektrons steht sowohl senkrecht zur Richtung der Geschwindigkeit als auch senkrecht zum elektrischen Feld.

Da die exakte Form von elektrischen Feldern auf Metalloberflächen vom Probensystem abhängig ist und recht komplex sein kann, ist bei der Wahl einer geeigneten Spin-Orientierung eine Abschätzung hilfreich. Aus der Elektrostatik ist bekannt, dass sich Elektronen auf einer Metall-

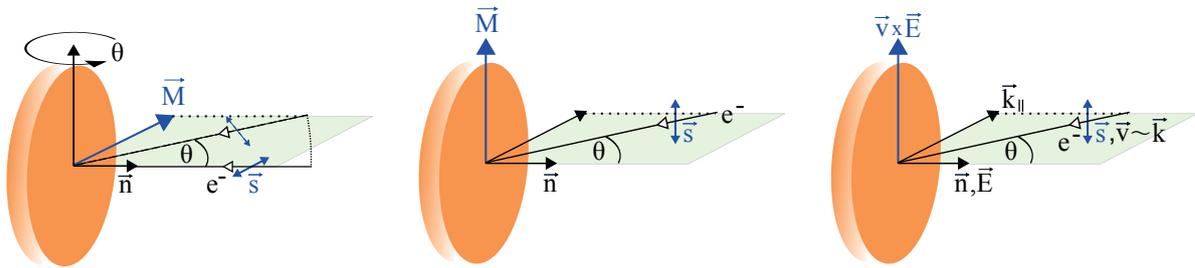


Abbildung 4.4: Quantisierungsachsen des Elektronenstrahls vor (links) und nach der Drehung der Elektronenquelle (Mitte und rechts). Nach der Drehung wurden die magnetischen Proben entsprechend entlang der vertikalen Achse magnetisiert.

platte so anordnen, dass die elektrischen Feldkomponenten parallel zur Oberfläche Null sind<sup>8</sup>. Lediglich die senkrechte Komponente ist vorhanden. Selbst ohne weitere Kenntnis von bis dato untersuchten Rashbasystemen ist es daher sinnvoll, die Quantisierungsachse der einfallenden Elektronen zunächst so zu wählen, dass der Spin in der Probenoberfläche (Metallplatte) liegt und senkrecht zur Geschwindigkeit (Abbildung 4.4).

Um die Spin-Bahn-Wechselwirkung zu untersuchen, wurde die Apparatur an die entsprechende Quantisierungsachse angepasst. Da der Manipulator lediglich um die vertikale Richtung drehbar ist, wurde die gesamte UHV-Kammer, in der die spinpolarisierten Elektronen erzeugt werden, um 90° gedreht. Dadurch liegt der Spin der Elektronen in der Vertikalen, wodurch das Experiment die notwendige Sensitivität für die Untersuchung der Spin-Bahn-Wechselwirkung erlangt. Dabei werden in der vorliegenden Arbeit die Elektronen, deren Spin „nach oben“ zeigt, als spin-up-Elektronen definiert ( $\uparrow$ ). Entsprechend werden die Elektronen mit entgegengesetztem Spin als spin-down ( $\downarrow$ ) bezeichnet<sup>9</sup>.

<sup>8</sup>Dies gilt für eine homogene Ladungsverteilung ohne Berücksichtigung des atomaren Kristallaufbaus.

<sup>9</sup>Um Missverständnissen vorzubeugen sei explizit erwähnt, dass die Definition hier wirklich über den Spin und nicht das dazu antiparallele spinmagnetische Moment erfolgt.

## 4 *Experiment*

# 5 Austausch-Wechselwirkung I: h-BN/Ni(111)

Im Rahmen dieser Thematik wurde von mir eine Diplomarbeit betreut (Zumbrägel 2007). Wesentliche Teile sind bereits bei Zumbrägel et al. (2008) publiziert.

## 5.1 Motivation

Bauteile (MTJ's<sup>1</sup>), die als Magnetotunnelwiderstand fungieren, bestehen aus zwei ferromagnetischen Schichten und einem Isolator. Durch deren technische Anwendung und die fortschreitende Miniaturisierung stellt sich die Frage, wie dünn eine Isolatorschicht werden kann. Zudem wird für solche Untersuchungen eine wohldefinierte Präparation der Grenzfläche erforderlich sein. Eine Monolage hexagonales Bornitrid (h-BN) wächst auf Ni(111) in einer atomar geordneten Lage auf und ist thermisch stabil, inert und isolierend. In diesem Sinne ist h-BN/Ni(111) ein Modellsystem für das Studium von sehr dünnen Isolator/Ferromagnet-Übergängen. Desweiteren fungiert die Monolage BN als „Entkoppler“ in Adsorbatexperimenten, bei denen chemische Bindungen von Adsorbaten mit den reaktiven d-Bändern des Nickels reduziert werden können. Solche weiterführenden Experimente erfordern zunächst das genaue Verständnis über die geometrische, magnetische und elektronische Struktur von h-BN/Ni(111).

H-BN bildet eine hexagonale Wabenstruktur, in der sich die Bor- und Stickstoffatome alternierend anordnen (Abb. 5.1). STM<sup>2</sup>-Studien (Auwärter 1999) und LEED<sup>3</sup>-I(V)-Kurven (Gamou et al. 1997) zeigen, dass h-BN auf der Ni(111)-Oberfläche mit einer Gitterfehlpassung von lediglich 0,4% aufwächst, wobei die Lage leicht korrigiert ist. Zudem sind die experimentellen

---

<sup>1</sup>Magnetic Tunnel Junction - magnetischer Tunnelkontakt

<sup>2</sup>Scanning Tunneling Microscopy - Rastertunnelmikroskopie

<sup>3</sup>Low Energy Electron Diffraction - Beugung niederenergetischer Elektronen

## 5 Austausch-Wechselwirkung I: h-BN/Ni(111)

Ergebnisse in Einklang mit theoretischen Dichtefunktionalrechnungen, nach denen die N-Atome die On-Top-Positionen und die Boratome die fcc-Plätze einnehmen (Grad et al. 2003).

### 5.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Präparation geschieht durch Einlassen von gasförmigem Borazin in die Kammer und gleichzeitigem Heizen des Nickelkristalls (Nagashima et al. 1995). Dadurch entsteht an der Nickeloberfläche eine chemische Reaktion, bei der eine Monolage h-BN auf der Oberfläche entsteht. Details zu der Präparation in speziell diesem Experiment finden sich bei Zumbrägel (2007). Der verwendete Ni(111)-Kristall ist ein sechseckiger Rahmen mit den Seitenrändern parallel zu den äquivalenten  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen (Abb. 5.1).

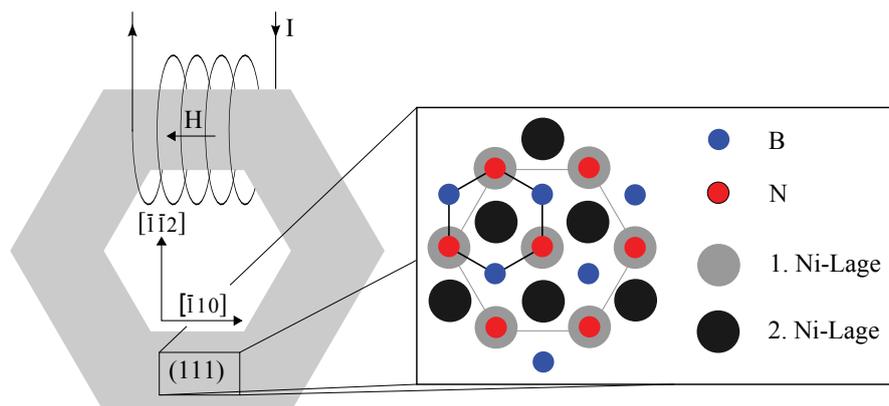


Abbildung 5.1: Ni-Rahmenkristall mit Magnetisierungsspule und Strukturmodell von h-BN/Ni(111) nach Grad et al. (2003).

Durch die Form des Kristalls soll versucht werden, dass die  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung des Kristalls die energetisch günstigste Richtung der Magnetisierung wird. Die magnetokristalline Anisotropieenergie führt bei Nickel bei Raumtemperatur zu einer leichten Richtung der Magnetisierung entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Die Form des Kristalls begünstigt die Magnetisierung entlang der in der  $(111)$ -Ebene liegenden  $\langle 110 \rangle$ -Schenkel, da dadurch die Magnetfeldlinien geschlossen in dem Kristall liegen und das Streufeld minimiert wird. Die Idee ist also, die magnetokristalline Anisotropie

mithilfe der Formanisotropie zu überkompensieren (Donath 1994). Dies ist notwendig, um den Kristall remanent magnetisieren zu können, da die IPE-Messungen bei abgeschaltetem Magnetfeld durchgeführt werden müssen. Im Optimalfall bleibt die Magnetisierung in Sättigung, eine eventuell reduzierte Magnetisierung muss bei der Auswertung der IPE-Daten berücksichtigt werden.

H-BN ist isoelektronisch zu Graphen<sup>4</sup>, aber im Gegensatz zu Graphen ein Isolator, mit einer Bandlücke von  $\sim 6$  eV. Das Substrat Ni(111) bewirkt eine Elektronenverschiebung von der h-BN-Lage in das Nickel, wodurch eine Polarisation in der Zwischenschicht entsteht. Dies führt zu einer meßbaren Verschiebung der Austrittsarbeit von  $\sim 1,8$ eV (Nagashima et al. 1995, Greber et al. 2002), in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Zudem sagt eine Rechnung von Grad et al. (2003) voraus, dass sowohl das besetzte Valenzband wie auch das unbesetzte Leitungsband durch den Einfluss des Ni-Substrats austauschtaufgespalten sind.

### Charakterisierung

Vor der IPE-Messung wird die Präparation mit Probenstromspektroskopie (TCS<sup>5</sup>) überprüft. Dabei wird der Probenstrom in Abhängigkeit der kinetischen Energie der einfallenden Elektronen gemessen. Ein Strom auf die Probe fließt erst dann, wenn die kinetische Energie größer als Null ist. Die kinetische Energie ist auf das Vakuumniveau der Probe bezogen und wird durch eine definierte Spannung zwischen Kathode und Probe variiert. Daher hängt der Einsatz des Spektrums von der Austrittsarbeit ab. Abb. 5.2 zeigt die TCS-Spektren von Ni(111) und h-BN/Ni(111). Die Energieachse ist auf das Vakuumniveau der h-BN/Ni(111)-Oberfläche bezogen. In Übereinstimmung mit der Literatur ergibt sich eine Austrittsarbeitsänderung von  $\Delta\Phi=1,8$  eV. Diese Verschiebung wurde als ein Kriterium für eine geglückte h-BN/Ni(111)-Präparation benutzt.

Die magnetische Ordnung wird durch die Analyse der Spin-Polarisation der Sekundärelektronen charakterisiert. Dies ist möglich, weil die Spin-Polarisation der Sekundärelektronen proportional zur Oberflächenmagnetisierung ist (Siegmann 1994). Die Anregung der Sekundärelektronen geschieht mit einer Feinfokuselektronenkanone. Nach dem Transfer einer als Tiefpass aufgebauten Elektronenoptik wird die Spinpolarisation der Sekundärelektronen durch den Mott-Spin-Detektor analysiert. Die gemessene Asymmetrie der Sekundärelektronen ist der Polarisation und

<sup>4</sup>B steht direkt vor und N hinter C im Periodensystem der Elemente.

<sup>5</sup>Target Current Spectroscopy - Probenstromspektroskopie

## 5 Austausch-Wechselwirkung I: h-BN/Ni(111)

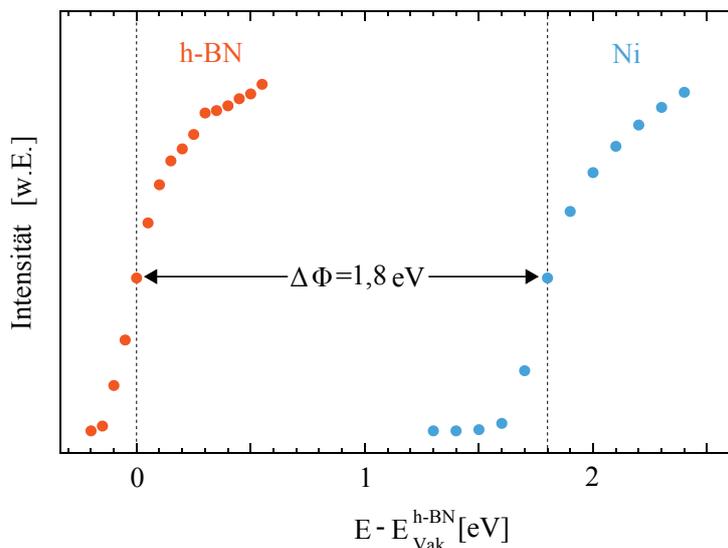


Abbildung 5.2: Einsatz des Probenstromes bei Ni(111) und h-BN/Ni(111).

damit der Magnetisierung proportional. In Abbildung 5.3 ist die Polarisation für Ni(111) und h-BN(111) in Abhängigkeit der Probentemperatur dargestellt.

Die Temperatur ist auf die Curie-Temperatur von Nickel (630K) normiert, die Polarisation auf den bei 0 K extrapolierten Wert. Der Verlauf kann in zwei Abschnitte unterteilt werden.

1.  $T > 0,46 T_C$

Über  $T_C$  ist die Magnetisierung wie erwartet Null. Unterhalb  $T_C$  steigt die Magnetisierung mit sinkender Temperatur und folgt dem nach der Theorie von Weiss erwarteten Verlauf.

2.  $T < 0,46 T_C$

Mit weiterem Abkühlen der Probe bricht die Spinpolarisation jedoch ein. Bei Raumtemperatur ist sie schon deutlich reduziert und wird bei weiterem Abkühlen sogar leicht negativ. Dies bedeutet nicht, dass Nickel mit sinkender Temperatur unmagnetisch wird, sondern sich die leichte Richtung der Magnetisierung ändert. Hier zeigt sich die Temperaturabhängigkeit der magnetokristallinen Anisotropieenergie. In diesem Temperaturbereich kann die Formanisotropie die magnetokristalline Anisotropie nicht mehr überkompensieren. Bezogen auf die folgenden spinaufgelösten IPE-Messungen muss die unvollständige remanente Magnetisierung bei der Auswertung der Daten berücksichtigt werden (Kapitel 3). Da gerade im Bereich der Raumtemperatur der Abfall der Kurve recht steil verläuft, muss zudem ein großer Fehler angenommen werden.

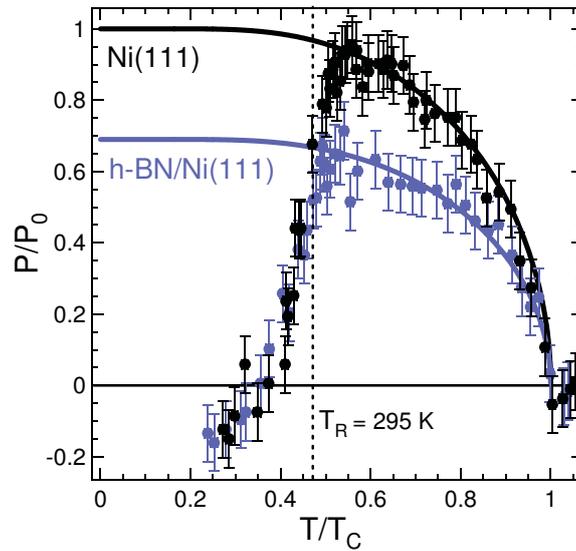


Abbildung 5.3: Polarisation der Sekundärelektronen von Ni(111) und h-BN/Ni(111).

Vergleicht man den Verlauf für Ni(111) und für h-BN/Ni(111), so ist dieser qualitativ für beide Systeme gleich. Jedoch ist die Polarisation für Ni(111) der Sekundärelektronen größer. Dies kann mehrere Ursachen haben. Zum einen kann der Transport der polarisierten Ni-Elektronen durch die h-BN-Lage zu einer Depolarisation führen. Zum anderen zeigt die theoretische Studie von Grad et al. (2003), dass die Oberflächenmagnetisierung von Ni(111) durch die h-BN-Lage reduziert wird. Ein weiterer Grund kann in der zusätzlichen Anregung von unpolarisierten Sekundärelektronen aus dem h-BN-Film liegen, die die Gesamtpolarisation reduziert.

## Elektronische Struktur

Alle gezeigten IPE-Messungen wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Abbildung 5.4 zeigt die IPE-Spektren von h-BN/Ni(111) und der reinen Ni(111)-Oberfläche unter Normaleinfall der Elektronen.

Das IPE-Spektrum an der sauberen Ni(111)-Oberfläche zeigt zwei Strukturen, bei 0,1 eV und 4,6 eV über  $E_F$ . Bei der ersten Struktur handelt es sich vorwiegend um Übergänge in den bekannten Shockley-Oberflächenzustand, überlagert von indirekten Übergängen in die Ni-d-Bänder (Donath et al. 1993). Die zweite Struktur stammt von Übergängen in den  $n = 1$  Bildladungszustand (Goldmann et al. 1985).

## 5 Austausch-Wechselwirkung I: h-BN/Ni(111)

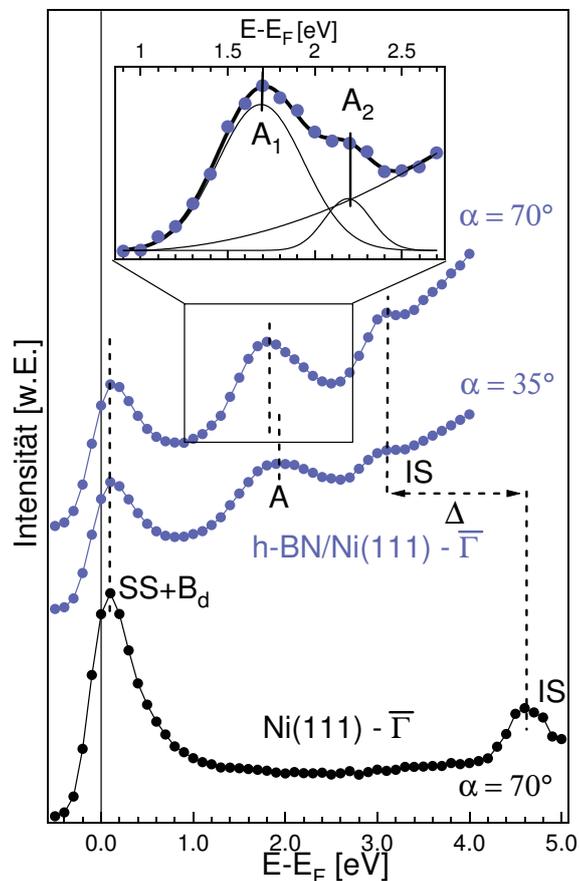


Abbildung 5.4: IPE-Spektren von h-BN/Ni(111) unter Normaleinfall. Zum Vergleich ist ein IPE-Spektrum der reinen Ni(111) - Oberfläche gezeigt. Der Einschub zeigt die Struktur A, gemessen mit besserer Energieauflösung.

Die Monolage h-BN führt zu merklichen Änderungen im IPE-Spektrum. Es tauchen auf den ersten Blick drei Strukturen auf. Die erste befindet sich ebenfalls bei  $E_F$ , jedoch mit deutlich reduzierter Intensität verglichen mit Ni(111). Die Intensitätsminderung wird durch den Einfluss der h-BN-Lage auf den oberflächensensitiven Shockleyzustand erklärt. Die verbleibende Intensität wird ebenfalls indirekten Übergängen in die Volumen-d-Bänder des Nickels zugeordnet. Es stellt sich die Frage, ob nach dem Aufbringen der h-BN-Lage ein Teil des Shockleyzustands „überlebt“ und ebenfalls zur Intensität beiträgt. Dieser Frage wird später im Kapitel im Zuge der spinaufgelösten Daten nachgegangen.

Eine zweite Struktur taucht bei etwa 1,8 eV auf (A), und eine dritte bei 3 eV (IS). Bei Struktur IS<sup>6</sup> handelt es sich um den Bildladungszustand von h-BN/Ni(111). Dieser ist um 1,6 eV gegenüber der Ni(111)-Oberfläche verschoben. Diese Differenz stammt hauptsächlich von der reduzierten Austrittsarbeit von h-BN/Ni(111), da Bildladungszustände an das Vakuumniveau gepinnt sind. Da die Änderung der Austrittsarbeit jedoch 1,8 eV beträgt, zeigt sich, dass der Bildladungszustand eine um 0,2 eV verringerte Bindungsenergie bezogen auf das Vakuumniveau besitzt. In dieser Änderung drückt sich der unterschiedliche Einfluß der elektronischen Struktur des Ni(111)-Substrates auf den Bildladungszustand aus, hervorgerufen durch die h-BN-Lage.

Neu ist die Struktur A bei etwa 1,8 eV, die sowohl in Zählrohr 1 als auch in Zählrohr 2 zu beobachten ist. Vergleicht man beide Zählrohre, so fällt auf, dass sich die energetischen Positionen unterscheiden. Zudem erscheint die Form der Struktur asymmetrisch und ist ebenfalls unterschiedlich. Dieser Umstand läßt sich einfach erklären, wenn es sich bei der Struktur nicht um einen, sondern um zwei Übergänge handelt, die sich aufgrund der Energieauflösung oder der intrinsischen Breite nicht getrennt auflösen lassen. Da allerdings die Photonenabstrahlcharakteristik von der Symmetrie des Endzustandes abhängig ist (Donath et al. 1986), ist es durchaus möglich, dass die beiden Zustände in den zwei Zählrohren unterschiedlich „gewichtet“ werden und sich somit eine Verschiebung der Gesamtstruktur ergibt. Zur Überprüfung dieser Vermutung wurde die Struktur A mit geheiztem Zählrohrfenster und damit verbesserter Energieauflösung gemessen. Wie in Abbildung 5.4 zu sehen, besteht Struktur A tatsächlich aus zwei Übergängen A1 und A2, deren Endzustände bei 1,7 eV und 2,2 eV liegen.

Um etwas über die Dispersion und damit mehr Information über den Ursprung dieser beiden Zustände zu erfahren, wurde eine Winkelserie in dem entsprechenden Energiebereich aufgenommen. Die Winkelserie ist in Abbildung 5.5 dargestellt.

Entsprechend der Aufhängung des Kristalls fällt der Elektronenstrahl entlang der  $[\bar{1}10]$ -Richtung auf die Probe. Es sind sowohl die Spektren für das Zählrohr 1 als auch für das Zählrohr 2 gezeigt. Qualitativ ist zu beobachten, dass die Struktur A mit steigendem Winkel zu höheren Energien dispersiert. Jedoch bleibt ein Teil der Struktur dispersionslos. Dies erkennt man, wenn man die drei IPE-Spektren unter  $\theta = -4^\circ$ ,  $14^\circ$  und  $22^\circ$  vergleicht. In dem  $-4^\circ$ -Spektrum ist deutlich eine Schulter (A2) auf der Hochenergieseite der Gesamtstruktur zu sehen, in dem  $22^\circ$ -Spektrum befindet

---

<sup>6</sup>IS - Image Potential State

## 5 Austausch-Wechselwirkung I: h-BN/Ni(111)

sich A2 an derselben energetischen Position, die Struktur A1 dispergiert jedoch und befindet sich nun rechts von A2. Dies legt die Vermutung nahe, dass A1 durch A2 „hindurch“ dispergiert, während A2 dispersionslos ist. Unterstützt wird diese Vermutung durch das 14°-Spektrum: Hier ist nur ein symmetrischer Peak auszumachen, jedoch mit erhöhter Intensität. Die erhöhte Intensität zeigt an, dass sich die Zustände A1 und A2 an dieser Stelle energetisch überlappen.

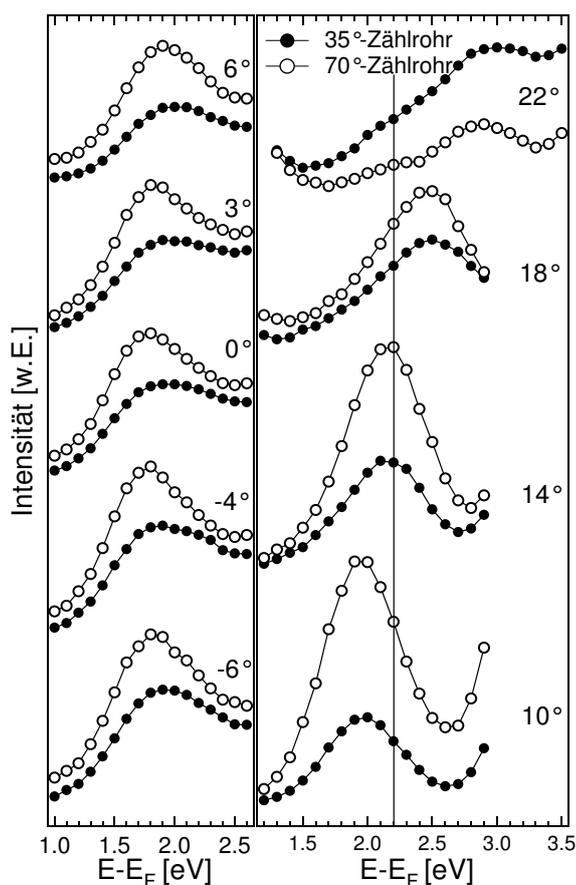


Abbildung 5.5: Winkelserie an h-BN/Ni(111) entlang  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ .

Zur quantitativen Auswertung der Dispersion wurden die Strukturen mit einem mathematischen Modell angefitet. Dazu wurde ein quadratischer Untergrund angenommen und die Strukturen A1 und A2 durch Gaußfunktionen simuliert. Bei dem Fit wurde die Einschränkung angenommen, dass die energetische Positionen A1 für beide Zählrohre gleich sein muss. Dasselbe gilt für A2. Beispielhaft ist ein solcher Fit in Abbildung 5.6 für das 6°-Spektrum dargestellt. Zudem zeigt Abbildung 5.6 einen Fit mit lediglich einer Gaußfunktion. Im unteren Teil der Abbildung

ist die Differenz zwischen dem Fit und den gemessenen Daten gezeigt. Aus dieser Differenz ist zu sehen, dass ein Fit mit zwei Gaußfunktionen zu einer deutlichen Verbesserung führt. Dies bestätigt die Annahme, dass die Struktur A tatsächlich aus den Strukturen A1 und A2 besteht.

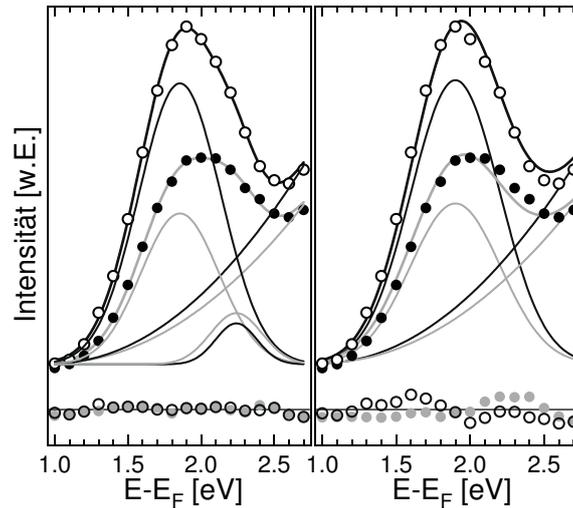


Abbildung 5.6: Links: Aufbau der Gesamtstruktur aus einem Untergrund und zwei Gaußfunktionen für das  $\theta = 6^\circ$  - Spektrum. Die Linien stellen den bestmöglichen Fit dar. Rechts: Hier wurde nur eine Gaußfunktion verwendet. Im unteren Teil zeigen die Differenzen zwischen dem fit und den gemessenen Daten, dass die Gesamtstruktur signifikant besser durch zwei Gaußfunktionen wiedergegeben wird.

Aus den Positionen der Gaußfunktionen erhält man die energetischen Positionen von A1 und A2 in Abhängigkeit des Elektroneneinfallwinkels. Somit lässt sich nach Formel 3.1 die elektronische Struktur  $E(k_{||})$  bestimmen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Struktur A2 ist dispersionslos und befindet sich bei etwa 2,2 eV. Die Struktur A1 dispergiert um den  $\bar{\Gamma}$ -Punkt zu höheren Energien. Ein Fit mit einer Parabelfunktion ergibt das Verhalten eines freien Elektrons mit einer effektiven Masse von  $1,1 \pm 0,2 m_e$ . Zusätzlich eingetragen ist die Dispersion des Bildladungszustandes mit einer Dispersion von  $1,2 \pm 0,4 m_e$ . Die Dispersion des Bildladungszustandes ist wie erwartet die eines freien Elektrons.

Zur Interpretation der Zustände A1 und A2 wird eine theoretische Slabrechnung von Grad et al. (2003) - bestehend aus 19 Lagen Nickel und der h-BN-Schicht - zu Hilfe genommen. Diese Rechnung liefert ein um den  $\Gamma$ -Punkt positiv dispergierendes Band im passenden Energiebereich. Als Ursprung des Bandes wird das erste Leitungsband von h-BN genannt, jedoch mit dem Hinweis,

## 5 Austausch-Wechselwirkung I: h-BN/Ni(111)

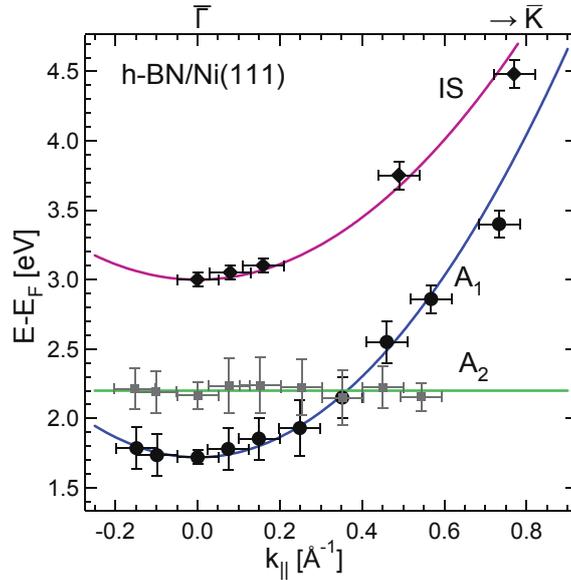


Abbildung 5.7: Die elektronische Struktur  $E(k_{||})$  von h-BN/Ni(111).

dass das größte Gewicht dieses Zustandes in der ersten Nickellage lokalisiert ist. Im folgenden wird dieser Zustand in Anlehnung an die genannte Publikation als Zwischenschichtzustand bezeichnet.

Die Struktur A2 ist mit direkten Übergängen nicht erklärbar, da die Rechnung keine passenden Zustände für die gemessene  $E(k_{||})$  - Relation liefert. Jedoch finden sich in der Rechnung am Brillouinzonrand  $\bar{K}$  flache Bänder, die eine hohe Zustandsdichte liefern und im passenden Energiebereich bei  $\sim 2$  eV liegen. Da die Struktur A2 dispersionslos ist, wird sie indirekten Übergängen in die erhöhte Zustandsdichte am Zonenrand zugeordnet.

Die Rechnung von Grad ergibt außerdem, dass die Struktur A1 eine Spinaufspaltung von etwa 130 meV zeigen soll. In Abbildung 5.8 ist das IPE-Spektrum für das Zählrohr 2 dargestellt, da die Struktur A1 besonders stark in diesem Zählrohr auftaucht.

Die Messung wurde ebenfalls bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei der Normierung auf 100% Spinpolarisation wurde zusätzlich berücksichtigt, dass die Probe bei Raumtemperatur eine reduzierte Nettomagnetisierung aufweist. Tatsächlich zeigt der Zustand A, in Zählrohr 2 vor allem durch A1 geprägt, eine Spinaufspaltung auf. Die Aufspaltung beträgt  $130 \pm 50$  meV. Der relativ

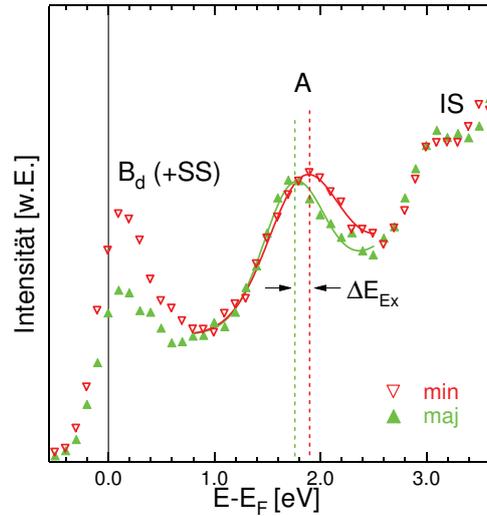


Abbildung 5.8: Spin-aufgelöstes IPE-Spektrum an h-BN/Ni(111), aufgenommen unter Normaleinfluss mit Zählrohr 2.

große Fehler rührt größtenteils von der ungenauen Kenntnis der remanenten Magnetisierung her. Dennoch stimmt der gefundene Wert gut mit dem Ergebnis der theoretischen Rechnung überein.

Geht man davon aus, dass der Zwischenschichtzustand tatsächlich von h-BN herrührt, so ist bemerkenswert, dass dieser eigentlich nicht aufgesplante Zustand durch den Einfluss des Substrats aufgespalten wird. Dabei ist sicherlich begünstigend, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Zwischenschichtzustandes in der Nähe der Nickellage lokalisiert ist und daher viel vom Substrat „spürt“. Die Austauschspaltung ergibt sich aus der Differenz  $E(\uparrow, \vec{k}) - E(\downarrow, \vec{k})$  und daher im allgemeinen abhängig von  $\vec{k}$ . Die gemessene Spinaufspaltung für das  $\theta=0^\circ$ -Spektrum ist daher auch gleichzeitig die Austauschspaltung bei  $\bar{\Gamma}$ , also  $k_{||}=0$ <sup>7</sup>.

Bemerkenswert ist, dass der Peak bei  $E_F$  nicht nur im Minoritätskanal auftritt, sondern auch im Majoritätskanal. Da Nickel ein starker Ferromagnet ist und somit keine unbesetzten Majoritäts-Volumenzustände bei  $E_F$  besitzt, wird zunächst kein solcher Zustand erwartet. Es verbleiben zwei Interpretationen für diese Struktur:

1. Durch die h-BN-Lage werden die d-Bänder des Nickels modifiziert, so dass Nickel kein starker Ferromagnet mehr ist und unbesetzte Majoritätsbänder bei  $E_F$  entstehen.

<sup>7</sup>Bei Oberflächenzuständen ist die k-Komponente senkrecht zur Oberfläche von  $k_{\perp}$ , nicht definiert.

## 5 Austausch-Wechselwirkung I: h-BN/Ni(111)

2. Der Shockley-Oberflächenzustand „überlebt“ die h-BN-Monolage und bleibt energetisch an der Fermienergie. Dann rührt die Majoritätsintensität von einem Übergang in den Majoritätsteil des Shockley-Oberflächenzustandes, wie bei der reinen Nickellage.

Für eine Modifizierung der Volumen-d-Bänder muss eine Hybridisierung von BN-Bändern mit Nickelbändern einhergehen, so dass eine starke Bindung der h-BN-Lage an das Substrat - eine Chemisorption - vorliegt. In der Literatur wird diese kontrovers diskutiert. Eine GGA-Rechnung von Grad et al. (2003) ergibt, dass die h-BN-Lage lediglich physisorbiert und somit schwach an das Substrat gebunden ist, während eine LDA-Rechnung von Huda & Kleinman (2006) tatsächlich auf eine Chemisorption führt. Die Chemisorption wird durch viele experimentelle Ergebnisse gestützt. So haben Preobrajenski et al. (2005, 2008) in einer Vergleichsstudie mit verschiedenen Substraten gezeigt, dass gerade bei dem Ni(111)-Substrat - bedingt durch die Position der d-Bänder - Hybridisierungen vorliegen. Diese führt dazu, dass das h-BN selbst Zustandsdichte bei  $E_F$  erhält und somit der isolierende Charakter der reinen h-BN-Lage verloren geht. Die elementspezifische Zuordnung der Zustandsdichte geschah hier durch Röntgenabsorptionsspektroskopie. Zudem zeigen zusätzliche Photoemissionsmessungen deutliche Änderungen der Ni-d-Bänder durch h-BN. Auch die HREEL-Messungen von Rokuta et al. (1997) werden mit einer Hybridisierung erklärt. Weitere theoretische Unterstützung erfährt das Modell der Chemisorption durch Laskowski et al. (2008). Hier zeigt eine nach Elementen getrennte Zustandsdichterechnung, dass die Nickelzustandsdichte modifiziert wird und die Schwerpunkte zu höheren Energien verschoben sind. Da die Majoritätszustandsdichte der d-Bänder bei reinem Nickel ohnehin schon recht nahe an der Fermienergie liegt, kann eine Verschiebung zu höheren Energien zu unbesetzten Majoritäts-d-Zuständen führen, womit die Majoritätsintensität im IPE-Spektrum erklärbar wäre.

Eine weitere Interpretationsmöglichkeit ist der Übergang in den Shockley-Oberflächenzustand. Dabei bleibt der Oberflächenzustand des reinen Nickels bestehen und wird zusätzlich durch die inerte h-BN-Lage geschützt. Eine solche Interpretation ist jedoch fraglich. Die energetische Position des Zustandes ist stark verwoben mit der Form des Oberflächenpotentials. Daher ist zu erwarten, dass sich der Zustand durch Adsorbate energetisch verschiebt. Eine solche Verschiebung zu höheren Energien wurde schon für die Oxidation von Ni(111) beobachtet (Passek & Donath 1993). Auch auf weiteren (111)-Oberflächen wurde die Verschiebung des Shockley-Zustandes durch Adsorption von Edelgasen in Photoemissionsexperimenten systematisch untersucht (Forster et al. 2003). Und für die Cu(111)-Oberfläche haben Repp et al. (2004) in einem

STS-Experiment durch Aufbringen des Isolators NaCl eine Verschiebung des Shockleyzustandes nachgewiesen.

Die reduzierte Intensität kann ein Hinweis darauf sein, dass der Shockley-Oberflächenzustand zu niedrigeren Energien verschiebt und stärker besetzt wird. Dies ist jedoch nicht in Photoemissionsmessungen beobachtet worden und wird daher ausgeschlossen. Eine Verschiebung zu höheren Energien ist ebenfalls möglich. Dies führt zu der interessanten Überlegung, dass der austauschtaufgespaltene Zwischenschichtzustand selbst der modifizierte Shockley-Oberflächenzustand der reinen Ni(111)-Lage ist. In diesem Falle muss man den Zustand nicht als von h-BN stammend und modifiziert durch das Ni-Substrat betrachten, sondern als vom Ni-Substrat stammend, modifiziert durch die h-BN-Lage.

### Fazit

In diesem Kapitel wurde die elektronische Struktur des Systems h-BN/Ni(111) untersucht. Dabei zeigten sich einige Änderungen im Vergleich zu der sauberen Ni(111)-Oberfläche. Insbesondere wurde ein spinaufgespaltener Zwischenschichtzustand beobachtet. Dieser Zustand zeigt eine freie-elektronenartige Dispersion parallel zur Oberfläche. Zudem wurde, bedingt durch das Verschwinden des Shockley-Oberflächenzustandes, eine reduzierte Intensität bei  $E_F$  beobachtet. Der Bildladungszustand ist ebenfalls gegenüber der sauberen Ni(111)-Oberfläche verschoben. Dies liegt im wesentlichen an der Änderung der Austrittsarbeit, die durch das Aufbringen der h-BN-Lage verursacht wird. Die Analyse der Spinpolarisation von Sekundärelektronen ergab, dass bei Raumtemperatur sowohl die saubere Ni(111)-Oberfläche als auch das System h-BN/Ni(111) eine unvollständige Magnetisierung in der Oberfläche aufweist. Der Grund liegt in der Konkurrenz zwischen der temperaturabhängigen, magnetokristallinen Anisotropieenergie und der Formanisotropie. Diese Konkurrenz führt dazu, dass bei Raumtemperatur in der Ni(111)-Oberfläche keine leichte Richtung der Magnetisierung vorhanden ist. Dieser Umstand musste bei der Auswertung der spinabhängigen Daten berücksichtigt werden, um den wahren Wert der Austauschspaltung des Zwischenschichtzustandes zu ermitteln.

*5 Austausch-Wechselwirkung I: h-BN/Ni(111)*

# 6 Austausch-Wechselwirkung II: Ni/GaAs(001)

## 6.1 Motivation

Die Zusammenhänge zwischen kristallographischer Struktur, Magnetismus und elektronischer Struktur sind kompliziert. Zudem haben die bekannten 3d-Ferromagneten Eisen, Kobalt und Nickel bei Raumtemperatur unterschiedliche Kristallstrukturen (bcc, hcp und fcc). Für ein besseres Verständnis dieser Zusammenhänge ist es daher hilfreich, mithilfe von geeigneten Substraten und der MBE diese Elemente in derselben kristallographischen Ordnung herzustellen. So ist es beispielsweise schon gelungen, Eisen, Kobalt und Nickel in der fcc-Phase auf dem Substrat Cu(001) herzustellen (Meyerheim et al. 2005, Clarke et al. 1987, Shen et al. 1995). Auch die bcc-Phase von Co wurde schon auf dem Substrat GaAs(001) hergestellt (Prinz 1985).

In diesem Kapitel geht es um Nickelfilme auf einem GaAs(001)-Substrat. Hintergrund ist der Versuch, eine künstliche bcc-Kristallstruktur von Nickel zu erzeugen. Denn im Gegensatz zu Eisen und Kobalt besitzt reines Nickel für alle Temperaturen nur eine stabile Kristallstruktur, nämlich die kubisch-flächenzentrierte.

Theoretische Ergebnisse für bcc-Nickel sind widersprüchlich. Moruzzi et al. (1986) kommen zu dem Ergebnis, dass bcc-Nickel im Grundzustand paramagnetisch ist. Jedoch genügt eine Gitterexpansion von 1,5% zu einem Übergang in die ferromagnetische Phase. Dieser Übergang findet demnach ab einem Wigner-Seitz-Radius von 2,6 atomaren Einheiten statt, was bei einem kubisch-raumzentrierten Kristall einer Gitterkonstanten von 2,8 Å entspricht. Hingegen ergibt die Studie von Guo & Wang (2000), dass der Grundzustand selbst schon ferromagnetisch ist.

Experimentell ist es zuerst Heinrich et al. (1986) und Wang et al. (1987) gelungen, bcc-Nickel

## 6 Austausch-Wechselwirkung II: Ni/GaAs(001)

herzustellen, jedoch auf einem Eisensubstrat. Eisen hat als Substrat den Nachteil, dass es selbst magnetisch ist und somit die magnetischen Eigenschaften des Nickels nicht vom Einfluss des Substrats getrennt werden können. Daher macht es Sinn, nach einem unmagnetischen Substrat zu suchen.

In zwei Veröffentlichungen derselben Gruppe (Tang et al. 2002, Tian et al. 2005) wird anhand von XRD-, RHEED- und TEM-Daten argumentiert, dass GaAs(001) ein geeignetes Substrat ist, um bis zu 24 Monolagen Nickel in der bcc-Struktur aufzuwachsen. Die Gitterkonstante von bcc-Ni wird zu 2,82 Å bestimmt. MOKE-Messungen ergaben, dass bcc-Nickel eine Curietemperatur von 456 K besitzt, im Gegensatz zu 627 K von fcc-Ni. Zudem besitzt bcc-Ni eine positive kubische Anisotropiekonstante, genauso wie Eisen, aber im Gegensatz zu fcc-Ni (Blügel 1999). Die leichte Richtung der Magnetisierung ist entsprechend die [100]-Richtung.

## 6.2 Ergebnisse und Diskussion

### Charakterisierung

Die (001)-Oberfläche von GaAs besitzt sehr viele Rekonstruktionen, aus denen sich unterschiedliche Zusammensetzungen von As und Ga an der Oberfläche ergeben (Drathen et al. 1978). Bei Tang et al. (2002) wurden die Nickelfilme auf einer GaAs(001)-Oberfläche mit 4x6-Rekonstruktion aufgedampft. Die (4x6)-Struktur ist galliumreich und komplex: Die Rekonstruktion reicht bis in die 5. Atomlage. Ein detailliertes Strukturmodell basierend auf STM-Daten wurde von Ohtake et al. (2004) vorgeschlagen.

Die Präparation geschieht durch Sputter- und Heizzyklen. Die Heiztemperatur beträgt 630°C, da bei dieser Temperatur preferentiell Arsen von der Oberfläche abdampft und sich die galliumreiche 4x6-Rekonstruktion bildet. Abbildung 6.1 zeigt ein LEED-Bild dieser Rekonstruktion.

Nach dem Aufdampfen von Nickel verschwindet das LEED-Bild<sup>1</sup>. Dies gilt für alle gemessenen Schichtdicken und für verschieden dotierte GaAs(001)-Waferstücke, die als Substrat ausprobiert wurden.

---

<sup>1</sup>Die Aufdampfrate von Nickel auf GaAs(001) wurde durch Vergleich mit der Aufdampfrate von Ni auf Cu(001) kalibriert (Berken 2010). Die angegebene Anzahl von Monolagen stellt die äquivalente Menge von Nickel auf Cu(001) dar.

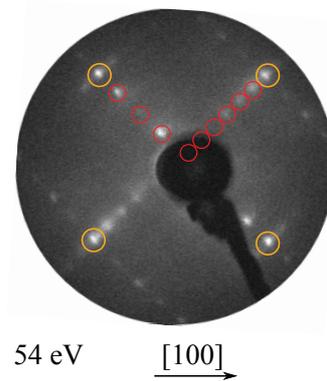


Abbildung 6.1: LEED-Bild der 4x6 GaAs(001)-Oberfläche, aufgenommen bei 54 eV.

Selbst bei einer volumensensitiveren, hohen Elektronenenergie im keV-Bereich ist lediglich ein monotoner Untergrund auszumachen. Bei dieser Elektronenenergie ist das Beugungsbild (Kikuchi-Linien) durch zurückgestreute Sekundärelektronen dominiert, welche nur einen kleinen Energieverlust erlitten haben (Erbudak et al. 1997). Abbildung 6.2 zeigt die Beugungsbilder von GaAs(001), 22 ML Ni/GaAs(001) und zum Vergleich von 20ML Fe/Pd(001).

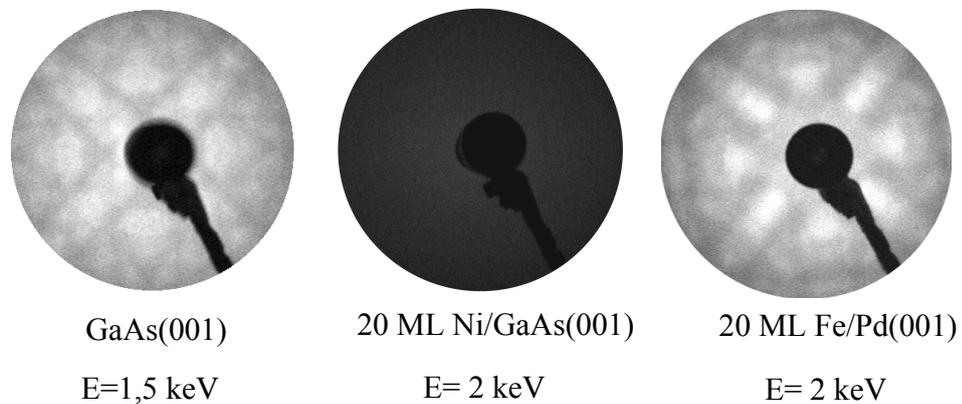


Abbildung 6.2: Kikuchi-Muster an Probensystemen GaAs(001) (links), 22 ML Ni/GaAs(001) (Mitte) und 20 ML Fe/Pd(001) (rechts).

Während sich die vierzählige Symmetrie von bcc-Fe/Pd(001) in dem Kikuchi-Muster zeigt, bleibt diese beim Nickel aus.

## 6 Austausch-Wechselwirkung II: Ni/GaAs(001)

Dasselbe Resultat erhält Przybylski et al. (2001). Dort wurde ebenfalls ein Verschwinden des LEED-Bildes beim Aufdampfen von Nickel auf GaAs(001) beobachtet. Es wird jedoch argumentiert, dass ein verschwindendes LEED-Bild nicht zwangsläufig auf eine fehlende bcc-Struktur zurückzuführen ist. Eine starke Oberflächenrauigkeit kann ebenfalls der Grund sein. Dennoch bleibt festzuhalten, dass wir eine geordnete bcc-Struktur mithilfe kristallographischer Methoden nicht nachweisen konnten.

### Elektronische Struktur

Wie sieht es mit der elektronischen Struktur aus? Abbildung 6.3 zeigt die Abhängigkeit der IPE-Spektren von der Schichtdicke.

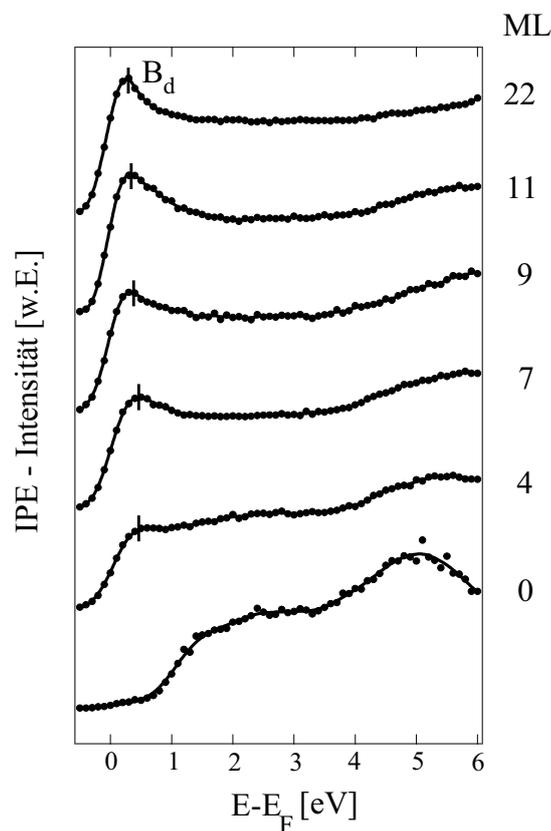


Abbildung 6.3: IPE-Spektren von n ML Ni/GaAs(001).

Die Spektren wurden unter Normaleinfall und bei Raumtemperatur aufgenommen. Eine Struktur taucht nahe der Fermienergie auf, die mit zunehmender Bedeckung größer wird. Weitere

Strukturen wie zum Beispiel ein Bildladungszustand sind nicht zu sehen. Die Struktur bei  $E_F$  ist schwach und bleibt über den gesamten Zeitraum der Messungen bestehen und zeigt keine Abnahme der Intensität mit der Zeit, wie man es etwa für einen Oberflächenzustand erwarten würde. Daher wird die Struktur bei  $E_F$  als indirekter Übergang in die Volumen-3d-Bänder des Nickels interpretiert. Ein solcher Übergang ist aufgrund der hohen Zustandsdichte bei  $E_F$  bei Nickel zu erwarten, unabhängig von der exakten Kristallstruktur.

Die Analyse der spinaufgelösten Daten von 22 ML Ni/GaAs(001) zeigt eine Asymmetrie zwischen den beiden Spin-Kanälen, bei den Messungen an dünneren Filmen wurde keine Spinabhängigkeit festgestellt. Abbildung 6.4 zeigt die IPE-Spektrum des 22 ML dicken Films, verglichen mit einem 11 Monolagen dicken Film. Zudem taucht die Intensität in beiden Spin-Kanälen auf.

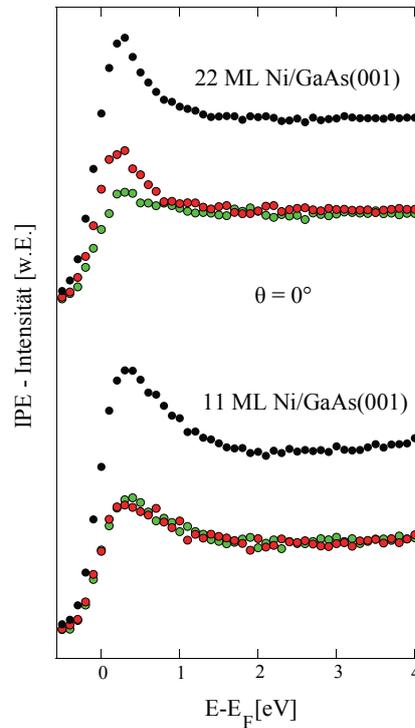


Abbildung 6.4: Spin-aufgelöste IPE-Spektren an 11 ML und 22 ML Ni/GaAs(001).

Die Frage ist, welche Hinweise es überhaupt auf die bcc-Ärtheit des Nickelfilms gibt. Zum einen ist das Auftauchen der Spin-Äsymmetrie bei 22 Monolagen in Einklang mit (Tian et al. 2005). Demnach befindet sich bei dem elf Monolagen dicken Film die Curietemperatur unterhalb der Raumtemperatur, bei 22 Monolagen jedoch darüber.

## 6 Austausch-Wechselwirkung II: Ni/GaAs(001)

Ein weiteres qualitatives Argument für die bcc-Ärtheit liefert ein Vergleich mit einer LSDA<sup>2</sup> - Rechnung von Braun (vergleiche Abbildung 6.5).

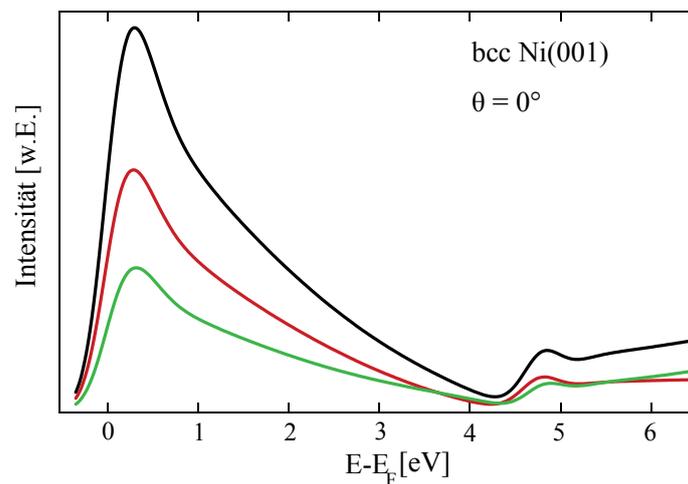


Abbildung 6.5: Gerechnetes IPE - Spektrum nach Braun.

Auch hier taucht ein Übergang im Majoritätsspektrum auf. Dies ist ein Unterschied zur fcc-Phase, da Nickel in dieser Phase ein starker Ferromagnet ist und keine unbesetzten Majoritätszustände bei  $E_F$  Zustände aufweist. In der Theorie taucht jedoch ein Bildladungszustand bei 4,8 eV auf, der im Experiment nicht beobachtet wird.

Auf der anderen Seite lassen sich eine ganze Reihe an Hinweisen finden, die gegen eine geordnete bcc-Struktur sprechen. Zum einen wurde nach dem Aufdampfen des Nickels kein Beugungsbild mit LEED beobachtet. Hier zeigt sich schon, dass - selbst wenn der Film bcc-artig gewachsen ist - die kristalline Qualität Oberfläche sehr schlecht ist.

Zudem sind auch die IPE-Daten zur elektronischen Struktur nicht zwingend auf eine bcc-Struktur zurückzuführen. Auch bei einem amorphen Film ist eine Struktur bei  $E_F$  durch einen Zustandsdichteeffekt zu erwarten. Selbst die Intensität im Majoritätskanal ist dann erklärbar: Bei einer schlechten Qualität der kristallographischen Ordnung ist die leichte Richtung der magnetokristallinen Anisotropie nicht mehr sauber definiert. Daher tritt die Majoritätsintensität durch den

<sup>2</sup>Local Spin Density Approximation

nicht eindomänen Zustand der Magnetisierung auf.

Zudem tauchen überhaupt keine Oberflächenzustände auf. Neben dem Fehlen des Bildladungs-zustandes ist auch kein kristallinduzierter Oberflächenzustand an der Fermi-Energie zu sehen. Ein solcher wurde jedoch schon auf vielen bcc(001) - Oberflächen beobachtet und kann als Signatur von bcc-Materialien betrachtet werden. Unter anderem wurde er schon auf den kubisch-raumzentrierten Kristallen Fe(001), W(001), Ta(001), Cr(001) und Mo(001) detektiert (Pan et al. 1990, Weng et al. 1978, Stroscio et al. 1995, Budke et al. 2008, Drube et al. 1986).

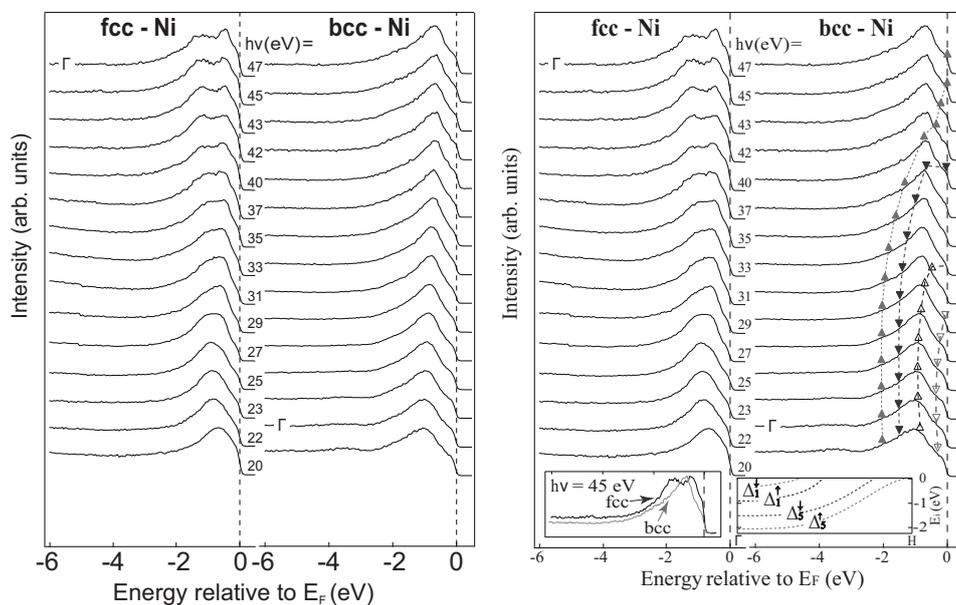


Abbildung 6.6: Rechts: Photoemissionsspektren von Ni/GaAs(001) (bcc-Ni) und Ni/Cu(001) (fcc-Ni), entnommen aus Tian et al. (2005). Die bei bcc-Ni eingetragenen Symbole stammen von einer Rechnung und stellen die erwartete Dispersion für bcc-Ni dar. Im unteren Teil des Bildes sind die zu der Dispersion zugehörigen Bänder gezeigt, sowie ein direkter Vergleich zwischen einem experimentellen Ni/GaAs(001)- und einem Ni/Cu(001)-Spektrum. Links: Hier wurden die theoretisch erwarteten Dispersionen entfernt. Dadurch wird deutlich hervorgehoben, dass die gemessenen Spektren an Ni/GaAs(001) lediglich eine Struktur aufweisen. Diese ist zudem dispersionslos.

Es bestünde die Möglichkeit, dass ein solcher Oberflächenzustand besetzt und somit der Inversen Photoemission nicht zugänglich ist. Jedoch wird bei Tian et al. (2005) von keinem besetzten Oberflächenzustand berichtet. Die in jener Veröffentlichung vorgestellten Photoemissionsdaten

## 6 Austausch-Wechselwirkung II: Ni/GaAs(001)

zur Bestimmung der besetzten elektronischen Struktur sprechen im Gegenteil ebenfalls für eine ungeordnete Ni-Lage (Abbildung 6.6).

Auf der rechten Seite in Abbildung 6.6 ist die Originalabbildung aus der Veröffentlichung von Tian entnommen. Dargestellt sind zwei Photoemissions-Serien für Normalemission der Elektronen in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Die Serien sind als bcc-Ni und fcc-Ni gekennzeichnet. Dabei bezeichnet bcc-Ni das System Ni/GaAs(001) und fcc-Ni das System Ni/Cu(001), welches zum Vergleich dargestellt ist. Zusätzlich sind in der bcc-Ni-Spektrenserie Symbole eingezeichnet. Diese stellen theoretisch erwartete Peak-Positionen aus vier Bändern dar, die sich aus einer Volumenbandstrukturrechnung von bcc-Ni ergeben. Diese Strukturen zeigen ein dispersives Verhalten und werden für die Interpretation der experimentellen Daten herangezogen.

Diese Interpretation ist jedoch nicht zwingend. Zur Verdeutlichung ist auf der linken Seite in Abbildung 6.6 dieselbe Photoemissionsserie gezeigt, jedoch ohne die theoretisch erwarteten Strukturen. Dabei wird nun deutlich, dass die experimentellen Spektren lediglich eine breite Struktur aufweisen. Darüber hinaus zeigt diese Struktur keine Abhängigkeit von der Photonenenergie und ist dispersionslos. Daher sind auch die Photoemissionsdaten kein Beleg für eine bcc-Struktur. Im Gegenteil: Sie deuten ebenfalls auf eine ungeordnete Nickelschicht auf GaAs(001) hin.

### Fazit

In diesem Kapitel wurden Ni-Filme auf dem Substrat GaAs(001) untersucht. Sowohl die Untersuchung der unbesetzten, elektronischen Struktur mit der Inversen Photoemission als auch der kristallographischen Ordnung durch Elektronenbeugung liefert keine eindeutigen Hinweise auf die bcc-Artigkeit der Ni-Filme. Diese Ergebnisse sind in Einklang mit Photoemissionsdaten zur Untersuchung der besetzten, elektronischen Struktur aus der Literatur. Auch dort finden sich keine Belege für eine kristallographische Ordnung der Nickelfilme und daher auch nicht für eine bcc-Artigkeit. Eine solche bcc-Struktur wäre jedoch wünschenswert, um sie mit bcc-Eisen und bcc-Kobalt zu vergleichen. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ist GaAs(001) dafür nicht das geeignete Substrat. Daher wird der Vorschlag gemacht, andere Substrate auszuprobieren. Insbesondere sollten Substrate mit einer anderen Gitterkonstanten für die Herstellung von bcc-Ni-Filmen verwendet werden. Dies ermöglicht eventuell eine thermodynamische Stabilisierung der bcc-Phase von Nickel.

# 7 Austausch-Wechselwirkung III: Fe(001) und O/Fe(001)

In diesem Kapitel werden elektronische Strukturmessungen an sauberen und oxidierten Eisenfilmen sowie am Substrat Palladium vorgestellt. Vorbereitende Messungen wurden im Rahmen einer Diplomarbeit betreut (Prätorius 2010).

## 7.1 Motivation

Obwohl Eisen (lat. Ferrum) der Ferromagnet schlechthin ist und seit Jahrzehnten studiert wird, ist es nach wie vor Gegenstand der aktuellen Forschung. So wurde kürzlich auf der (001)-Oberfläche eine Reihe von besetzten Oberflächenzuständen unterschiedlichen Spincharakters nachgewiesen (Plucinski et al. 2009), die die scheinbar widersprüchlichen Literaturdaten zu einem Gesamtbild für den besetzten Bereich der elektronischen Bandstruktur zusammengefügt hat. Unklarheiten bestehen ebenfalls in der unbesetzten elektronischen Struktur (Stroscio et al. 1995, de Rossi et al. 1995). Dabei ist gerade ein genaues Verständnis der unbesetzten elektronischen Struktur unabdingbar unter anderem für das Verständnis von magnetischen Tunnelkontakten. Vor allem das System Fe(001)/MgO(001)/Fe(001) findet momentan aufgrund des großen magnetischen Tunnelwiderstandes große Beachtung (Yuasa et al. 2004).

Auch oxidiertes Eisen ist erneut in den Blickpunkt gerückt. So wird die p(1x1)O/Fe(001)-Oberfläche als Spinpolarisationsdetektor verwendet (Winkelmann et al. 2008, Okuda et al. 2008). Dabei ist eine genaue Kenntnis der elektronischen Struktur wichtig, um solche Detektoren weiter zu verbessern.

Zum Studium der Fe(001)-Oberfläche stellt sich zunächst die Frage nach einem Probensystem,

## 7 Austausch-Wechselwirkung III: Fe(001) und O/Fe(001)

die solche Oberflächen liefert. Ein Volumen-Eisen-Einkristall ist aus der Schmelze aufgrund des Phasenübergangs von fcc nach bcc mit sinkender Temperatur nicht herzustellen. Zudem ist es bei ferromagnetischen Volumenkristallen nicht trivial, störende Streufelder zu eliminieren. Daher bietet es sich an, Eisenfilme auf einem geeigneten Substrat herzustellen. Zahlreiche Substrate werden für das Wachstum von Eisenfilmen verwendet. Wolfram besitzt eine recht große Gitterfehlanpassung  $\epsilon$  von 9,4%. Aufgrund der einfachen Präparation wird es dennoch zum Beispiel als Substrat bei Spinpolarisationsdetektoren verwendet. Ebenfalls als Spindetektor werden Fe-Filme auf dem Substrat MgO(001) ( $\epsilon=3,8\%$ ) verwendet. MgO ist ein Isolator, der Aufladungsprobleme bei Elektronenbeschuss hervorrufen kann. Gold besitzt eine sehr geringe Gitterfehlanpassung ( $\epsilon=0,3\%$ ) an die Gitterkonstante von bcc-Eisen. Jedoch diffundiert Gold leicht an die Oberfläche (Himpsel 1991). Dadurch wird die Untersuchung von Oberflächenzuständen auf der sauberen Eisenoberfläche delikat.

Als guter Kompromiss hat sich in der Literatur das Substrat Pd(001) erwiesen. Kubisch-raumzentriertes Eisen hat eine Gitterkonstante von  $2,87 \text{ \AA}$  und besitzt daher eine Gitterfehlanpassung  $\epsilon$  von 4,2% zur Seitenlänge der Einheitszelle ( $\frac{1}{\sqrt{2}}a_0$ ) von Palladium. Daher befindet sich die [100]-Richtung von bcc-Eisen parallel zur [110]-Richtung von Palladium. Das System Fe/Pd(001) ist für sehr dünne Filme und im Submonolagenbereich recht komplex und zeigt interessante Effekte. Dazu gehören eine leichte Magnetisierungsrichtung senkrecht zur Oberfläche (Ueno et al. 2008) sowie das Auftreten einer eiseninduzierten Magnetisierung von Palladium (Rader et al. 1994). Zudem wird eine mögliche Oberflächenlegierung der ersten Eisenlage mit der darunterliegenden Palladiumlage kontrovers diskutiert (Lee et al. 2002, Meyerheim et al. 2006). Für dickere Filme, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, zeigen elektronische Strukturmessungen jedoch keinen Unterschied zu Daten an Volumeneisen: Photoemissionsdaten von (Quinn et al. 1991) zeigen bei Filmen ab 9 Monolagen keine Unterschiede zu Volumeneisen. Vescovo et al. (1993) geben in einer weiteren spinaufgelösten Photoemissionsstudie an, ab 20 Monolagen keine Unterschiede mehr zu sehen.

## 7.2 Das Substrat Pd(001)

Palladium befindet sich im Periodensystem an Stelle 46 direkt unter Nickel. Es besitzt im atomaren Zustand die Elektronenkonfiguration  $[Kr]4d^{10}5s^0$ . Es kristallisiert in der fcc-Struktur mit einer Gitterkonstanten  $a_0$  von  $3,89 \text{ \AA}$  und hat einen Schmelzpunkt von  $1555 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bekannt ist Pal-

ladium unter anderem für die hohe Absorptionsfähigkeit von Wasserstoff und als Katalysator.

In der Literatur finden sich IPE-Spektren an Pd(001) bei Rogozik (1984) und bei Wu et al. (1992). Die Daten bei Rogozik sind im Isochromatenmodus gemessen und beschränken sich auf senkrechten Elektroneneinfall. Dort werden zwei Strukturen beobachtet, die als Übergänge in Volumenbänder interpretiert werden. Hinweise auf Oberflächenzustände gibt es nicht. Die Spektren bei Wu sind in Abhängigkeit der Photonenergie und mit fester Energie der einfallenden Elektronen gemessen. Dort wird neben Volumenübergängen und einem schwachen Bildladungszustand ein weiterer Übergang beobachtet, der als unbesetzter Pd-Oberflächenzustand am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt interpretiert wird. In der Bandlücke am  $\bar{X}$ -Punkt wird kein Oberflächenzustand gefunden.

Die Präparation des Palladiumkristalls geschah durch Sputter- und Heizzyklen. Zum Sputtern wurde ein Ar-Ionen-Strahl mit einer Energie von 600 eV und einem Einfallswinkel von  $45^\circ$  verwendet. Der Ionenstrom betrug  $3\mu A$ , die Ausheiltemperatur  $500^\circ C$ . Zudem wurde der heißen Pd-Oberfläche Sauerstoff angeboten, um Kohlenstoff zu eliminieren. In Abb. 7.1 ist ein LEED-Bild und ein Auger-Spektrum einer sauberen Pd(001)-Oberfläche zu sehen.

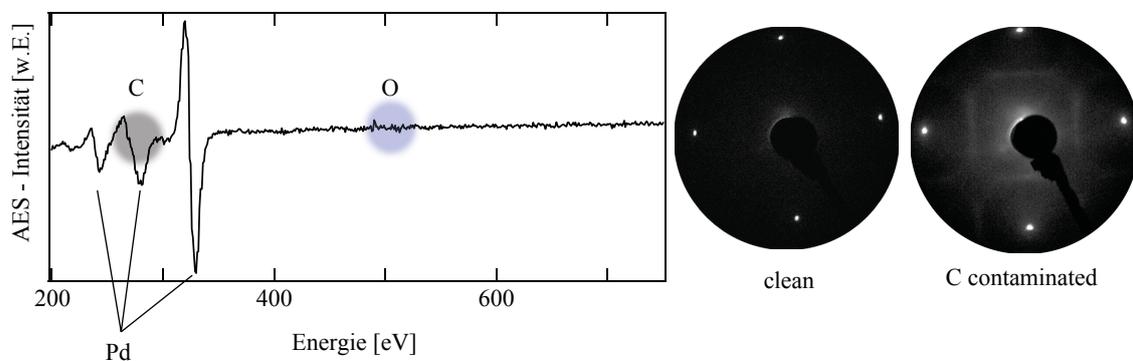


Abbildung 7.1: Auger-Spektrum und LEED-Bild bei 65 eV von der sauberen Pd(001)-Oberfläche. Zum Vergleich ist das LEED-Bild einer mit Kohlenstoff kontaminierten Oberfläche gezeigt.

Im AES-Signal ist der Kohlenstoff nicht auszumachen, da die charakteristische C-Linie durch eine intensive KLL-Linie von Pd überlagert ist. Eine Verunreinigung durch Kohlenstoff macht sich jedoch im Beugungsbild bemerkbar. In Abbildung 7.1 ist ein LEED-Bild der Pd(001)-Oberfläche ohne Kohlenstoff-Titration durch Sauerstoff zu sehen. Neben den erwarteten Beugungsreflexen ist im LEED-Bild ein streifenartiges Muster zwischen den Reflexen zu erkennen. Dies ist die Si-

## 7 Austausch-Wechselwirkung III: Fe(001) und O/Fe(001)

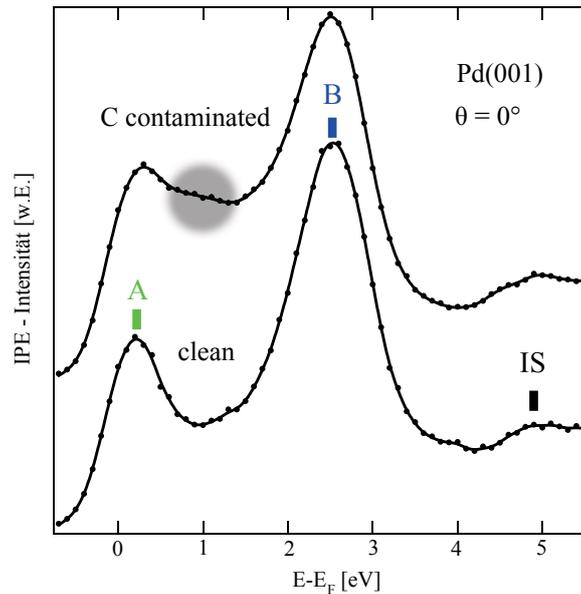


Abbildung 7.2: IPE bei Normaleinfall. Das untere Spektrum zeigt die Messung an einer sauberen Pd(001)-Oberfläche. Im oberen Teil ist das IPE-Spektrum der C-kontaminierten Oberfläche gezeigt.

gnatur von Kohlenstoff, die sich bei noch größerer Kohlenstoff-Kontamination zu einer  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur entwickelt, mit unterschiedlich orientierten Phasen (Hamilton 1980).

### Senkrechter Elektroneneinfall

Abbildung 7.2 zeigt ein IPE-Spektrum von Pd(001) bei Normaleinfall, gemessen mit dem Zählrohr 2 und einer Photonenenergie von 9,9 eV. Es tauchen zwei deutliche Strukturen (A und B) auf sowie eine kleine Struktur (IS) bei 4,9 eV über  $E_F$ .

Zur Interpretation der Strukturen wird eine Bandstrukturechnung entlang der  $\Delta$ -Linie von  $\Gamma$  nach X von Christensen (1976) zu Hilfe genommen. Dies entspricht der [100]-Richtung, also der relevanten Richtung bei Normaleinfall der Elektronen. Die Bandstruktur ist in Abbildung 7.3 dargestellt.

Zusätzlich sind Pfeile der Länge 9,9 eV eingezeichnet, die den IPE-Übergang vom Anfangszustand in den Endzustand darstellen. Damit lassen sich die Strukturen A und B als Volumenübergänge identifizieren. Struktur A ist ein Übergang in ein flaches d-Band, welches nahe des X-Punktes unbesetzt wird. Struktur B stammt von einem Übergang von Band 7 in Band 6 bei

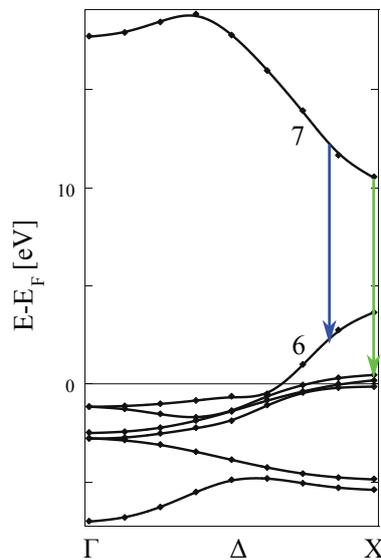


Abbildung 7.3: Bandstruktur von Pd in  $\Gamma X$ -Richtung nach Christensen (1976). Die Punkte stellen die berechneten Werte dar, die Linien dienen als „Guide-to-the-eye“. Die Pfeile zeigen die Übergänge an, die zu den Strukturen A und B führen (vergleiche Abbildung 7.2).

etwa  $\frac{4}{5}\Delta$ , ein sp-artiges, dispergierendes Band. Beide Übergänge stimmen nahezu perfekt mit der Theorie überein, so dass an deren Ursprung kein Zweifel besteht. Zudem ist das Spektrum in Übereinstimmung mit Daten von Rogozik (1984). Dort taucht der sp-Übergang bei einer Energie von 3 eV auf. Dies liegt allerdings an der etwas kleineren Photonenenergie von 9,7 eV, die in diesem Experiment verwendet wurde. Daher findet der Übergang näher am X-Punkt statt, wodurch die etwas höhere Energie erklärt wird.

Zum Vergleich ist das IPE-Spektrum der C-kontaminierten Pd(001)-Oberfläche in Abbildung 7.2 dargestellt. Dabei zeigt sich die Signatur des Kohlenstoffs in einer erhöhten Intensität zwischen den Strukturen A und B. Offensichtlich liefert der Kohlenstoff unbesetzte Zustände etwa 1 eV über der Fermienergie. In der Studie von Wu et al. (1992) wird bei dieser Energie ebenfalls ein Zustand detektiert, dort jedoch als Oberflächenresonanz von Pd(001) interpretiert. In diesem Experiment wurde der Pd-Kristall lediglich durch Sputter- und Heizzyklen gereinigt. Gegen die Interpretation als Oberflächenresonanz spricht auch, dass die erhöhte Intensität über etliche Stunden nicht abnimmt, wie man es für eine oberflächensensitive, reaktive Oberfläche wie sauberes

## 7 Austausch-Wechselwirkung III: Fe(001) und O/Fe(001)

Palladium erwarten würde.

Die kleine Struktur bei etwa 4,9 eV kann kein Übergang in einen Volumenzustand sein, da sie in den Bereich der Bandlücke fällt (Abbildung 7.3). Sie wird einem Übergang in den  $n=1$  Bildladungszustand von Pd(001) zugeordnet. Dieselbe Position sowie Interpretation findet sich ebenfalls bei Wu et al. (1992). Der sich anschließende stufenartig erhöhte Untergrund ist typisch für Systeme mit Bildladungszuständen in Bandlücken. Er lässt sich durch die erhöhte Zustandsdichte, die durch die Bildladungszustände selbst erzeugt wird, erklären. Unterhalb des Vakuumniveaus konvergiert die Rydbergserie der gebundenen Zustände, oberhalb führen die Streuzustände zu einer Zustandsdichte, die sich nahtlos (stetig) an die gebundenen Zustände anfügt. Daher liegt der Stufenanstieg prinzipiell unter dem Vakuumniveau (Nekovec & Inglesfield 1992).

Überraschend ist die recht geringe Intensität des Bildladungszustandes. Dieser befindet sich in einer Bandlücke und sollte daher als echter Oberflächenzustand deutlicher zu sehen sein. Auch in vergleichbaren Studien ist der Bildladungszustand entweder gar nicht (Rogozik 1984) oder ebenfalls nur schwach (Wu et al. 1992) beobachtet worden. Gründe für die schwache Ausprägung des Bildladungszustandes können allgemein zum einen in einer unzureichenden kristallographischen Ordnung oder der Sauberkeit der Probe begründet sein. Darauf liefern LEED und AES jedoch keinen Hinweis. Zudem zeigt die Struktur B eine starke Dispersion (siehe später), ein weiteres Merkmal der guten kristallographischen Ordnung. Ebenfalls wurde kein Hinweis für eine Wasserstoffkontamination gefunden. Schäfer et al. (2000) berichten, dass der Bildladungszustand auf der Pd(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur schnell an Intensität verliert. Die Autoren schieben dies auf H-Absorption durch das Restgas und führten daher die weiteren Messungen oberhalb der H-Desorptionstemperatur durch. Diese liegt für die Pd(001)-Oberfläche im Bereich 340-360 K (Behm et al. 1980, Kim et al. 2005). Eine IPE-Messung bei 370 K ergab jedoch keine Intensitätserhöhung des Bildladungszustandes.

Zum anderen kann eine geringe Intensität an einer kurzen Lebensdauer oder einer kleinen Übergangswahrscheinlichkeit in den Bildladungszustand liegen. Es stellt sich dann die Frage nach dem Grund dafür. Diese wird im folgenden diskutiert.

- Ein Blick in die Volumenbandstruktur zeigt, dass sich der Bildladungszustand am unteren Rand der Bandlücke befindet. Bei Ni(001) ist der Bildladungszustand deutlicher zu

sehen (Starke et al. 1992). Dort liegt der Zustand allerdings wesentlich weiter in der Bandlücke. Der Bildladungszustand auf Au(111) befindet sich sogar über der Bandlücke und ist dennoch mit hoher Intensität zu beobachten (Kapitel 8). Daher ist der Zusammenhang zwischen Intensität und relativer Position in der Bandlücke nicht einfach zu beantworten.

Eine kurze Lebensdauer kann jedoch durch das kombinierte Zusammenwirken von relativer Position in der Bandlücke und unbesetzter Zustandsdichte an der Fermienergie erklärt werden. Die Nähe zur Bandkante führt zu einem tieferen Eindringen der Wellenfunktion in den Kristall. Zum anderen ergibt sich durch die d-Bänder von Pd eine große, unbesetzte Zustandsdichte, die als Zerfallskanal fungiert (Schuppler et al. 1992). Hilfreich wäre eine systematische Untersuchung verschiedener Kristalle und auch Kristalloberflächen. Um apparative Parameter (geometrische Position des Zählrohres, Energieauflösung...) konstant zu halten, sollten diese an derselben Apparatur durchgeführt werden.

- Eine weitere Erklärung liefert die Impulserhaltung. Ein IPE-Übergang ist nur dann möglich, wenn ein Impulsübertrag zwischen Elektron und Kristall stattfindet, um gleichzeitig Energie- und Impulserhaltung gewährleisten zu können (siehe beispielsweise Dose (1985)). Dafür ist jedoch ein Potentialgradient notwendig. Bei Volumenübergängen ist der Potentialgradient durch das periodische Potential des Volumens gegeben. Eine Analyse des Matrixelementes, welches den Volumenübergang beschreibt, führt dann automatisch zu der Forderung, dass Impuls in Form eines geeigneten reziproken Gittervektors übertragen werden muss.

Ein Bildladungszustand befindet sich jedoch vor der Oberfläche im ohnehin schon flach verlaufenden Bildpotential. Befindet sich der Bildladungszustand am unteren Rand der Bandlücke, wird nach Gleichung 2.1 die Bindungsenergie zum Vakuumniveau herabgesetzt. Dadurch rückt der Bildladungszustand noch näher an die Vakuumenergie. Da der Potentialgradient zum Vakuumniveau gegen Null konvergiert, wird dieser kleiner werden und damit die Wahrscheinlichkeit eines IPE-Übergangs noch weiter reduziert.

Ein ähnlicher Effekt wird bei 2PPE - Experimenten beobachtet. Dort können aufgrund der besseren Energieauflösung auch Bildladungszustände höherer Ordnung aufgelöst werden. Diese haben mit steigender Ordnung eine geringer werdende Bindungsenergie und werden

## 7 Austausch-Wechselwirkung III: Fe(001) und O/Fe(001)

ebenfalls mit geringer werdenden Intensitäten beobachtet.

### Winkelserie

Abbildung 7.4 zeigt die gemessene Winkelserie in  $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Richtung. Dafür wurde der Elektroneneinfallswinkel  $\theta$  bis zu  $55^\circ$  und in  $5^\circ$ -Schritten variiert. Es werden Spektren für beide Zählrohre gezeigt, wobei das Fenster von Zählrohr 2 zur Verbesserung der Energieauflösung geheizt wurde.

Die Winkelserie zeigt, dass Struktur A nicht oder kaum dispergiert und an der Fermienergie verbleibt. Dies ist in Einklang mit der Interpretation als Übergang in ein dispersionsschwaches d-Band. Anders sieht es bei Struktur B aus: Diese dispergiert beginnend von 2,5 eV bis zu einem Winkel von  $30^\circ$  zu einer Energie von etwa 5 eV und dann zu kleineren Energien zurück. Hier ist eine Dispersion - da es sich um einen Übergang in ein sp-artiges Band handelt - erwartet und bestätigt auch hier die Interpretation des Normaleinfallsspektrums.

Ein weiterer Zustand C taucht mit schwacher Dispersion ab einem Einfallswinkel von  $35^\circ$  etwa 5,3 eV auf. Dabei zeigt ein Vergleich der beiden Zählrohre, dass Struktur C kaum in dem Zählrohr 1 zu sehen ist und deutlich in dem Zählrohr 2. Die Intensität dieser Struktur ist nach frischer Probenpräparation am stärksten und nimmt mit der Zeit rasch ab - im Gegensatz zu den schon bekannten Volumenübergängen. Abbildung 7.5 zeigt einen Vergleich der IPE-Spektren zwischen der sauberen und C-kontaminierten Pd-Oberfläche, aufgenommen unter  $\theta=50^\circ$ .

Dort ist zu erkennen, dass bei einer stark kontaminierten Oberfläche Struktur C sogar komplett verschwunden ist. Dies zeigt den oberflächensensitiven Charakter dieser Struktur.

### Vergleich mit projizierter Bandstruktur und Diskussion

Die Ergebnisse der Winkelserie sind in Abbildung 7.6 in einem  $E(k_{||})$  - Diagramm zusammengefaßt und mit einer berechneten projizierten Bandstruktur verglichen. Die projizierte Bandstruktur ist aus Wu et al. (1992) entnommen und basiert auf Rechnungen von Christensen (1976).

Zustand A befindet sich am Fermienergielevel. Volumenzustand B dispergiert bis zum Bandlückenrand zu höheren Energien. Dort wird er zu einer Oberflächenresonanz, welche entlang des Band-

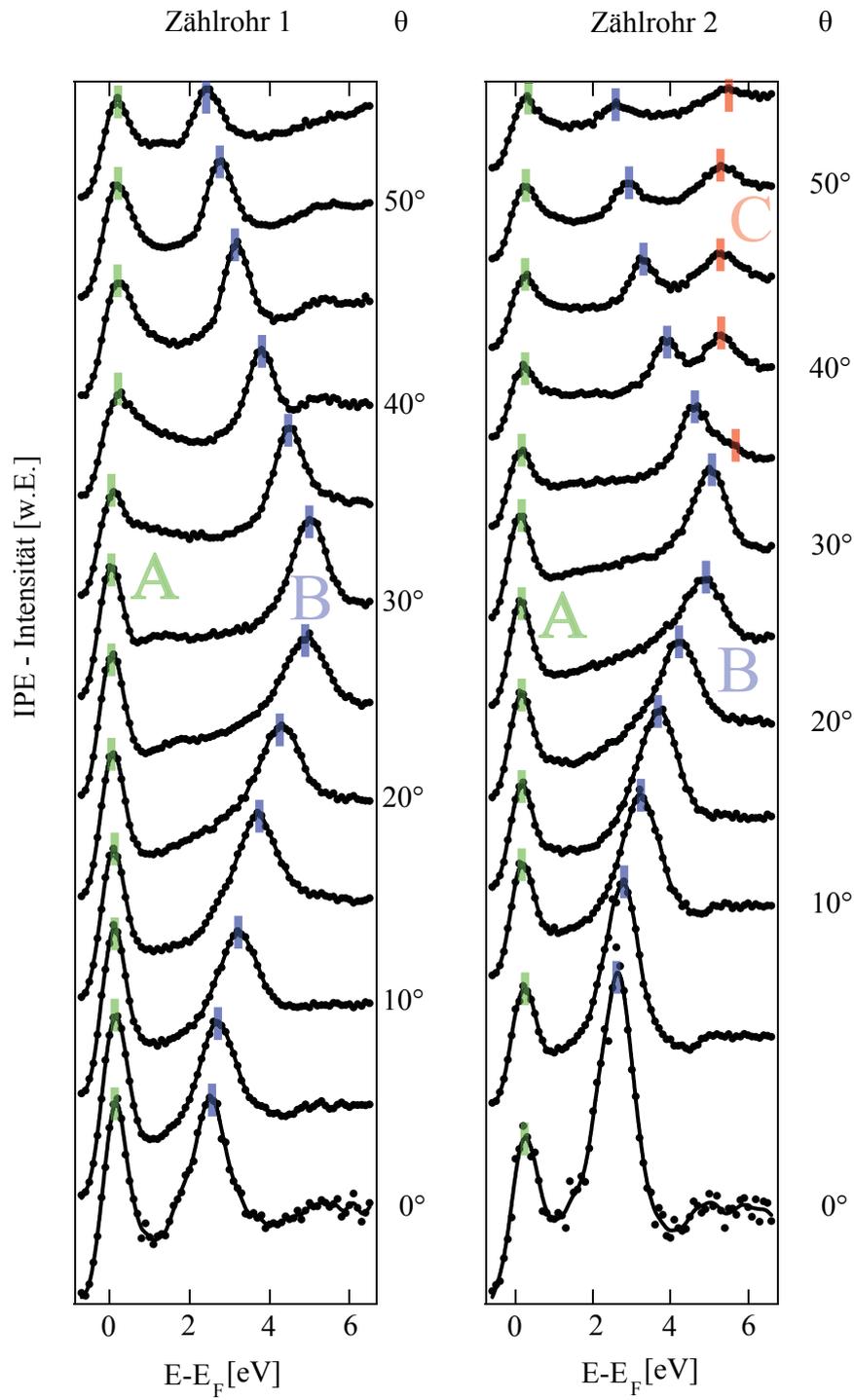


Abbildung 7.4: Winkelserie Pd

## 7 Austausch-Wechselwirkung III: Fe(001) und O/Fe(001)

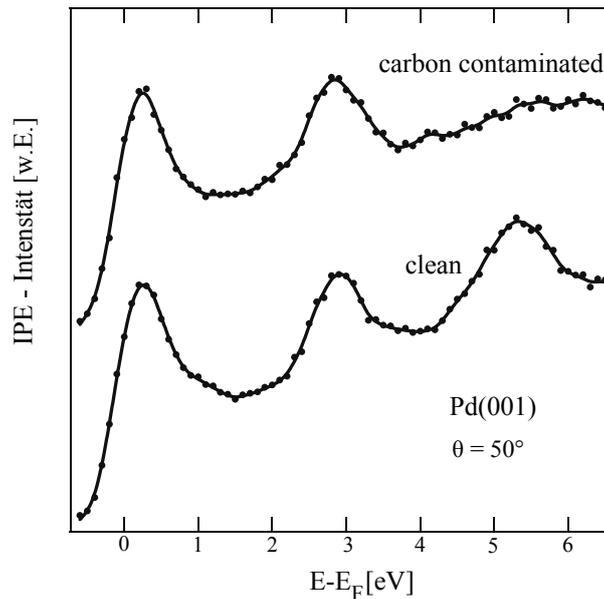


Abbildung 7.5: Vergleich der IPE-Spektren zwischen der sauberen und der C-kontaminierten Pd(001)-Oberfläche, aufgenommen unter  $\theta=50^\circ$ . Durch den Kohlenstoff wird der Oberflächenzustand ausgelöscht.

lückenrandes abwärts dispergiert. Dies ist ein Verhalten, welches genauso auf der Ni(001)-Oberfläche (Starke et al. 1992) und weiteren fcc-Oberflächen gemessen wird.

Struktur C befindet sich in einer Bandlücke am  $\bar{X}$ -Punkt. Dieses Ergebnis liefert auch von theoretischer Seite den Nachweis, dass es sich um einen Oberflächenzustand handelt. Tatsächlich wird dieser Zustand im Rahmen des Phasenakkumulationsmodells (Smith et al. 1989) vorhergesagt. Gemäß dieses Modells befindet sich der Zustand bei einer Energie von  $5,7 \pm 0,2$  eV. Der im Experiment gefundene Wert von  $5,3 \pm 0,1$  eV liegt etwas darunter. Dieser Shockley-artige Oberflächenzustand wurde ebenfalls schon auf vielen Materialien gefunden, unter anderem auf Cu, fcc-Co, Ni, Au und fcc-Fe. Er ist geradezu ein Charakteristikum für die (001)-Oberflächen kubisch-flächenzentrierter Kristalle (Donath et al. 2009) und ist daher auch auf Pd(001) zu erwarten. Allerdings wurde er in der Arbeit von Wu et al. (1992) nicht beobachtet. Eine mögliche Erklärung ist, dass auf der Pd(001)-Oberfläche bei Wu et al. (1992) noch eine C-Kontamination vorhanden war und der Oberflächenzustand ausgelöscht wurde. Dafür spricht auch das IPE-Spektrum bei Normaleinfall der Autoren, die eine erhöhte Intensität im Bereich der Kohlenstoff-Signatur beobachten. Eine weitere Erklärung könnte die Abstrahlcharakteristik sein. Die hier gezeigten Daten zeigen, dass der Zustand in Zählrohr 1 kaum zu detektieren ist. Dadurch ist es ebenfalls

möglich, dass die Geometrie des Experiments derart war, dass der Zustand am  $\bar{X}$ -Punkt nicht beobachtet werden konnte.

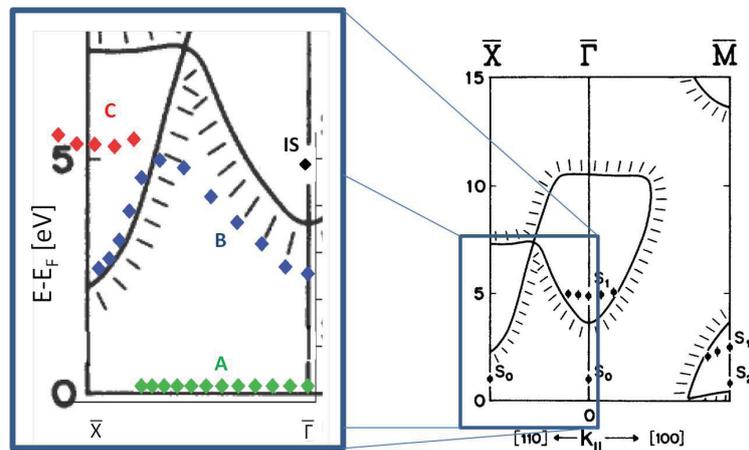


Abbildung 7.6: Rechts: Projizierte Bandstruktur von Pd(001), entnommen aus Wu et al. (1992). Die schwarzen Punkte sind Daten von Wu. Links: Vergrößerter Teilbereich der projizierten Bandstruktur. Hier sind die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit eingezeichnet.

Die Abstrahlcharakteristik ist in Übereinstimmung mit schon untersuchten Systemen (Donath et al. 1986, Starke et al. 1992). Die zugehörige Dipolachse wird bei Oberflächenzuständen wesentlich von dem Potentialgradienten an der Oberfläche bestimmt und liegt daher nahe der Oberflächennormalen<sup>1</sup> (Fauster et al. 1989). Daher ist der Zustand für kleine Photonennachweiswinkel  $\alpha$  nicht oder nur schwach zu erwarten. Besonders deutlich tritt der Oberflächenzustand bei den Elektroneneinfallswinkeln  $\theta = 40^\circ, 45^\circ$  und  $50^\circ$  auf. Für das Zählrohr 2 betragen die entsprechenden Photonennachweiswinkel  $|\alpha| = 30^\circ, 25^\circ$  und  $20^\circ$ . Für das Zählrohr 1 betragen sie jedoch nur  $|\alpha| = 5^\circ, 10^\circ$  und  $15^\circ$ . Daher ist der Zustand in dem Zählrohr 1 kaum zu sehen.

<sup>1</sup>Durch Oberflächenkorrugation entstehen weitere Potentialgradienten, die nicht senkrecht zur Oberfläche stehen. Dadurch wird die Dipolachse aus der Oberflächennormalen etwas herausgedreht, besonders bei Oberflächenzuständen an der Brillouinzonengrenze (Fauster et al. 1989). Dies ändert aber nicht die hier geführte Argumentation.

## 7.3 Fe-Schichten auf Pd(001)

### Ergebnisse

Die Eisenfilme wurden bei Raumtemperatur aufgedampft. Die Aufdampftrate betrug 0.33 ML Fe pro Minute. Zur Schichtdickenkalibrierung wurde MEED<sup>2</sup> benutzt (Prätorius 2010). Nach dem Aufdampfen wurde der Film zur Verbesserung der kristallographischen Ordnung für fünf Minuten auf 280°C ausgeheilt.

Abbildung 7.7 zeigt ein Auger-Spektrum und ein LEED-Bild für 20 ML Eisen.

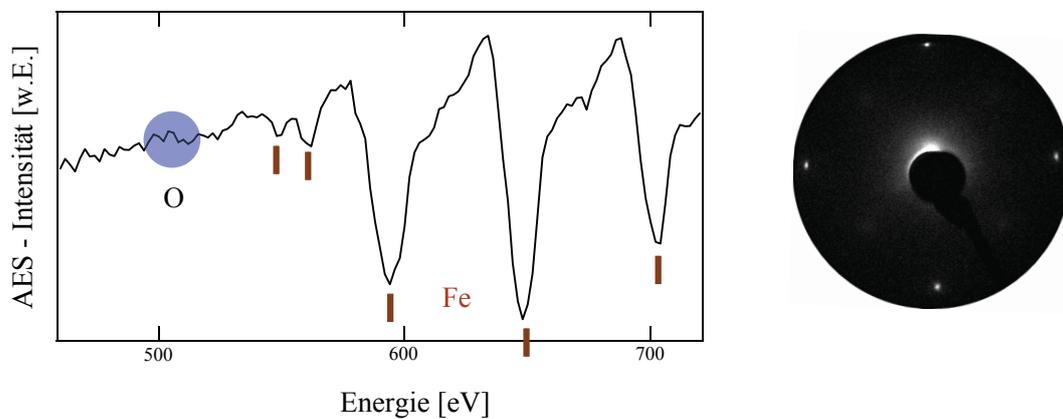


Abbildung 7.7: Links: AES-Spektrum einer sauberen Fe-Schicht, aufgenommen direkt nach der Filmpräparation. Rechts: LEED-Bild, aufgenommen bei 53 eV.

Im LEED-Bild sind die Beugungsreflexe scharf und zeigen eine gute kristallographische Ordnung an. Das AES-Spektrum zeigt die charakteristischen Fe-Linien, jedoch keinen Hinweis auf Sauerstoff. In Abbildung 7.8 ist das IPE-Spektrum bei Normaleinfluss für das Zählrohr 1 dargestellt.

Es sind zwei Strukturen zu sehen, bei 0,2 eV und 1,6 eV über der Fermienergie. Die Betrachtung der spinaufgelösten Daten zeigt, dass die Struktur bei 0,2 eV (1,6 eV) von einem Übergang in ein Majoritäts-(Minoritäts-) Band stammt. Diese Strukturen wurden schon in früheren IPE-Studien mit ähnlichen Photonenenergien an Volumeneisenkristallen beobachtet (Kirschner et al.

<sup>2</sup>Medium Energy Electron Diffraction

### 7.3 Fe-Schichten auf Pd(001)

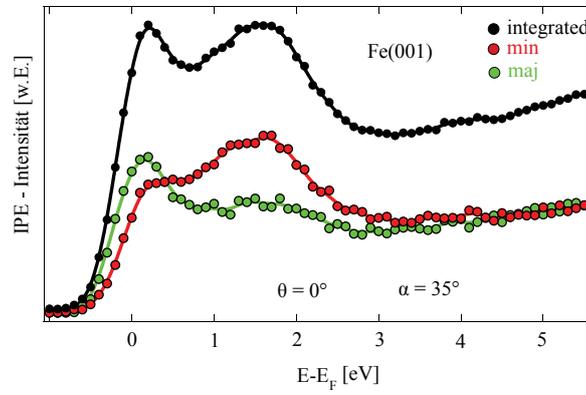


Abbildung 7.8: IPE-Spektrum für 20 ML Fe/Pd(001),  $\theta = 0^\circ$ , aufgenommen mit Zählrohr 1.

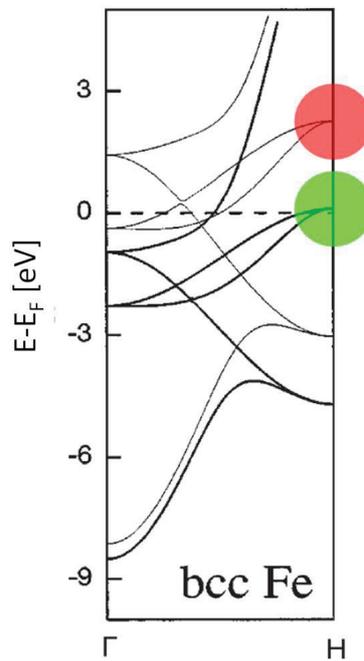


Abbildung 7.9: Bandstrukturrechnung nach Callaway & Wang (1977). Die Kreise entsprechen den beobachteten Übergängen in das Minoritätsband (rot) bzw. das Majoritätsband (grün) beim H-Punkt.

## 7 Austausch-Wechselwirkung III: Fe(001) und O/Fe(001)

1984, de Rossi et al. 1995, Santoni & Himpsel 1991). Mithilfe einer Volumenbandstrukturrechnung nach Callaway & Wang (1977) werden sie Übergängen in die austausch aufgespaltenen 3d-Bänder nahe des  $H'_{25}$ -Punktes der Brillouinzone zugeordnet (Abbildung 7.9).

Abbildung 7.10 zeigt das IPE-Spektrum, welches mit Zählrohr 2 aufgenommen wurde. Das spinintegrierte Spektrum zeigt ebenfalls zwei Strukturen. Jedoch fällt bei gesonderter Betrachtung des Minoritätskanals eine erhöhte Intensität nahe der Fermienergie auf. Diese Minoritätsintensität ist binnen weniger Minuten reduziert. Daher resultiert die recht moderate Zählstatistik, trotz Akkumulation etlicher Einzelspektren nach jeweils frischer Präparation.

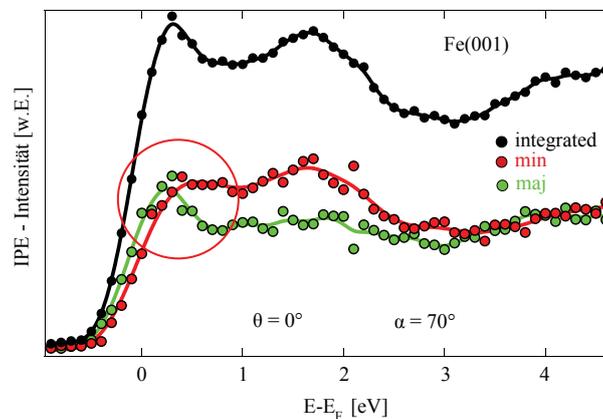


Abbildung 7.10: IPE-Spektrum an 20ML Fe/Pd(001),  $\theta = 0^\circ$ , aufgenommen mit Zählrohr 2. Der Bereich der erhöhten Minoritätsintensität ist gekennzeichnet.

Für eine genauere Untersuchung wurde ein definiertes Adsorbatexperiment um den Bereich der Fermienergie durchgeführt. Dazu wird das IPE-Spektrum eines frisch präparierten Fe-Films mit dem Spektrum nach zusätzlichem Einlass von 0,2 L  $O_2$  verglichen. Abbildung 7.11 zeigt das Resultat getrennt für den Minoritäts- und den Majoritätskanal. Die Daten sind auf die gleiche Ladungsmenge normiert. Es ist zu sehen, dass sich die Spektren im Majoritätskanal nicht unterscheiden. Die Intensität ist gleich hoch, der Übergang nicht sensitiv auf das Adsorbat. Das bekräftigt die Interpretation dieser Struktur als Übergang in ein Volumenband, es handelt sich nicht um einen Oberflächenzustand.

Anders sieht es im Minoritätskanal aus: Nach Einlass des Adsorbats ist die Struktur bei  $E_F$  deutlich reduziert und kaum noch zu sehen. Offensichtlich handelt es sich um eine sehr oberlä-

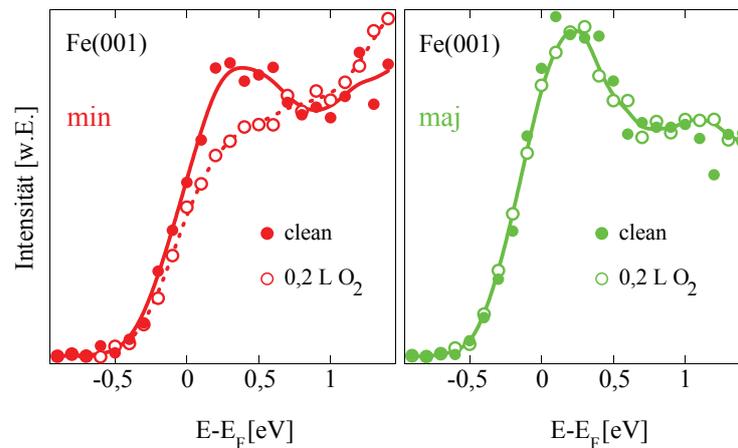


Abbildung 7.11: Vergleich des IPE-Spektrums der sauberen Fe(001)-Oberfläche (volle Punkte) und nach Zugabe von 0,2 L  $O_2$  (leere Punkte), normiert auf die gleiche Ladungsmenge. Links: Minoritätsspektrum, rechts: Majoritätsspektrum.

chensensitive Struktur - im folgenden mit SS bezeichnet - wie schon aus der schnellen Alterung des sauberen Eisenfilms zu erkennen war. Daher können folgende Schlüsse gezogen werden:

- Bei Zustand SS handelt es sich um einen Oberflächenzustand.
- SS besitzt reinen Minoritätscharakter.

## Diskussion

Der experimentell gefundene Minoritätsoberflächenzustand schließt eine Lücke über das Verständnis der Fe(001)-Oberfläche. Stroscio et al. (1995) und später auch weitere Gruppen (unter anderem Bischoff et al. (2003) und Tange et al. (2010)) haben in STS-Experimenten<sup>3</sup> einen unbesetzten Oberflächenzustand knapp über  $E_F$  gefunden. Mit Hilfe einer Bandstrukturrechnung wird diesem Zustand Minoritätscharakter zugeschrieben, was in einer späteren Rechnung bei Plucinski et al. (2009) bestätigt wird. Ein direkter experimenteller Beweis blieb bis jetzt jedoch aus. In einer IPE-Studie von de Rossi et al. (1995) wurde der Oberflächenzustand nicht gefunden. Einen indirekten Hinweis gibt es bei Johnson et al. (1998). Dort wurde der Fe(001)-Oberfläche durch Absorption Kalium zugeführt und anschließend in einem Photoemissionsexperiment ein besetzter Oberflächenzustand mit Minoritätscharakter gefunden. Dieser wird als

<sup>3</sup>STS: scanning tunneling spectroscopy, Tunnelspektroskopie

## 7 Austausch-Wechselwirkung III: Fe(001) und O/Fe(001)

Fe(001)-Oberflächenzustand interpretiert, der durch das Kalium in den besetzten Bereich geschoben wird. Dennoch ist ein solcher indirekter Hinweis unbefriedigend, gerade wegen der Modifizierung der Oberfläche.

Auch die erwartete Symmetrie stimmt mit den experimentellen Daten überein. Laut Theorie handelt es sich um einen Oberflächenzustand mit  $d_{z^2}$ -Symmetrie. Daher wird durch die Abstrahlcharakteristik gerade eine hohe Intensität parallel zur Oberfläche<sup>4</sup> und keine Intensität senkrecht dazu erwartet. Das erklärt die erhöhte Intensität in dem Zählrohr 2, bei dem der Photonennachweiswinkel  $\alpha = 70^\circ$  beträgt. In dem Zählrohr 1 ist der Zustand kaum auszumachen ( $\alpha = 35^\circ$ ). Dieselbe Charakteristik wurde für den entsprechenden Oberflächenzustand auf der Cr(001)-Oberfläche beobachtet (Budke et al. 2008). Dies zeigt, dass der Zustand nicht in allen Messgeometrien detektiert werden kann. Dies mag eine Begründung liefern, warum der Zustand bei de Rossi et al. (1995) nicht detektiert wurde. Ein weiterer Grund kann jedoch aufgrund der starken Sauerstoff-Sensitivität in einer nicht ganz reinen Oberfläche liegen (siehe folgendes Kapitel).

Dieser Shockley-artige Oberflächenzustand stammt von einem nahezu ungestörten d-Orbital, welches senkrecht zur Oberfläche aus der Oberfläche herausragt. Dabei befindet sich das Orbital in einer Symmetrielücke, die zwischen den zwei untersten Volumen- $\Delta_1$ -Bändern besteht. Diese Bänder bestehen aus s- und d-Orbitalen und ändern von  $\Gamma$  nach H ihren Symmetriecharakter. Am  $\Gamma$ -Punkt ist das untere  $\Delta_1$ -Band rein s-artig und das obere rein d-artig, am H-Punkt ist es genau umgekehrt. Diese Umkehrung führt hier an der Oberfläche zu dem Shockleyzustand, welcher schon 1978 postuliert wurde<sup>5</sup> (Tomášek & Mikušík 1978). Ein solcher Oberflächenzustand am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt nahe der Fermienergie ist - wie in Kapitel 6 beschrieben - charakteristisch für (001)-Oberflächen von kubisch-raumzentrierten Kristallen. Dies ist nicht verwunderlich, da er von der Kristallstruktur herrührt und kann daher als Fingerabdruck von bcc-Materialien aufgefaßt werden.

Der Beweis für die Existenz des Minoritätsoberflächenzustandes spielt eine wichtige Rolle für weitergehende Anwendungen. So fungiert die Fe(001)-Oberfläche bei dem magnetischen Tunnelkontaktsystem MgO(001)/Fe(001)/MgO(001) als Grenzfläche. Dabei wurde ein großer Tunnelwiderstand gemessen, der jedoch mit sinkender MgO-Schichtdicke stark reduziert ist (Yuasa et al. 2004). In einer theoretischen Arbeit wurde vermutet, dass die Reduktion von dem Ober-

<sup>4</sup>Dies gilt unter Vernachlässigung von Fresneffekten.

<sup>5</sup>Die Rechnung wurde für paramagnetisches bcc-Fe durchgeführt.

flächenzustand herrührt, der in einen Grenzschichtzustand übergeht und großen Einfluß auf den Tunnelstrom hat (Belashchenko et al. 2005). Diese Interpretation wird durch die hier vorgestellten Daten untermauert.

## 7.4 $p(1 \times 1)O/Fe(001)$

Ein aktuelles Strukturmodell wurde auf SXRD<sup>6</sup>-Daten basierend von Parihar et al. (2010) vorgestellt und ist in Abbildung 7.12 gezeigt.

Demnach entsteht die geordnete  $p(1 \times 1)O/Fe(001)$ -Struktur durch Besetzung des Muldenplatzes (hollow site) in der obersten Eisenlage durch die Sauerstoffatome. Die O-Atome befinden sich  $0,48\text{\AA}$  über der ersten Fe-Lage. Die erste Fe-Lage wiederum hat einen Abstand  $d_{12}$  von  $1,66\text{\AA}$  zur zweiten Fe-Lage. Das bedeutet eine Vergrößerung des Lagenabstandes um 16% gegenüber  $d_{bulk}$ , hervorgerufen durch den Sauerstoff. Das Strukturmodell ist in sehr guter Übereinstimmung mit einer Rechnung von Błoński et al. (2005). Eine frühere LEED-I(V)-Studie von Legg et al. (1977) zeigt hinsichtlich der O-Position und des größeren Lagenabstandes zwischen den ersten beiden Eisenschichten qualitative Übereinstimmung, jedoch mit etwas kleinerem  $d_{12}$  ( $1,54\text{\AA}$ ).

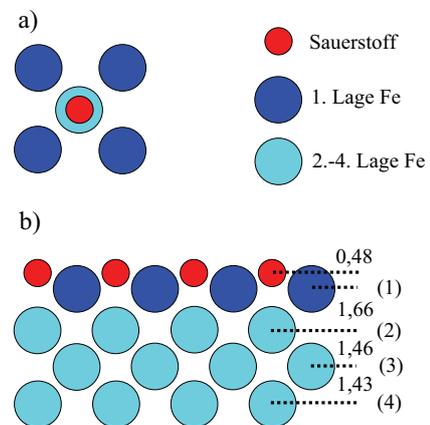


Abbildung 7.12: Strukturmodell der  $p(1 \times 1)O/Fe(001)$ -Oberfläche nach Parihar et al. (2010).

a) Aufsicht b) Seitenansicht

Die Präparation geschieht durch Einlass von Sauerstoff und anschließendes Heizen, um überschüssigen Sauerstoff zu desorbieren. Die Präparationsparameter von Sauerstoffmenge und Temperatur variieren recht stark in der Literatur. Jedoch gibt Legg et al. (1977) an, dass selbst bei großer Überdosierung von Sauerstoff die  $p(1 \times 1)$ -Struktur durch anschließendes Heizen erhalten wird. Dies ist in Übereinstimmung mit Lu et al. (1989). Dort wird gezeigt, dass selbst durch Heizen einer sauberen Fe-Oberfläche die geordnete  $p(1 \times 1)$ -Struktur entsteht, wenn sich der Sau-

<sup>6</sup>Surface x-ray diffraction

## 7 Austausch-Wechselwirkung III: Fe(001) und O/Fe(001)

erstoff im Volumenkristall befindet und nicht zusätzlich angeboten wird. Dies zeigt die Stabilität dieser Struktur. Sowohl Legg et al. (1977) als auch Lu et al. (1989) geben ein charakteristisches AES-Verhältnis  $O(510\text{eV})/Fe(651\text{eV})$  für die  $p(1 \times 1)O/Fe(001)$ -Oberfläche an. Dieses liegt im Bereich  $0,33 \dots 0,5$ .

### Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 7.13 zeigt das AES-Spektrum und das LEED-Bild der  $p(1 \times 1)O/Fe(001)$ -Oberfläche. Das Verhältnis  $O(510\text{eV})/Fe(651\text{eV})$  liegt bei etwa 0,4, in guter Übereinstimmung mit der Literatur.

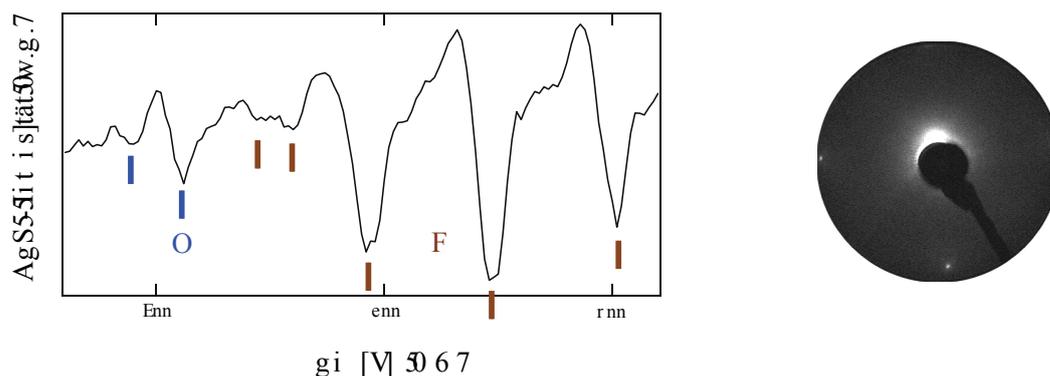


Abbildung 7.13: AES und LEED (49eV) an der  $p(1 \times 1)O/Fe(001)$ -Oberfläche.

Der Einlass von Sauerstoff geschah unmittelbar nach Aufdampfen eines frischen Fe-Films und betrug 30 Sekunden bei einem O-Partialdruck von  $5 \times 10^{-8}$  mbar. Dabei wurde bei konstantem Sauerstoffzufluss weiter gepumpt, um größtmögliche Sauberkeit zu gewährleisten. Anschließend wurde der Film für fünf Minuten bei 600 K ausgeheilt. Die Sauerstoff-Dosis ist vergleichbar mit der notwendigen Dosis bei Lu et al. (1989), aber wesentlich kleiner als bei Legg et al. (1977). Dort wurden 6L Sauerstoff eingelassen, um überhaupt genug Sauerstoff für eine vollständige Bedeckung zu erlangen. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch festgestellt, dass bei zu viel Zugabe von Sauerstoff die  $p(1 \times 1)$ -Struktur nicht wiederhergestellt werden konnte (siehe folgendes Kapitel).

In Abbildung 7.14 ist das IPE-Spektrum der p(1x1)O/Fe(001)-Oberfläche gezeigt, aufgenommen mit Zählrohr 2.

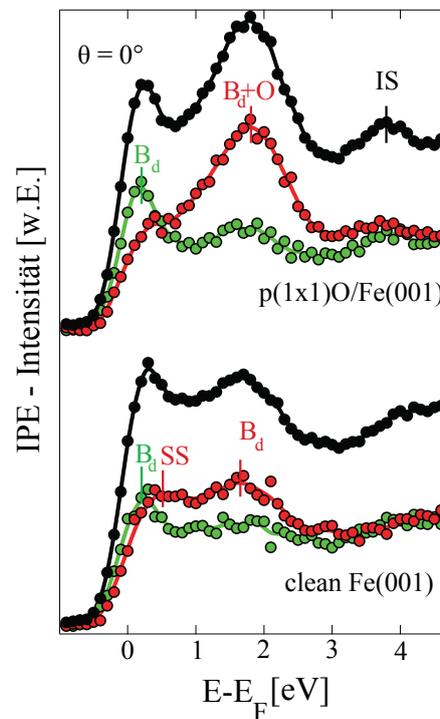


Abbildung 7.14: IPE - Spektrum von p(1x1)O/Fe(001), aufgenommen unter Normaleinfall mit Zählrohr 2. Zum Vergleich ist das Spektrum der sauberen Fe(001)-Oberfläche dargestellt.

Verglichen mit der sauberen Fe(001)- Oberfläche werden einige Veränderungen deutlich:

1. Die gemessenen IPE-Spektren zeigen keine Veränderung über etliche Tage. Während die saubere Fe(001)-Oberfläche trotz eines Basisdrucks im mittleren  $10^{-11}$  mbar-Bereich aufgrund adsorbierter Restgasatome Intensitätsänderungen<sup>7</sup> innerhalb weniger Minuten zeigte, änderte sich das IPE-Spektrum der p(1x1)O/Fe(001)-Oberfläche innerhalb des Überprüfungszeitraumes von fünf Tagen überhaupt nicht. Dies zeigt die Inertheit und Stabilität der p(1x1)O/Fe(001)-Oberfläche und damit auch die geglückte, vollständige Sauerstoffbedeckung der Messprobe.
2. Der Minoritätsflächenzustand an der Fermienergie ist nicht mehr vorhanden. Das Ver-

<sup>7</sup>besonders im Minoritäts-Shockleyzustand

### 7 Austausch-Wechselwirkung III: Fe(001) und O/Fe(001)

schwinden von SS ist nicht verwunderlich, da diese Struktur schon bei dem Adsorbatexperiment bei wenig Sauerstoffzugabe deutlich reduziert wurde. Durch das Verschwinden von SS wird der Intensitätsunterschied zwischen dem Minoritäts- und dem Majoritätskanal bei  $E_F$ , also die Spinasymmetrie erhöht. Dieses experimentelle Resultat mag zunächst etwas unerwartet wirken, da man meistens gerade bei einer „guten“, frisch präparierten Oberfläche die größten Spineffekte erwartet. Bei der adsorbat-bedeckten  $p(1 \times 1)\text{O}/\text{Fe}(001)$ -Oberfläche ist das aber gerade umgekehrt, da der verschwindende SS-Zustand die Intensität im Minoritätskanal reduziert und die Intensität im Majoritätskanal aufgrund des Volumenübergangs bestehen bleibt.

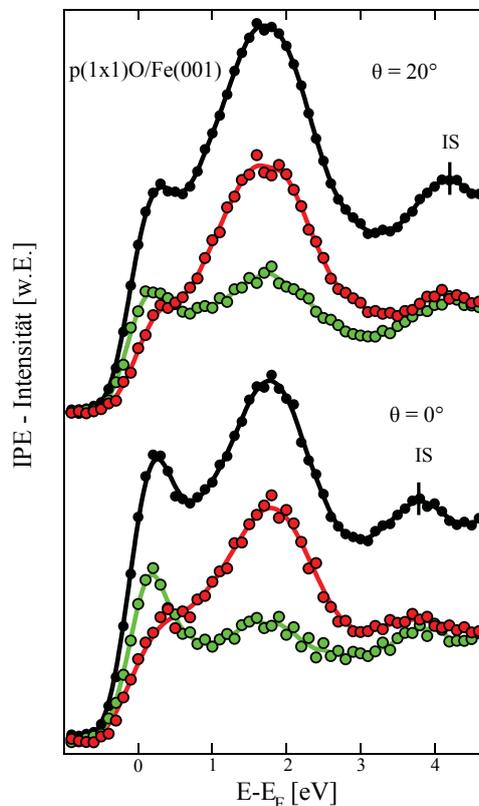


Abbildung 7.15: IPE-Spektren an der  $p(1 \times 1)\text{O}/\text{Fe}(001)$ -Oberfläche, aufgenommen unter den Elektroneneinfallswinkeln  $\theta = 0^\circ$  und  $\theta = 20^\circ$ .

3. Die Struktur im Minoritätskanal bei  $\sim 1,6$ - $1,9$  eV ist erhöht und etwas zu höheren Energien verschoben. Dieser Übergang, der resonanzartig mit dem Übergang in das 3d-Minoritätsband überlagert und aus der Literatur bekannt ist, wird einem vollständig polarisierten, dispersionslosen Sauerstoffzustand zugeschrieben (de Rossi et al. 1995). In Abbildung 7.15 ist das IPE-

Spektrum unter einem Elektroneneinfallswinkel von  $20^\circ$  zum Vergleich gezeigt. Es zeigt sich ebenfalls keine Dispersion, in Übereinstimmung mit den Daten aus der Literatur. Trotz der experimentellen Übereinstimmung ist der physikalische Ursprung dieser Struktur nicht eindeutig geklärt. Theoretische Studien von Clarke et al. (1990) und Donati et al. (2009) weisen auf einen Oberflächenzustand mit Minoritätscharakter hin, jedoch bei einer Energie von 0,8 eV, was einer Diskrepanz von  $\sim 1$  eV entspricht. Bei de Rossi et al. (1995) wird die Diskrepanz durch den IPE-Prozess begründet, dem als Endzustand ein angeregter Zustand mit einem zusätzlichen Elektron zugrunde liegt. Dieses soll bei schwacher Abschirmung, wie sie bei dem Übergang in den lokalisierten Sauerstoffzustand vermutet wird, zu der erhöhten Energie führen.

4. Eine weitere Struktur (IS) taucht bei 3,8 eV auf, die bei größerem Einfallswinkel zu höheren Energien dispergiert (Abbildung 7.15). Hierbei handelt es sich um den  $n=1$  Bildladungszustand der  $p(1 \times 1)O/Fe(001)$ -Oberfläche. Die Position stimmt mit Daten aus der Literatur überein (Bertacco & Ciccacci 1999). Es ist auffällig, dass der Bildladungszustand auf der oxidierten  $Fe(001)$ -Oberfläche auftaucht, jedoch nicht auf der sauberen. Dieser Umstand lässt sich mit der Bandstruktur von Eisen begründen. Im Energiebereich des Bildladungszustandes besitzt die Bandstruktur von Eisen keine Bandlücke. Daher bildet sich durch Hybridisierung kein echter an der Oberfläche lokalisierter Zustand aus, der detektiert werden könnte. Offensichtlich ändert sich die Hybridisierung des Bildladungszustandes mit den Eisenbändern durch das Aufbringen einer geordneten Lage Sauerstoff. Dies verwundert nicht, da die O-Atome nicht nur durch deren Anwesenheit die Oberfläche verändern. Sie bewirken zudem eine Änderung der obersten Fe-Lage hinsichtlich der lateralen Fe-Fe-Abstände sowie dem Abstand zu den darunterliegenden Lagen (Parihar et al. 2010).

Dies ist ein widersprüchliches Resultat zu Ergebnissen an einem Fe-Rahmenkristall von de Rossi et al. (1996). Dort wurde der Bildladungszustand auch auf der sauberen  $Fe(001)$ -Oberfläche detektiert, mit einer negativen Austauschspaltung. Jedoch findet sich kein Hinweis auf den Minoritäts-Shockley-Oberflächenzustand bei  $E_F$ , worauf bei de Rossi et al. (1995) explizit hingewiesen wird. Der Widerspruch lässt sich auflösen, wenn man annimmt, dass bei de Rossi et al. (1996) noch Spuren von Sauerstoff an der Oberfläche vorhanden waren. Dies ist durchaus möglich, da bei Fe-Volumenkristallen durch Heizen Sauerstoff aus dem Volumen an die Oberfläche gelangt und sich sogar eine stabile  $p(1 \times 1)$ -Überstruktur bilden kann (Lu et al. 1989).

## 7 Austausch-Wechselwirkung III: Fe(001) und O/Fe(001)

Auch eine weitere Studie von Eisenschichten auf dem Substrat MgO(001) zeigt den Bildladungs-zustand sowohl auf der „sauberen“ Fe(001)- als auch auf der p(1x1)O/Fe(001)-Oberfläche (Ber-tacco & Ciccacci 1999). Auch in dieser IPE-Studie fehlt der Shockleyzustand. Es gilt dasselbe Argument wie beim Rahmenkristall, da bei dem System Fe/MgO(001) das Substrat selbst Sauer-stoff enthält. Zudem zeigt der Bildladungs-zustand keinerlei Veränderung hinsichtlich der energie-tischen Position, ein weitere Hinweis dafür, dass sich schon auf der sauberen Fe(001)-Oberfläche Sauerstoff befunden hat.

### 7.5 Überoxidierte O/Fe(001)-Oberfläche

Bei Zugabe von zu viel Sauerstoff und anschließendem Heizen kann die p(1x1)-Überstruktur der Eisenlage auf Palladium nicht wiederhergestellt werden. Stattdessen bildet sich eine komplizier-tere Überstruktur aus, die durch zusätzliche Beugungsreflexe im LEED-Bild gekennzeichnet ist (siehe Abbildung 7.16).

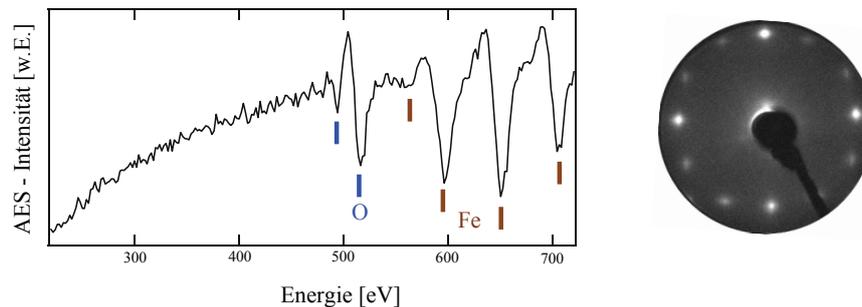


Abbildung 7.16: LEED (65 eV) und AES-Spektrum bei Überdosierung mit Sauerstoff.

Das AES-Spektrum zeigt eine hohe O-Konzentration an der Oberfläche, da die charakteristische AES-Linie vergleichbar groß ist wie die Eisenlinien. Auch durch höheres Heizen änderte sich weder das LEED-Bild noch das AES-Spektrum.

In Abbildung 7.17 ist das zugehörige IPE-Spektrum zu sehen.

Verglichen mit der p(1x1)O/Fe(001)-Oberfläche treten auch hier merkliche Änderungen im IPE-Spektrum auf. Zum einen ist die Intensität bei  $E_F$  deutlich reduziert. Dies lässt sich dadurch erklären, dass durch die dominante Sauerstoffschicht die Elektronen nur noch in geringerer An-

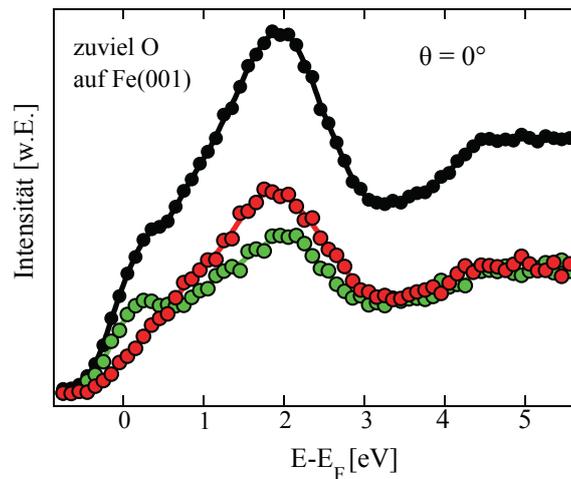


Abbildung 7.17: IPE-Spektrum der überdosierten O/Fe(001)-Oberfläche, aufgenommen mit Zählrohr 2.

zahl die Fe-d-Bänder erreichen und somit die Intensität kleiner wird. Dies wird auch bei einer ungeordneten Überdosierung mit Sauerstoff beobachtet (de Rossi et al. 1995).

Zudem erwächst im Majoritätskanal eine intensive Struktur bei etwa 2 eV. Diese wird nun ebenfalls Übergängen in Sauerstoffzustände zugeschrieben. Im Prinzip wäre auch denkbar, dass die Oxidation des Eisenfilms einen Einfluß auf die Remanenz des magnetisierten Films hat, etwa durch einen Spin-Reorientierungs-Übergang. Dann wäre die Intensität im Majoritätskanal durch eine Domänenbildung und die damit einhergehende unvollständige Magnetisierung erklärbar. Jedoch müsste dann auch die Intensität am Fermineau im Majoritätskanal erhöht sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Ein Vergleich mit der Literatur ist schwierig, da die Überstruktur nicht bekannt ist. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass Rechnungen zur p(1x1)O/Fe-Oberfläche ebenfalls Sauerstoffzustände bei  $\bar{\Gamma}$  für den Majoritätskanal vorhersagen, die jedoch zwischen 1 eV und 1,5 eV liegen (Clarke et al. 1990).

## Probenstromspektroskopie und Konsequenzen für das System O/Fe(001) als Spindetektor

Die Stabilität der überdosierten Oberfläche zeigt, dass die geordnete p(1x1)O/Fe(001)-Struktur nicht immer durch bloßes „Wegheizen“ überschüssigen Sauerstoffs hergestellt werden kann. Gerade diese Art der Präparation wird häufig in der Literatur vorgeschlagen.

## 7 Austausch-Wechselwirkung III: Fe(001) und O/Fe(001)

Die überdosierte Sauerstoffoberfläche führt nicht nur zu Änderungen in der kristallographischen Ordnung, sondern auch in der elektronischen Struktur, wie die IPE-Spektren zeigen. Die Änderung der elektronischen Struktur wird auch in der Probenstromspektroskopie deutlich, die sensitiv auf unbesetzte Zustände oberhalb des Vakuumniveaus ist. In Abbildung 7.18 sind die Probenstromspektren für die saubere Fe(001)-Oberfläche, die p(1x1)O/Fe(001) und die überdosierte O/Fe(001)-Oberfläche gezeigt.

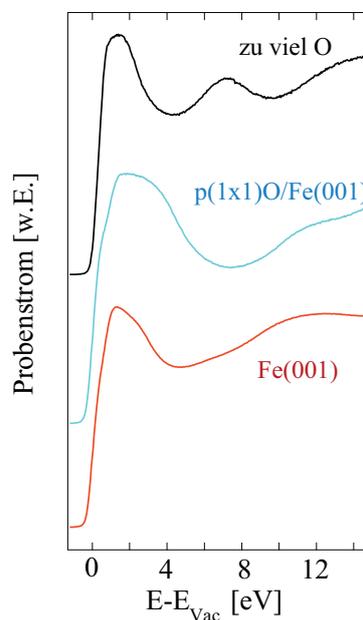


Abbildung 7.18: Probenstromspektren an p(1x1)O/Fe(001), der überoxidierten O/Fe(001)-Oberfläche und der sauberen Fe(001)-Oberfläche.

Das Spektrum für p(1x1)O/Fe(001) zeigt einen reduzierten Probenstrom im Bereich 5-10 eV über  $E_{\text{Vac}}$ . Der reduzierte Probenstrom, das heißt die niedrige Transmission der Elektronen lässt sich mithilfe der Volumenbandstruktur von Eisen erklären. Im betreffenden Energiebereich besitzt Eisen keine Bänder mit  $\Delta_1$ -Symmetrie. Daraus ergibt sich eine schlechte Ankopplungsbedingung der einfallenden Elektronen, was zu der geringeren Transmission führt. Diese Erklärung ist jedoch nur qualitativ zu verstehen, wie ein Vergleich mit dem Spektrum an der sauberen Fe(001)-Oberfläche zeigt. Dort ist das Minimum zu kleineren Energien verschoben. Dasselbe wird bei Bertacco et al. (1998) beobachtet.

## 7.5 Überoxidierte O/Fe(001)-Oberfläche

Die überoxidierte Oberfläche zeigt ein komplexeres Verhalten. Verglichen mit dem Spektrum der p(1x1)-Oberfläche taucht anstelle des Minimums eine erhöhte Transmission auf. Dies lässt darauf schließen, dass durch die komplexere Sauerstoffstruktur Zustände entstehen, die sich im Bereich der Fe- $\Delta_1$ -Symmetrielücke befinden und eine gute Ankopplung an die freien Elektronen ermöglichen.

Aufgrund der Austauschspaltung der Fe-d-Bänder ist auch die Bandlücke spinabhängig. Daher ist zu erwarten, dass neben der Energieabhängigkeit auch eine Spinabhängigkeit des transmittierten Probenstroms besteht. Die Spinabhängigkeit des Probenstroms wurde schon 1988 an der sauberen Fe(001)-Oberfläche von Dodt et al. (1988) nachgewiesen. Die p(1x1)O/Fe(001)-Oberfläche zeigt sogar eine noch größere Spinabhängigkeit, sowohl in den transmittierten wie vor allem in den reflektierten Elektronen (Bertacco & Ciccacci 1999). Daher wurde das System p(1x1)O/Fe(001) als Spinpolarisationsdetektor vorgeschlagen (Bertacco et al. 1998) und anschließend entwickelt (Winkelmann et al. 2008, Okuda et al. 2008).

Um solche Detektoren weiter zu verbessern, ist es notwendig zu wissen, von welchen Parametern die Asymmetrie anhängig ist. Es ist bekannt, dass die Asymmetrie der Probenstromspektren von der kristallographischen Ordnung des Fe-Films abhängig ist (Bisio et al. 1999). Wie sieht es jedoch mit der Sauerstoffpräparation aus? In Abbildung 7.19 sind die Asymmetrien für p(1x1)O/Fe(001), die überoxidierte O/Fe(001)-Oberfläche und die saubere Fe(001)-Oberfläche gezeigt.

Die Asymmetrie der p(1x1)/Fe(001)-Oberfläche folgt dem erwarteten Verlauf mit einer Vorzeichenumkehr der Asymmetrie und ist wie erwartet größer als bei der sauberen Oberfläche, insbesondere im niederenergetischen Bereich. Das erste Minimum mit einer Asymmetrie von knapp 6% kommt durch die Austauschspaltung an der unteren Bandkante der Energielücke, das folgende Maximum entsprechend durch die obere Bandkante zustande. Im Vergleich dazu ist der Verlauf der überoxidierten Probe von mehreren Nulldurchgängen geprägt.

Hinsichtlich des Einsatzes als Spinpolarisationsdetektor ist jedoch gravierender, dass die Asymmetrie der überoxidierten Fe(001)-Oberfläche im Vergleich zu der p(1x1)O/Fe(001)-Oberfläche deutlich reduziert ist. Das bedeutet, dass durch zu viel Zugabe von Sauerstoff weitere stabile

## 7 Austausch-Wechselwirkung III: Fe(001) und O/Fe(001)

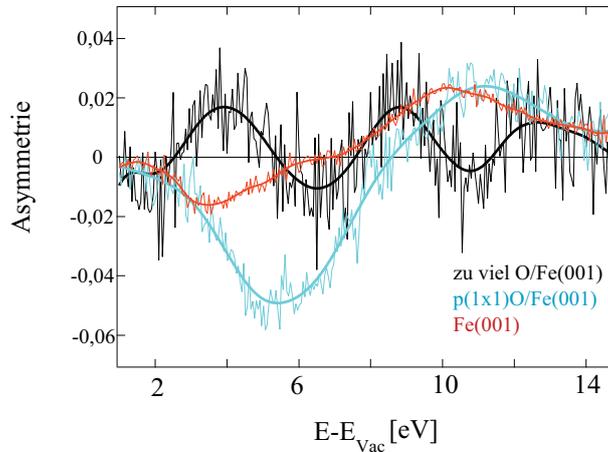


Abbildung 7.19: Asymmetrien für die p(1x1)O/Fe(001) und die überoxidierte O/Fe(001)-Oberfläche.

Strukturen entstehen können, die die Funktionsweise des Detektors herabsetzen. Das Auftreten der stabilen Struktur mag mit der Substratwahl Pd(001) zusammenhängen, welches in der Literatur als Substrat für p(1x1)O/Fe(001) noch nicht zum Einsatz gekommen ist. Da für den Einsatz als Spinpolarisationsdetektor verschiedene Substrate verwendet werden - auch bedingt durch die Vorgabe einer einfachen Präparation - dient das Wachsen auf Pd(001) als Beispiel, dass die Sauerstoffpräparation nicht überprüfungslos aus der Literatur übernommen werden sollte.

## 7.6 Fazit

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse an sauberen sowie oxidierten Fe-Schichten an dem Substrat Pd(001) vorgestellt. Dabei wurden am  $\bar{X}$ -Punkt der Pd(001)-Oberfläche sowie am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Fe(001)-Oberfläche unbesetzte Oberflächenzustände gefunden, die für die jeweilige Kristallstruktur charakteristisch sind. Zur Detektion dieser Zustände war aufgrund der Adsorbat-sensitivität eine sehr saubere Oberfläche von entscheidender Bedeutung. Die Spinauflösung des Experiments zeigte zudem, dass der gemessene Oberflächenzustand auf der Fe(001)-Oberfläche reinen Minoritätscharakter hat. Dieser Zustand wurde in theoretischen Rechnungen vorhergesagt, aber experimentell bisher nicht direkt nachgewiesen.

Die Oxidation der Fe(001)-Oberfläche führte in Abhängigkeit der angebotenen Sauerstoffmen-

ge zu unterschiedlichen, geordneten Überstrukturen. Dies ist zum einen die  $p(1 \times 1)\text{O}/\text{Fe}(001)$ -Oberfläche, zum anderen eine unbekannte, „überoxidierte“ Überstruktur. Beide Strukturen führen sowohl im Vergleich zur sauberen  $\text{Fe}(001)$ -Oberfläche als auch untereinander zu Unterschieden in der elektronischen Struktur. Verglichen mit der sauberen  $\text{Fe}(001)$ -Oberfläche werden die Unterschiede im IPE-Spektrum der  $p(1 \times 1)\text{O}/\text{Fe}(001)$ -Oberfläche zwischen dem Minoritäts- und dem Majoritäts-Kanal größer. Dies liegt an der Auslöschung des Shockley-artigen Oberflächenzustandes bei  $E_F$ , der mit einem Volumenübergang in ein Majoritätsband überlagert war und an dem Auftauchen eines weiteren, sauerstoffinduzierten Minoritätszustandes. Zudem wird ein Bildladungszustand detektiert, der auf der sauberen  $\text{Fe}(001)$ -Oberfläche nicht zu sehen war.

Durch die überoxidierte Struktur werden die Unterschiede zwischen dem Minoritäts- und dem Majoritätskanal wieder kleiner, da nun auch vermutlich sauerstoffinduzierte Majoritätszustände auftauchen. Eine solche Reduzierung der Asymmetrie wird auch in der Probenstromspektroskopie beobachtet. Da der Probenstrom direkt mit der Reflektivität zusammenhängt, wird auch die Polarisation der reflektierten Elektronen reduziert sein. In der Funktion der  $\text{O}/\text{Fe}(001)$ -Oberfläche als Spinpolarisationsdetektor muss die Oxidation daher mit Vorsicht durchgeführt werden.

*7 Austausch-Wechselwirkung III: Fe(001) und O/Fe(001)*

# 8 Spin-Bahn-Wechselwirkung: Au(111)

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf einen Oberflächenzustand untersucht. Als Studienobjekt wird diesmal der Shockley-Oberflächenzustand in der L-Lücke der Au(111)-Oberfläche verwendet. Dort wurde zuerst von Lashell et al. (1996) eine energetische Aufspaltung des Shockleyzustandes beobachtet und diese auf die Spin-Bahn-Wechselwirkung zurückgeführt. Die gezeigten Daten sind in Zusammenarbeit mit Wissing (2011) entstanden.

## 8.1 Motivation

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist ein relativistischer Effekt und aus der Atomphysik bekannt. Der zugehörige Hamiltonoperator  $H_{SB}$  lautet:

$$H_{SB} = \frac{\hbar}{4mc^2} (\Delta V \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma}, \quad (8.1)$$

mit dem Impulsoperator  $\vec{p}$ , dem Pauli-Spinoperator  $\vec{\sigma}$  und einem Potentialgradienten  $\Delta V$ .

Das Potential muss nicht zwangsläufig radialsymmetrisch wie (näherungsweise) bei einem Atom sein. Bychkov & Rashba (1984) beobachteten eine Spin-Bahn-Wechselwirkung des in zwei Dimensionen freien Elektronengases, welches in der dritten Dimension durch einen asymmetrischen Potentialkasten eingesperrt ist. Nach einem der beiden Autoren wird dieser durch Spin-Bahn-Wechselwirkung hervorgerufene Effekt Rashba-Effekt genannt.

Ein solcher Fall trifft für den Shockleyzustand auf der Au(111)-Oberfläche zu. Die Zustände bewegen sich auf der Oberfläche freie-elektronenartig und sind an der Oberfläche in dem asymmetrischen Oberflächenpotential eingesperrt. Alleine daraus können schon zwei Schlußfolgerungen gezogen werden: Zum einen ist an der Au-Oberfläche die Inversionssymmetrie gebrochen,

## 8 Spin-Bahn-Wechselwirkung: Au(111)

die im Volumen in allen kubischen Kristallen vorhanden ist. Die Inversionsymmetrie sorgt im Wechselspiel mit der Zeitumkehrsymmetrie für elektronische Zustände im Zustand  $\vec{k}$  dafür, dass  $E(\vec{k}, \uparrow) = E(\vec{k}, \downarrow)$  ist, also Spinentartung vorliegt. Durch das Fehlen der Inversionsymmetrie wird daher für Zustände an der Oberfläche  $E(\vec{k}, \uparrow) \neq E(\vec{k}, \downarrow)$  und damit eine Aufhebung der Spinentartung möglich.

Zum anderen sorgt das Oberflächenpotential für einen Potentialgradienten, was gemäß Formel 8.1 zu einer Spin-Bahn-Aufspaltung führt. Nimmt man einen Potentialgradienten  $\Delta V$  lediglich senkrecht zur Oberfläche an und betrachtet die Elektronen parallel dazu somit als frei, erhält man die Eigenwerte

$$E_{\downarrow, \uparrow}(k_{\parallel}) = \frac{\hbar^2(k_{\parallel} \pm k_0)^2}{2m^*} - E_0 = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*} \pm \alpha k - E'_0 \quad (8.2)$$

als Lösung. Dabei beschreibt  $k_0$  den Offset auf der k-Achse des Minimums der Parabeln gegenüber dem  $\bar{\Gamma}$ -Punkt  $k_{\parallel} = 0$ .  $E_0$  stellt die Energie des Bandbodens dar und  $m^*$  die effektive Masse. Als Maß für die Stärke der Spin-Bahn-Aufspaltung wird in der Literatur der Rashba-Parameter  $\alpha$  verwendet, welcher sich aus  $\alpha = \frac{\hbar^2 k_0}{m^*}$  ergibt.  $E'_0$  ergibt sich aus  $E'_0 = E_0 - \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m^*}$ . Der Spin steht senkrecht zu  $\Delta V$  und  $k_{\parallel}$ .

Schätzt man den Potentialgradienten des Oberflächenpotentials von Au(111) ab (Petersen & Hedegård 2000), so erhält man jedoch einen Wert von  $\alpha$ , der um einige Größenordnungen zu klein ist ( $\sim 10^{-3}$  meVÅ statt der gemessenen 330 meVÅ). Die Diskrepanz läßt sich beheben, wenn man nicht nur die Spin-Bahn-Wechselwirkung durch das Oberflächenpotential, sondern zusätzlich die intraatomare Spin-Bahn-Wechselwirkung der Au-Atome berücksichtigt. Dies konnten Petersen & Hedegård (2000) explizit in einem tight-binding-Modell zeigen.

Noch weiterführend ist eine ab-initio-Rechnung von Henk et al. (2003). Es wird gezeigt, dass durch die Korrugation der Au(111)-Oberfläche die Isotropie der Oberfläche aufgehoben wird, da weitere Potentialgradienten auftauchen, die nicht senkrecht zur Oberfläche gerichtet sind. Dadurch dreht sich die Spin-Polarisation aus der Oberfläche leicht heraus und ist lediglich entlang der Hauptsymmetrierichtung  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  in der Oberfläche<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Solche Korrugationen zeigen ebenfalls, dass es Abweichungen zur einfachen Betrachtung aus Kapitel 4 gibt und die Wahl einer geeigneten Quantisierungsachse nicht mehr trivial wird.

Experimentell wurde das Pionierexperiment von Lashell et al. (1996) zunächst mit verbesserter Auflösung bestätigt und auf die gesamte  $k_x k_y$  - Ebene erweitert (Reinert et al. 2001). Die die Parabel charakterisierenden Parameter wurden dabei zu  $E_0=487$  meV,  $k_0=0,013\text{\AA}$  und  $m^*=0,255m_e$  bestimmt.

Das erste spinaufgelöste Experiment an dem Shockleyzustand auf Au(111) wurde von Hoesch et al. (2004) durchgeführt. Dort wurden die Ergebnisse von Reinert et al. (2001) bestätigt und zudem erstmals eine Spinaufspaltung nachgewiesen, wie sie durch den Rashba-Effekt erwartet wird. Die von Henk et al. (2003) vorhergesagte kleine Modulation der Spinpolarisation konnte aufgrund der zu großen Fehlerbalken weder bestätigt noch widerlegt werden. Ein weiteres Ergebnis der Photoemissionsdaten ist, dass die beiden Shockleyparabeln ab  $k_{||}=\pm 0,172\text{\AA}$  beziehungsweise  $k_{||}=\pm 0,197\text{\AA}$  die Fermienergie schneiden und nicht mehr besetzt sind (Nicolay et al. 2002). Daher ist für größere  $k_{||}$  - Werte eine Bestimmung der spinabhängigen Dispersion  $E(k_{||}, \uparrow (\downarrow))$  mit der Photoemission nicht mehr möglich. Dennoch stellt sich die Frage, wie die Spinabhängigkeit des Shockley-Zustandes sich oberhalb  $E_F$  fortsetzt.

Erste winkelaufgelöste IPE-Daten zur Bestimmung der unbesetzten elektronischen Struktur von Au(111) sind bei Woodruff et al. (1986) zu finden. Eine Spinaufspaltung wird in diesem Experiment nicht untersucht. Zudem ist in diesem spinintegrierten Experiment kein Hinweis auf eine Aufspaltung zu beobachten, was an der moderaten Auflösung des IPE-Experiments liegt.

Es ist daher zwingend erforderlich, das IPE-Experiment mit Spinauflösung durchzuführen. Zu diesem Zweck wurde die Apparatur - wie in Kapitel 4 beschrieben - umgebaut. Der Spin steht somit senkrecht zu  $k_{||}$  und zur Oberflächennormalen. Gemessen wurde in  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  - Richtung, in der die Korrugation keinen Einfluß hat.

## 8.2 Ergebnisse und Diskussion

### Charakterisierung

Der Au(111)-Kristall wurde durch Sputter- und Heizzyklen wie in der Literatur beschrieben gereinigt. Im LEED-Bild ist die typische 6-zählige Symmetrie der Au(111)-Oberfläche zu sehen 8.1.

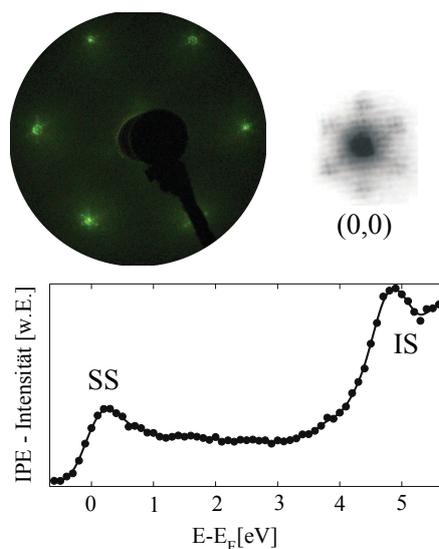


Abbildung 8.1: LEED-Bild von Au(111) bei 121 eV: Die Satellitenreflexe entstehen durch die Fischgräten-Überstruktur. Im (0,0)-Reflex sind sie besonders deutlich zu sehen. Im unteren Teil ist ein spinintegriertes IPE-Spektrum bei Normaleinfall dargestellt. Der Bildladungszustand (IS) ist zu sehen und die Ausläufer des Shockley-Oberflächenzustandes (SS).

Ein genauer Blick zeigt, dass um jeden Beugungsreflex weitere Satellitenreflexe auftreten. Besonders deutlich treten sie im (0,0)-Reflex auf, der bei einer Verkippung der Probe auf dem LEED-Schirm sichtbar wird. Diese zusätzlichen Spots sind aus der Literatur bekannt und stammen von der sogenannten Fischgräten-Überstruktur, die typisch für die Au(111)-Oberfläche ist. Die Fischgrätenstruktur wird bei der Interpretation der folgenden IPE-Spektren jedoch nicht berücksichtigt. Paniago et al. (1994) berichten von zusätzlichen Oberflächenresonanzen, die bei Bindungsenergien  $\geq 4\text{eV}$  liegen und durch vorsichtige Präparation einer unrekonstruierten Au(111)-Oberfläche verschwinden. Mithilfe von Tunnelspektroskopieexperimenten zeigten Chen et al. (1998), dass entlang der  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung keine zusätzlichen Zonenränder auftauchen, die durch die Periodizität der Überstruktur entstehen. Solche Zonenränder können in der (Inver-

sen) Photoelektronenspektroskopie zu zusätzlichen Strukturen in den Spektren führen (Oberflächenumklapp). Ein solcher Umklapp tritt in der  $\bar{\Gamma}\bar{K}$  - Richtung sogar als schwaches Signal auf (Reinert & Nicolay 2004).

Als Maß für die Sauberkeit und kristallographische Ordnung der Probe kann ebenfalls ein IPE-Spektrum hinzugezogen werden. Im unteren Teil der Abbildung 8.1 ist ein IPE-Spektrum für Normaleinfall der Elektronen gezeigt. Das Spektrum ist durch die Struktur IS bei  $\approx 4,8$  eV geprägt. Dies ist der  $n=1$  Bildladungszustand, dessen energetische Position in Übereinstimmung mit Woodruff et al. (1986) und Straub & Himpsel (1986) ist. Zudem ist eine kleine Struktur SS am Fermi-niveau zu erkennen. Dies sind die Ausläufer des Shockley-Oberflächenzustandes, die aufgrund der begrenzten Winkelauflösung sowie der intrinsischen Linienbreite des Zustandes schon schwach zu sehen sind.

Im folgenden wird die Entwicklung des Shockleyzustandes in Abhängigkeit des Einfallswinkels und des Spins gezeigt. Dabei wurde der Elektronenstrahl zwischen den Winkeln  $\theta = -12^\circ$  bis  $\theta = 66^\circ$  variiert. Die Winkelserie wird zweckmäßig in drei Teile I, II und III unterteilt, die im folgenden separat behandelt werden.

### Elektronische Struktur Teil I (Bandlücke)

Teil I in Abbildung 8.2a zeigt die IPE-Spektren von  $\theta = -12^\circ$  bis  $+13^\circ$ . Das Spektrum nahe des Normaleinfalls zeigt lediglich eine schwache Intensität und zudem keine Spinabhängigkeit. Für Winkel  $\theta > 8^\circ$  nimmt die Intensität des Zustandes deutlich zu. Dies ist verständlich, da die Shockley-Zustände bei  $k_{||,\downarrow} = 0,172\text{\AA}$  und  $k_{||,\uparrow} = 0,197\text{\AA}$  unbesetzt werden. Dies entspricht bei einer Photonenenergie von 9,8 eV und einer Austrittsarbeit  $\Phi_{Au(111)} = 5,26\text{eV}$  nach Gleichung 3.1 einem Winkel von  $9^\circ$  bzw.  $10,5^\circ$ . Auch eine Spinabhängigkeit ist nun festzustellen. Für positive Winkel ist die Intensität im Spin-Down-Spektrum gegenüber dem Spin-Up-Spektrum zunächst erhöht ( $3^\circ$  und  $8^\circ$ ). Bei den weiteren Winkeln ( $11^\circ$  und  $13^\circ$ ) wird zudem eine energetische Spin-Aufspaltung sichtbar und die Intensitätsdifferenz zwischen Spin-Up und Spin-Down geringer. Die Spin-Down-Struktur ist der Spin-Up-Struktur „voraus“ und liegt energetisch höher. Bei negativen Winkeln ist es umgekehrt. Dort ist die Spin-Up-Komponente intensiver ( $-7^\circ$ ) und das  $-12^\circ$ -Spektrum zeigt, dass die Spinaufspaltung umgekehrt ist. Genau das ist die Signatur des Rashba-Effektes.

## 8 Spin-Bahn-Wechselwirkung: Au(111)

Für ein quantitatives Verständnis wurden die Peaks mithilfe eines Modells simuliert. Bei diesem Modell wird das Spektrum durch eine Lorentzfunktion und einen Untergrund - multipliziert mit der Fermi-Funktion und mit der Apparatfunktion gefaltet - simuliert. Die Simulationen sind als durchgezogene Linien durch die Messdaten eingezeichnet. Damit wird auch verständlich, warum zunächst eine Intensitätsdifferenz und erst später eine Energiedifferenz zwischen den Spin-Up- und Spin-Down-Spektren beobachtet wird. In Abbildung 8.2b ist beispielhaft die Simulation des  $\theta = 8^\circ$ -Spektrums gezeigt. Bei diesem Winkel sind die Schwerpunkte der Lorentzfunktionen noch unterhalb  $E_F$  und damit im besetzten Bereich. Die Zustände sind jedoch Rashba-aufgespalten, so dass die Spin-Down-Komponente näher am Fermienergielevel ist als die Spin-Up-Komponente. Daher ragt die abfallende Flanke der Lorentzfunktion stärker in den unbesetzten Bereich hinein. Die Multiplikation mit der Fermifunktion sowie die Faltung mit der Apparatfunktion führen daher zu einer Intensitätsdifferenz.

Diese Differenz gibt damit schon einen indirekten Hinweis für die Rashba-Aufspaltung unterhalb  $E_F$ , jedoch lässt sich die Aufspaltung aus dem Spektrum nicht ablesen. Ganz allgemein gilt auch für unbesetzte Zustände, dass die echte Energieposition eines Zustandes nicht der Position im gemessenen Spektrum entspricht, wenn diese näher bei  $E_F$  liegt als die Energieauflösung des Experiments beträgt. Für die Spektren  $\theta = 11^\circ$  und  $\theta = 13^\circ$  liegen die Peaks genügend weit über der Fermienergie, so dass eine eindeutige Energiebestimmung der Shockleyzustände möglich ist. In Abbildung 8.3 sind die gemessenen Energiepositionen (Dreiecke) als Funktion von  $k_{||}$  dargestellt.

Der linke Bereich I entspricht den IPE-Spektren aus Teil I. Die Energiepositionen um  $\bar{\Gamma}$  sind blass dargestellt, da deren Position - wie gerade beschrieben - nicht den wahren Zustandsenergien entsprechen. Zusätzlich ist eine projizierte Bandstruktur von Takeuchi et al. (1991) dargestellt. Mit dieser zeigt sich, dass der Shockleyzustand in Teil I deutlich in der Bandlücke liegt. Desweiteren sind zwei Parabeln mit Parametern von Lashell et al. (1996) eingezeichnet, die zweckmäßig in den unbesetzten Teil fortgesetzt werden. Diese Parameter wurden anstelle der von Reinert et al. (2001) benutzt, da die Messungen bei LaShell wie in der vorliegenden Arbeit bei Raumtemperatur durchgeführt wurden und Bandboden sowie die effektive Masse temperaturabhängig sind (Paniago 1995). Dabei zeigt sich für Teilbereich I, dass die gemessene Spinaufspaltung auch quantitativ mit den Parabeln übereinstimmt. Das wichtige Ergebnis lautet also: In der Bandlücke wird

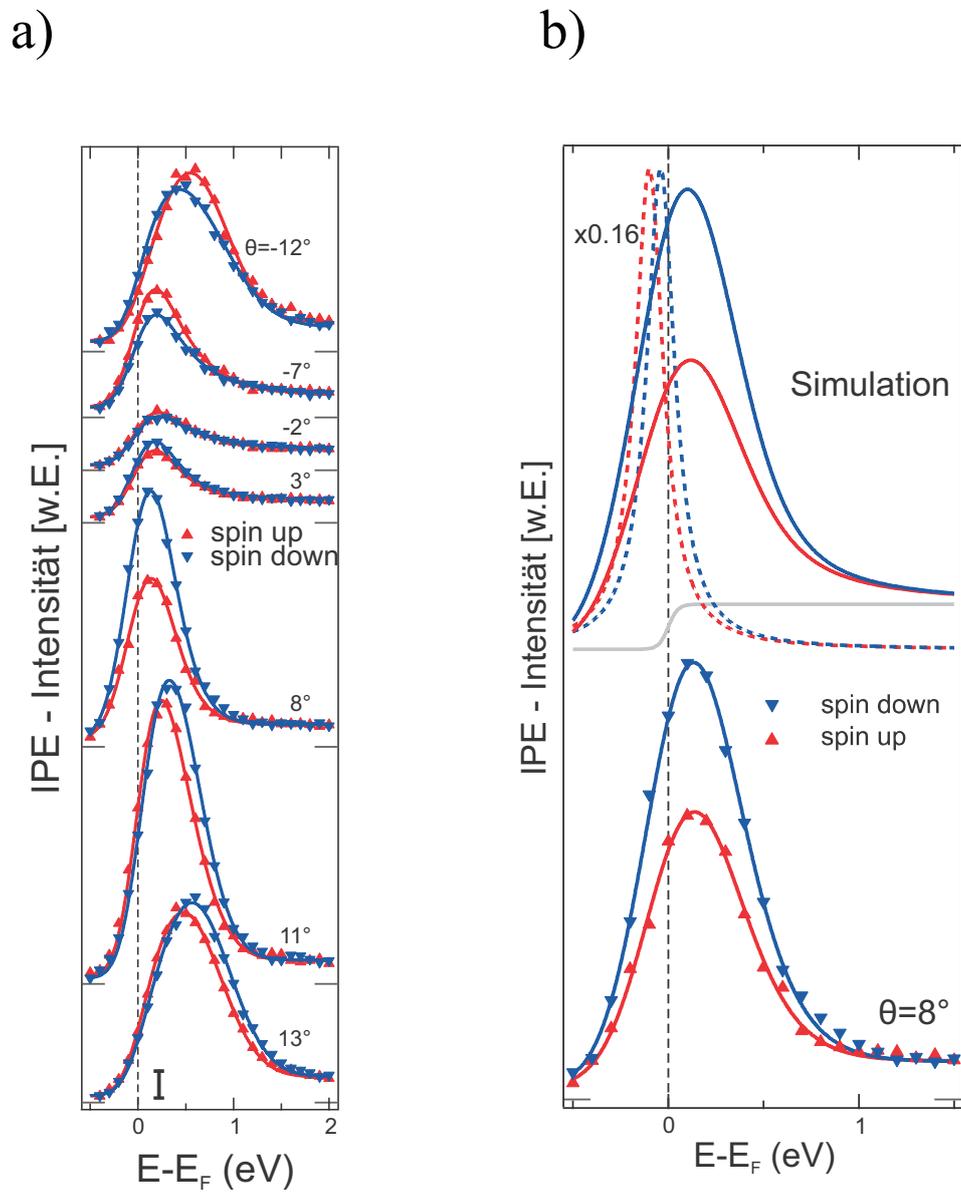


Abbildung 8.2: a) Winkelserie in der Umgebung von  $\bar{\Gamma}$ , aufgenommen mit Zählrohr 2; b) Die Simulation des  $\theta = 8^\circ$ -Spektrums zeigt, wie die energetische Aufspaltung des Shockleyzustandes zu der gemessenen Intensitätsdifferenz über  $E_F$  führt.

## 8 Spin-Bahn-Wechselwirkung: Au(111)

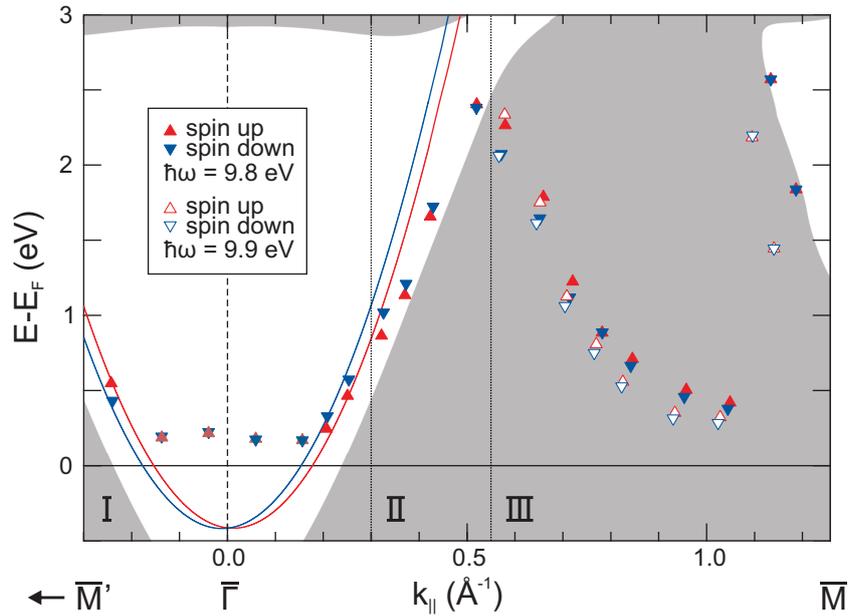


Abbildung 8.3:  $E(k_{||})$ -Diagramm der gemessenen IPE-Strukturen an Au(111), zusammen mit der projizierten Bandstruktur (grau) nach Takeuchi et al. (1991). Die Parabeln geben die Dispersion von Lashell et al. (1996) an. Die Bereiche I, II und III entsprechen der Aufteilung der Abbildungen 8.2, 8.4 und 8.5.

die Rashba-Aufspaltung des besetzten Teils in den unbesetzten fortgesetzt.

Ein weiterer Punkt zu Bereich I betrifft die Gesamtintensität des Shockleyzustandes: Vergleicht man die positiven und negativen Winkel, die annähernd symmetrisch um den Normaleinfall gemessen sind, fällt auf, dass die Intensitäten nicht symmetrisch sind. Die Intensitätszunahme bei positiven Winkeln ist größer als bei negativen. Der Grund liegt in der Abstrahlcharakteristik, welche durch Matrixelemente-Effekte beschrieben werden kann. Die unsymmetrische Anordnung der Zählrohre führt zu unterschiedlichen Photonennachweiswinkeln für positive und negative Winkel. Für positive Winkel wird die Probe in Richtung des Zählrohres gedreht, bei negativen Winkeln vom Zählrohr weg. Daher ist von vornherein keine Symmetrie bezüglich der Abstrahlcharakteristik gegeben und keine symmetrische Intensitätsverteilung zu erwarten.

## Elektronische Struktur Teil II (Rand der Bandlücke)

In Abbildung 8.4 sind die IPE-Spektren der Winkelserie zwischen  $16^\circ$  und  $23^\circ$  dargestellt.

Die Shockleyzustände dispergieren zunächst weiter zu höheren Energien bis etwa 2,4 eV. Die Intensität nimmt kontinuierlich ab. Allerdings bleibt die Intensität spinabhängig, sie ist zwischen den Spektren für  $\theta = 16^\circ$  bis  $\theta = 20^\circ$  im Spin-Down-Kanal höher. Im  $23^\circ$ -Spektrum gleichen sich die Intensitäten an.

Zudem wird die Rashbaaufspaltung kleiner. Im  $23^\circ$ -Spektrum ist die Aufspaltung sogar leicht invertiert. Für eine Klärung ist wieder ein Vergleich der  $E(k_{||})$ -Dispersion mit der projizierten Bandstruktur und den „LaShell-Parabeln“ hilfreich (Bereich II in Abbildung 8.3). Hier zeigt sich, dass die gemessene Dispersion flacher wird und die Messdaten nicht mehr dem parabelförmigen Verlauf folgen. Außerdem liegen die Shockleyzustände nicht mehr isoliert von den Volumenzuständen in der Bandlücke, sondern streifen den Rand der Bandlücke. Die Nähe zu den Volumenzuständen ist alleine schon aus den IPE-Spektren zu sehen, da sich der Untergrund verändert. Während auf der hohenenergetischen Seite die Intensität des Untergrundes klein ist (Bereich der Bandlücke), „zieht“ die niederenergetische Flanke einen hohen Untergrund hinter sich her (Bereich der Volumenzustände). Daher liegt die Vermutung nahe, dass das Abweichen der freie-elektronenartigen Dispersion mit dem Einfluss des Bandlückenrandes verknüpft ist.

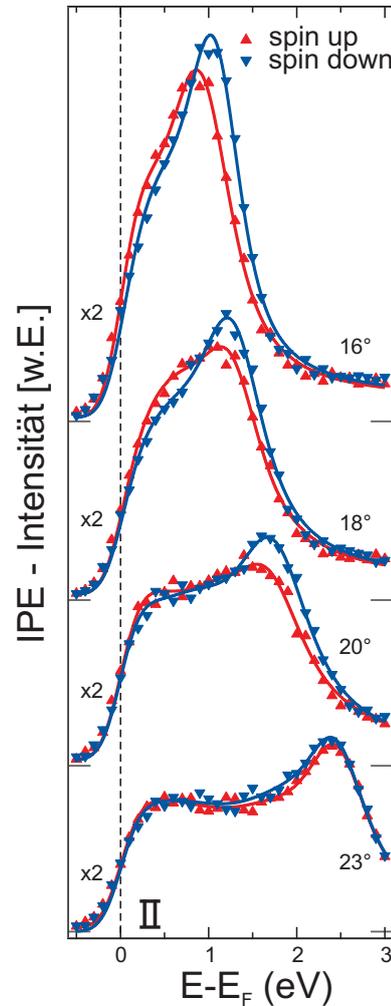


Abbildung 8.4: Winkelaufgelöste IPE-Spektren in der Nähe des Energie-lückenrandes.

Dieselbe Beobachtung wird an Cu(111) gemacht (Ünal et al. 2011). Dort lautet die Begründung, dass in der Nähe des Bandlückenrandes ein Teil des spektralen Gewichts des Cu(111)-Shockleyzustandes in den Bereich der erlaubten Volumenzustände verlagert wird. Zusätzlich

## 8 Spin-Bahn-Wechselwirkung: Au(111)

gibt es spektrale Gewichte der Volumenzustände, die etwas in die Bandlücke hineinragen. Dies führt zu Hybridisierungen und damit verbundenen Modifikationen.

Dasselbe Argument gilt für die Au(111)-Oberfläche. Da im Gegensatz zu Cu(111) eine deutliche Rashba-Aufspaltung vorliegt, wird das System Au(111) noch etwas komplizierter. Durch die Aufspaltung liegen die Spin-Up- und Spin-Down-Zustände bei gleichem  $k_{||}$  bei unterschiedlichen Energien und haben somit verschiedene Lokalisierungen in der Bandlücke und am zugehörigen Rand. Dadurch wird die Hybridisierungsfähigkeit spinabhängig. Gestützt wird die Hybridisierungsfähigkeit zusätzlich durch die Lokalisierung im Realraum. Nach Henk et al. (2003) fällt die spektrale Zustandsdichte der Shockleyzustände bei Au(111) sehr langsam ab und ist bis in die etwa zwölfte Lage noch bemerkbar. Zusätzlich ist sie ebenfalls spinabhängig. Damit wird die Dispersion des Shockleyzustandes komplex und die einfache Beschreibung mit einer freielektronenartigen Parabel wie in der Bandlücke ist nicht mehr möglich.

### Elektronische Struktur Teil III (Bereich der Volumenbänder)

Teil III der Winkelserie ist in Abbildung 8.5a dargestellt und umfaßt die Winkel  $\theta = 26^\circ$  bis  $\theta = 66^\circ$ . Als Fortsetzung von Bereich II betrachtet, verliert die beobachtete Struktur zunächst an Intensität, wie der Vergleich zwischen dem Spektrum für  $\theta = 23^\circ$  und  $\theta = 26^\circ$  zeigt. Die Intensität der Struktur nimmt jedoch dann mit zunehmenden Winkeln wieder zu und es taucht eine Struktur auf, die zu kleinen Energien dispergiert. Zudem ist eine Spinaufspaltung zu beobachten, die gegenüber der Shockleyzustände in der Bandlücke invertiert ist ( $\theta = 26^\circ$  bis  $\theta = 36^\circ$ ). Im weiteren Verlauf wird die Aufspaltung kleiner. Jedoch bleibt eine große Asymmetrie bestehen ( $\theta = 41^\circ$  bis  $\theta = 56^\circ$ ). Bei den größten Winkeln  $\theta = 56^\circ$  und  $\theta = 66^\circ$  taucht ein weiterer Zustand bei  $\sim 2,5$  eV auf, der ebenfalls zu kleineren Energien dispergiert.

Im  $E(k_{||})$  - Diagramm wird deutlich, dass die gemessenen Zustände den Bereich III zwischen  $k_{||} = 0,55\text{\AA}$  und dem Brillouinonenrand  $\bar{M}$  abdecken. Es wird zum einen die Abwärtsdispersion deutlich. Zum anderen zeigt der Vergleich mit der projizierten Bandstruktur, dass die Zustände weit entfernt von der Bandlücke mitten in dem Bereich der Volumenbänder liegen.

Es stellt sich die Frage, ob es sich um Übergänge in Volumenzustände oder Oberflächenzustände(-

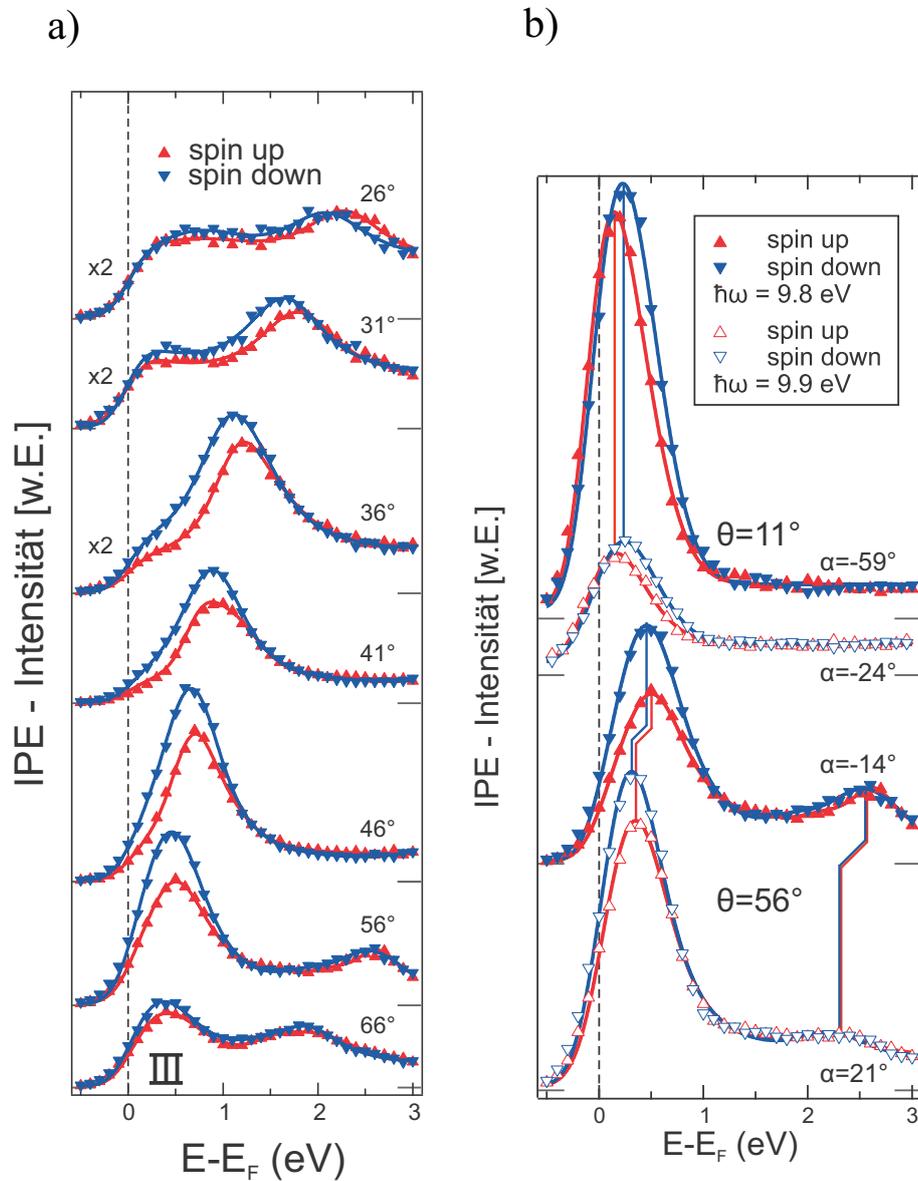


Abbildung 8.5: a) IPE-Winkelserie für die höheren Winkel, bei denen die gemessenen Strukturen im Bereich der Volumenbänder liegen. b) Der Vergleich des  $\theta = 56^\circ$ -Spektrums bei verschiedenen Photonenergien zeigt, dass die Struktur nahe  $E_F$  einen Volumenübergang darstellt, im Gegensatz zu dem  $\theta = 11^\circ$ -Spektrum. Zudem sind durch die unterschiedlichen Photonenwinkel die Intensitäten verschieden.

## 8 Spin-Bahn-Wechselwirkung: Au(111)

resonanzen) handelt. Das alleinige Vorhandensein der scheinbar aufgehobenen Spinentartung deutet zunächst daraufhin, dass es sich um einen Oberflächenzustand handelt.

Ein Kriterium für einen Oberflächenzustand ist die Unabhängigkeit der energetischen Position von der gewählten Photonenenergie, da ein Oberflächenzustand keine  $k_{\perp}$ -Abhängigkeit besitzt. In Abbildung 8.5b ist das  $\Theta = 56^{\circ}$ -Spektrum von Zählrohr 2 mit dem Spektrum von Zählrohr 1 verglichen, wobei Zählrohr 2 durch das geheizte Zählrohrfenster sensitiv für Übergänge bei der Energie  $\hbar\omega=9,8$  eV und Zählrohr 1 bei  $\hbar\omega=9,9$  eV ist.

Der Vergleich zeigt, dass die beiden gemessenen Zustände unterschiedliche Positionen haben. Daher kann es sich nicht um einen reinen Oberflächenzustand handeln. Zum Vergleich sind die IPE-Spektren der beiden Zählrohre bei  $\theta = 11^{\circ}$  in der Abbildung dargestellt. Auch hier unterscheidet sich die Photonenenergie. Jedoch tauchen in beiden Zählrohren die Strukturen bei derselben Energie auf, wie es für den Oberflächenzustand in der Bandlücke sein muss.

Zudem zeigen sich bei dem  $\theta = 11^{\circ}$ -Spektrum starke Unterschiede in der Intensität. Die Struktur taucht wesentlich stärker in Zählrohr 2, also bei höheren Photonennachweiswinkeln auf. Dies ist charakteristisch für einen Shockley-Oberflächenzustand am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt, da die Dipolachse senkrecht zur Oberfläche ist. Für das  $\theta = 56^{\circ}$ -Spektrum wird eine starke Intensität trotz kleiner Photonennachweiswinkel beobachtet. Das wird besonders für das Zählrohr 1 deutlich. Die Dipolachse dieses Übergangs ist unbekannt, eine Klärung wäre lediglich mit weiteren Photonennachweiswinkeln möglich. Dennoch ist die Abstrahlcharakteristik dieses Übergangs ein zusätzlicher Hinweis dafür, dass die Struktur nicht von dem Shockley-Oberflächenzustand stammt, sondern höchstwahrscheinlich von einem Übergang in einen Volumenzustand.

Weitere Unterstützung für die Interpretation als Übergang in einen Volumenzustand findet sich in der Literatur. IPE-Winkelserien an Pd(111) und Ag(111) in  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung (Ilver et al. 1987) zeigen dasselbe Dispersionsverhalten wie Au(111). Dort werden die Strukturen in einem leeren-Gitter-Modell als Übergänge zwischen freie-elektronenartigen Bändern interpretiert. Solche Übergänge treten oftmals mit hohen Intensitäten auf. Auch dies wird bei Au(111) beobachtet.

Dennoch bleibt die Frage bestehen, wieso bei Volumenbändern von Au(111) eine Spinasymmetrie und vor allem eine Energieaufspaltung zwischen den beiden Spinkanälen beobachtet wird.

Im folgenden werden zwei Erklärungsansätze unterbreitet.

1. Die Volumenbänder, die als Anfangs- oder Endzustände fungieren sind spinpolarisiert. Tatsächlich ist eine Spinpolarisation von Volumenbändern an der Oberfläche möglich und wurde von Kimura et al. (2010) an dem System Bi(111) beobachtet. Dabei spielt die Oberflächenbarriere eine entscheidende Rolle. Nach Krasovskii & Chulkov (2011) entsteht die Polarisation durch die unterschiedliche Reflektivität der Spin-Up- und Spin-Down-Blochzustände an der Oberflächenbarriere. Dadurch treten unterschiedliche Interferenzbedingungen für die einlaufenden und reflektierten Wellen auf und führen zu einer Polarisation in der Nähe der Oberfläche. Die Polarisation ist eine komplizierte Funktion und hängt vom Abstand der Oberfläche und der Energie ab. Im Volumen mittelt sich die Polarisation heraus. Da die Inverse Photoemission jedoch sehr oberflächensensitiv ist, fällt lediglich die Polarisation an der Oberfläche ins Gewicht. Die beobachtete Aufspaltung läßt sich durch Übergänge in zwei energetisch unterschiedliche, aber nicht trennbare Endzustände erklären<sup>2</sup>. Sind die IPE-Übergangsraten in die zwei Endzustände aufgrund ihrer Polarisation oder der Polarisation der entsprechenden Anfangszustände spinabhängig, kann im IPE-Spektrum eine spinaufgespaltene Struktur entstehen. Die Rechnung von Krasovskii & Chulkov (2011) zeigt ebenfalls Polarisationseffekte von Volumenzuständen an der Au(111)-Oberfläche. Jedoch wurde die Rechnung für den besetzten Teil der elektronischen Bandstruktur durchgeführt und endet knapp über der Fermienergie. Daher wäre eine Erweiterung für den unbesetzten Teil wünschenswert.

Bei der Interpretation der gemessenen Spinasymmetrien ist zudem zu berücksichtigen, dass durch die asymmetrische Anordnung der Zählrohre weitere Polarisationseffekte auftauchen (Henk et al. 2003). Für ein vollständiges Verständnis muss eine theoretische Beschreibung daher neben der Polarisation an der Au(111)-Oberfläche auch die Geometrie des Experimentes berücksichtigen.

2. Ein ganz anderer Ansatz beruht auf der tight-binding-Rechnung der Au(111)-Oberfläche (2D) von Petersen & Hedegård (2000). In dieser Rechnung tauchen Bänder entlang der  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung auf, die qualitativ dem Verlauf der von uns gemessenen Daten entsprechen<sup>3</sup>

<sup>2</sup>Der Grund kann entweder eine nicht genügende Energieauflösung des Experiments oder die intrinsische Breite der Zustände sein.

<sup>3</sup>Eine quantitativer Vergleich ist nicht möglich, da die Energieachse bei Petersen & Hedegård (2000) keine Werte enthält.

## 8 Spin-Bahn-Wechselwirkung: Au(111)

(Abbildung 8.6). So wird das bei  $\bar{\Gamma}$  energetisch günstigste Band mit dem Shockleyzustand identifiziert. In der Richtung von  $\bar{\Gamma}$  nach  $\bar{M}$  wird ein weiteres Band gekreuzt, welches ein Minimum bei  $\bar{M}$  besitzt. Zudem sind beide Bänder spinaufgespalten. Diese Aufspaltung ist in diesem Modell jedoch willkürlich durch einen Parameter eingestellt worden, der die atomare Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt. Daher sind Größe und Vorzeichen der Spinaufspaltung in diesem Modell beliebig einstellbar. Interessant ist jedoch, dass der Shockleyzustand am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt  $p_z$ -Charakter hat und das kreuzende Band  $p_x p_y$ -Charakter besitzt. Die Bänder besitzen somit unterschiedlichen Bahndrehimpuls-Charakter, wodurch sich wiederum die Möglichkeit einer unterschiedlichen Spin-Bahn-Wechselwirkung eröffnet. Damit ergibt sich ein Begründungsansatz für die gemessene, umgedrehte Spinabhängigkeit.

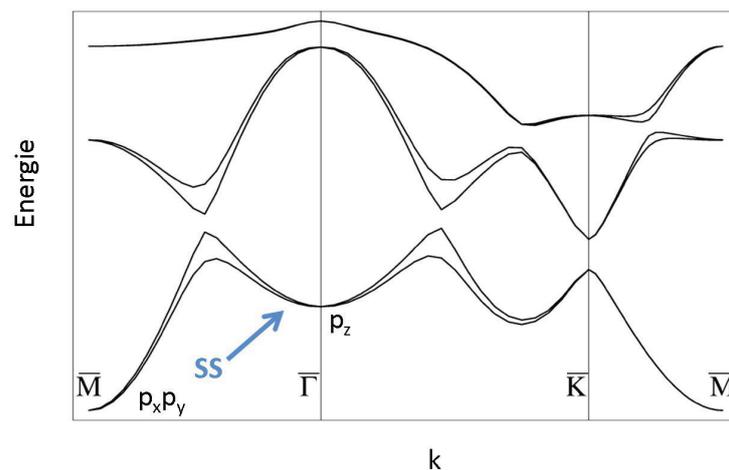


Abbildung 8.6: Tight-binding-Rechnung inklusive atomarer Spin-Bahn-Kopplung, entnommen aus Petersen & Hedegård (2000). Der Pfeil zeigt das Band, welches den Shockleyzustand beschreibt.

Dieses zweidimensionale Modell kann jedoch nicht die Abhängigkeit von der gemessenen Photonenenergie beschreiben. Diese Abhängigkeit kann dadurch erklärt werden, dass das  $p_x p_y$ -Band nicht mehr in der Bandlücke der projizierten Volumen-Bandstruktur liegt. Dadurch sind Hybridisierungen möglich, wodurch dieses Oberflächenband zu einer Resonanz wird. Dadurch kann eine  $k_{\perp}$ -Komponente gebildet und die Abhängigkeit von der Photonenenergie im IPE-Spektrum erklärt werden.

## Bildladungszustand

Zum Schluss soll eine mögliche Rashba-Aufspaltung des Bildladungszustandes diskutiert werden. Intuitiv ist eine solche Aufspaltung nicht zu erwarten, wenn man sich vor Augen führt, dass die Rashba-Aufspaltung maßgeblich vom Potentialgradienten der Oberflächenbarriere und der intraatomaren Spin-Bahn-Wechselwirkung beeinflusst ist. Energetisch befinden sich die Bildladungszustände knapp unterhalb der Vakuumenergie und befinden sich damit im flach verlaufenden Bildpotential mit einem entsprechend kleinen Potentialgradienten. Auch die interatomare Spin-Bahn-Wechselwirkung wird keine große Rolle spielen, da die Bildladungszustände weit außerhalb der Oberfläche lokalisiert sind und der Überlapp zu den Oberflächenatomen gering ist.

Dennoch wird eine Rashba-Aufspaltung von McLaughlan et al. (2004) für die Bildladungszustände auf den (111)-Oberflächen von Ir, Pt und auf den (001)-Oberflächen von Ir, Pt und Au durch ein erweitertes Phasenakkumulationsmodell vorhergesagt. Demnach sind die Aufspaltungen 10-20 mal kleiner als beim Au(111)-Shockleyzustand ( $\alpha \approx 25 \text{ meV\AA}$ ). Die Bildladungszustände der Au(111)-Oberfläche selbst werden nicht betrachtet, da sie oberhalb der Bandlücke liegen.

Im Rahmen der Statistik ( $\approx 22.000$  Zählereignisse) konnten keine Hinweise für eine Rashbaaufspaltung an der Au(111)-Oberfläche gefunden werden (Wissing 2011). Dabei kann spekuliert werden, welchen Einfluss die Volumenzustände auf die eventuelle Aufspaltung haben. Auf der einen Seite ist es möglich, dass die ohnehin kleine Rashba-Aufspaltung durch Hybridisierung noch kleiner wird. Auf der anderen Seite sind vielleicht gerade solche Systeme interessant, deren Bildladungszustände zu Resonanzen werden. Dies ermöglicht eine größere Wechselwirkung mit der intraatomaren Spin-Bahn-Wechselwirkung der Oberflächenatome. Hilfreich wäre für die Zukunft mit Sicherheit ein experimenteller Beweis für die Aufspaltung und eine systematische Untersuchung verschiedener Bildladungszustände in Abhängigkeit der Kernladungszahl und des Resonanzcharakters. Es wird vorgeschlagen, mit Systemen zu beginnen, die schon Spin-Bahn-Effekte in elektronischen-Struktur-Messungen gezeigt haben. Erfolgversprechende Kandidaten sind daher sicherlich Thallium, Blei und Bismut.

## **Fazit**

In diesem Kapitel wurden spin- und winkelaufgelöste IPE-Messungen an Au(111) vorgestellt. Dabei wurde die Quantisierungsachse der einfallenden Elektronen durch Drehen der Quellenkammer so gewählt, dass das Experiment sensitiv auf die Spin-Bahn-Wechselwirkung wird. Dadurch wurde erstmalig gezeigt, dass der wohlbekannte, besetzte Shockley-Oberflächenzustand seine Eigenschaften bezüglich Spincharakter und Dispersion in den unbesetzten Teil der Bandstruktur fortsetzt. Dies gilt jedoch nur für den Bereich, in dem der Shockleyzustand in der Bandlücke der projizierten Bandstruktur liegt. Die Dispersion weicht von dem freielektronenartigen Verhalten in der Nähe des Bandlückenrandes ab und wird flacher. Zudem taucht ein weiterer Zustand auf, der eine negative Dispersion zeigt. Dieser ist ebenfalls spinaufgespalten, jedoch entgegengesetzt zur Aufspaltung des Shockleyzustandes. Dieser Zustand liegt nicht in einer Bandlücke und ist vermutlich ein Volumenzustand. Aufgrund der Spinaufspaltung ist dieser Zustand von theoretischer Seite sehr interessant, da in einem einfachen Bild keine Aufspaltung von Volumenzuständen verständlich ist. Zukünftige Rechnungen werden daher zu einem besseren Verständnis dieses Zustandes beitragen können.

# 9 Zusammenfassung und Ausblick

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden unbesetzte Oberflächenzustände mit Hilfe der spinaufgelösten Inversen Photoemission untersucht. Dabei wurden Materialien gewählt, die aufgrund der Austausch-Wechselwirkung ferromagnetisch sind (Eisen, Nickel) oder aufgrund einer großen Kernladungszahl eine große Spin-Bahn-Wechselwirkung (Gold) zeigen.

Für die Durchführung der Experimente wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Schleusensystem installiert. Dadurch ist es möglich, Proben schnell in die Messkammer einzuführen, ohne dass Ultrahochvakuum dort zu brechen. Zu diesem Zweck wurde ebenfalls der Manipulatorkopf neu konstruiert und gebaut. Eine weitere apparative Neuerung ist die Drehung der Elektronenquelle. Durch diese Drehung wurde es erst möglich, neben der Spinabhängigkeit von ferromagnetischen Probensystemen zusätzlich die Spinabhängigkeit von Systemen mit Spin-Bahn-Wechselwirkung zu untersuchen.

Im folgenden werden die Hauptergebnisse der Arbeit zusammengefasst:

- Das „Adsorbat“ h-BN auf der Ni(111)-Oberfläche führte zu einem Zwischenschichtzustand, der austauschtaufgespalten ist. Die Austauschspaltung wurde zum ersten Mal experimentell nachgewiesen und bestätigt auch quantitativ eine theoretische Vorhersage. Zudem zeigt der Zustand eine freie-elektronenartige Dispersion parallel zur Ni(111)-Oberfläche.
- Auf der Pd(001)-Oberfläche wurde ein Zustand am  $\bar{X}$  - Punkt entdeckt, der dort bisher noch nicht beobachtet wurde. Die Existenz dieses Oberflächenzustandes spiegelt die „innere“ Beziehung des Oberflächenzustandes zur Kristallstruktur wieder. Daher reiht sich die Pd(001)-Oberfläche in eine Reihe von fcc(001)-Oberflächen anderer Materialien ein, auf denen ein solcher Zustand ebenfalls beobachtet wurde.

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

- Ebenso charakteristisch ist ein Oberflächenzustand am  $\bar{\Gamma}$  - Punkt von kubisch-raumzentrierten Materialien auf der (001)-Oberfläche. Dieser wurde auf der Fe(001)-Oberfläche zum ersten Mal mit der Inversen Photoemission detektiert und besitzt  $d_{z^2}$ -Symmetrie. Dabei gelang erstmalig der direkte Nachweis, dass dieser Zustand im unbesetzten Teil Minoritätscharakter hat. Zur Detektion ist eine sehr saubere Fe(001)-Oberfläche notwendig. Ein Adsorbatexperiment auf der Fe(001)-Oberfläche zeigt die Sensitivität des detektierten Minoritäts-Oberflächenzustandes. Kleinste Mengen löschen diesen Zustand aus. Der Fingerabdruck-Charakter dieses Oberflächenzustandes wurde bei den Ni-Filmen auf GaAs(001) verwendet, um die bcc-Artigkeit der gewachsenen Filme in Zweifel zu ziehen. Dieses Ergebnis wird durch Untersuchungen der kristallographischen Struktur unterstützt. Zudem ist das Ergebnis in Einklang mit Photoemissionsdaten aus der Literatur, jedoch im Gegensatz zur Interpretation dieser Daten.
- Auf der geordneten p(1x1)O/Fe(001)-Oberfläche taucht ein Bildladungszustand auf, welcher auf der sauberen Fe(001)-Oberfläche nicht detektiert wurde. Dies ist in Widerspruch zu Daten aus der Literatur, bei denen ebenfalls ein Bildladungszustand auf der sauberen Fe(001)-Oberfläche beobachtet wurde. Ein Grund dafür könnte sein, dass dort die Oberflächen noch etwas Sauerstoff enthielten. Damit lässt sich auch erklären, dass der Minoritätsoberflächenzustand vorher noch nicht detektiert wurde. Bei einer weiteren Zugabe von Sauerstoff bildet sich eine Sauerstoff-Überstruktur aus, durch die die spinabhängigen Signale kleiner werden. In Hinblick auf die Funktion als Spinpolarisationsdetektor bedeutet dies, dass bei der Präparation Acht gegeben werden muss, um die Effizienz eines solchen Detektors nicht unnötig zu reduzieren.
- An dem System Au(111) - der „Drosophila“ unter den metallischen Rashba-Systemen - wurde zum ersten Mal überhaupt gezeigt, dass die Rashba-Aufspaltung von unbesetzten Oberflächenzuständen mit der Inversen Photoemission nachgewiesen werden kann. Es zeigte sich, dass der spinaufgespaltene Shockleyzustand den parabelförmigen Verlauf aus dem besetzten Bereich im Bereich der Bandlücke fortsetzt. Weitere spinabhängige Übergänge im Bereich der Volumenbänder zeigen eine Abweichung vom parabelförmigen Verlauf und sogar eine umgekehrte energetische Spinaufspaltung.

## Ausblick

Das geglückte „Proof-Of-Principle“ - Experiment an der Au(111)-Oberfläche eröffnet die Möglichkeit für die Untersuchung einer großen Bandbreite an Probensystemen, die spannende Effekte aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung zeigen. In aller Munde sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt neben den Rashba-Systemen die sogenannten topologischen Isolatoren, deren Oberflächenzustände einzigartige Spineffekte zeigen (für eine Einführung siehe beispielsweise Qi & Zhang (2010)). Auch hier liegt in der einfachsten Näherung der Spin der Oberflächenzustände in der Oberfläche und senkrecht zu  $k_{||}$ . Daher ist die Apparatur in der gegenwärtigen Geometrie prädestiniert für diese Systeme und ist nach derzeitigem Wissensstand die einzige weltweit für die Untersuchung der Spinabhängigkeit solcher unbesetzten Zustände mit der Inversen Photoemission.

## *9 Zusammenfassung und Ausblick*

## Summary

Unoccupied surface states under exchange and spin-orbit interaction were studied with spin-resolved inverse photoemission. In order to get the possibility to quickly change the samples a load-lock system was built up. In addition the quantization axis of the incoming electron beam was rotated to get sensitive to both exchange and spin-orbit interaction.

Following main results were achieved:

- A monolayer of h-BN on a Ni(111) substrate reveals an exchange-split interface state, which was studied in terms of energetic position, dispersion and spin character.
- On Pd(001) a surface state was found at  $\bar{X}$ . The finding is in accord with further fcc (001)-surfaces and shows the finger-print-character for these materials.
- On Fe(001) a characteristic bcc-surface state was found at  $\bar{\Gamma}$ . In addition this state was shown to be of minority type.
- For Ni films on GaAs(001) no experimental evidence for the proposed bcc-structure was found, neither from the crystallographic nor the electronic structure. This result is supported by photoemission results taken from literature.
- The Fe(001) surface state at  $\bar{\Gamma}$  is quenched by a small amount of oxygen. For an ordered p(1x1)O-structure the image potential state shows up in contrast to the clean surface. A further oxygen dose leads to an unknown, rather complicated reconstruction, which decreases the spin asymmetries.
- It was shown for the first time that the famous Rashba splitting of the Au(111)-Shockley surface state persists in the unoccupied regime of the electronic structure. Furthermore the surface state deviates from the free-electron like behavior when entering the region of volume-derived bands.

## Outlook

The successful proof-of-principle experiment on the Au(111) surface opens the door to study further electronic states under spin-orbit interaction with inverse photoemission. As an example

## *9 Zusammenfassung und Ausblick*

the topological insulators have to be mentioned because of their astonishing properties (Qi & Zhang 2010).

# Literaturverzeichnis

- Auwärter, W. (1999), 'XPD and STM investigation of hexagonal boron nitride on Ni(111)', *Surface Science* **429**, 229–236.
- Behm, R., Christmann, K. & Ertl, G. (1980), 'Adsorption of hydrogen on pd(100)', *Surface Science* **99**(2), 320 – 340.
- Belashchenko, K. D., Velev, J. & Tsymbal, E. Y. (2005), 'Effect of interface states on spin-dependent tunneling in Fe/MgO/Fe tunnel junctions', *Physical Review B* **72**(14), 140404.
- Berken, A. (2010), 'GaAs(001) als Substrat für kubisch-raumzentriertes Nickel', *Diplomarbeit* .
- Bertacco, R. & Ciccacci, F. (1999), 'Oxygen-induced enhancement of the spin-dependent effects in electron spectroscopies of Fe(001)', *Physical Review B* **59**, 4207–4210.
- Bertacco, R., Merano, M. & Ciccacci, F. (1998), 'Spin dependent electron absorption in Fe(001)-p(1×1)O: A new candidate for a stable and efficient electron polarization analyzer', *Applied Physics Letters* **72**, 2050.
- Bischoff, M. M., Yamada, T. K., Fang, C. M., de Groot, R. A. & van Kempen, H. (2003), 'Local electronic structure of Fe(001) surfaces studied by scanning tunneling spectroscopy', *Physical Review B* **68**(4), 045422.
- Bisio, F., Moroni, R., Canepa, M., Mattera, L., Bertacco, R. & Ciccacci, F. (1999), 'Structural versus Magnetic Properties at the Surface of Fe Films during Oxygen-Assisted Homoepitaxial Growth', *Physical Review Letters* **83**, 4868–4871.
- Błoński, P., Kiejna, A. & Hafner, J. (2005), 'Theoretical study of oxygen adsorption at the Fe(1 1 0) and (1 0 0) surfaces', *Surface Science* **590**, 88–100.
- Blügel, S. (1999), 'Magnetische Schichtsysteme', *Kapitel Magnetische Anisotropie und Magnetostriktion*, *Institut für Festkörperforschung Forschungszentrum Jülich GmbH* .

## Literaturverzeichnis

- Budke, M., Allmers, T., Donath, M. & Bode, M. (2008), 'Surface state vs orbital Kondo resonance at Cr(001): Arguments for a surface state interpretation', *Physical Review B* **77**(23), 233409.
- Budke, M., Renken, V., Liebl, H., Rangelov, G. & Donath, M. (2007), 'Inverse photoemission with energy resolution better than 200 meV', *Review of Scientific Instruments* **78**(8), 083903.
- Bychkov, Y. A. & Rashba, É. I. (1984), 'Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy', *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **39**, 78.
- Callaway, J. & Wang, C. S. (1977), 'Energy bands in ferromagnetic iron', *Physical Review B* **16**, 2095–2105.
- Chen, W., Madhavan, V., Jamneala, T. & Crommie, M. F. (1998), 'Scanning Tunneling Microscopy Observation of an Electronic Superlattice at the Surface of Clean Gold', *Physical Review Letters* **80**, 1469–1472.
- Christensen, N. E. (1976), 'Electronic structure of palladium and its relation to uv spectroscopy', *Physical Review B* **14**, 3446–3461.
- Clarke, A., Brookes, N. B., Johnson, P. D., Weinert, M., Sinković, B. & Smith, N. V. (1990), 'Spin-polarized photoemission studies of the adsorption of O and S on Fe(001)', *Physical Review B* **41**, 9659–9667.
- Clarke, A., Jennings, G., Willis, R. F., Rous, P. J. & Pendry, J. B. (1987), 'A leed determination of the structure of cobalt overlayers grown on a single-crystal Cu(001) substrate', *Surface Science* **187**, 327–338.
- de Rossi, S., Ciccacci, F. & Crampin, S. (1996), 'Unexpected Negative Exchange Splitting of the Fe(001) Image State', *Physical Review Letters* **77**, 908–911.
- de Rossi, S., Duò, L. & Ciccacci, F. (1995), 'Polarized Unoccupied States of Oxygen on Fe(100)', *Europhysics Letters* **32**(8), 687.
- Dotz, T., Tillmann, D., Rochow, R. & Kisker, E. (1988), 'Spin and energy dependence of the electron current absorbed by  $\alpha$ -Fe(001) thin films', *Europhysics Letters* **6**, 375.
- Donath, M. (1994), 'Spin-dependent electronic structure at magnetic surfaces: The low-Miller-index surfaces of nickel', *Surface Science Reports* **20**, 251–316.

- Donath, M., Glöbl, M., Senftinger, B. & Dose, V. (1986), 'Photon polarization effects in inverse photoemission from Cu(001)', *Solid State Communications* **60**(3), 237 – 240.
- Donath, M., Passek, F. & Dose, V. (1993), 'Surface State Contribution to the Magnetic Moment of Ni(111)', *Physical Review Letters* **70**, 2802–2805.
- Donath, M., Pickel, M., Schmidt, A. B. & Weinelt, M. (2009), 'Ferromagnetic Fe on Cu(001) throughout the fcc-like phase: arguing from the viewpoint of the electronic structure', *Journal of Physics Condensed Matter* **21**(13), 134004.
- Donati, F., Sessi, P., Achilli, S., Li Bassi, A., Passoni, M., Casari, C. S., Bottani, C. E., Brambilla, A., Picone, A., Finazzi, M., Duò, L., Trioni, M. I. & Ciccacci, F. (2009), 'Scanning tunneling spectroscopy of the Fe(001)-p(1×1)O surface', *Physical Review B* **79**(19), 195430.
- Dose, V. (1985), 'Momentum-resolved inverse photoemission', *Surface Science Reports* **5**, 337–378.
- Dose, V., Fauster, T. & Schneider, R. (1986), 'Improved resolution in VUV isochromat spectroscopy', *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **40**, 203–207.
- Drathen, P., Ranke, W. & Jacobi, K. (1978), 'Composition and structure of differently prepared GaAs/100/ surfaces studied by LEED and AES', *Surface Science* **77**, L162–L166.
- Drube, W., Straub, D., Himpsel, F. J., Soukiassian, P., Fu, C. L. & Freeman, A. J. (1986), 'Unoccupied surface states on W(001) and Mo(001) by inverse photoemission', *Physical Review B* **34**, 8989–8992.
- Eberhardt, W. & Himpsel, F. J. (1980), 'Dipole selection rules for optical transitions in the fcc and bcc lattices', *Physical Review B* **21**, 5572–5576.
- Erbudak, M., Hochstrasser, M., Wetli, E. & Zurkirch, M. (1997), 'Investigation of Symmetry Properties of Surfaces by Means of Backscattered Electrons', *Surface Review and Letters* **4**, 179–196.
- Fauster, T. (2002), 'Elektronen nahe Metalloberflächen: Bildpotentialzustände', *Physik in unserer Zeit* **33**, 68–73.
- Fauster, T., Schneider, R. & Dürr, H. (1989), 'Angular distribution of the inverse photoemission from Cu(100)', *Physical Review B* **40**, 7981–7984.

## Literaturverzeichnis

- Forster, F., Nicolay, G., Reinert, F., Ehm, D., Schmidt, S. & Hüfner, S. (2003), 'Surface and interface states on adsorbate covered noble metal surfaces', *Surface Science* **532-535**(0), 160 – 165.
- Funnemann, D. & Merz, H. (1986), '10 eV photon detector for inverse photoemission', *Journal of Physics E Scientific Instruments* **19**, 554–557.
- Gamou, Y., Terai, M., Nagashima, A. & Oshima, C. (1997), 'Atomic Structural Analysis of a Monolayer Epitaxial Film of Hexagonal Boron Nitride/Ni(111) studied by LEED Intensity Analysis', *Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University* **44**, 211.
- Goldmann, A., Donath, M., Altmann, W. & Dose, V. (1985), 'Momentum-resolved inverse photoemission study of nickel surfaces', *Physical Review B* **32**, 837–850.
- Grad, G. B., Blaha, P., Schwarz, K., Auwärter, W. & Greber, T. (2003), 'Density functional theory investigation of the geometric and spintronic structure of h-BN/Ni(111) in view of photoemission and STM experiments', *Physical Review B* **68**(8), 085404.
- Greber, T., Auwärter, W., Hoesch, M., Grad, G., Blaha, P. & Osterwalder, J. (2002), 'The Fermi Surface in a Magnetic Metal-Insulator Interface', *Surface Review and Letters* **9**, 1243–1250.
- Guo, G. Y. & Wang, H. H. (2000), 'Gradient-Corrected Density Functional Calculation of Elastic Constants of Fe, Co and Ni in bcc, fcc and hcp Structures', *Chinese Journal of Physics* **38**, 949–961.
- Hamilton, J. (1980), 'Carbon segregation to single crystal surfaces of Pt, Pd and Co', *Surface Science* **91**, 199–217.
- Heinrich, B., Arrott, A., Cochran, J., Liu, C. & Myrtle, K. (1986), 'Ferromagnetic resonance in ultrahigh vacuum: Effect of epitaxial overlayers on Fe', *Journal of Vacuum Science and Technology A* **75**(4), 1376–1379.
- Henk, J., Ernst, A. & Bruno, P. (2003), 'Spin polarization of the L-gap surface states on Au(111)', *Physical Review B* **68**(16), 165416.
- Himpsel, F. J. (1991), 'Fe on Au(100): Quantum-well states down to a monolayer', *Physical Review B* **44**, 5966–5969.

- Hoesch, M., Muntwiler, M., Petrov, V. N., Hengsberger, M., Patthey, L., Shi, M., Falub, M., Greber, T. & Osterwalder, J. (2004), 'Spin structure of the Shockley surface state on Au (111)', *Physical Review B* **69**(24), 241401.
- Huda, M. N. & Kleinman, L. (2006), 'h - BN monolayer adsorption on the Ni(111) surface: A density functional study', *Physical Review B* **74**(7), 075418.
- Iiver, L., Kovacs, A., Kanski, J., Nilsson, P. O. & Sobczak, E. (1987), 'Angle Resolved Inverse Photoemission from Ag(111) and Pd(111)', *Physica Scripta* **35**, 726–728.
- Johnson, P. D., Chang, Y., Brookes, N. B. & Weinert, M. (1998), 'Potassium adsorption and an unoccupied surface state on fe(001)', *Journal of Physics: Condensed Matter* **10**(1), 95.
- Kim, S. H., Meyerheim, H. L., Barthel, J., Kirschner, J., Seo, J. & Kim, J.-S. (2005), 'Origin of anomalous surface lattice expansion in pd(001)', *Physical Review B* **71**, 205418.
- Kimura, A., Krasovskii, E. E., Nishimura, R., Miyamoto, K., Kadono, T., Kanomaru, K., Chulkov, E. V., Bihlmayer, G., Shimada, K., Namatame, H. & Taniguchi, M. (2010), 'Strong rashba-type spin polarization of the photocurrent from bulk continuum states: Experiment and theory for bi(111)', *Physical Review Letters* **105**, 076804.
- Kirschner, J., Glöbl, M., Dose, V. & Scheidt, H. (1984), 'Wave-Vector-Dependent Temperature Behavior of Empty Bands in Ferromagnetic Iron', *Physical Review Letters* **53**, 612–615.
- Kolac, U., Donath, M., Ertl, K., Liebl, H. & Dose, V. (1988), 'The GaAs spin polarized electron source', *Review of Scientific Instruments* **59**, 1933–1941.
- Krasovskii, E. E. & Chulkov, E. V. (2011), 'Rashba polarization of bulk continuum states', *Physical Review B* **83**, 155401.
- Lashell, S., McDougall, B. A. & Jensen, E. (1996), 'Spin Splitting of an Au(111) Surface State Band Observed with Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy', *Physical Review Letters* **77**, 3419–3422.
- Laskowski, R., Blaha, P. & Schwarz, K. (2008), 'Bonding of hexagonal bn to transition metal surfaces: An ab initio density-functional theory study', *Physical Review B* **78**(4), 045409.
- Lee, S., Kim, J., Kim, B., Cha, Y., Han, W. K., Min, H. G., Seo, J. & Hong, S. C. (2002), 'Surface alloying and magnetism of ultrathin Fe films on Pd(001)', *Physical Review B* **65**(1), 014423.

## Literaturverzeichnis

- Legg, K. O., Jona, F., Jepsen, D. W. & Marcus, P. M. (1977), 'Early stages of oxidation of the Fe{001} surface: Atomic structure of the first monolayer', *Physical Review B* **16**, 5271–5276.
- Lu, J.-P., Albert, M. R., Bernasek, S. L. & Dwyer, D. J. (1989), 'The adsorption of oxygen on the Fe(100) surface', *Surface Science* **215**(3), 348 – 362.
- McLaughlan, J. R., Llewellyn-Samuel, E. M. & Crampin, S. (2004), 'Spin orbit splitting of image states', *Journal of Physics Condensed Matter* **16**, 6841–6849.
- McRae, E. (1971), 'Surface-state resonances in low-energy electron diffraction', *Surface Science* **25**, 491–512.
- Meyerheim, H. L., Popescu, R. & Kirschner, J. (2006), 'No alloying in Fe deposited on Pd(001) at room temperature', *Physical Review B* **73**(24), 245432.
- Meyerheim, H. L., Popescu, R., Sander, D., Kirschner, J., Robach, O. & Ferrer, S. (2005), 'Layer relaxation and intermixing in fe/cu(001) studied by surface x-ray diffraction', *Physical Review B* **71**, 035409.
- Moruzzi, V. L., Marcus, P. M., Schwarz, K. & Mohn, P. (1986), 'Ferromagnetic phases of bcc and fcc Fe, Co, and Ni', *Physical Review B* **34**, 1784–1791.
- Nagashima, A., Tejima, N., Gamou, Y., Kawai, T. & Oshima, C. (1995), 'Electronic dispersion relations of monolayer hexagonal boron nitride formed on the Ni(111) surface', *Physical Review B* **51**, 4606–4613.
- Nekovee, M. & Inglesfield, J. E. (1992), 'Threshold behaviour of surface density of states at the vacuum level', *Europhysics Letters* **19**, 535.
- Nicolay, G., Reinert, F., Hüfner, S. & Blaha, P. (2002), 'Spin-orbit splitting of the L-gap surface state on Au(111) and Ag(111)', *Physical Review B* **65**(3), 033407.
- Ohtake, A., Kocán, P., Seino, K., Schmidt, W. G. & Koguchi, N. (2004), 'Ga-Rich Limit of Surface Reconstructions on GaAs(001): Atomic Structure of the (4×6) Phase', *Physical Review Letters* **93**(26), 266101.
- Okuda, T., Takeichi, Y., Maeda, Y., Harasawa, A., Matsuda, I., Kinoshita, T. & Kakizaki, A. (2008), 'A new spin-polarized photoemission spectrometer with very high efficiency and energy resolution', *Review of Scientific Instruments* **79**(12), 123117.

- Pan, X., Plummer, E. W. & Weinert, M. (1990), ‘Surface resonances on Ta(001)’, *Physical Review B* **42**, 5025–5039.
- Paniago, R. (1995), ‘Temperature dependence of Shockley-type surface energy bands on Cu(111), Ag(111) and Au(111)’, *Surface Science* **336**, 113–122.
- Paniago, R., Matzdorf, R. & Goldmann, A. (1994), ‘Localization of d-like Surface Resonances on Reconstructed Au(111)’, *Europhysics Letters* **26**, 63–67.
- Parihar, S. S., Meyerheim, H. L., Mohseni, K., Ostanin, S., Ernst, A., Jedrecy, N., Felici, R. & Kirschner, J. (2010), ‘Structure of OFe(001)-p(1×1) studied by surface x-ray diffraction’, *Physical Review B* **81**(7), 075428.
- Passek, F. & Donath, M. (1993), ‘Magnetic surface state becomes nonmagnetic by oxygen adsorption’, *Physical Review Letters* **71**, 2122–2125.
- Pendry, J. B. (1980), ‘New Probe for Unoccupied Bands at Surfaces’, *Physical Review Letters* **45**, 1356–1358.
- Petersen, L. & Hedegård, P. (2000), ‘A simple tight-binding model of spin–orbit splitting of sp-derived surface states’, *Surface Science* **459**(1-2), 49 – 56.
- Pierce, D. T. & Meier, F. (1976), ‘Photoemission of spin-polarized electrons from GaAs’, *Physical Review B* **13**, 5484–5500.
- Pierce, D. T., Meier, F. & Zürcher, P. (1975), ‘Negative electron affinity GaAs: A new source of spin-polarized electrons’, *Applied Physics Letters* **26**, 670.
- Plucinski, L., Zhao, Y., Schneider, C. M., Sinkovic, B. & Vescovo, E. (2009), ‘Surface electronic structure of ferromagnetic Fe(001)’, *Physical Review B* **80**(18), 184430.
- Prätorius, M. (2010), ‘Die elektronische Struktur von Fe(001)’, *Diplomarbeit* .
- Preobrajenski, A. B., Krasnikov, S. A., Vinogradov, A. S., Ng, M. L., Käåmbre, T., Cafolla, A. A. & Mårtensson, N. (2008), ‘Adsorption-induced gap states of h-BN on metal surfaces’, *Physical Review B* **77**(8), 085421.
- Preobrajenski, A. B., Vinogradov, A. S. & Mårtensson, N. (2005), ‘Monolayer of h-BN chemisorbed on Cu(1 1 1) and Ni(1 1 1): The role of the transition metal 3d states’, *Surface Science* **582**, 21–30.

## Literaturverzeichnis

- Prinz, G. A. (1985), 'Stabilization of bcc Co via epitaxial growth on GaAs', *Physical Review Letters* **54**, 1051–1054.
- Przybylski, M., Chakraborty, S. & Kirschner, J. (2001), 'Perpendicular magnetization in Fe/Ni bilayers on GaAs(001)', *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **234**, 505–519.
- Qi, X.-L. & Zhang, S.-C. (2010), 'The quantum spin Hall effect and topological insulators', *Physics Today* **63**(1), 010000.
- Quinn, J., Li, Y. S., Li, H., Tian, D., Jona, F. & Marcus, P. M. (1991), 'Atomic and electronic structure of Fe films grown on Pd{001}', *Physical Review B* **43**, 3959–3968.
- Rader, O., Vescovo, E., Redinger, J., Blügel, S., Carbone, C., Eberhardt, W. & Gudat, W. (1994), 'Fe-induced magnetization of pd: The role of modified pd surface states', *Physical Review Letters* **72**, 2247–2250.
- Reinert, F. & Nicolay, G. (2004), 'Influence of the herringbone reconstruction on the surface electronic structure of Au(111)', *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **78**, 817–821.
- Reinert, F., Nicolay, G., Schmidt, S., Ehm, D. & Hüfner, S. (2001), 'Direct measurements of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy', *Physical Review B* **63**(11), 115415.
- Repp, J., Meyer, G. & Rieder, K.-H. (2004), 'Snell's Law for Surface Electrons: Refraction of an Electron Gas Imaged in Real Space', *Physical Review Letters* **92**(3), 036803.
- Rogozik, J. (1984), ' $2\pi$  levels of CO and NO adsorbed at Pd(100) surfaces', *Surface Science* **148**, L653–L658.
- Rokuta, E., Hasegawa, Y., Suzuki, K., Gamou, Y., Oshima, C. & Nagashima, A. (1997), 'Phonon Dispersion of an Epitaxial Monolayer Film of Hexagonal Boron Nitride on Ni(111)', *Physical Review Letters* **79**, 4609–4612.
- Santoni, A. & Himpsel, F. J. (1991), 'Unoccupied energy bands, exchange splitting, and self-energy of iron', *Physical Review B* **43**, 1305–1312.

- Schäfer, A., Shumay, I. L., Wiets, M., Weinelt, M., Fauster, T., Chulkov, E. V., Silkin, V. M. & Echenique, P. M. (2000), 'Lifetimes of unoccupied surface states on pd(111)', *Physical Review B* **61**, 13159–13163.
- Schuppler, S., Fischer, N., Fauster, T. & Steinmann, W. (1992), 'Lifetime of image-potential states on metal surfaces', *Physical Review B* **46**, 13539–13547.
- Shen, J., Giergiel, J. & Kirschner, J. (1995), 'Growth and morphology of ni/cu(100) ultrathin films: An *in situ* study using scanning tunneling microscopy', *Physical Review B* **52**, 8454–8460.
- Shockley, W. (1939), 'On the surface states associated with a periodic potential', *Phys. Rev.* **56**(4), 317–323.
- Siegmann, H. (1994), 'Surface and 2d magnetism with spin polarized cascade electrons', *Surface Science* **307-309**(Part 2), 1076 – 1086.
- Smith, N. V. (1985), 'Phase analysis of image states and surface states associated with nearly-free-electron band gaps', *Phys. Rev. B* **32**, 3549–3555.
- Smith, N. V., Chen, C. T. & Weinert, M. (1989), 'Distance of the image plane from metal surfaces', *Physical Review B* **40**, 7565–7573.
- Starke, K., Ertl, K. & Dose, V. (1992), 'Exchange splitting of sp-like surface states on Ni(001)', *Physical Review B* **45**, 6154–6162.
- Straub, D. & Himpsel, F. J. (1986), 'Spectroscopy of image-potential states with inverse photoemission', *Physical Review B* **33**, 2256–2262.
- Strosio, J. A., Pierce, D. T., Davies, A., Celotta, R. J. & Weinert, M. (1995), 'Tunneling Spectroscopy of bcc (001) Surface States', *Physical Review Letters* **75**, 2960–2963.
- Takeuchi, N., Chan, C. T. & Ho, K. M. (1991), 'Au(111): A theoretical study of the surface reconstruction and the surface electronic structure', *Physical Review B* **43**, 13899–13906.
- Tamm, I. (1932), 'Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen', *Zeitschrift für Physik* **76**, 849–850.

## Literaturverzeichnis

- Tang, W. X., Qian, D., Wu, D., Wu, Y. Z., Dong, G. S., Jin, X. F., Chen, S. M., Jiang, X. M., Zhang, X. X. & Zhang, Z. (2002), 'Growth and magnetism of Ni films on GaAs(001)', *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **240**, 404–406.
- Tange, A., Gao, C. L., Yavorsky, B. Y., Maznichenko, I. V., Etz, C., Ernst, A., Hergert, W., Mertig, I., Wulffhekel, W. & Kirschner, J. (2010), 'Electronic structure and spin polarization of the Fe(001)-p(1×1)O surface', *Physical Review B* **81**(19), 195410.
- Tian, C. S., Qian, D., Wu, D., He, R. H., Wu, Y. Z., Tang, W. X., Yin, L. F., Shi, Y. S., Dong, G. S., Jin, X. F., Jiang, X. M., Liu, F. Q., Qian, H. J., Sun, K., Wang, L. M., Rossi, G., Qiu, Z. Q. & Shi, J. (2005), 'Body-Centered-Cubic Ni and Its Magnetic Properties', *Physical Review Letters* **94**(13), 137210.
- Tomášek, M. & Mikušík, P. (1978), 'Shockley surface states on three faces of bcc iron', *Czechoslovak Journal of Physics* **28**, 904–918.
- Ueno, T., Nagira, M., Tohoda, S., Tagashira, T., Kimura, A., Sawada, M., Namatame, H. & Taniguchi, M. (2008), 'Spin reorientation transition of Fe ultra-thin films on Pd(001) studied by x-ray magnetic circular dichroism spectroscopy', *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **6**, 246–250.
- Ünal, A. A., Tusche, C., Ouazi, S., Wedekind, S., Chiang, C.-T., Winkelmann, A., Sander, D., Henk, J. & Kirschner, J. (2011), 'Hybridization between the unoccupied Shockley surface state and bulk electronic states on Cu(111)', *Physical Review B* **84**, 073107.
- Vescovo, E., Rader, O. & Carbone, C. (1993), 'Spin-polarized surface states of Fe(100)', *Physical Review B* **47**, 13051–13054.
- Wang, Z., Li, Y., Jona, F. & Marcus, P. (1987), 'Epitaxial growth of body-centered-cubic nickel on iron', *Solid State Communications* **61**(10), 623 – 626.
- Weng, S.-L., Plummer, E. W. & Gustafsson, T. (1978), 'Experimental and theoretical study of the surface resonances on the (100) faces of W and Mo', *Physical Review B* **18**, 1718–1740.
- Winkelmann, A., Hartung, D., Engelhard, H., Chiang, C.-T. & Kirschner, J. (2008), 'High efficiency electron spin polarization analyzer based on exchange scattering at Fe/W(001)', *Review of Scientific Instruments* **79**(8), 083303.

- Wissing, S. (2011), 'Rashba-Effekt in unbesetzten Elektronenzuständen an der Au(111)-Oberfläche'.
- Woodruff, D. P., Royer, W. A. & Smith, N. V. (1986), 'Empty surface states, image states, and band edge on Au(111)', *Physical Review B* **34**, 764–767.
- Wu, S. C., Poirier, D. M., Jost, M. B. & Weaver, J. H. (1992), 'Inverse-photoemission study of the Pd(001) surface', *Physical Review B* **45**, 8709–8713.
- Yuasa, S., Nagahama, T., Fukushima, A., Suzuki, Y. & Ando, K. (2004), 'Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions', *Nature Materials* **3**, 868–871.
- Zak, J. (1985), 'Symmetry criterion for surface states in solids', *Physical Review B* **32**, 2218–2226.
- Zumbrägel, K. (2007), 'Unbesetzte elektronische Struktur von h-BN/Ni(111)', *Diplomarbeit* .
- Zumbrägel, K., Wulff, K., Eibl, C., Donath, M. & Hengsberger, M. (2008), 'Exchange-split interface state at h-BN/Ni(111)', *Physical Review B* **78**(8), 085422.

## **Danksagung**

Viele Leute haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Insbesondere danke ich

- Markus Donath für die Ermöglichung und Betreuung dieser Arbeit, seine stete Diskussionsbereitschaft und die schöne, lehrreiche Zeit,
- Anke Schmidt, deren Tür im wahrsten Sinne des Wortes stets offen stand,
- Kathrin Brüning für die langjährige Freundschaft und das physikalische Diskutieren seit dem ersten Semester,
- Tobias Allmers für seine kompetente Unterstützung (Tack så mycket för hjälpen!),
- Karen Zumbrägel, André Berken, Manuel Prätorius, Sune Wissing und Anna Zumbülte für die tolle Zusammenarbeit im Labor,
- Hubert Wensing und Werner Mai für die schnelle Hilfe bei mechanischen und elektronischen Problemen,
- der feinmechanischen Werkstatt für etliche Bauteile, die im Rahmen der Arbeit entstanden sind.
- Sabine Goßling für den Überblick etlicher Termine und Fristen,
- der gesamten Arbeitsgruppe Donath für die vielen hilfreichen, physikalischen Diskussionen und für die schönen, nicht-physikalischen Aktivitäten.

Ein letzter Dank geht an

- meine Sabine für ihre Existenz und ihre Geduld während der letzten Schreibphase und
- meine Eltern für die dauernd anhaltende Unterstützung.